

Zavod za dentalnu patologiju  
 Stomatološkog fakulteta, Zagreb  
 predstojnik Zavoda prof. dr Z. Njemirovskij  
 Zavod za ortopedска помагала и  
 Zavod za fizikalnu medicinu  
 Medicinskog fakulteta u Zagrebu  
 predstojnik Zavoda prof. dr V. Mandić

## Promatranje promjene težine srebrnog amalgama in vitro

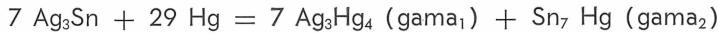
Z. JUGOVIĆ-GUJIĆ, V. CVITANOVIĆ i R. NOVAK

### UVOD

Srebrno kositreni amalgam je najčešće upotrebljavani materijal za punjenje u zubarskoj praksi. Stoga se uporno istražuju njegova svojstva: struktura, promjene oblika pri stvrdnjavanju, otpornost prema koroziji i tvrdoča. Amalgamsko punjenje je izloženo dugotrajnom mehaničkom i kemijskom naprezanju u vlažnoj sredini, koja pogoduje živahnoj aktivnosti iona, a to s vremenom dovodi do promjene njegove građe, prvenstveno na površini. Idealni bi amalgam trebao biti mehanički i kemijski potpuno stabilan, kako bi trajnost punjenja bila što veća.

Stabilnost amalgama ovisi o njegovoj kristalnoj građi. Prema Gibbsovom pravilu faze, može se čvrsta legura koja sadrži tri metala sastojati iz jedne faze (npr. homogeni Au-Ag-Cu mješoviti kristal u osamnaestkaratnom zubnom zlatu), iz dviju faza (npr. heterogeni Ag-Sn lijevani metal), ili iz triju faza (Ag-Sn-Hg legura amalgama), ali ne iz četiriju ili više faza.

Pojmom faze obilježavamo sve kristale jednakog sastava. Srebrno-kositreni prah, koji se sa živom prerađuje u amalgam, sastoji se iz dviju faza:  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ili gama faze i Sn — faze. Amalgamiranjem nastaju dvije nove faze, koje sadrže živu:  $\text{Ag}_3\text{Hg}_4$ , ili gama<sub>1</sub> faza  $\text{SnHg}$  mješoviti kristali približne formule  $\text{Sn} + \text{Hg}$  ili gama<sub>2</sub> faza. Premda se pri amalgamiranju kositar gotovo u cijelosti veže, ipak mogu preostati ostaci neamalgamiranog  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  (gama). Po Joyneru i Kingu teče amalgamiranje  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  po ovim formulama:



što daje samo približni odnos gama<sub>1</sub> i gama<sub>2</sub> faze. Naime, Ag Sn mješavina sadrži nešta bakra, koji se također amalgamira, a gama<sub>1</sub> faza prima nešto kositra u čvrstu otopinu (S c h m i t t<sup>2</sup>).

U toku starenja amalgama, gama područja bivaju sasvim prožeta gama<sub>1</sub> kristalima (Joyner i King<sup>1</sup>).

Smatra se, da kvaliteta amalgama ovisi o načinu priređivanja. Uobičajene su sljedeće metode:

a) E a m e s o v način priređivanja amalgama sa 48% žive (1,120 g AgSn mješavine + 1,034 g Hg).

Nakon kondenzacije pažljivo se odstrani suvišak žive.

b) Tradicionalna tehnika sa 60 posto Hg; odnos 1,120 slitine: 1,680 Hg. Suvišak žive odstranjuje se nakon miješanja, tako da ostane u amalgamu 48 posto ± 0,5 posto Hg.

c) Mokra (wet) tehnika: amalgam se miješa sa 60 posto Hg a živa se odstranjuje tek u kavitetu (Jörgenson, Saito<sup>3</sup>).

Prema Jörgensonu<sup>4</sup> mokra tehnika primjene amalgama smanjuje poroznost punjenja, ali povećana količina Hg uzrokuje veće dinamičko puzanje amalgama (Mahler, Van Eysden<sup>5</sup>). Mjerenja diskrepancije amalgamskog punjenja i zida kaviteta, ne pokazuju signifikativnih razlika, zbog različitog sadržaja žive u amalgamu (Aazar i sur.<sup>6</sup>).

Osim na mehanička svojstva, način priređivanja amalgama utječe i na sklonost koroziji. Opažena je razlika potencijala između amalgama različite provenijencije i starosti (Cvitanović, Jugović-Gajić<sup>7</sup>). U odnosu na kalomelsku elektrodu, potencijal srebro-kositrenog amalgama iznosi u početku oko 600 mV, a formiranjem površnog sloja, pada za jedan sat na približno — 200 mV. Pri tom sadržaj srebra i žive praktički ne utječe na veličinu potencijala. Električka je aktivnost veća u prisutnosti halogenih iona u elektrolitu, dok je u fosfatnim otopinama neznatna (Märkors, Pieperstock<sup>8</sup>), što uvjetuje i povećanu koroziju u otopinama s NaCl.

Prema Mateeru i Reitzu<sup>9</sup> postoje dva tipa korozije amalgamskog punjenja:

1. Konverzija površine s raspadanjem gama<sub>2</sub> faze u beta SnO<sub>2</sub> i SnO<sub>3</sub> u obliku masivnog taloga, koji povoljno sudjeluje u cementiranju i usidrenju ispuna i 2. cijepanje poput grančica kroz gama<sub>1</sub> fazu rubova praćeno brazdanjem.

Zbog procesa korozije i difuzije nastaje taloženje metala u okolini amalgamskog ispuna, te se ponekad javljaju latentne alergičke reakcije na živu, ali i na druge metale (Cu, Sn, Zn) što se može dokazati kutanom probom (Djerassi, Berová<sup>10</sup>).

Elektronske su mikroprobe pokazale da diskoloraciju zuba uzrokuje kositar, dok penetracija žive nije dokazana (Wei i Ingraham<sup>11</sup>, Nauroksi sur<sup>12</sup>). Nije se moglo dokazati u praksi rašireno mišljenje, da svježi amalgam izlučuje značajnije količine živinih para. Što više, Meyer<sup>13</sup> je iznenađen, da starost punjenja ne igra nikakvu ulogu u količini Hg para.

## PROBLEM I METODA RADA

U okviru naših ispitivanja korozije amalgama pokazalo se neophodnim, da se gravimetrijski duže vremena ispituje ponašanje amalgama u različitim uvje-

timu. Može se pretpostaviti, naime, da će se fizikalno-kemijske promjene amalgama (difuzija, poroznost i korozija) manifestirati u mjerljivom smanjenju, ili povećanju težine uzorka.

Pokus je trajao šest mjeseci. Produkt je ispitivanja bio standardni srebrni amalgam njemačke provenijencije, ručno izmiješan tradicionalnom tehnikom. Postavili smo ukupno šest proba u Petrijevim šalicama i to:

1. pokus: svježi amalgam u suhoj posudi (u dodiru sa zrakom),
2. pokus: amalgam sušen na  $38^{\circ}\text{C}$  u sušioniku u suhoj posudi,
3. pokus: amalgam u destiliranoj vodi,
4. pokus: amalgam s pločicom zubnog zlata (20 kar) u pufer otopini fosfata pH 6,82,
5. pokus: amalgam s pločicom zubnog zlata u pufer otopini fosfata pH 6,40,
6. pokus: amalgam s pločicom zubnog zlata u pufer otopini fosfata pH 7,45.

U svakom pokusu su bila tri uzorka amalgama, težine od 2,41 do 3,76 g. u obliku pločica  $0,8 \times 0,8 \times 0,2$  cm. Ukupna težina svakog pokusnog uzorka kretala se od 7,98 do 8,92 g. Pokusni uzorci su držani u Petrijevim posudama na sobnoj temperaturi.

Vaganje uzorka vršeno je analitičkom vagom jednakih krakova, nosivosti do 200 g, a točnosti 0,1 mg na standardni način (Kalthoff-Sandell<sup>14</sup>) i kontrolirana je točnost vase prije vaganja. Maksimalna je razlika prazne vase u trećem njihaju bila 0,00015 g. Zatim je vagano deset puta prazno predmetno stakalce (brisano jelenjom kožom prije svakog vaganja). Maksimalna je razlika bila 0,0005 g.  $\pm$  0,00025 g. Zatim je napravljen pokus s nebrisanim stakalcem i dobivena je greška od 0,0001 g.

Vagalo se u određenim vremenskim razmacima i to prvo vaganje neposredno nakon izrade uzorka. Drugi pokusni uzorak izvagan je istog dana nakon sušenja od jednog sata. Slijedeća su vaganja bila obavljena nakon tri dana, zatim nakon sedam dana od početka pokusa, a tada svakih mjesec dana, do završetka ispitivanja, koje je trajalo šest mjeseci. Posljednjeg su dana bili vagani svi pokusni uzorci tri puta: na sobnoj temperaturi, sušeni na  $38^{\circ}\text{C}$  i sušeni na  $105^{\circ}\text{C}$ .

Tijekom pokusa dolazilo je do vidljivih promjena na pokusnim uzorcima:

1. pokus: Svježi amalgam sjajno je sive boje, koja nakon tri dana prelazi u mutno sivo boju. Na kraju pokusa, nakon šest mjeseci, sušen na  $38^{\circ}\text{C}$  ostaje bez promjene, a nakon toga, sušen na  $105^{\circ}\text{C}$  počinje se raspadati.

2. pokus: Već prvog dana pri sušenju na  $38^{\circ}\text{C}$  postaje tupo sive boje, ponašanje inače u cijelosti kao pri prvom pokusu.

3. pokus: Boja kao u prethodnim pokusima, ali se na dnu posude u vodi ispod amalgama vidi lagano sivi talog, koja nakon četiri mjeseca gotovo sasvim nestaje. Nakon sušenja na  $105^{\circ}\text{C}$ , ostaje na dnu posude malo bijelog taloga, koji se teško ispire sa stakla.

4. pokus: Promjene boje kao u prethodnim pokusima. Nakon tri dana formira se nešto jači sivi talog, koji se širi u smjeru protivnom od zlata. Nakon sušenja na  $105^{\circ}\text{C}$ , na staklu ostaje malo bijelog taloga.

5. i 6. pokus: pokazivao je jednake promjene kao pokus broj 4.  
Rezultate mjerjenja iznosimo u tablici 1.

VRIJEME — POKUS	I	II	III	IV	V	VI
1 sat nakon miješanja amalgama	—	— 7	—	—	—	—
Nakon 3 dana	+ 18	+ 6	+ 18	+ 18	+ 23	+ 21
Nakon 7 dana	— 17	— 1	+ 1	+ 5	— 15	+ 11
Nakon 1 mjesec	— 3	+ 1	— 1	0	+ 10	— 9
Nakon 2 mjeseca	+ 3	+ 4	+ 4	+ 5	+ 7	+ 7
Nakon 4 mjeseca	+ 4	+ 10	+ 18	+ 13	+ 10	+ 23
Nakon 6 mjeseci	— 1	— 9	— 7	— 10	— 5	+ 7
Nakon 6 mj. sušeno na 38°C	+ 2	0	— 15	— 6	— 9	— 5
Nakon 6 mj. sušeno na 105°C	— 11	— 11	— 17	— 18	— 15	— 2
Razlika težine od prvog do posljednjeg mjerjenja, nakon sušenja na 38°C	+ 6	+ 6	+ 18	+ 3	+ 21	+ 22
Razlika težine od prvog do posljednjeg mjerjenja, nakon sušenja na 105°C	— 5	— 5	+ 1	+ 3	+ 6	+ 40

Tab. 1. Tablica promjene težine pokusnog uzorka amalgama.

Brojevi u tablici označuju promjenu težine pokusnog uzorka (zbrojena sva tri uzorka) u desetinama miligrama.

#### ZAKLJUČAK

Kao što se vidi iz tablice, promjene težine amalgama u šestmješecnom pokusu sasvim su neznatne, što ukazuje na relativno veliku stabilnost težine upotrijebljenog materijala u eksperimentalnim uvjetima. Maksimalna promjena težine nađena je u šestom pokusu, no i to je iznosilo (pri sušenju na 38°C) jedva + 0,027%, odnosno 2,2 mg na masu od 8 grama. Povećanje težine možemo pripisati oksidaciji površine, prije negoli primanju vlage uslijed poroznosti, jer je sušenje materijala na 105°C pokazalo daljnje povećanje, a ne smanjenje težine.

Smatramo da rezultati naših mjerjenja idu u prilog onim autorima, koji smatraju, da ugrađeni amalgami ne izdvajaju znatnije količine Hg-para. Na to naročito ukazuju rezultati mjerjenja tri dana nakon početka pokusa, kad su svi pokusni uzorci pokazali porast, a ne pad težine.

#### Sadržaj

Autori su kroz šest mjeseci promatrati promjene težine uzoraka srebrno-kositrenog amalgama in vitro pod pretpostavkom, da će se svaka značajnija fizikalno-kemijska promjena na amalgamu očitovati u promjeni težine uzoraka. Uzorci su bili svrstani u šest serija pod različitim uvjetima.

Ispitivan materijal pokazao je u eksperimentalnim uvjetima veliku težinsku stabilnost. Autori tu stabilnost pripisuju činjenici, da se živa ne izdvaja iz amalgama, kao i neznatnoj njegovoj poroznosti.

#### Summary

#### OBSERVATIONS ON THE CHANGES IN THE WEIGHT OF SILVER AMALGAM

The authors observed the changes in the weight of samples of silver — tin amalgam in vitro under the assumption that every more significant physico-chemical change of the amalgam is reflected in changes in the weight of the samples. The samples were classified in six series under different conditions.

The material tested showed great weight stability under experimental conditions. The authors ascribe this stability to the fact that mercury is not separated from the amalgam and also to its negligible porosity.

#### Zusammenfassung

#### BEOBACHTUNGEN ÜBER GEWICHTSVERÄNDERUNGEN VON SILBERAMALGAM IN VITRO

Durch 6 Monate wurden Muster von Silber-Zinnamalgam auf Gewichtsveränderungen in vitro beobachtet, unter der Voraussetzung, dass jede bedeutendere physikalisch-chemische Veränderung am Amalgam in einer Gewichtsveränderung zum Ausdruck kommt. Die Muster waren in sechs Serien unter verschiedenen Bedingungen eingeteilt.

Das geprüfte Material zeigte unter experimentellen Bedingungen eine grosse Gewichtsstabilität. Diese Stabilität wird dem Umstand zugeschrieben, dass Quicksilber aus dem Amalgam nicht ausgeschieden wird, als auch in seiner geringen Porosität.

#### LITERATURA

1. JOYNER B., KNIGHT, J.: I. Chem. Soc., Bd., 105:693, 1914
2. SCHMITT, G.: DZZ, 15:736, 1960
3. JÖRGENSEN, K., SAITO, T.: Acta odont., Scand., 25:233, 1967
4. JÖRGENSEN, K.: Acta odont. Scand., 25:85, 1967
5. MAHLER, D., van EYSDEN, J.: J. dent., Res., 48:501, 1969
6. AZAR, E., GARNER, K., HODSON, J., STIBBS: J. dent. Res., 48:879, 1969
7. CVITANOVIC, V., JUGOVIĆ-GUJIĆ, Z.: ASCRO, 3:39, 1968
8. MARXKORS, R., PIEPERSTOCK, E.: DZZ, 23:193, 1968
9. MATEER, R., REITZ, C.: J. dent. Res., 2:339, 1970
10. DJERASSI, E., BEROVA, N.: Internat. dent. J., 4:481, 1969
11. WEI, H., INGRAM, M.: J. dent. Res., 3:317, 1969
12. NAUJOKS, R., RANKE, B., RUST, H.: DZZ, 18:459, 1963
13. MAYER, R.: DZZ, 2:191, 1968
14. KALTHOFF-SANDELL: Anorganska kvantitativna analiza, Školska knjiga, Zagreb, 1951