

麦飯石の pH 緩衝作用

本田 数博, 江森 理恵

(2006年11月17日受付)

1 はじめに

麦飯石は中国原産の鉱物であり、中国では2000年以上昔から漢方の薬石として用いられている。1061年の漢方文献である「本草図経」などに皮膚病、火傷、外傷、解毒などに薬効があると記述されている。我が国でも江戸時代まで薬石として用いられていた。

麦飯石は石英斑岩に属し、化学組成は主成分に SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O であることが報告されている¹⁾。岐阜県美濃地方などから産出する鉱石は中国原産のそれとほぼ同じ組成である。

健康ブーム、特に水への関心から一部の消費者は、麦飯石により水道水が浄化され、ミネラル成分の豊富な水に変化するとして風呂水、料理水、飲料水などに用いている。また、麦飯石を投入した水槽はアンモニア、亜硝酸イオンなどの有害化学物質の発生を抑制するとされ観賞魚用水質調整剤として市販されている。 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 などの多孔質セラミック成分が水道水中の残留塩素成分などを吸着・除去し、 MgO , CaO , Na_2O および K_2O などが溶出するとする説明は化学的に納得できる。

近年、酸性雨問題と関連して土壌の酸性化の悪影響が指摘されている²⁾。土壌の酸性雨による pH の低下を正確に理解し、予測するうえで土壌の持つ緩衝作用の理解は重要である。緩衝作用とはある程度の酸または塩基の添加や消失にかかわらず、ほぼ一定の水素イオン濃度を維持する作用である。一般的に弱酸とその塩、または弱塩基とその塩との混合系は緩衝作用を有する。「化学と教育」誌において園芸用黒土（あるいは鹿沼土、赤玉土）中およびコナラ林腐植質地層中に含まれる有機物成分による緩衝作用の検討とその教材化について報告されている^{3,4)}。

本ノートにおいて鉱物の持つ緩衝作用を確認する教材化の一環として麦飯石を取り上げた。

2 実 験

麦飯石は観賞魚用水質調整剤として市販されているもの（常陸化工(株): 500 g—1,000 円程度）を用いた。麦飯石はイオン交換水で洗浄しゴミおよび可溶性不純物を極力除去した後に乾燥器内で12時間の200℃加熱により吸着水を脱

離した。乾燥麦飯石は乳鉢中で磨り潰して粉末とした。粉末試料は高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析の前処理と同じ加熱温度である1,000℃で60分間加熱し、加熱試料の X 線回折 (XRD) 測定 (Rigaku: RAD-II VC, $\text{CuK}\alpha$) を行い、麦飯石中の酸化物の同定を行った。なお、その際、粉末中の化学組成の一つである石英は1,000℃では溶融しないことを確認した¹⁾。

次に、1,000℃加熱した粉末試料を Na_2CO_3 アルカリ融剤と混合後に銀製のつぼを用いて電気炉内において1,000℃で融解し⁵⁾、ICP 発光分析 (島津製作所(株): ICPS-8100) による元素分析を行った。また、粉末中のケイ酸 (SiO_2) の重量分析を行った⁵⁾。すなわち、銀製のつぼに粉末試料と固体 NaOH を混合し、加熱融解して得られた溶液に過剰の HCl 水を加えて蒸発乾燥し、得られた乾燥試料を希 HCl 水で可溶性物質の溶解除去後の SiO_2 を濾別し1,000℃電気炉内において30 min 加熱し重量を測定した。ICP 発光元素分析およびケイ酸重量分析の結果から粉末試料中の酸化物の重量濃度を検討した。

pH 緩衝作用の実験は以下の手順で行った。0.1 dm³ 純水に200℃で乾燥した粉末状麦飯石1.0 g を添加し、スターラーで攪拌した。攪拌試料溶液に硫酸 (H_2SO_4)、もしくは水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を滴下し、酸性およびアルカリ性にシフトした後の pH 値の時間変化を測定した。pH 時間変化は pH 計 (東亜電波工業(株) MODEL HM-7E) により測定した。pH 計からのアナログ電圧信号は自作アンプを通して A/D 変換した後にパソコンに取り込んだ。データ取り込みの時間間隔は1 min とした。試料溶液の調製および pH 測定は25℃恒温槽中で行った。

3 結果および考察

XRD 測定の結果を図1に示す。得られた回折ピークは文献から β 型— SiO_2 (石英), α 型— Al_2O_3 , および α 型— Fe_2O_3 と同定した⁶⁻⁸⁾。

ICP 発光元素分析およびケイ酸重量分析による粉末試料中の酸化物の重量濃度 (wt%) を図2に示す。

麦飯石中には SiO_2 , Al_2O_3 が多く含まれ、 Fe_2O_3 (3.10 wt%) および TiO_2 (0.39 wt%) も微量含まれることを確認した。また、アルカリ金属酸化物として K_2O (3.85 wt%), Na_2O (1.46 wt%) およびアルカリ土類金属酸化物として CaO (1.41 wt%), MgO (0.34 wt%) が微量含まれることも確認した。得られた重量濃度は報告されている中国原産の麦飯石と良い一致を示した¹⁾。Loss (3.32 wt%) は水と

pH Buffer Action of the Bakuhan-seki.

Kazuhiro HONDA 神奈川工科大学応用化学科 講師 理学博士。

Rie EMORI 神奈川工科大学応用化学科 卒業生 工学 (学士)。

[連絡先] 243-0292 厚木市下荻野 1030 (勤務先)。

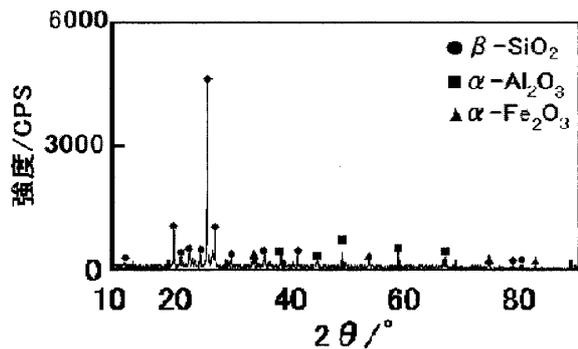


図1 粉末試料のXRD測定結果。

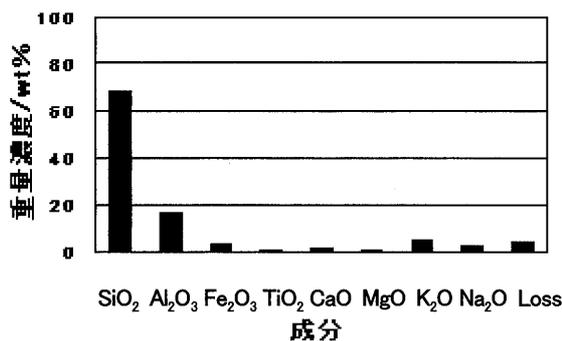
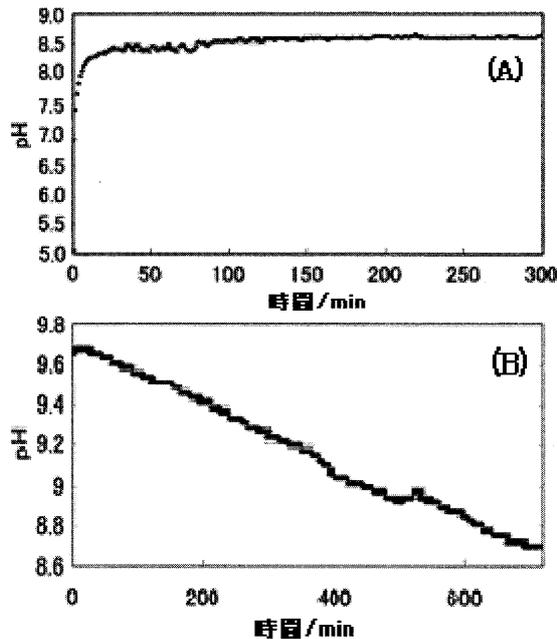


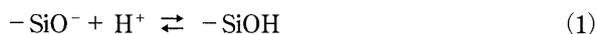
図2 粉末試料中の酸化物の重量濃度 (wt%)。

図3 調整した pH の違いによる pH 時間変化。
(A)：初期 pH = 5.0, (B)：初期 pH = 9.7

水の熱的脱離と考えられるが、詳細は不明である。

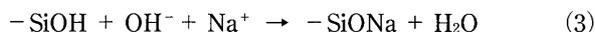
純水中で麦飯石を攪拌した際の溶液の pH 値は 8.6 である。H₂SO₄ により pH5.0 に調製した直後から 300 min までの pH 値の時間変化を図 3 (A) に示す。測定開始直後から 28 min で pH 値は 8.4 と弱アルカリ性へと急速にシフトした。その後 pH は緩やかに 8.6 へと漸近し、125 min 以降において pH 変化は殆ど認められなかった。NaOH により pH9.7 に調製した直後から 700 min までの pH 時間変化を図 3 (B) に示す。試料は図 3 (A) の測定後のものを遠心分離してウワズミ液を捨てた後に調製溶液を添加した。pH 値は測定開始直後から緩やかに中性側へと単調に減少し、700 min で pH8.7 まで低下した。(A) および (B) から、麦飯石には pH 緩衝作用があり、その pH の平衡値は 8.6 近傍であることを確認した。また、酸性側からの時間変化はアルカリ側からのそれよりも 8.6 近傍への漸近速度は速かった。

図 1 および図 2 の結果から、麦飯石には SiO₂ が多量に存在している。麦飯石の主な pH 緩衝作用はその表面のシラノール基 (-SiOH) と H⁺ イオンおよび OH⁻ イオンとの平衡反応に起因すると考えられる。-SiOH 基の場合、(1) 式の平衡状態が成り立つ。



-SiOH 基は弱酸的な交換基であるため、H₂SO₄、NaOH などの強酸や強アルカリのような完全に電離する化合物を添加すると、(1) 式は H⁺ イオンまたは OH⁻ イオン濃度により反応が右から左に、あるいは左から右に平衡がシフトするので pH 緩衝作用を生じると考えられる。中性近傍での水溶液中において -SiOH 基は麦飯石から溶出されたアルカリ金属イオンによりその表面は電気的に中和されてい

ると考えられる。例えば Na⁺ イオンの場合、酸性もしくはアルカリ性の水溶液中において (2) 式および (3) 式の反応が進行すると考えられる。



4 結 言

市販麦飯石の組成ならびに pH 緩衝作用について検討した。酸およびアルカリの添加により溶液の pH は時間経過とともに弱アルカリ性である pH8.6 近傍に漸近した。麦飯石中には多量の SiO₂ が含まれ、アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物も含まれていることを確認した。

麦飯石による緩衝作用は SiO₂ 表面の -SiOH 基に起因すると考えられる。例えば、Cd²⁺、Hg²⁺ イオンなどとのイオン交換能の検討は土壤の重金属イオンによる汚染と関連する環境化学教育と位置付けられ、興味深いテーマと筆者らは考える。また、他の自然鉱物に対して同様な検討を行うことは可能と考えられる。

参考文献

- 1) H. Muto, K. Ikeda, S. Fuse, T. Fukukawa, Y. Takizawa, *Wat. Res.* 1996, 30, p. 400.
- 2) 地球環境工学ハンドブック, 第1版, 地球環境工学ハンドブック編集委員会 編, オーム社, 1993, p. 638.
- 3) 若松仁志, 村田一平, *化学と教育* 1999, 47, 546.
- 4) 山口勝三, 菅原愛子, 石出訓義, 藤川卓志, 阿部 一, 軽部昭夫, 安原富士子, *化学と教育* 2001, 49, 659.
- 5) 液体試料の発光分析—ICP を中心として, 高橋 務, 村山精一 編, 学会出版センター, 1983, p. 83
- 6) Powder Diffraction File, Card NO. 51-1379, International Centre for Diffraction Data, Network Square PA, 1996.
- 7) Card NO. 26-31, *ibid.*
- 8) Card NO. 33-664, *ibid.*