

### XAFS 測定による水道水中の Fe 酸化形態の解析

埼玉県環境科学国際センター	正会員	見島 伊織
茨城県工業技術センター	非会員	石渡 恭之
	非会員	宇津野 典彦
茨城大学工学部	正会員	藤田 昌史

#### 1. はじめに

我が国の水道は国民の健康で文化的な生活を維持する上で不可欠な施設である。また、水道管ネットワークは経済基盤を支えるための重要な社会資本である。現在は、水道普及率が97%を超えていることから、今後は老朽化を踏まえた更新計画、料金体系の改変などのソフト面での拡充が望まれている。水道管は1970年代に集中的に整備され、今後一斉に更新期を迎えることになるため、老朽化対策は急務の課題である。しかしながら、地方の水道事業体では必ずしも水道管の材質や敷設年数などの更新を計画的に進めるための情報がない場合がある。また、新たに水道管の老朽化を診断する場合、懸濁物や残留塩素の測定を行い、管内カメラによって水道管内部の状態を把握するなどの手法がとられるが、経済的負担も大きく、長時間を要する。したがって、水道管の老朽化を定量的にかつ迅速に把握する手法が求められている。

一方で、老朽化した水道管からは黄色や赤色の金属酸化物が検出され、その主な構成成分はFeであることが多い。水道管にはFe製の管内部をコーティングしたものが広く使用されているが、老朽化するとコーティングが剥がれ、水道管内部のFeが直接水道水に触れることになる。こうした際は、残留塩素や溶存酸素などの酸化剤によってFeが酸化され、Fe(II)として水中に溶出し、その後さらに酸化されFe(III)となると考えられる。これらのことから、Feの酸化形態は水道管の老朽化と深く結びついており、Feの酸化形態を調べることで老朽化に関する情報が得られる可能性がある。

他方、金属の形態を調べる方法としては、XRD (X-ray diffraction) やXAFS (X-ray absorption fine structure) などがある。XRD はX線の回折現象を利用して物質の構造を調べる方法である。これにより、結晶構造や粒子径などの情報を得ることが可能であるが、液体試料や非結晶構造を持つ試料には適応が難しい。XAFSではX線を照射し、吸収端付近の吸収スペクトルを得、それを解析することによって、原子の電子状態などの情報を得る方法である。液体もそのまま測定に供することができ、非結晶物質でも測定が可能である。また、特に蛍光法では感度が高く、対象物質濃度が低い場合でも適応可能である。これらのことから、試料が液体で、対象物質が低濃度である水道水のXAFS測定も可能と考えられる。XAFSは吸収端前後50eV程度のスペクトルを対象とするXANESと、それ以降の高エネルギー側のスペクトルを対象とするEXAFSに大別できる。XANESでは、Fe(0)やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような酸化数の違う標準物質のスペクトルと試料のスペクトルを比較することで、試料中の標準物質の構成割合を調べることができる。

これらのことから、本研究では、水道管中のFeに着目しXAFS測定を行い、XANES領域の解析を行うことで、水道管ネットワーク内のFeの酸化形態の相違について考察した。

#### 2. 試験方法

茨城県日立市内の浄水場、配水池、配水管などの6種類の水道水試料を直接採取した(図1)。その水試料の全金属濃度および溶存金属濃度をICP-AESまたはICP-MSを用いて測定した。また、水試料20L(または10L)をろ過し、懸濁物質をフィルター上に捕集し、フィルター上の主要構成成分であるFeのK吸収端XAFS測定を行った。いずれのろ過においても0.45μmの孔径のメンブレンフィルターを使用した。別途、Fe、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO(OH)などの標準物質について同様のXAFS測定を行った。XAFS測定は立命館大学SRセンターのBL-3で行い、測定モードを水試料測定時は蛍光収量法、標準物質測定時は透過法とし、分光器はSi(220)を用いた。Feは酸化しやすい物質であるため、水試料採取時のFeの酸化状態

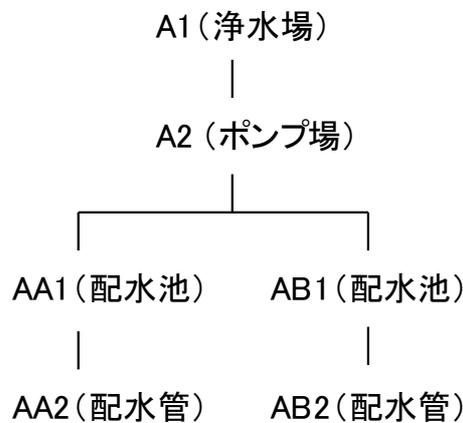


図1 施設の概要

キーワード 水道管, 老朽化, 鉄, XAFS

連絡先 〒347-0115 埼玉県加須市上種足 914 埼玉県環境科学国際センター TEL0480-73-8369

を保持できるように、ろ過などの作業は迅速に行い、Feを捕集したろ紙は試料を満たしたボトルに入れ試料水で水封することにより酸化を防いだ。XAFS測定時もフィルターを試料水で満たした状態を保つこととした。

得られた標準物質のスペクトルを規格化し、試料のスペクトルとパターンフィッティングすることで試料中のFeの酸化状態を推定した。パターンフィッティングには7100~7150eVのエネルギー領域を対象として、試料のスペクトルとフィッティングさせた際のスペクトルの誤差が最小になり、標準物質の組成割合が負にならないことを条件とした。

### 3. 結果と考察

水試料をICP-AESまたはICP-MSに供した結果、Ca、Si、Naは全濃度がおよそ10mg/Lであり、他の元素に比べて高かった。しかしながら、全濃度と溶存態濃度がほぼ等しかったことから、これらの元素はほぼ全てが溶存態であったことが示唆された。Feの濃度はこれらに比べ低めであったが、水の流れてに伴って懸濁態のFeの増加が観察された。実際に、いずれの水試料も無色透明であったが、ろ過をするとろ紙が黄色に変色したことから懸濁態Feが存在すると考えられた。

標準物質のK吸収端XANES測定の結果を図2に示す。いずれの標準物質も7110~7120eV付近に吸収端があり、強度の急激な上昇がみられ、Feの酸化数の低いものほど低エネルギー側に吸収端があった。Feにおいては、明確なピークはなかったが、他の標準物質にはピークがあり、FeOおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>では7145eV付近にも緩やかなピークが観察された。α-FeO(OH)とγ-FeO(OH)のスペクトル形状は酷似していることから、これら2つの判別は困難であると考えられた。また、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>はある程度、FeOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスペクトルで説明することが可能と考えられた。

水試料(A1、A2、AB1、AB2)のK吸収端XAFS測定の結果は図3に示したとおりであり、標準物質に比べスペクトルにノイズが大きかった。これは、水試料中の懸濁態Fe濃度が最大のAA2においても0.02mg/L程度と低く、フィルター上に捕集したFe量が少なかったためであると考えられた。いずれのスペクトルも大きな違いはないが、吸収端位置およびスペクトルの形状に若干の差異が見られた。

実際の水試料にはFe(0)を含有しているとは考えにくいので、水試料中のFe形態をFeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO(OH)で説明することとし、スペクトルのパターンフィッティングによりその割合を求めた。

Fe形態の中でFeO(OH)の割合をみると

$$A1 > A2 > AB1 > AB2$$

の関係にあり、流下に従ってFeO(OH)の割合が上昇しており、2価として溶出したFeが流下に伴って酸化された可能性があった。また、A1ではFeOやFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合が多く、AA1では、他に比べFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合が比較的多かった。このように異なる水道管では、Feの酸化状態に違いが見られており、XAFS測定を行うことで水道管の老朽化に関する情報を得られる可能性があることが示された。

### 4. まとめ

水道管から水を採取し、そのFeの酸化形態をXAFS測定によって調べたところ、Feの酸化形態に違いが観察された。今後、採取する試料量を増やし、フィルター上のFe捕集量を増加させることで、試料スペクトルのノイズを減少させ、綿密な解析を行う予定である。また、得られたFeの形態に関する情報と、他の金属や溶存酸素などの水質分析結果の情報、また敷設年などの水道管に関する情報などを総合し、多角的に統計解析を行うことで、Feの酸化状態と水道管老朽化の関係性を詳細に調べる予定である。

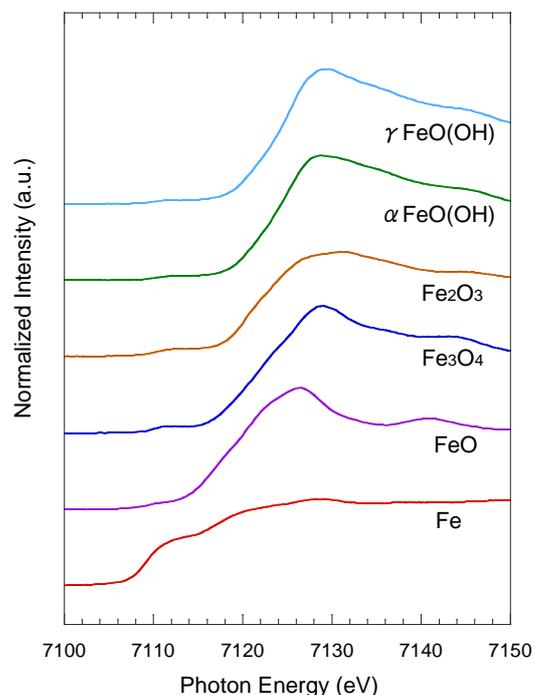


図2 標準物質のXAFS測定結果

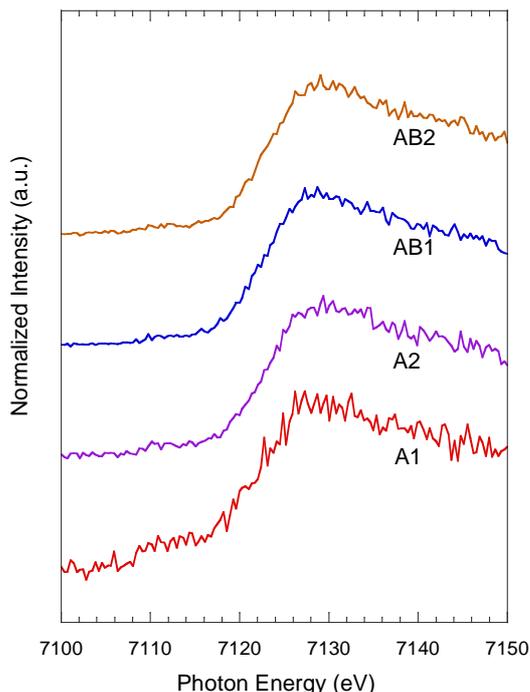


図3 水試料のXAFS測定結果