

XAFS 測定による消火栓水道水中の Fe 形態解析

埼玉県環境科学国際センター	正会員	見島 伊織
茨城大学	正会員	石渡 恭之
茨城大学	正会員	藤田 昌史

1. はじめに

水道管は今後一斉に更新期を迎えることになるため、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。管内面の老朽化が進行している場合、管の構成金属などが溶出し、水道水とともに運ばれる。我々は、この金属などの溶出を水質分析から評価することで、管内面の状況を推定できるのではないかと考えている。これまでに、水道管ネットワークから水道水を採取し、測定した水質を統計的に解析したところ、Fe 濃度が老朽化と密接に関わっている可能性を見いだした。また、XAFS (X-ray absorption fine structure) 測定を適用したところ、流下過程での Fe 形態の変化が示唆された。ここで用いたのは、吸収端近傍の XANES 領域にて、未知試料のスペクトルを複数の標準物質のスペクトルにてフィッティングさせ、未知試料中の元素を議論する方法である。流下過程においての Fe 形態の変化は、水中の Fe が水道管内の滞留している際に、酸化などの影響によって形態が変化している可能性がある。一方で、水道水の Fe が低濃度であった場合に、スペクトルにはノイズが含まれ、得られた形態の信頼性を確保するための方法が重要な課題となる。これらのことから本研究では、まず、XAFS 解析においての最適なパターンフィッティングの対象エネルギー領域の検討を行った。得られた条件を用いて、消火栓から採取した滞留時間の異なる試料の Fe 形態を解析したので報告する。

2. 方法

茨城県日立市の配水管上の縦管部において消火栓から採水を行なった。配水管の種類はモルタルライニングダクタイル鋳鉄管である。消火栓を開栓した直後 (0 分後) に採水し、そのまま水の放流を維持した 5 分後、15 分後にも採水を行なった。0 分後は、消火栓の縦管部に滞留している試料を採取でき、5 分後、15 分後には水道管内を流れる試料を直接採取できると考えられる。採取した試料をろ過し、懸濁物質をフィルター上に捕集した。いずれのろ過においても 0.45 μm の孔径のメンブレンフィルターを使用した。別途、懸濁態の Fe 濃度を ICP-AES にて測定した。

メンブレンフィルター上の Fe の K 吸収端 XAFS 測定を行った。また、既存の研究で水道管中の存在が報告されている Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を標準物質として同様の 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。得られた標準物質のスペクトルを 7300eV で規格化し、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 形態を推定した。パターンフィッティングには XAFS 解析ソフトウェア REX2000 ((株) リガク) を使用し、パターンフィッティングの整合性を示す指標 R を式 1 から求めた。ただし、 I_{obs} は観察されたスペクトル、 I_{cal} はパターンフィッティングから計算したスペクトルである。

$$R = \frac{\sum (I_{obs} - I_{cal})^2}{\sum I_{obs}^2} \quad \text{式 1}$$

3. 結果および考察

標準物質の K 吸収端 XANES スペクトルの結果を図 1 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た。標準物質のスペクトルが類似していれば、未知試料のスペクトルとのパターンフィッティングが困難になることが懸念されたため、標準物質を対象としてスペクトルの差異が明確

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 TEL 0480-73-8353

E-mail: mishima.iori@pref.saitama.lg.jp

に観察されるエネルギー領域を検討することにした。Fe₃O₄ および α-FeOOH を α-Fe₂O₃ でパターンフィッティングした際の R を求め、その変化を図 2 に示した。ここでは、計算に使用する開始エネルギーを 7100eV とし、終了するエネルギーを変化させ、終了エネルギー位置と R の関係をプロットした。徐々に R は上昇し、7140eV 付近で最大となり、その後は減少した。これらのことから、7100eV から 7140eV までのエネルギー領域でパターンフィッティングを行うことで、これら 3 物質の構成割合を明確に評価できることが示唆された。よって、以降の解析にはこのエネルギー領域を解析対象とした。

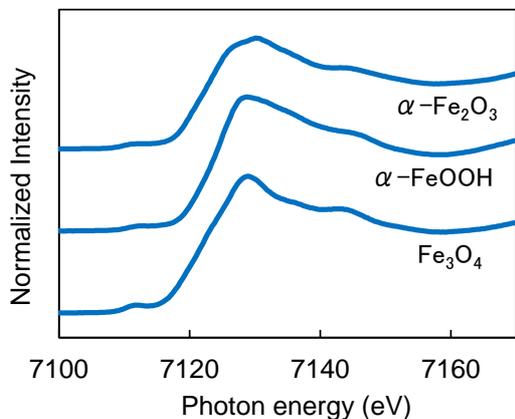


図 1 標準物質の XANES スペクトル

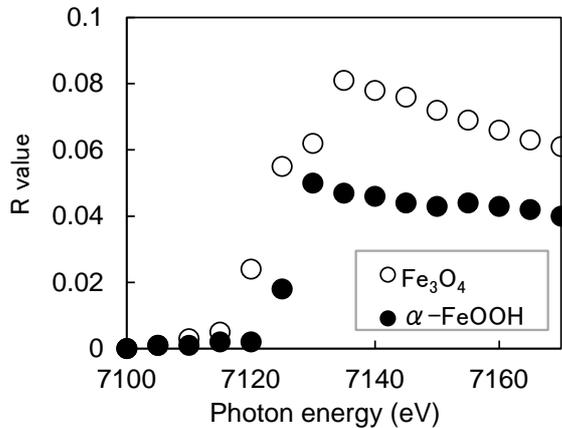


図 2 α-Fe₂O₃ による標準物質のパターンフィッティング結果

試料の XANES スペクトル (実線) および Fe₃O₄、α-Fe₂O₃、α-FeOOH を標準物質としてスペクトルフィッティングした際の計算値 (点線) を図 3 に示した。また、得られた各試料の形態別の Fe 濃度を図 4 に示した。Fe 濃度の高かった 0 分後は、R が 0.012 と低く、精度よくフィッティングできていると考えられる。この試料の Fe は α-Fe₂O₃、α-FeOOH で構成されているため、消火栓の縦管部の Fe は酸化が進んだ状態で滞留していると考えられた。5 分後、15 分後の試料については、R がそれぞれ 0.049、0.066 と比較的に高かった。よって、低濃度試料に対して定量的に評価するためには、ろ過量の増加や、XAFS 測定時間の延長を行い、スペクトルのばらつきを抑える必要があることが示された。定性的には 5 分後、15 分後の試料の Fe はほとんどが Fe₃O₄ であるため、管に由来する水道水中の Fe は、まず Fe₃O₄ の形態となって、水道管内を移動する可能性があることが示唆された。このように、水道管内の Fe 形態が XAFS 測定によって判別可能であり、Fe 形態は滞留時間によって異なることが示唆された。

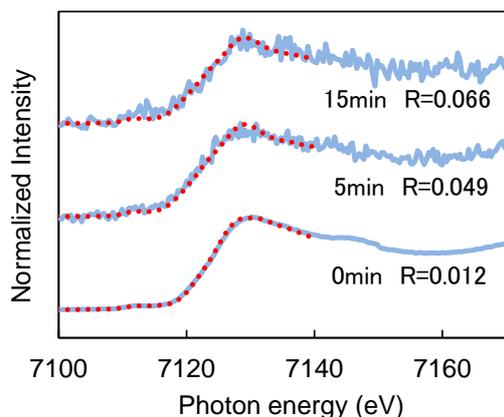


図 3 試料の XANES スペクトル

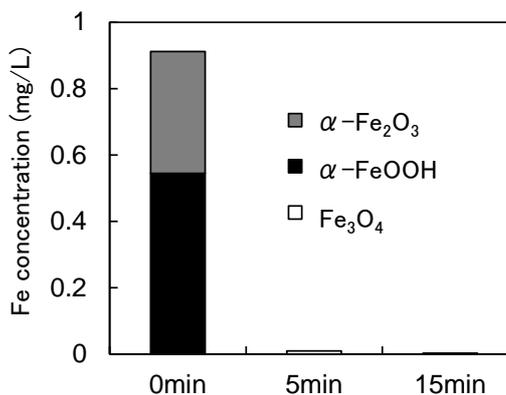


図 4 形態別の Fe 濃度

謝辞 日上市企業局の中村薫氏、廣原啓二氏、茨城県工業技術センターの宇津野典彦氏には、本研究の遂行に多大なるご協力頂いた。XAFS 測定の実施には、立命館大学 SR センターの片山真祥研究員にご協力頂いた。本研究は JST の研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) および研究シーズ探索プログラムより助成の支援を受けた。ここに記して謝意を表する。