

R1110

XAFS 測定を用いた鉄形態解析による水道管ネットワークの 腐食劣化の検討

Study on corrosion of water pipe network by analysis of iron structure using XAFS

見島 伊織^a, 石渡 恭之^b, 宇津野 典彦^c, 藤田 昌史^b, 片山 真祥^d
Iori Mishima^a, Yoshiyuki Ishiwatari^b, Norihiko Utsuno^c, Masafumi Fujita^b, Misaki Katayama^d

^a 埼玉県環境科学国際センター, ^b 茨城大学,
^c 茨城県工業技術センター, ^d 立命館大学 SR センター

^a Center for Environmental Science in Saitama, ^b Department of Urban and Civil Engineering, Ibaraki University, ^c Industrial Technology Institute of Ibaraki Prefecture, ^d The SR Center, Ritsumeikan University

老朽化した水道管の更新が急務の課題である。老朽化した水道管からは鉄を中心とした金属酸化物が検出されることが多い。よって、水道管中の懸濁態 Fe の K 吸収端 XANES 測定を行い、老朽化との関連性を議論することとした。まず、XAFS 解析における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試料の Fe 形態を解析した。

It is necessary to implement the replacement of water pipes against the aging. The metal oxides mainly iron oxides are often detected from aged water pipe network. We are trying to discuss the aging degree of water pipe by the analysis of iron structure using K-edge XANES measurements of Fe. The optimum energy area in the pattern fitting was examined in the XAFS analysis. The Fe structure of the sample collected from fire-plug was analyzed under the obtained conditions.

Keywords: iron oxide, Fe K-XANES, water pipe

背景と研究目的: 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。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。流下過程における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 解析における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。

実験: 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。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。

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Fe₃O₄、 α -Fe₂O₃、 α -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を求めた。

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の関係性をプロットした。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。

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。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。

今後の課題： 今後、標準混合試料などのXAFS測定とその解析により、信頼性のあるRの範囲の検証、またその信頼性確保のための

Fe捕集量などを検討する予定である。

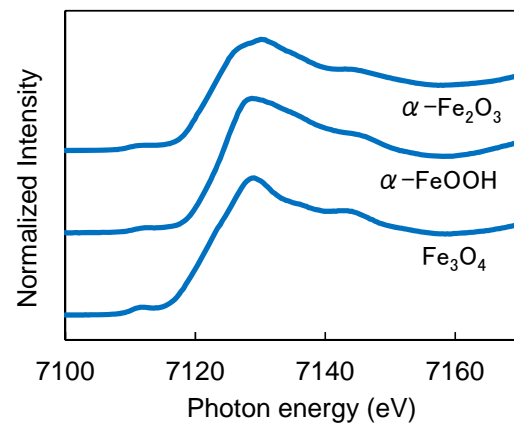


図1 標準物質のXANESスペクトル

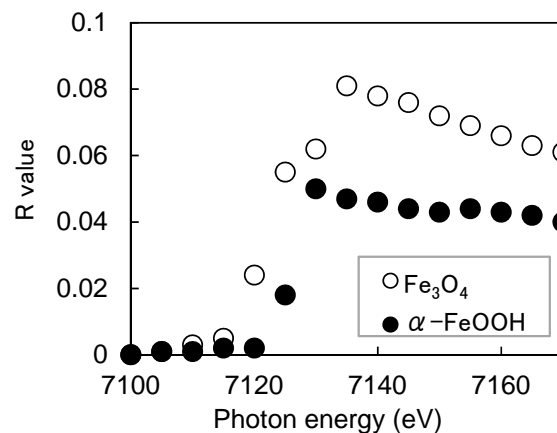


図2 α -Fe₂O₃による標準物質のパターンフィッティング結果

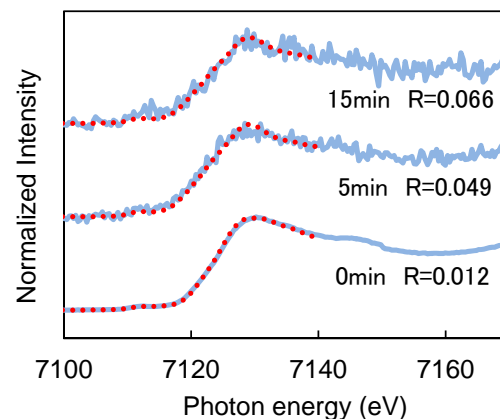


図3 試料のXANESスペクトル

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 見島伊織ほか, 第67回土木学会全国大会, 2012
- [2] 見島伊織ほか, 第47回日本水環境学会年会, 2013