

R1320

## XAFS 測定を用いた水道管流下過程における Fe 形態の解析

## Analysis of iron form during water distribution process using XAFS measurement

見島 伊織<sup>a</sup>, 石渡 恭之<sup>b</sup>, 藤田 昌史<sup>b</sup>, 片山 真祥<sup>c</sup>  
Iori Mishima<sup>a</sup>, Yoshiyuki Ishiwatari<sup>b</sup>, Masafumi Fujita<sup>b</sup>, Misaki Katayama<sup>c</sup><sup>a</sup> 埼玉県環境科学国際センター, <sup>b</sup> 茨城大学,  
<sup>c</sup> 立命館大学 SR センター<sup>a</sup> Center for Environmental Science in Saitama, <sup>b</sup> Department of Urban and Civil Engineering, Ibaraki University, <sup>c</sup> The SR Center, Ritsumeikan University

腐食劣化した水道管ネットワークからは鉄酸化物が検出され、水道管中の鉄濃度が極めて低濃度な場合も多い。水道水の Fe が極めて低濃度であった場合に、XAFS の測定結果のスペクトルにはノイズが含まれ、解析が困難になるため、得られた結果の信頼性を確保するための方法が重要な課題となる。よって、本研究では、まず、XAFS のスペクトル解析において、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。

Iron metal oxides are commonly found on deteriorated water distribution network pipes. When the iron concentration in water sample is extremely low, the XAFS measurement and analysis can be difficult due to the much noise in the spectra. In this study, standard reference materials were analyzed using K-edge XANES measurements to determine the target energy range for optimum pattern fitting.

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

**背景と研究目的:** 我国の水道管ネットワークは 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、劣化対策や腐食劣化の診断手法の構築が急務の課題となっている。劣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 であることが報告されている。

一方、金属の形態を調べる方法としては、XAFS (X-ray absorption fine structure) がある。その内、XANES では、 $\text{FeCO}_3$  や  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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、水道水の XAFS 測定を行い、実際の水道水中の Fe 形態を評価する基盤を構築することを最終目的とした。

他方、水道管ネットワークの流下過程において Fe が極めて低濃度であった場合に、XAFS の測定結果のスペクトルにはノイズが含まれ、解析が困難になるため、得られた結果の信頼性を確保するための方法が重要な課題となる。よって、本研究では、まず、XAFS のスペクトル解析において、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。

**実験方法:** はじめに、標準試料から得られたスペクトル間で、解析に使用するエネルギー領域を変化させてパターンフィッティングを行い、最適な領域を検討することとした。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。標準物質として測定した  $\alpha\text{-FeOOH}$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のスペクトルを他の標準物質でフィッティングした。解析範囲は最小の photon energy を 7100eV で固定し、最大を 7100 ~ 7200eV の間で 10eV ずつずらして、それぞれの範囲において R factor を計算した。これにより、各標準物質間のスペクトルの違いを評価した。次いで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を水に懸濁させて均一濃度に保ち、一定量をろ過して、ろ紙に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を捕集した。これにより、ろ紙上に既知の Fe 量を持った試料を作成し、捕集試料の 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、測定モードを標準試料を透

過法、捕集試料を蛍光収量法とし、分光器はSi(220)を用いた。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 スペクトルの結果は、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。FeCO<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はそれぞれに特徴的なスペクトルを有しているが、 $\alpha$  FeOOH、 $\gamma$  FeOOH のスペクトルは似かよっていることがわかる。解析範囲の最大の photon energy と R の関係を図 1 に示す。FeCO<sub>3</sub> でパターンフィッティングした場合は、R factor が最小でも 6.8(%)と他のケースに比べて非常に高かったので、グラフからは除いた。図 1 においては、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合に、R factor は徐々に上昇し、7130eV で最大となりその後は徐々に減少した。このことは、7100-7130eV の範囲では、これらの標準物質のスペクトルの差異が大きいことを示している。しかしながら、FeCO<sub>3</sub> は 7130-7140eV に特異的な 2 番目のピークを有するため、7130eV までの解析範囲とした場合には、FeCO<sub>3</sub> の明確な区別に支障を来す恐れがある。また、 $\gamma$  FeOOH を用いた場合は絶えず R factor が低く、 $\alpha$  FeOOH と  $\gamma$  FeOOH のスペクトルは似ていることがわかる。よって、 $\alpha$  FeOOH と  $\gamma$  FeOOH の区別は他の標準物質の区別に比べて困難ということがわかった。図 2 においても、7130eV では、R factor が高い場合が見られ、7140eV より高い範囲では減少傾向が認められた。これらのことから、FeCO<sub>3</sub> の特異的なピークの範囲を含める範囲で最高の R factor を有する 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、これらの標準物質の構成割合を明確に評価できることが示唆された。

$\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をろ紙に  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を捕集した試料の XAFS 測定をし、得られたスペクトルを  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルでフィッティングした際の R factor は、図 3 に示したとおりである。捕集した鉄の量が増加すると、R factor が減少した。また、ろ紙を 4 枚を重ね合わせると R factor が 0.046% となり、フィッティングの精度が増した。このように、フィッティングの精度を確保するための鉄量と R factor の関係が求められた。

**今後の課題：** 今後は今回求めたエネルギー

領域を解析対象として水道管ネットワーク試料の XAFS 解析を行う予定である。

**論文・学会等発表（予定）**

[1] Mishima et al., Analysis of the chemical form of iron in water pipes using XAFS measurements, Water science and technology; water supply.

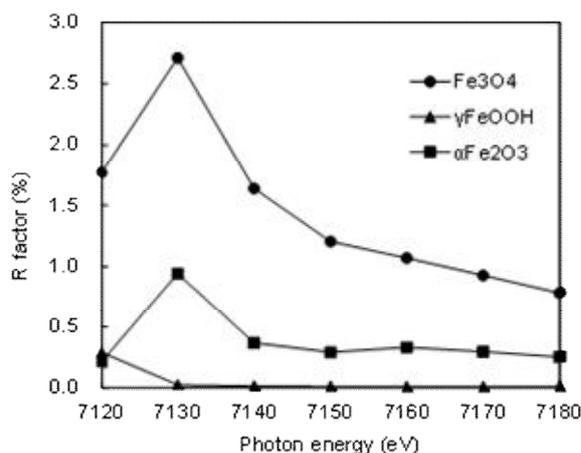


図 1  $\alpha$  FeOOH を対象とした R factor

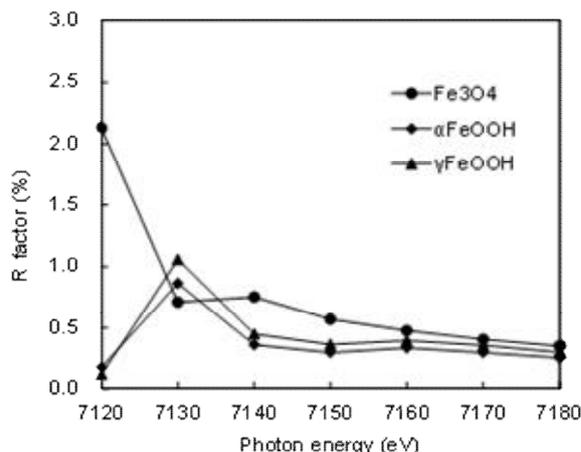


図 2  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を対象とした R factor

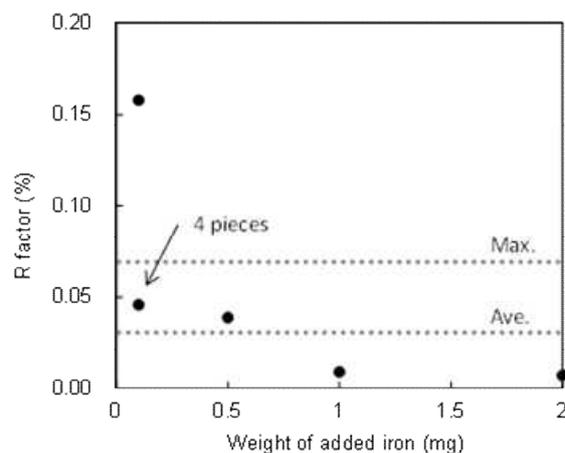


図 3 捕集した  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の R factor