

報 文

誘導結合プラズマ質量分析法による産業廃棄物焼却飛灰試料中
希土類元素の定量及び希土パターンの特徴

岩田 聖子*, 皆本 和亮*, 藤森 英治**, 千葉 光一**, 原口 紘丞®*

Determination of rare earth elements in industrial waste incineration
fly ash by ICP-MS and the characteristics of the rare
earth element distribution pattern

Seiko IWATA, Kazuaki MINAMOTO*, Eiji FUJIMORI, Koichi CHIBA** and Hiroki HARAGUCHI*

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

**Waste Treatment Facility, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received 19 January 2001, Accepted 20 February 2001)

Rare earth elements (REEs) in industrial waste incineration fly ash were determined by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) after LiBO_2 fusion. The REEs in coal fly ash standard reference materials (NIST SRM 1633b and SRM 2691) were also determined for a comparison in a similar manner to that for industrial waste incineration fly ash. In industrial waste incineration fly ash, REEs were contained over the concentration range from $35.0 \mu\text{g g}^{-1}$ for Ce to $0.021 \mu\text{g g}^{-1}$ for Lu, which were relatively lower than those in coal fly ash. The REE distribution patterns for industrial waste incineration fly ash and coal fly ash were also examined by normalizing their concentrations with those in continental shale. They provided the characteristic distribution patterns, especially in terms of light REEs (La, Ce, Pr, Nd), Eu, and Tb in industrial waste incineration fly ash, although the distributions of REEs in coal fly ash showed some similarities to that in continental shale. In addition, the elution behaviors of REEs from industrial waste incineration fly ash were also investigated by leaching the ash sample in a 1 M HNO_3 solution. The analytical results for REEs and their distribution patterns reflected a large amount of industrial usage of REEs in modern society.

Keywords : rare earth elements; industrial waste incineration fly ash; REE distribution patterns; ICP-MS; ICP-AES.

1 緒 言

La から Lu までの希土類元素は化学的性質が極めて類似しているために、相互に分離・精製することは非常に困難であった^{1)~3)}。しかし、近年、イオン交換法や溶媒抽出法による希土類元素の分離技術が進歩し、希土類元素をそれぞれ単離して個別に工業利用できるようになり、希土類元素の工業材料等への利用が急速に拡大している。その結

果、希土類元素は発光材や磁性材などとして機能性材料に広く利用されているほかに、固体電解質、酸化物高温超伝導体などにも用いられており、私たちの生活に必要不可欠な元素となっている²⁾³⁾。

一方、これらの元素の工業的利用が進むにつれて、廃棄物として希土類元素が自然界に大量に放出されるようになった。そのため、工業的利用による希土類元素の自然界への放出を把握するために、廃棄物中希土類元素の動態を明らかにすることは重要である。

著者らは、これまでに産業廃棄物焼却飛灰（フライアッシュ）を対象として、焼却灰中元素の含有量、濃縮挙動、

* 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

** 名古屋大学廃棄物処理施設: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

溶出挙動などに関して研究を行ってきた⁴⁾⁵⁾。特に、地殻中の元素存在度を基準とする濃縮係数を指標として、産業廃棄物焼却飛灰における元素の濃縮挙動を検討した結果、産業活動で広く利用される元素が高濃度で濃縮されることを明らかにした。しかし、濃縮係数による挙動解析では、産業廃棄物焼却灰における希土類元素の濃縮は確認されていない。これは、機能性材料として利用されている希土類元素の絶対的な使用量が少ないこと、焼却灰中では微量あるいは超微量レベルであることに起因している。このため、産業廃棄物焼却灰中に超微量レベルで存在する希土類元素の動態を理解するためには、濃縮係数とは別の元素存在度の指標を用いる必要がある。

そこで、本研究では産業廃棄物焼却飛灰中の全希土類元素について、高感度で多元素迅速分析が可能な誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いて定量を行い、更にその存在度について、大陸上部地殻たい(堆)積物中の希土類元素濃度を用いて規格化をした、希土類元素存在度パターンを用いて考察することを試みた。

2 実 験

2.1 装 置

希土類元素の測定にはセイコーインスツルメンツ製 ICP-MS 装置 (SPQ8000A) を使用した。本装置は質量分析計として四重極質量分析計を使用しているため、分解能が低い。ゆえに、希土類元素間の多原子イオン干渉については、干渉補正係数法により補正を行った⁴⁾。また、マトリックス効果及び装置ドリフトによる信号強度変化に関しては、内標準法により補正を行った⁷⁾。主成分及び少量成分元素の測定には、マルチチャンネル型誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES; Jarrell-Ash Plasma AtomComp Mk II) を用いた。ICP-MS 及び ICP-AES の測定条件を Table 1 にまとめる。これらの測定条件は装置パラメーターの最適化を行って求めたものである。

2.2 試 薬

試料の融解には SPEX 製 Ultra pure グレードのメタホウ酸リチウム (LiBO_2) を用いた。試料溶液調製には関東化学製電子工業用硝酸を使用した。汙紙はアドバンテック製定量汙紙 5C を、メンブランフィルターはアドバンテック製 DISMIC-25HP (孔径 $0.45 \mu\text{m}$) を用いた。また、検量線作成用の希土類元素標準溶液は、和光純薬製原子吸光分析用標準溶液 ($1000 \mu\text{g ml}^{-1}$) を適宜混合・希釈して調製した。純水は日本ミリポア製純水製造装置 Milli-Q SP-TOC システム ($18.6 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) で精製したイオン交換水を用いた。

Table 1 Operating conditions of ICP-MS and ICP-AES instruments

ICP-MS	
Plasma conditions	
Rf frequency	27.12 MHz
Rf power	1.0 kW
Outer gas	Ar 16 l min^{-1}
Intermediate gas	Ar 1.0 l min^{-1}
Carrier gas	Ar 1.0 l min^{-1}
Sampling conditions	
Sampling depth	12 mm from load coil
Sampling cone	Copper, 1.1 mm orifice diameter
Skimmer cone	Copper, 0.35 mm orifice diameter
Nebulizer	Glass concentric type (Meinhard TR-30-A2)
Sample uptake rate	0.7 ml min^{-1}
Data acquisition	
Scanning mode	Peak hopping
Date points	3 points/peak
Dwell time	10 ms/point
Integration	100 times
ICP-AES	
Plasma conditions	
Rf frequency	27.12 MHz
Rf power	1.0 kW
Outer gas	Ar 17 l min^{-1}
Intermediate gas	Ar 1.0 l min^{-1}
Carrier gas	Ar 0.5 l min^{-1}
Observation height	18 mm above work coil
Nebulizer	Cross-flow type
Polychromator	Paschen-Runge (75 cm focal length)
Grating	2400 grooves/mm
Entrance slit width	$25 \mu\text{m}$
Exit slit width	$50 \mu\text{m}$
Integration time	30 s

2.3 試 料

石炭焼却飛灰標準物質には NIST (National Institute of Standards and Technology) より頒布されている NIST SRM 1633b 及び SRM 2691 を用いた。産業廃棄物焼却飛灰の実試料は、民間の産業廃棄物処理会社で稼働しているロータリーキルン炉において、電気集じん機から採取した電気集じん灰を用いた。この焼却炉では、廃油・廃溶媒・医療系廃棄物などの産業廃棄物を定常的に焼却しており、排煙脱硫処理には脱硫剤としてカセイソーダ (NaOH) 溶液を噴霧する湿式システムが採用されている。このため、今回用いた産業廃棄物焼却飛灰中では、Na が全体の約 20% を占めている⁴⁾。実試料は、採取後 60°C で 24 時間乾燥し、めのう乳鉢で粉碎・混合して測定試料とした。

2.4 飛灰試料の分解

試料の溶液化は、メタホウ酸リチウムを融剤として用いるアルカリ融解法で行った。融解操作は次のとおりである。試料を 105°C で 2 時間乾燥して恒量とし、約 0.3 g を白金るつばに分取した。試料の約 3 倍量の融剤を加えて混合し、バーナーで強熱融解した。放冷後、濃硝酸 7.5 ml

と約 50 ml の純水を加えて融塊を溶解し, 5C 定量用紙で過過後 100 ml に定容した。溶液に内標準元素 (Rh, Re) をそれぞれ測定溶液中で 5 ng ml^{-1} になるように添加し, その後 1 M 硝酸溶液で 20 倍に希釈し, ICP-MS で測定を行った。

2.5 飛灰試料からの希土類元素の溶出

飛灰試料からの希土類元素の溶出は, 既報⁵⁾と同様に以下の手順で行った。試料を 105°C で 2 時間乾燥して恒量とし, 約 1 g をテフロンビーカー (100 ml) に分取した。1 M 硝酸 20 ml を加え, ふりまぜ機で 3 時間ふりまぜた後, 孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで過し, 溶出液とした。溶出液に内標準元素 (Rh, Re) をそれぞれ測定溶液中で 5 ng ml^{-1} になるように添加した後, 1 M 硝酸溶液で 100 倍に希釈して, ICP-MS による測定を行った。

3 結果及び考察

3.1 ICP-MS による希土類元素測定における多原子イオン干渉

ICP-MS による希土類元素の定量に際しては, Ba 及び希土類元素に起因する多原子イオン干渉が問題となる。特に著しい多原子イオン干渉を受ける元素を Table 2 に示した。ICP-MS による産業廃棄物焼却飛灰の分析では, Ba の酸化物イオンによる Eu への多原子イオン干渉と, 軽希土類元素 (Pr, Nd) の酸化物イオンによる中希土類元素への多原子イオン干渉が問題となる。なかでも PrO による Gd への多原子イオン干渉では, 測定される Gd の信号強度の約半分が PrO に起因すると考えられる⁴⁾。そこで, 本研究で用いた干渉補正法の有効性を確認するため, 測定溶液中に 0.05 から 1 ng ml^{-1} で存在する Gd に 1 ng ml^{-1} の

Pr を共存させ, 本補正法により多原子イオン干渉の補正を試みた。その結果を Table 3 に示す。Table 3 から分かるように, Gd 濃度が 0.1 ng ml^{-1} , すなわち Pr の存在量が Gd の 10 倍程度までであれば, 多原子イオン干渉の補正が十分に可能であることが分かる。産業廃棄物焼却飛灰中の Pr 濃度は Gd 濃度の 3 倍程度であることから⁴⁾, 本補正法により正確な定量値を得ることができる。

3.2 石炭焼却飛灰標準物質中の希土類元素の定量

本研究で用いた分析法を評価するために, 石炭焼却飛灰標準物質 (NIST SRM 1633b 及び SRM 2691) の分析を行った。Table 4 には ICP-AES で測定した NIST SRM 1633b 及び SRM 2691 の主成分及び少量成分元素の分析結果と認証値を記載し, Table 5 には ICP-MS で測定した希土類元素の分析結果を, 参考値と検出限界とともにまとめた。これらの表中では独立 3 回の測定における測定値を示した。なお, いずれの標準物質とも希土類元素に関しては認証値が決定しておらず, Table 5 に引用した値はすべて参考値である。

まず Table 4 から分かるように, 主成分及び少量成分元素の分析結果は, 両標準物質とも認証値とよく一致した。また, 測定精度も検出限界に近い Na, P を除いて 1% 以下と良好な結果が得られた。次に, Table 5 の希土類元素の分析結果をみると, 本分析法では試料中 0.5 から $150 \mu\text{g g}^{-1}$ の範囲で存在する全希土類元素を, SRM 1633b では測定精度 1.5% 以内, SRM 2691 では 3% 以内と精度良く分析できることが分かる。また, 分析値は NIST から報告されている参考値及び文献値⁸⁾⁹⁾とほぼ同程度であった。以上のことより, 本研究で用いた LiBO_2 によるアルカリ融解法と ICP-MS による測定が, 焼却飛灰試料の分析に対して適切な分析法であることが確認できた。

3.3 産業廃棄物焼却飛灰中の希土類元素の定量

本法により産業廃棄物焼却飛灰中希土類元素の定量を行った。その結果を Table 6 に示す。Table 6 から分かるように, 試料中希土類元素濃度は 0.01 から $50 \mu\text{g g}^{-1}$ であり, Table 5 に示した石炭焼却飛灰に比べて, 産業廃棄物焼却飛灰試料では存在量が $1/10$ 程度である。これは, 前述のように排煙脱硫過程においてカセイソーダとして加えられ

Table 2 Spectral interferences prone to the analysis of fly ash samples by ICP-MS

Analyte (abundance)	Interferent
^{151}Eu (47.8%)	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$
^{157}Gd (15.65%)	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$
^{159}Tb (100%)	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$
^{173}Yb (21.9%)	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$
^{175}Lu (97.41%)	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$

Table 3 Analytical values of gadolinium in the 1 ng ml^{-1} praseodymium solution

Gd concn./ ng ml^{-1}	Observed ^{a)} / ng ml^{-1}	Corrected ^{a)} / ng ml^{-1}	Recovery ^{b)} , %
0.05	0.176 ± 0.002	0.043 ± 0.003	85
0.1	0.225 ± 0.003	0.093 ± 0.003	93
0.5	0.605 ± 0.002	0.474 ± 0.002	95
1.0	1.102 ± 0.010	0.971 ± 0.011	97

a) Mean $\pm$ SD (standard deviation), $n = 3$. b) (Corrected value)/(Gd concentration) $\times 100$.

Table 4 Analytical results for major and minor elements in coal fly ash standard reference materials (NIST SRM 1633b and SRM 2691) obtained by ICP-AES

Element	NIST SRM 1633b		NIST SRM 2691		Analytical detection limit/mg g ⁻¹
	Observed value ^{a)} /mg g ⁻¹	Certified value/mg g ⁻¹	Observed value ^{a)} /mg g ⁻¹	Certified value/mg g ⁻¹	
Si	226 ± 1	230.2 ± 0.8	168 ± 1	168.3 ± 1.2	0.2
Al	151 ± 1	150.5 ± 2.7	95.9 ± 0.7	98.1 ± 3.9	0.3
Fe	75.8 ± 0.7	77.8 ± 2.3	42.3 ± 0.4	44.2 ± 0.3	0.04
Ca	14.4 ± 0.1	15.1 ± 0.6	178 ± 1	184.5 ± 3.2	0.06
Ti	7.86 ± 0.04	7.91 ± 0.14	8.78 ± 0.06	9.0 ± 0.2	0.01
Mg	4.4 ± 0.1	4.82 ± 0.08	29.3 ± 0.2	31.2 ± 0.8	0.3
P	2.6 ± 0.1	2.3 ^{b)}	5.3 ± 0.3	5.1 ± 0.2	0.6
Na	2.0 ± 0.2	2.01 ± 0.03	12.0 ± 0.2	10.9 ± 0.5	0.4

a) Mean ± SD (standard deviation), $n = 5$. b) Information value from NIST.

Table 5 Analytical results for rare earth elements in coal fly ash standard reference materials (NIST SRM 1633b and SRM 2691) obtained by ICP-MS

Element	m/z	NIST SRM 1633b		NIST SRM 2691		Analytical detection limit/ $\mu\text{g g}^{-1}$
		Observed value ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	Reference value/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Observed value ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	Reference value ^{d)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	
La	139	75.1 ± 0.7	94 ^{b)}	60.6 ± 1.6	61	0.002
Ce	140	156 ± 1	190 ^{b)}	102 ± 1	82	0.002
Pr	141	18.9 ± 0.1	25 ^{c)}	12.1 ± 0.1		0.0008
Nd	143	73.1 ± 0.7	85 ^{b)}	44.8 ± 0.2	32	0.006
Sm	147	16.6 ± 0.1	20 ^{b)}	9.19 ± 0.11	10	0.005
Eu	151	3.55 ± 0.05	4.1 ^{b)}	2.07 ± 0.05	1.93	0.003
Gd	157	16.0 ± 0.2	13 ^{b)}	8.52 ± 0.09		0.01
Tb	159	2.45 ± 0.02	2.6 ^{b)}	1.32 ± 0.03	1.1	0.001
Dy	163	13.4 ± 0.1	17 ^{b)}	7.63 ± 0.11	9.2	0.004
Ho	165	2.58 ± 0.02	3.5 ^{b)}	1.49 ± 0.02		0.001
Er	166	7.27 ± 0.06	8.7 ^{d)}	4.41 ± 0.05		0.002
Tm	169	1.01 ± 0.01	2.1 ^{b)}	0.632 ± 0.007		0.0009
Yb	172	6.38 ± 0.07	7.6 ^{b)}	4.22 ± 0.05	3.7	0.004
Lu	175	0.914 ± 0.012	1.2 ^{b)}	0.616 ± 0.008	0.64	0.0006

a) Mean ± SD (standard deviation), $n = 5$. b) Information values from NIST. c) Cited from Ref. 8). d) Cited from Ref. 9).

Table 6 Analytical results for rare earth elements in industrial waste incineration fly ash obtained by ICP-MS

Element	Observed value ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD ^{b)} , %
La	22.7 ± 1.3	5.7
Ce	35.0 ± 0.6	1.7
Pr	2.21 ± 0.04	1.8
Nd	7.01 ± 0.08	1.1
Sm	0.67 ± 0.03	4.5
Eu	1.40 ± 0.04	2.9
Gd	0.39 ± 0.05	13
Tb	0.218 ± 0.008	3.7
Dy	0.277 ± 0.017	6.1
Ho	0.046 ± 0.005	11
Er	0.181 ± 0.007	3.9
Tm	0.0186 ± 0.0019	10
Yb	0.147 ± 0.015	10
Lu	0.0209 ± 0.0011	5.3

a) Mean ± SD (standard deviation), $n = 3$. b) Relative standard deviation.

た Na と、排煙中の S や Cl が反応して生成した Na_2SO_4 や NaCl などの Na 塩が飛灰中に捕集された結果、希土類元素濃度が見掛け上希釈されて低くなったためと思われる。産業廃棄物焼却飛灰試料中の希土類元素の測定精度は Ce, Pr, Nd では 2% 以内であるが、Gd では 13%, Ho, Tm, Yb では 10% と中希土類元素、重希土類元素の測定精度が石炭焼却飛灰よりも悪い。これは中希土類元素及び重希土類元素の濃度が低く、本分析法の検出限界の数十倍程度の濃度であることに加えて、Gd では多原子イオン干渉の補正を行っているためと考えられる。

3・4 焼却飛灰の希土類元素存在度パターン

希土類元素存在度パターン（以後、希土パターンと略す）は、分析対象試料中の希土類元素濃度を基準となる試料の希土類元素濃度で規格化し、その対数値を原子番号順にプロットしたものである¹⁰⁾¹¹⁾。本研究では、基準として上部地殻の平均的な元素存在度をあらわすオーストラリア頁

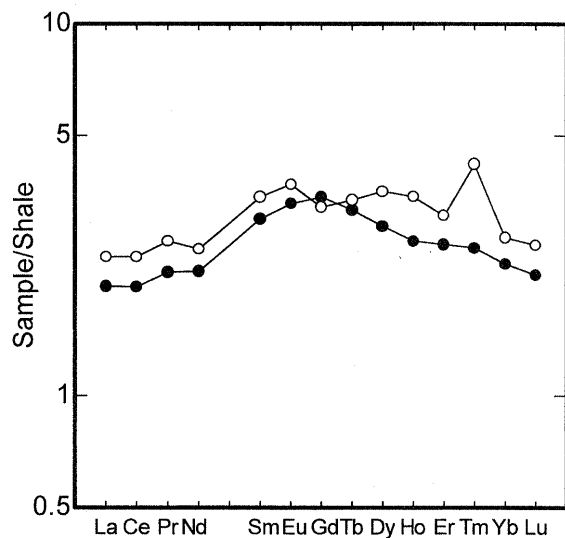


Fig. 1 Shale-normalized REE distribution patterns for coal fly ash standard reference material NIST SRM 1633b

●: observed value; ○: literature value⁸⁾

岩¹²⁾ (Post-Archcar Australian Average Shale; PAAS) を用いて, 焼却飛灰試料中希土類元素濃度を規格化して希土パターンを求めた。

Fig. 1 には石炭焼却飛灰標準物質 (NIST SRM 1633b) について, 本研究で得られた測定値及び文献値⁸⁾を用いて作成した希土パターンを示す。Fig. 1 から分かるように, 頁岩を基準とした場合, 石炭焼却飛灰の希土パターンは Gd 付近を極大とするなめらかな凸型パターンを示す。また, 本研究で得られた測定値によるパターンは, 比較的なめらかな曲線であるのに対し, 文献値から得られるパターンには所々凸型のパターンから外れる値があることが分かる。

実試料である産業廃棄物焼却飛灰の希土パターンを, Fig. 2 に示す。また, Fig. 2 には, 石炭焼却飛灰標準物質 (NIST SRM 1633b 及び SRM 2691) 及び既報⁴⁾において報告した, 産業廃棄物焼却飛灰 (A, B) の希土パターンも比較として示した。天然資源を焼却して得られる石炭焼却飛灰と比較して, 産業廃棄物焼却飛灰の希土パターンでは軽希土類元素 (La, Ce, Pr, Nd) 及び Eu, Tb においてほかの希土類元素に対する相対的な濃度が高い“正の異常”が見られる。このような“異常”は, 自然起源の試料では特異的な反応がない限り観測されないことから, これらの元素が産業廃棄物中に人為的な原因により, ほかの希土類元素に比べて高濃度で含まれていたと考えられる。実際, 最近の機能性材料には多くの希土類元素が含まれている。例えば, Eu は蛍光体としてカラーテレビのブラウン管などに¹³⁾, 軽希土類元素は磁性体の材料として³⁾, また Tb は光磁気ディスクなどの記録媒体として¹³⁾, 大量に使

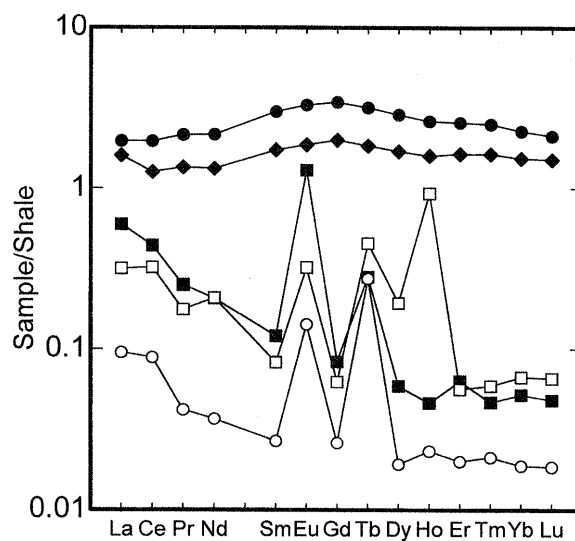


Fig. 2 Shale-normalized REE distribution patterns for coal fly ashes and industrial waste incineration fly ashes

Coal fly ash: ●, NIST SRM 1633b; ◆, NIST SRM 2691; Industrial waste incineration fly ash: ■, present work; ○, fly ash A⁴⁾; □, fly ash B⁴⁾

用されている。また, 原油の流動分解装置に使用されている触媒には, 軽希土類元素が高濃度で含まれていることも知られている¹⁴⁾。産業廃棄物は人間活動の結果排出された廃棄物であり, 本研究の結果は, 人間活動による希土類元素の利用が, 産業廃棄物の希土パターンに反映されていることを示すものである。希土パターンは, 地球化学や海洋化学の分野で, 試料の起源や物質循環などを論議する指標として広く用いられている¹⁵⁾¹⁶⁾。また近年では, 生物圏研究の新しいトレーサーとして希土類元素を利用する試みもなされている¹⁷⁾。本研究の結果から, 産業廃棄物焼却飛灰試料においても, 希土パターンが人間活動の影響を示す指標として利用できることが示された。このような人為起源の希土パターンの異常は, 工業地帯の堆積物における触媒起因の軽希土類元素の正異常や¹⁸⁾, 河川水や海水における磁気共鳴イメージング (MRI) 造影剤起因の Gd の正異常などにも現れており^{19)~21)}, 希土類元素の環境指標元素としての利用が今後ますます重要になっていくものと考えられる。

3.5 焼却飛灰からの希土類元素の溶出

石炭及び産業廃棄物の焼却飛灰試料について 1 M 硝酸を用いて溶出操作を行い, 溶出液中の希土類元素濃度を ICP-MS で定量して, 焼却飛灰からの溶出率を求めた。石炭焼却飛灰及び産業廃棄物焼却飛灰中の希土類元素の溶出率と希土パターンを, それぞれ Fig. 3 (a) と (b) に示す。Fig. 3 (a) から, 石炭焼却飛灰では希土類元素の溶出率は

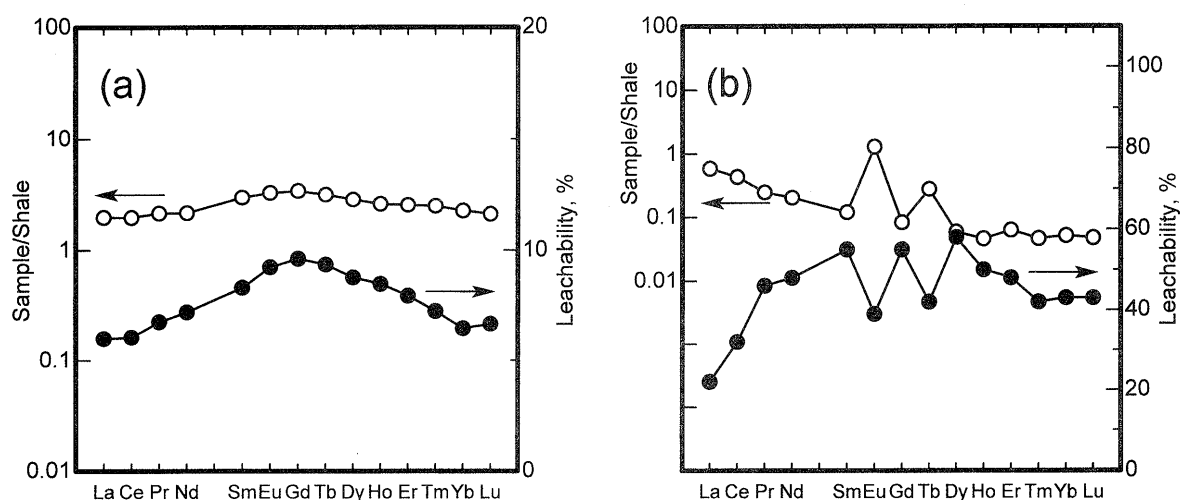


Fig. 3 Leachabilities of REEs and shale-normalized REE distribution patterns for fly ashes
(a) NIST SRM 1633b, (b) industrial waste incineration fly ash. ●: leachabilities of REEs with 1 M HNO₃; ○: REE distribution pattern

6%から10%程度と低く、またGdを極大とする緩やかな凸型の曲線を示す。また、石炭焼却飛灰の主成分元素であり、希土類元素と同じ親石元素であるSi及びAlの溶出率はそれぞれ1%及び2%であり、希土類元素の溶出率よりも低い値であった。これに対し、Fig. 3(b)から分かるように、産業廃棄物焼却飛灰では石炭焼却飛灰と異なり、希土類元素の溶出率は20%から60%と全体的に高く、またGdを極大とするなめらかな曲線を想定した場合と比較すると、軽希土類元素及びEu、Tbで低い溶出率を示す不連続なものとなった。また、産業廃棄物焼却飛灰中のSi、Alの溶出率もそれぞれ25%及び27%と石炭焼却飛灰と比べて高く、石炭焼却飛灰と比べて異なる溶出挙動を示した。

焼却飛灰中の希土類元素は、主成分元素であるSi、Alの酸化物中に存在し、溶出実験ではこれら酸化物の溶解とともに溶出するものと考えられる⁵⁾。本研究で分析した産業廃棄物焼却飛灰及び石炭焼却飛灰においては、いずれの場合も希土類元素とSi、Alの溶出率はほぼ同レベルであり、希土類元素がSi、Alと挙動をともにしていることが示唆された。また、溶出実験において、産業廃棄物焼却飛灰と石炭焼却飛灰中の希土類元素及びSi、Alの溶出率が大きく異なるのは、両者における存在形態がかなり異なることによるものと考えられる。石炭は樹木が土壤中に埋没して生成したものであり、その無機成分は土壌成分に由来している。ゆえに、石炭焼却飛灰中のSiやAlはケイ酸塩の風化粒子として存在するので、1 M 硝酸ではほとんど溶出しない。一方、産業廃棄物の場合には工業材料として用いられた希土類元素は金属単体、合金又は酸化物などの形態として存在すると考えられる。ゆえに、その焼却によって生成される飛灰中の希土類元素の多くは酸化物として存

在すると推定される。産業廃棄物焼却飛灰で希土類元素の溶出率が比較的大きかったのは、その酸化物が溶解したためと考えることができる。

更に、産業廃棄物焼却飛灰において著しく低い溶出率を示した元素(La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb)は、飛灰中の濃度が高い元素、あるいは希土パターンにおいて“正の異常”を示した元素であり、工業的に使用量の多い元素である。このため、溶出率に現れた“異常”も、これらの元素の工業的な利用に起因していると考えられる。すなわち、溶出率の“異常”は、産業廃棄物中の人為起源の希土類元素が、酸に対して耐性の高いより安定な形態のものが多く焼却飛灰中に取り込まれたと考えられる。これは、工業材料において、希土類元素がセラミックス中の添加元素などのように安定な形態で使用されていることを反映しているものと思われる。

4 結 言

産業廃棄物焼却飛灰中の全希土類元素の定量を行うことができた。また、産業廃棄物焼却飛灰の希土パターンには、なめらかな曲線から外れる“正の異常”が観測され、人間活動の結果として産業廃棄物中に特定の希土類元素がより濃縮されていることを示す結果が得られた。更に産業廃棄物焼却飛灰中の希土類元素の溶出においては、希土パターンで“正の異常”を示す元素が相対的に低い溶出率を示す結果となった。これらの結果は、工業的に利用される希土類元素が異なる化学形態として使用されていることを示唆し、そのために溶出率が元素によって異なると考えられる。希土類元素は化学的性質が相互に類似し、自然界では同じ挙動を示す元素群であるが、相対的な存在度パター

ンを指標として含有濃度や溶出挙動を解析することによって、石炭焼却飛灰のように自然起源の希土類元素と、産業廃棄物焼却飛灰のように人為起源の希土類元素を見分けることができる。このような結果は、今後産業廃棄物及びその焼却灰中の希土類元素が、人為起源物質の環境影響を調べるトレーサーとして利用できることを示唆するものである。

文 献

- 1) 塩川二郎, 足立吟也共訳: “希土類元素の化学”, (1991), (化学同人); N. E. Topp: “*Chemistry of the Rare-Earth Elements*”, (1965), (Elsevier, Amsterdam).
- 2) 鈴木康雄: “希土類の話”, (1998), (裳華房).
- 3) 足立吟也: “希土類物語”, (1991), (産業図書).
- 4) 藤森英治, 市川賢治, 高田英之, 浅井勝一, 千葉光一, 原口紘矢: 環境科学会誌, **11**, 363 (1998).
- 5) 藤森英治, 市川賢治, 石原泰智, 浅井勝一, 千葉光一, 原口紘矢: 環境科学会誌, **13**, 369 (2000).
- 6) 原口紘矢, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之共訳: “微量元素分析の実際”, (1995), (丸善); C. Vandecasteele, C. B. Block: “*Modern Methods for Trace Element Determination*”, (1993), (J. Wiley & Sons, Chichester).
- 7) E. Fujimori, H. Sawatari, K. Chiba, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **12**, 465 (1996).
- 8) R. R. Greenberg, E. A. Mackey, D. A. Becker: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **193**, 7 (1995).
- 9) I. Roelandts, E. S. Gladney: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360**, 327 (1998).
- 10) A. Masuda: *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, **10**, 173 (1962).
- 11) C. D. Coryell, J. W. Chase, J. W. Winchester: *J. Geophys. Res.*, **68**, 559 (1963).
- 12) S. M. McLennan: “*Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*”, Edited by B. R. Lipin, G. A. McKay, pp 169-200 (1989), (The Mineralogy Society of America, Washington, D.C.).
- 13) 桜井 弘: “元素 111 の新知識”, (2000), (講談社).
- 14) M. E. Kitto, D. L. Anderson, G. E. Gordon, I. Olmez: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1368 (1992).
- 15) A. Masuda: *Geochem. J.*, **9**, 183 (1975).
- 16) K. Toyoda, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 933 (1987).
- 17) 赤木 右, 付 鳳富: ぶんせき (*Bunseki*), **2000**, 453.
- 18) I. Olmez, E. R. Sholkovitz, D. Hermann, R. P. Eganhouse: *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 310 (1991).
- 19) M. Bau, P. Dulski: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **143**, 245 (1996).
- 20) M. García Gutiérrez, J. Guimerà, A. Yllera de Llano, A. Hernández Benitez, J. Humm, M. Saltink: *J. Contam. Hydrol.*, **26**, 179 (1997).
- 21) Y. Nozaki, D. Lerche, D. S. Alibo, M. Tsutsumi: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 3975 (2000).

要 旨

産業廃棄物焼却飛灰（フライアッシュ）試料中の希土類元素の定量を行った。試料はメタホウ酸リチウムを融剤として用いるアルカリ融解法により溶液化し、誘導結合プラズマ質量分析法により、希土類元素の測定を行った。また、石炭焼却飛灰標準物質の分析も同時に行い、分析法の評価及び測定値の比較を行った。本分析法により、産業廃棄物焼却飛灰中で $\mu\text{g g}^{-1}$ からサブ $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルで存在する全希土類元素について、精度良く定量することができた。産業廃棄物焼却飛灰中の希土類元素の濃度は、石炭焼却飛灰中と比較して一けたから二けた低いものであった。また、試料中の希土類元素の存在度について、地殻中濃度を基準とする希土類元素存在度パターン（希土パターン）を用いて比較すると、石炭焼却飛灰では地殻と類似した希土パターンが得られたのに対し、産業廃棄物焼却飛灰では軽希土類元素, Eu, Tb に明らかな正の異常が見られる特徴的な希土パターンが得られた。更に、焼却飛灰中希土類元素の溶出挙動について、1 M 硝酸溶液を用いて検討したところ、希土パターンで正の異常が見られた元素の溶出挙動が異なることが分かった。これらの結果は、工業活動に伴う希土類元素の人為的な利用を反映するものと思われる。