

# 15 ダイオキシン類特論

(平成 20 年度)

試験時間 12:45～14:00

退出可能時間 13:10～13:50

## 答案用紙記入上の注意事項

この試験はコンピューターで採点しますので、答案用紙に記入する際には、記入方法を間違えないように特に注意してください。以下に答案用紙記入上の注意事項を記しますから、よく読んでください。

- (1) 答案用紙には氏名、受験番号を記入することになりますが、受験番号はそのままコンピューターで読み取りますので、受験番号の各桁の下の欄に示す該当数字をマークしてください。

### (2) 記入例

受験番号 0830102479

氏 名 日本太郎

このような場合には、次のように記入してください。

|                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 氏 名            |                | 日 本 太 郎        |                |                |                |                |                |                |                |
| 受 験 番 号        |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 0              | 8              | 3              | 0              | 1              | 0              | 2              | 4              | 7              | 9              |
| (1)            | (1)            | (1)            | (1)            | <del>(1)</del> | (1)            | (1)            | (1)            | (1)            | (1)            |
| (2)            | (2)            | (2)            | (2)            | (2)            | (2)            | <del>(2)</del> | (2)            | (2)            | (2)            |
| (3)            | (3)            | <del>(3)</del> | (3)            | (3)            | (3)            | (3)            | (3)            | (3)            | (3)            |
| (4)            | (4)            | (4)            | (4)            | (4)            | (4)            | (4)            | <del>(4)</del> | (4)            | (4)            |
| (5)            | (5)            | (5)            | (5)            | (5)            | (5)            | (5)            | (5)            | (5)            | (5)            |
| (6)            | (6)            | (6)            | (6)            | (6)            | (6)            | (6)            | (6)            | (6)            | (6)            |
| (7)            | (7)            | (7)            | (7)            | (7)            | (7)            | (7)            | (7)            | <del>(7)</del> | (7)            |
| (8)            | <del>(8)</del> | (8)            | (8)            | (8)            | (8)            | (8)            | (8)            | (8)            | (8)            |
| (9)            | (9)            | (9)            | (9)            | (9)            | (9)            | (9)            | (9)            | (9)            | <del>(9)</del> |
| <del>(0)</del> | (0)            | (0)            | <del>(0)</del> | (0)            | <del>(0)</del> | (0)            | (0)            | (0)            | (0)            |

(3) 試験は、多肢選択方式の五者択一式で、**解答は、1問につき1個だけ選んでください**。したがって、1問につき2個以上選択した場合には、その問いについては零点になります。

(4) 答案の採点は、コンピューターを利用して行いますから、解答の作成に当たっては、次の点に注意してください。

① 解答は、次の例にならって、答案用紙の所定の欄に記入してください。

(記入例)

問 次のうち、日本の首都はどれか。

(1) 京 都    (2) 名古屋    (3) 大 阪    (4) 東 京    (5) 福 岡

答案用紙には、下記のように正解と思う欄の枠内を **HB 又は B の鉛筆でマーク**してください。

〔 1 〕    〔 2 〕    〔 3 〕    ~~〔 4 〕~~    〔 5 〕

② マークする場合、〔 〕の枠いっぱいにはみ出さないように ~~〔 4 〕~~ のようにしてください。

③ 記入を訂正する場合には「良質の消しゴム」でよく消してください。

④ 答案用紙は、折り曲げたり汚したりしないでください。

以上の記入方法の指示に従わない場合には採点されませんので、特に注意してください。

この試験では、物質名などについて**略語**を一部使用しています。  
**略語表は裏表紙の裏面**にあります。

問1 燃焼に関する記述中、(ア)と(イ)の  の中に挿入すべき語句の組合せとして、正しいものはどれか。

火炎は、大きく分けて  (ア) 火炎と  (イ) 火炎に分類される。  (ア)

火炎では、あらかじめ燃料と空気が燃焼可能な比率で混合されている。  (イ)

火炎では、燃料と空気は別々に供給される。現実の燃焼はほとんどが  (イ)

火炎であり、実用的な燃焼では純粋な  (ア) 火炎は非常に少ない。

(ア) (イ)

- |         |     |
|---------|-----|
| (1) 拡散  | 予混合 |
| (2) 予混合 | 拡散  |
| (3) 層流  | 乱流  |
| (4) 乱流  | 層流  |
| (5) 均一  | 不均一 |

問2 流動層燃焼に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 高温の砂層に空気を下から吹き込み、粒子が流体のように流動する状態にする。
- (2) 砂層の熱容量が大きいため、いったん加熱すると容易に温度が低下しない。
- (3) 砂層内の温度は不均一であり、下部で高く、上部で低い傾向がある。
- (4) 燃料の揮発分は、砂層上方に設けられたフリーボードで気相燃焼する。
- (5) 熱分解残<sup>ざんさ</sup>渣は砂層中に長時間とどまり、ほぼ完全に燃え切る。

問3 バグフィルターのろ布に関する記述として、正しいものはどれか。

- (1) 撚糸<sup>ねんし</sup>として使われるステープル糸は、表面が滑らかで、付着ダストの剥離性<sup>はくり</sup>がよい。
- (2) ポリエステル系繊維のろ布は、250℃までの高温ガスに用いられる。
- (3) 四ふつ化エチレン樹脂系のろ布は、耐酸性に劣る。
- (4) 表面の平滑加工は、捕集性能の向上のために用いられる。
- (5) ろ布自体の空隙率<sup>くうげき</sup>は、織布では30～40％、不織布では70～80％である。

問4 集じんに関する記述中、(ア)～(オ)の  の中に挿入すべき語句の組合せとして、正しいものはどれか。

スクラバーでは、ダストは主に慣性力、拡散、重力などの機構により液滴や液膜に捕集される。慣性力と重力は粒子径が  (ア) 粒子で有力となるが、慣性力は流速が  (イ) ほど、重力は流速が  (ウ) ほど有力となる。これに対し、拡散は粒子径が  (エ) ほど、流速が  (オ) ほど有力になる機構である。

- |     | (ア) | (イ) | (ウ) | (エ) | (オ) |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| (1) | 大きい | 小さい | 大きい | 大きい | 小さい |
| (2) | 大きい | 大きい | 小さい | 大きい | 大きい |
| (3) | 小さい | 小さい | 大きい | 小さい | 大きい |
| (4) | 大きい | 大きい | 小さい | 小さい | 小さい |
| (5) | 小さい | 大きい | 小さい | 大きい | 小さい |

問5 排ガス中のダイオキシン類の触媒処理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 触媒は、触媒作用を持つ活性成分と、それを保持する担体から成る。
- (2) 触媒反応器は、集じん装置の後段に配置される。
- (3) 酸化バナジウム系触媒を用いれば、 $\text{NO}_x$ との同時除去が可能である。
- (4) 貴金属系触媒では、低温度域で毒性の高い低塩素化物が増加するとの報告がある。
- (5) 触媒で分解できるのは、主に粒子に吸着したダイオキシン類である。

問6 吸着に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ヘンリー形等温式は、吸着成分の吸着量と流体相中濃度の関係を直線式で表す。
- (2) 充<sup>じゅうてん</sup>填層出口での吸着成分の濃度変化曲線を破過曲線という。
- (3) 一般に、活性炭の方が活性コークスと比較して平衡吸着量は少ない。
- (4) ガス温度が高いほど、吸着量は少ない。
- (5) 空間速度を大きくするほど、破過時間は短くなる。

問7 ダイオキシン類の生成抑制に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 排ガス流路内にダストが堆積<sup>たいせき</sup>しないようにする。
- (2) 排ガス処理装置におけるガス温度を 250 °C 以下に管理する。
- (3) デノボ合成の温度域を短時間に通過させるため、排ガスを急速冷却する。
- (4) プロセス内の塩素をできるだけ排除する。
- (5) 燃焼変動をできるだけ抑制する。

問8 鉄鉱石焼結工程の銅成分に関する記述として、正しいものはどれか。

- (1) 0.4～0.7%の銅を含有する鉄鉱石を使用する場合がある。
- (2) 配合原料中へ塩化銅や酸化銅を添加しても、焼結過程のダイオキシン類発生量は変化しない。
- (3) 配合原料中に存在する銅成分の一部は、焼成中に揮発して排ガスに移行する。
- (4) 集じんダストの主成分は鉄と銅であり、塩素や炭素成分はほとんど含まれていない。
- (5) 焼結層内の塩素成分は、大部分が塩化銅の形態で存在すると考えられている。

問9 製鋼用電気炉に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 主要な原料は、鉄スクラップである。
- (2) 全使用エネルギー中の電気の割合は、50%程度となる場合がある。
- (3) 排ガス中のCO対策として、触媒塔を設置する。
- (4) 溶解途中で、電気炉のふたを開けて原料を投入する。
- (5) 排ガスの集じん装置は、バグフィルターが一般的である。

問10 アルミニウム合金製造用溶解炉、乾燥炉、焙<sup>ばいしょう</sup>焼炉によるアルミニウム合金製造に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 市中から回収されたスクラップは、多品種、少量品であり、異物混入が多い。
- (2) 切り粉に付着した切削油は、遠心分離器などで除去した後、さらに乾燥炉で300～500℃に加熱して除去する。
- (3) 焙焼炉では、使用済み飲料缶の塗料中の揮発分を除去するために500℃以上に加熱する。
- (4) 前炉付き溶解炉では、1280～1350℃の溶湯中へスクラップを投入する。
- (5) ドロスの分離や水素、アルカリ、アルカリ土類など不純物成分の除去を促進するため、塩化物やふっ化物を含むフラックスや塩素ガスを使用する。

問11 排水の処理技術に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 凝集沈殿処理では、粒子径が  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  の粒子を対象とする。
- (2) 清澄ろ過では、ろ過抵抗が大きくなると、ろ層下部から圧力水を上向きに流してろ層を洗浄する。
- (3) 単一ろ材を用いた急速ろ過では、ろ材の粒子径とろ層高さを大きくして、ろ過速度を向上させる。
- (4) 限外ろ過では、精密ろ過より小さな粒子径のものまで除去できる。
- (5) 逆浸透膜では、分子量が数千までの低分子物質も除去できる。

問12 生物的手法による排水処理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ダイオキシン類は、有機物を多く含む活性汚泥に吸着しやすい。
- (2) 活性汚泥による排水処理では、BOD 汚泥負荷と SVI という指標を用いる。
- (3) BOD 汚泥負荷は、MLSS  $1 \text{ kg}$  当たり、1日に流入する BOD の  $\text{kg}$  数である。
- (4) SVI は、曝気槽内汚泥混合液を  $1 \text{ L}$  のメスシリンダーに入れ、60 分間静置して活性汚泥を沈降させた場合に  $1 \text{ g}$  の活性汚泥が占める容積 ( $\text{mL}$ ) である。
- (5) BOD 汚泥負荷が  $0.2 \sim 0.4 \text{ kg-BOD} \cdot \text{kg}^{-1} \text{-MLSS} \cdot \text{d}^{-1}$  のときに、良好な SVI が得られる。

問13 排水の処理技術に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ダイオキシシン類の処理では、凝集沈殿や活性汚泥処理等と活性炭吸着を併用するのが望ましい。
- (2) OH ラジカルの酸化還元電位は、過酸化水素よりも低い。
- (3) ダイオキシシン類は、酸化マンガン(II)触媒を用いたオゾン酸化法で処理できる。
- (4)  $O_3/H_2O_2$  併用処理法では、被処理水を中性付近に調整しておく。
- (5) 超臨界水酸化法は、水中のダイオキシシン類の分解に適用できる。

問14 硫酸塩(又は亜硫酸)パルプ製造用塩素(又は塩素化合物)漂白工程に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) クラフトパルプ製造法では、蒸解釜<sup>がま</sup>に NaOH と  $Na_2S$  を入れ、チップを処理する。
- (2) リグニンの基本単位構造には、酸素原子が含まれている。
- (3) 塩素漂白において発生するダイオキシシン類の異性体パターンでは、2,3,7,8-TeCDF, 1,2,7,8-TeCDD, 2,3,7,8-TeCDD が優勢である。
- (4) 二酸化塩素による漂白では、有機塩素化合物がほとんど発生しない。
- (5) ECF(無塩素)漂白では、酸素系漂白剤として酸素、過酸化水素、オゾンなどを用いる。

問15 アルミニウム又はその合金製造用焙<sup>ばいしょう</sup>焼炉，溶解炉又は乾燥炉からの発生ガス処理施設に関する記述として，誤っているものはどれか。

- (1) アルミニウム合金製造時に使用される循環液は，密閉系又は半密閉系で，周辺に放散されることはない。
- (2) 溶湯処理廃ガスのみを処理した液では，コプラナー PCB の TEQ 比率は，一般に 20 %程度である。
- (3) 循環液には，水酸化マグネシウムの水溶液が使われることがある。
- (4) 循環液廃液中のダイオキシン類は，通常は凝集沈殿処理で除去される。
- (5) 循環液廃液処理では，紫外線や触媒の利用は効果的ではない。

問16 アルミナ繊維の製造工程に関する記述中，下線を付した箇所のうち，誤っているものはどれか。

アルミニウム粉に水と塩酸を作用させ酸化アルミニウムとし，これにシリカ<sup>(2)</sup>ゾ<sup>(1)</sup>ル，増粘剤<sup>(3)</sup>を混和し，減圧濃縮<sup>(4)</sup>する。この液を熱風中に噴射し製綿する。この原綿を連続的にすき出し，ローラーコンベヤー式の焼成炉で，約 1000 °Cの熱風<sup>(5)</sup>を送り焼成する。この焼成炉等からの廃ガス洗浄排水中にダイオキシン類が含まれる。

問17 検出下限及び定量下限に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 検出下限とは、存在の有無が確認できる最小量である。
- (2) 定量下限とは、十分な精度でその存在量を求めることができる最小量である。
- (3) 装置の検出下限及び定量下限は、使用する測定装置の感度及び精度によって決まる。
- (4) 測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理方法を含めた測定操作全体の感度によって決まる。
- (5) 試料における検出下限及び定量下限は、実際の試料において検出及び定量できる最小濃度である。

問18 JIS K 0311 に規定されている排ガス中のダイオキシン類の試料採取条件に関する記述として、正しいものはどれか。

- (1) 試料ガス採取装置は、採取管部、捕集部、流量測定部、吸引ポンプの順で構成する。
- (2) 測定点の排ガス流速に対して、相対誤差  $-10 \sim +5 \%$  の範囲で、等速吸引による試料ガスの採取が可能である。
- (3) ダイオキシン類について  $99 \%$  以上の捕集率がある。
- (4) ダイオキシン類の二次生成、分解などが起こり得る可能性がない。
- (5) フィルター捕集部は、 $150^{\circ}\text{C}$  以下に保つ。

問19 排ガス中のダイオキシン類の測定方法に関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

JIS K 0311 の附属書 1 に示した装置以外の装置であっても、少なくとも組成の異なる 3 種類の排ガスについて、装置に漏れがないことなどが確認されれば、確認に用いた排ガスの組成の範囲内でその方法を用いてもよい。

確認に用いた排ガスの組成とは、温度、水分、流量、酸素濃度、ダスト濃度及びダイオキシン類濃度であり、これらのどれか一つでも 30 %以上異なっていれば、組成が異なっていると考える。

問20 排水中のダイオキシン類測定のための試料採取に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 試料中に残留塩素が存在する場合は、チオ硫酸ナトリウム五水和物を添加してよく混合する。
- (2) 採水器には、ステンレス鋼製用具を使用してもよい。
- (3) 大容量捕集装置のフィルターは、ガラス繊維製で孔径 2  $\mu\text{m}$  のものとする。
- (4) 大容量捕集装置の吸着剤には、ポリウレタンフォームを用いてもよい。
- (5) 1 日の水質変動が大きい場合は、時間を変えて複数回採取することを考慮する。

問21 排水中のダイオキシン類の測定に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 試料は、遮光して運搬し、直ちに分析できない場合は 0 ～ 10 °C の暗所に保存する。
- (2) クリーンアップスパイクの添加量は、コプラナー PCB では通常 0.1 ～ 2 ng である。
- (3) クリーンアップスパイクでは、コプラナー PCB のノンオルト体については、全種類添加する。
- (4) 抽出用固相には、回収率が 90 % 以上のものを使用する。
- (5) 液-液抽出法では、溶液 1 L に対してジクロロメタン 100 mL の割合で添加して抽出し、この操作を 2 回行う。

問22 ダイオキシン類の前処理の精製操作と主な効果の組合せとして、誤っているものはどれか。

| (精製操作)                          | (主な効果の一例)                          |
|---------------------------------|------------------------------------|
| (1) 硫酸処理-シリカゲルカラム<br>クロマトグラフ操作  | 大部分のマトリックスの除去                      |
| (2) 多層シリカゲルカラム<br>クロマトグラフ操作     | 強極性物質の除去                           |
| (3) アルミナカラム<br>クロマトグラフ操作        | 低極性物質の除去                           |
| (4) 活性炭カラム<br>クロマトグラフ操作         | PCDDs, PCDFs 及び<br>コプラナー PCB の分離精製 |
| (5) ジメチルスルホキシド (DMSO)<br>分配処理操作 | 含硫黄化合物の除去                          |

問23 GC/MS の測定条件に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) MS 部の分解能は 10000 以上とする。
- (2) 検出方法は、質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による SIM 法を用いる。
- (3) 試料及び内標準物質の塩素化物ごとに、二つ以上の選択イオンの質量/電荷 ( $m/z$ ) とロックマス用の選択イオンの質量/電荷 ( $m/z$ ) を設定する。
- (4) 測定時のデータサンプリング周期は、そのピークを構成する測定点が 5 点以上となるように設定する。
- (5) グルーピング測定の場合は、グループごとに適切な内標準物質ピークが出現するようにする。

問24 ダイオキシン類の GC/MS 分析に関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

試料の測定では、検量線作成用標準液の 1 つ以上 <sup>(1)</sup> を選び、 $RRF_{cs}$  及び  $RRF_{rs}$  を求める。これらの相対感度が、検量線作成時の  $RRF_{cs}$  及び  $RRF_{rs}$  に対して、 $RRF_{cs}$  については  $\pm 10 \%$  以内 <sup>(2)</sup>、 $RRF_{rs}$  については  $\pm 30 \%$  以内 <sup>(3)</sup> であれば、検量線作成時の相対感度を用いて測定を行う。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が 1 日に  $\pm 5 \%$  以上 <sup>(4)</sup>、内標準物質との相対保持比が  $\pm 2 \%$  以上 <sup>(5)</sup> 変動しないことを確認する。

問25 排ガス試料の抽出前に 2,3,7,8-TeCDD 内標準物質を 1000 pg 添加して抽出後、抽出液全量 100 mL のうち 30 mL を分取し、前処理操作後、最終検液量 50  $\mu$ L, GC/MS 注入量 2  $\mu$ L で分析したところ、2,3,7,8-TeCDD ピーク面積は 10000, クリーンアップスパイクのピーク面積は 250000 であった。この時の抽出液全量中の 2,3,7,8-TeCDD の量 (pg) はいくらか。

ただし、 $RRF_{cs}$  は 1.000 として算出するものとする。

- (1) 10              (2) 20              (3) 30              (4) 40              (5) 50

## 略 語 表

| 略 語           | 用 語                                |
|---------------|------------------------------------|
| 1,2,7,8-TeCDD | 1,2,7,8-テトラクロロ (四塩化) ジベンゾ-パラ-ジオキシン |
| 2,3,7,8-TeCDD | 2,3,7,8-テトラクロロ (四塩化) ジベンゾ-パラ-ジオキシン |
| 2,3,7,8-TeCDF | 2,3,7,8-テトラクロロ (四塩化) ジベンゾフラン       |
| BOD           | 生物化学的酸素消費量 (又は要求量)                 |
| GC/MS         | ガスクロマトグラフ質量分析                      |
| MLSS          | 活性汚泥濃度                             |
| MS            | 質量分析 (法)                           |
| PCDDs         | ポリクロロ (ポリ塩化) ジベンゾ-パラ-ジオキシン         |
| PCDFs         | ポリクロロ (ポリ塩化) ジベンゾフラン               |
| $RRF_{cs}$    | 測定対象物質のクリーンアップスパイクに対する相対感度         |
| $RRF_{rs}$    | クリーンアップスパイクのシリンジスパイクに対する相対感度       |
| SIM 法         | 選択イオン検出法                           |
| SVI           | 汚泥容積指標                             |
| TEQ           | 毒性等量, 等価換算毒性量                      |
| コプラナー PCB     | コプラナーポリクロロ (ポリ塩化) ビフェニル            |

