

15 ダイオキシン類特論

(平成 26 年度)

試験時間 13:00～14:15(途中退出不可)

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 1400102479

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									
1	4	0	0	1	0	2	4	7	9
<input type="checkbox"/>	(1)	(1)	(1)	<input type="checkbox"/>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	<input type="checkbox"/>	(2)	(2)	(2)
(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
(4)	<input type="checkbox"/>	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	<input type="checkbox"/>	(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)	<input type="checkbox"/>	(7)
(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	<input type="checkbox"/>
(0)	(0)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(0)	<input type="checkbox"/>	(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、はみ出さないように〔〕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 燃焼炉内の固体燃料の燃焼過程に関する記述中、(ア)～(ウ)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。

燃料が供給される部分では、熱分解とその近傍での (ア) 燃焼が存在し、これを一次燃焼と呼ぶことがある。熱分解による (イ) の放出と空気の混合、(ア) 燃焼が短時間で行われるため、(イ) と酸素の混合が十分でなかったり、温度が (ウ) 場合には、燃焼が不十分ですが生成することがある。

- | | (ア) | (イ) | (ウ) |
|-----|-----|-----|------|
| (1) | 気相 | 揮発分 | 低すぎる |
| (2) | 固相 | 揮発分 | 高すぎる |
| (3) | 気相 | 揮発分 | 高すぎる |
| (4) | 気相 | 水蒸気 | 高すぎる |
| (5) | 固相 | 水蒸気 | 低すぎる |

問2 ストーカー燃焼装置に関する記述として、正しいものはどれか。

- (1) 400 °C 程度の比較的低温で安定した燃焼が可能である。
- (2) 燃料を微粒子状にして吹き込み、燃焼させる。
- (3) 装置の回転により、大きなごみは破碎されながら燃焼する。
- (4) 燃料の分解残渣は、高温の砂層中にとどまり、燃焼を続ける。
- (5) 格子や穴あき板の上に固体燃料を供給し、燃焼させる。

問3 ダイオキシン類排出を抑制するための燃焼技術に関する記述のうち、誤っているものはどれか。

- (1) 高温領域における排ガスの滞留時間を長くする。
- (2) 燃料組成の変動を小さくする。
- (3) 二次燃焼領域への酸素供給を抑制し、熱分解を促進させる。
- (4) 炉内の温度を均一にする。
- (5) 燃料を事前に乾燥する。

問4 バグフィルターに関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 可燃性ガスを処理するときは、起動前に炉まわりダクト等を不燃性ガスで満たす。
- (2) 見掛けろ過速度は大きいほど、より確実なダスト分離が可能である。
- (3) ろ布の目開きは10 μm 前後が多い。
- (4) 通常、平均粒子径1 μm 程度のダスト分離も可能である。
- (5) ろ布表面に一次付着層が形成されると、適正なる過速度であれば、ほぼ100%の効率でダストを分離できる。

問5 乾式電気集じん装置に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 廃棄物焼却では排ガス中の水分量が多く、ダストの見掛け電気抵抗率が低くなりすぎる場合がある。
- (2) 不完全燃焼時に発生するすすは見掛け電気抵抗率が極めて低く、顕著な異常再飛散を起こす。
- (3) ダストの見掛け電気抵抗率が極めて高い場合には、逆電離による性能低下が問題となる。
- (4) 構造が簡単で可動部が少なく、保守、点検が容易である。
- (5) 粒子径0.1～1 μm のサブミクロン粒子に対する集じん率は非常に高い。

問6 排ガス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) 酸化バナジウム系触媒を用いると、ダイオキシン類とNO_xを同時に除去できる。
- (2) 空間速度(SV 値)が大きくなるほど、触媒と排ガスの接触時間は短くなり、分解率は低下する。
- (3) 触媒劣化は、触媒細孔の閉塞や重金属類の付着などによって起こる。
- (4) 触媒反応器は、集じん装置の前段に配置される。
- (5) 触媒フィルターを用いると、処理設備全体をコンパクトにすることができる。

問7 活性炭による吸着処理に関する記述中、(ア)~(エ)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。

活性炭は、0.8～2 nm の (ア) が発達しているものが多く、活性コークスより比表面積が (イ) 。ダイオキシン類は、活性炭に (ウ) すると考えられ、熱力学的には (エ) である。

- | | (ア) | (イ) | (ウ) | (エ) |
|-----|------|-----|------|------|
| (1) | ミクロ孔 | 大きい | 化学吸着 | 吸熱過程 |
| (2) | ミクロ孔 | 大きい | 物理吸着 | 発熱過程 |
| (3) | ミクロ孔 | 小さい | 物理吸着 | 吸熱過程 |
| (4) | メソ孔 | 大きい | 化学吸着 | 発熱過程 |
| (5) | メソ孔 | 小さい | 物理吸着 | 吸熱過程 |

問8 鉄鉱石焼結炉のウインドボックスを通過する排ガスに関する記述のうち、誤っているものはどれか。

- (1) 排ガス温度は、焼成完了が近づくに従って上昇し、ピークを示す。
- (2) 焼成前半における O₂ 濃度は、1～2%程度で安定している。
- (3) CO₂ 濃度は、焼成完了が近づくに従って低下する。
- (4) ダイオキシン類濃度は、焼成後半でピークを示す。
- (5) NO_x 濃度は、焼成後半よりも前半のほうが高い。

問9 鉄鉱石焼結炉に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 焼結炉排ガス中の PCDFs 濃度は、PCDDs に比べて高い。
- (2) 尿素水溶液を配合原料に添加すると、ダイオキシン類生成の抑制効果が認められている。
- (3) Deacon 反応により塩化水素が発生する。
- (4) 焼結鉱自体には、ダイオキシン類はほとんど残留しない。
- (5) 配合原料に含まれる銅化合物が、デノボ合成触媒の一つとなっている。

問10 各プロセスとその主要塩素源の組合せとして、誤っているものはどれか。

(プロセス)	(主要塩素源)
(1) 製鋼用電気炉	鉄スクラップ中の塩化ビニル
(2) 亜鉛回収用ばい焼炉	製鋼用電気炉ダスト中の塩化物
(3) アルミニウム合金製造用溶解炉	空き缶中の残留食塩
(4) 鉄鉱石焼結炉	排ガス集じんダスト等リサイクル原料
(5) 硫酸塩パルプ製造用漂白工程	塩素系漂白剤

問11 製鋼用電気炉の操業に関する記述として、正しいものはどれか。

- (1) 原料スクラップは、炉の上部より連続的に装入される。
- (2) 排ガス中の CO 濃度は、500 ppm 以下で安定している。
- (3) バグフィルター入口における排ガス温度が高いと、処理後の排ガス中ダイオキシン類濃度が低い傾向がある。
- (4) 排ガス中の PCDFs 濃度は、PCDDs よりも高い。
- (5) 集じんダストの粒度分布は、0.1～10 mm 程度である。

問12 アルミニウム合金製造プロセスに用いる精製剤に関する記述中、(ア)～(ウ)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。

ドロスの分離及び水素、非金属介在物、 (ア) の除去を促進するため、粉体状のフラックスや (イ) を使用する。フラックスは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アルミニウムなどの (ウ) ，ふっ化物を含有しているものが多い。

	(ア)	(イ)	(ウ)
(1)	アルカリやアルカリ土類金属	塩素ガス	塩化物
(2)	遷移金属や貴金属類	塩素ガス	酸化物
(3)	酸化物や硫化物	塩素ガス	塩化物
(4)	遷移金属や貴金属類	窒素ガス	酸化物
(5)	アルカリやアルカリ土類金属	窒素ガス	酸化物

問13 次の排水処理法のうち、溶存態ダイオキシン類の除去に適さないものはどれか。

- (1) 清澄ろ過法
- (2) 逆浸透膜を用いた膜ろ過法
- (3) 活性炭を用いた吸着処理法
- (4) UV/O₃(オゾン)併用処理法
- (5) 光触媒酸化法

問14 クロロベンゼン類製造プロセスに関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

反応温度 65～70℃⁽¹⁾ の条件で、ベンゼンを塩素で塩素化する。生成した粗クロロベンゼンを水洗し、アルカリを加えて残留する塩酸⁽²⁾を中和した後、再度水洗する。水洗後の粗クロロベンゼンを蒸留塔⁽³⁾に送り、未反応のベンゼンを回収するとともにモノクロロベンゼンを分離する。次いで、パラジクロロベンゼンを晶析⁽⁴⁾させ、母液より分離し、粗パラジクロロベンゼンを蒸留精製する。残った母液から、オルトジクロロベンゼンを沈殿⁽⁵⁾させる。

問15 カーバイド法によるアセチレン製造に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 炭酸カルシウムと炭素を反応させ、カルシウムカーバイドを生成させる。
- (2) 乾式製造法では、カーバイドに小過剰の水を注加してアセチレンを発生させる。
- (3) 湿式製造法では、大量の水中にカーバイドを添加し、アセチレンを発生させる。
- (4) 炭酸水や塩化鉄(II)を用いてアセチレンガス中の不純物を洗浄除去する。
- (5) 工程廃水から主に四塩素化、五塩素化のジベンゾフラン類が検出されている。

問16 アルミナ繊維の製造に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) アルミニウム粉に水と塩素ガスを作用させ、オキシ塩化アルミニウムとする。
- (2) オキシ塩化アルミニウムにシリカゾル、増粘剤を加え減圧濃縮し、この液を熱風中に噴射し製綿する。
- (3) 原綿を連続的にすき出し、焼成炉で約 1000 °C の熱風を送り焼成する。
- (4) 焼成した繊維を、さらに電気炉で 1300 °C に加熱処理して製品とする。
- (5) 焼成炉廃ガス洗浄排水中にダイオキシン類が含まれる。

問17 ダイオキシン類測定分析の操作過程に関する一般的な記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 試料採取では、事前調査による採取計画、採取装置及び容器・用具等の洗浄及び準備、現場での採取準備及び採取、採取試料の運搬・保管が行われる。
- (2) 試料の前処理では、ダイオキシン類の抽出及び分離精製が行われる。
- (3) GC/MS による分析では、キャピラリーガスクロマトグラフにより異性体成分と妨害成分が分離される。
- (4) 分解能 8000 以上の質量分析計を用いて同定、定量が行われる。
- (5) 各操作過程すべてにおいて、厳密な精度管理が要求される。

問18 ダイオキシン類の測定分析における内標準物質に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ^{13}C 又は ^{37}Cl で標識された内標準物質を使用する。
- (2) クリーンアップスパイク内標準物質は、抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、ダイオキシン類を定量するための基準とするために使用される。
- (3) シリンジスパイク内標準物質は、GC/MS への試料液の注入を確認するために使用される。
- (4) クリーンアップスパイク内標準物質の回収率は、60～130%の範囲内でなければならない。
- (5) 測定用試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が、標準液におけるシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の70%以上であることを確認する。

問19 JIS K 0311 における排ガス試料採取装置に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ダイオキシン類について十分な捕集率を持つ採取装置が使用される。
- (2) 測定点の排ガス流速に対して相対誤差 $-5 \sim +10 \%$ の範囲内で、等速吸引による試料ガスの採取が可能である。
- (3) JIS I 形は、フィルターによるろ過捕集、吸収瓶による液体捕集及び吸着カラムによる吸着捕集を行う装置である。
- (4) JIS II 形は、排ガスをフィルターによりろ過捕集した後、シリカゲル系の吸着剤を特殊加工して成形した円筒フィルター状の吸着剤によって捕集する装置である。
- (5) JIS III 形は、排ガスを冷却プローブで冷却して液体捕集し、その後、吸着捕集とフィルターによるろ過捕集を行う装置である。

問20 抽出液量 50 mL のうち 20 mL を分取し、最終検液量 20 μ L, GC/MS 注入量 2 μ L, TeCDD の測定方法の検出下限が 0.04 pg の場合、試料における検出下限を 0.08 pg/L にするために必要な試料採水量(L)はおおよそいくらか。

- (1) 1.0 (2) 2.0 (3) 3.0 (4) 6.0 (5) 12.5

問21 JIS I 形で採取した排ガス試料の前処理方法の記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 内標準物質(クリーンアップスパイク)を添加した後、ろ紙、樹脂、吸収液などの形態ごとに抽出する。
- (2) ろ紙に捕集されたダストは直接、ソックスレー抽出を行う。
- (3) 水溶液の吸収液及びその洗浄液は、分液漏斗に入れ、溶液 1 L に対してジクロロメタンを 100 mL の割合で添加し、液-液振とう抽出を行う。
- (4) 抽出液を合わせた後、必要に応じて分取し、硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行い、その後、アルミナカラムクロマトグラフなどの精製操作を行う。
- (5) 試料中に鉱物油などの油分が多いときなどは、必要に応じてジメチルスルホキシド(DMSO)分配処理操作を精製操作に加えてもよい。

問22 JIS に定められたダイオキシン類の同定と定量に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ(GC)と二重収束形質量分析計(MS)を用いるガスクロマトグラフ質量分析法によって行う。
- (2) 目的とする化合物の検出のために設定されるモニターチャンネルの微妙な変動を補正するために、質量校正用標準物質を常時質量分析計のイオン源に導入するロックマス方式を用いる。
- (3) 選択イオン検出(SIM)法により検出し、クロマトグラムを記録する。
- (4) 得られたクロマトグラムのピーク保持時間と確認用の測定質量/電荷数(m/z)のクロマトグラムの相当するピークとの保持比から、ダイオキシン類であることを確認する。
- (5) 内標準法によって定量する。

問23 JIS に定められたダイオキシン類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。
- (2) 一つのピークに対して十分な測定点を確保するため、そのピークを構成する測定点が7点以上となるように選択イオン検出のサンプリング周期を設定する。
- (3) 質量校正用標準物質のモニターチャンネルのクロマトグラムで、測定対象化合物の出現時間においてシグナルに $\pm 20\%$ 以上の変動が認められた場合には、その化合物については定量してはならない。
- (4) 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と、注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、 RRF_{cs} を算出する。
- (5) 各検量線作成用標準液を1濃度水準に対して最低1回GC/MSに注入し、全濃度領域で合計6点以上のデータをとる。

問24 ダイオキシン類の測定結果の表示方法として、誤っているものはどれか。

- (1) 排ガス中のダイオキシン類の濃度は、 ng/m^3 ($20\text{ }^\circ\text{C}$, 101.325 kPa) として表示する。
- (2) 各化合物の濃度は、試料における定量下限以上の値はそのまま記載する。
- (3) 各化合物の濃度は、試料における検出下限以上で定量下限未満のものは、定量下限以上の値と同等の精度が保証できない値であることが分かるような表示方法で記載する。
- (4) 試料における検出下限未満のものは、検出下限未満であったことが分かるように記載する。
- (5) 試料における検出下限及び定量下限を明記する。

問25 ダイオキシン類測定の実験に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) トラベルブランク試験は、試料ガス採取準備時から採取試料の運搬までの汚染の有無を確認するためのものである。
- (2) トラベルブランク試験を行わない場合でも、あらかじめトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。
- (3) トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも2試料以上行い、その結果の平均値を求める。
- (4) 操作ブランク試験は、試薬のロットが変わるときなど一定の周期で定期的に行う。
- (5) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合には、次の測定に先立って、操作ブランク試験を行うことが望ましい。

略 語 表

略 語	用 語
GC/MS	ガスクロマトグラフ質量分析計
PCDDs	ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
PCDFs	ポリクロロジベンゾフラン
RRF_{cs}	測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度
TeCDD	テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン

