

15 ダイオキシン類特論

(平成 22 年度)

試験時間 13:00~14:15

退出可能時間 13:25~14:05

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 1000102479

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	0	0	0	1	0	2	4	7	9
	(1)	(1)	(1)		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)		(2)	(2)	(2)
(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)		(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)		(7)
(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	
(0)				(0)		(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 固体燃焼装置に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ロータリーキルンは、軸をわずかに傾斜させて回転する円筒形の炉である。
- (2) ロータリーキルンにおける炉内滞留時間は、通常 30 分～数時間程度に設定される。
- (3) 流動層燃焼装置では、揮発分の大部分がフリーボードで気相燃焼する。
- (4) 可動式ストーカーを持つ燃焼装置では、燃料を供給側から排出側へ移動させながら燃焼させる。
- (5) 噴霧燃焼装置では、あらかじめ固体燃料を液化しなければならない。

問2 ガスの粒子径に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 非球形粒子の大きさは、終末沈降速度が等しい球形粒子の径として定義することが多い。
- (2) ふるい上積算分布は、ある粒子径より大きな粒子の割合を示す。
- (3) 積算分布曲線の 50 % に対応する粒子径をメディアン径という。
- (4) 頻度曲線においてピークに対応する粒子径を中位径という。
- (5) ガスの平均粒子径としては、質量基準平均粒子径が最も多く用いられる。

問3 バグフィルターに関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

全くガスを捕集していないろ布では、微細繊維などに慣性力、拡散、重力などの機構によりガスが捕集される。ろ布表面に形成されたガス層は、空隙率が 80～85 % 程度であり、多くの細孔を持つ堆積層であるので、細孔を通過できないガスは分離され、ほぼ 100 % の集じん率が得られる。ガス層が形成されると見掛けろ過速度が増加するので、堆積したガスを適宜払い落とす。

問4 電気集じんに関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

針や線状の放電電極と平板や円筒形の集じん電極を向かい合わせ、直流高電圧を加えると、放電電極付近が高電界となり気体の局所的な絶縁破壊が起きる。工業用電気集じん装置では、一般に正コロナ放電を利用する。コロナ放電が発生している電極間を、微粒子を含むガスを通過させると、微粒子が荷電され、直流電界により集じん電極方向に力を受けて集じんされる。電極上のダスト層が十分な厚さになったら機械的衝撃を与え、ダストを剥離、落下させる。

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。

ダイオキシン類は、(ア) °C 程度で触媒と接触させることで、効率よく (イ) される。都市ごみ焼却施設では、一般的に触媒反応器は集じん装置の (ウ) に配置される。

	(ア)	(イ)	(ウ)
(1)	180～250	酸化分解	後段
(2)	80～150	接触還元	前段
(3)	120～200	酸化分解	前段
(4)	80～150	化学吸着	後段
(5)	150～200	接触還元	前段

問6 吸着処理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 吸着剤としての活性炭を特徴付けるのは、発達した細孔構造である。
- (2) 活性コークスの比表面積は、活性炭の数分の1である。
- (3) 活性炭、活性コークス以外の吸着剤としては、シリカ・アルミナ系が一般的である。
- (4) 吸着容量は、一般にマイクロ孔の量と分布に支配される。
- (5) 活性炭のメソ孔はマイクロ孔よりも孔径が小さい。

問7 鉄鋼業焼結工程に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 排ガス中のCO₂濃度は、焼成完了が近づくにつれて低下する。
- (2) 排ガス中のSO_x濃度は、焼成完了直前にピークを示す。
- (3) 焼結鉱には、ダイオキシン類がほとんど残留しない。
- (4) 排ガス中のほとんどのダイオキシン類は、配合原料に含まれるダイオキシン類が揮発したものである。
- (5) 一般的に、電気集じん装置内の温度は、100℃を若干上回る程度である。

問8 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) 排ガス顕熱を利用したスクラップの予熱が行われる場合がある。
- (2) 排ガス集じん設備は、バグフィルターが一般的である。
- (3) 排ガスの組成と温度は、操業の進行に伴い大きく変動する。
- (4) 排ガス集じんダストの粒子径は、0.1～10μm程度の範囲に分布する。
- (5) 排ガス中のPCDDsとPCDFsには、ともに塩素数が8の同族体が多い。

問9 アルミニウム合金製造用前炉付き溶解炉に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 重油を燃料とする反射炉が主流である。
- (2) 前炉と加熱(燃焼)室では溶湯が連通している。
- (3) 操業は連続的に行われ、バーナーも基本的に連続運転される。
- (4) 合金の種類に応じて、溶湯温度を700～750℃に制御する。
- (5) 保持炉を組み合わせて用いるのが一般的である。

問10 排水の吸着処理に関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

吸着処理は、主に水中に存在している微量の溶存物質⁽¹⁾を固体吸着剤に吸着させて除去する方法である。吸着剤は一般に多孔性物質⁽²⁾であり、その表面積は大きく、活性炭の1g当たりの表面積は1m²ほどである。吸着剤の平衡吸着量⁽⁴⁾は、物質の吸着量や除去率を決める指標となる。ダイオキシン類は、疎水性⁽⁵⁾が強いために、活性炭吸着処理は有効である。

問11 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) 活性汚泥処理では、排水は必要に応じてpH調整、栄養塩類の添加などを行った後、曝気槽^{ばうき}に送られる。
- (2) 活性汚泥処理における最終沈殿池の滞留時間は、12～24時間である。
- (3) 活性汚泥処理で、汚泥容積指標(SVI：mL/g)が200を超えると汚泥のバルキングが起こるおそれがある。
- (4) 生物膜法の代表例には、散水ろ床、回転円板などがある。
- (5) 嫌気性処理法では、排水中に含まれる有機物をメタンや二酸化炭素に還元分解する。

問12 排水の処理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ヒドロキシルラジカルの酸化還元電位は、次亜塩素酸の酸化還元電位よりも高い。
- (2) O_3/H_2O_2 併用処理法では、 H_2O_2 を過剰に添加すると分解効率が低下する。
- (3) 酸化マンガン(II)触媒を用いたオゾン酸化法では、ダイオキシン類が酸化マンガン(II)と接触し、脱塩素される。
- (4) 水は、 $374^\circ C$ 、 $10.5 MPa$ の臨界点を超えると超臨界水になる。
- (5) 無極性の有機物や無機ガスは、超臨界水中に均一に溶解する。

問13 硫酸塩(又は亜硫酸)パルプ製造用塩素(又は塩素化合物)漂白施設に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 木材には $20 \sim 30\%$ のリグニンが含まれ、木材繊維同士の接着剤の役割を果たしている。
- (2) 木材チップを蒸解後、洗浄工程で分離されたパルプ繊維は、「未さらしクラフトパルプ」と呼ばれる。
- (3) 漂白は、パルプ中に残存している有機不純物を除去するために行われる。
- (4) 使用される漂白剤には大きく分けて塩素系と酸素系がある。
- (5) 二酸化塩素は酸素系漂白剤である。

問14 塩化ビニルモノマー製造に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 二塩化エチレンの製造のための直接塩素化法では、触媒の存在下でエチレンと塩素を $50 \sim 130^\circ C$ で反応させる。
- (2) 二塩化エチレンのクラッキング工程では、塩化ビニルモノマーと塩化水素が生成する。
- (3) クラッキング工程では、 $470 \sim 510^\circ C$ の温度で加熱する。
- (4) 酸化塩素化法では、触媒の存在下でエタン、塩化水素、酸素を $250 \sim 300^\circ C$ で反応させる。
- (5) ダイオキシン類の一部は、粗二塩化エチレン洗浄工程で排水側に移行する。

問15 塩化ニトロシルを用いるカプロラクタム製造に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 硫酸と三酸化二窒素を反応させ、硫酸ニトロシルを製造する。
- (2) 硫酸ニトロシルと塩化水素を反応させ、塩化ニトロシルを製造する。
- (3) 塩化ニトロシル製造工程では、酢酸が副生する。
- (4) オキシム合成工程においては、反応は常圧で行われる。
- (5) オキシム合成工程の中和処理工程排水にダイオキシン類が含まれていた。

問16 クロロベンゼン類製造に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 反応温度 300～350℃の条件で、ベンゼンを塩素で塩素化する。
- (2) 水による洗浄後の粗クロロベンゼンを蒸留して、モノクロロベンゼンを分離する。
- (3) モノクロロベンゼン分離工程に続き、パラジクロロベンゼン及びオルトジクロロベンゼンも分離・精製される。
- (4) クロロベンゼン類製造工程における洗浄排水中にダイオキシン類が含まれていた。
- (5) ダイオキシン類の異性体分布は、特定のジベンゾフランに偏っている。

問17 JIS K 0311(2008)に示されている排ガス試料採取装置(JIS I形)の構成に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 採取管部は、排ガス温度に応じて、ほうけい酸ガラス製又は透明石英ガラス製とする。
- (2) フィルター捕集部には、JIS Z 8808“排ガス中のダスト濃度の測定方法”に規定する2形のダスト捕集器を用いる。
- (3) 液体捕集部には、内容積0.5～1Lの吸収瓶を用いる。
- (4) 吸着捕集部は、液体捕集部(I)と液体捕集部(II)の間に横形に連結する。
- (5) フィルター捕集部から液体捕集部までの連結導管は、できるだけ短くする。

問18 排水のサンプリングに関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 残留塩素が存在する排水では、必要に応じてチオ硫酸ナトリウム五水和物による処理を行う。
- (2) 試料容器には、特に断らない限りガラス製のものを使用する。
- (3) 試料容器の栓には、ゴム製を使用する。
- (4) 採取した試料は、試料容器に空間が残るように入れ、密栓する。
- (5) 試料は遮光して運搬し、直ちに分析できない場合は、0～10℃の暗所に保存する。

問19 抽出液量100mLのうち50mLを分取し、最終検液量10μL、GC/MS注入量2μL、TeCDDsの「測定方法の検出下限」が0.04pgの場合、「試料における検出下限」0.08pg/Lを得るために必要な試料量(L)はおおよそいくらか。

- (1) 3 (2) 5 (3) 9 (4) 10 (5) 15

問20 排ガス試料の前処理操作に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 前処理操作として、抽出及びクリーンアップがある。
- (2) 試料の前処理に用いる試薬器具類は、ダイオキシン類の汚染がないことを確認する。
- (3) 採取した試料は、内標準物質を添加した後、ろ紙、樹脂、吸収液などの形態ごとに抽出する。
- (4) ろ過材は、加熱乾燥後、ソックスレー抽出を行う。
- (5) 吸着剤は、ソックスレー抽出又はこれと同等の抽出方法で抽出する。

問21 クリーンアップスパイク用内標準物質の添加に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 排ガス試料では、各捕集部の試料に添加する。
- (2) 一定量添加するが、試料中のダイオキシン類濃度が定量範囲を超えてしまうことが予想される場合には、添加量を増やしてもよい。
- (3) 排水試料を複数の試料容器に採取した場合は、代表となる試料容器に添加する。
- (4) PCDDs, PCDFs については、少なくとも塩素数ごとに2,3,7,8-位塩素置換体を最低1種類ずつ添加する。
- (5) ノンオルト体のコプラナー PCB については、全種類を添加する。

問22 JIS K 0311(2008)に定められたガスクロマトグラフ質量分析法に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ダイオキシン類の同定と定量には、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。
- (2) GC/MSの分解能は、8000以上が要求される。
- (3) 検出は、ロックマス方式を用いる選択イオン検出(SIM)法による。
- (4) 定量は、内標準法による。
- (5) GC/MSの検出下限は、コプラナー PCB で0.2 pg 以下が要求される。

問23 抽出液全量中のダイオキシン類異性体の量(ng)はおおよそいくらか。

ただし、測定値は以下のとおりとする。

クロマトグラム上の異性体のピーク面積	: 58000
対応するクリーンアップスパイクのピーク面積	: 150000
対応するクリーンアップスパイクの添加量(pg)	: 1000
対応するクリーンアップスパイクとの相対感度	: 1.100

- (1) 0.25 (2) 0.30 (3) 0.35 (4) 0.40 (5) 0.50

問24 JIS K 0311(2008)に定められたダイオキシン類の測定における精度管理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) サンプルングスパイク用内標準物質の回収率が70～130%の範囲内でない場合は、原因を調査し改善後、再度試料ガスを採取する。
- (2) クリーンアップスパイク用内標準物質の回収率が50～120%の範囲内でない場合は、再度、抽出液からクリーンアップをやり直す。
- (3) 装置の検出下限が四塩素化物及び五塩素化物で0.1 pg より大きいときには、器具、機器などを確認してこの値以下になるように調節する。
- (4) 測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件を変更した場合には必ず確認する。
- (5) 試料ガスにおける検出下限は、評価しなければならない濃度の1/20以下でなければならない。

問25 JIS K 0311(2008)に定められたダイオキシン類の測定結果の表示方法に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 実測濃度は、排ガスについては ng/m^3 (0°C, 101.325 kPa)、工業用水、工場排水については pg/L として表示する。
- (2) 特に指定がない場合は、定量下限以上の値はそのままその値を用い、定量下限未満で検出下限以上の値と検出下限未満のものは0として各異性体のTEQを算出する。
- (3) 特に指定がない場合は、実測濃度については、JIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字を2けたとして表示する。
- (4) 特に指定がない場合は、検出下限については、JIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字を2けたとして表示する。
- (5) 特に指定がない場合は、TEQの算出に当たっては、表示された実測濃度から各化合物のTEQを計算し、その合計の値についてJIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字を2けたとして表示する。

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(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
TeCDDs	テトラクロロ(四塩化)ジベンゾ-パラ-ジオキシン
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