## 15 ダイオキシン類特論

試験時間 13:00~14:15(途中退出不可) 全25問

## 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。以下に示す答案用紙記入上の注意事項をよく読んでから記入してください。

(1) 答案用紙には、氏名、受験番号を記入してください。 さらにその下のマーク欄の該当数字にマークしてください。 最初の2桁はあらかじめ印字されています。

受験番号やマークが誤っている場合及び無記入の場合は、採点されません。

(2) 答案用紙には、HB 又は B の鉛筆 (シャープペンシル可) で濃くマークしてください。

- 1 - AE-15

- (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。
  - 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(シャープペンシル可)でマークしてください。

(1) (2) (3) (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 のようにして ください。

(良い例) [1] [2] [3] (5]

③ 塗りつぶしが薄い、解答に消し残しがある場合は、解答したことにならないので注意してください。

 $(\mathbb{R}^{1})$   $(\mathbb{A}^{2})$   $(\mathbb{A}^{2})$   $(\mathbb{A}^{2})$ 

- ④ 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。
- ⑤ 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。

この試験問題では、関係法令及び JIS に関しては、特に断りがない限り、 本年4月1日現在、施行されているものとします。

- 2 - AE-15

問1 固	固体燃料の燃焼	に関する記述ロ	中, (ア)~(ウ)の の中に挿入すべき語句の
組合せ	せとして, 正し	いものはどれた	<i></i>
序	<b>窓棄物焼却を含</b>	めた工業炉に	おける固体燃料の燃焼は、ほとんど (ア) と
その	o 残渣の (イ)	である。こ	プラスチックや一般廃棄物は,燃料用石炭と比べ
れば	ば揮発分の非常	に (ウ) が	然料であるので、条件によっては非常にすすが生
じゃ	Pすい。		
	(ア)	(1)	(ウ)
(1)	蒸発燃焼	分解燃焼	少ない
(2)	分解燃焼	表面燃焼	多い
(3)	表面燃焼	蒸発燃焼	多い
(4)	表面燃焼	分解燃焼	多い
(5)	分解燃焼	表面燃焼	少ない

間 2 固体燃料の燃焼法の名称とその説明 a  $\sim$  c の組合せとして,正しいものはどれか。

a:可動式の火格子を用い、燃料を移動させながら下から空気を供給して燃焼させる。

b: 微粒子状の燃料を気相中に吹き込み、燃焼させる。

c:高温の砂層の下から空気を吹き込み、そこに燃料を供給して燃焼させる。

	ストーカー燃焼	流動層燃焼	噴霧燃焼
(1)	a	c	b
(2)	c	b	a
(3)	c	a	b
(4)	b	c	a
(5)	a	b	c

- 4 - AE-15

- 問3 バグフィルターの運転上の安全対策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、起動前に炉まわりダクトなどを不燃ガスで充満する。
  - (2) 集じん室内の各部を、処理ガスの酸露点以下に維持する。
  - (3) 集じん室及び煙道の適当な所に爆発口を設ける。
  - (4) 煙道及び集じん室の漏れ込み空気量, 集煙時の余剰吸い込み空気量をできるだけ少なくする。
  - (5) 合成繊維ろ布に金属繊維を織り込んだものを採用し、ろ布支持金具を完全に接地する。
- 問4 排ガス中のダイオキシン類の除去に関する記述として、誤っているものはどれか。
  - (1) バグフィルターの運転温度の低温化がダイオキシン類の除去に有効である。
  - (2) バグフィルター前段に粉末活性炭を吹き込むことにより、ガス状のダイオキシン類を吸着除去することができる。
  - (3) 活性炭を有効に使うために、バグフィルターを2段にし、後流のバグフィルターを活性炭専用とする技術がある。
  - (4) 触媒は、集じん装置の後流に設置され、触媒表面への酸性硫酸アンモニウム の析出による性能低下を防ぐために 200 ℃以上で運転される。
  - (5) 触媒により、ダスト粒子内部にあるダイオキシン類を効率的に分解できる。

- 5 - AE-15

- 問5 乾式電気集じん装置の特徴に関する記述として、誤っているものはどれか。
  - (1) 粒子径  $0.5 \sim 20 \,\mu m$  の微細なダストを、広い温度圧力条件下で、高効率集 じん $(90 \sim 99.9 \,\%)$ することができる。
  - (2) 低圧損(100~200 Pa)であり、動作時の電流密度が小さい(0.3 mA/m<sup>2</sup> 程度)。
  - (3) 見掛け電気抵抗率が約 $5 \times 10^8 \,\Omega \cdot m$  以上の高抵抗ダストでは、ダスト粒子は集じん電極上で跳躍を起こして捕集されなくなる。
  - (4) つち打ちによる再飛散がある。
  - (5) 爆発性ガスや可燃性ダストには使用できない。
- 間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) ファンデルワールス(van der Waals)力などの比較的弱い力による吸着を, 物理吸着と呼ぶ。
  - (2) 吸着は発熱過程であることから、温度はより低温のほうが有利となる。
  - (3) 一般に、吸着剤の比表面積が大きいほど平衡吸着量も多い。
  - (4) 吸着量を q, 組成(濃度, 圧力など)を c で表し、比例定数を k としたとき、 q=kc で示される吸着等温式は Langmuir 形等温式と呼ばれる。
  - (5) 充塡層における破過曲線は、一般にS字形になる。
- 問7 鉄鉱石焼結工程における塩素や塩類の挙動に関する記述として、誤っているものはどれか。
  - (1) 鉄鉱石の輸送や保管,配合などの過程において,海風などで運ばれてきた塩類が混入する。
  - (2) 塩素の一部は、焼結炉の集じんダストに含有されて工程内を循環する。
  - (3) 配合原料中の塩素濃度とダイオキシン類生成量には、比較的強い正の相関関係が報告されている。
  - (4) 焼結炉の排ガスには、種々の金属塩化物の形で塩素が含有されている。
  - (5) CaCl<sub>2</sub> を添加した配合原料を焼結層下部に偏析させると、上部に偏析させた 場合よりダイオキシン類の発生量が多いという試験結果が報告されている。

- 問8 製鋼用電気炉の排ガス及び集じんダストに関する記述として,正しいものはどれか。
  - (1) 電気炉出口排ガスの組成及び温度は、操業中、ほぼ一定に保たれている。
  - (2) 排ガス処理系統として,直引建屋単独方式と直引建屋合流方式が採用されているが、一般に前者のほうがダイオキシン類濃度が低い傾向にある。
  - (3) 集じんは、湿式電気集じん装置によるのが一般的である。
  - (4) 集じんダストの粒径は, 0.1 ~ 10 μm 程度のものが多い。
  - (5) 集じんダスト中の鉄及び亜鉛のほとんどは、塩化物の形態で存在する。
- 問9 亜鉛回収施設からのダイオキシン類の排出に関する記述として、誤っているものはどれか。
  - (1) 電気炉ダストに含まれているダイオキシン類が乾式炉内で十分に熱分解されず、一部が集じん装置を経て排ガス中に放出されると考えられる。
  - (2) 電気炉ダストには塩素が含有されており、排ガス処理工程においてダイオキシン類が新たに生成する可能性がある。
  - (3) ロータリーキルン式還元炉からの排ガス中のダイオキシン類濃度は、溶鉱炉式還元炉に比べて低いが、その要因としては、炉内での高温処理、炉上部での酸化及び炉出口でのガスの冷却が挙げられる。
  - (4) 電熱蒸留炉の炉内温度は1350 ~ 1400 ℃であり、排ガス中のダイオキシン類 濃度は極めて低い。
  - (5) ロータリーキルン式精製炉は炉内が酸化性雰囲気であるため、排ガス中のダイオキシン類濃度はロータリーキルン式還元炉よりも低い。

- 7 - AE-15

- 問10 アルミニウム合金製造に用いられる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) 原料には、一般的にアルミニウムスクラップとアルミニウム地金、アルミニウム再生塊が使用される。
  - (2) アルミニウムの酸化を防止するため、スクラップは加熱室(燃焼室)と溶湯が 連通する前炉に投入される。
  - (3) 操業は連続システムであり、燃焼室のバーナーも溶湯温度を  $700 \sim 750 \, ^{\circ} \mathrm{C}$ に 保持するために連続運転される。
  - (4) 保持炉では、ドロスの分離、水素、非金属介在物、アルカリやアルカリ土類 金属の除去を促進するため、粉体状フラックスや塩素ガスを使用する。
  - (5) 燃焼系の排ガスは、バグフィルターや電気集じん装置などで処理される。

問11 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) 排水中のダイオキシン類の大部分は、懸濁態で存在する。
- (2) 沈降分離では、水に懸濁している 10 μm 程度の粒子を分離することができる。
- (3) 清澄ろ過では、凝集性のないコロイド粒子はほとんど除去できない。
- (4) 膜ろ過には、精密ろ過、限外ろ過、急速ろ過などがある。
- (5) 活性汚泥法では、排水中に含まれる有機物を酸化分解することができる。

問12 凝集沈殿に関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

凝集沈殿では、 $0.001 \sim 1 \, \mu \text{m}$  の大きさの粒子が処理の対象となり、凝集の過程は、粒子表面の荷電中和による不安定化と、不安定化した粒子を架橋作用により粗大化させるフロック化に大別される。不安定化のためには、一般的に高分子(4) (5) 凝集剤が用いられている。

AE-15

問13 パルプ漂白技術に関する記述中,下線を付した箇所のうち,誤っているものは どれか。

ECF (Elemental Chlorine Free)漂白は、ダイオキシン類発生の主たる要因となる<u>分子状塩素</u>を使用せず、二酸化塩素と酸素系漂白剤を組み合わせた漂白であ(1) (2) (2) (2) (3) で主体とする漂白薬品であり、酸素系漂白剤としては、(2) (3) (5) (5)

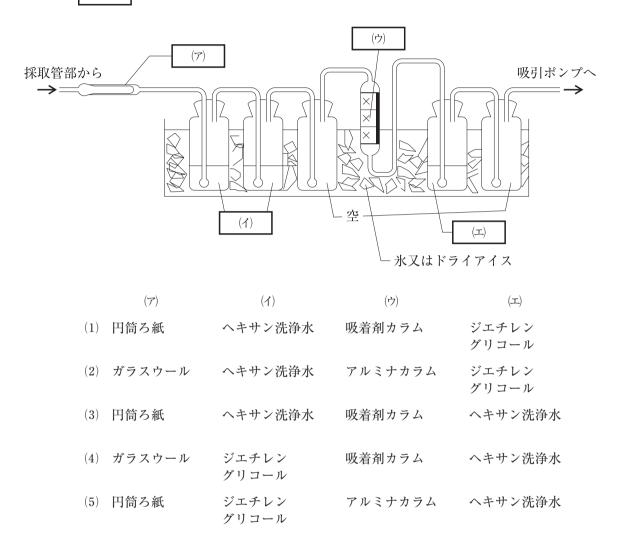
問14 4-クロロフタル酸水素ナトリウム製造プロセスに関する記述中,下線を付した 箇所のうち,誤っているものはどれか。

無水フタル酸を水酸化ナトリウムと反応させフタル酸ジナトリウムとし、塩素 (3) (Cl2) を吹き込み、フタル酸ジナトリウムを塩素化して 4-クロロフタル酸水素ナトリウムを得る。これを熟成させ、塩析させた後さらに熟成させ、ろ過後、乾燥工程を経て製品とする。工程排水中のダイオキシン類濃度を調査した結果、ろ過施設排水において最大濃度が検出され、TEQ に対して占める割合として PCDD (5) 異性体が非常に高いことがわかった。

- 問15 ダイオキシン類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) ダイオキシン類測定分析には、<sup>13</sup>C 又は <sup>37</sup>Cl で標識した内標準物質を使用する。
  - (2) サンプリングスパイク用内標準物質の回収率は、 $70 \sim 130$ %の範囲内でなければならない。
  - (3) クリーンアップスパイク用内標準物質は、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。
  - (4) クリーンアップスパイク用内標準物質の回収率は、 $40 \sim 120$ %の範囲内でなければならない。
  - (5) シリンジスパイク用内標準物質は、GC-MSへの測定用試料液の注入を確認 するために使用される。
- 問16 JIS K 0311 に示されている排ガス試料採取装置の条件に関する記述として、 誤っているものはどれか。
  - (1) 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。
  - (2) ダイオキシン類について十分な捕集率がある。
  - (3) ダイオキシン類のフィルタ捕集部の温度は200℃以下とする。
  - (4) 試料採取後から抽出操作を行うまでの操作において、ダイオキシン類の損失がない。
  - (5) 採取装置のダストなどによる汚染及び試料ガス採取中に現場の大気の混入などがない。

- 10 - AE-15

問17 JIS K 0311 に示されている JIS I 形装置(例) の構成として、(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。



- 11 - AE-15

問18 工場排水中のダイオキシン類試料採取に関する記述中,下線を付した箇所のうち,誤っているものはどれか。

採水操作は、採取地点で、特に指定がない限り<u>ガラス製</u>の試料容器に採水器を(1) 用いて、各試料容器にできるだけ均一になるように採水する。

採水操作において、試料水による容器の洗浄を行う。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。ゴム製、コルク製の栓は使用しない。 (3) (4) (5)

- 問19 抽出液量 100 mL のうち 40 mL を分取し、測定用試料の液量 20 μL, GC-MS 注入量 1 μL, 試料量 25 L, 試料における TeCDDs の検出下限 0.08 pg/L の場合、測定方法の検出下限(pg) はおよそいくらか。
  - (1) 0.02 (2) 0.04 (3) 0.08 (4) 0.16 (5) 0.25

間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、吸着剤、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 ダイオキシン類分析に用いる GC-MS に関する記述のうち、誤っているものはどれか。
  - (1) GC の試料導入部はスプリットレス方式, オンカラム注入方式又は大量注入 方式(温度プログラム気化注入方式など)で 250 ~ 300 ℃で使用可能なものを用 いる。
  - (2) PCDDs 及び PCDFs の測定では全ての 2,3,7,8-位塩素置換異性体を他の異性体と完全に分離できるカラムは報告されていないので、溶出順位の異なる 2種類以上のカラムを併用して 2,3,7,8-位塩素置換異性体全てを単独に定量できるようにすることが望ましい。
  - (3) MS は二重収束方式を用いる。
  - (4) MS の分解能は 10000 以上、ただし、内標準物質として  $^{13}C_{12}$ -OCDF を使用する場合、キャピラリーカラムの選択によっては 12000 程度が必要になる。
  - (5) MS のイオン検出方法は、検量線作成用標準試料を用いたロックマス方式に よる SIM を用いる。

問22	PCDDs,	PCDFs 及	び PCBs の同分	定に関する	記述中,	(ア)~(エ)の		の中
123	<b>挿入すべき</b>	語句の組合	せとして, 正	しいものは	はどれか。			
	モニター	・した二つ以	、上のイオンに	おけるクロ	コマトグラ	ラム上の	$(\mathcal{P})$	の比が
1	票準物質の	ものとほほ	だ同じであり,	(1)	の同位体	本存在比か	ら推定さ	れるイ
;	オン強度比	に対して	(ウ) (検出	占下限の3	倍以下の	濃度では	(I)	)にあ
	るとき, そ	・のピークは	ダイオキシン	類又は PC	Bsによる	るものとす	る。	
	<b>/</b>	A	( )	(2)		( )		

	(ア)	(イ)	(ウ)	(工)
(1)	ピーク面積	塩素原子	$\pm$ 15 %	$\pm$ 25 %
(2)	ピーク高さ	炭素原子	$\pm$ 15 %	$\pm$ 25 %
(3)	ピーク面積	塩素原子	± 10 %	$\pm$ 20 %
(4)	ピーク高さ	塩素原子	± 10 %	$\pm$ 20 %
(5)	ピーク面積	炭素原子	± 10 %	± 20 %

問23 酸素濃度 12 %に換算した排ガス試料の 2,3,7,8-TeCDD の濃度(ng/m³(0℃, 101.32 kPa)) はおよそいくらか。ただし、計算条件は以下のとおりとする。

抽出液全量中の 2,3,7,8-TeCDD の量 (ng) : 10 操作ブランク試験での 2,3,7,8-TeCDD の量 (ng) : 0 試料ガスの採取量  $(0\, \mathbb{C},\ 101.32\, \mathrm{kPa})$   $(m^3)$  : 4.0

排ガス中の酸素濃度(%)

(1) 1.6 (2) 2.1 (3) 3.2 (4) 6.4 (5) 12.8

問24 JIS に定められたダイオキシン類の測定結果の報告に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ダイオキシン類の実測値は、排ガスについては  $ng/m^3$  (0  $^{\circ}$  、101.32 kPa)、工業用水、工場排水については ng/L として表示する。
- (2) 各化合物の濃度は JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として、ただし、試料ガスにおける検出下限の桁までで丸めて表示する。
- (3) 試料ガスにおける検出下限は有効数字を1桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。
- (4) 特に指定がない場合は、TEF(2006)を用いて TEQ を求める。
- (5) 特に指定がない場合は、検出下限未満のものは試料における検出下限の1/2 の値を用いて TEQ を算出する。

- 14 - AE-15

: 14

- 問25 ダイオキシン類測定分析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) 内標準物質の回収率は、規定された範囲内にあることを確認する。
  - (2) 得られた装置の検出下限が、四塩素化物及び五塩素化物で 0.1 pg, 六塩素化物及び七塩素化物で 0.2 pg, 八塩素化物で 0.5 pg, DL-PCBs で 0.5 pg 以下であることを確認する。
  - (3) 測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理及び測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。
  - (4) 排ガスの空試験には、操作ブランクとトラベルブランクの2種類がある。トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも3試料以上行う。
  - (5) 二重測定では、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17 異性体)及び DL-PCBs で定量 下限以上で検出された化合物の測定値について、その平均値を求め、個々の測 定値が平均値の±30%以内であることを確認する。

- 15 - AE-15

## 略語表

略語	用語
2,3,7,8-TeCDD	2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
DL-PCBs	ダイオキシン様 PCB コプラナー PCB と呼称
GC-MS	ガスクロマトグラフ質量分析計
OCDD	オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
OCDF	オクタクロロジベンゾフラン
PCBs	ポリクロロビフェニル、ポリ塩化ビフェニル
PCDD	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
SIM	選択イオンモニタリング
TeCDDs	テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
TEF	毒性等価係数
TEQ	毒性当(等)量,等価換算毒性量