

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3564575号
(P3564575)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int.Cl.⁷

F I

GO 1 N 29/18

GO 1 N 29/18

GO 1 N 11/00

GO 1 N 11/00

C

GO 1 N 27/16

GO 1 N 27/16

A

請求項の数 9 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平9-533360	(73) 特許権者	ダイキン工業株式会社
(86) (22) 出願日	平成9年3月19日(1997.3.19)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1997/000894		梅田センタービル
(87) 国際公開番号	W01997/035187	(74) 代理人	弁理士 安富 康男
(87) 国際公開日	平成9年9月25日(1997.9.25)		
審査請求日	平成13年1月31日(2001.1.31)	(74) 代理人	弁理士 古谷 信也
(31) 優先権主張番号	特願平8-90228	(72) 発明者	曾田 富三
(32) 優先日	平成8年3月19日(1996.3.19)		大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	竹内 俊順
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 三成分混合物中の成分濃度を求める方法及びそれを用いたフッ化水素の連続製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸、フッ化水素及び水から実質的になる三成分混合物中の各成分濃度を求める方法であって、その三成分混合物の ▲ 1 ▼ 温度、▲ 2 ▼ 超音波伝播速度及び ▲ 3 ▼ 電気伝導度又は粘度、のそれぞれ三つの物理量の少なくとも一組を測定し、その測定値を、別途、予め作成した硫酸、フッ化水素及び水からなる三成分混合物の各成分濃度と前記三つの各物理量との関係を表す検量線に基づいて、その成分濃度に換算することよりなる方法であり、前記三成分混合物中の各成分濃度が、水4.0～24重量%、フッ化水素2.0～10.0重量%及び残量が硫酸からなる全量100重量%の範囲の場合には、▲ 1 ▼ 温度、▲ 2 ▼ 超音波伝播速度、及び、▲ 3 ▼ 電気伝導度の三つの物理量を測定し、同じく、水0～7.0重量%、フッ化水素0～9.0重量%及び残量が硫酸からなる全量100重量%の範囲の場合には、▲ 1 ▼ 温度、▲ 2 ▼ 超音波伝播速度、及び、▲ 3 ▼ 粘度の三つの物理量を測定すること

10

【請求項2】

▲ 1 ▼ 温度が、15～45 である請求の範囲1に記載の方法。

【請求項3】

検量線は、三成分混合物中の各成分濃度が、水4.0～24重量%、フッ化水素2.0～10.0重量%及び残量が硫酸からなる全量100重量%の範囲で、三つの物理量中の温度が20 と40 における超音波伝播速度(m/s)及び電気伝導度(mS/cm)との関係を示した検量線で表され、同じく、水0～7.0重量%、フッ化水素0～9.0重量%及び残量が硫酸からなる全量10

20

0重量%の範囲で、三つの物理量中の温度が20 と40 における超音波伝播速度 (m/s) 及び粘度 (cP) との関係を示した検量線で表される請求の範囲 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

検量線は、三成分混合物中の各成分濃度が、水4.0～24重量%、フッ化水素2.0～10.0重量%及び残量が硫酸からなる全量100重量%の範囲で、三つの物理量中の温度が20 と40 において、超音波伝播速度 (m/s) を横軸に、電気伝導度 (mS/cm) を縦軸に示した検量線で表され、同じく、水0～7.0重量%、フッ化水素0～9.0重量%及び残量が硫酸からなる全量100重量%の範囲で、三つの物理量中の温度が20 と40 において、超音波伝播速度 (m/s) を横軸に、粘度 (cP) を縦軸に示した検量線で表される請求の範囲 1～3 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 5】

三物理量の測定される三成分混合物が、液状の系である請求の範囲 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

濃度を求める成分が、水である請求の範囲 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

下記の工程 (1)～(5) を含むフッ化水素の連続製造方法であって、工程 (4) において、高沸点混合物 (b) 中に含まれる水の量を請求の範囲 6 に記載する方法により求めることを特徴とするフッ化水素の連続製造方法。

記

20

原料蛍石と原料硫酸とを反応させる工程 (1)

前記工程 (1) により得られる粗生成物を、フッ化水素を主成分とする低沸点混合物 (a) と未反応硫酸を主成分とし少割合のフッ化水素と水とを含有する高沸点混合物 (b) とに分離する工程 (2)

前記低沸点混合物 (a) 中からフッ化水素を精製、取得する工程 (3)

前記高沸点混合物 (b) に、その中の水の量に対して水と反応して硫酸を形成するにほぼ当量の無水硫酸を加えて、その水を実質的に全部硫酸にした後、その中に含まれる未反応硫酸とともに原料硫酸として前記工程 (1) に戻す工程 (4)

原料蛍石との反応に必要な原料硫酸の実質全量とするために硫酸を補填する工程 (5)。

【請求項 8】

30

三つの物理量の二組を測定して水の濃度に換算する請求の範囲 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

温度、超音波伝播速度及び電気伝導度の三つの物理量を測定して水の濃度に換算する方法を上記工程 (4) で用い、温度、超音波伝播速度及び粘度の三つの物理量を測定して水の濃度に換算する方法を上記工程 (5) で用いる請求の範囲 8 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、硫酸、フッ化水素及び水から実質的になる三成分混合物中における各成分の濃度を求める方法、並びに、それを用いるフッ化水素の連続製造方法に関する。

背景技術

40

種類のわかった複数の化学成分の混合物中からある成分の濃度を直接測定することなく、その他の手段で、いわゆる間接的に、簡便に、求める方法は、応用範囲の広いものと考えられている。それが二成分混合物であるときは、いくつかの実用的な方法が知られているが、それが三成分混合物である場合には、これまで有効な方法が存在しなかった。そこで、例えば、水を含む三成分混合物中の水の濃度を求める場合、当該三成分混合物をサンプリングし、カールフィッシャー法等により、直接求めることが一般的に行われていた。

しかしながら、このような三成分混合物中からある成分を直接測定により求める方法は、長時間を要することが多く、迅速な測定結果を必要とする用途には適切ではなく、また、測定誤差が大きくでる可能性があるなどの欠点があった。

50

更に、このような三成分混合物に人体に有害な物質が含有されている場合には、このような直接測定及びそのためのサンプリング作業など取り扱い時に危険が付きまとう欠点もあった。

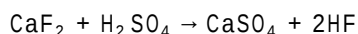
ところで、フッ化水素は、種々の含フッ素樹脂、フッ素含有化合物等を製造する原料として極めて重要な物質である。フッ化水素は、工業的には、蛍石と硫酸とを反応させることにより取得することができる。この反応によりフッ化水素を工業的に製造するに際しては、未反応の硫酸を含んだ高沸点混合物を系外に取り出し取得することなく、再利用するために、リサイクルされている。

現在、汎用されている方法は、以下の工程により構成されている。

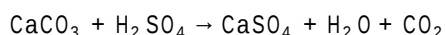
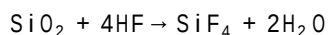
即ち、原料蛍石と原料硫酸とを反応させる工程（１）、上記工程（１）により得られる粗生成物を、フッ化水素を主成分とする低沸点混合物（ａ）と未反応硫酸を主成分とし少割合のフッ化水素と水とを含有する高沸点混合物（ｂ）とに分離する工程（２）、上記低沸点混合物（ａ）中からフッ化水素を精製、取得する工程（３）、上記高沸点混合物（ｂ）に、その中の水の量に対して水と反応して硫酸を形成するにほぼ当量の無水硫酸を加えて、その水を実質的に全部硫酸にした後、その中に含まれる未反応硫酸とともに原料硫酸として上記工程（１）に戻す工程（４）、及び、原料蛍石との反応に必要な量とするために原料硫酸を補填する工程（５）からなるフッ化水素の連続製造方法である。

上記工程を更に詳しく説明する。

上記工程（１）においては、まず、混練及び加熱工程において原料蛍石と原料硫酸とを、それぞれ導管によりニーダー及びキルンから構成された反応器内に導き、ニーダーによる混練、及び、キルンによる400～500℃での加熱処理により、両者を反応させる。この反応により、蛍石（ CaF_2 ）と硫酸（ H_2SO_4 ）とは、



に従って反応し、フッ化水素を生成する。同時にこのとき、原料蛍石中に微量含有される不純物である酸化珪素や炭酸カルシウム等は、



に示される反応により、副生物である水等を生成する。

高純度のフッ化水素を製造するためには、未反応物やこれらの副生物を除去する工程が必要となる。

このため、上記工程（２）においては、上記混練及び加熱工程からの反応産物である粗製ガスを粗製ガス洗浄塔に導入し、粗製ガスの洗浄と一時的な精製処理を行うが、この粗製ガス洗浄塔は下方部分と上方部分で多少異なる二つの役割を担っている。即ち、反応装置から生じる高温の粗製ガスをまず粗製ガス洗浄塔の最下部に導入し、ここで粗製ガス洗浄塔の下方に設けられた貯留タンクに集積する硫酸を主成分とする高沸点混合物（ｂ）をポンプで粗製ガス洗浄塔の中間より少し下部に導入し上昇してくる上記高温の粗製ガスと接触させ、反応工程から同伴する粉塵を除去する。一方、塔上部では、後工程で凝縮した液状のフッ化水素を塔頂より降らせ、塔下方から上昇する粉塵の除去された粗製ガスと接触させて凝縮効果で高沸点物（硫酸、水分）を除去して、上記粗製ガス洗浄塔の塔頂からフッ化水素を主体とする低沸点混合物（ａ）を取り出す。

そして、上記工程（３）において、上記洗浄工程で取り出された低沸点混合物（ａ）を精製する工程を経て、目的物である高純度のフッ化水素が取得される。

上記洗浄工程で分離除去された高沸点混合物（ｂ）中に含有されている硫酸は、資源の有効利用のため、上記フッ化水素生成反応に再び使用することができるものであり、また、環境汚染を防止するため、廃棄することは望ましくない。従って、これを原料硫酸としてリサイクルする工程が必要となる。

このため、上記工程（４）において、上記洗浄工程により分離された高沸点混合物（ｂ）を混合槽に導き、そこへ無水硫酸（通常は発煙硫酸の形で）を加え、副生物である水を無水硫酸と反応せしめて硫酸を生成させ、及び、別途新たな硫酸を補填し、原料蛍石との反応に必要な原料硫酸の実質全量となし、混練及び加熱工程に戻す工程が設けられる。

10

20

30

40

50

この工程において、水の含有量が無水硫酸に比較して過多である場合には、原料硫酸中に水が残存して反応が遅くなり反応物が付着、塊を作るといった問題が発生すると同時に、リサイクル工程全体にわたって装置、配管の腐食が進行することとなる。そこで、前記水の量が過多にならないように、混合槽へ加えるべき無水硫酸の量を、高沸点混合物（b）中に存在する水の含有量により正確に定める必要がある。そのための重要なファクターとして上記工程（4）において上記高沸点混合物（b）中の水の濃度を正確に求めねばならない。

従来、この水濃度の測定は、一定時間ごとに高沸点混合物の一定量を製造装置を構成する導管からサンプリングし、カールフィッシャー法などにより直接求める方法が実施されていた。

10

しかしながら、このような方法は、サンプリング操作自体が、危険物質であるフッ化水素及び硫酸の取扱いであるという欠点を有していた。また、サンプリングから測定結果取得までにかかなりの時間を要するので、リアルタイムで水の含有量を知ることができず、無水硫酸の量の調節が遅れる不利があった。

発明の要約

上記現状に鑑み、本発明は、迅速で誤差が少なく、かつ、作業が安全な三成分混合物中の成分濃度を求める方法、及び、それを用いたフッ化水素の連続製造方法を提供することを目的とするものである。

上記目的を達成するための本発明の方法は、硫酸、フッ化水素及び水から実質的になる三成分混合物中の各成分濃度を求める方法であって、その三成分混合物の▲1▼温度、▲2▼超音波伝播速度及び▲3▼電気伝導度又は粘度、のそれぞれ三つの物理量の少なくとも一組を測定し、その測定値を、別途、予め作成した硫酸、フッ化水素及び水からなる三成分混合物の各成分濃度と上記三つの物理量との関係を表す検量線に基づいて、その成分濃度に換算することを特徴とする三成分混合物中の各成分濃度を求める方法である。

20

本発明の濃度測定は、例えば、成分濃度の求める三成分混合物をある温度に保持し、超音波伝播速度と、電気伝導度又は粘度を測定し、その測定値、前記検量線に基づいて各成分の濃度に換算する方法である。

また、上記方法を用いる本発明のフッ化水素の連続製造方法は、原料螢石と原料硫酸とを反応させる工程（1）、上記工程（1）により得られる粗生成物を、フッ化水素を主成分とする低沸点混合物（a）と未反応硫酸を主成分とし少割合のフッ化水素と水とを含有する高沸点混合物（b）とに分離する工程（2）、上記低沸点混合物（a）中からフッ化水素を精製、取得する工程（3）、上記高沸点混合物（b）に、その中の水の量に対して水と反応して硫酸を形成するにほぼ当量の無水硫酸を加えて、その水を実質的に全部硫酸にした後、その中に含まれる未反応硫酸とともに原料硫酸として上記工程（1）に戻す工程（4）、原料螢石との反応に必要な原料硫酸の実質全量とするために硫酸を補填する工程（5）を含むフッ化水素の連続製造方法であって、上記工程（4）において、高沸点混合物（b）中に含まれる水の量を上記本発明の三成分混合物中の成分濃度、とくに水分の濃度を求める方法を適用することを特徴とするものである。

30

【図面の簡単な説明】

図1は、参考例1-1で得られた本発明の検量線で、硫酸、フッ化水素及び水からなる三成分混合物のある成分濃度範囲における各成分濃度と、20及び40における超音波伝播速度（m/s）及び電気伝導度（mS/cm）との、関係を表したものである。上側の一組の検量線は40のものであり、下側の一組の検量線は20のものである。また、それぞれの検量線に付された数値は、水の濃度（重量%）及びフッ化水素の濃度（重量%）を表す。

40

図2は、水の濃度を求めやすくするために、便宜上図1からフッ化水素の濃度を示す検量線を消去した図である。

図3は、参考例1-2で得られた本発明の検量線で、硫酸、フッ化水素及び水からなる三成分混合物のある成分濃度範囲における各成分濃度と、20及び40における超音波伝播速度（m/s）及び粘度（cP）との、関係を表したものである。上側の一組の検量線は、20のものであり、下側の一組の検量線は40のものである。また、それぞれの検量線に付

50

された数値は、水の濃度（重量％）及びフッ化水素の濃度（重量％）を表す。

図４は、水の濃度を求めやすくするために、便宜上図３からフッ化水素の濃度を示す検量線を消去した図である。

図５は、実施例２で用いた本発明のフッ化水素の連続製造方法の反応装置の一例を示す略図である。

各符合は、以下を表す。

- １ ニーダー
- ２ キルン
- ３ 粗製ガス洗浄塔
- ４ 貯留タンク
- ５ 混合槽
- １９ 超音波伝播速度測定及び電気伝導測定手段
- ２０ 超音波伝播速度測定及び粘度測定手段
- ２１ 無水硫酸供給手段
- ２３、２６ 流量制御弁

10

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

まず、本発明の三成分混合物中における各成分の濃度を求める方法（成分濃度測定法）について説明する。

本発明の成分濃度測定法が適用される混合物は、硫酸、フッ化水素及び水の三つの成分から実質的になる三成分混合物である。ここに「実質的に」とは、他に微量の成分を含有していてもよいが、測定しうる対象物とされるべき成分が、硫酸、フッ化水素及び水のみであることを意味する。

20

上記混合物においては、上記三つの成分の濃度は特に限定されないが、通常は、硫酸70～100重量％、フッ化水素0～30重量％、水0～30重量％のものが対象となる。後に詳細に述べるフッ化水素の連続製造方法においては、三成分混合物中の成分濃度は、これらの範囲のものである。

本発明の成分濃度測定法においては、まず、各成分の濃度が判明している三成分混合物について、▲１▼温度、▲２▼超音波伝播速度、及び、▲３▼電気伝導度又は粘度、の各一組の三つの物理量を測定する。これは、上記三成分の各濃度と三物理量との相関関係を表す本発明に係る検量線を得るために行われたものである。

30

本発明の成分濃度測定法は、本発明者らが、三成分混合物中の各成分濃度と上記三物理量との間に再現性のある相関関係が存在することを見だし、初めて完成されたものである。

超音波測定法により二成分系混合物中の各成分濃度を求めることは知られている。すなわち、一般に溶液中の超音波伝播速度は、溶液中の成分濃度及び温度によって変化する。従って、ある温度における溶液の超音波伝播速度を計測することにより、溶液中の成分濃度を求めることができる。

一方、フッ化水素の連続製造方法における高沸点混合物（ｂ）のような三成分系の混合物中においては、ある温度における超音波伝播速度の計測のみでは温度誤差が大きく、従来の超音波伝播速度を計測する方法によっては、正確な各成分濃度を測定することではきないことが、本発明者らの検討により判明した。

40

本発明においては、以下に詳述するように、三成分系混合物中の水の濃度を高精度で求めることができる。

まず、上記の検量線の作成について説明する。

基本的には、例えば、大気圧下、液状のあらゆる濃度の三成分混合物について、あらゆる温度における他の二つの物理量の各一組をそれぞれ測定し（通常は成分濃度１又は２重量％刻みのものについて、温度５刻みで測定し、その間の濃度、温度における各物理量はそれぞれそれを挟む最も近い両測定値を基に比較的求める）、その二つの物理量の測定値をそれぞれ縦軸、横軸としてプロットし、検量線を得る。

50

以下、濃度について述べるが、温度についても同趣旨である。

検量線を得るために、各成分の濃度が判明している三成分混合物を作る。このような三成分混合物は、例えば、以下のようにして調製することができる。

目的とする三成分混合物の各成分濃度のうち水とフッ化水素の各濃度比からなる水/フッ化水素の混合液をまず作り、ついでこれの所定量に硫酸の所定量を加え、目的とする各成分濃度の三成分混合物を所定数作る。

このように、硫酸、フッ化水素及び水の三成分混合物であって、通常はフッ化水素が0～30重量%の間で1重量%刻みで相違し、水が0～30重量%の間で1重量%刻みで相違する合計961種類の三成分混合物を用意することができる。後の説明のために、例えば、これをロット1、ロット2、.....、ロット961と名づける。

10

正確な検量線を描くために、上記961種類の三成分混合物は、各ロットごとにそれぞれ3つ調製して、三物理量を測定してその平均値を求める。

上記のように調製した三成分混合物を、まず一定の温度に設定する。このように温度を設定するためには通常行われる方法を採用することができるが、例えば、容器又はセルを恒温槽に浸漬する等の方法をとることができる。上記温度としては、大気圧下、三成分の濃度に影響を与えることがない、つまり液状を呈する温度範囲が好ましく、例えば、15及び45を採用する。

容器又はセルの材質は、三成分混合物に耐性を持つ必要がある。

上記のように温度設定をした後、上記三成分混合物について、温度を一定に保ちながら、超音波伝播速度を測定する。超音波伝播速度測定器としては、液体の超音波伝播速度を計測することができるものであれば特に限定されず、例えば、シングアラウンド法によるもの等が好ましく挙げられる。

20

測定された超音波伝播速度は、ロット1、ロット2、.....、ロット961ごとに記録する。

次に、上記三成分混合物を同様にして、温度を一定に保ちながら、電気伝導度を測定する。電気伝導度測定器は、電気伝導性の液体を存在させる容器内に垂直に磁場を作用させ、磁場の方向と垂直の方向に向かい合って電極を設け、電磁誘導により生じる電極間の電圧を計測して電気伝導度を測定するものが挙げられる。

測定された電気伝導度は、ロット1、ロット2、.....、ロット961ごとに記録する。

これら得られた二つの物理量に基づいて、例えば、横軸に超音波伝播速度を、縦軸に電気伝導度をプロットすることにより、グラフ上に、ロット1、ロット2、.....、ロット961の合計961個の点の集合体を得る。

30

粘度の測定は、粘度測定器により、上記と同様に、温度を一定に保ちつつ行う。得られた測定値は、同様にして各ロット毎に記録する。上記粘度測定器としては、液体の粘度が計測できるものならば特に限定されない。

そして超音波伝播速度と粘度の二つの物理量は、前記超音波伝播速度と電気伝導度の場合と同様にプロットして点の集合体を得る。

これらの測定は、各ロットごとに3つの試料について行い、その平均値をとることにより、正確な計測値を得ることができる。

本発明者等は、上記点の集合体のうち、水及びフッ化水素の各量が一定であるロットに該当する点を結ぶことにより、一定温度におけるこれら二組の両物理量の間にある相対的な関係があることを見いだした。このようにして得られた曲線は、互いに平行に近似した縞模様を描く。

40

上記三成分混合物中の水の濃度が4.0～24重量%、フッ化水素が2.0～10重量%、残部が硫酸である場合には、測定すべき物理量は、温度、超音波伝播速度及び電気伝導度が好ましいが、上記三成分混合物中の水の濃度が0～7.0重量%、フッ化水素が0～9.0重量%、残部が硫酸である場合には、上記測定項目のうち、電気伝導度に代えて粘度を測定することが好ましい。従って、測定すべき物理量は、検体中に含有されている予想される各成分の濃度範囲に応じて、適宜選択し、温度、超音波伝播速度及び電気伝導度を用いるか、又は、温度、超音波伝播速度及び粘度を用いるかを決定することができる。

50

つぎに、このようにして得られた検量線を利用して実際に成分濃度の不明な三成分混合物の各成分濃度を求める方法について説明する。

三成分混合物であって、当該三成分のいずれの濃度も不明である検体を用いる。上記検体について、一定の温度において、上述した超音波伝播速度を計測する。その後、同じ検体について、同じ温度において、電気伝導度を測定する。測定された超音波伝播速度及び電気伝導度の値から上記により得た検量線が描かれたグラフ上にそれらの値の横軸及び縦軸の交点として位置を特定する。

グラフ上に特定した位置を確認し、その位置が、上記で得た検量線のいずれかの線上又は交点の上にあれば、当該水及び／又はフッ化水素の濃度が検体の水及び／又はフッ化水素の濃度を示すものである。求められた点の位置が、上記で得た検量線のいずれかの線上又は交点の上にない場合には、当該点を挟む略平行する二本の検量線と当該点との距離との関係から、比較的検体の水及び／又はフッ化水素の濃度を求めることができる。例えば、当該点が水の濃度10重量%の検量線と同11重量%の検量線との間にあり、〔当該二本の検量線の間の距離〕：〔当該点と10重量%の検量線との間の距離〕＝10:4である場合には、検体の水の濃度は、10.4重量%を示すこととなる。フッ化水素の濃度を求める場合には上記水の場合とほぼ同様にして行う。硫酸の濃度は100重量%から水とフッ化水素の濃度を差し引いた値として求められる。

以上、検量線上、濃度を比例的に求める手法を、濃度に関して述べたが、温度に関しても全く同趣旨で行うことができる。

このようにして、一定温度における二物理量の測定値から検量線のグラフ上で求められた交点の位置を特定し、その位置と検量線との位置関係から検体の水及びフッ化水素並びに硫酸の濃度を求めることができる。

本発明の成分濃度測定法においては、上述した検量線を作成した後においては、一定の温度における検体の超音波伝播速度、及び、電気伝導度又は粘度を測定することにより、検体の水、フッ化水素及び硫酸の濃度を求めることができる。

従って、本発明の成分濃度を求める手段の典型的な例示としては、▲1▼検体を一定の温度に保持するための手段、▲2▼超音波伝播速度測定手段、▲3▼電気伝導度測定又は粘度測定手段、▲4▼上記▲2▼及び▲3▼の測定結果から上記検量線を用いて上述したようにして検体の水、フッ化水素及び硫酸の濃度を求める手段（以下「手段（M1）」という）からなるもので、上記▲4▼の手段は、前述のように検量線のグラフを用いて手動で行ってもよいが、正確かつ迅速にな処理をすることができるために実施例で後述するようなコンピュータを用いて処理させることが好ましい。そして、コンピュータで処理された情報を基に、常法の流量自動制御弁を作動させることにより、無水硫酸の供給量の増減の調節を自動化できる。

以下に上述した三成分混合物の濃度測定方法を用いた本発明のフッ化水素の連続製造方法について説明する。

本発明のフッ化水素の連続製造方法は、上記背景技術の項で説明した従来技術におけるフッ化水素の連続製造方法の高沸点混合物（b）中の水の濃度を、上記本発明の成分濃度測定法を適用するものである。

本発明のフッ化水素の連続製造方法においては、フッ化水素は、原料蛍石と原料硫酸との混練及び加熱工程から生じる粗製ガスを粗製ガス洗浄塔に導入し、ここで硫酸を主成分とする高沸点混合物及びフッ化水素と順次接触させて該粗製ガスを洗浄することにより、上記粗製ガス洗浄塔の塔頂よりフッ化水素を主体とした低沸点混合物を取り出し、これを精製することにより取得するとともに、上記粗製ガス洗浄塔下部に集積する。硫酸を主成分としこれに少割合の水及びフッ化水素を含む高沸点混合物を取り出し、これに上記高沸点混合物に含まれる水の量に対し水と反応して硫酸を形成するにほぼ当量の無水硫酸を供給することにより製造される。この無水硫酸は、通常発煙硫酸の形で無水硫酸と硫酸との混合物として用いることができる。

本発明においては、上記高沸点混合物中に含有される水の量の測定を、上記本発明の成分濃度測定法又は手段を適用して行うものである。そして、その測定結果に基づいて、無水

10

20

30

40

50

硫酸が供給される。これにより本発明においては、人手によることなく、所望の時間間隔で、又は、連続的に、リアルタイムで上記水の量を測定することが可能となり、常に最適量の無水硫酸を迅速、安全に供給、混合することが可能となる。

本発明においては、上述の方法によって測定された上記高沸点混合物（b）中の水の量に対し水と反応して硫酸を形成するに当量の無水硫酸が供給される。この供給手段（以下「手段（M2）」という）としては、上記手段（M1）によって測定した上記高沸点混合物（b）中に含有される水の量に前記当量の無水硫酸を供給、混合することができる手段であれば特に限定されず、手動的に行うものであってもよいし、また自動的に行うものであってもよい。このような手段（M2）としては、例えば、上記手段（M1）によって測定した上記高沸点混合物（b）中に含有される水の量に対応するように自動制御される供給装置が好ましい。

10

また、本発明においては、上記手段（M2）は、上記手段（M1）の測定、換算結果から無水硫酸の供給量を決定することができる手段によって制御されることが好ましい。このような制御手段としては、例えば、上記手段（M1）で求めた水の濃度に基づいて無水硫酸の当量を計算する電子計算機を用いて行うこと等を挙げることができる。

上記手段（M1）による測定、換算は、上記高沸点混合物（b）に無水硫酸を混合する前に行ってもよく、また、上記高沸点混合物に無水硫酸が混合された後に行ってもよく、更に、上記高沸点混合物に無水硫酸を混合する前及び後に行ってもよいが、製造中の硫酸濃度の最適管理の観点から、上記高沸点混合物に無水硫酸を混合する前及び後に行うことが好ましい。

20

本発明においては、上記高沸点混合物に添加する無水硫酸の量は、上記高沸点混合物に含まれる水との反応で硫酸を生じさせるのに必要な量に対してほぼ等量であることが好ましい。無水硫酸の量が上記高沸点混合物に含まれる水との反応で硫酸を生じさせるのに必要な等量未満であると、未反応の水が残存して反応速度が低下し、反応混合物が塊を作ったり装置内に付着したりして原料硫酸と原料蛍石との反応が良好に進行することを妨害するおそれが生じるとともに、キルン、粗製ガス洗浄塔等のリサイクル工程に関与する装置や配管全体の腐食を増大させる。

換言すると、本発明者らは、上記のように蛍石と硫酸との反応速度を高レベルに維持し反応混合物の塊化を防止するためには、原料の硫酸中に含まれる水の量を約5重量%以下、好ましくは約3重量%以下に維持する必要があることを経験的に確認しているが、本発明に従って上記のとおり粗製ガス洗浄塔からの高沸点混合物に対し、ここに含まれる水の量に対し水との反応で硫酸を生じさせるのに必要な量のほぼ等量の無水硫酸を添加することにより、仕込み硫酸中の水の量を常に3重量%以下に維持することが可能となる。

30

本発明においては、上述のように、上記高沸点混合物（b）中に含まれる水の量を測定して、必要量の無水硫酸を供給することにより、上記水の量に対して上記無水硫酸の量が過少であり、上記無水硫酸と反応されずに原料硫酸中に上記水が残存して原料硫酸と原料蛍石との反応が良好に進行することを妨害するおそれを回避し、同時にリサイクル工程に関与する装置、配管等の腐食の進行を回避することができる。また、上記水の量に対して、上記無水硫酸の量が過多となり、その結果取得されるフッ化水素中の不純物としての硫酸濃度が高くなるのを回避することができる。

40

本発明においては、原料蛍石との反応に必要な原料硫酸の実質全量とするために、硫酸を補填する工程を含む。この工程においても、水濃度を確認又は補佐する目的で、前述の方法により、水の濃度を求めることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

参考例 1 硫酸、フッ化水素及び水からなる三成分混合物の各成分濃度と以下の三つの物理量との相関関係を表す検量線の作成

参考例 1 - 1 三つの物理量が速度、超音波伝播速度及び電気伝導度の場合：

水、フッ化水素及び硫酸の三成分混合物であって各成分濃度の異なる試料を、前述の操作

50

で以下の種類作成した。

水の濃度:4.0～24.0重量%の範囲で2.0重量%刻みのそれぞれについて、フッ化水素の濃度:2.0～10.0重量%の範囲で1.0重量%刻みを組み合わせたもので、いずれも残部が硫酸の濃度となるようにしたもの90種類の試料各1種類について同じもの3個(合計270個)を作成した。

上記で得られた各試料を、40℃に保った耐酸性の容器内又はセル中に入れ、超音波伝播速度(超音波工業株式会社製UVM-2型、2MHz使用)、及び、電気伝導度(電気伝導度計測器)を測定し、得られた数値の3個ずつの平均値を求め、結果を表1に示した。なお、表中、上段の数値は超音波伝播速度(m/s)であり、下段の数値は電気伝導度(mS/cm)である。

10

得られた測定値を、一定の温度ごとに超音波伝播速度を横軸とし電気伝導度を縦軸とするグラフ上に、プロットし、図1に示した。一定の関係が得られないものはプロットしなかった(表1にも記入しなかった)。

測定温度を20℃とする以外は上記と同様の操作を行った。得られた結果を、表2及び図1に示した。

尚、得られた図1から、便宜上水の濃度を示す検量線のみを残して図2を得た。

参考例1-2 三つの物理量が温度、超音波伝播速度及び粘度の場合:

水、フッ化水素及び硫酸の三成分混合物であって各成分濃度の異なる試料を、参考例1-1と同様にして以下の種類作成した。

水の濃度:0.0～7.0重量%の範囲で1.0重量%刻みのそれぞれについて、フッ化水素の濃度:0.0～9.0重量%の範囲で1.0重量%刻みを組み合わせたもので、いずれも残部が硫酸の濃度となるようにしたもの80種類の試料各1種類について同じもの3個(合計240個)を作成した。

20

上記で得られた各試料を、40℃に保った耐酸性の容器内又はセル中に入れ、超音波伝播速度(超音波工業株式会社製UVM-2型、2MHz使用)、及び、粘度(粘度計測器)を測定した。得られた数値の3個ずつの平均値を求め、各1種類の試料についての測定値とし、結果を表3に示した。なお、表中、上段の数値は超音波伝播速度(m/s)であり、下段の数値は粘度(cP)である。

得られた測定値を、一定温度ごとに、超音波伝播速度を横軸とし粘度を縦軸とするグラフ上に、プロットし、図3に示した。

30

測定温度を20℃とすること以外は上記と同様の操作を行った。得られた結果を、表4及び図3に示した。

尚、得られた図3から、便宜上水の濃度を示す検量線のみを残して図4を得た。

表 1

		フッ化水素の濃度 (重量%)								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
水の濃度 (重量%)	4	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1266.8 126.7	1260.2 127.8	1255.0 129.0
	8	— —	— —	— —	— —	1308.8 149.7	1306.3 149.5	1297.5 150.6	1290.6 152.3	1283.8 154.0
	10	— —	— —	1363.8 176.1	1352.5 171.6	1342.5 169.9	1333.8 171.3	1326.3 175.0	1318.8 175.6	1311.3 179.0
	12	— —	— —	1340.0 192.0	1328.8 189.0	1369.4 191.5	1361.7 194.6	1354.0 197.3	1344.4 201.1	1336.3 205.1
	14	— —	1450.0 202.8	1411.3 204.8	1403.1 206.6	1394.4 210.6	1386.3 215.6	1378.4 221.0	1369.4 225.6	1361.1 230.7
	16	1455.0 215.0	1442.5 216.1	1432.5 219.9	1423.8 225.6	1415.6 231.3	1409.4 238.1	1400.9 244.9	1392.5 252.0	1383.8 258.5
	18	1468.1 225.0	1458.4 230.8	1450.1 236.9	1443.4 246.1	1435.8 254.0	1427.5 260.8	1421.3 263.6	1413.8 276.9	1406.3 286.4
	20	1483.5 238.9	1473.8 248.1	1467.5 256.9	1459.6 265.7	1453.5 275.0	1446.0 283.2	1438.8 291.5	— —	— —
	22	1493.8 255.5	1487.5 266.7	1481.9 277.2	1475.6 286.9	1468.8 296.0	— —	— —	— —	— —
	24	1503.8 276.3	1499.0 287.7	1492.7 299.2	— —	— —	— —	— —	— —	— —

10

20

30

表 2

		フッ化水素の濃度 (重量%)								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
水の濃度 (重量%)	4	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1300.2 75.0	1293.8 76.0	1292.4 77.2
	8	— —	— —	— —	— —	1337.4 88.6	1337.2 89.1	1329.8 89.2	1325.1 90.3	1316.9 98.0
	10	— —	— —	1400.2 100.5	1384.5 100.1	1376.5 100.0	1366.1 101.8	1359.8 103.2	1352.2 105.1	1343.0 107.4
	12	— —	— —	1421.7 110.9	1410.7 110.8	1402.4 112.5	1394.5 114.4	1384.5 116.5	1378.0 120.5	1370.0 125.2
	14	1459.5 118.2	1454.8 117.8	1444.0 119.3	1433.3 121.0	1426.2 125.1	1417.9 129.1	1409.8 133.0	1402.3 133.8	1394.5 141.8
	16	1485.7 122.7	1473.8 125.2	1464.9 129.0	1453.8 132.6	1445.7 138.4	1439.1 143.8	1430.5 148.6	1425.0 154.6	1417.0 160.8
	18	1499.8 129.3	1490.5 134.7	1481.0 140.3	1474.6 146.6	1467.3 152.8	1460.4 158.5	1453.0 164.9	1445.7 172.3	1437.7 179.7
	20	1512.5 139.2	1504.4 146.0	1497.6 153.2	1489.9 160.5	1483.7 166.8	1476.8 175.3	1471.1 181.1	— —	— —
	22	1523.2 151.7	1516.1 160.5	1510.8 167.6	1504.2 175.9	1499.2 182.8	— —	— —	— —	— —
	24	1532.3 166.7	1526.8 176.7	1521.4 184.3	— —	— —	— —	— —	— —	— —

10

20

30

表 3

		水の濃度 (重量%)							
		0	1	2	3	4	5	6	7
フッ化水素の濃度 (重量%)	0	1282.9 13.54	1305.7 12.31	1327.9 11.34	1349.6 10.69	1369.6 10.39	1389.0 10.33	1408.3 10.46	1428.3 10.91
	1	1282.1 12.04	1303.8 11.37	1325.4 10.59	1345.8 10.16	1365.8 9.92	1384.2 9.84	1401.7 9.85	1417.9 10.00
	2	1279.8 10.74	1301.0 10.31	1322.3 9.92	1343.0 9.54	1361.7 9.43	1378.3 9.28	1395.0 9.12	1409.5 9.21
	3	1276.5 9.62	1298.9 9.49	1319.6 9.17	1339.2 9.08	1357.7 8.88	1372.6 8.70	1389.2 8.57	1401.7 8.39
	4	1272.5 8.49	1295.8 8.54	1316.3 8.47	1335.0 8.37	1354.0 8.27	1368.4 8.14	1382.5 7.84	1394.6 7.66
	5	1268.2 7.52	1292.1 7.71	1312.5 7.79	1332.1 7.77	1349.5 7.70	1363.8 7.54	1377.5 7.19	1388.3 6.96
	6	1263.2 6.58	1288.3 6.87	1308.5 7.02	1327.7 7.11	1344.8 7.10	1359.2 6.84	1373.3 6.57	1382.9 6.18
	7	1256.8 5.85	1281.6 6.11	1304.2 6.33	1323.6 6.42	1341.1 6.40	1355.4 6.21	1368.3 5.89	1378.7 5.63
	8	1250.8 5.14	1275.8 5.48	1299.7 5.67	1318.3 5.75	1337.1 5.70	1351.7 5.56	1364.2 5.34	1375.8 4.99
	9	1244.7 4.65	1269.8 4.87	1294.9 5.01	1313.8 5.08	1333.3 5.00	1348.7 5.10	1362.1 4.68	1372.1 4.47

10

20

30

表 4

		水の濃度 (重量%)							
		0	1	2	3	4	5	6	7
フッ化水素の濃度 (重量%)	0	1259.2 26.61	1281.3 24.40	1302.5 22.89	1322.9 21.73	1343.3 21.13	1362.5 21.18	1383.3 21.68	1402.9 22.71
	1	1255.8 24.14	1277.5 22.75	1299.2 21.67	1319.6 20.96	1338.8 20.54	1357.1 20.55	1373.3 20.90	1391.7 21.51
	2	1252.5 21.69	1275.0 21.08	1295.0 20.50	1315.8 20.05	1333.8 19.84	1350.0 19.86	1365.4 19.93	1380.0 20.28
	3	1248.8 19.78	1270.4 19.48	1292.5 19.29	1311.3 19.13	1327.9 19.10	1345.0 18.99	1358.3 18.99	1371.7 18.99
	4	1244.2 17.82	1266.3 17.92	1288.3 17.99	1305.8 18.08	1324.0 18.02	1339.6 18.00	1352.1 17.85	1365.8 16.37
	5	1238.8 16.11	1262.5 16.54	1283.3 16.78	1302.3 16.89	1318.9 17.01	1335.0 16.93	1346.7 16.71	1359.2 16.38
	6	1234.2 14.32	1257.5 15.16	1278.3 15.47	1298.7 15.68	1315.4 15.70	1330.8 15.62	1342.1 15.41	1353.8 15.01
	7	1232.5 13.46	1251.7 13.91	1274.2 14.20	1293.7 14.35	1310.4 14.35	1327.0 14.30	1338.7 14.05	1350.0 13.62
	8	1222.1 12.38	1246.7 12.72	1268.3 12.86	1289.2 12.89	1306.3 12.89	1322.9 12.75	1336.7 12.55	1348.7 12.17
	9	1215.0 11.53	1240.0 11.57	1263.3 11.50	1283.9 11.41	1302.8 11.31	1320.1 11.19	1334.6 11.04	1348.6 10.78

実施例 1 参考例 1 で得た検量線を用いて行った硫酸、フッ化水素及び水からなる三成分混合物中の水分濃度を測定

実施例 1 - 1 図 1 に描かれた検量線を用いた場合：

温度 40 において、フッ化水素と硫酸との混練中の水の濃度を測定した。サンプルとして、混酸中の硫酸濃度が 73 ~ 86 重量 %、フッ化水素濃度が 2 ~ 10 重量 %、残部が水からなる表 1 に示すものを検体として使用した。超音波伝播速度 (m/s) と電気伝導度 (mS/cm) の測定は、各サンプルについて 2 回ずつ行い、その平均値を出し、その値から図 1 の検量線を基に前述のように手動で換算し、水の濃度として表 5 に示した。

表 5 から、本発明の方法により、高精度で水の濃度を求められることが判明した。表 5 中の () 内の数値は実際の水の重量 % を示した。

実施例 1 - 2 図 3 に描かれた検量線を用いた場合：

実施例 1 - 1 と同様の方法により、硫酸、フッ化水素及び水 (かっこ内に示す) が表 6 に示す濃度である検体について、20 において、それぞれの超音波伝播速度 (m/s) と粘度 (cp) とを計測し、計測は各検体について 2 回ずつ行い、その平均値を出し、その値から図 3 に描かれた検量線を基に手動で前述のようになぞって、その水の濃度を換算したところ、表 6 に示すものであった。表 5 と同様、表 6 から、精度良く水の濃度を求めうることが判った。

10

20

30

40

50

表 5

(14)

JP 3564575 B2 2004.9.15

硫 酸 (重量%)													
		7 3		7 5		7 8		8 1		8 4		8 6	
1 0	271	1394.4	240	1368.1	198	1328.8	163	1293.7					
	16.9 (17)		14.6 (15)		11.5 (12)		8.7 (9)						
	279	1443.1	254	1423.1	223	1393.7	185	1351.9	153	1313.8			
7	19.5 (20)		17.4 (18)		14.6 (15)		11.2 (12)		8.6 (9)				
4	290	1487.2	259	1462.2	231	1443.3	210	1417.7	187	1384.8	174	1359.2	
	23.1 (23)		20.2 (21)		17.3 (18)		14.6 (15)		11.8 (12)		9.8 (10)		
			261	1496.3	238	1479.3	224	1465.2					
2	--		22.5 (23)		19.7 (20)		17.7 (17)						
フッ化水素 (重量%)													

電気伝導度 (mS/cm)	超音波伝播速度 (m/s)
水 (重量%)	

10

20

30

40

表 6

		硫 酸 (重量%)									
		8 6		8 9		9 2		9 5		9 7	
8	5.31	1369.4	5.65	1263.5	--		--		--		
	5.9 (6)		2.7 (3)								
6	--		6.73	1364.7	7.01	1262.4	--		--		
			5.2 (5)		2.1 (2)						
4	--		7.71	1425.3	8.27	1344.2	8.55	1236.5	--		
			6.9 (7)		3.9 (4)		1.1 (1)				
2	--		--		9.19	1431.8	9.69	1318.8	10.33	1244.7	
					6.0 (6)		2.7 (3)		0.9 (1)		
フッ化水素 (重量%)											

粘 度 (c p)	超音波伝播速度 (m/s)
水 (重量%)	

実施例 2 フッ化水素の連続製造方法

図 5 に示した装置を用いた。

粉碎された原料蛍石は、導管11を通してニーダー 1 に導入した。原料硫酸は、導管12,13を通してニーダー 1 に導入した。ニーダー 1 内においては、導入された原料蛍石及び原料硫酸が混合され、反応が開始された。さらに、その反応混合物を、ニーダー 1 に隣接するキルン 2 内に導き、400~500 程度の加熱処理により反応を促進させ、原料として使用し未反応で残留した硫酸 (A)、生成物であるフッ化水素 (B)、及び、原料蛍石中に微量存在した不純物が反応したために生じた水 (C) の 3 者を含有する粗製ガスを取得した。この粗製ガスには、反応の結果生じる各種の固体微粒子 (d) が粉塵として同伴していた。

ニーダー 1 及びキルン 2 内で発生した上記粗製ガスを、導管14を通して粗製ガス洗浄塔 3 の最下部に導き、塔頂よりフッ化水素を導入して洗浄した。上記フッ化水素による洗浄は

10

20

30

40

50

、粗製ガス洗浄塔3において取得される生成物であるフッ化水素を、導管18を通してコンデンサーに導き、一部を冷却凝縮し、この冷却凝縮されたフッ化水素を、導管17を通して粗製ガス洗浄塔3に戻すことにより行った。

上記粗製ガスを粗製ガス洗浄塔3において洗浄する過程で冷却することにより、硫酸(A)を主成分とし、これに小割合のフッ化水素(B)及び水(C)を含有する高沸点混合物(b)が液化し、粗製ガス洗浄塔3の下部に落下して、貯留タンク4に貯留された。そして、上記高沸点混合物(b)を離別させた残りの生成物であるフッ化水素を主体とする低沸点混合物(a)を、導管18を通して取得した。取得された低沸点混合物(a)は、フッ化水素の他に SiF_4 、 SO_2 、及び、 CO_2 等からなる低沸点ガス成分を含有するものであり、更に、公知の精製方法により精製して、高純度のフッ化水素を得た。

貯留タンク4に貯留された高沸点混合物(b)は、貯留タンク内に設けられたポンプ22により導管15を通過してリサイクル工程に廻した。この際、導管15に設けられた流量制御弁23の調整によって、その一部は粗製ガス洗浄塔3の中間より下方部分に導管24により導入されシャワーとして降らせ、下から上昇する高温の粗製ガスと接触させた。この接触により、粗製ガス中にかなり多量に含まれる粉塵(D)が捕捉され、貯留タンク4に回収された。同時に、貯留タンク4内の上記高沸点混合物(b)を、導管15、25を通して混合槽5に導入した。一方、上記高沸点混合物(b)中に含有される上記水(C)の濃度を、手段(M1)により求め、必要量の無水硫酸(B)を供給する手段(M2)により、導管16を通して混合槽5に導入した。更に、別途新たな硫酸を、導管12を通し流量制御弁26によって流量調節して混合槽5に導入した。

手段M1(19)は富士工業社製Model - 50を、手段M1(20)は富士工業社製Model - 70をそれぞれ用いた。後者は主として導管13中で水の濃度が適切であるかどうかを確認し、又は水の濃度の測定補助に用いた。

これら手段(M1)は、温度測定器、超音波伝播速度測定器、及び、電気伝導度測定器又は粘度測定器が一体系統化され、コンピュータ制御により作動する特別に作られた装置からなるものであって、コンピュータには、前記各測定器からの三つの物理量の情報を、予め記憶させてある三成分混合物の各成分濃度と三つの物理量との関係を表す検量線のデータ、に基づき、水(又はフッ化水素)の濃度に換算できるプログラムが格納されている。

なお、手段(M2)と流量制御弁26とは常法により相互に関連させた自動コントロールが可能となっており、手段(M2)によって添加された無水硫酸の量に応じて導管12から導かれる硫酸の量を加減し、硫酸の必要量が全体として制御されるように常法に従った制御系が確立されている。

前記手段(M2)では超音波伝播速度測定器の超音波発信器、電気伝導度測定器の発信器、粘度測定器の超音波発信器は、製造プラントの所要の位置に設置し、別に計器設置室に、これら発信器からの電気信号を変換する装置を設置し、発信器と変換装置とを導線で接続した。

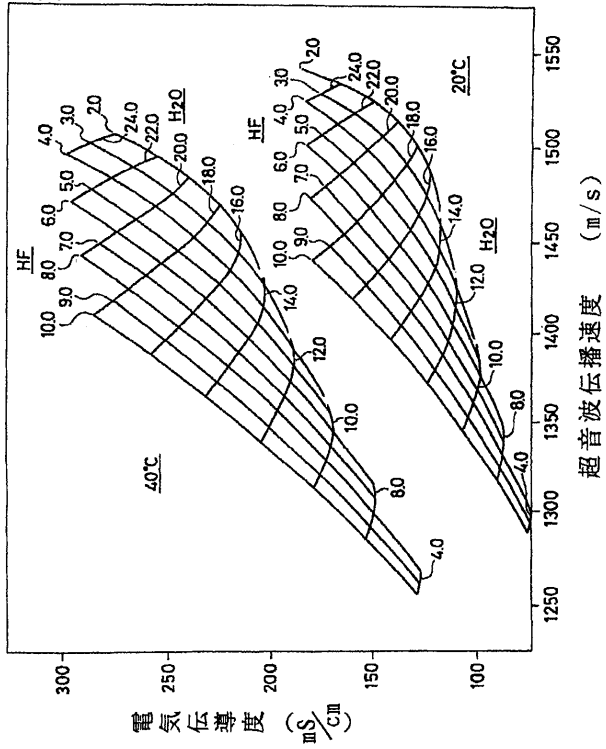
上記装置を用い、原料蛍石2250kg/Hrおよび原料硫酸3022kg/Hrを用いて、フッ化水素1125kg/Hrを連続的に製造した。キルンから生じる高沸点混合物(b)中の水の濃度は、約14.7重量%で、これに無水硫酸252kg/Hrおよび硫酸648kg/Hrを28重量%の発煙硫酸900kg/Hrとして添加し、更に硫酸1480kg/Hrを補填した。

上記の水の濃度測定法を適用して30日間ほぼ同一の条件で連続運転したところ、キルン内に供給される原料硫酸中の水の含有量が、+2.5重量%未満の変動に維持され、何らのトラブルも発生しなかった。

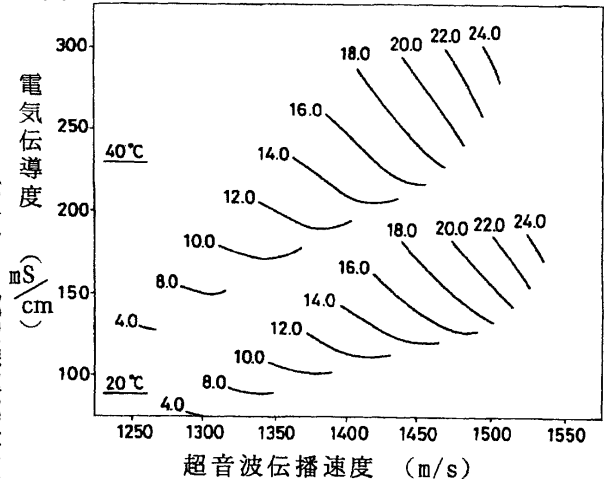
産業上の利用可能性

本発明の三成分混合物中の成分濃度を求める方法は、三成分混合物から水の濃度を高い精度で、迅速に測定することができる。またこれを用いた本発明のフッ化水素の連続製造方法は、極めて安全でかつ効率よいフッ化水素の製造をすることができる。

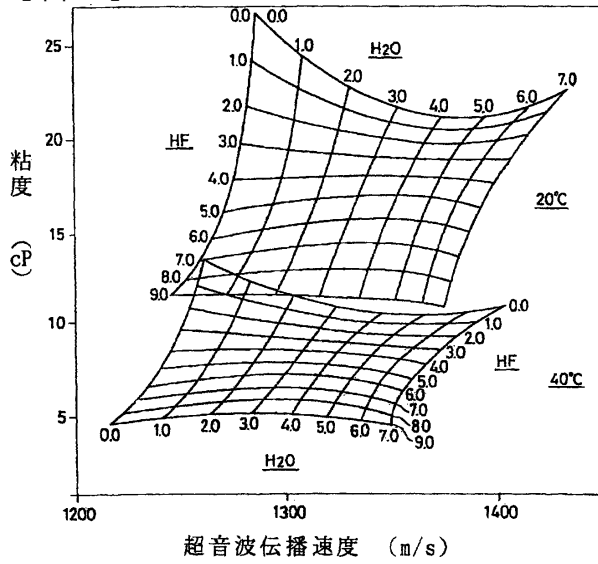
【図 1】



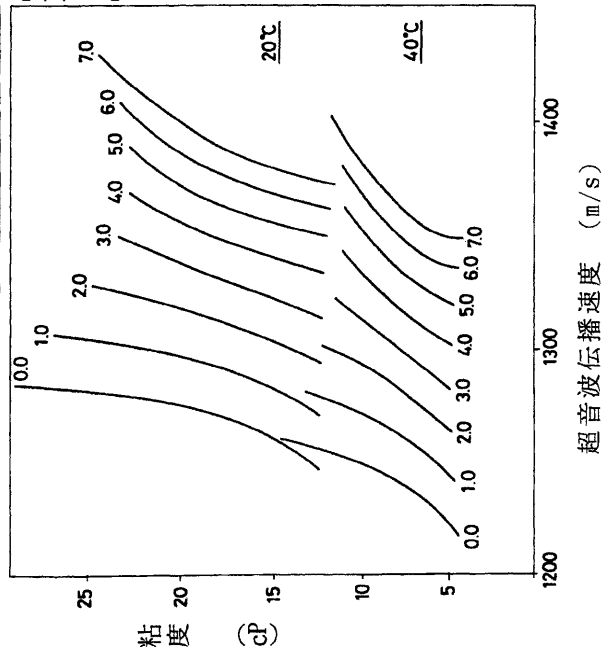
【図 2】



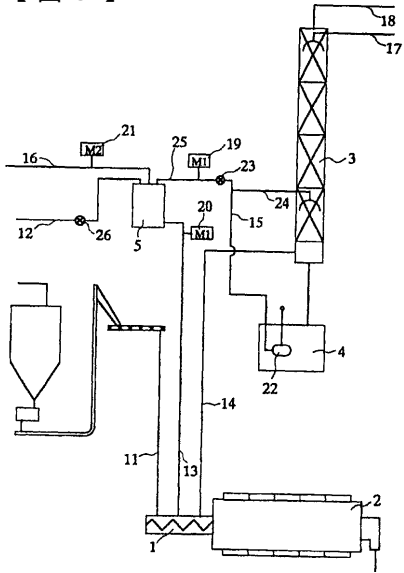
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 森岡 一郎

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 田中 洋介

(56)参考文献 特開平 0 5 - 0 2 6 8 5 3 (J P , A)

特開平 0 6 - 0 1 8 3 9 6 (J P , A)

特開平 0 2 - 1 1 6 7 4 5 (J P , A)

特開平 0 1 - 2 5 4 8 6 0 (J P , A)

特開昭 4 9 - 0 3 7 8 9 8 (J P , A)

特開昭 5 2 - 0 1 7 3 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

G01N 29/00 - 29/28

G01N 27/00 - 27/24

G01N 11/00 - 11/16

C01B 7/19