

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2011年9月9日(09.09.2011)

PCT

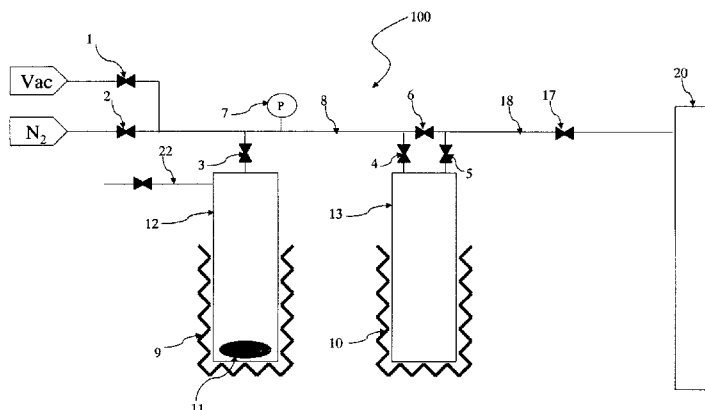
(10) 国際公開番号  
WO 2011/108384 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01N 31/12 (2006.01) G01N 31/00 (2006.01)  
G01N 1/10 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053663
  - (22) 国際出願日: 2011年2月21日(21.02.2011)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願 2010-044146 2010年3月1日(01.03.2010) JP
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池 亜紀 応(KIKUCHI, Akiou). 徳永 敦之(TOKUNAGA, Nobuyuki).
  - (74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MEASURING WATER CONTENT IN HYDROGEN FLUORIDE-CONTAINING COMPOUND

(54) 発明の名称: フッ化水素を含む化合物中の水分量の測定方法及び装置

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for measuring the water content of a hydrogen fluoride-containing compound represented by the general formula  $XF \cdot nHF$  (where X is one of K,  $NH_4$ , Na or Li, and n is a rational number greater than 0). The method includes: a step for heating and decomposing the hydrogen fluoride-containing compound; and a step for obtaining the water content of the hydrogen fluoride-containing compound by quantitatively determining the water content in pyrolysis gas generated by heating and decomposition. By means of this measurement method, it is possible to quantitatively determine the water content in a hydrogen fluoride-containing compound, represented by  $XF \cdot nHF$ , in an accurate manner.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/108384 A1

---

本発明は、一般式： $X F \cdot n H F$ (式中、 $X$ は $K$ 、 $N H_4$ 、 $N a$ 、 $L i$ のいずれか1種類を示し、 $n$ は0より大きい有理数を示す。)で表されるフッ化水素含有化合物の水分量の測定方法に関し、フッ化水素含有化合物を加熱分解する工程と、加熱分解により発生する熱分解ガス中の水分量を定量することにより、フッ化水素含有化合物中の水分量を求める工程と、を含むことを特徴とする。本測定方法により、フッ化水素含有化合物 $X F \cdot n H F$ 中の水分量を精度よく定量することが可能となる。

## 明 細 書

発明の名称：

フッ化水素を含む化合物中の水分量の測定方法及び装置

### 技術分野

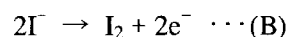
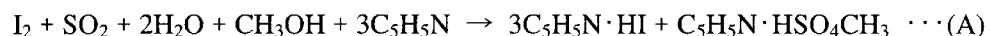
[0001] 本発明は、フッ化水素を含む化合物中の水分量を定量する方法及び装置に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に物質中の水分の定量方法として、固体試料では水の沸点（100℃）よりやや高い温度、例えば100～110℃などで加熱し、重量減少量から水分量を求める加熱法や、モレキュラーシーブスやシリカゲル、塩化カルシウムなどの水分の吸着剤と共にデシケーター中に保存乾燥し、上記の吸着剤の重量増加量より水分量を求める乾燥法などがある（非特許文献1）。また、固体及び液体中の水分量の測定ではカールフィッシャー法、気体中の水分量の測定では赤外分光光度計を用いる方法、液体中の水分量の測定では電気伝導率を測定する方法などが広く用いられている。

[0003] カールフィッシャー法では、メタノールなどの低級アルコール及び、ピリジンなどの有機塩基の存在で水が反応式（A）のように定量的に反応することを利用し、さらに沃化物イオンを含む電解液中で電解により反応式（B）のように沃素イオンから沃素を生成させ、検出電極で沃素が消費されたことを検出し、反応式（A）よりH<sub>2</sub>OとI<sub>2</sub>の反応が1：1の反応であることから電解に要した電気量より水分量を定量している。

[化1]



[0004] 赤外吸光光度計を用いる方法では、O—H伸縮振動による3000～4000 cm<sup>-1</sup>付近の吸収、H—O—H変角振動による1500～1700 cm<sup>-1</sup>の吸収の検出により水分量が定量できる。

[0005] 電気伝導率を測定する方法として、例えば、無水フッ化水素酸中の水分の定量方法（0.01～0.4%）は国際標準化機構（ISO）によって、白金電極間の電気伝導率を測定して含有する水分の定量方法が定められている（非特許文献2）。その他の方法としては、SF<sub>6</sub>中の水分の分析方法として電極間の電気伝導率を測定することで水分量の分析を実施できることが報告されている（特許文献1）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-308502号公報

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：水分の定量（東京化学同人、第1版、P16）

非特許文献2：Draft. International Standard., ISO/DIS 3700.2(1978)

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、フッ化水素を含む化合物（以下、「フッ化水素含有化合物」とも称する。）中の水分量の定量に上記の方法を用いた場合、下記のような妨害要素がある為、精度よく水分量を定量することが困難である。

[1] カールフィッシャー法の場合、フッ化水素含有化合物がカールフィッシャー液中に溶解が困難な為、水分気化法を用いることが考えられるが、この方法ではフッ化水素とカールフィッシャー液中の沃素が反応する。

[2] 赤外吸光光度計を用いる方法の場合、フッ化水素と水のO-H伸縮振動による3000～4000 cm<sup>-1</sup>付近の吸収のピーク位置が重なる。

[3] 電気伝導率を測定する方法の場合、化合物中の不純物の影響を受ける。

この様に、フッ化水素含有化合物中の水分量を精度よく定量できる方法は報告されていない。

[0009] 従って、本発明は、フッ化水素含有化合物中の水分量を精度よく定量する

方法及び装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、鋭意検討を行った結果、フッ化水素含有化合物を加熱分解し、発生する熱分解ガス中の水分量を分析することで、フッ化水素含有化合物中の水分量を精度よく定量できることを見出し、本発明に到った。
- [0011] すなわち、本発明は、一般式： $X F \cdot n H F$ （式中、 $X$ は $K$ 、 $N H_4$ 、 $N a$ 、 $L i$ のいずれか1種類を示し、 $n$ は0より大きい有理数を示す。）で表されるフッ化水素含有化合物の水分量の測定において、フッ化水素含有化合物を加熱分解する工程と、加熱分解により発生する熱分解ガス中の水分量を定量することにより、フッ化水素含有化合物中の水分量を求める工程と、を含むことを特徴とする。
- [0012] 本測定方法では、熱分解ガスを冷却して液体にした後、該液体の電気伝導率の測定を行なうことにより、熱分解ガス中の水分量を定量することができ、または、熱分解ガスを塩基で中和した後でその水分量をカールフィッシャー法により定量することができる。
- [0013] また、本発明は、一般式： $X F \cdot n H F$ （式中、 $X$ ： $K$ 、 $N H_4$ 、 $N a$ 、 $L i$ のいずれか1種類を示し、 $n$ は0より大きい有理数を示す。）で表されるフッ化水素含有化合物の水分量の測定装置において、フッ化水素含有化合物を加熱分解する加熱手段を備えた反応器を有する加熱分解部と、フッ化水素含有化合物を加熱分解部に導入する導管と、反応器内で加熱分解により発生する熱分解ガス中のフッ化水素を捕集する冷却トラップを有する捕集部と、反応器と冷却トラップを接続し、熱分解ガスを反応器から冷却トラップに導入する導管と、捕集されたフッ化水素中の水分量を測定する水分量測定手段を備え、水分量測定手段の測定結果からフッ化水素含有化合物中の水分量を求める水分量測定器と、冷却トラップと水分量測定手段を接続し、捕集されたフッ化水素を冷却トラップから水分量測定手段に導入する導管と、反応器と冷却トラップを接続する導管に設けられ、熱分解ガスの発生による圧力上昇を計測する圧力測定手段と、で構成されることを特徴とする。

- [0014] 本測定装置では、水分量測定手段は、フッ化水素を液体の状態にしてその電気伝導率の測定を行い、水分量を定量することができる。
- [0015] あるいは、本測定装置は、内部にフッ化水素を中和する中和剤が充填された中和槽を有する中和部と、冷却トラップと水分量測定手段を接続する導管に接続され、冷却トラップで捕集されたフッ化水素の導入先を水分量測定手段から中和槽に切り換える手段と、フッ化水素を中和剤で中和した中和物を中和槽から水分量測定手段に導入する導管と、を備え、水分量測定手段は、中和物の水分量を測定するように構成してもよい。この場合、中和物の水分量はカールフィッシャー法で定量することができる。
- [0016] さらに、本測定装置では、圧力測定手段が所定の計測結果を得た場合に、加熱手段を停止するように構成することもできる。

### 図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明の第1の実施形態に係る水分量測定装置の概略図である。  
[図2]本発明の第2の実施形態に係る水分量測定装置の概略図である。

### 発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明を詳細に説明する。
- [0019] 本発明では、一般式： $X F \cdot n H F$ （式中、 $X$ は $K$ 、 $N H_4$ 、 $N a$ 、 $L i$ のいずれか1種類を示し、 $n$ は0より大きい有理数を示す。）で表されるフッ化水素含有化合物を加熱分解し、加熱分解で発生する熱分解ガス中の水分量を定量することにより、該フッ化水素含有化合物中の水分量を求める。
- [0020] 加熱分解時の加熱温度は、フッ化水素含有化合物中の水分を完全に揮発させるため、水の沸点以上またはフッ化水素含有化合物の分解温度以上であることが好ましい。例えば一般式： $X F \cdot n H F$ の、 $X$ が $K$ の場合、 $K F \cdot H F$ の分解温度である $220^{\circ}C$ 以上、 $X$ が $N a$ の場合、 $N a F \cdot H F$ の分解温度である $270^{\circ}C$ 以上、 $X$ が $N H_4$ の場合、 $N H_4 F \cdot H F$ の分解温度である $150^{\circ}C$ 以上、 $X$ が $L i$ の場合、 $L i F \cdot H F$ の分解温度である $20^{\circ}C$ 以上の温度で加熱することが好ましい。更に加熱温度が、分解温度付近では分解速度が遅いため分解効率が悪くなる虞があり、また高すぎると加熱分解を行な

う容器の材料を侵す虞があるため、一般式： $X F \cdot n H F$ のXがK、Na、Liのいずれか1種類の場合は、 $400 \sim 500^{\circ}C$ 、一般式： $X F \cdot n H F$ のXが $N H_4$ の場合は、 $200^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ の範囲で加熱することが更に好ましい。

[0021] 熱分解ガスを冷却して液体にするためには、主成分のフッ化水素の融点（ $19^{\circ}C$ ）以下に冷却する必要がある。また、加熱分解により固相と気相に分解する場合（一般式： $X F \cdot n H F$ のXがK、Na、Liのいずれか1種類の場合）、固体と発生するガスを分離する必要がある。この場合、不活性ガスをキャリアガスとして用いることにより気相部のガスを取り出し分離することができるが、水分量を精度よく定量するためには水分管理されたキャリアガスを使用する必要がある。よって、気相部のガスを効率よく分離するためには、捕集トラップ等で熱分解ガスを冷却捕集することで該気相部のガスを取り出すことが好ましい。熱分解ガスを冷却捕集する場合、液状に捕集されたフッ化水素は蒸気圧を持つため、捕集効率を考慮すると、凝固点（ $-84^{\circ}C$ ）以下の温度で冷却捕集することにより固体の状態に捕集することが好ましい。熱分解ガスを固体の状態に捕集する場合、フッ化水素の融点（ $19^{\circ}C$ ）以下まで昇温して液体の状態にできる。

[0022] 熱分解ガス中の水分量を定量する方法として、電気伝導率を測定する方法、カールフィッシャー法などの公知の水分量の測定方法を用いることができる。

[0023] 熱分解ガス中の水分量を電気伝導率の測定で定量する場合、気体での電気伝導率の測定が困難であるため、熱分解ガスを液体にして電気伝導率を測定する必要がある。熱分解ガスを液体にする方法としては上記の方法を用いることが好ましい。

[0024] 電気伝導率の測定で得られた熱分解ガス中の水分量の測定結果を、水分量の2フッ化水素含有化合物の質量と加熱分解により発生する熱分解ガスを除いた残りの固体の質量との差に乗ずることで、フッ化水素含有化合物中の水分量に換算できる。具体的には、以下に換算式（1）を示す。

## [数1]

水分量の測定値  $\times$  [(水分量の測定に用いたフッ化水素含有化合物の質量) - (加熱分解により発生する熱分解ガスを除いた残りの固体の質量)]  $\cdots$  (1)

[0025] 熱分解ガス中の水分量をカールフィッシャー法で定量する場合、熱分解ガスを塩基で中和した後に水分測定を行う必要がある。中和は、熱分解ガスの全量を塩基と反応させることが必要である。

[0026] 中和に用いる塩基として有機塩基が好ましく、特に、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ビピリジン、トリピリジンなどのアミン類がより好ましい。また有機塩基としてアミン類を用いる場合、熱分解ガスの全量に対して1モル等量以上のアミン類を用いることが好ましく、1モル等量未満では十分に中和が行なわれない可能性があるため、後の水分測定で誤差を生じる虞がある。

[0027] カールフィッシャー法で得られた熱分解ガス中の水分量（熱分解ガス中のフッ化水素を塩基で中和した中和物の水分量）の測定結果を、中和に用いた塩基の質量より水分量の測定に用いたフッ化水素含有化合物の質量と加熱分解により発生する熱分解ガスを除いた残りの固体の質量とを差し引いた値に乘ずることで、フッ化水素含有化合物中の水分量に換算できる。具体的には、以下に換算式（2）を示す。

## [数2]

水分量の測定値  $\times$  [(中和に用いた塩基の質量) - (水分量の測定に用いたフッ化水素含有化合物の質量) - (加熱分解により発生する熱分解ガスを除いた残りの固体の質量)]  $\cdots$  (2)

[0028] また上記の加熱分解工程、冷却捕集工程、水分量測定工程において、外部からの水分の混入を防ぐことにより、より水分量を精度よく定量することができる。

[0029] 一般式： $X F \cdot n H F$ で表されるフッ化水素含有化合物において、 $n$ が略50を超えると、融点がフッ化水素と同程度になるので、フッ化水素と同様に室温で液体として扱うことができる。このため、フッ化水素含有化合物を

加熱分解することなく直接電気伝導率の測定を行って水分量を定量することが可能となるが、X F成分が存在するため精度よく定量することは困難である。本発明によれば、加熱分解によりX F成分を分離できるため、電気伝導率の測定を用いる方法でも水分量を精度よく定量することができる。また、フッ化水素含有化合物を加熱分解することなく中和を行ない、カールフィッシャー法により水分量を定量することも可能であるが、X F成分が中和した後も溶解しないため精度よく定量することは困難である。本発明によれば、カールフィッシャー法を用いる場合においても、加熱分解することによりX F成分を分離できるため、水分量を精度よく定量することができる。また、電気伝導率測定およびカールフィッシャー法以外の方法を用いる場合も、加熱分解することなく直接水分量を定量することができるが、X F成分が存在するため精度よく定量することは困難である。本発明によれば、電気伝導率の測定およびカールフィッシャー法以外の方法を用いる場合においても、加熱分解することによりX F成分を分離できるため、水分量を精度よく定量することができる。

[0030] 本発明の第1の実施形態に係るフッ化水素含有化合物の水分量の測定方法及び水分量の測定装置について、図1を用いて詳細に説明する。

[0031] 第1の実施形態に係る水分量測定装置100は、フッ化水素含有化合物を加熱分解し、発生する熱分解ガスを冷却捕集して水分量を測定する装置である。

[0032] 水分量測定装置100は、バルブを備える導管22より導入したフッ化水素含有化合物11を加熱分解してガスを発生させる加熱分解器12と、加熱分解器12で発生する熱分解ガスを冷却トラップ13に導入する導管8と、導管8より導入するガスをフッ化水素の凝固点（ $-84^{\circ}\text{C}$ ）以下に冷却することにより捕集し更に捕集後フッ化水素の融点（ $19^{\circ}\text{C}$ ）以上に昇温して気化させる冷却トラップ13と、冷却トラップ13で気化するガスを水分量測定手段20に導入する導管18と、導管18より導入するガスの水分量を測定する水分量測定手段20と、を備えている。また、装置系内をガス置換す

るための真空ポンプと窒素ガス導入路が、バルブ 1 とバルブ 2 を介して導管 8 に、さらに、バルブ 3 を介して加熱分解器 12 に、導管 8 と導管 18 がバルブ 6 を介して接続されている。導管 8 がバルブ 4 を介し、導管 18 がバルブ 5 を介し、それぞれ冷却トラップ 13 に接続され、さらに、導管 18 は、バルブ 17 を介して水分量測定手段 20 に接続されている。また、導管 8 には圧力計 7 が設置されている。

[0033] 加熱分解器 12 には、採取したフッ化水素含有化合物が貯留され、フッ化水素含有化合物を加熱するためのヒーター 9 を具備する。加熱分解器 12 の材質には発生する熱分解ガス中のフッ化水素と反応しないモネル、ニッケル、白金、またはアルミナなどが好ましく、その中でもモネルまたはニッケルが特に好ましい。

[0034] 深冷トラップ 13 は、冷却するための冷却機 10 を具備する。冷却機 10 は、捕集時にフッ化水素の凝固点 ( $-84^{\circ}\text{C}$ ) 以下に冷却可能なものであればよい。深冷トラップ 13 の材質としてはステンレス、モネル、ニッケル、白金、またはアルミナなどが好ましく、その中でもステンレスまたはニッケルが特に好ましい。

[0035] 水分量測定手段 20 には、電気伝導率を測定することにより水分量を定量する装置を用いることができる。熱分解ガス中のフッ化水素が少量（低濃度）である場合は、水分量測定手段 20 として、カールフィッシャー法を用いた水分量測定装置も用いることができる。1 質量 ppm 以下の測定精度を得るには、電気伝導率を測定することにより水分量を定量する装置を用いることが好ましい。

[0036] 次に、上記の水分量測定装置 100 の動作について説明する。

[0037] 装置系内を真空ポンプと窒素ガス導入路によりガス置換し 0.0 kPa まで減圧にした後、測定のために採取したフッ化水素含有化合物を、バルブを開にして導管 22 より加熱分解器 12 に導入し貯留する。貯留後、導管 22 のバルブ、バルブ 1、バルブ 2、バルブ 5、バルブ 6 は閉、バルブ 3、バルブ 4 は開の状態、ヒーター 9 により加熱する。

- [0038] 加熱温度は、上記の通り、水の沸点以上またはフッ化水素含有化合物の分解温度以上であることが好ましい。例えば、採取したフッ化水素含有化合物が、一般式： $X F \cdot n H F$ のXがKの場合、 $K F \cdot H F$ の分解温度である $220^{\circ}C$ 以上、XがNaの場合、 $N a F \cdot H F$ の分解温度である $270^{\circ}C$ 以上、Xが $N H_4$ の場合、 $N H_4 F \cdot n H F$ の分解温度である $150^{\circ}C$ 以上、XがLiの場合、 $L i F \cdot H F$ の分解温度である $20^{\circ}C$ 以上の温度で加熱することが好ましい。更に加熱温度が、分解温度付近では分解速度が遅いため分解効率が悪くなる虞があり、また高すぎると加熱分解を行なう容器の材料を侵す虞があるため、採取したフッ化水素含有化合物の一般式： $X F \cdot n H F$ のXがK、Na、Liのいずれか1種類の場合は、 $400 \sim 500^{\circ}C$ 、 $N H_4$ の場合は、 $200^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ の範囲で加熱することが更に好ましい。
- [0039] 発生する熱分解ガスにより圧力が上昇するが、熱分解ガスは導管8から深冷トラップ13に導入され深冷トラップ13内にてフッ化水素の凝固点（ $-84^{\circ}C$ ）以下で冷却捕集される。圧力計7の圧力が $0.0 k P a$ を超えなくなると、バルブ3、バルブ4を閉の状態にして加熱分解器12の加熱を停止する。
- [0040] 次に、深冷トラップ13の冷却を停止し、昇温し液体または気体の状態にし、バルブ5、バルブ17を開の状態にして取り出す。深冷トラップ13に捕集された化合物は、導管18を通過して水分量測定手段20に導入され、水分量が測定される。水分量測定手段20で得られる水分量を化合物中の水分量に上記のとおり換算することでフッ化水素含有化合物中の水分量を定量できる。
- [0041] 以上の第1の実施形態により、フッ化水素含有化合物中の水分量を精度よく定量することができる。
- [0042] 本発明の第2の実施形態に係るフッ化水素含有化合物の水分量の測定方法及び水分量の測定装置について、図2を用いて詳細に説明する。
- [0043] 第2の実施形態に係る水分量測定装置200は、フッ化水素含有化合物を加熱分解し、発生する熱分解ガスを冷却捕集し、捕集したガスを中和した後

、水分量を測定する装置である。水分量測定装置 100 と同符号の部分は、水分量測定装置 100 と同様なため説明を省略し、水分量測定装置 100 と異なる部分について説明する。

- [0044] 水分量測定装置 200 は、水分量測定装置 100 のバルブ 17 の上流において導管 18 が分岐しバルブ 14 を介して中和槽 19 が接続され、中和槽 19 は、バルブ 16 を介して水分量測定手段 20 に接続されている。したがって、バルブ 14 と 16 の開閉の組合せにより、導管 18 からのガスを水分量測定手段 20 に導入するとき、中和槽 19 を経由させる場合とさせない場合を任意に選択できる。
- [0045] 中和槽 19 は、内部にフッ化水素を中和するための中和剤が充填されており、冷却トラップ 13 で気化したガスを導入する導入口にバルブ 14 と、中和したガスを排出する排出口にバルブ 16 と、を具備している。中和剤としては、塩基が用いられる。用いる塩基としては、有機塩基が好ましく、その中でも、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、トリピリジンなどのアミン類が特に好ましい。
- [0046] また、導管 18 は分岐せず直接バルブ 14 に接続されてもよい。したがってこの場合、導管 18 は水分量測定手段 20 に直接接続されない。
- [0047] 水分量測定手段 20 は、電気伝導率を測定することにより水分量の測定装置またはカールフィッシャー法を用いた水分量の測定装置を用いることができる。但し、カールフィッシャー法を用いた水分量の測定装置を用いる場合、1 質量 ppm 以下の測定精度を得るには、中和槽 19 により中和物を導入し水分量を測定することが好ましい。電気伝導率を測定することにより水分量を測定する装置を用いる場合、中和槽 19 を経由させず、水分量測定手段 20 に導入する。
- [0048] 次に、上記の水分量測定装置 200 の動作について説明する。動作の説明についても、水分量測定装置 100 と同様な部分は省略し、水分量測定装置 100 と異なる部分について説明する。
- [0049] 深冷トラップ 13 の冷却を停止するまでは、水分量測定装置 100 と同様

の動作である。さらに、中和槽 19 を経由させない場合は、バルブ 14 を閉の状態しておく以外、水分量測定手段 20 で得られる水分量を化合物中の水分量に換算することでフッ化水素含有化合物中の水分量を定量するまで、水分量測定装置 100 と同様の動作である。

[0050] 中和槽 19 を経由させる場合は、深冷トラップ 13 の冷却を停止し、気化のためにフッ化水素の沸点（ $19^{\circ}\text{C}$ ）以上に昇温し、バルブ 5 とバルブ 14 を開の状態、バルブ 16 とバルブ 17 を閉の状態にする。昇温により発生する熱分解ガスは、導管 18 を通ってバルブ 14 介して中和槽 19 に導入され内部の中和剤で中和される。その後、中和槽 19 内部の中和された液は、水分量測定手段 20 に導入するためにバルブ 16 を開にし、水分量測定手段 20 に導入され、水分量が測定される。水分量測定手段 20 で得られる水分量を化合物中の水分量に換算することでフッ化水素含有化合物中の水分量を定量できる。

[0051] 以上の第 2 の実施形態により、第 1 の実施形態と同様の効果が得られ、さらには、水分量測定手段 20 としてカールフィッシャー法を用いる場合でも、フッ化水素含有化合物中の水分量をより精度よく定量することができる。また、中和処理の有無により測定精度を適宜選択できる。

## 実施例

[0052] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これにより本発明の実施態様を限定するものではない。

[0053] [実施例 1]

図 2 の装置を用いて、下記の手順により水分量の定量試験を行った。

[0054] 本実施例の装置では、ニッケル製で密閉式の加熱分解器 12 と、ニッケル製の深冷トラップ 13 を用いた。フッ化水素含有化合物 11 として、無水 KF と無水 HF と  $\text{H}_2\text{O}$  とを混合して 123 質量 ppm の水分量を含む KF・HF を調製して用いた。尚、無水 KF は、 $\text{F}_2$  と KF を反応させ KF 中の  $\text{H}_2\text{O}$  を全量 HF に反応させた後、 $700^{\circ}\text{C}$  まで加熱して HF を完全に揮発させて合成し、無水 HF は、 $\text{F}_2$  と HF を反応させ HF 中の  $\text{H}_2\text{O}$  を全量 HF に反応させ

た後、発生する $O_2$ 、 $OF_2$ を脱気して合成した。また、深冷トラップ13では液体窒素を冷媒とする冷却機10を用い、カールフィッシャー法に基づく水分量測定手段20（京都電子工業株式会社製、MKC-610-NT）を用いた。

[0055] バルブ1を介して接続されている真空ポンプとバルブ2を介して接続されている窒素ガス導入路により予めガス置換された加熱分解器12内に、フッ化水素含有化合物11として123質量ppmの水分量を含むKF・HFを導管22より10.2g導入し、ヒーター9で220°Cに加熱した。加熱分解器12内で発生した熱分解ガスを、バルブ5は閉じ、バルブ3、4を開けて、導管8を介して深冷トラップ13に導入し、冷却機10により-196°Cに冷却し捕集した。導管8に設置されている圧力計7が0.0kPaになるまで加熱分解器12を加熱し、圧力が0.0kPaまで低下した後、バルブ3、4を閉じ、加熱分解器12の加熱を停止した。その後、深冷トラップ13を150°Cまで昇温させて気化したガスを、バルブ5、14を開けて、導管18を介して、ニッケル製の密閉容器に脱水されたピリジンが40.0g充填されている中和槽19に導入し、フッ化水素を中和した。その後、バルブ16を開けて、中和物を水分量測定手段20に導入し、中和物の水分量を測定した。

[0056] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は481質量ppmであり、KF・HF中の水分量へ換算すると123質量ppmとなった。

[0057] [実施例2]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物11として実施例1と同様の方法で調製した18.2質量ppmの水分量を含むKF・2.2HF、15.3gを加熱分解器12に採取し、ヒーター9での加熱温度を300°Cにしたこと以外は、実施例1と同様に試験を行なった。

[0058] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は42質量ppmであり、KF・2.2HF中の水分量へ換算すると18.1質量ppmとなった。

[0059] [実施例3]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物 11 として実施例 1 と同様の方法で合成した 13.2 質量 ppm の水分量を含む KF・3.1HF、11.3 g を加熱分解器 12 に採取し、ヒーター 9 での加熱温度を 400°C にしたこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行なった。

[0060] その結果、発生したガス中の水分量は 26 質量 ppm であり、KF・3.1HF 中の水分量へ換算すると 13.4 質量 ppm となった。

[0061] [実施例 4]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物 11 として実施例 1 と同様の方法で合成した 4461 質量 ppm の水分量を含む KF・2.2HF、11.9 g を加熱分解器 12 に採取し、ヒーター 9 での加熱温度を 450°C にしたこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行なった。

[0062] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は 10352 質量 ppm であり、KF・2.2HF 中の水分量へ換算すると 4461 質量 ppm となった。

[0063] [実施例 5]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物 11 として実施例 1 と同様の方法で合成した 598 質量 ppm の水分量を含む KF・0.7HF、20.9 g を加熱分解器 12 に採取し、ヒーター 9 での加熱温度を 450°C とし、ピリジンの代わりにトリエチルアミンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行なった。

[0064] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は 3082 質量 ppm であり、KF・0.7HF 中の水分量へ換算すると 598 質量 ppm となった。

[0065] [実施例 6]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物 11 として実施例 1 と同様の方法で合成した 76.5 質量 ppm の水分量を含む KF・5.1HF、14.2 g を加熱分解器 12 に採取し、ヒーター 9 での加熱温度を 500°C とし、ピリジンの代わりにトリエチルアミンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行なった。

[0066] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は 120 質量 ppm であり、K

F・5. 1HF中の水分量へ換算すると76.5質量ppmとなった。

[0067] [実施例7]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物11として実施例1と同様の方法で合成した1.8質量ppmの水分量を含むKF・2.1HF、18.1gを加熱分解器12に採取し、ヒーター9での加熱温度を500℃とし、ピリジンの代わりにトリエチルアミンを用いたこと以外は、実施例1と同様に試験を行なった。

[0068] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は5.4質量ppmであり、KF・2.1HF中の水分量へ換算すると2.3質量ppmとなった。

[0069] [実施例8]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物11として実施例1と同様の方法で合成した5.6質量ppmの水分量を含むKF・2.1HF、13.5gを加熱分解器12に採取し、ヒーター9での加熱温度を450℃とし、さらには、電気伝導度測定法（三木、前野：分化, 29, 288（1980）の記載。）に基づく水分量測定手段20を用い、深冷トラップ13を150℃まで昇温させて気化したガスを、中和槽19に導入する代わりに、バルブ14、16を閉じ、バルブ5、17を開けて、導管18を介して水分量測定手段20に導入し、-10℃まで冷却して液体の状態にし、その水分量を測定したこと以外は、実施例1と同様に試験を行なった。

[0070] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は13質量ppmであり、KF・2.1HF中の水分量へ換算すると5.5質量ppmとなった。

[0071] [実施例9]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物11として実施例1と同様の方法で合成した102質量ppmの水分量を含むKF・4.2HF、21.4gを加熱分解器12に採取し、ヒーター9での加熱温度を400℃にしたこと以外は、実施例8と同様に試験を行なった。

[0072] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は172質量ppmであり、KF・4.2HF中の水分量へ換算すると102質量ppmとなった。

## [0073] [実施例 10]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物 11 として 7.5 質量 ppm の水分量を含む  $\text{NaF} \cdot 2.1\text{HF}$ 、13.2 g を加熱分解器 12 に採取し、ヒーター 9 での加熱温度を  $400^\circ\text{C}$  としたこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行なった。尚、7.5 質量 ppm の水分量を含む  $\text{NaF} \cdot 2.1\text{HF}$  は、無水  $\text{NaF}$  と無水  $\text{HF}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  とを混合して調製した。無水  $\text{NaF}$  は、 $\text{F}_2$  と  $\text{NaF}$  を反応させ  $\text{NaF}$  中の  $\text{H}_2\text{O}$  を全量  $\text{HF}$  に反応させた後、 $700^\circ\text{C}$  まで加熱させ  $\text{HF}$  を完全に揮発させて合成したものを、無水  $\text{HF}$  は、 $\text{F}_2$  と  $\text{HF}$  を反応させ  $\text{HF}$  中の  $\text{H}_2\text{O}$  を全量  $\text{HF}$  に反応させた後、発生する  $\text{O}_2$ 、 $\text{OF}_2$  を脱気して合成したものをを用いた。

[0074] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は 15 質量 ppm であり、 $\text{NaF} \cdot 2.1\text{HF}$  中の水分量へ換算すると 7.5 質量 ppm となった。

## [0075] [実施例 11]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物 11 として実施例 10 と同様の方法で合成した 63.4 質量 ppm の水分量を含む  $\text{NaF} \cdot 3.1\text{HF}$ 、20.1 g を加熱分解器 12 に採取し、ヒーター 9 での加熱温度を  $300^\circ\text{C}$  としたこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行なった。

[0076] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は 106 質量 ppm であり、 $\text{NaF} \cdot 3.1\text{HF}$  中の水分量へ換算すると 63.2 質量 ppm となった。

## [0077] [実施例 12]

水分量の定量対象となるフッ化水素含有化合物 11 として実施例 10 と同様の方法で合成した 300 質量 ppm の水分量を含む  $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ 、15.5 g を加熱分解器 12 に採取し、ヒーター 9 での加熱温度を  $300^\circ\text{C}$  としたこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行なった。

[0078] その結果、発生した熱分解ガス中の水分量は 931 質量 ppm であり、 $\text{NaF} \cdot \text{HF}$  中の水分量へ換算すると 300 質量 ppm となった。

## [0079] [比較例 1]

フッ化水素含有化合物 11 として実施例 12 で調製した 300 質量 ppm

の水分量を含むNaF・HF、1504gをステンレス製のデシケーター内で120°Cで加熱させ、揮発する水分をモレキュラーシーブス4A 9.35gを用いて48時間吸着させた。

[0080] その結果、モレキュラーシーブスの質量は9.52gになり、吸着された水分量は0.12g、NaF・HF中の水分量は113質量ppmとなった。

[0081] 上記実施例の結果を表1に示す。

[表1]

実施例	化合物	n値	合成した化合物 11中の水分量 (質量ppm)	化合物11 の質量 (g)	測定条件			発生ガス中の 水分量 (質量ppm)	換算した水分量 (質量ppm)
					ヒーター9 の加熱温度 (°C)	水分量の測定手段 20の方式	使用した 塩基		
実施1	KF・nHF	n=1.0	123	10.2	220	カクゾウ法	481	123	
実施2		n=2.2	18.2	15.3	300		ピリジン	42	18.1
実施3		n=3.1	13.2	11.3	400			26	13.4
実施4		n=2.2	4461	11.9	450	カクゾウ法	10352	4461	
実施5		n=0.7	598	20.9	450		3082	598	
実施6		n=5.1	76.5	14.2	500		トリアリジン	120	76.5
実施7		n=2.1	1.8	18.1	500			5.4	2.3
実施8		n=2.1	5.6	13.5	450		電気伝導率の測定	13	5.5
実施9		n=4.2	102	21.4	400		172	102	
実施10		NaF・nHF	n=2.1	7.5	13.2	400	カクゾウ法	15	7.5
実施11			n=3.1	63.4	20.1	300		ピリジン	106
実施12			n=1.0	300	15.5	300	カクゾウ法	931	300
比較1				1504	120	乾燥法	-	113	

- [0082] 表 1 に示すように、比較例 1 に比べ、実施例 1 ~ 1 2 ではいずれも高精度でフッ化水素含有化合物中の水分量を定量することができた。
- [0083] 上述の通り、本発明によれば、フッ化水素含有化合物中の水分量を精度よく定量することができる。本発明の測定方法及び装置は、 $KF \cdot nHF$  や  $NH_4F \cdot nHF$  など電気分解の溶融塩として用いられる化合物、 $KF \cdot HF$ 、 $NaF \cdot HF$  などフッ素化剤として用いられる化合物中の水分量の定量に適用することができる。
- [0084] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良可能であることはいうまでもない。

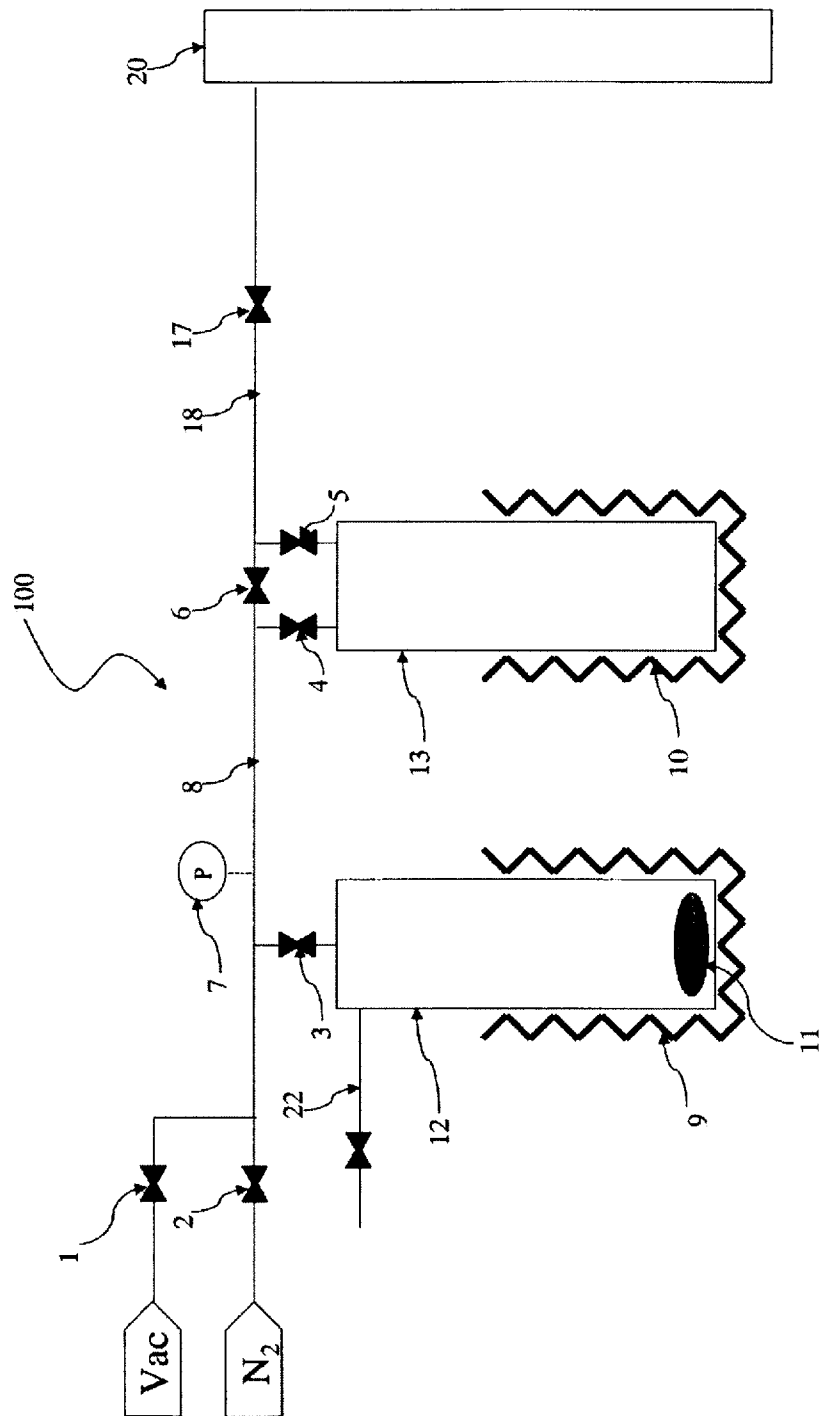
## 請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $X F \cdot n H F$  (式中、 $X$ は $K$ 、 $N H_4$ 、 $N a$ 、 $L i$ のいずれか1種類を示し、 $n$ は0より大きい有理数を示す。)で表されるフッ化水素含有化合物の水分量の測定方法であって、フッ化水素含有化合物を加熱分解する工程と、加熱分解により発生する熱分解ガス中の水分量を定量することにより、フッ化水素含有化合物中の水分量を求める工程と、を含むフッ化水素含有化合物の水分量の測定方法。
- [請求項2] 熱分解ガスを冷却して液体にした後、該液体の電気伝導率の測定を行なうことにより、熱分解ガス中の水分量を定量することを特徴とする、請求項1に記載のフッ化水素含有化合物の水分量の測定方法。
- [請求項3] 熱分解ガスを塩基で中和した後に、熱分解ガスを塩基で中和した中和物の水分量をカールフィッシャー法により定量することを特徴とする、請求項1に記載のフッ化水素含有化合物の水分量の測定方法。
- [請求項4] 一般式： $X F \cdot n H F$  (式中、 $X$ ： $K$ 、 $N H_4$ 、 $N a$ 、 $L i$ のいずれか1種類を示し、 $n$ は0より大きい有理数を示す。)で表されるフッ化水素含有化合物の水分量の測定装置において、フッ化水素含有化合物を加熱分解する加熱手段を備えた反応器を有する加熱分解部と、フッ化水素含有化合物を加熱分解部に導入する導管と、反応器内で加熱分解により発生する熱分解ガス中のフッ化水素を捕集する冷却トラップを有する捕集部と、熱分解ガスを反応器から冷却トラップに導入する導管と、捕集されたフッ化水素中の水分量を測定する水分量測定手段を備え、水分量測定手段の測定結果からフッ化水素含有化合物中の水分量を求める水分量測定器と、捕集されたフッ化水素を冷却トラップから水分量測定手段に導入する導管と、加熱分解部と捕集部を接続する導管に設けられ、熱分解ガスの発生による圧力上昇を計測する圧力測定手段と、で構成されることを特徴とする。
- [請求項5] 内部にフッ化水素を中和する中和剤が充填された中和槽を有する中和部と、冷却トラップと水分量測定手段を接続する導管に接続され、冷

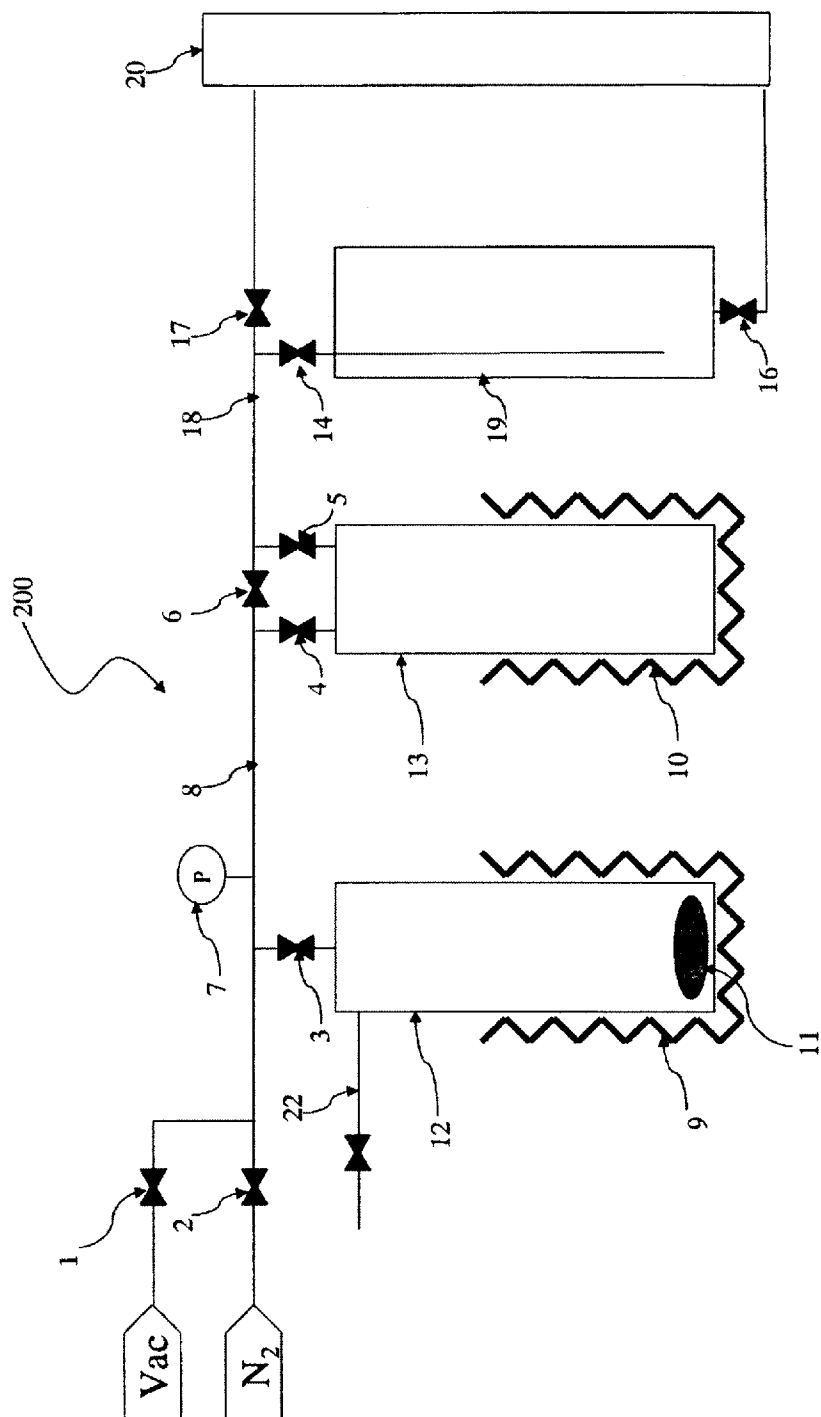
却トラップで捕集されたフッ化水素の導入先を水分量測定手段から中和槽に切り換える手段と、フッ化水素を中和剤で中和した中和物を中和槽から水分量測定手段に導入する導管と、を備え、水分量測定手段は、中和物の水分量を測定するように構成された、請求項 4 に記載のフッ化水素含有化合物の水分量の測定装置。

[請求項6] 圧力測定手段が所定の計測結果を得た場合に、加熱手段を停止することを特徴とする、請求項 4 又は 5 に記載のフッ化水素含有化合物の水分量の測定装置。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053663

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N31/12(2006.01)i, G01N1/10(2006.01)i, G01N31/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N31/12, G01N1/10, G01N31/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-056789 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 24 February 1992 (24.02.1992), page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 10; page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 13 (Family: none)	1-6
A	JP 2006-308502 A (Mitsubishi Electric Corp.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims; paragraphs [0009] to [0015] (Family: none)	1-6
A	JP 05-281170 A (NGK Insulators, Ltd.), 29 October 1993 (29.10.1993), claims; paragraphs [0006] to [0009] (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 March, 2011 (16.03.11)Date of mailing of the international search report  
29 March, 2011 (29.03.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053663

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-281121 A (NGK Insulators, Ltd.), 29 October 1993 (29.10.1993), claims; paragraphs [0006] to [0009] (Family: none)	1-6
A	JP 08-101145 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 April 1996 (16.04.1996), claims; paragraph [0006] (Family: none)	1-6
A	JP 02-234056 A (Ricoh Co., Ltd.), 17 September 1990 (17.09.1990), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 61-071356 A (NKK Corp.), 12 April 1986 (12.04.1986), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G01N31/12(2006.01)i, G01N1/10(2006.01)i, G01N31/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G01N31/12, G01N1/10, G01N31/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 JSTPlus(JDreamI)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 04-056789 A (三井東圧化学株式会社) 1992.02.24, 第2頁右上欄18行-左下欄第10行、第3頁左下欄第15行-右下欄第13 行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-308502 A (三菱電機株式会社) 2006.11.09, 【特許請求の範囲】、【0009】-【0015】等参照 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                  「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                  「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献                  「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 16.03.2011	国際調査報告の発送日 29.03.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 草川 貴史 電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-281170 A (日本碍子株式会社) 1993. 10. 29, 【特許請求の範囲】、段落【0006】－【0009】等参照 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 05-281121 A (日本碍子株式会社) 1993. 10. 29, 【特許請求の範囲】、段落【0006】－【0009】等参照 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 08-101145 A (三菱化学株式会社) 1996. 04. 16, 【特許請求の範囲】、段落【0006】等参照 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 02-234056 A (株式会社リコー) 1990. 09. 17, 全文等参照 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 61-071356 A (日本鋼管株式会社) 1986. 04. 12, 全文等参照 (ファミリーなし)	1-6