

(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
2013 年 1 月 10 日(10.01.2013)



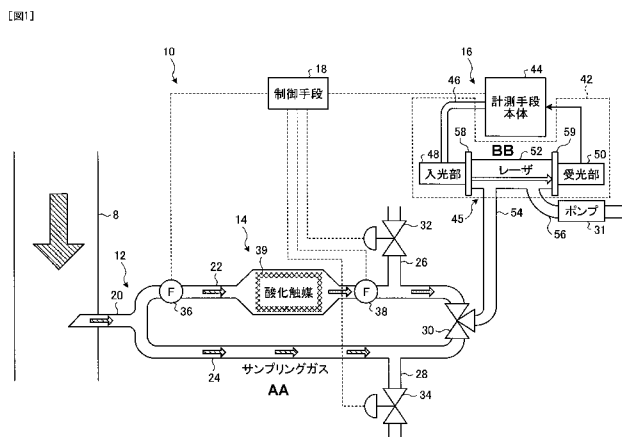
(10) 国際公開番号
WO 2013/005332 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/39 (2006.01) *G01N 21/35* (2006.01)
G01N 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065621
- (22) 国際出願日: 2011 年 7 月 7 日(07.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 牟田 研二 (MUTA, Kenji). 森山 景晴 (MORIYAMA, Kageharu). 瀧田 篤史 (TAKITA, Atsushi). 田浦 昌純 (TAURA, Masazumi). 塚原 千幸人 (TSUKAHARA, Chisato). 土橋 晋作 (DOBASHI, Shinsaku). 浅海 慎一郎 (ASAMI, Shinichiro).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外 (SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, JP, 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

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN CONCENTRATION MEASURING APPARATUS AND HYDROGEN CONCENTRATION MEASURING METHOD

(54) 発明の名称: 水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法



- 18 Control means
31 Pump
39 Oxidation catalyst
44 Measuring means main body
48 Light input unit
50 Light receiving unit
AA Sampling gas
BB Laser

(57) Abstract: Disclosed are a hydrogen concentration measuring apparatus and a hydrogen concentration measuring method, which measure hydrogen contained in a circulating gas, said hydrogen being a subject to be measured. The apparatus has: a piping unit having the circulating gas flowing therein; a conversion means, which is disposed in the piping unit, and converts hydrogen into H_2O ; a measuring means, which measures a first measurement value, i.e., concentration of H_2O contained in a first circulating gas that has flowed in a piping route passing through the conversion means, and a second measurement value, i.e., concentration of H_2O contained in a second circulating gas that has flowed in a piping route not passing through the conversion means, said first circulating gas and second circulating gas being parts of the circulating gas flowing in the piping unit; and a control means, which controls operations of the piping unit and the measuring means, and calculates, on the basis of a difference between the first measurement value and the second measurement value, concentration of hydrogen contained in the circulating gas, said hydrogen being the subject to be measured. The apparatus performs the measurement using laser light in the near-infrared region. Consequently, hydrogen concentration can be simply and highly accurately measured with high responsibility.

(57) 要約:

[続葉有]



(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))

流通ガスに含まれる測定対象の水素を計測する水素濃度計測装置および水素濃度計測方法であって、流通ガスが流れる配管ユニットと、配管ユニットに配置され、水素を H_2O に変換する変換手段と、配管ユニットを流れる流通ガスのうち、変換手段を通過する配管経路を流れた第1流通ガスに含まれる H_2O の濃度である第1計測値と、変換手段を通過しない配管経路を流れた第2流通ガスに含まれる H_2O の濃度である第2計測値とを計測する計測手段と、配管ユニット、計測手段の動作を制御し、第1計測値と第2計測値との差分から、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を算出する制御手段と、有し、近赤外域のレーザー光により計測を行う。これにより、水素の濃度を高い応答性で、簡単、かつ、高精度に計測することができる。

明 細 書

発明の名称 : 水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法

技術分野

[0001] 本発明は、管路内を流れるガスに含まれる水素濃度を計測する水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法に関する。

背景技術

[0002] 例えば、内燃機関、焼却炉等の燃焼機関から排出されるガス、燃料を気化させた燃料ガスは、種々のガス状物質が混合した混合ガスとなっている。このような排ガスや燃料ガスは、管路内を流されて、所定の装置や、大気に供給（排出）される。ここで、ガスに含まれる水素の濃度を計測する方法としては、レーザラマン散乱分光を用いて計測する方法がある。

[0003] また、管路内を流れる混合ガス（主に流通ガス）に含まれる特定物質の濃度計測方法としては、管路の所定経路に、レーザ光を通過させ、その入出力から測定対象の特定物質の濃度を計測する方法がある。例えば、本件出願人が出願した特許文献1には、測定対象とされるガス状物質に固有な吸収波長のレーザ光を発振する光源と、この光源から発振されるレーザ光の発振波長を少なくとも2つの異なる周波数で変調する手段と、この変調手段により変調されたレーザ光を前記ガス状物質が存在する測定領域に導く手段と、この測定領域において透過または反射または散乱したレーザ光を受光する受光手段と、この受光手段で受光した信号の中から変調された信号を周波数毎に順次それぞれ復調する複数の位相敏感検波器と、を具備することを特徴とするガス濃度計測装置が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3342446号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、レーザラマン散乱分光による計測は、大気圧での1 vol %程度での計測精度を実現することが困難であるという問題がある。また、ラマン散乱断面積が小さいため、励起光による迷光、散乱光、蛍光灯のノイズの影響を受けやすいという問題もある。そのため、測定可能な環境が限られてしまう。

[0006] また、特許文献1に記載の装置は、高い応答性で測定対象の物質を計測することができる。しかしながら、特許文献1に記載の装置のように、近赤外のレーザ光を照射して、測定対象による吸収を計測する計測方法では、水素を計測することができない。

[0007] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、水素の濃度を高い応答性で、簡単、かつ、高精度に計測することが可能である水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明は、流通ガスに含まれる測定対象の水素濃度を計測する水素濃度計測装置であって、前記流通ガスが流れる配管ユニットと、前記配管ユニットに配置され、通過する前記流通ガスに含まれる水素を H_2O に変換する変換手段と、前記配管ユニットを流れる前記流通ガスのうち、前記変換手段を通過する配管経路を流れた第1流通ガスに含まれる H_2O の濃度である第1計測値と、前記変換手段を通過しない配管経路を流れた第2流通ガスに含まれる H_2O の濃度である第2計測値とを計測する計測手段と、前記配管ユニットおよび前記計測手段の動作を制御し、前記第1計測値と前記第2計測値との差分から、流通ガスに含まれる水素濃度を算出する制御手段と、を有し、前記計測手段は、前記 H_2O の吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力する発光部と、前記流通ガスが流れるガス計測セル、前記ガス計測セルにレーザ光を入射させる光学系、前記発光部から入射され、前記ガス計測セルを通過したレーザ光を受光する受光部を含む少なくとも1つの計測ユニットと、前記発光部から出力したレーザ光の強度と前記受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前

記ガス計測セルを流れる前記流通ガスの前記 H_2O の計測値を算出する算出部とを有することを特徴とする。

[0009] 上記水素濃度計測装置によれば、高い応答性、かつ、高い精度で、水素の濃度を検出することができる。

[0010] さらに、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記変換手段に流入する前記流通ガスの流量を計測する第1流量計と、前記変換手段よりも下流側に配置され、前記変換手段から排出された前記流通ガスの流量を計測する第2流量計と、を備え、前記制御手段は、前記第1流量計の計測結果と、前記第2流量計の計測結果に基づいて、前記流通ガスの前記 H_2O の計測値を補正して算出することが好ましい。これにより、流通ガスに含まれる水素の濃度をより高い精度で計測することができる。

[0011] 前記第1流通ガスに含まれる前記変換手段の通過により反応しない指標ガスの濃度である第1指標ガス計測値を計測する指標ガス計測手段を、さらに有し、前記指標ガス計測手段は、前記変換手段の通過により濃度が変化しない指標ガスの吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力する発光部と、前記計測ユニットの前記ガス計測セルにレーザ光を入射させる光学系、前記発光部から入射され、前記ガス計測セルを通過したレーザ光を受光する受光部を有する計測ユニットと、前記発光部から出力したレーザ光の強度と前記受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前記ガス計測セルを流れる前記流通ガスの前記指標ガスの計測値を算出する算出部とを有し、前記制御手段は、前記指標ガスの計測値に基づいて、前記流通ガスの前記 H_2O の計測値を補正して算出することが好ましい。このように、指標ガスを用い補正することでも、流通ガスに含まれる水素の濃度をより高い精度で計測することができる。

[0012] また、前記第1流通ガスに、前記指標ガスを供給する指標ガス供給手段をさらに有し、前記制御手段は、前記指標ガス供給手段の指標ガスの供給量と前記指標ガスの計測値とに基づいて、前記流通ガスの前記 H_2O の計測値を補正して算出することが好ましい。これにより、流通ガスに含まれる水素の濃

度をより高い精度で計測することができる。

[0013] また、前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された第 1 配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に前記第 1 配管と共に接続され、前記変換手段が配置されていない第 2 配管と、前記第 1 配管の下流側の端部と、前記第 2 配管の下流側の端部と、前記ガス計測セルの前記流通ガスの流れ方向の上流側の端部とを接続する三方弁と、を有し、前記制御手段は、前記三方弁により前記第 1 配管の下流側の端部と前記ガス計測セルの前記流通ガスの流れ方向の上流側の端部とを連結させ、前記計測手段に前記第 1 流通ガスを流入させて、前記第 1 計測値を計測し、前記三方弁により、前記第 2 配管の下流側の端部と前記ガス計測セルの前記流通ガスの流れ方向の上流側の端部とを連結させ、前記計測手段に前記第 2 流通ガスを流入させて、前記第 2 計測値を計測することが好ましい。これにより、1 つの計測ユニットで計測を行うことができる。

[0014] また、前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された第 1 配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に前記第 1 配管と共に接続され、前記変換手段が配置されていない第 2 配管とを備え、前記計測手段は、前記計測ユニットを 2 つ備え、一方の前記計測ユニットは、前記第 1 配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、他方の前記計測ユニットは、前記第 1 配管に配置されていることが好ましい。これにより、連続して、水素を計測することができる。

[0015] また、前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された保持配管と、を備え、前記計測手段は、前記計測ユニットを 2 つ備え、一方の前記計測ユニットは、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、他方の前記計測ユニット

は、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも上流側に配置されていることが好ましい。これにより、連続して、水素を計測することができる。

[0016] また、前記変換手段は、水素を酸化反応させて H_2O にする酸化触媒であることが好ましい。これにより、簡単な構成で水素を測定可能な物質に変換することができる。

[0017] また、前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記水素を酸化する酸化剤を供給する酸化剤供給手段をさらに備えることが好ましい。これにより、水素をより確実に H_2O に変換することができる。

[0018] また、前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記水素を酸化する酸化剤を供給する酸化剤供給手段を備え、前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された保持配管と、を備え、前記計測手段は、前記計測ユニットが、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、前記変換手段は、水素を酸化反応させて H_2O にする酸化触媒であり、前記制御手段は、前記酸化剤供給手段から前記配管ユニットに前記酸化剤を供給している状態と、前記酸化剤供給手段から前記配管ユニットに前記酸化剤を供給していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第1流通ガスが流入している状態と、前記第2流通ガスが流入している状態とを切り替えることが好ましい。これにより、1つの計測ユニットで計測を行うことができる。

[0019] また、前記変換手段は、前記流通ガスに含まれる二酸化炭素と水素を一酸化炭素と H_2O にシフトさせる水性逆シフト触媒を有することが好ましい。これにより、酸素を用いることなく、水素を H_2O に変換することができる。

[0020] また、前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給手

段をさらに備えることが好ましい。これにより、より確実に、水素を H_2O に変換することができ、計測精度を高くすることができる。

[0021] また、前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給手段を、さらに備え、前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された保持配管と、を備え、前記計測手段は、前記計測ユニットが、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、前記変換手段は、前記流通ガスに含まれる二酸化炭素と水素を一酸化炭素と H_2O にシフトさせる水性逆シフト触媒であり、前記制御手段は、前記二酸化炭素供給手段から前記配管ユニットに前記二酸化炭素を供給している状態と、前記二酸化炭素供給手段から前記配管ユニットに前記二酸化炭素を供給していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第1流通ガスが流入している状態と、前記第2流通ガスが流入している状態とを切り替えることが好ましい。これにより1つの計測ユニットで計測を行うことができる。

[0022] また、前記変換手段は前記配管ユニットに、オゾンを供給するオゾン供給手段と、前記流通ガスの流れ方向において前記配管ユニットの前記オゾン供給手段よりも下流側に形成され、前記流通ガスに含まれる水素と前記オゾン供給手段により供給されるオゾンとが反応する反応領域とを有することが好ましい。

[0023] また、前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記流通ガスが流れる配管と、を備え、前記変換手段は、前記配管ユニットに、オゾンを供給するオゾン供給手段と、前記流通ガスの流れ方向において前記配管の前記オゾン供給手段よりも下流側に形成され、前記流通ガスに含まれる水素と前記オゾン供給手段により供給されるオゾンとが反応する反応領域と、を備え、前記計測手段は、前記計測ユニットが、前記流通ガスの流れ方向におい

て前記反応領域よりも下流側に配置され、前記制御手段は、前記オゾン供給手段から前記配管ユニットに前記オゾンを供給している状態と、前記オゾン供給手段から前記配管ユニットに前記オゾンを供給していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第1流通ガスが流入している状態と、前記第2流通ガスが流入している状態とを切り替えることが好ましい。これにより1つの計測ユニットで計測を行うことができる。

[0024] また、前記変換手段は、前記反応領域に紫外線を照射する紫外線照射手段を、さらに備え、前記制御手段は、前記紫外線照射手段から前記反応領域に前記紫外線を照射している状態と、前記紫外線照射手段から前記反応領域に前記紫外線を照射していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第1流通ガスが流入している状態と、前記第2流通ガスが流入している状態とを切り替えることが好ましい。これにより、より確実に水素を H_2O に変換することができる。

[0025] また、前記変換手段は、前記反応領域に前記オゾンと前記水素の反応を促進する反応促進部材をさらに有することが好ましい。これにより、より確実に水素を H_2O に変換することができる。

[0026] また、前記計測ユニットは、レーザ光が、前記変換手段を保持する配管の内部を通過することが好ましい。これにより、計測セルの一部を配管とすることができ、流通ガスをより直接的に計測することができる。

[0027] また、前記配管ユニットは、測定対象の装置から排出される前記流通ガスの全量が流れることが好ましい。これにより、流通ガスをより高い精度で計測することができる。

[0028] また、前記配管ユニットは、測定対象の装置から排出される前記流通ガスの全量が流れる測定対象配管から、一部の前記流通ガスを捕集していることが好ましい。このように、サンプリングで計測を行うことで、計測ユニットを適正な大きさにすることができる。

[0029] また、前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置された、前記流通ガスに含まれる H_2O を回収する除湿装置及び前記流通ガ

スに含まれる粉塵を回収する除塵装置の少なくとも一方を有することが好ましい。これにより、計測誤差の発生を抑制することができる。

[0030] また、前記流通ガスの流れ方向において、前記計測手段及び前記変換手段よりも上流側に配置された前処理手段をさらに有し、前記前処理手段は、前記流通ガスに含まれる H_2O を回収する除湿装置と、前記流通ガスに含まれる粉塵を回収する除塵装置と、前記流通ガスの流れ方向において、前記除湿装置及び前記除塵装置よりも下流側に配置され、前記流通ガスを、前記水素を含む流通ガスと、前記水素を含まない流通ガスとに分離する水素分離装置と、を有し、前記水素分離装置によって分離した前記水素を含む流通ガスを前記配管ユニットに供給することが好ましい。これにより、流通ガスをより高い精度で計測することができる。

[0031] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明は、配管を流れる流通ガスの水素濃度を計測する水素濃度計測方法であって、前記配管を流れる流通ガスのうち、水素を H_2O に変換する変換手段が配置されている領域を通過した第1流通ガスに対して、 H_2O の吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力させ、第1流通ガスが流れる管路内を通過した前記レーザ光を受光し、出力したレーザ光の強度と、受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前記第1流通ガスに含まれる H_2O の濃度を第1計測値として計測する第1計測ステップと、前記配管を流れる流通ガスのうち、水素を H_2O に変換する変換手段が配置されている領域を通過していない第2流通ガスに対して、 H_2O の吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力させ、第2流通ガスが流れる管路内を通過した前記レーザ光を受光し、出力したレーザ光の強度と、前記受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前記流通ガスに含まれる H_2O の濃度を第2計測値として計測する第2計測ステップと、前記第1計測値と前記第2計測値との差分から、前記流通ガスに含まれる水素濃度の計測値を算出する算出ステップと、を有することを特徴とする。

[0032] 上記水素濃度計測装置によれば、高い応答性、かつ、高い精度で、水素の

濃度を検出することができる。

発明の効果

[0033] 本発明にかかる水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法は、高い精度かつ、高い応答性で水素の濃度を計測することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]図1は、水素濃度計測装置の一実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図2]図2は、図1に示す水素濃度計測装置の計測手段本体の概略構成を示すブロック図である。

[図3]図3は、水素濃度計測装置の動作を説明するフロー図である。

[図4]図4は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図5]図5は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図6]図6は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図7]図7は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図8]図8は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図9]図9は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図10]図10は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図11A]図11Aは、水素濃度計測装置の動作を説明するための説明図である。

[図11B]図11Bは、水素濃度計測装置の動作を説明するための説明図である。

[図12]図 1 2 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図13]図 1 3 は、水素濃度計測装置の動作を説明するための説明図である。

[図14]図 1 4 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図15]図 1 5 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図16]図 1 6 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

[図17]図 1 7 は、前処理手段の概略構成を示す模式図である。

[図18]図 1 8 は、前処理手段の水素分離装置の概略構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下に、本発明にかかる水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法の一実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、この実施形態によりこの発明が限定されるものではない。ここで、水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法は、管路を流れる種々のガスについて、ガスに含まれる水素の濃度を計測することができる。例えば、水素濃度計測装置及び水素濃度計測方法を燃料ガスが流れる管路に取付、燃焼ガスに含まれる水素濃度を計測してもよい。また、燃料ガスが流れる管路を有する装置としては、各種燃焼機関、例えば、車両、船舶、発電機、焼却炉等が例示される。また、気体の燃料ガスを生成する材料としては、ガソリン、軽油、重油や、天然ガス、バイオ燃料（バイオエタノール）等が例示される。また燃料電池に供給されるガスに含まれる水素濃度を計測する装置としても用いることができる。また、ディーゼルエンジンに取付、ディーゼルエンジンから排出される排ガス（流通ガス）、ゴミ焼却炉から排出される流通ガスに含まれる水素の濃度を計測してもよい。なお、本実施形態では、配管内を流れる流通ガス（混合ガス）中でガス状物質として存在する水素が測定対象となる。

[0036] [実施形態 1]

図 1 は、本発明の水素濃度計測装置の一実施形態の概略構成を示す模式図である。水素濃度計測装置 10 は、計測対象配管 8 を流れる流通ガスの一部を採取（サンプリング）して、流通ガス含まれる水素の濃度を計測する計測装置である。水素濃度計測装置 10 は、図 1 に示すように、配管ユニット 12 と、変換手段 14 と、計測手段 16 と、制御手段 18 とを有する。また、水素濃度計測装置 10 は、流量計 36、38 を有する。

[0037] 配管ユニット 12 は、計測対象配管 8 と接続されており計測対象配管 8 を流れる流通ガスの一部をサンプリングガス（以下、サンプリングガスも流通ガスという。）として案内する経路を構成する。配管ユニット 12 は、サンプリング配管（流入配管）20 と、第 1 配管 22 と、第 2 配管 24 と、分岐管 26、28 と、三方弁 30 と、ポンプ 31 と、開閉弁 32、34 と、を有する。

[0038] サンプリング配管（流入配管）20 は、計測対象配管 8 と接続し、計測対象配管 8 を流れる流通ガスの一部を捕集する配管である。サンプリング配管 20 は、一方の端部（流通ガスの流れ方向において上流側の端部）が計測対象配管 8 の内部に配置されており、他方の端部（流通ガスの流れ方向において下流側の端部）が、計測対象配管 8 の外に配置されている。また、サンプリング配管 20 は、捕集した流通ガスに含まれる煤塵等を少なくすることができ、一方の端部の開口面が流通ガスの流れ方向に対して、直交または、直交方向よりも下流側に向けた向きで配置されている。また、サンプリング配管 20 は、他方の端部が第 1 配管 22、第 2 配管 24 の 2 つの配管と連結されている。なお、本実施形態では、計測対象配管 8 からサンプリング配管 20 に流入する位置が流通ガスの流れ方向において、最も上流となる。また、配管ユニット 12 に流入した流通ガスは、サンプリング配管 20 の一方の端部から他方の端部に向けて流れる。計測対象配管 8 から流入した流通ガスが流れる方向が流通ガスの流れ方向となる。

[0039] 第 1 配管 22 は、一方の端部がサンプリング配管 20 と接続され、他方の

端部が三方弁 30 と接続されている。また、第 1 配管 22 には、管路内に後述する変換手段 14 が配置されている。また、第 1 配管 22 の変換手段 14 が配置されている領域は、他の領域よりも管路の径が大きくなっている。なお、本実施形態では、変換手段 14 が配置されている領域の管路の径を大きくしたが、管路の径は一定としてもよい。

[0040] また、第 1 配管 22 は、流通ガスの流れ方向において変換手段 14 よりも下流に、分岐管 26 が設けられている。また、分岐管 26 には、開閉弁 32 が設けられている。なお、分岐管 26 の流通ガスの流れ方向の下流側は、外気に開放してもよいが、流通ガスに有毒な成分等が含まれている場合は、流通ガス进行处理する処理装置に接続させたり、計測対象配管 8 の下流に接続させたりすることが好ましい。

[0041] 第 2 配管 24 は、基本的に第 1 配管 22 と並列に形成された配管であり、一方の端部がサンプリング配管 20 と接続され、他方の端部が三方弁 30 と接続されている。また、第 2 配管 24 には、管路内に後述する変換手段 14 が配置されていない。

[0042] また、第 2 配管 24 も、分岐管 28 が設けられている。なお、分岐管 28 は、流通ガスの流れ方向において、分岐管 26 に対応する位置に設けることが好ましい。また、分岐管 28 には、開閉弁 34 が設けられている。なお、分岐管 28 の流通ガスの流れ方向の下流側も、外気に開放してもよいが、流通ガスに有毒な成分等が含まれている場合は、流通ガス进行处理する処理装置に接続させたり、計測対象配管 8 の下流に接続させたりすることが好ましい。

[0043] 三方弁 30 は、第 1 配管 22 の下流側の端部と、第 2 配管 24 の下流側の端部と、計測手段 16 の上流側の端部とを連結させている。三方弁 30 は、第 1 配管 22 と計測手段 16 とを連結させた状態と、第 2 配管 24 と計測手段 16 とを連結させた状態とを切り替える。三方弁 30 は、第 1 配管 22 と計測手段 16 とを連結させた場合、サンプリング配管 20 から第 1 配管 22 を通過した流通ガスが計測手段 16 に流れる。また、三方弁 30 は、第 2 配

管 2 4 と計測手段 1 6 とを連結させた場合、サンプリング配管 2 0 から第 2 配管 2 4 を通過した流通ガスが計測手段 1 6 に流れる。このように、三方弁 3 0 は、計測手段 1 6 を流れる流通ガスを切り替える。

[0044] ポンプ 3 1 は、流通ガスの流れ方向において、計測手段 1 6 の下流側に配置されている。ポンプ 3 1 は、流通ガスがサンプリング配管 2 0 から計測手段 1 6 に向けて流れる向きに、空気を吸引する。

[0045] 変換手段 1 4 は、流通ガスに含まれる測定対象の水素を H_2O （気体の水、水蒸気）に変換する機構であり、第 1 配管 2 2 の管路内に配置されている。変換手段 1 4 は、第 1 配管 2 2 の管路内に配置された酸化触媒 3 9 を有する。酸化触媒 3 9 は、通過する流通ガスに含まれる水素を酸化させ、つまり水素と酸素を反応させて、 H_2O に変換する。酸化触媒 3 9 としては、水素を酸化する各種触媒を用いることができる。具体的には、白金を含む一般的な燃焼触媒などを用いることができる。

[0046] 計測手段 1 6 は、管路内を流れる（三方弁 3 0 から流入した）流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測する計測手段であり、流通ガスを所定の管路に流し、レーザ光（レーザ）を通過させる計測ユニット 4 2 と、計測ユニット 4 2 にレーザ光を供給し、受光したレーザ光の強度から計測値を算出する計測手段本体 4 4 とを有する。

[0047] 計測ユニット 4 2 は、計測セル 4 5 と、光ファイバ 4 6 と、入光部 4 8 と、受光部 5 0 と、を有する。

[0048] 計測セル 4 5 は、基本的に主管 5 2 と、流入管 5 4 と、排出管 5 6 とを有する。主管 5 2 は、筒形状の部材であり、内部に流通ガスが流れる。主管 5 2 の筒形状の一方の端部（上面）には窓 5 8 が配置され、他方の端部（下面）には窓 5 9 が配置されている。つまり、主管 5 2 は、筒形状の上面と下面が、それぞれ窓 5 8、窓 5 9 に塞がれた形状となっている。なお、窓 5 8、5 9 は、光を透過する部材、例えば、透明なガラス、樹脂等で構成されている。これにより、主管 5 2 は、窓 5 8、5 9 が設けられている両端部が、空気が流通しない状態で、かつ、光が透過できる状態となる。つまり、主管 5

2の外部から内部に光を入射させ、主管52の内部から外部に光を射出させることができる。

[0049] 流入管54は、一方の端部が三方弁30に接続されており、他方の端部が、主管52の側面（周面）の窓58側に接続されている。排出管56は、一方の端部が、主管52の側面（周面）の窓59側に接続され、他方の端部が、より下流側の配管（ポンプ31が配置されている配管）と接続されている。計測セル45は、三方弁30を介して第1配管22または第2配管24から供給される流通ガスを流入管54から主管52に供給する。また、計測セル45は、主管52を流れた流通ガスを排出管56から外部に排出する。

[0050] 次に、光ファイバ46は、計測手段本体44から出力されるレーザ光を入光部48に案内する。つまり、計測手段本体44から出力されたレーザ光を入光部48に入射させる。入光部48は、窓58に配置された光学系（ミラー、レンズ等）であり、光ファイバ46により案内されたレーザ光を窓58から主管52の内部に入射させる。

[0051] 受光部50は、計測セル45の主管52の内部を通過し、窓59から出力されたレーザ光を受光する受光部である。なお、受光部50は、例えば、フォトダイオード（PD、Photodiode）等の光検出器を備え、光検出器によってレーザ光を受光し、その光の強度を検出する。受光部50は、受光したレーザ光の強度を受光信号として、計測手段本体44に送る。

[0052] 次に、図1及び図2を用いて計測手段本体44について説明する。ここで、図2は、図1に示す水素濃度計測装置の計測手段本体の概略構成を示すブロック図である。計測手段本体44は、発光部62と、光源ドライバ64と、算出部66とを有する。

[0053] 発光部62は、 H_2O が吸収する近赤外波長域のレーザ光を発光させる発光素子である。発光素子としては、例えばレーザーダイオード（LD）を用いることができる。発光部62は、発光させた光を光ファイバ46に入射させる。

[0054] 光源ドライバ64は、発光部62の駆動を制御する機能を有し、発光部6

2に供給する電流、電圧を調整することで、発光部62から出力されるレーザ光の波長、強度を調整する。

[0055] 算出部66は、受光部50で受光したレーザ光の強度の信号と、光源ドライバ64を駆動させている条件とに基づいて、測定対象の物質の濃度を算出する。具体的には、算出部66は、光源ドライバ64を駆動させている条件に基づいて、発光部62から出力され、主管52に入射するレーザ光の強度を算出し、受光部50で受光したレーザ光の強度と比較し、主管52を流れる流通ガスに含まれる測定対象の物質（ H_2O 、 H_2 を変換した物質）の濃度を算出する。

[0056] 計測手段16は、以上のような構成であり、発光部62から出力された近赤外波長域のレーザ光は、光ファイバ46から計測セル45の所定経路、具体的には、窓58、主管52、窓59を通過した後、受光部50に到達する。このとき、計測セル45内の流通ガス中に測定対象の物質が含まれていると、計測セル45を通過するレーザ光が吸収される。そのため、レーザ光は、流通ガス中の測定対象の物質の濃度によって、受光部50に到達するレーザ光の出力が変化する。受光部50は、受光したレーザ光を受光信号に変換し、算出部66に出力する。また、光源ドライバ64は、発光部62から出力したレーザ光の強度を算出部66に出力する。算出部66は、発光部62から出力した光の強度と、受光信号から算出される強度とを比較し、その減少割合から計測セル45内を流れる流通ガスの測定対象の物質の濃度を算出する。このように計測手段16は、いわゆるTDLAS方式（Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy：可変波長ダイオードレーザ一分光法）を用い、出力したレーザ光の強度と、受光部50で検出した受光信号とに基づいて主管52内の所定位置、つまり、測定位置を通過する流通ガス中の測定対象の物質の濃度を、算出及び／または計測する。また、計測手段16は、連続的に測定対象の物質の濃度を、算出及び／または計測することができる。

[0057] ここで、流量計36は、第1配管22の変換手段14よりも上流側に配置

され、第1配管22を流れる流通ガスの流量を計測する。流量計36は、第1配管22を流れる第1流通ガスのうち、変換手段14（酸化触媒39）を通過する前の流通ガス、つまり、水素が酸化される前の流通ガスの流量を計測する。また、流量計38は、第1配管22の変換手段14よりも下流側に配置され、第1配管22を流れる流通ガスの流量を計測する。流量計38は、第1配管22を流れる第1流通ガスのうち、変換手段14（酸化触媒39）を通過した流通ガス、つまり、水素が酸化された後の流通ガスの流量を計測する。流量計36、38は、計測した流量を制御手段18に送る。

[0058] 制御手段18は、配管ユニット12、変換手段14、計測手段16、流量計36、38の動作を制御する制御機能を有し、必要に応じて、各部の動作を制御する。具体的には、計測手段16による計測条件（光源ドライバ64の駆動条件、受光部50の受光動作）、配管ユニット12の三方弁30の経路選択動作、開閉弁32、34の開閉動作を制御する。また、制御手段18は、計測手段16で計測した計測結果、及び、各部で設定、検出した条件、また、流量計36、38で計測した流量に基づいて、測定対象の水素の濃度を算出及び／または計測する。

[0059] 次に、水素濃度計測装置10の動作を説明する。ここで、図3は、水素濃度計測装置の動作を説明するフロー図である。水素濃度計測装置10の制御手段18は、計測対象配管8に流通ガスが流れている状態で、測定開始の指示が入力されると、ポンプ31を駆動させ、計測対象配管8に流れている流通ガスをサンプリング配管20から吸引する。なお、この時、開閉弁32、34は、開状態としておくことが好ましい。また、三方弁30は、いずれの管路を連結させていてもよいが、計測ユニット42と連結している配管と、第1配管22とが接続している状態と、計測ユニット42と連結している配管と第2配管24が接続している状態とを、交互に切り替えることが好ましい。

[0060] その後、配管ユニット12内に流通ガスが流れている状態となり、流通ガスが配管ユニット12内に充満したら、制御手段18は、ステップS12と

して、三方弁 30 により第 1 配管 22 と計測ユニット 42 とを連結させ、第 1 配管 22 を流れる流通ガス、つまり、変換手段 14 を通過した流通ガス（水素が変換された流通ガス、以下「第 1 流通ガス」ともいう。）が計測ユニット 42 に流れる状態とする。なおこのとき、開閉弁 32 は、閉状態とし、第 1 配管 22 を流れる流通ガスは、全量が計測ユニット 42 に供給される状態とする。また、開閉弁 34 は、開閉のいずれの状態でもよい。また、流量計 36、38 は、第 1 配管 22 の測定位置を流れる第 1 流通ガスの流量を計測する。

[0061] 制御手段 18 は、第 1 流通ガスが計測セル 45 を流れる状態としたら、ステップ S 14 として、計測手段 16 により計測ユニット 42 の計測セル 45 の主管 52 内を流れる第 1 流通ガスに含まれる H_2O の濃度（以下「第 1 計測値」ともいう。）を計測する。これにより、変換手段 14 により、第 1 流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測することができる。なお、第 1 流通ガスには、測定対象の水素が変換手段 14 により変換（酸化）された H_2O と、酸化前から含まれている H_2O （共存ガス）とが含まれている。このため、第 1 計測値は、測定対象の水素を酸化触媒 39 で酸化した H_2O （流通ガスに含まれる測定対象の水素に由来する H_2O ）と、酸化前から含まれている H_2O （共存ガス）とを合計した濃度が計測される。

[0062] 制御手段 18 は、第 1 流通ガスの濃度を計測したら、ステップ S 16 として、三方弁 30 により第 2 配管 24 と計測ユニット 42 とを連結させ、第 2 配管 24 を流れる流通ガス（水素が変換されていない流通ガス、以下「第 2 流通ガス」ともいう。）が計測ユニット 42 に流れる状態とする。なおこのとき、開閉弁 34 は、閉状態とし、第 2 配管 24 を流れる流通ガスは、全量が計測ユニット 42 に供給される状態とする。また、開閉弁 32 は、開閉のいずれの状態でもよい。

[0063] 制御手段 18 は、第 2 流通ガスが計測セル 45 を流れる状態としたら、ステップ S 18 として、計測手段 16 により計測ユニット 42 の計測セル 45 の主管 52 内を流れる第 2 流通ガスに含まれる H_2O の濃度（以下「第 2 計測

値」ともいう。)を計測する。これにより、変換手段14により、第2流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測することができる。なお、第2流通ガスには、酸化前から含まれている H_2O （共存ガス）が含まれている。このため、第2計測値は、酸化前から含まれている H_2O （共存ガス）の濃度が計測される。

[0064] 制御手段18は、第2流通ガスの濃度を計測したら、ステップS20として、流通ガスに含まれる水素の濃度（計測値）を算出する。具体的には、ステップS14で計測した第1計測値と、ステップS18で計測した第2計測値との差分により、流通ガスに含まれる水素の計測値を算出する。つまり、流通ガスに含まれる測定対象の水素に由来する H_2O と、共存ガスとを合計した濃度から、共存ガスの濃度を引くことで、流通ガスに含まれる水素に由来する H_2O の濃度を算出することができる。さらに、制御手段18は、流量計36、38等から供給される情報に基づいて、流通ガスに含まれる水素に由来する H_2O と流通ガスの流量の関係、また、水素から酸化物への反応の過程による各成分の増減を加味（補正）することで、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を算出することができる。制御手段18は、水素の計測値を算出したら、本処理を終了する。なお、制御手段18は、上記処理を繰り返すことで、連続的に水素の濃度を計測するようにしてもよい。

[0065] 水素濃度計測装置10は、以上のように、測定対象の水素を変換手段14により酸化した第1流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測手段16により計測し、さらに、測定対象の水素を酸化していない第2流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測手段16により計測し、差分をとることで、測定対象の水素の濃度を算出することができる。

[0066] また、水素濃度計測装置10は、計測手段16として、測定対象の水素の酸化物（水素を変換した H_2O ）の吸収波長域の近赤外波長域のレーザ光を照射し、当該 H_2O により吸収される強度を検出することで、短時間で、かつ、高い精度で水素の濃度を計測することができる。

[0067] また、測定対象の水素を酸化し、酸化物として測定することで、近赤外波

長域に吸収波長がない水素の濃度を、計測手段 16 に示す半導体レーザ吸収分光法を用いて計測することが可能となる。また、本実施形態のように、測定対象の物質の近赤外域の波長の光を用いた計測ができることで、高精度での計測を行うことができる。

[0068] さらに、近赤外波長域のレーザ光を用いる計測では、測定対象の酸化物以外の成分が混在した状態であっても、測定対象の酸化物の濃度を適切に測ることができる。つまり、測定対象の酸化物以外の成分がノイズとなりにくくすることができる。これにより、フィルタや、除湿の工程をなくすまたは少なくすることができ、計測対象配管 8 から流通ガスを吸引してから、計測を行い、計測結果を算出するまでの時間を短時間にすることができる。つまり、計測の時間遅れを少なくすることができる。これにより、応答性を高くすることができる。

[0069] また、水素濃度計測装置 10 は、変換手段 14 の前後の流量を算出し、その流量の変化に基づいて、酸化反応によるマスバランスの変化、モル数の変化による影響を補正することで、流通ガスに含まれる水素の濃度をより適切に算出することができる。なお、水素濃度をより適切に補正できるため、本実施形態のように変換手段の前後での流量の変化を計測することが好ましいが、本発明はこれに限定されず、補正を行わないようにしてもよい。また、第 1 計測値と第 2 計測値との関係から、流量の変化量を推定し、その推定値に基づいて補正するようにしてもよい。

[0070] また、水素濃度計測装置 10 は、流通ガスに含まれる共存ガス、つまり、流通ガスに元々含まれている H_2O の濃度も計測することができる。これにより、流通ガスに含まれる水素と、 H_2O との比も算出することができる。

[0071] また、ポンプ 31 を設けることで、計測対象配管 8 を流れる流通ガスを適切にサンプリング配管 20 から吸引することができる。なお、ポンプ 31 は設けることが好ましいが、配管ユニット 12 の構成や、計測対象配管 8 を流れる流通ガスの圧力等により、配管ユニット 12 に一定流量以上の流通ガスが流れる場合は、ポンプ 31 は設けなくてもよい。

[0072] ここで、水素濃度計測装置は、上記実施形態に限定されず、種々の実施形態とすることができる。以下、図4から図18を用いて、他の実施形態について説明する。

[0073] [実施形態2]

図4は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。ここで、水素濃度計測装置70は、流量計36、38に代えて指標ガス計測手段72が設けられている点を除いて、他の構成は、基本的に水素濃度計測装置10と同様である。そこで、水素濃度計測装置10と同様の構成には、同様の符号を付して説明を省略し、水素濃度計測装置70に特有の点について説明する。図4に示す水素濃度計測装置70は、配管ユニット12と、変換手段14と、計測手段16と、指標ガス計測手段72と、制御手段79とを有する。配管ユニット12と、変換手段14と、計測手段16とは、図1に示す水素濃度計測装置10の各手段と同様の構成であるので、説明を省略する。また、本実施形態では、ポンプ31を設けない構成としたが、設けてもよい。なお、ポンプ31は、下記の実施形態のいずれにもおいても同様である。また、下記の実施形態では、制御手段と制御対象との接続を示す点線を一部省略しているが、各部と接続している。

[0074] 指標ガス計測手段72は、光ファイバ74と、入光部75と、受光部76と、指標ガス計測手段本体77とを有する。なお、指標ガス計測手段72は、測定対象の物質が異なる点を除いて基本的な構成は、計測手段16と同様である。また、指標ガス計測手段72は、計測セル45を流れる流通ガスに含まれる指標ガスを計測する。

[0075] 光ファイバ74は、指標ガス計測手段本体77から出力されるレーザ光を入光部75に案内する。入光部75は、窓58に配置された光学系であり、光ファイバ74により案内されたレーザ光を窓58から主管52の内部に入射させる。

[0076] 受光部76は、計測セル45の主管52の内部を通過し、窓59から出力されたレーザ光を受光する受光部である。なお、受光部76は、例えば、フ

フォトダイオード（PD、Photodiode）等の光検出器を備え、光検出器によってレーザ光を受光し、その光の強度を検出する。受光部 76 は、受光したレーザ光の強度を受光信号として、指標ガス計測手段本体 77 に送る。

[0077] 指標ガス計測手段本体 77 は、計測手段本体 44 と同様に、発光部と、光源ドライバと、算出部とを有する。ここで、指標ガス計測手段本体 77 の発光部は、指標ガスの吸収波長を含む近赤外波長域のレーザ光を発光する発光素子である。ここで、指標ガスは、変換手段により反応せず、かつ、近赤外波長域に吸収波長がある物質であればよい。指標ガスとしては、二酸化炭素（ CO_2 ）等を用いることができる。また、光源ドライバは、発光部に動力を供給し、算出部は、各検出値に基づいて、指標ガスを計測する。指標ガス計測手段 72 は、以上のような構成であり、主管 52 を流れる流通ガスに含まれる指標ガス（の濃度）を計測し、計測した結果を制御手段 79 に送る。

[0078] 制御手段 79 は、制御手段 18 と同様に、配管ユニット 12、変換手段 14、計測手段 16 の各部の動作を制御する。また、制御手段 79 は、指標ガス計測手段 72 の動作も制御する。また、制御手段 79 は、計測手段 16 から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる水素の濃度を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段 18 の算出方法と同様の方法である。制御手段 79 は、さらに、指標ガス計測手段 72 で計測される第 1 流通ガスに含まれる指標ガスの濃度と、指標ガス計測手段 72 で計測される第 2 流通ガスに含まれる指標ガスの濃度とに基づいて、流通ガスに含まれる水素の濃度の算出値を補正する。

[0079] このように、水素濃度計測装置 70 は、計測手段 16 の計測結果に基づいて算出した水素の濃度を、指標ガスの濃度の計測結果に基づいて補正することにより、より正確に流通ガス中の水素濃度を計測することができる。つまり、変換手段 14 を通過するか否かで量が変わらない指標ガスを基準とすることで、第 1 計測値と、第 2 計測値とのずれを補正することができ、その後、第 1 計測値と第 2 計測値との差分を算出することができる。これにより、水素濃度を正確に算出することができる。

[0080] [実施形態3]

図5は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。ここで、水素濃度計測装置80は、流量計36と指標ガス供給手段82とが設けられている点を除いて、他の構成は、基本的に水素濃度計測装置70と同様である。そこで、水素濃度計測装置70と同様の構成には、同様の符号を付して説明を省略し、水素濃度計測装置80に特有の点について説明する。図5に示す水素濃度計測装置80は、配管ユニット12と、変換手段14と、計測手段16と、流量計36と、指標ガス計測手段72と、指標ガス供給手段82と、制御手段79とを有する。配管ユニット12と、変換手段14と、計測手段16と、指標ガス計測手段72とは、図4に示す水素濃度計測装置70の各手段と同様の構成であるので、説明を省略する。また、流量計36は、図1に示す水素濃度計測装置10の流量計36と同様に、変換手段14の上流に配置されている。

[0081] 指標ガス供給手段82は、流通ガスの流れ方向において、第1配管22の流量計36よりも下流側で、かつ、変換手段14よりも上流側に配置されている。つまり、指標ガス供給手段82は、変換手段14により水素が酸素に変換される前の第1流通ガスに流れている配管に接続されている。指標ガス供給手段82は、配管84と、指標ガス供給装置86と、流量計88とを有する。配管84は、一方の端部が、第1配管22の変換手段14よりも上流側に接続されており、他方の端部が、指標ガス供給装置86と接続されている。指標ガス供給装置86は、配管84を介して第1配管22に指標ガスを投入する装置である。指標ガス供給装置86は、指標ガスを貯留する貯留機構や、貯留している指標を配管84に投入する投入機構を有する。なお、投入機構としては、指標ガスを空気搬送する機構、例えば、ファン（送風機）を用いることができる。流量計88は、配管84を流れる指標ガスの流量を計測する計測器であり、指標ガス供給装置86から第1配管22に投入される指標ガスの量を計測し、計測結果を制御手段79に送る。

[0082] 制御手段79は、制御手段18と同様に、配管ユニット12、変換手段1

4、計測手段16の各部の動作を制御する。また、制御手段79は、指標ガス計測手段72の動作も制御する。また、制御手段79は、計測手段16から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる水素の濃度を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段18の算出方法と同様の方法である。制御手段79は、さらに、指標ガス計測手段72で計測される第1流通ガスに含まれる指標ガスの濃度と、流量計36の計測値と、流量計88の計測値とに基づいて、流通ガスに含まれる水素の濃度の算出値を補正する。例えば、制御手段79は、変換手段14を通過するか否かで量が変わらない指標ガスを基準とし変換手段14の通過前の第1流通ガスに含まれる指標ガスの濃度を、流量計36と流量計88の検出結果に基づいて、算出する。さらに、指標ガス計測手段72により、変換手段14を通過した後の第1流通ガスに含まれる指標ガスの濃度を計測することで、第1流通ガスのモル濃度の変化量を算出する。その変化量に基づいて、水素濃度の計測結果を補正することで、より正確に流通ガス中の水素濃度を計測することができる。

[0083] なお、制御手段79は、第1流通ガスに含まれる指標ガスの濃度と、第2流通ガスに含まれる指標ガスの濃度との関係に基づいて、さらに補正を行うようにしてもよい。

[0084] [実施形態4]

図6は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。図6に示す水素濃度計測装置100は、配管ユニット112と、変換手段14と、計測手段116と、制御手段118と、流量計36、38とを有する。ここで、水素濃度計測装置100は、計測ユニットが2つ設けられており、第1配管122、第2配管124のそれぞれに計測ユニットが配置されている。なお、変換手段14、流量計36、38とは、図1に示す変換手段14、流量計36、38と同様の構成であるので、説明を省略する。

[0085] 配管ユニット112は、サンプリング配管20と、第1配管122と、第2配管124と、を有する。サンプリング配管20は、配管ユニット12の各部と同様の構成なので、説明は省略する。

- [0086] 第1配管122は、一方の端部がサンプリング配管20と接続され、他方の端部が計測手段116の第1計測ユニット130と接続されている。また、第1配管122には、管路内に後述する変換手段14が配置されている。また、第1配管122の変換手段14が配置されている領域は、他の領域よりも管路の径が大きくなっている。
- [0087] 第2配管124は、基本的に第1配管122と並列に形成された配管であり、一方の端部がサンプリング配管20と接続され、他方の端部が計測手段116の第2計測ユニット132と接続されている。また、第2配管124には、管路内に後述する変換手段14が配置されていない。このように、配管ユニット112は、第1配管122の他方の端部と第2配管124の他方の端部とを接続する三方弁が設けられておらず、別々の計測ユニットに接続されている。
- [0088] 計測手段116は、第1計測ユニット130と、第2計測ユニット132と、計測手段本体134とを有する。第1計測ユニット130は、第1配管122の他方の端部に接続されており、第1配管122を流れた流通ガス、つまり、変換手段14を通過した流通ガス（第1流通ガス）が供給される。なお、第1計測ユニット130の各部の構成は、上述した計測ユニット42と同様であるので、詳細な説明は省略する。
- [0089] 第2計測ユニット132は、第2配管124の他方の端部に接続されており、第2配管124を流れた流通ガス、つまり、変換手段14を通過していない流通ガス（第2流通ガス）が供給される。なお、第2計測ユニット132の各部の構成も、上述した計測ユニット42と同様であるので、詳細な説明は省略する。
- [0090] 計測手段本体134は、第1計測ユニット130、第2計測ユニット132の2つの計測ユニットにレーザ光を出力し、2つの計測ユニットから受光信号を受光する以外は、基本的に計測手段本体44と同様の構成である。なお計測手段本体134は、2つの発光部を設け、それぞれの計測ユニットにレーザ光を出力するようにしてもよいが、1つの発光部から出力したレーザ

光を2つに分波し、それぞれの計測ユニットにレーザ光を出力することが好ましい。発光部を1つにすることで、2つの計測ユニットに入射するレーザ光の波長を同じにすることができ、計測精度をより高くすることができる。

[0091] 計測手段本体134は、第1計測ユニット130に出力したレーザ光の強度、第1計測ユニット130から送られる受光信号に基づいて、第1流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測し、第2計測ユニット132に出力したレーザ光の強度、第2計測ユニット132から送られる受光信号に基づいて、第2流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測する。計測手段本体134は、計測結果を制御手段118に送る。

[0092] 制御手段118は、制御手段18と同様に、配管ユニット112、変換手段14、計測手段116の各部の動作を制御する。また、制御手段118は、計測手段116から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる水素の濃度を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段18の算出方法と同様の方法である。

[0093] 水素濃度計測装置100は、以上のような構成により、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測することができる。また、上述した水素濃度計測装置10と同様に、計測手段として、いわゆるTDLAS方式の計測手段を用い、かつ、水素を酸化した酸化物の濃度（ H_2O ）を計測手段による計測対象とすることで、上述と同様の効果を得ることができる。

[0094] 水素濃度計測装置100は、第1計測ユニット130、第2計測ユニット132の2つの計測ユニットを設けることで、第1流通ガスと第2流通ガスを別々に計測することができる。これにより、第1流通ガスに含まれる H_2O の濃度と、第2流通ガスに含まれる H_2O の濃度とを同時に計測することができる。これにより、流路の切り替えが必要なくなり、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度をより連続的に計測することができる。また、流路を切り替えることなく、計測ができるため、計測の応答性もより高くすることができる。

[0095] また、上述と同様にして、流量計36と、流量計38との計測結果に基づ

いて、水素の濃度を補正するようにしても良い。また、流量計に代えて、上述して、指標ガス供給手段等を用いても良い。なお、この点は、下記の実施形態でも同様である。なお、指標ガスは、その形態に応じて、用いることができる物質が異なる場合もある。

[0096] [実施形態 5]

図 7 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。図 7 に示す水素濃度計測装置 200 は、配管ユニット 212 と、変換手段 14 と、計測手段 216 と、制御手段 218 と、流量計 224、226 を有する。ここで、水素濃度計測装置 200 は、配管ユニットが 1 本の配管で設けられており、計測ユニットが 2 つ設けられている。なお、変換手段 14 は、図 1 に示す変換手段 14 と同様の構成であるので、説明を省略する。

[0097] 配管ユニット 212 は、サンプリング配管 220 と、配管 222 と、流量計 224 とを有する。サンプリング配管 220 は、計測対象配管 8 と接続し、計測対象配管 8 を流れる流通ガスの一部を捕集する配管であり、一方の端部が計測対象配管 8 の内部に配置されており、他方の端部が計測手段 216 の上流側計測ユニット 230 と連結されている。

[0098] 配管 222 は、一方の端部が上流側計測ユニット 230 と接続され、他方の端部が計測手段 216 の下流側計測ユニット 232 と接続されている。また、配管 222 には、管路内に後述する変換手段 14 が配置されている。また、配管 222 の変換手段 14 が配置されている領域は、他の領域よりも管路の径が大きくなっている。

[0099] 計測手段 216 は、上流側計測ユニット 230 と、下流側計測ユニット 232 と、計測手段本体 234 とを有する。上流側計測ユニット 230 は、上流側の端部が、サンプリング配管 220 の他方の端部と連結され、下流側の端部が、配管 222 の一方の端部（上流側の端部）とに連結されており、サンプリング配管 220 を流れ、変換手段 14 を通過する前の流通ガス（第 2 流通ガス）が供給される。なお、上流側計測ユニット 230 は、上述した計測ユニット 42 と同様であるので、詳細な説明は省略する。

- [0100] 下流側計測ユニット 232 は、上流側の端部が、配管 222 の一方の端部（下流側の端部）と連結され、下流側の端部が、さらに下流側の配管（排気配管等）とに連結されており、配管 222 を流れ、変換手段 14 を通過した流通ガス（第 1 流通ガス）が供給される。なお、下流側計測ユニット 232 も、上述した計測ユニット 42 と同様であるので、詳細な説明は省略する。
- [0101] 計測手段本体 234 は、上流側計測ユニット 230、下流側計測ユニット 232 の 2 つの計測ユニットにレーザ光を出力し、2 つの計測ユニットから受光信号を受光する以外は、基本的に計測手段本体 44 と同様の構成である。つまり、計測手段本体 134 と同様の構成である。
- [0102] 計測手段本体 234 は、下流側計測ユニット 232 に出力したレーザ光の強度、下流側計測ユニット 232 から送られる受光信号に基づいて、第 1 流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測し、上流側計測ユニット 230 に出力したレーザ光の強度、上流側計測ユニット 230 から送られる受光信号に基づいて、第 2 流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測する。計測手段本体 234 は、計測結果を制御手段 218 に送る。
- [0103] また、流量計 224 は、サンプリング配管 220 の経路上に配置され、サンプリング配管 220 を流れる流通ガスの流量、つまり、変換手段 14 を通過する前の流通ガス（第 2 流通ガス）の流量を計測する。また、流量計 226 は、配管 222 の変換手段 14 と、下流側計測ユニット 232 との間に配置され、変換手段 14 を通過した後の流通ガス（第 1 流通ガス）の流量を計測する。
- [0104] 制御手段 218 は、制御手段 18 と同様に、配管ユニット 212、変換手段 14、計測手段 216 の各部の動作を制御する。また、制御手段 218 は、計測手段 216 から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段 18 の算出方法と同様の方法である。
- [0105] 水素濃度計測装置 200 は、以上のような構成により、酸化触媒が配置されている領域よりも上流側と、下流側のそれぞれに計測ユニットを設けるこ

とでも、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測することができる。また、上述した水素濃度計測装置 10 と同様に、計測手段として、いわゆる TDLAS 方式の計測手段を用い、かつ、測定対象の水素を酸化した酸化物を用いることで、上述と同様の効果をえることができる。

[0106] 水素濃度計測装置 200 は、酸化触媒が配置されている領域よりも上流側と、下流側のそれぞれに計測ユニット 230、232 の 2 つの計測ユニットを設けることで、流通ガスを案内する配管を 2 つに分離することなく、第 1 流通ガスと第 2 流通ガスとを別々に計測することができる。また、この場合も、第 1 流通ガスに含まれる H_2O の濃度と、第 2 流通ガスに含まれる H_2O の濃度とを同時に計測することができる。これにより、流路の切り替えが必要なくなり、流通ガスの水素濃度（流通ガスに含まれる水素の濃度）をより連続的に計測することができる。また、流路を切り替えることなく、計測ができるため、計測の応答性もより高くすることができる。また、計測対象のガスを同じ流通ガスとすることができる。つまり、上流側計測ユニット 230 で計測した流通ガスを酸化させた後、下流側計測ユニット 232 で計測することができる。また、流量計 224 と流量計 226 により、変換手段 14 の通過前の流通ガス（第 2 流通ガス）と、変換手段 14 の通過後の流通ガス（第 1 流通ガス）とのモル数のバランスの変化を検出することができる。これにより、算出したモル数から流通ガスの水素濃度の算出値を補正することができ、より正確な水素濃度を計測することができる。

[0107] [実施形態 6]

図 8 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。図 8 に示す水素濃度計測装置 300 は、配管ユニット 312 と、変換手段 14 と、計測手段 316 と、制御手段 318 と、流量計 322、324 と、を有する。ここで、水素濃度計測装置 300 は、配管ユニット 312 の構成と、計測ユニットの配置位置、構成を除いて、他の構成は水素濃度計測装置 200 と同様の構成である。また、変換手段 14 は、図 1 に示す変換手段 14 と同様の構成であるので、説明を省略する。

- [0108] 配管ユニット 3 1 2 は、サンプリング配管 3 2 0 と、流量計 3 2 2 とを有する。サンプリング配管 3 2 0 は、計測対象配管と接続し、計測対象配管 8 を流れる流通ガスの一部を捕集する配管であり、一方の端部が計測対象配管の内部に配置されており、他方の端部が下流の配管（排気配管）と連結されている。また、サンプリング配管 3 2 0 の経路上には、サンプリング配管 3 2 0 を流れる流通ガスの流量を計測する流量計 3 2 2 が配置されている。また、サンプリング配管 3 2 0 には、管路内に変換手段 1 4 が配置されている。また、サンプリング配管 3 2 0 の変換手段 1 4 が配置されている領域は、他の領域よりも管路の径が大きくなっている。つまり、本実施形態の配管ユニットは、1 本の配管で構成されている。
- [0109] 計測手段 3 1 6 は、上流側計測ユニット 3 3 0 と、下流側計測ユニット 3 3 2 と、計測手段本体 3 3 4 とを有する。上流側計測ユニット 3 3 0 は、サンプリング配管 3 2 0 の変換手段 1 4 の配置位置よりも上流側に設けられており、サンプリング配管 3 2 0 を流れ、変換手段 1 4 を通過する前の流通ガス（第 2 流通ガス）の H_2O の濃度を計測する。なお、上流側計測ユニット 3 3 0 は、測定光であるレーザ光をサンプリング配管 3 2 0 内に入射させ、サンプリング配管 3 2 0 を通過したレーザ光を受光することで、ガス濃度を計測する。
- [0110] 上流側計測ユニット 3 3 0 は、入射管 3 4 2 a と、出射管 3 4 4 a と、窓 3 4 6 a、3 4 8 a と、光ファイバ 3 5 0 a と、入光部 3 5 2 a と、受光部 3 5 4 a を有する。
- [0111] 入射管 3 4 2 a は、管状部材であり、一方の端部がサンプリング配管 3 2 0 に連結されている。また、サンプリング配管 3 2 0 は、入射管 3 4 2 a との連結部が、入射管 3 4 2 a の開口（端部の開口）と略同一形状の開口となっている。つまり、入射管 3 4 2 a は、サンプリング配管 3 2 0 と、空気の流通が可能な状態で連結されている。また、入射管 3 4 2 a の他方の端部には、窓 3 4 6 a が設けられており、窓 3 4 6 a により封止されている。なお、窓 3 4 6 a は、光を透過する部材、例えば、透明なガラス、樹脂等で構成

されている。これにより、入射管 3 4 2 a は、窓 3 4 6 a が設けられている端部が、空気が流通しない状態で、かつ、光が透過できる状態となる。

[0112] 入射管 3 4 2 a は、図 8 に示すように、窓 3 4 6 a 側の端部の開口（つまり、窓 3 4 6 a により塞がれている開口）の面積と、サンプリング配管 3 2 0 側の端部（つまり、サンプリング配管 3 2 0 と連結している部分の開口）の面積とが実質的に同一の円筒形状である。なお、入射管 3 4 2 a の形状は円筒形状に限定されず、空気及び光を通過させる筒型の形状であればよく、種々の形状とすることができる。例えば、断面が四角、多角形、楕円、非対称曲面となる形状としてもよい。また筒形状の断面の形状、径が位置によって変化する形状でもよい。

[0113] 出射管 3 4 4 a は、入射管 3 4 2 a と略同一形状の管状部材であり、一方の端部がサンプリング配管 3 2 0 に連結され、出射管 3 4 4 a の他方の端部には、窓 3 4 8 a が設けられている。出射管 3 4 4 a も、サンプリング配管 3 2 0 と空気が流通可能な状態で、窓 3 4 8 a が設けられている端部が、空気が流通しない状態で、かつ、光が透過できる状態となる。また、出射管 3 4 4 a は、中心軸が入射管 3 4 2 a の中心軸と略同一となる位置に配置されている。つまり、入射管 3 4 2 a と出射管 3 4 4 a とは、サンプリング配管 3 2 0 の対向する位置に配置されている。

[0114] また、出射管 3 4 4 a も、窓 3 4 8 a 側の端部の開口（つまり、窓 3 4 8 a により塞がれている開口）の面積と、サンプリング配管 3 2 0 側の端部（つまり、サンプリング配管 3 2 0 と連結している部分の開口）の面積とが実質的に同一の円筒形状である。なお、出射管 3 4 4 a も形状は円筒形状に限定されず、空気及び光を通過させる筒型の形状であればよく、種々の形状とすることができる。例えば、断面が四角、多角形、楕円、非対称曲面となる形状としてもよい。また筒形状の断面の形状、径が位置によって変化する形状でもよい。

[0115] 次に、光ファイバ 3 5 0 a は、計測手段本体 3 3 4 から出力されるレーザー光を入光部 3 5 2 a に案内する。つまり、計測手段本体 3 3 4 から出力され

たレーザ光を入光部 352a に入射させる。入光部 352a は、窓 346a に配置された光学系（ミラー、レンズ等）であり、光ファイバ 350a により案内されたレーザ光を窓 346a から入射管 342a の内部に入射させる。入射管 342a に入射したレーザ光は、入射管 342a からサンプリング配管 320 を通過して、出射管 344a に到達する。

[0116] 受光部 354a は、サンプリング配管 320 の内部を通過し、窓 348a から出力されたレーザ光を受光する受光部である。受光部 354a は、受光したレーザ光の強度を受光信号として、計測手段本体 334 に送る。

[0117] 上流側計測ユニット 330 は、計測手段本体 334 から光ファイバ 350a に供給されるレーザ光を、入光部 352a、窓 346a、入射管 342a、サンプリング配管 320、出射管 344a、窓 348a を通過して、受光部 354a に入射する。これにより、上流側計測ユニット 330 は、変換手段 14 を通過する前の流通ガス（第 2 流通ガス）が流れている領域を通過させたレーザ光の出力を検出することができる。これにより、上流側計測ユニット 330 は、上流側計測ユニット 230 と同様に、第 2 計測値を計測することができる。

[0118] 下流側計測ユニット 332 は、サンプリング配管 320 の変換手段 14 の配置位置よりも下流側に設けられており、サンプリング配管 320 を流れ、変換手段 14 を通過した後の流通ガス（第 1 流通ガス）の H_2O の濃度を計測する。なお、下流側計測ユニット 332 も、測定光であるレーザ光をサンプリング配管 320 内に入射させ、サンプリング配管 320 を通過したレーザ光を受光することで、ガス濃度を計測する。下流側計測ユニット 332 は、入射管 342b と、出射管 344b と、窓 346b、348b と、光ファイバ 350b と、入光部 352b と、受光部 354b を有する。なお、下流側計測ユニット 332 は、計測ユニットの配置位置を除いて、基本的構成は、上流側計測ユニット 330 と同様であるので説明を省略する。

[0119] 下流側計測ユニット 332 は、計測手段本体 334 から光ファイバ 350b に供給されるレーザ光を、入射部 352b、窓 346b、入射管 342b

、サンプリング配管 3 2 0、出射管 3 4 4 b、窓 3 4 8 b を通過して、受光部 3 5 4 b に入射する。これにより、下流側計測ユニット 3 3 2 は、変換手段 1 4 を通過した流通ガス（第 1 流通ガス）が流れている領域を通過させたレーザ光の出力を検出することができる。これにより、下流側計測ユニット 3 3 2 は、下流側計測ユニット 2 3 2 と同様に、第 1 計測値を計測することができる。

[0120] 計測手段本体 3 3 4 は、上流側計測ユニット 3 3 0、下流側計測ユニット 3 3 2 の 2 つの計測ユニットにレーザ光を出力し、2 つの計測ユニットから受光信号を受光する以外は、基本的に計測手段本体 4 4 と同様の構成である。つまり、計測手段本体 2 3 4 と同様の構成である。

[0121] 計測手段本体 3 3 4 は、下流側計測ユニット 3 3 2 に出力したレーザ光の強度、下流側計測ユニット 3 3 2 から送られる受光信号に基づいて、第 1 流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測し、上流側計測ユニット 3 3 0 に出力したレーザ光の強度、上流側計測ユニット 3 3 0 から送られる受光信号に基づいて、第 2 流通ガスに含まれる H_2O の濃度を計測する。計測手段本体 3 3 4 は、計測結果を制御手段 3 1 8 に送る。

[0122] また、流量計 3 2 2 は、サンプリング配管 3 2 0 の経路上において、上流側計測ユニット 3 3 0 と変換手段 1 4 との間に配置され、変換手段 1 4 を通過する前の流通ガス（第 2 流通ガス）の流量を計測する。また、流量計 3 2 4 は、サンプリング配管 3 2 0 の経路上において変換手段 1 4 と下流側計測ユニット 3 3 2 との間に配置され、変換手段 1 4 を通過した後の流通ガス（第 1 流通ガス）の流量を計測する。流量計 3 3 2 と流量計 3 2 4 は、流量の計測結果を制御手段 3 1 8 に送る。

[0123] 制御手段 3 1 8 は、制御手段 1 8 と同様に、配管ユニット 3 1 2、変換手段 1 4、計測手段 3 1 6、流量計 3 2 2、3 2 4 の各部の動作を制御する。また、制御手段 3 1 8 は、計測手段 3 1 6 から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる水素の濃度（流通ガスの水素濃度）を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段 1 8 の算出方法と同様の方法であ

る。

[0124] 水素濃度計測装置 300 は、以上のような構成により、変換手段 14（酸化触媒 39）が配置されている領域よりも上流側と、下流側のそれぞれに計測ユニットを設けることでも、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測することができる。また、上述した水素濃度計測装置 10 と同様に、計測手段として、いわゆる TDLAS 方式の計測手段を用い、かつ、流通ガス中の H_2O の濃度を計測手段により計測することで、上述と同様の効果を得ることができる。また、水素濃度計測装置 300 も、流量計 322、324 での計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる水素の濃度の算出値を補正することができる、より高い精度で算出することができる。

[0125] また、水素濃度計測装置 300 も、酸化触媒 39 が配置されている領域よりも上流側と、下流側のそれぞれに計測ユニット 330、332 の 2 つの計測ユニットを設けることで、流通ガスを案内する配管を 2 つに分離することなく、第 1 流通ガスと第 2 流通ガスとを別々に計測することができる。また、この場合も、第 1 流通ガスに含まれる H_2O の濃度と、第 2 流通ガスに含まれる H_2O の濃度とを同時に計測することができる。これにより、流路の切り替えが必要なくなり、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度をより連続的に計測することができる。また、流路を切り替えることなく、計測ができるため、計測の応答性もより高くすることができる。また、計測対象のガスを同じ流通ガスとすることができる。つまり、上流側計測ユニット 330 で計測した流通ガスを酸化させた後、下流側計測ユニット 332 で計測することができる。

[0126] さらに、水素濃度計測装置 300 は、サンプリング配管 320 を流れる流通ガスを直接計測することができる。これにより、計測セルを設けることなく、サンプリング配管 320 に開口を形成するのみで設置することができる。また、上記実施形態では、サンプリング配管 320 を設けた場合として説明したが、これに限定されず、計測対象配管に直接接地することもできる。計測対象配管に直接設ける場合でも、専用の計測セルが必要ないため、計測

対象配管を流れる流通ガスの流量、流速を変化させずに、計測することができる。

[0127] また、上記実施形態では、入射管と出射管を同軸上に設けたがこれには限定されない。例えば、サンプリング配管内に光学ミラーを設け、入射管の窓から入射されたレーザ光を測定セル内の光学ミラーで多重反射させた後、出射管の窓に到達させるようにしてもよい。このようにレーザ光を多重反射させることで、サンプリング配管内のより多くの領域を通過させることができる。これにより、サンプリング配管内を流れる流通ガスの濃度の分布（流通ガスの流量や密度のばらつき、流通ガス内の濃度分布のばらつき）の影響を小さくすることができ、正確に濃度を検出することができる。

[0128] また、上記実施形態では、入射管と出射管をサンプリング配管に直接設けたが、サンプリング配管と同径の管に、入射管と出射管を設置し、その管をサンプリング配管の一部にはめ込むようにしても良い。つまり、サンプリング配管の一部を切断し、その切断部に入射管と出射管を設置した管をはめ込むようにしてもよい。

[0129] [実施形態 7]

図 9 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。ここで、水素濃度計測装置 400 は、酸化剤供給手段 450 が設けられている点を除いて、他の構成は、基本的に水素濃度計測装置 200 と同様である。そこで、水素濃度計測装置 200 と同様の構成には、同様の符号を付して説明を省略し、水素濃度計測装置 400 に特有の点について説明する。ここで、図 9 に示す水素濃度計測装置 400 は、配管ユニット 212 と、変換手段 14 と、計測手段 216 と、流量計 224、226 と、制御手段 418 と、酸化剤供給手段 450 とを有する。配管ユニット 212 と、変換手段 14 と、計測手段 216 と、流量計 224、226 とは、図 7 に示す水素濃度計測装置 200 の各手段と同様の構成であるので、説明を省略する。

[0130] 酸化剤供給手段 450 は、流通ガスの流れ方向において、配管 222 の上流側計測ユニット 230 よりも下流側で、かつ、変換手段 14 よりも上流側

に配置されている。つまり、酸化剤供給手段450は、濃度の計測が終了し、酸化処理（水素と酸素を反応させ、 H_2O にする処理）が行われる前の流通ガス（第2流通ガス）が流れている配管に接続されている。酸化剤供給手段450は、配管452と、酸化剤供給装置454と、流量計456とを有する。配管452は、一方の端部が、配管222の変換手段14よりも上流側に接続されており、他方の端部が、酸化剤供給装置454と接続されている。酸化剤供給装置454は、配管452を介して配管222に酸化剤（ O_2 、 O_3 等）を投入する装置である。酸化剤供給装置454は、酸化剤を貯留する貯留機構や、貯留している酸化剤を配管452に投入する投入機構を有する。なお、投入機構としては、酸化剤を空気搬送する機構、例えば、ファン（送風機）を用いることができる。流量計456は、配管452を流れる空気の流量を計測する計測器であり、酸化剤供給装置454から配管222に投入される空気の量を計測し、計測結果を制御手段418に送る。

[0131] 制御手段418は、配管ユニット212、変換手段14、計測手段216と、流量計224、226の各部の動作を制御する。また、制御手段418は、制御手段18と同様に、計測手段216から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段18の算出方法と同様の方法である。さらに、制御手段418は、酸化剤供給手段450から配管222に投入する酸化剤の量を制御する。

[0132] 水素濃度計測装置400は、以上のような構成により、酸化触媒39が配置されている領域よりも上流側と、下流側のそれぞれに計測ユニットを設けることでも、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測することができる。また、上述した水素濃度計測装置10と同様に、計測手段として、いわゆるTDLAS方式の計測手段を用い、かつ、測定対象の水素を酸化した酸化物をとすることで、上述と同様の効果を得ることができる。

[0133] また、水素濃度計測装置400は、変換手段14の上流側で流通ガスに、水素を酸化する（酸化反応する）酸化剤を投入することで、好適に水素を酸

化物にすることができる。これにより、下流側計測ユニット 2 3 2 を通過する流通ガスに測定対象の水素の残存量をより少なくすることができ、測定対象の水素の濃度をより高い精度で算出することができる。また、流通ガス中に酸素が少ない場合も、酸化剤を投入することで、適切に反応を促進することができる。また、配管 2 2 2 に供給される酸化剤の流量を流量計 4 5 6 により検出できる。これにより、モル数の変化や、モル数バランスの変化、流量の変化を補正することができる。

[0134] [実施形態 8]

図 1 0 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。図 1 0 に示す水素濃度計測装置 5 0 0 は、配管ユニット 5 1 2 と、変換手段 1 4 と、計測手段 5 1 6 と、制御手段 5 1 8 と、流量計 5 2 2、5 2 4 と、酸化剤供給手段 5 5 0 とを有する。

[0135] なお、本実施形態では、変換手段 1 4 の酸化触媒として、測定対象のガス酸化物を選択的に吸蔵し、酸化剤との反応を促進させて酸化物とする吸蔵型酸化触媒（S C R 触媒）を用いることが好ましい。つまり、酸化剤が供給されることで、水素が H_2O になる反応を促進する触媒を用いることが好ましい。吸蔵型酸化触媒は、水素を飽和するまで吸蔵する。また、吸蔵型酸化触媒は、酸化剤が供給されると吸着させている水素と酸化剤との反応を促進させ、反応され酸化物として生成される H_2O を流通ガスとともに下流側に流す。以下、実施形態 8 では、触媒として吸蔵型酸化触媒を用いた場合として説明する。

[0136] 配管ユニット 5 1 2 は、サンプリング配管 5 2 0 と、流量計 5 5 8 とを有する。サンプリング配管 5 2 0 は、計測対象配管 8 と接続し、計測対象配管 8 を流れる流通ガスの一部を捕集する配管であり、一方の端部が計測対象配管 8 の内部に配置されており、他方の端部が計測手段 5 1 6 の計測ユニット 5 3 2 と連結されている。また、サンプリング配管 5 2 0 には、管路内に変換手段 1 4 が配置されている。また、サンプリング配 5 2 0 の変換手段 1 4 が配置されている領域は、他の領域よりも管路の径が大きくなっている。つ

まり、本実施形態の配管ユニットは、１本の配管で構成されている。

[0137] 計測手段５１６は、計測ユニット５３２と、計測手段本体５３４とを有する。計測ユニット５３２は、上流側の端部が、サンプリング配管５２０の一方の端部（下流側の端部）と連結され、下流側の端部が、さらに下流側の配管（排気配管等）とに連結されている。計測ユニット５３２は、変換手段１４を通過した流通ガスが供給される。

[0138] 計測手段本体５３４は、計測ユニット５３２にレーザ光を出力し、計測ユニット５３２から受光信号を受光して、 H_2O の濃度を計測するものであり、基本的に計測手段本体４４と同様の構成である。

[0139] 酸化剤供給手段５５０は、流通ガスの流れ方向において、サンプリング配管５２０の変換手段１４よりも上流側に配置されている。つまり、酸化剤供給手段５５０は、変換手段１４に到達する前の流通ガスが流れている配管に接続されている。

[0140] 酸化剤供給手段５５０は、配管５５２と、酸化剤供給装置５５４と、開閉弁５５６と、流量計５５８とを有する。配管５５２は、一方の端部が、サンプリング配管５２０の変換手段１４よりも上流側に接続されており、他方の端部が、酸化剤供給装置５５４と接続されている。酸化剤供給装置５５４は、配管５５２を介してサンプリング配管５２０に酸化剤を投入する装置である。酸化剤供給装置５５４は、酸化剤を貯留する貯留機構や、貯留している酸化剤を配管５５２に投入する投入機構を有する。なお、投入機構としては、酸化剤を空気搬送する機構、例えば、ファン（送風機）を用いることができる。開閉弁５５６は、酸化剤供給装置５５４から供給された酸化剤をサンプリング配管５２０に供給する状態と、供給しない状態とを切り替える弁である。開閉弁５５６は、制御手段５１８により開閉が制御される。流量計５５８は、配管５５２を流れる空気の流量を計測する計測器であり、酸化剤供給装置５５４からサンプリング配管５２０に投入される空気の量を計測し、計測結果を制御手段５１８に送る。

[0141] また、流量計５５８は、サンプリング配管５２０の経路上において、変換

手段 1 4 及び酸化剤供給手段 5 5 0 よりも上流側に配置され、変換手段 1 4 を通過する前の流通ガス（第 2 流通ガス）の流量を計測する。また、流量計 5 2 4 は、サンプリング配管 5 2 0 の経路上において変換手段 1 4 と計測ユニット 5 3 2 との間に配置され、変換手段 1 4 を通過した後の流通ガス（第 1 流通ガス）の流量を計測する。流量計 5 2 2 と流量計 5 2 4 は、流量の計測結果を制御手段 5 1 8 に送る。

[0142] 制御手段 5 1 8 は、制御手段 1 8 と同様に、配管ユニット 5 1 2、変換手段 1 4、計測手段 5 1 6、流量計 5 2 2、5 2 4 の各部の動作を制御する。また、制御手段 5 1 8 は、酸化剤供給手段 5 5 0 の開閉弁 5 5 6 の開閉を制御することで、変換手段 1 4 に酸化剤を供給し、変換手段 1 4 で酸化剤と測定対象の水素とを反応させ、水素を酸化させる（ H_2O にする）第 1 の状態と、変換手段 1 4 に酸化剤を供給せず、変換手段 1 4 で水素を吸蔵させ、水素を変換手段 1 4 に溜める第 2 の状態とを切り替える。

[0143] 以下、図 1 1 A 及び図 1 1 B を用いて具体的に説明する。ここで、図 1 1 A 及び図 1 1 B は、水素濃度計測装置の動作を説明するための説明図である。また、図 1 1 A 及び図 1 1 B は、横軸をともに時間 t とし、図 1 1 A は、縦軸を開閉信号、図 1 1 B は、縦軸を H_2O 濃度とした。また、図 1 1 A は、開信号を 1、閉信号を 0 とした。また、図 1 1 B の H_2O 濃度は、変換手段 1 4 の下流側の H_2O 濃度である。

[0144] 例えば、制御手段 5 1 8 は、図 1 1 A に示すように閉信号を出力し開閉弁 5 5 6 を閉じた状態から、時刻 t_1 で開信号を出力し、開閉弁 5 5 6 を開状態とし、一定時間経過後の時刻 t_2 で再び閉信号を出力し開閉弁 5 5 6 を閉じた状態とする。これにより、時刻 t_1 以前は、変換手段 1 4 に酸化剤が供給されていない状態となり、時刻 t_1 から時刻 t_2 の間は、変換手段 1 4 に酸化剤が供給される状態となり、時刻 t_2 以降は、再び、変換手段 1 4 に酸化剤が供給されない状態となる。

[0145] これに対応して、変換手段 1 4 では、時刻 t_1 以前は、変換手段 1 4 で水素を吸蔵している状態となり、時刻 t_1 から時刻 t_2 の間は、変換手段 1 4 で水

素を酸化している状態となり、時刻 t_2 以降は、再び、変換手段 14 で水素を吸蔵している状態となる。これにより、時刻 t_1 以前及び時刻 t_2 以降は、基本的に、酸化前から流通ガスに含まれる H_2O （共存ガス、捕集時から流通ガスに含まれる H_2O ）のみが、変換手段 14 を通過した流通ガスに含まれ、時刻 t_1 から時刻 t_2 の間は、共存ガスに加え、変換手段 14 に吸蔵されている水素が酸化剤と反応し、生成された H_2O も含まれる状態となる。これにより、図 11 B に示すように、時刻 t_1 以前は、 H_2O の濃度が低く（濃度 X_1 ）、時刻 t_1 から時刻 t_2 の間は、 H_2O の濃度が高くなり（濃度 X_2 ）、時刻 t_2 以降は、再び、 H_2O の濃度が低くなる（濃度 X_1 ）。

[0146] 制御手段 518 は、図 11 B の関係を用いて、共存ガスの濃度を計測し、さらに、酸化処理時に検出される H_2O の濃度と、酸化処理前に水素を吸蔵していた時間との関係に基づいて、演算を行うことで（例えば、吸蔵していた時間と反応させた時間との合計で濃度を平均化することで）、流通ガスに含まれる水素に由来する H_2O の濃度を算出し、さらにその結果から、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測（算出）する。

[0147] 水素濃度計測装置 500 は、以上のような構成により、酸化触媒 39 として、水素を吸蔵する吸蔵型酸化触媒を用い、酸化剤の供給を調整することで、水素の吸蔵、酸化を繰り返すことでも、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測することができる。この場合も、上述した水素濃度計測装置 10 と同様に、計測手段として、いわゆる TDLAS 方式の計測手段を用い、かつ、測定対象の水素を酸化した酸化物を用いることで、上述と同様の効果を得ることができる。

[0148] なお、本実施形態では、切り替えの時間が必要となるため、水素濃度計測装置 10 と同様に間欠的な計測となるが、1 つの計測ユニットで濃度を計測することができる。

[0149] なお、本実施形態の場合は、予め、飽和するために必要な水素の量を、例えば、濃度と流量と流通時間との関係で算出し、酸化剤供給時は、変換手段 14 の酸化触媒 39 の水素の飽和量、つまり、変換手段 14 の酸化触媒 39

に吸蔵された水素を酸化するために必要な酸化剤の最大量) の 1 から 10 倍の量をサンプリング配管 520 に供給することが好ましい。また、制御手段 518 は、変換手段 14 の酸化触媒 39 に吸蔵させる水素の量を、飽和吸蔵量の $1/10$ 以上 $1/2$ 以下とすることが好ましい。変換手段 14 の酸化触媒 39 に吸蔵させる水素の量が上記範囲以下の状態で酸化処理を行うことで、水素の濃度を好適に算出することができる。

[0150] また、実施形態 8 では、酸化触媒 39 として吸蔵型酸化触媒を用いた場合としたが、本発明はこれに限定されず、水素を吸蔵しない触媒を用いることもできる。この場合は、酸化剤が供給されていない場合は、流通ガスに含まれる水素もそのまま変換手段 14 を通過する。また、酸化剤の供給時は、酸化剤と混合された流通ガスに含まれる水素のみが H_2O に還元される。これにより、制御手段 518 は、各状態での検出時の値をそれぞれ第 1 計測値、第 2 計測値として、流通ガスの水素濃度を計測することができる。

[0151] [実施形態 9]

図 12 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。ここで、水素濃度計測装置 600 は、変換手段 614 に水性逆シフト触媒 650 を設けている点を除いて、他の構成は、基本的に水素濃度計測装置 200 と同様である。そこで、水素濃度計測装置 200 と同様の構成には、同様の符号を付して説明を省略し、水素濃度計測装置 600 に特有の点について説明する。ここで、図 12 に示す水素濃度計測装置 600 は、配管ユニット 212 と、変換手段 614 と、計測手段 216 と、流量計 224、226 と、制御手段 618 と、を有する。配管ユニット 212 と、流量計 224、226 と、計測手段 216 とは、図 7 に示す水素濃度計測装置 200 の各手段と同様の構成であるので、説明を省略する。

[0152] 変換手段 614 は、水性逆シフト触媒 650 を有する。水性逆シフト触媒 650 は、流通ガスの流れ方向において、配管 222 の上流側計測ユニット 230 よりも下流側で、かつ、下流側計測ユニット 232 よりも上流側に配置されている。水性逆シフト触媒 650 は、流通ガス中に含まれる水素 (H_2

）と二酸化炭素（ CO_2 ）とを反応させて、一酸化炭素（ CO ）と水（ H_2O ）とを生成する。つまり、水性逆シフト触媒 650 は、水素を二酸化炭素により、（ H_2O ）に変換する。

[0153] これにより、第 2 流通ガスは、水性逆シフト触媒 650 を通過し、第 1 流通ガスとなることで、図 13 に示すように流通ガスのモル比が変換する。ここで、図 13 は、水素濃度計測装置の動作を説明するための説明図である。具体的には、図 13 は、配管 222 における位置と、ガス濃度との関係を示すグラフであり、縦軸をガス濃度とし、横軸を位置とした。図 13 に示すように、サンプリングガスの状態、つまり、計測対象配管 8 から供給され水性逆シフト触媒 650 に到達する前の流通ガスは、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、水蒸気（ H_2O 、水）、水素（ H_2 ）が一定の濃度で含まれている。この状態の流通ガスが水性逆シフト触媒 650 を通過すると、水素と二酸化炭素が反応し、一酸化炭素と水が生成される、つまり、「 $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ 」の反応がおきる。流通ガスは、水性逆シフト触媒 650 内に存在する時間が長くなるほど、つまり、流通ガスの流れ方向において、下流側に移動するほど、上記反応が進んだ状態となる。これにより、図 13 に示すように、流通ガスは、下流側に移動するほど、水素と二酸化炭素の量が減少し、一酸化炭素と水が増加し、下流側計測セル 232 の入口では、水素の全量が水に変換されている状態となる。水性逆シフト触媒 650 は、このようにして、水素を水に変換する。

[0154] 制御手段 618 は、配管ユニット 212、変換手段 614、計測手段 216 と、の各部の動作を制御する。また、制御手段 618 は、制御手段 218 と同様に、計測手段 216 から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段 18 の算出方法と同様の方法である。なお、制御手段 618 は水性逆シフト触媒 650 の温度等を制御する機構を備えている場合は、高い効率で水素を水に変換できるように温度を調整する。

[0155] 水素濃度計測装置 600 は、以上のような構成により、変換手段 614 に

水性逆シフト触媒 650 を設けることでも、上述と同様の効果を得ることができる。また、水素濃度計測装置 600 は、含有する酸素が少ない流通ガスの水素濃度を計測する場合でも水素濃度を計測することができる。また、水素雰囲気中に酸素を投入することなく、水に変換できるため、より安全に水素を水に変換することができる。

[0156] また、水素濃度計測装置 600 は、さらに、図 9 の場合と同様に、変換手段 614 よりも上流側に、流通ガスと反応する物質を供給するようにしても良い。つまり、配管 222 に CO_2 を供給する装置を設けてもよい。

[0157] [実施形態 10]

図 14 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。図 14 に示す水素濃度計測装置 700 は、配管ユニット 512 と、変換手段 614 と、計測手段 516 と、制御手段 718 と、流量計 522、524 と、 CO_2 供給手段 750 と、を有する。なお、図 14 に示す水素濃度計測装置 700 は、水素濃度計測装置 500 の水素濃度の計測方法と、水素濃度計測装置 600 の変換手段とを組み合わせた装置である。つまり、水素濃度計測装置 500 の変換手段を、水性逆シフト触媒に変え、酸化剤供給手段を CO_2 供給手段に変えたものである。なお、配管ユニット 512 と、計測手段 516 と、流量計 522、524 とは、水素濃度計測装置 500 の各手段と同様であり、変換手段 614 は、水素濃度計測装置 600 の変換手段と同様であるので、説明を省略する。なお、本実施形態の場合は、水性逆シフト触媒 650 を吸蔵型触媒とすることが好ましいが、上述したように、吸蔵しない触媒としてもよい。

[0158] CO_2 供給手段 750 は、流通ガスの流れ方向において、サンプリング配管 520 の変換手段 614 よりも上流側に配置されている。つまり、 CO_2 供給手段 750 は、変換手段 614 に到達する前の流通ガスが流れている配管に接続されている。

[0159] CO_2 供給手段 750 は、配管 752 と、 CO_2 供給装置 754 と、開閉弁 756 と、流量計 758 とを有する。配管 752 は、一方の端部が、サンプ

リング配管 520 の変換手段 614 よりも上流側に接続されており、他方の端部が、CO₂供給装置 754 と接続されている。CO₂供給装置 754 は、配管 752 を介してサンプリング配管 520 にCO₂を投入する装置である。CO₂供給装置 754 は、CO₂を貯留する貯留機構や、貯留しているCO₂を配管 752 に投入する投入機構を有する。なお、投入機構としては、CO₂を空気搬送する機構、例えば、ファン（送風機）を用いることができる。開閉弁 756 は、CO₂供給装置 754 から供給されたCO₂をサンプリング配管 520 に供給する状態と、供給しない状態とを切り替える弁である。開閉弁 756 は、制御手段 718 により開閉が制御される。流量計 758 は、配管 752 を流れる空気の流量を計測する計測器であり、CO₂供給装置 754 からサンプリング配管 520 に投入される空気の量を計測し、計測結果を制御手段 718 に送る。

[0160] また、流量計 522 は、サンプリング配管 520 の経路上において、変換手段 614 及びCO₂供給手段 750 よりも上流側に配置され、変換手段 14 を通過する前の流通ガス（第2流通ガス）の流量を計測する。また、流量計 524 は、サンプリング配管 520 の経路上において変換手段 614 と計測ユニット 532 との間に配置され、変換手段 14 を通過した後の流通ガス（第1流通ガス）の流量を計測する。流量計 522 と流量計 524 は、流量の計測結果を制御手段 718 に送る。

[0161] 制御手段 718 は、制御手段 18 と同様に、配管ユニット 512、変換手段 614、計測手段 516、流量計 522、524 の各部の動作を制御する。また、制御手段 718 は、CO₂供給手段 750 の開閉弁 756 の開閉を制御することで、変換手段 614 にCO₂を供給し、変換手段 614 でCO₂と測定対象の水素とを反応させ、水素をH₂Oにする第1の状態と、変換手段 614 にCO₂を供給せず、変換手段 614 で水素を吸蔵させ、水素を変換手段 614 に溜める、または、水素を水にせずに水性逆シフト触媒 650 を通過させる第2の状態とを切り替える。制御手段 718 は、第1の状態と第2の状態とを切り替えることで、第1計測値と第2計測値を計測する。

[0162] 水素濃度計測装置 700 のように、変換手段として、水性逆シフト触媒を用いた場合でも上述と同様に水素と反応する物質 (CO_2) の供給を調整することで、1つの計測ユニットで、流通ガスに含まれる水素の濃度を計測することができる。また、流通ガスとして、二酸化炭素がほとんど含まれない流通ガスを用いる場合は、本実施形態の構成とすることで、水素から水への反応が高い精度で制御できるため、高い精度で水素濃度を計測することができる。

[0163] [実施形態 11]

図 15 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。ここで、水素濃度計測装置 800 は、変換手段 814 を除いて、他の構成は、基本的に水素濃度計測装置 200 と同様である。そこで、水素濃度計測装置 200 と同様の構成には、同様の符号を付して説明を省略し、水素濃度計測装置 800 に特有の点について説明する。ここで、図 15 に示す水素濃度計測装置 800 は、配管ユニット 212 と、変換手段 814 と、計測手段 216 と、流量計 224、226 と、制御手段 818 と、を有する。配管ユニット 212 と、流量計 224、226 と、計測手段 216 とは、図 7 に示す水素濃度計測装置 200 の各手段と同様の構成であるので、説明を省略する。

[0164] 変換手段 814 は、反応領域 830 と、オゾン供給手段 832 と、紫外線照射装置 834 と、反応促進部材 836 と、を有する。反応領域 830 は、流通ガスの流れ方向において、配管 222 の上流側計測ユニット 230 よりも下流側で、かつ、下流側計測ユニット 232 よりも上流側に配置されている。反応領域 830 は、配管 222 の一部に設けられており、流通ガスが通過する配管である。反応領域 830 は、配管 222 よりも径の大きい配管である。

[0165] オゾン供給手段 832 は、配管 840 と、オゾン供給装置 842 と、開閉弁 844 と、流量計 846 と、を有する。配管 840 は、一方の端部が、反応領域 830 に接続されており、他方の端部が、オゾン供給装置 842 と接

続されている。なお、配管 840 は、反応領域 830 の流通ガスの流れ方向の上流側に配置されている。オゾン供給装置 842 は、配管 840 を介して反応領域 830 にオゾン (O_3) を投入する装置である。オゾン供給装置 842 は、オゾンを貯留する貯留機構や、貯留しているオゾンを反応領域 830 に投入する投入機構を有する。なお、投入機構としては、オゾンを空気搬送する機構、例えば、ファン（送風機）を用いることができる。開閉弁 844 は、オゾン供給装置 842 から供給されたオゾンを反応領域 830 に供給する状態と、供給しない状態とを切り替える弁である。開閉弁 844 は、制御手段 818 により開閉が制御される。流量計 846 は、配管 840 を流れる空気の流量を計測する計測器であり、オゾン供給装置 842 から反応領域 830 に投入される空気の量を計測し、計測結果を制御手段 818 に送る。

[0166] 紫外線照射装置 834 は、反応領域 830 に紫外線を照射する装置である。なお、紫外線照射装置 834 は、オゾン供給装置 842 が反応領域 830 にオゾンを供給する位置よりも下流側に紫外線を照射する。

[0167] 反応促進部材 836 は、反応領域 830 に配置されており、オゾンと水素との反応を促進する部材である。反応促進部材 836 としては、空気を攪拌する部材や、化学反応を促進させる触媒機能を有する部材を用いることができる。

[0168] 変換手段 814 は、以上の構成であり、反応領域 830 にオゾン供給手段 832 によりオゾンを供給することで、オゾンと水素を反応させ、酸素と水 (H_2O) を生成する。これにより、水素を水に変換することができる。さらに、紫外線照射装置 834 により、反応領域 830 に紫外線を照射することで、オゾンと水素との反応を促進することができる。具体的には、 O_3 に紫外線を照射することで、 O_2 と O に分解することができ、生成した O と H_2 とを反応させることで、水素を H_2O にすることができる。さらに、反応促進部材 836 で、上記反応を促進することができる。

[0169] 制御手段 818 は、配管ユニット 212、変換手段 814、計測手段 216 と、の各部の動作を制御する。また、制御手段 818 は、制御手段 218

と同様に、計測手段 2 1 6 から送られる計測結果に基づいて、流通ガスに含まれる測定対象の水素の濃度を計測（算出）する。なお、算出方法は、上述した制御手段 1 8 の算出方法と同様の方法である。なお、制御手段 8 1 8 は、変換手段 8 1 4 のオゾン供給装置 8 4 2 からのオゾンの供給や、紫外線照射装置 8 3 4 による紫外線の照射の有無も制御する。

[0170] 水素濃度計測装置 8 0 0 は、以上のような構成により、変換手段 8 1 4 にオゾンを供給する装置を用いることでも、上述と同様の効果を得ることができる。

[0171] また、水素濃度計測装置 8 0 0 では、変換手段 8 1 4 の上流に計測ユニット 2 3 0 を設けたが、本発明はこれに限定されない。例えば、オゾン供給手段 8 3 2 によるオゾンの供給や、紫外線照射装置 8 3 4 による紫外線の照射の有無を切り替えることで、水素濃度計測装置 7 0 0 と同様に、第 1 の状態と第 2 の状態とを切り替え、下流側計測ユニット 2 3 2 のみで、それぞれの濃度を計測し、その結果に基づいて流通ガスに含まれる水素の濃度を計測するようにしてもよい。

[0172] なお、紫外線照射装置 8 3 4 や、反応促進部材 8 3 6 は、より短い経路、かつ短時間で反応させるためには、設けることが好ましいが、必ずしも設けなくてもよい。

[0173] [実施形態 1 2]

図 1 6 は、水素濃度計測装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。また、図 1 7 は、前処理手段の概略構成を示す模式図であり、図 1 8 は、前処理手段の水素分離装置の概略構成を示す模式図である。ここで、水素濃度計測装置 9 0 0 は、前処理手段 9 1 9 を設けている点を除いて、他の構成は、基本的に水素濃度計測装置 1 0 と同様である。そこで、水素濃度計測装置 1 0 と同様の構成には、同様の符号を付して説明を省略し、水素濃度計測装置 9 0 0 に特有の点について説明する。図 1 6 に示す水素濃度計測装置 9 0 0 は、配管ユニット 9 1 2 と、変換手段 1 4 と、計測手段 1 6 と、流量計 3 6 と、流量計 3 8 と、制御手段 9 1 8、前処理手段 9 1 9 と、を有する

。なお、配管ユニット 912 は、配管ユニット 12 に加え、配管 920 が設けられている点を除いて配管ユニット 12 と同様の構成である。サンプリング配管 20 は、他方の端部が前処理手段 919 に接続されている。また、配管 920 は、上流の端部が前処理手段 919 に接続され、下流の端部が第 1 配管 22、第 2 配管 24 の 2 つの配管と連結されている。

[0174] 前処理手段 919 は、サンプリング配管 20 と、配管 920 との間に配置されている。また、前処理手段 919 は、図 17 に示すように、除湿装置 922 と、除塵装置 924 と、水素分離装置 926 と、配管 928 と、を有する。前処理手段 919 は、サンプリング配管 20 から供給された流通ガスを、除湿装置 922 と、除塵装置 924 と、水素分離装置 926 とで処理した後、配管 920 に供給する。また、前処理手段 919 は、流通ガスの流れ方向において、上流側から除湿装置 922、除塵装置 924、水素分離装置 926 の順で配置されている。また、配管 920 に供給された流通ガスは、上述の水素濃度計測装置 10 と同様の方法で、前処理を行った流通ガスに含まれる水素の濃度を計測する。

[0175] 除湿装置 922 は、流通ガスに含まれる水 (H_2O) を除去する装置であり、サンプリング配管 20 を通過した流通ガスから流通ガスに含まれる水を除去する。これにより、除湿装置 922 は、流通ガスに含まれる共存ガス、つまり、流通ガスに含まれる水素に起因していない水を除去する。

[0176] 除塵装置 924 は、流通ガスに含まれる粉塵を除去する装置であり、除湿装置 922 で水分を除去した流通ガスから粉塵を除去する。

[0177] 水素分離装置 926 は、流通ガスに含まれる水素を分離する装置であり、除塵装置 924 で粉塵を除去した流通ガスを、水素を抽出した流通ガスと、残りの流通ガスとに分離する。ここで、水素分離装置 926 は、図 18 に示すように、複数の流路 940 と、流路 940 の側面に配置された水素分離膜 942 と、を有する。流路 940 は、除塵装置 924 を通過した流通ガスを水素分離装置 926 に供給する配管と接続され、かつ、配管 920 と接続されている。除塵装置 924 から供給された流通ガスは、流路 940 を通過し

て配管 9 2 8 に排出される。水素分離膜 9 4 2 は、水素を選択的に透過させる膜状の部材であり、流路 9 4 0 の側壁に配置されている。水素分離膜 9 4 2 は、流路 9 4 0 を通過する流通ガスから水素を分離して抽出する。水素分離装置 9 2 6 は、水素分離膜 9 4 2 で分離した水素を含む流通ガスを配管 9 2 0 に供給する。水素分離装置 9 2 6 は、以上の構成であり、分離した水素を含む流通ガスを配管 9 2 0 に供給し、残りの流通ガス（配管 9 2 0）を配管 9 2 8 から排出する。

[0178] 水素濃度計測装置 9 0 0 は、以上のような構成であり、前処理装置 9 1 9 で流通ガスを、水素を含む流通ガスとその他の流通ガス（水素を分離した残りの流通ガス）とに分離し、水素を含む流通ガスを配管 9 2 0 から第 1 配管 2 2、第 2 配管 2 4 に供給する。これにより、水素濃度計測装置 9 0 0 は、流通ガスから水素を分離し、その水素を水に変換して水素の濃度を計測することができる。これにより、流通ガスに含まれる種々の成分を除去し、測定への影響を少なくして、流通ガスに含まれる水素の濃度をより正確に計測することができる。また、水素濃度計測装置 9 0 0 は、サンプリング配管 2 0、配管 9 2 8、配管 9 2 0 の流量をそれぞれ、計測することで、各流通ガスの流量を計測することができ、その流量に基づいて、水素濃度の計測値を補正することで、流通ガスに含まれる水素の濃度をより高い精度で計測することができる。

[0179] また、水素分離装置 9 2 6 の上流に除湿装置 9 2 2 と、除塵装置 9 2 4 を設けることで、水素分離装置 9 2 6 に流入する流通ガスの不純物や、水を少なくすることができ、水素分離装置 9 2 6 の性能劣化を抑制することができる。

[0180] なお、上記実施形態では、前処理手段 9 1 9 に水素分離装置 9 2 6 を設け、水素を抽出した流通ガスを生成したが、本発明はこれに限定されない。例えば、前処理手段 9 1 9 として、除湿装置 9 2 2 と、除塵装置 9 2 4 とを設け、流通ガスから水分、粉塵を除去するようにしてもよい。このように、流通ガスから水分、粉塵を除去することで、計測精度をより高くすることがで

きる。特に、除湿装置 9 2 2 で流通ガスから予め水分を除去することで、流通ガスの共存ガスを低減することができる。これにより、流通ガスに含まれる水素の濃度をより高い精度で計測することができる。

[0181] ここで、本発明は上記実施形態にも限定されず、種々の形態とすることができる。例えば、各実施形態を組み合わせてもよい。例えば、実施形態 1 に酸化剤供給手段を加えても良い。また、いずれの配管ユニットの経路の場合でも変換手段として、水性逆シフト触媒を用いた変換手段、また、オゾン供給手段を用いた変換手段を用いることができる。

[0182] また、水素濃度計測装置は、流通ガスに煤塵が多く含まれている場合は、上述したように、サンプリング配管の上流側の端部付近にフィルタ（除塵装置）を設けてもよい。フィルタを設けることで、流通ガスに含まれる煤塵を除去することができる。なお、フィルタを設ける場合も、水素濃度計測装置は、煤塵に対する許容度が大きいので、他の計測方法を用いる場合よりも簡単なフィルタを用いることができる。これにより、フィルタを配置することにより発生する時間遅れを少なくすることができ、応答性を高く維持することができる。

[0183] また、計測ユニットは、計測セルの窓に窓から離れる方向に空気を噴射するパージガス供給部を設けてもよい。パージガスを噴射させることで、窓に異物が付着し、レーザ光による計測に誤差が発生することを抑制することができる。

符号の説明

[0184] 8 計測対象配管

10、70、80、100、200、300、400、500、600、
700、800、900 水素濃度計測装置

12 配管ユニット

14 変換手段

16 計測手段

18 制御手段

20 サンプリング配管（流入配管）

22 第1配管

24 第2配管

26、28 分岐管

30 三方弁

31 ポンプ

32、34 開閉弁

36、38 流量計

39 酸化触媒

42 計測ユニット

44 計測手段本体

45 計測セル

46 光ファイバ

48 入光部

50 受光部

52 主管

54 流入管

56 排出管

58、59 窓

62 発光部

64 光源ドライバ

66 算出部

請求の範囲

[請求項1]

流通ガスに含まれる測定対象の水素濃度を計測する水素濃度計測装置であって、

前記流通ガスが流れる配管ユニットと、

前記配管ユニットに配置され、通過する前記流通ガスに含まれる水素を H_2O に変換する変換手段と、

前記配管ユニットを流れる前記流通ガスのうち、前記変換手段を通過する配管経路を流れた第1流通ガスに含まれる H_2O の濃度である第1計測値と、前記変換手段を通過しない配管経路を流れた第2流通ガスに含まれる H_2O の濃度である第2計測値とを計測する計測手段と、

前記配管ユニットおよび前記計測手段の動作を制御し、前記第1計測値と前記第2計測値との差分から、流通ガスに含まれる水素濃度を算出する制御手段と、を有し、

前記計測手段は、

前記 H_2O の吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力する発光部と、

前記流通ガスが流れるガス計測セル、前記ガス計測セルにレーザ光を入射させる光学系、前記発光部から入射され前記ガス計測セルを通過したレーザ光を受光する受光部を含む少なくとも1つの計測ユニットと、

前記発光部から出力したレーザ光の強度と前記受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前記ガス計測セルを流れる前記流通ガスの前記 H_2O の計測値を算出する算出部とを有することを特徴とする水素濃度計測装置。

[請求項2]

さらに、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記変換手段に流入する前記流通ガスの流量を計測する第1流量計と、前記変換手段よりも下流側に配置され、前記変換手段から排出された前記流通ガスの

流量を計測する第2流量計と、を備え、

前記制御手段は、前記第1流量計の計測結果と、前記第2流量計の計測結果に基づいて、前記流通ガスの前記H₂Oの計測値を補正して算出することを特徴とする請求項1に記載の水素濃度計測装置。

[請求項3]

前記第1流通ガスに含まれる前記変換手段の通過により反応しない指標ガスの濃度である第1指標ガス計測値を計測する指標ガス計測手段を、さらに有し、

前記指標ガス計測手段は、前記変換手段の通過により濃度が変化しない指標ガスの吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力する発光部と、

前記計測ユニットの前記ガス計測セルにレーザ光を入射させる光学系、前記発光部から入射され、前記ガス計測セルを通過したレーザ光を受光する受光部を有する計測ユニットと、

前記発光部から出力したレーザ光の強度と前記受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前記ガス計測セルを流れる前記流通ガスの前記指標ガスの計測値を算出する算出部とを有し、

前記制御手段は、前記指標ガスの計測値に基づいて、前記流通ガスの前記H₂Oの計測値を補正して算出することを特徴とする請求項1または2に記載の水素濃度計測装置。

[請求項4]

前記第1流通ガスに、前記指標ガスを供給する指標ガス供給手段をさらに有し、

前記制御手段は、前記指標ガス供給手段の指標ガスの供給量と前記指標ガスの計測値とに基づいて、前記流通ガスの前記H₂Oの計測値を補正して算出することを特徴とする請求項3に記載の水素濃度計測装置。

[請求項5]

前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、

前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された第1配管と、

前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に前記第 1 配管と共に接続され、前記変換手段が配置されていない第 2 配管と、

前記第 1 配管の下流側の端部と、前記第 2 配管の下流側の端部と、前記ガス計測セルの前記流通ガスの流れ方向の上流側の端部とを接続する三方弁と、を有し、

前記制御手段は、前記三方弁により前記第 1 配管の下流側の端部と前記ガス計測セルの前記流通ガスの流れ方向の上流側の端部とを連結させ、前記計測手段に前記第 1 流通ガスを流入させて、前記第 1 計測値を計測し、

前記三方弁により、前記第 2 配管の下流側の端部と前記ガス計測セルの前記流通ガスの流れ方向の上流側の端部とを連結させ、前記計測手段に前記第 2 流通ガスを流入させて、前記第 2 計測値を計測することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項6]

前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、

前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された第 1 配管と、

前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に前記第 1 配管と共に接続され、前記変換手段が配置されていない第 2 配管と、を備え、

前記計測手段は、前記計測ユニットを 2 つ備え、一方の前記計測ユニットは、前記第 1 配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、

他方の前記計測ユニットは、前記第 1 配管に配置されていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項7]

前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、

前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され

、前記変換手段が配置された保持配管と、を備え、

前記計測手段は、前記計測ユニットを2つ備え、一方の前記計測ユニットは、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、

他方の前記計測ユニットは、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも上流側に配置されていることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項8] 前記変換手段は、水素を酸化反応させて H_2O にする酸化触媒であることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項9] 前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記水素を酸化する酸化剤を供給する酸化剤供給手段をさらに備えることを特徴とする請求項8に記載の水素濃度計測装置。

[請求項10] 前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記水素を酸化する酸化剤を供給する酸化剤供給手段を備え、

前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、

前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された保持配管と、を備え、

前記計測手段は、前記計測ユニットが、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、

前記変換手段は、水素を酸化反応させて H_2O にする酸化触媒であり、

前記制御手段は、前記酸化剤供給手段から前記配管ユニットに前記酸化剤を供給している状態と、前記酸化剤供給手段から前記配管ユニットに前記酸化剤を供給していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第1流通ガスが流入している状態と、前記第2流通ガス

が流入している状態とを切り替えることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項11] 前記変換手段は、前記流通ガスに含まれる二酸化炭素と水素を一酸化炭素と H_2O にシフトさせる水性逆シフト触媒を有することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項12] 前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給手段をさらに備えることを特徴とする請求項 11 に記載の水素濃度計測装置。

[請求項13] 前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置され、前記配管ユニットに、前記二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給手段を、さらに備え、

前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、

前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、前記変換手段が配置された保持配管と、を備え、

前記計測手段は、前記計測ユニットが、前記保持配管の前記流通ガスの流れ方向において前記変換手段よりも下流側に配置され、

前記変換手段は、前記流通ガスに含まれる二酸化炭素と水素を一酸化炭素と H_2O にシフトさせる水性逆シフト触媒であり、

前記制御手段は、前記二酸化炭素供給手段から前記配管ユニットに前記二酸化炭素を供給している状態と、前記二酸化炭素供給手段から前記配管ユニットに前記二酸化炭素を供給していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第 1 流通ガスが流入している状態と、前記第 2 流通ガスが流入している状態とを切り替えることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項14] 前記変換手段は前記配管ユニットに、オゾンを供給するオゾン供給手段と、

前記流通ガスの流れ方向において前記配管ユニットの前記オゾン供

給手段よりも下流側に形成され、前記流通ガスに含まれる水素と前記オゾン供給手段により供給されるオゾンとが反応する反応領域とを有することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項15]

前記配管ユニットは、前記流通ガスが流入する流入配管と、
前記流入配管の前記流通ガスの流れ方向の下流側の端部に接続され、
前記流通ガスが流れる配管と、を備え、

前記変換手段は、前記配管ユニットに、オゾンを供給するオゾン供給手段と、

前記流通ガスの流れ方向において前記配管の前記オゾン供給手段よりも下流側に形成され、前記流通ガスに含まれる水素と前記オゾン供給手段により供給されるオゾンとが反応する反応領域と、を備え、

前記計測手段は、前記計測ユニットが、前記流通ガスの流れ方向において前記反応領域よりも下流側に配置され、

前記制御手段は、前記オゾン供給手段から前記配管ユニットに前記オゾンを供給している状態と、前記オゾン供給手段から前記配管ユニットに前記オゾンを供給していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第 1 流通ガスが流入している状態と、前記第 2 流通ガスが流入している状態とを切り替えることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

[請求項16]

前記変換手段は、前記反応領域に紫外線を照射する紫外線照射手段を、さらに備え、

前記制御手段は、前記紫外線照射手段から前記反応領域に前記紫外線を照射している状態と、前記紫外線照射手段から前記反応領域に前記紫外線を照射していない状態とを切り替え、前記計測ユニットに、前記第 1 流通ガスが流入している状態と、前記第 2 流通ガスが流入している状態とを切り替えることを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の水素濃度計測装置。

- [請求項17] 前記変換手段は、前記反応領域に前記オゾンと前記水素の反応を促進する反応促進部材をさらに有することを特徴とする請求項14から16のいずれか1項に記載の水素濃度計測装置。
- [請求項18] 前記計測ユニットは、レーザ光が、前記変換手段を保持する配管の内部を通過することを特徴とする請求項1から17のいずれか1項に記載の水素濃度計測装置。
- [請求項19] 前記配管ユニットは、測定対象の装置から排出される前記流通ガスの全量が流れることを特徴とする請求項1から18のいずれか1項に記載の水素濃度計測装置。
- [請求項20] 前記配管ユニットは、測定対象の装置から排出される前記流通ガスの全量が流れる測定対象配管から、一部の前記流通ガスを捕集していることを特徴とする請求項1から19のいずれか1項に記載の水素濃度計測装置。
- [請求項21] 前記流通ガスの流れ方向において、前記変換手段よりも上流側に配置された、前記流通ガスに含まれる H_2O を回収する除湿装置及び前記流通ガスに含まれる粉塵を回収する除塵装置の少なくとも一方を有することを特徴とする請求項1から20のいずれか1項に記載の水素濃度計測装置。
- [請求項22] 前記流通ガスの流れ方向において、前記計測手段及び前記変換手段よりも上流側に配置された前処理手段をさらに有し、
前記前処理手段は、前記流通ガスに含まれる H_2O を回収する除湿装置と、
前記流通ガスに含まれる粉塵を回収する除塵装置と、
前記流通ガスの流れ方向において、前記除湿装置及び前記除塵装置よりも下流側に配置され、前記流通ガスを、前記水素を含む流通ガスと、前記水素を含まない流通ガスとに分離する水素分離装置と、を有し、
前記水素分離装置によって分離した前記水素を含む流通ガスを前記

配管ユニットに供給することを特徴とする請求項 1 から 21 のいずれか 1 項に記載の水素濃度計測装置。

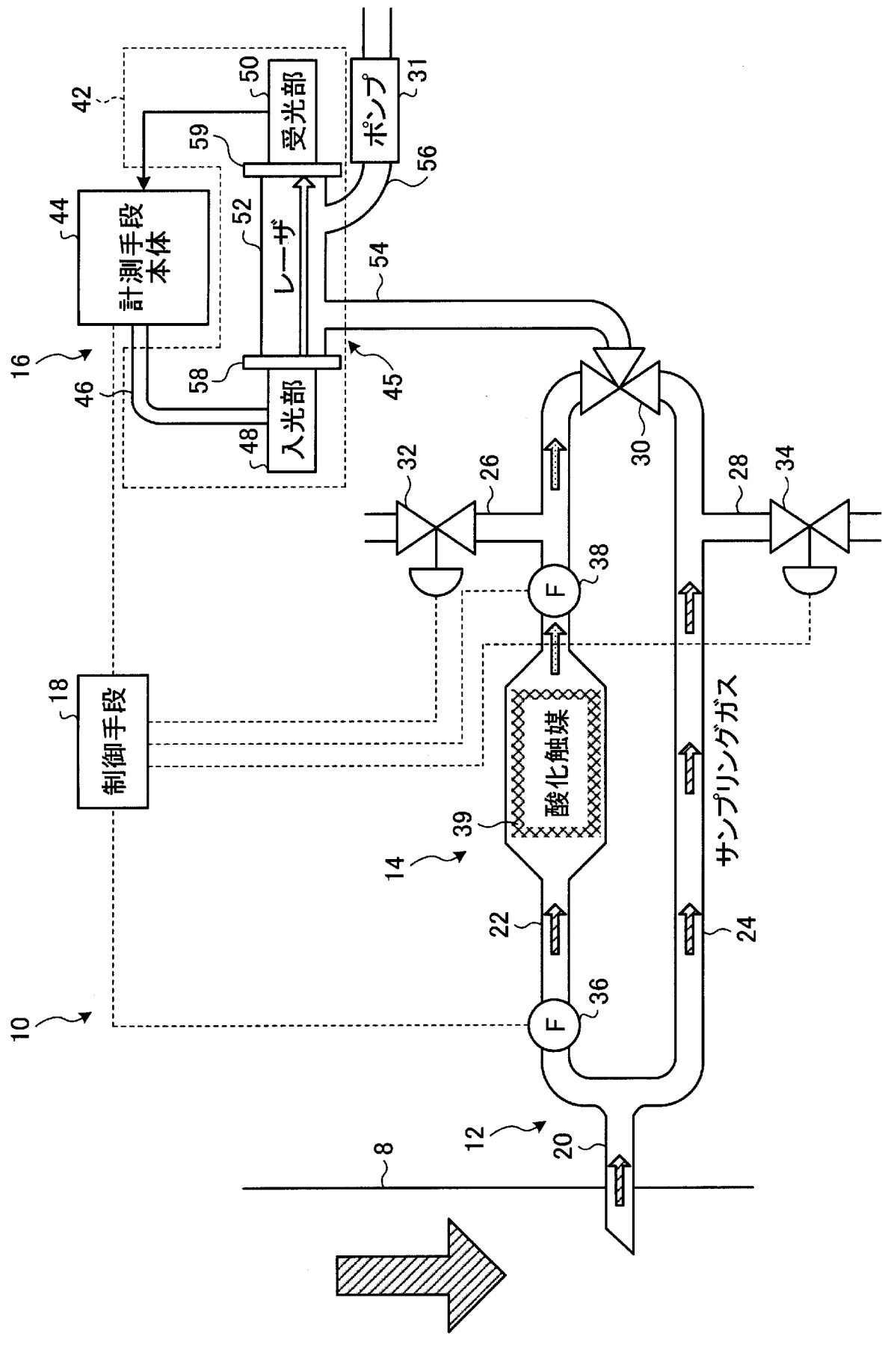
[請求項23] 配管を流れる流通ガスの水素濃度を計測する水素濃度計測方法であって、

前記配管を流れる流通ガスのうち、水素を H_2O に変換する変換手段が配置されている領域を通過した第 1 流通ガスに対して、 H_2O の吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力させ、第 1 流通ガスが流れる管路内を通過した前記レーザ光を受光し、出力したレーザ光の強度と、受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前記第 1 流通ガスに含まれる H_2O の濃度を第 1 計測値として計測する第 1 計測ステップと、

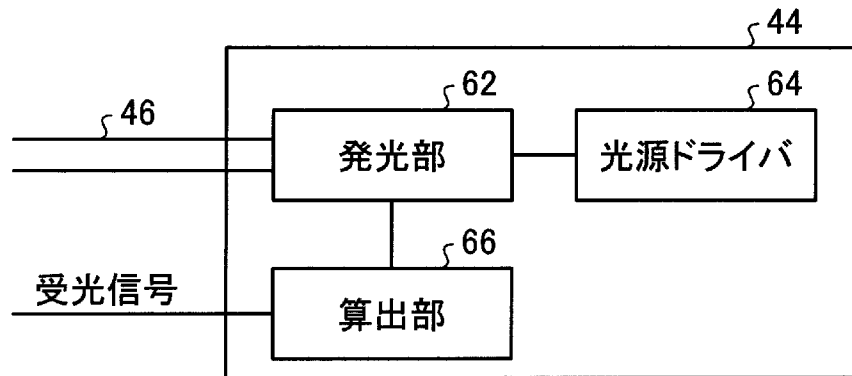
前記配管を流れる流通ガスのうち、水素を H_2O に変換する変換手段が配置されている領域を通過していない第 2 流通ガスに対して、 H_2O の吸収波長を含み、かつ、近赤外波長域のレーザ光を出力させ、第 2 流通ガスが流れる管路内を通過した前記レーザ光を受光し、出力したレーザ光の強度と、前記受光部で受光したレーザ光の強度とに基づいて、前記流通ガスに含まれる H_2O の濃度を第 2 計測値として計測する第 2 計測ステップと、

前記第 1 計測値と前記第 2 計測値との差分から、前記流通ガスに含まれる水素濃度の計測値を算出する算出ステップとを有することを特徴とする水素濃度計測方法。

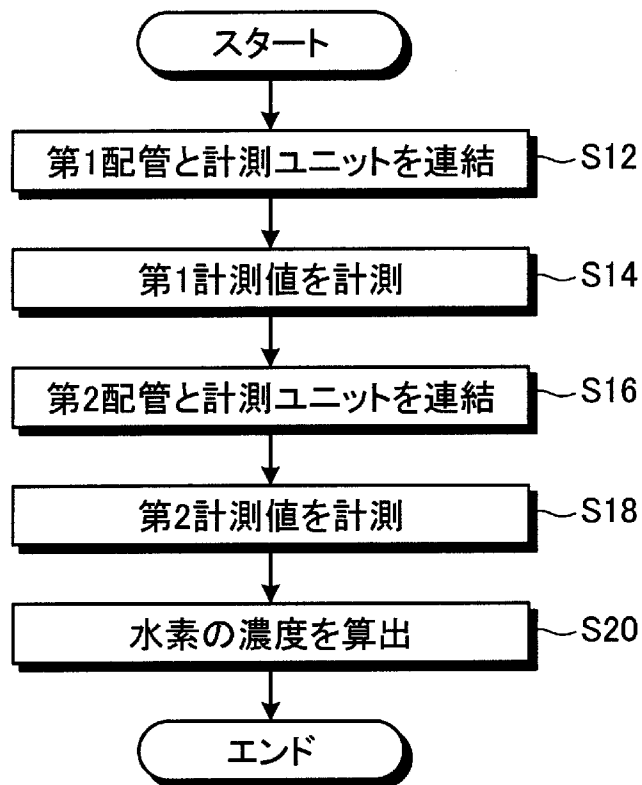
[図1]



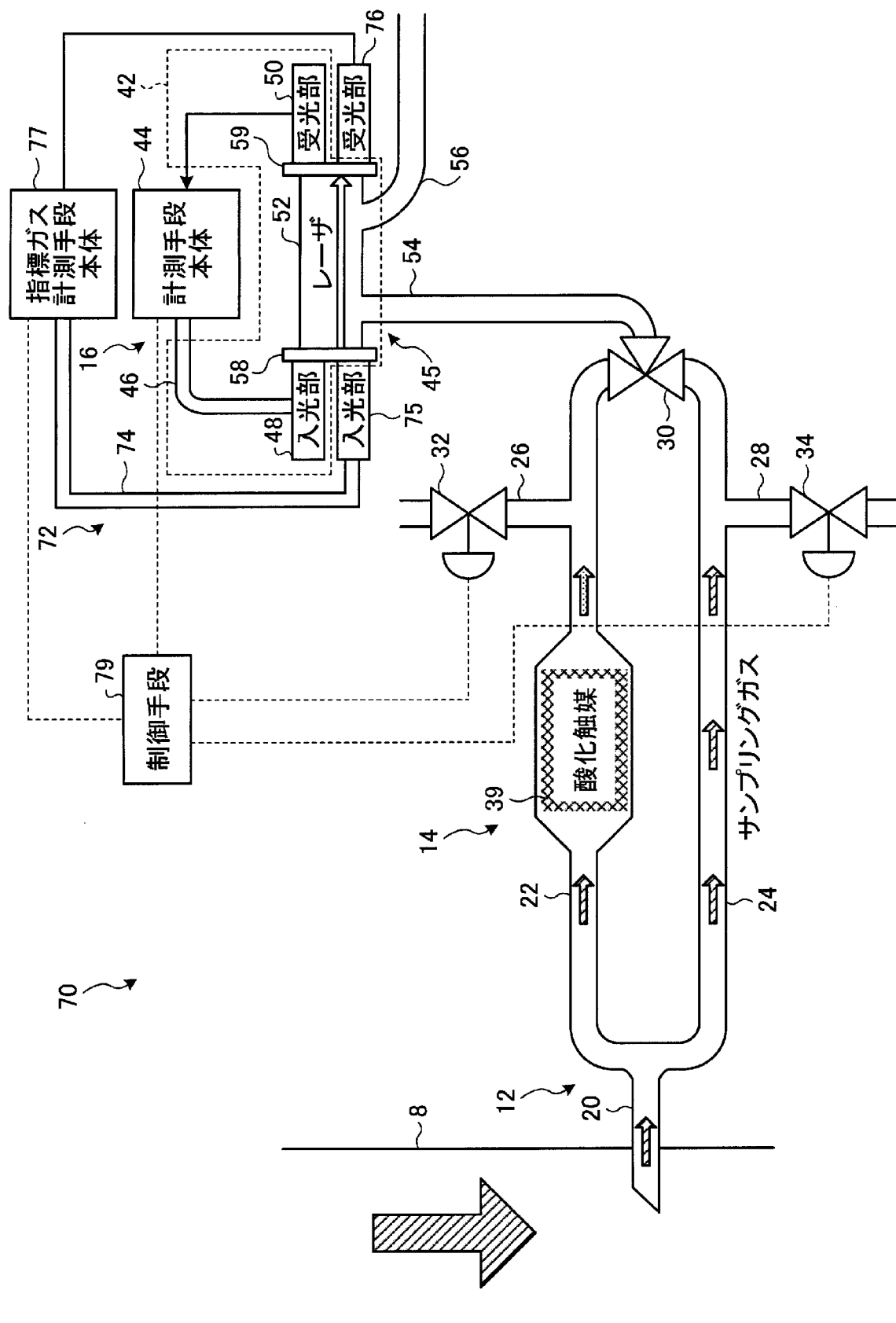
[図2]

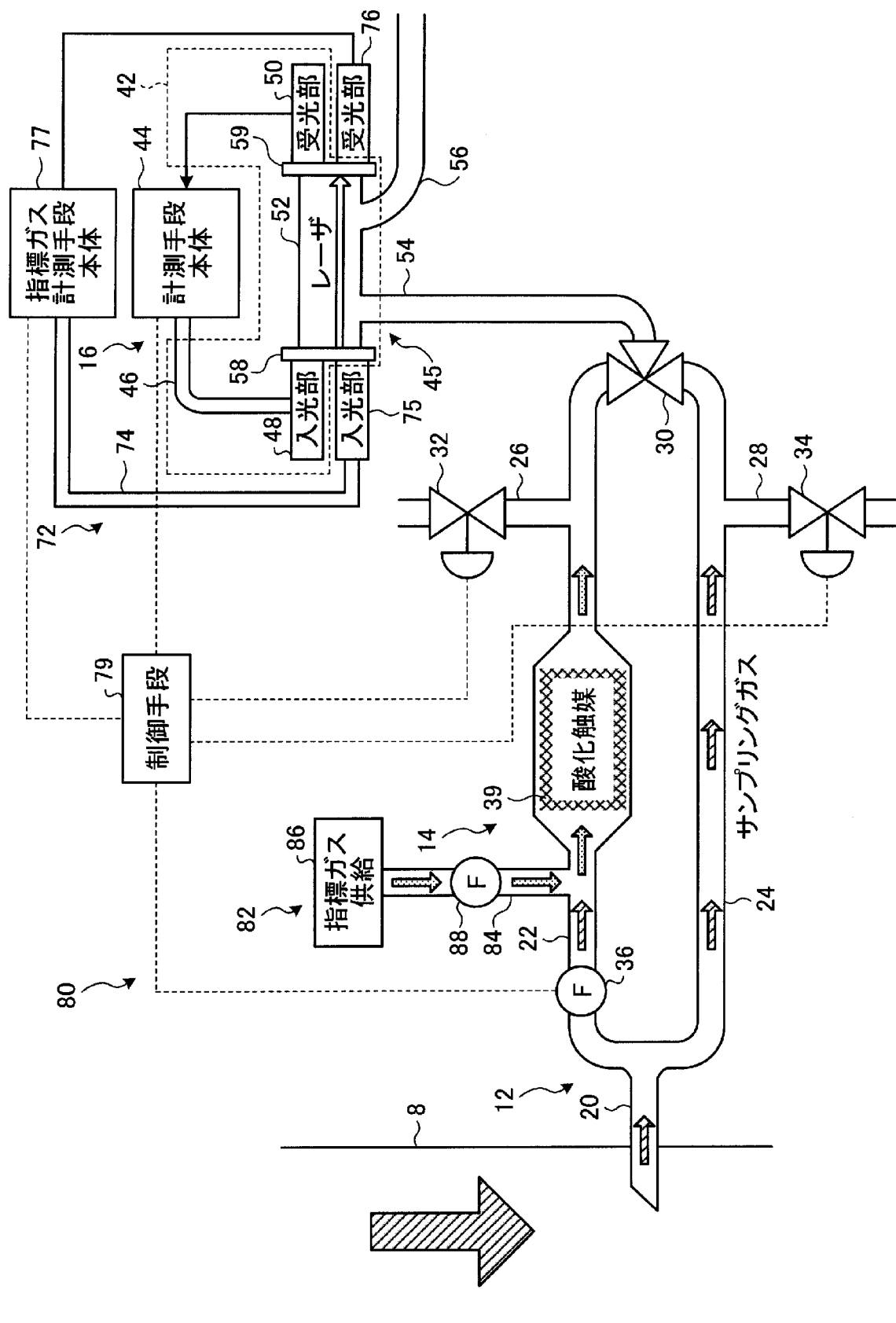


[図3]

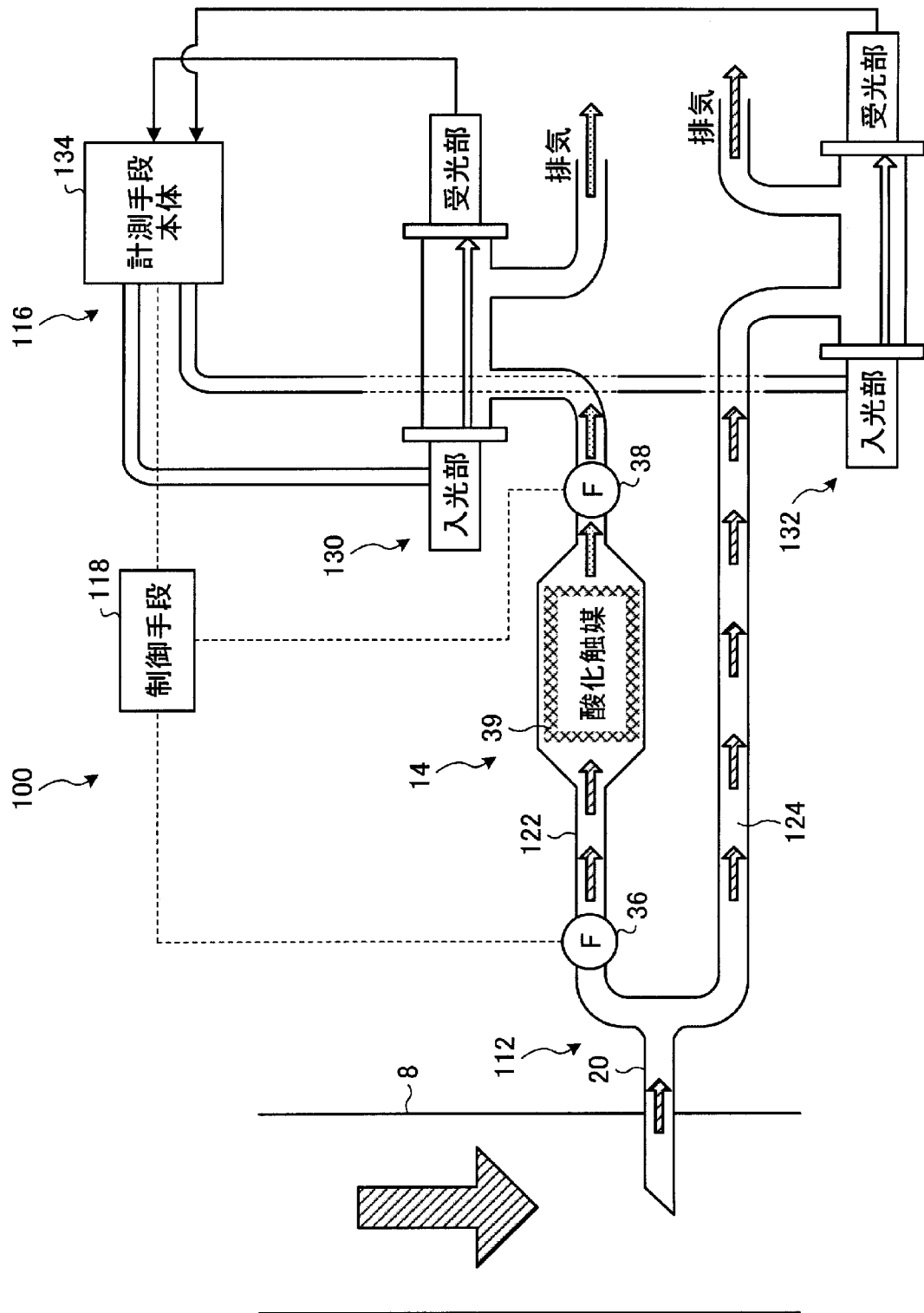


[図4]

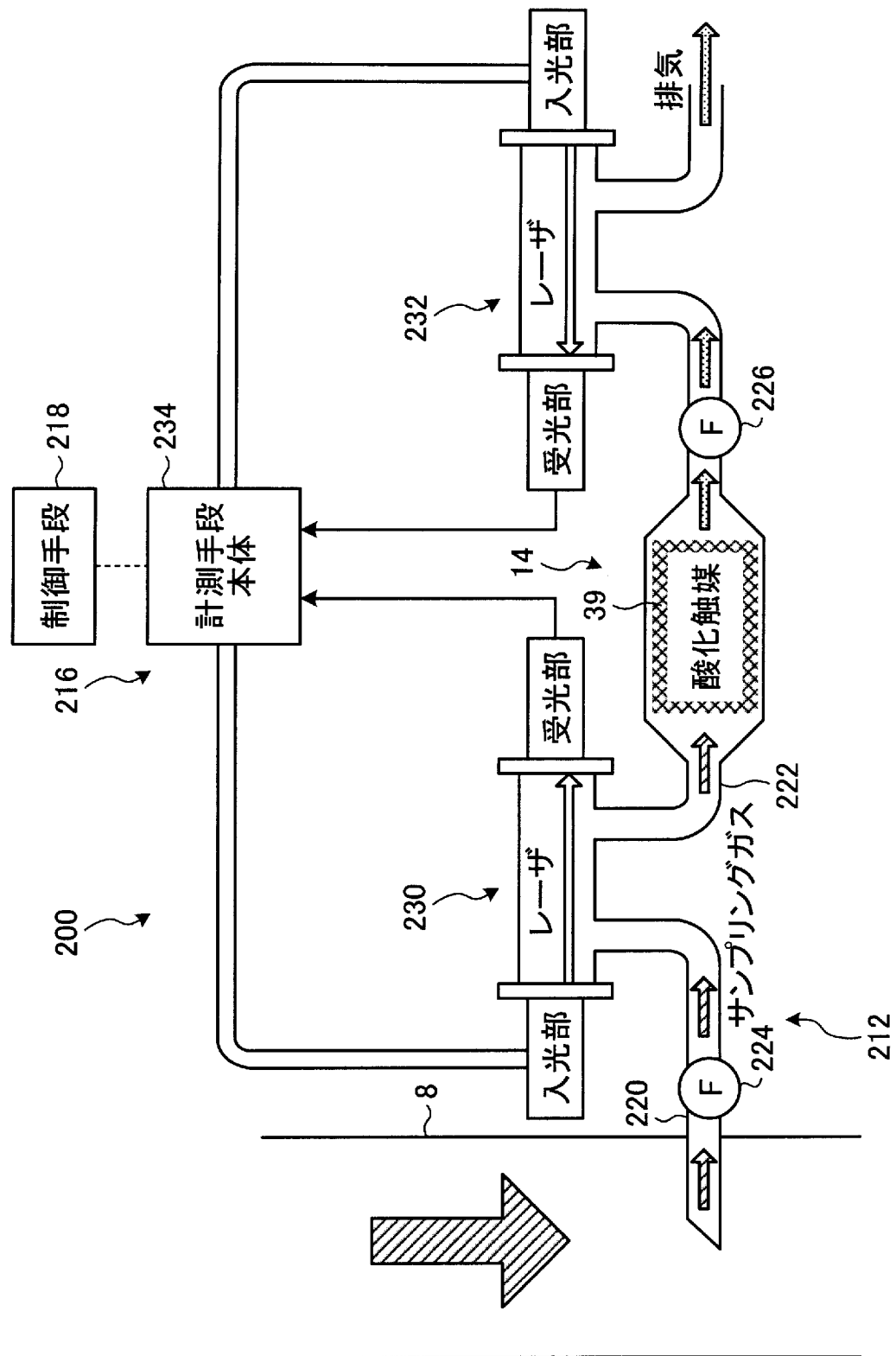




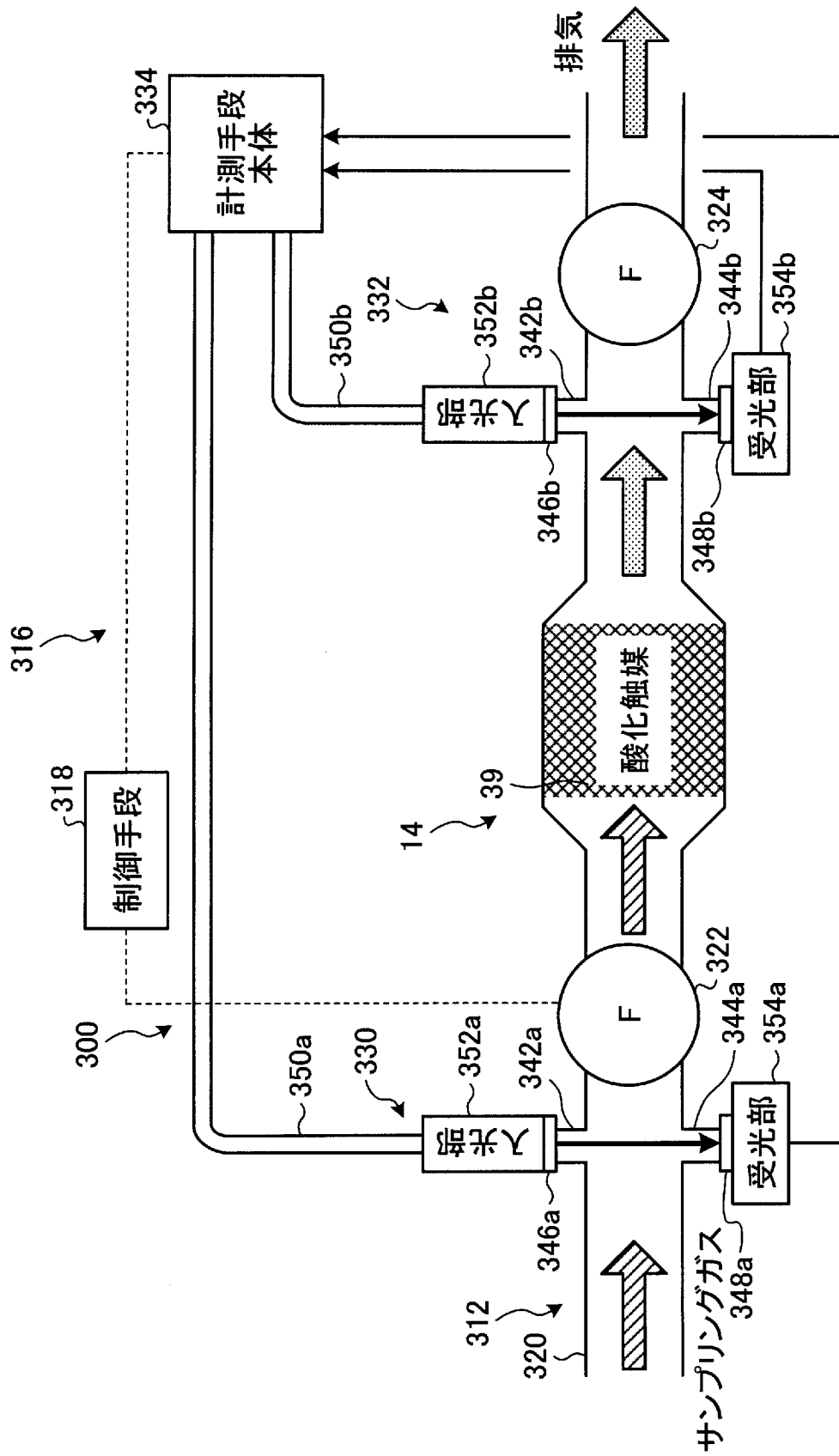
[図6]



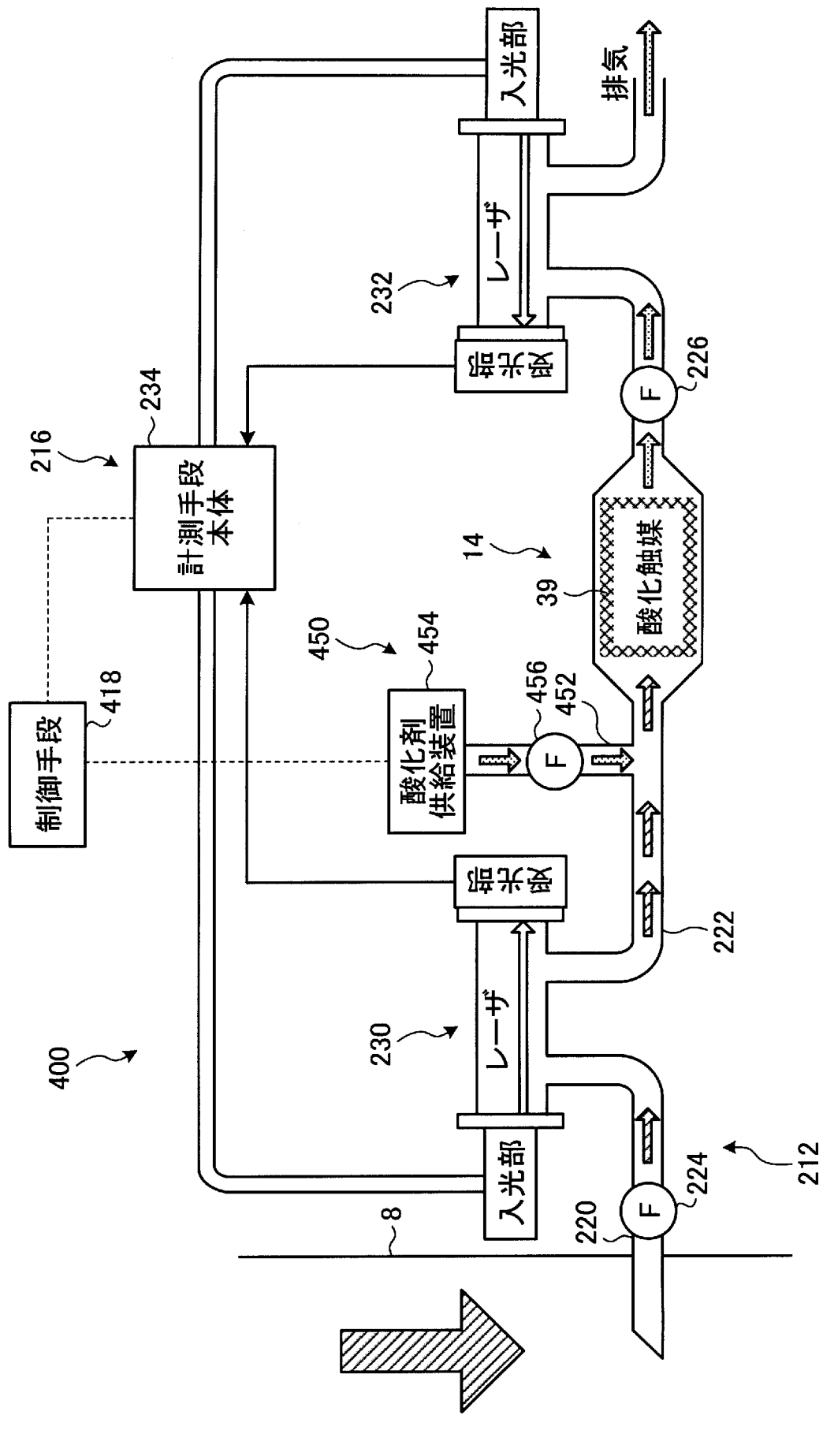
[図7]



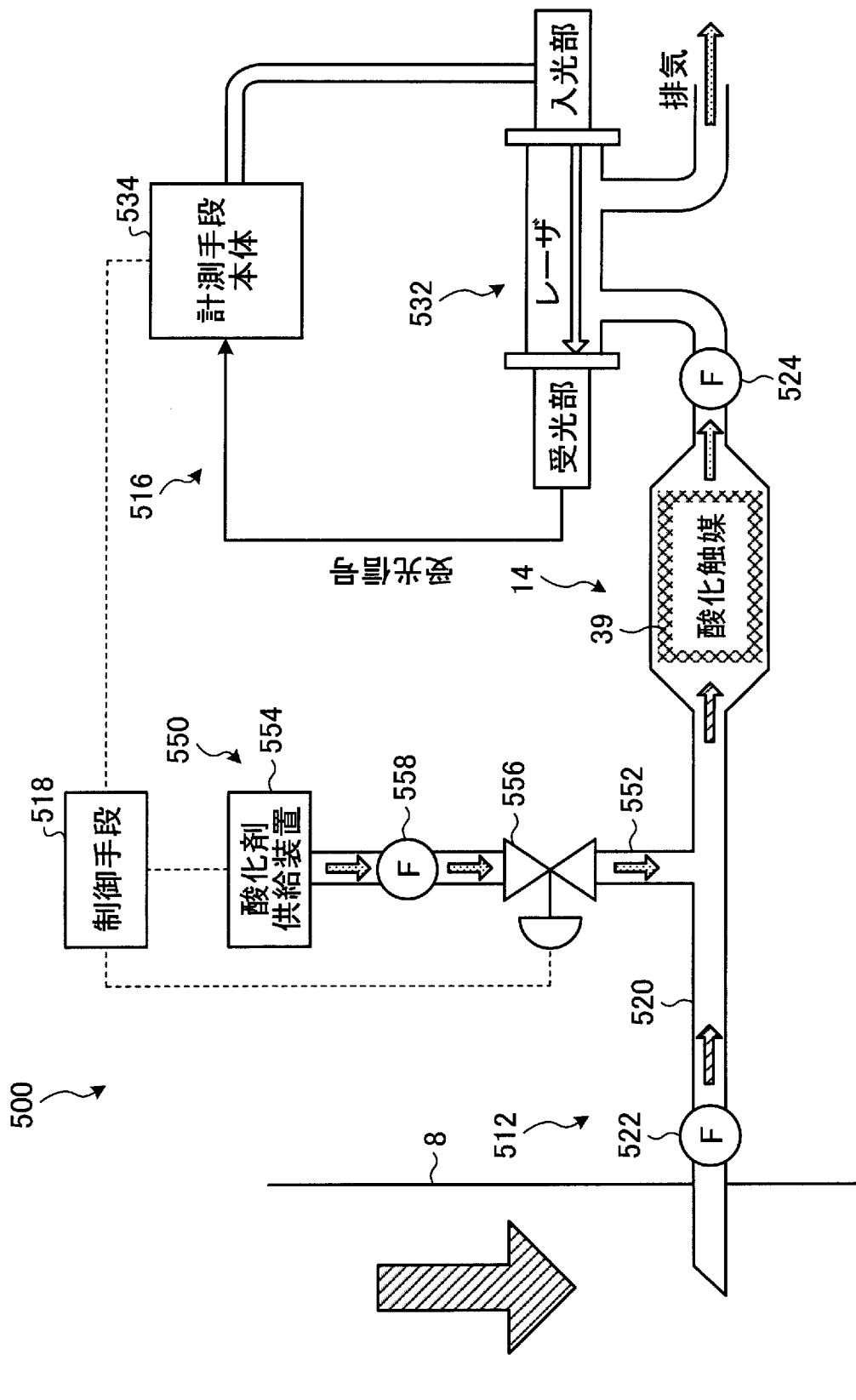
[図8]



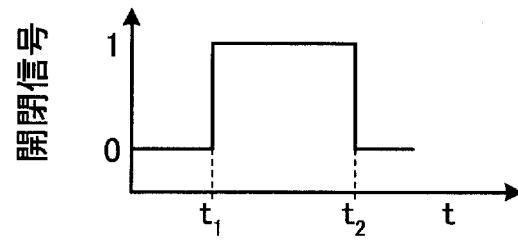
[図9]



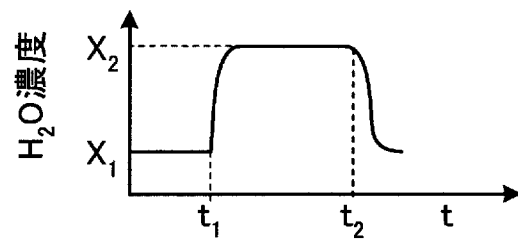
[図10]



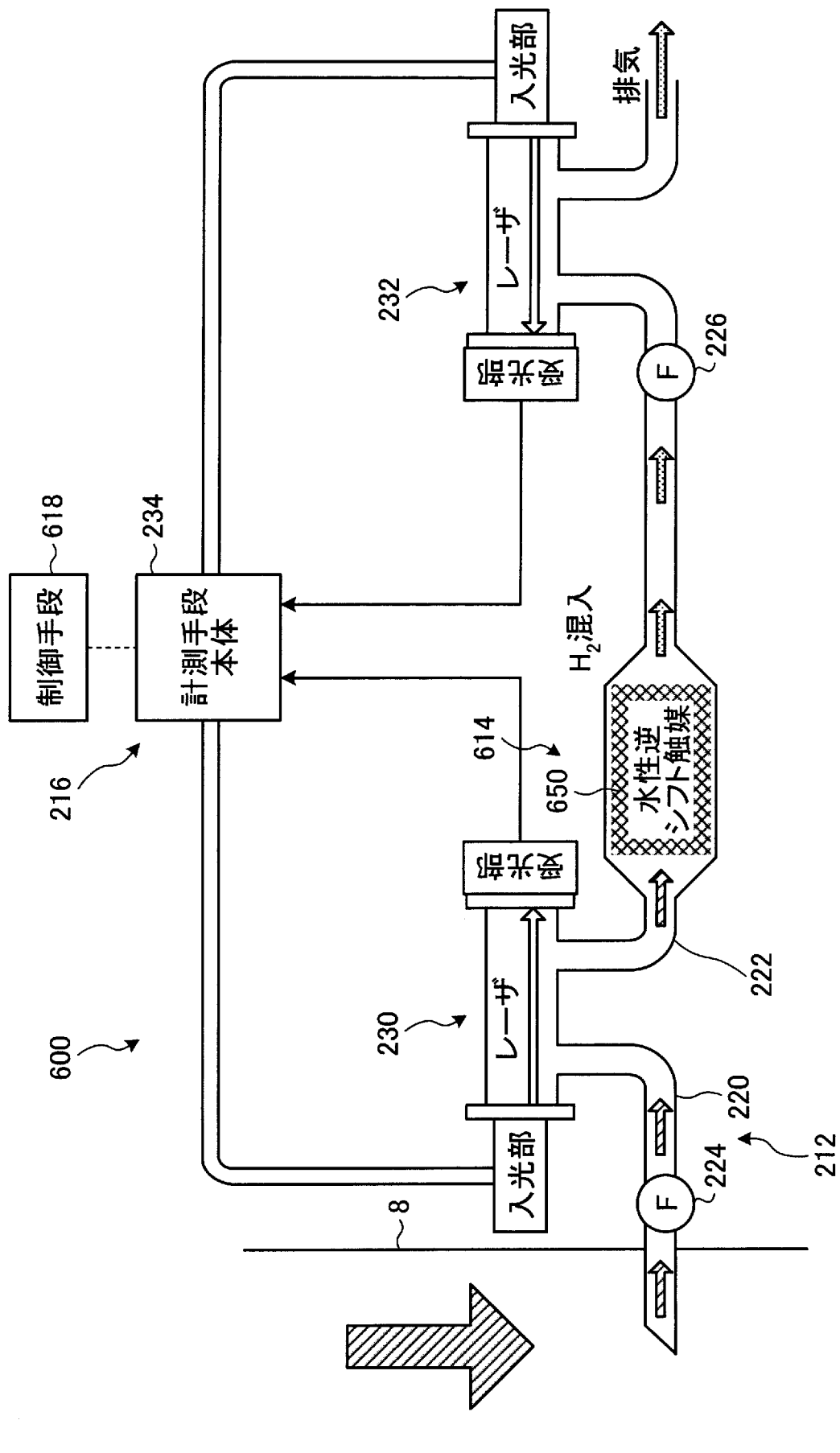
[図11A]



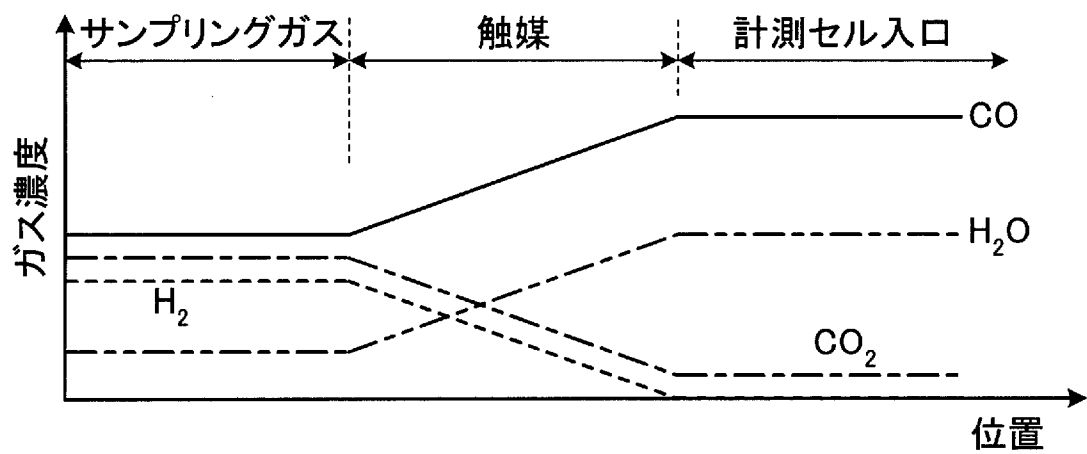
[図11B]



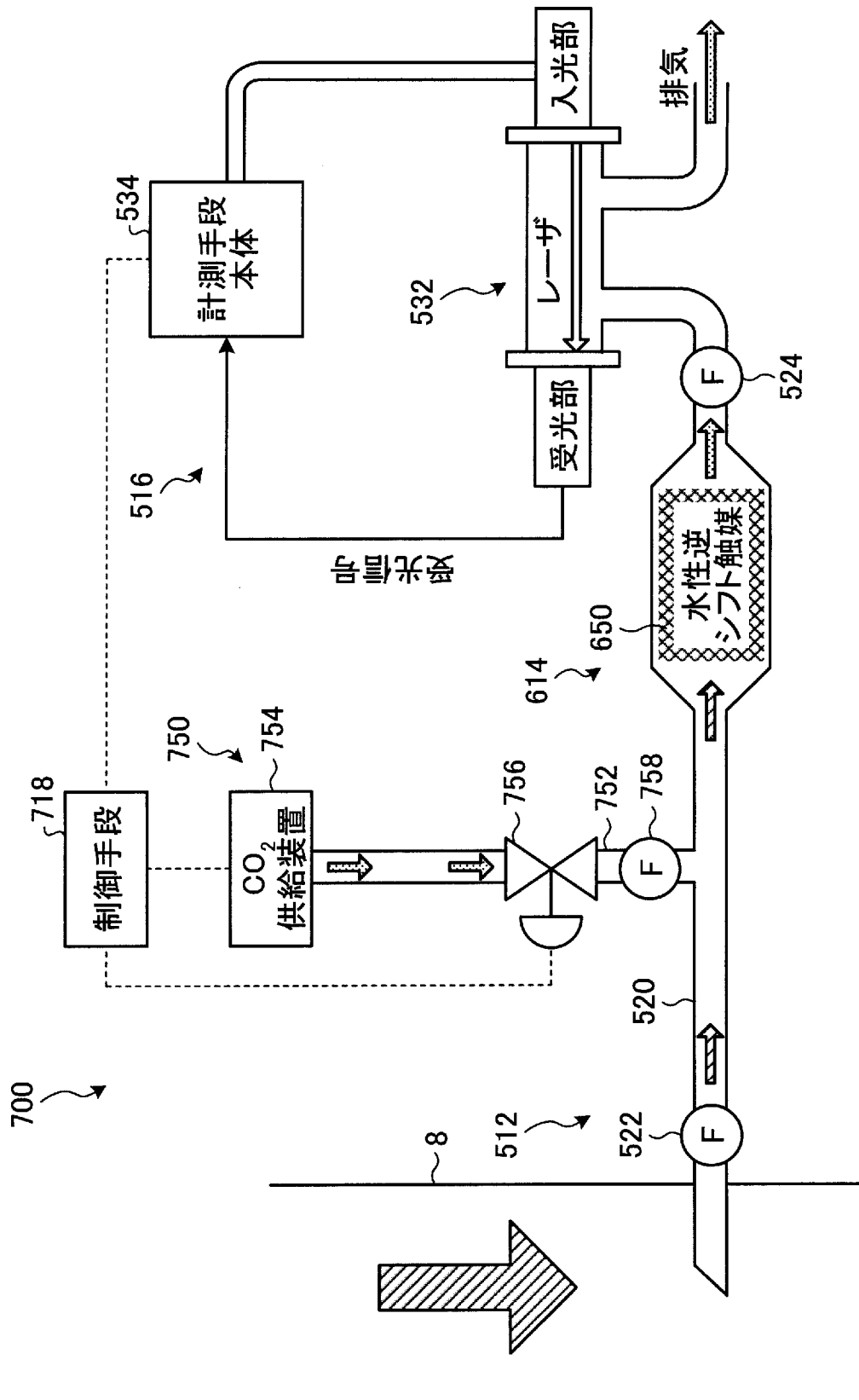
[図12]



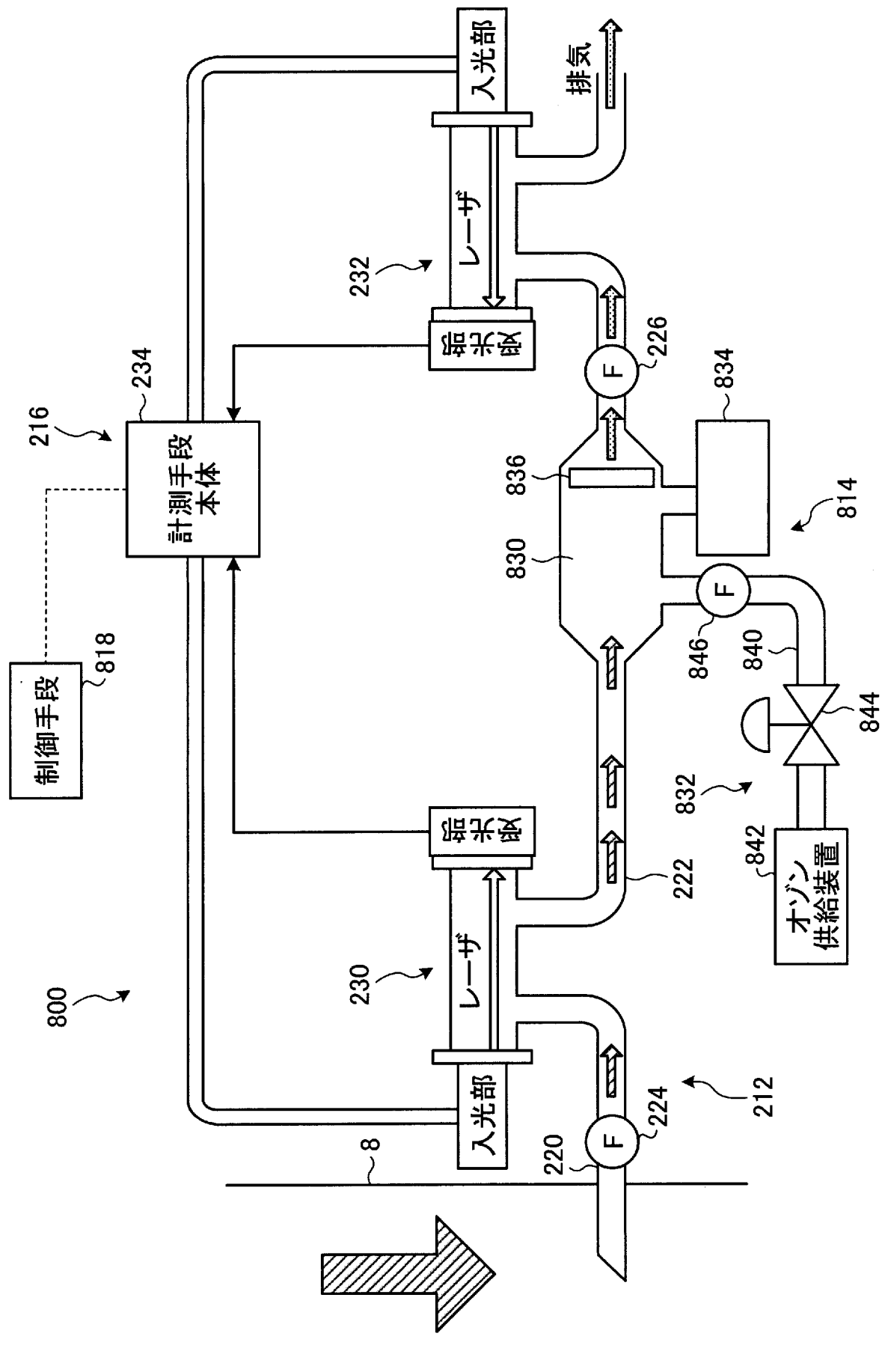
[図13]



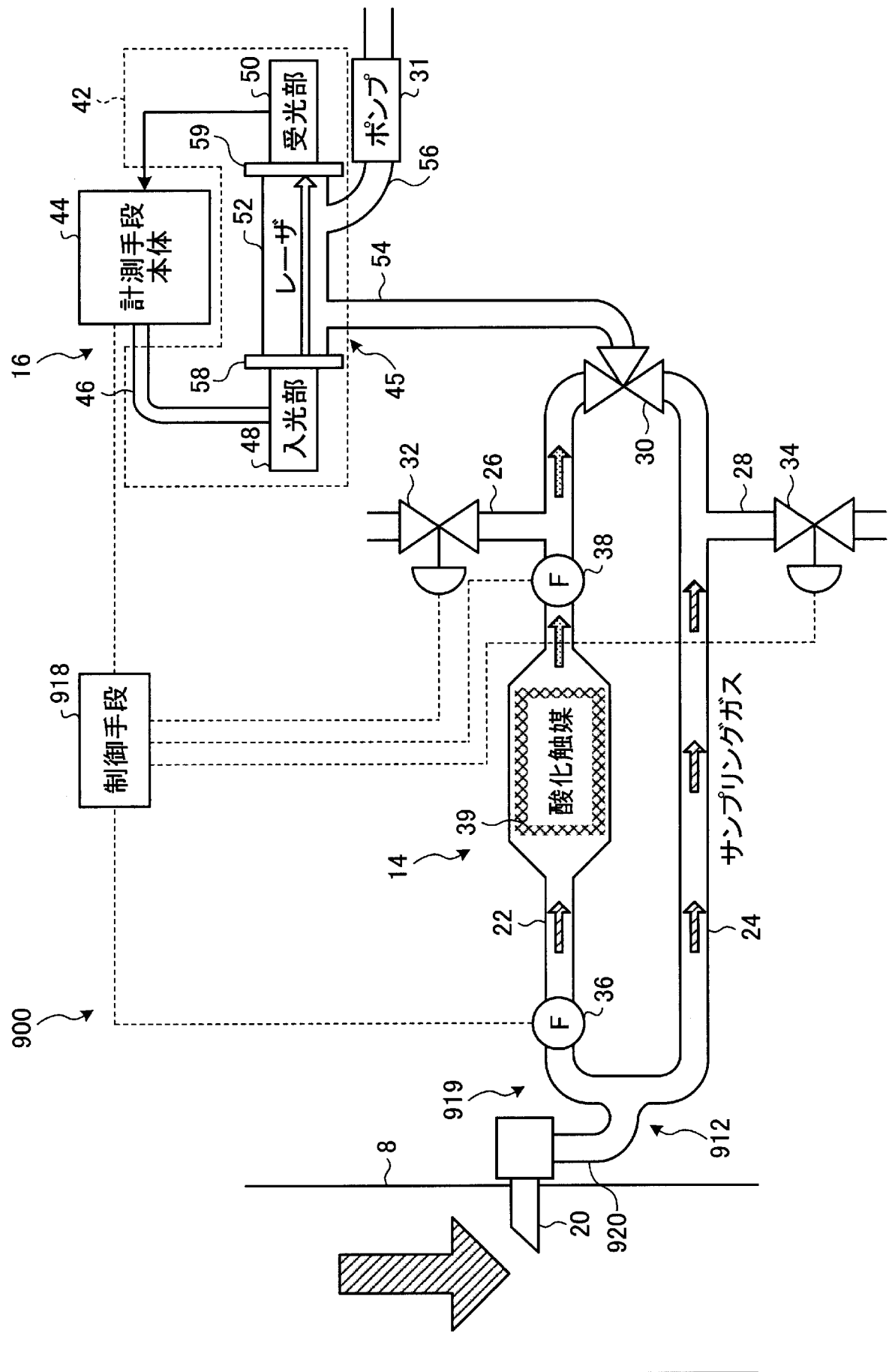
[図14]



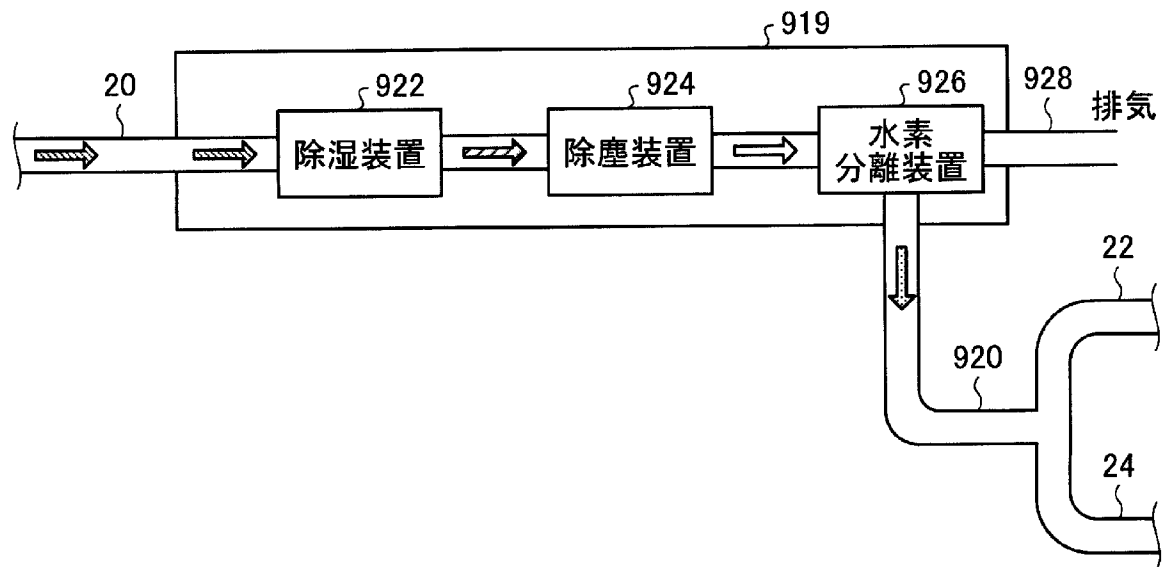
[図15]



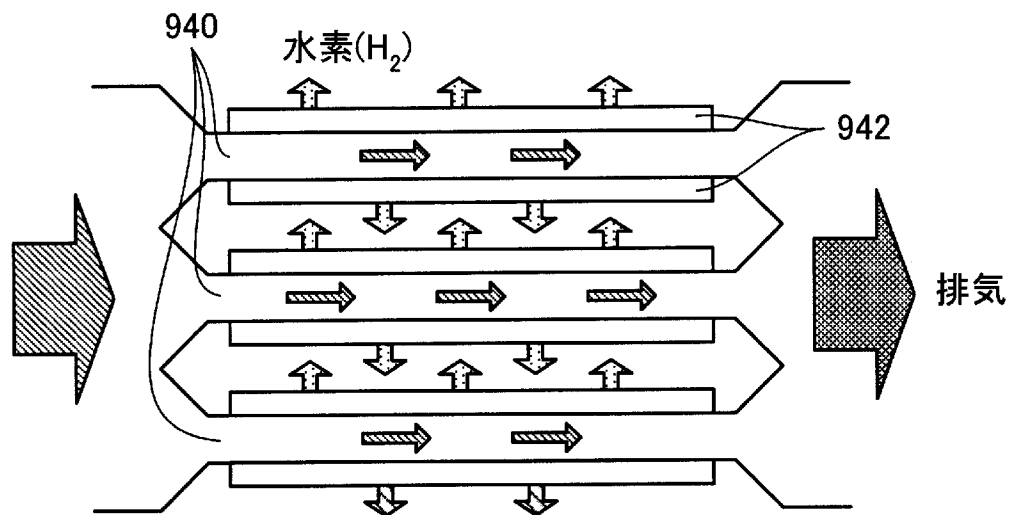
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/39(2006.01)i, G01N1/00(2006.01)i, G01N21/35(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)

G01N21/00-21/83, G01N1/00-1/14, G01N31/00-31/22, B01J21/00-38/74, F01N3/00-3/38, F01N9/00

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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-213741 A (Shimadzu Corp.), 24 August 1990 (24.08.1990), page 4, lower right column, line 1 to page 6, upper left column, line 4; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-23
Y	JP 5-099845 A (Nippon Sanso Corp.), 23 April 1993 (23.04.1993), paragraphs [0009] to [0020]; fig. 1 (Family: none)	1-23
Y	JP 2009-243886 A (Horiba, Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0021] to [0036]; fig. 1 & US 2011/0019183 A1 & EP 2261638 A1 & WO 2009/119790 A1 & CN 102066907 A	1-23

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2011 (04.10.11)Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 061777/1993 (Laid-open No. 026762/1995) (Horiba, Ltd.), 19 May 1995 (19.05.1995), paragraphs [0024] to [0025]; fig. 2 (Family: none)	2-22
Y	JP 2008-139242 A (Taiyo Nippon Sanso Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text; all drawings (Family: none)	3-22
Y	JP 2005-172472 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 June 2005 (30.06.2005), entire text; all drawings (Family: none)	3-22
Y	Rhodes C, et.al., Promotion of Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃ high temperature water gas shift catalyst, Catalysis Communications, 2002.08, Vol.3, No.8, pp.381-384	11-13, 18-22
Y	Unruh D, et.al., Fischer-Tropsch Synfuels from Biomass : Maximizing Carbon Efficiency and Hydrocarbon Yield, Energy & Fuels, 2010.04, Vol.24, pp.2634-2641	11-13, 18-22
Y	JP 62-050660 A (Hitachi, Ltd.), 05 March 1987 (05.03.1987), page 2, upper right column, line 5 to page 3, upper right column, line 17; fig. 1, 2 (Family: none)	14-22
Y	JP 2001-074654 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 23 March 2001 (23.03.2001), paragraphs [0078] to [0087], [0094] to [0099]; fig. 6, 8 (Family: none)	18-22
Y	JP 2006-126123 A (Mitsubishi Electric Corp.), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraphs [0022] to [0032]; fig. 5 to 7 (Family: none)	22
Y	JP 3-059456 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 14 March 1991 (14.03.1991), page 3, upper left column, line 1 to lower right column, line 9; fig. 1 (Family: none)	22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kenji MUTA, Masazumi TAURA, Akio KONDO, Atsushi TAKITA, Shin'ichiro ASAMI, Eiji KATO, Exhaust Gas Measurements in Transient Change of Engine Using by High-Speed Response Laser Gas Measurement Systems, Mitsubishi Juko Giho, vol.45, no.3, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 2008, pages 10 to 14	1-23
A	JP 9-318572 A (Hitachi, Ltd.), 12 December 1996 (12.12.1996), entire text; all drawings (Family: none)	2
A	JP 2008-111721 A (Horiba Advanced Techno, Co., Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), entire text; all drawings (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/39(2006.01)i, G01N1/00(2006.01)i, G01N21/35(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（I P C））

Int.Cl. G01N21/00-21/83, G01N1/00-1/14, G01N31/00-31/22, B01J21/00-38/74, F01N3/00-3/38, F01N9/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
Y	JP 2-213741 A（株式会社島津製作所）1990.08.24, 第4頁右下欄第1行－第6頁左上欄第4行、第1図－第3図（ファミリーなし）	1-23
Y	JP 5-099845 A（日本酸素株式会社）1993.04.23, 段落0009－段落0020、図1（ファミリーなし）	1-23
Y	JP 2009-243886 A（株式会社堀場製作所）2009.10.22, 段落0021－段落0036、図1 & US 2011/0019183 A1 & EP 2261638 A1 & WO 2009/119790 A1 & CN 102066907 A	1-23

☒ 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。

* 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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

横尾 雅一

2W

3716

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

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
Y	日本国実用新案登録出願 5-061777 号(日本国実用新案登録出願公開 7-026762 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した CD-ROM (株式会社堀場製作所) 1995.05.19, 段落 0 0 2 4 – 段落 0 0 2 5、図 2 (ファミリーなし)	2-22
Y	JP 2008-139242 A (大陽日酸株式会社) 2008.06.19, 全文、全図 (ファミリーなし)	3-22
Y	JP 2005-172472 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.06.30, 全文、全図 (ファミリーなし)	3-22
Y	Rhodes C , et.al., Promotion of Fe304/Cr203 high temperature water gas shift catalyst, Catalysis Communications, 2002.08, Vol.3, No.8, pp.381-384	11-13, 18-22
Y	Unruh D , et.al., Fischer-Tropsch Synfuels from Biomass : Maximizing Carbon Efficiency and Hydrocarbon Yield, Energy & Fuels, 2010.04, Vol.24, pp.2634-2641	11-13, 18-22
Y	JP 62-050660 A (株式会社日立製作所) 1987.03.05, 第 2 頁右上欄 第 5 行 – 第 3 頁右上欄 第 1 7 行、第 1 図、第 2 図 (ファミリーなし)	14-22
Y	JP 2001-074654 A (三菱重工業株式会社) 2001.03.23, 段落 0 0 7 8 – 段落 0 0 8 7、段落 0 0 9 4 – 段落 0 0 9 9、図 6、図 8 (ファミリーなし)	18-22
Y	JP 2006-126123 A (三菱電機株式会社) 2006.05.18, 段落 0 0 2 2 – 段落 0 0 3 2、図 5 – 図 7 (ファミリーなし)	22
Y	JP 3-059456 A (工業技術院長) 1991.03.14, 第 3 頁左上欄 第 1 行 – 同頁右下欄 第 9 行、第 1 図 (ファミリーなし)	22
A	牟田研二, 田浦昌純, 近藤明生, 瀧田篤史, 浅海慎一郎, 加藤英治, 高速応答レーザ排ガス計測でのエンジン過渡域計測, 三菱重工技報, 第 45 巻, 第 3 号, 三菱重工業株式会社, 2008, 第 10-14 頁	1-23
A	JP 9-318572 A (株式会社日立製作所) 1996.12.12, 全文、全図 (ファミリーなし)	2
A	JP 2008-111721 A (堀場アドバンスドテクノ) 2008.05.15, 全文、全図 (ファミリーなし)	2