

# 水素中微量一酸化炭素(CO)濃度計測装置の性能評価

蓮尾 東海\*1 木村 太郎\*1 阪本 一平\*2 阪本 昇平\*2 梅原 未貴\*2 木下 阿耶\*2

## Performance evaluation of trace carbon monoxide (CO) concentration measuring device in hydrogen fuel

Haruumi Hasuo, Taro Kimura, Kazuhira Sakamoto, Shohei Sakamoto, Miki Umehara, Aya Kinoshita

燃料電池自動車 (FCV) 等車両用に供給される水素燃料の品質は、国際規格基準 (ISO14687) で規定されており、燃料電池の性能低下を引き起す不純物に対し厳しい濃度基準が設けられている。特に一酸化炭素 (CO) は不純物ガス成分の混入の指標となる成分でISO規格において連続監視を推奨している。しかし多くの既設水素ステーションでは、運用コストの関係から連続監視設備を導入せずに年数回の抜き取り検査による品質管理を実施しており、不純物混入に対する対応の遅れが懸念されている。本研究開発では、連続監視可能且つ低運用コストが期待できる「CO濃度計測装置」の開発・実用化を目的とし、開発装置の性能評価を行った。

### 1 はじめに

水素エネルギーは、様々な資源から製造することができ、また使用時に二酸化炭素を排出しない事より、脱炭素社会のキーテクノロジーとして製造・利用技術の確立が進められている。水素燃料を利用した高効率発電を行う技術として燃料電池 (FuelCell) が用いられるが、供給する水素燃料中の不純物が燃料電池性能に悪影響を及ぼすため国際規格基準：ISO14687<sup>1)</sup>において厳しい不純物濃度規制が設けられている。特に一酸化炭素 (以下CO) については、水素ガス製造・精製工程の不具合等により不純物として最も流出・混入しやすい成分であることより水素品質の指標とされ<sup>2)</sup>、ISO規格においても連続監視を推奨している。しかし、現在稼働中の水素ステーションでは、装置導入コスト、ランニングコストの面から連続監視可能な設備の導入はごく一部で、多くの水素ステーションでは年数回の抜き取り検査を実施するのみとなっている。

矢部川電気工業(株)は、九州大学グループが考案した検出原理<sup>3),4)</sup>を利用した燃料電池に悪影響を及ぼす水素燃料中への不純物混入の早期検出を目的とした微量COガス濃度の連続計測が可能で且つ装置価格及びランニングコストの低価格化も期待できるCO濃度計測装置の開発を行っている。本報告では、矢部川電気工業(株)が開発した「CO濃度測定装置」の性能評価を行ったので報告する。

### 2 研究, 実験方法

矢部川電気工業社製CO濃度計測装置の性能評価は、①「検出限界濃度」、②「指示誤差」及び③「繰返し性」の3項目とし、評価項目①「検出限界濃度」は検量線法により算出した。また、検量線作成に使用する同社製ガス希釈器についても、ガスクロマトグラフィーを使用しガス希釈精度の確認を行った。

評価試験を行った矢部川電気工業社製開発装置、使用したガスクロマトグラフィー (以下GC) システム及び使用ガス仕様は以下のとおりである。

#### 2-1 使用装置及び使用ガス

##### 【使用装置】

- CO濃度計測装置(評価対象):型式 HMD-2111 (図1)
  - ・センサーセル; No. Y201013-6 (校正値: 12.11)
- ガス希釈器: 矢部川電気工業社製
- GC分析システム: アジレントテクノロジー社製 7890A
  - ・検出器; 水素炎イオン化検出器 (FID) /  
メタンコンバーター使用
  - ・ガスサンプリング量; 1 mL

##### 【使用ガス】

- 水素ガス (G1グレード): 大陽日酸(株)社製
  - ・CO濃度計測装置ゼロガス及び希釈用ガス
- CO標準ガス (H<sub>2</sub>バランス)
  - ・CO濃度 0.2 ppm: 高千穂化学工業(株)社製
    - ※ 開発装置性能評価試験に使用
  - ・CO濃度 1.790 ppm: 高千穂化学工業(株)社製
    - ※ ガス希釈器精度確認に使用

\*1 化学繊維研究所

\*2 矢部川電気工業株式会社



図1 評価対象装置（標準機）及び希釈器

## 2-2 ガス希釈器精度の確認

ガス希釈器の精度確認試験では、GCの分析精度を考慮し、CO濃度1.790 ppmの標準ガスを使用した。

確認試験は、CO標準ガス（1.790 ppm）と水素ガス（ゼロガス）のガス希釈器で所定の率で希釈・混合し、全ガス流量100 mL/minをGCシステムに導入・定量分析を行い、理論計算値と比較することにより確認した。

## 2-3 CO濃度計測装置の性能評価試験

開発装置の性能評価試験では、CO濃度0.2 ppm（200 ppb）のCO標準ガスを使用した。

### 2-3-1 検出限界濃度評価試験方法

検出限界評価は、前述希釈器を用いて調製したCO濃度50, 100, 150, 200 ppbの希釈ガスの計測を行い、作成した検量線から式1により算出した<sup>5)</sup>。ここで、標準偏差 $\sigma$ は、ゼロガス（ブランク）計測において算出される標準偏差値とする。

$$\text{検出限界濃度 (ppb)} = 3.29 \times \text{標準偏差 } \sigma / \text{傾き} \quad \text{----- (式1)}$$

### 2-3-2 指示誤差及び繰返し性評価試験方法

指示誤差及び繰返し性評価は、同じ試験結果より算出した。評価試験は、CO標準ガス計測・ゼロガス計測を3回繰り返し実施し、それぞれの計測濃度平均値から下式により指示誤差及び繰返し性を算出した<sup>6)</sup>。また、比較としてGCシステムでも同試験を行った。

$$\text{指示誤差 (\%)} = (\text{平均濃度} - \text{標準ガス濃度}) / \text{標準ガス濃度} \times 100 \quad \text{----- (式2)}$$

繰返し性 (%) : 変動係数

$$= \text{標準偏差 } \sigma / \text{平均値} \times 100 \quad \text{----- (式3)}$$

## 3 結果と考察

### 3-1 ガス希釈器の精度確認

ガス希釈器の精度確認試験結果を表1及び図2に示す。理論濃度とGCによる定量濃度の誤差は最大でも1.1%となり、全流量100 mL/minの条件下では、矢部川電気工業社製のガス希釈器が正確に規定濃度に希釈されていることが確認された。

このことより、検量線作成による開発装置の検出限界性能の評価試験において、本希釈器による希釈ガスを使用することに問題がないと判断した。

表1 GCによるCO希釈ガス定量試験結果

標準ガス流量 設定値 [mL/min]	理論CO濃度 [ppb]	計測CO濃度 [ppb]	指示誤差 [%]
0	0	0	-
25	447.5	442.5	1.11
50	895	896.7	0.19
75	1342.5	1343.6	0.08
100	1790	1795.4	0.30

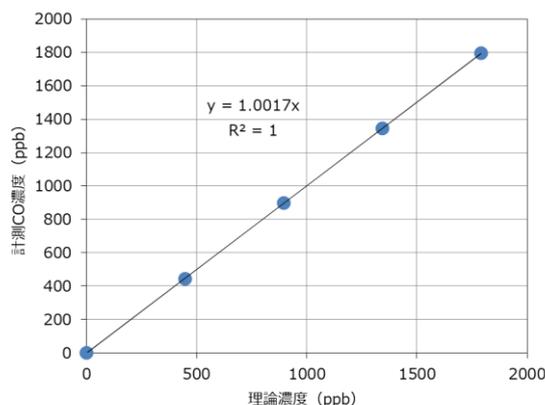


図2 評価対象装置（標準機）及び希釈器

### 3-2 開発装置の性能評価試験

#### 3-2-1 検出限界濃度

検出限界濃度の評価試験結果を図3、計測結果から作成した検量線を図4に示す。図4の検量線の傾き及びゼロガス計測時の標準偏差 $\sigma$  : 0.367 ppbから式1により検出限界濃度を算出したところ1.2 ppbとなった。

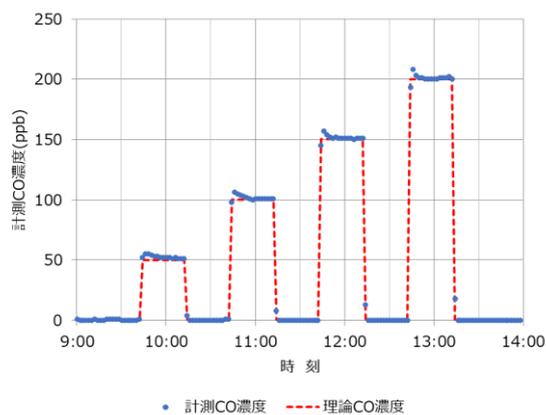


図3 開発装置による希釈ガス計測試験結果

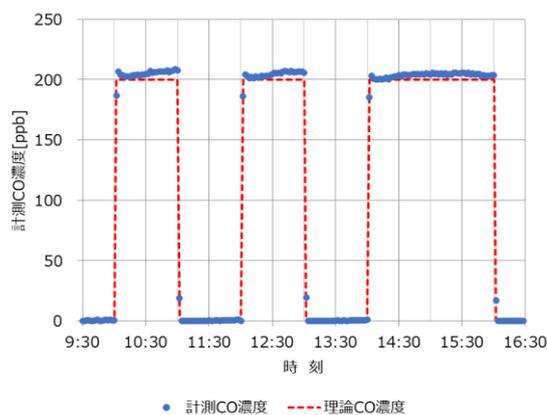


図5 開発装置による200 ppb標準ガス計測試験結果

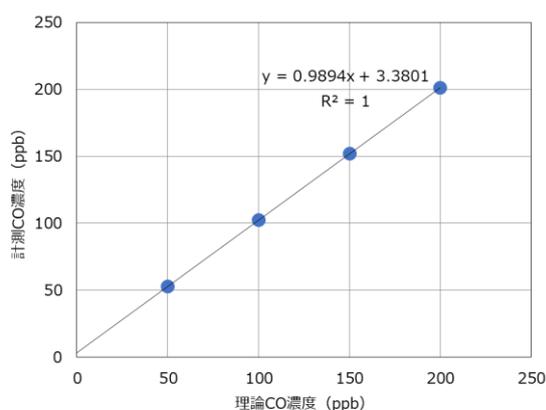


図4 希釈ガス濃度計測により作成した検量線

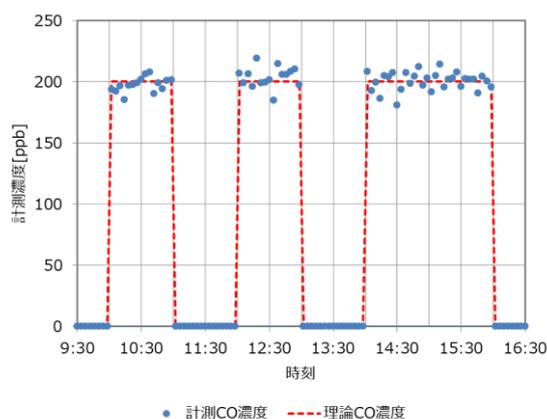


図6 GCシステムによる200 ppb標準ガス計測試験結果

この値はISO規格で定められているCO濃度200 ppbを大きく下回っているおり、極微量のCO不純物の検出が可能であることが確認された。

### 3-2-2 指示誤差及び繰返し性

開発装置の指示誤差及び繰返し性（相対標準偏差で評価）評価のための試験結果を図5，比較として実施したGCシステムの試験結果を図6に示す。また，試験結果から式2及び式3により算出した指示誤差及び繰返し性の値を表2に示す。

矢部川電気工業社製計測装置における指示誤差は平均2.3 %（最大2.7 %）とGCシステムにおける平均指示誤差1.1 %（最大：1.8 %）よりも大きい結果となった。しかし，繰返し性については，GCシステムの平均3.6 %（最大：4.1 %）と比較して，0.9 %と非常にバラつきが少ない計測装置であることが確認された。

本開発装置による計測の特徴として，計測開始時に一時高めの数値を示し，その後理論濃度付近に戻る傾向が確認された。この傾向の影響により指示誤差がや

表2 開発装置の指示誤差及び繰返し性

	計測濃度 (ppb)	指示誤差 (%)	繰返し性 (%)
開発装置	①	205.3	2.7
	②	204.6	2.3
	③	203.8	1.9
	平均	204.6	2.3
GCシステム	①	197.6	1.2
	②	203.7	1.8
	③	200.4	0.2
	平均	200.6	1.1

や大きく見積もられたが，これは装置校正（スパン校正）方法の最適化，若しくはセンサーセルの改良による改善可能と考えられる。

## 4 まとめ

カーボンニュートラル実現に向けて，水素は燃料及びエネルギーキャリアとして需要拡大が見込まれるが，

その品質管理については、ランニングコスト等の問題もありISOが推奨する連続監視が定着していない。矢部川電気工業が開発している「水素燃料中CO濃度計測装置」は、計測に使用するガス量が最大でも200 mL/min程度と既存の計測装置に比べ格段に少ないガス量で計測可能であるためランニングコストの低減でき、インライン連続監視技術として有効な装置として期待される。今回、矢部川電気工業の開発装置について各種計測性能評価を行い、下記のことが確認された（結果を表5にまとめる）。

表5 開発装置の性能評価試験結果（まとめ）

装置型番	HMD-2111(6号機)
センサー No.	Y201013-6 (校正値：12.11)
検出限界	1.2 ppb
指示誤差(平均)	2.3 %
繰返し性(平均)	0.9 %

① 今回評価を行った開発装置の検出限界濃度は1.2 ppbを示し、非常に高感度の計測装置であることが確認された。これは、ISOに規定されるCO濃度基準200 ppbよりも極めて低い濃度の検出が可能のため本装置による水素燃料ガスの連続監視により不純物混入の早期発見が期待できる。

② 開発装置の指示誤差は2.3 %、繰返し性は0.9 %となり、やや誤差が大きい傾向がみられるが、バラつきは少なくデータ再現性に優れた装置であることが確認された。既存装置では、指示誤差及び繰返し性ともにフルスケールの±2 %であることより、今後指示誤差の改善・改良が必要と思われる。指示誤差の改善には、校正方法の最適化やセンサーセル特性の改善が必要と考えられる。

## 5 謝辞

本研究は、福岡水素エネルギー戦略会議 製品開発支援事業（事業化研究枠）の支援を受け実施した。

## 6 参考文献

- 1) ISO 14687:2019 「Hydrogen fuel quality - Product specification」
- 2) 小島菜々子他：JXTG Technical Review, 第60巻, (1号), pp. 27-32 (2018)

- 3) Z.Noda et.al. : International Journal of Hydrogen Energy, 37, pp.16256-16263 (2012)
- 4) 東京瓦斯他：特許第5597004 (2014)
- 5) 上本道久：ぶんせき, 5号, pp.216-221 (2010)
- 6) 日本規格協会：JIS Z 8103「計測用語」(2000)