

■連載講座/SERIAL LECTURE■

—燃焼計測技術の基礎と応用 II/Fundamentals and Applications of Combustion Measurement Technique II—

吸収分光法の基礎

Basics on Absorption Spectroscopy

出口 祥啓*

DEGUCHI, Yoshihiro*

徳島大学大学院社会産業理工学研究部 〒770-8506 徳島県南徳島市常三島町2丁目1番地
Tokushima University, 2-1, Minamijyosanjima, Tokushima, 770-8506, Japan

Abstract: Absorption spectroscopy uses the absorption phenomena to measure concentration and temperature. The strength of the permeated light is related to the absorber concentration according to Lambert-Beer's law. Atomic or molecular concentration and temperature are determined by the line shape functions and the Boltzmann equation. There are several methods which uses the principle of absorption phenomena. These include Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), non-dispersive infrared spectroscopy (NDIR), photoacoustic spectroscopy (PAS), and cavity ring-down spectroscopy (CRDS). This paper explains the basics of absorption spectroscopy for the combustion application. The basics and application of TDLAS using Computer Tomography (CT) is also introduced as a 2D measurement method which can attain the time-series imaging in measured fields.

Key Words: Absorption, Concentration and temperature measurement, Combustion, Imaging

1. 緒言

エンジンやボイラのように燃焼現象をエネルギー生産手段として活用する場において、環境保全やエネルギーの有効利用の重要性が指摘されている。このような背景から、その構造や過渡的な振舞いを詳しく解明することが急務となっている。このニーズに対応するためには、温度や各種成分濃度を計測し、火炎の詳細構造を明らかとすることが必要である。近年、高感度・高応答の計測手段として、レーザーなどの光を応用した計測技術が研究開発されており、高応答・多成分計測が適用されている[1-4]。このような技術開発により、エンジン立上げ時の排ガス挙動などが把握可能となっている[4-8]。この中で、吸収分光法はその原理が単純であり、定量性を確保しやすいなどの利点を有し、広い分野において活用されている。吸収法分光は、光が吸収媒体を透過するときの光吸収量を計測し、対象成分の温度、濃度を求める手法であり、計測の高感度化、高速化を目的とした手法が開発されている。この中には、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), 非分散型赤外線吸収法 (non-dispersive infrared spectroscopy, NDIR), 波長可変半導体レーザー吸収法 (Tunable

Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS), キャビティリングダウンス分光法 (cavity ring-down spectroscopy (CRDS) などが開発されている[1-3]。本解説では、吸収分光法に関して、電子励起、原子・分子の電子、振動、回転エネルギー準位とその遷移、Lambert-Beer 則を始めとする基礎原理、各種手法の特徴について概要を取りまとめた。また、TDLAS を例に、燃焼場の温度、濃度計測結果およびコンピュータ断層撮影法 (Computed Tomography, CT) と組み合わせた2次元(2D)温度、濃度計測結果などの応用を紹介する。

2. 吸収分光法の理論

2.1. 原子・分子のエネルギー準位

吸収分光法では、原子・分子の内部エネルギー遷移に伴う光吸収現象を利用している。原子・分子には、温度により規定される並進エネルギーの他、原子・分子構造に起因する電子、振動、回転エネルギーが存在する。原子・分子に光が入射すると、原子・分子のエネルギー遷移に対応した波長の光を吸収する。電子、振動、回転エネルギーは原子・分子に特有な値を有するため、吸収スペクトルを計測することにより、温度、濃度を同定できる。通常、原子・原子の電子、振動、回転エネルギー及びその遷移は量子力

* Corresponding author. E-mail: ydeguchi@tokushima-u.ac.jp

学により規定される。本解説では、2 原子分子を例に、エネルギー準位とその遷移について解説する[1,3]。

2 原子分子のエネルギー準位は、電子エネルギー (E_e)、振動エネルギー (E_v)、回転エネルギー (E_r) の和として表すことができる。これらのエネルギーは、シュレーディンガー方程式の固有関数の固有値として計算できる。電子エネルギーは、電子軌道に基づくエネルギーである。2 原子分子では、振動エネルギー E_v 、回転エネルギー E_r は以下の式で与えられる。

$$E_v = hc \left(\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \right) \quad (1)$$

$$E_r = hc \left(B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \right) \quad (2)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 v は振動量子数、 J は回転量子数、 ω_e 、 $\omega_e x_e$ 、 $\omega_e y_e$ は振動定数、 B_v 、 D_v は回転定数である。エネルギー準位 i に存在する分子数 n_i は、ボルツマン分布により規定され、対象とする分子数 n と以下の関係を有する。

$$n_i = \frac{n g_i e^{-E_i/kT}}{Z} \quad (3)$$

ここで、 g_i 及び E_i はエネルギー準位 i の縮退度とエネルギーである。

上記に示したように、原子・分子には多数のエネルギー準位が存在し、各準位のエネルギー差に一致した波長の光が入射されると原子・分子はその光を吸収する。光の吸収の有無は、選択測により決定され、その光吸収強度は遷移確率により規定される。これらの値は、量子力学を用いた計算や実測などにより求められており、これらの値を数値化したデータベースが活用されることが多い。データベースとしては、HITRAN データベース[9]などが存在する。なお、これらデータベースは、実測値との乖離が生じていることが多く、特に高温域では、実測値をベースとした値を用い、精度向上を図る必要がある[10]。

2.2. 吸収分光法

吸収分光法は原子・分子が特有の波長の光を吸収する性質及びその吸収量の温度・濃度依存性を利用した計測法である。入射光が光路長 L の吸収媒体を通過するとき、入射光 $I_{\lambda 0}$ と透過光 I_{λ} の強度の比 ($I_{\lambda}/I_{\lambda 0}$) が測定対象成分の濃度や温度に依存する。この関係は、以下に示す Lambert-Beer 則に従う[1-3]。

$$\begin{aligned} I_{\lambda} / I_{\lambda 0} &= \exp \left\{ -A_{\lambda} \right\} \\ &= \exp \left\{ - \sum_i \left(n_i L \sum_j S_{i,j}(T) G_{V_{i,j}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで A_{λ} は吸光度、 n_i は準位 i に存在する分子数密度、 L は光路長、 $S_{i,j}(T)$ は準位 i から j への遷移における吸収線強度、 T は温度、 $G_{V_{i,j}}$ は吸収線のブロードニング関数であり、通常 Voigt 関数で表される[1]。吸収線強度は温度と濃度に依存し、スペクトル形状から温度を、スペクトル強度から濃度を算出することが可能となる。スペクトル形状の評価では、温度・圧力の変化に伴う吸収線のブロードニング効果を適切に取り扱う必要がある[1-2]。

2.3. 吸収分光法を用いた具体的な計測手法

吸収分光法では、計測の高感度化、高速化を目的とした手法が開発されている。この中には、FTIR、NDIR、TDLAS、CRDS などがある[1-3]。FTIR と NDIR は、光源として赤外域の連続光を使用している。FTIR では、光の干渉現象を利用し、検出される干渉波をフーリエ変換することにより、吸収スペクトルを得るものである。一方、NDIR では、連続光をそのまま使用し、吸収量を測定する。TDLAS、CRDS では、光源としてレーザー光を使用する。TDLAS では、レーザー光の波長を変化させ、各波長に応じた光の吸収量を検出することにより、吸収スペクトルを計測する。高感度化を目的に、光の変調などを活用する方法が用いられている[4]。CRDS では、2 枚の高反射ミラーを用いた光学キャビティを構成し、ミラー間でレーザー光を多重反射させることにより、長い光路長を確保して、計測感度を向上している。各手法では、各々長所、短所を有しており、適用対象により活用する手法を選定することが望ましい。燃焼場におけるその場計測では、レーザー光の特長を生かし、TDLAS、CRDS などのレーザー応用計測技術が広く適用されている。

2.4. CT

吸収法では、光を照射した光路上で吸収が起こるため、信号強度は光路上の積算値となる。このため、レーザー光路の積分値しか計測できないという欠点も有していた。吸収分光法を用いて 2 次元分布を求めるためには、図 1 に示すように、複数のレーザーパスを計測対象場に照射し、CT を適用することが必要となる[1, 11-15]。1 成分を考慮した場合、各吸収ラインにおける信号強度は以下の関係式で表わされる[1, 11]。

$$A_{\lambda,p} = \sum_q n_q L_{p,q} \alpha_{\lambda,q} \quad (5)$$

ここで $A_{\lambda,p}$ はパス p における吸光度、 n_q はグリッド q における分子数密度、 $L_{p,q}$ はグリッド q を通る p 方向のパス長、 $\alpha_{\lambda,q}$ はグリッド q における吸収係数である。CT 解析では、初期の温度、濃度分布を仮定し、式 (4)-(5) を用いて実験スペクトルと理論スペクトルの誤差が最小となるよう、温度、濃度分布を収束させる手法が用いられている[16-17]。

$$Error = \sum \left\{ (A_{\lambda,q})_{theory} - (A_{\lambda,q})_{experiment} \right\}^2 \quad (6)$$

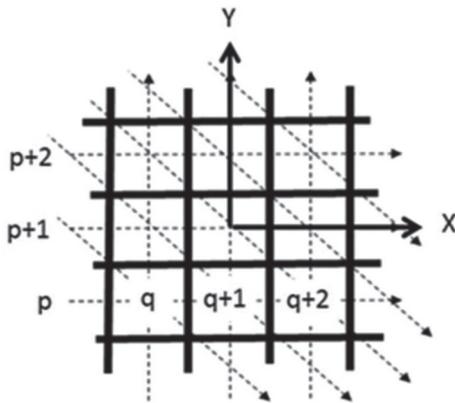


Fig. 1 CT grid and laser path.

3. 吸収分光法の燃焼場への適用例

吸収分光法は広く燃焼場の計測に適用されているが、ここでは、TDLAS の適用例を示す。TDLAS は、高応答・多成分 (CO_2 , NH_3 , NO , CO , CH_4 , 温度) 同時計測が可能である特徴を有する。また、計測対象機器の構造を大幅に改造することなく、時系列温度・濃度分布を計測できる。このため、TDLAS を用いてエンジン立上げ時の排ガス挙動などが把握可能となっている[1,4]。

3.1. 振動火炎における CH_4 濃度分布計測[16]

図 2 に 2 次元メタン濃度分布計測装置の概略を示す。ブンゼンバーナは二重管構造になっており、内側の噴射ノズル (内径 8 mm) からはメタン (平均 0.54 L/min) と空気 (3.6 L/min), 外側の管 (内径 65 mm) には空気 (20 L/min) のみを流している。DDV (Direct Drive Volume Control) バルブを用いてメタン流量を変動させ、CT 計測セルで火炎直前のメタン分布の非定常計測を行った。噴射ノズルと DDV バルブとの距離は 255 mm で、メタンは噴射ノズルより 80 mm 上流で空気と混合させ、整流後 (メタン流量を変動による火炎の変動を観察するため) に噴射させた。噴射ノズルとレーザーとの距離は 3 mm で、CT 計測セル上部の金網で火炎を形成させた。

図 3 に CT 計測セルの概略を示す。メタン吸収スペクトルを計測するために、1635 nm で走査範囲 0.6 nm の DFB レーザー (NTT エレクトロニクス社 NLK1U5EAAA) を使用している。レーザーのスキャン周波数は 4 kHz で、0.25 ms 毎の吸収スペクトルを計測した。レーザー光はファイバスプリッタにより分岐され、コリメーター (THORLABS, 50-1310-APC) で対象物に照射される。透過光はフォトダイオード (浜松フォトニクス, G8370-01) によって検知され、1000 kHz, 1 スキャンあたり 250 点の吸収スペクトルデータが取り込まれる。各パスのメタン吸収スペクトルは、CT アルゴリズムに使用され、メタン濃度が算出される。

DDV バルブを用いてメタン流量を変動させ、火炎直前のメタン分布の非定常計測を行った結果を図 4 に示す。図

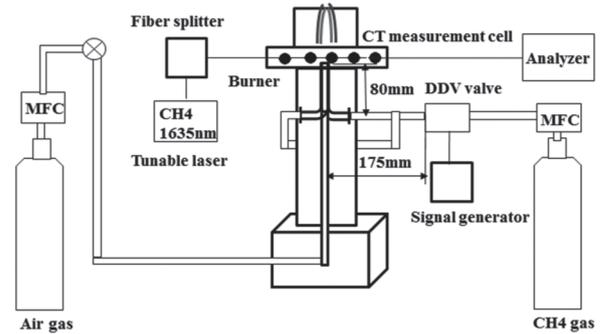
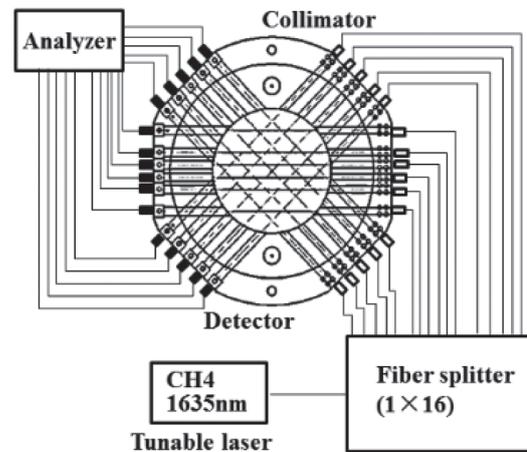


Fig. 2 Experimental apparatus for oscillating flame measurement.

Fig. 3 CT measurement cell for CH_4 measurement.

4 では、各レーザーパスの平均濃度計測結果が示されており、通常の TDLAS では、このような結果が計測される。レーザーパス 3, 4, 14 において、メタン噴射口上を通るパスではメタン流量変動と同期したメタン濃度が計測されている。図 5 にメタン流量を 50 Hz で変動させたときの火炎発光を、図 6 に火炎直前の 2 次元メタン濃度分布時系列結果を示す。CT を用いることにより、画像としての火炎変動は確認できており、メタン濃度で $\pm 20\%$ 程度の変化が計測されている。

3.2. エンジン排ガス中の温度、 NH_3 濃度分布計測[17]

本計測例では、CT-TDLAS の尿素 SCR システムへの適用を目的に、ガソリンエンジン排ガスを用いた時系列 2 次元 NH_3 濃度計測を実施している。図 7 に実験装置を、図 8 に計測装置概略を示す。光源には NH_3 及び H_2O の吸収帯である 1512 nm, 及び 1388 nm の半導体レーザー (NTT エレクトロニクス社, 1512 nm: NLK1S5GAAA, 1388 nm: NLK1E5GAAA) が用いられている。 H_2O 用レーザーは温度計測用として使用した。各半導体レーザーはレーザー温度及び印加電流をコントロールし、レーザー発振波長を制御した。レーザー光はファイバスプリッタにより分岐され、コリメータで $\phi 70$ mm の測定場に照射される。透過光は

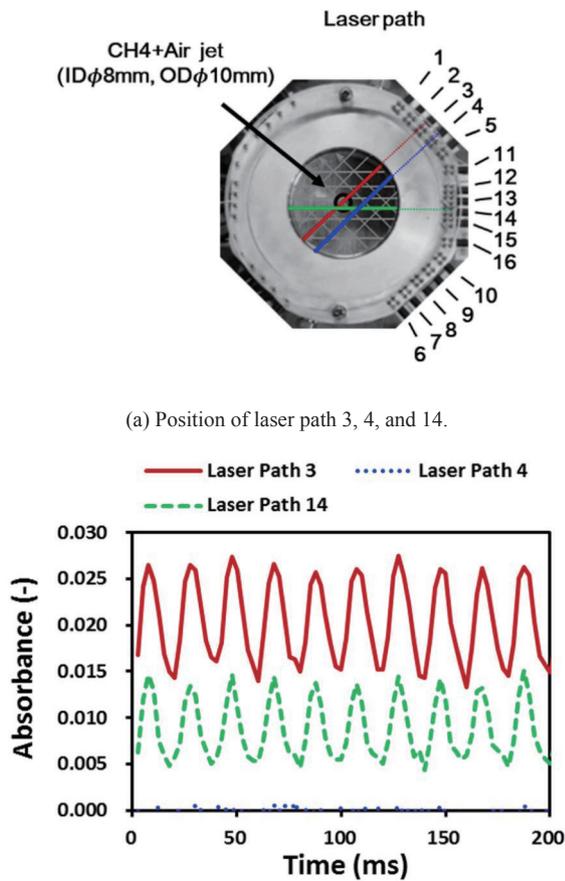


Fig. 4 Absorbance time-histories of laser path 3, 4, and 14 in 50 Hz oscillating flame.

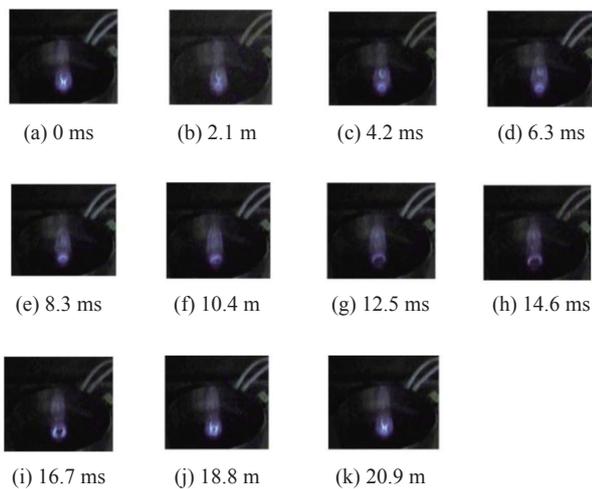


Fig. 5 Photographs of 50 Hz oscillating flame.

フォトダイオード (浜松フォトニクス, G8370-01) によって検知され, 記録計に取り込んだ. NH_3 計測では 1512 nm 及び 1388 nm の半導体レーザー光を図 8 のように合波して温度, NH_3 濃度の同時計測を実施した. 1388 nm 域の H_2O 吸収スペクトルより温度を, 1512 nm 域の NH_3 吸収スペクトルより NH_3 濃度を計測できる.

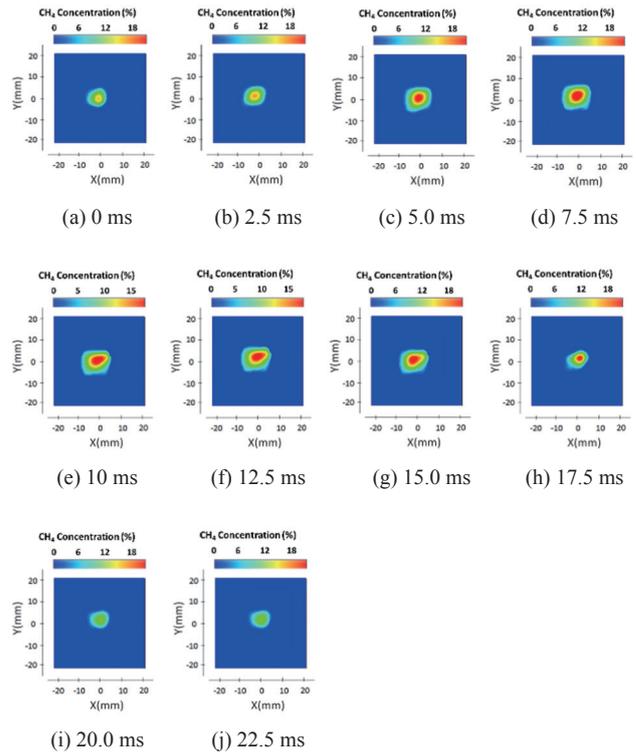


Fig. 6 Time-history of 2D CH_4 concentrations distribution in 50Hz oscillating flame.

図 9 にエンジン排ガスに NH_3 を添加した場合の, 各レーザーパスの吸収強度時間変化を, 図 10 に 2 次元温度, NH_3 濃度計測結果を示す. 通常の TDLAS では, 図 9 のような各レーザーパスの時系列計測結果, CT を適用することにより, 図 10 に示す 2 次元温度, 濃度分布が測定できる. 図 11 に CT を適用した時系列 2 次元 NH_3 濃度計測結果を示す. NH_3 の添加は, 計測開始後 0.5 秒後から行い, 6 秒後に添加を一時的にストップした. 図 11 より, 計測セルの中央部に高濃度域が存在し, 中央部から 7 mm 付近にかけて濃度は低下している様子が確認できる. また, 計測開始後 0.5 秒, 6 秒での NH_3 濃度変化を的確に捉えており, エンジン排ガス中での時系列 2 次元濃度計測が可能であることが分かる.

4. 結言

本解説では, 吸収分光法に関して, 基礎原理, 各種手法の特徴について概要を説明するとともに, TDLAS を例に, 燃焼場の温度, 濃度計測結果を示した. 吸収分光法はその原理が単純であり, 定量性を確保しやすい利点を有し, CT と組み合わせることにより, 2 次元時系列温度, 濃度計測が可能となる. 燃焼場の計測では, 非接触, 時間分解能, 空間分解能を必要とするケースが多く, 吸収分光法を用いた各種計測技術が, 燃焼現象の解明や次世代燃焼機器の開発に広く活用されていくことが期待される.

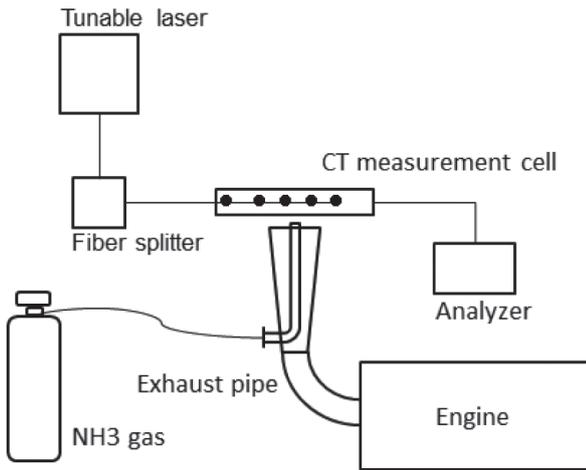


Fig. 7 2D concentration measurement apparatus of NH₃.

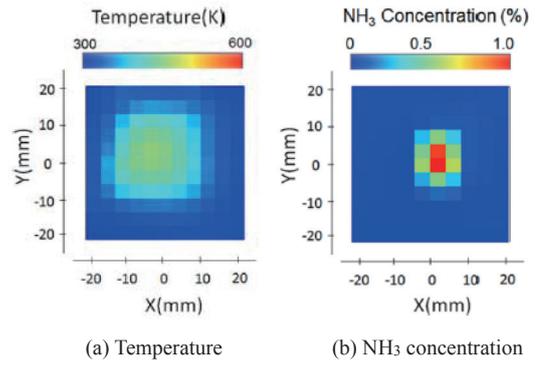


Fig. 10 2-D temperature and NH₃ distribution measured by CT-TDLAS.

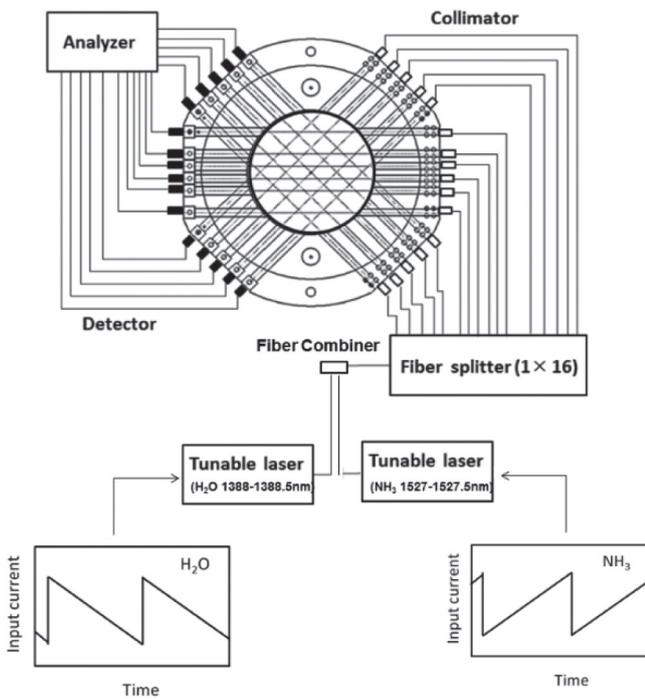


Fig. 8 CT-TDLAS measurement system.

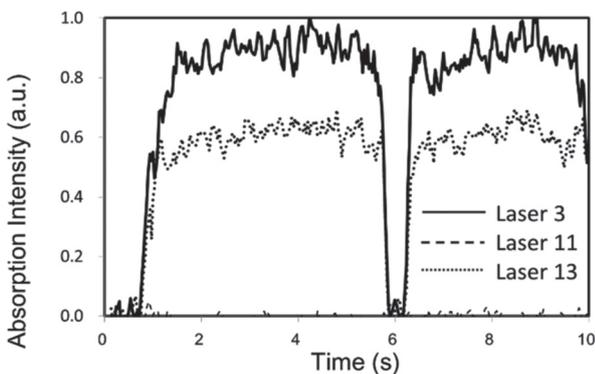


Fig. 9 NH₃ absorption intensities of each laser path.

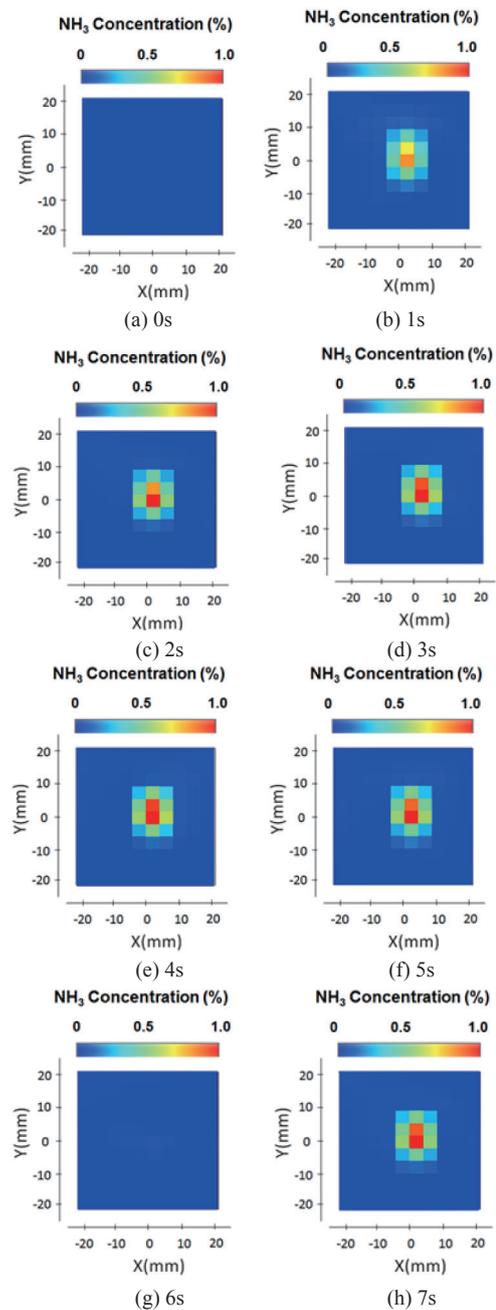


Fig. 11 2D NH₃ concentration measurement results.

References

1. Deguchi, Y. *Industrial applications of Laser Diagnostics*, CRS Press, Taylor & Francis, (2011).
2. Kohse-Hoinghaus, K. and Jeffries, J. B., *Applied Combustion Diagnostics*, Hemisphere Pub, (2002).
3. Eckbreth, A.C., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, ABACUS Press, (1988).
4. Lackner, M., *Reviews in Chemical Engineering*, 23(2): 5-147 (2007).
5. Yamakage, M., Muta, K., Deguchi, Y., Fukada, S., Iwase, T., and Yoshida, T., *SAE Paper 2008-1298* (2008).
6. Deguchi Y., Noda M., Abe M. and Abe M., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.29: 147-153 (2002).
7. Zaatar Y., Bechara J., Khoury A., Zaouk, D. and Charles J.-P., *Applied Energy*, 65: 107-113 (2000).
8. Wright, P., Terzijaa, N., Davidsona, J. L., Garcia-Castillo, S., Garcia-Stewart, C., Pegrumb, S., Colbourneb, S., Turnerb, P., Crossleyc, S. D., Litt, T., Murrayc, S., Ozanyana, K. B. and McCann, H., *Chemical Engineering Journal*, 158(1): 2–10 (2010).
9. Rothman, L.S., Gordon, I.E., Barbe, A., et al, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110: 533-572 (2009).
10. Kamimoto, T., Deguchi, Y. and Kiyota, Y., *Flow Measurement and Instrumentation*, 46, Part A: 51–57 (2015).
11. Ma, L. Li, X., Sanders, S. T., Caswell, A. W., Roy, S., Plemmons, D. H. and Gord, J. R., *Optics Express*, 21(1): 1152-1162 (2013).
12. Cai, W. and Kaminski, C.F., *Applied Physics Letters*, 104: 034101/1-034101/5, (2014).
13. An, X., Kraetschmer T., Takami, K., Sanders S. T., Ma, L., Cai, W., Li X., Roy S. and Gord, J.R., *Applied Optics*, 50, (4): A29-A37 (2011).
14. Pal, S. and McCann, H., *Measurement Science and Technology*, 22(11): 115304/1-115304/13 (2011).
15. Tsekenis, S. A., Tait, N. and McCann, H., *Review of Scientific Instruments*, 86(3): 035104/1-035104/17 (2015).
16. Kamimoto, T., Deguchi, Y., Zhang, N., Nakao, R., Takagi, T. and Zhang, J.Z., *Journal of Applied Nonlinear Dynamics*, 4(3): 295-303 (2015).
17. Deguchi, Y., Kamimoto, T., Wang, Z.Z., Yan, J.J., Liu, J.P., Watanabe, H. and Kurose, R., *Applied Thermal Engineering*, 73(2): 1453-1464 (2014).