LIBS 法による炭化水素混合気の高速局所当量比計測*

宮本 登^{*1}, 小川 英之^{*1}, 城戸 章宏^{*2}
吉岡 悟^{*3}, 高橋 智也^{*4}Instantaneous Measurement of Local Equivalence Ratio
of Hydrocarbon Mixtures
by Laser-Induced Breakdown SpectroscopyNoboru MIYAMOTO^{*5}, Hideyuki OGAWA, Akihiro KIDO,
Satoru YOSHIOKA and Tomoya TAKAHASHI^{*5} Department of Mechanical Science, Hokkaido University,
N13, W8, kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060-8628 Japan

A new method for measuring local equivalence ratios in hydrocarbon mixture fields was established with an application of LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Gas molecules of the mixture were separated to excited atoms by introducing the focused lights of Nd, YAG laser, to obtain atomic emissions from the excited atoms. The emission peaks of H, O, and N were observed at different wavelengths. The wavelengths for their representative peaks include 656 nm, 777 nm, and 871 nm respectively. The ratios of the emission intensity from H and O, F_H/F_O , or from H and N, F_H/F_N had a good correlation to the equivalence ratios, regardless of the laser power. The experimental results showed that local equivalence ratios above 0.01 thereabout were measured instantaneously and with high accuracy for propane-air mixtures.

Key Words: Spectroscopic Measurement, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Atomic Emission, Equivalence Ratio, Optics Application, Gas Mixture, Hydrocarbon Mixture

1. 緒 言

各種燃焼機器における混合気形成は、その燃焼・排気特性に対して極めて大きな影響を及ぼすため、混合気の濃度あるいは当量比を計測・把握することは必要不可欠である。これまで高速燃料噴霧等の当量比分布を計測するために、各種の手法が研究あるいは開発されてはきたが、高速・高精度・高空間分解能などの難しい条件を同時かつ十分に備えた計測法が確立されているとはいえない現状である。

本研究では LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) 法を応用し、上記の条件を備えた混合気濃度計測法の開発を試みた。すなわち、炭化水素混合気中の任意位置にハイパワーの YAG レーザビームを集光・照射し、酸素・炭素・水素・窒素の各原子から発せられる原子発光スペクトルを検知・利用するこ

とにより当量比の計測を試みた。その結果、混合気中へ何らかの添加物をシードすることなく、局所当量比の瞬時定量化ができると同時に、通常その定量が極めて困難である希薄領域に対しても高精度計測が可能となった。なお、LIBS 法は、原子発光法とも呼ばれ、これまで被計測物質の組成分析への応用例等が報告されている。例えば、山口らによるガソリンの組成分析⁽¹⁾、Deard らによる水素/酸素火炎での水素原子濃度測定⁽²⁾、出口によるガス中のアルカリ成分計測⁽³⁾等の報告がある。しかし、LIBS 法の応用による炭化水素混合気の当量比に対する高速局所計測についてはその例が見当たらない。

2. 原子発光計測の実験装置と方法

本研究では、集光レンズで集光した極めてエネルギー密度の高いレーザ光を、局所ガス部に照射することによって、ガス分子を原子に解離・励起させ、それが基底状態に戻る際に発する原子発光をとらえて、ガス組成計測に供した。

実験装置の概略を図 1 に示す。供試ガスは、酸素(純度: 99.99%以上)、窒素(純度: 99.9995%以上)、水素(純度: 99.9999%以上)、二酸化炭素(純度: 99.99%以上)、プロパン(純度: 99.7%以上)、および

* 原稿受付 2000 年 7 月 6 日。

^{*1} 正員, 北海道大学大学院工学研究科(☎ 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8)。^{*2} 正員, 北海道自動車短期大学(☎ 062-0922 札幌市豊平区中の島 2 条 6)。^{*3} ヤンマーディーゼル(株)(☎ 530-0013 大阪市北区茶屋町 1-32)。^{*4} 学生員, 北海道大学大学院工学研究科(☎ 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8)。

E-mail: miyamoto@eng.hokudai.ac.jp

Fig. 1 Experimental apparatus

これらの混合ガスである。実験では、これらのガスをフローセルへ導入し、それに対してNd:YAGレーザ(LUMONICSHY 750)のおもに第2高調波(350 mJ: 532 nm: ビーム径 8 mm)を 10 Hz で発振し、その1ショットの光を焦点距離 70 mm の集光レンズで集光・照射した。レーザ光照射部(集光レンズの焦点部)からの発光は、励起光の散乱成分除去のためのフィルタ(DIM-50 S-GRE)を介した後オプティカルチューブにてCCDマルチチャンネルディテクタ(浜松ホトニクスPMA 50)付き分光器(日本分光CT-25 C; 波長分解能 0.1 nm)に導かれ検出・計測に供した。ガス噴流内部の当量比計測に際してはフローセルをガス自由噴流装置に置き換え、噴流中心軸上にレーザ光を集光・照射した。なお、実験は室温・大気圧状態で行った。

3. 単組成ガスの原子発光スペクトル

酸素、窒素、水素、二酸化炭素、およびプロパンにおける原子発光スペクトルの計測例を図2から図6にそれぞれ示す。まず酸素の発光ピーク F_O は、図2に見られるように 777 nm 近傍に最も強く、次いで 845, 798 nm 近傍にそれぞれ認められる。これらの結果はアーク放電による原子スペクトルの結果⁽⁴⁾、つまり酸素原子の発光波長域 777.1~777.5, 794.3~799.5, 822.2~844.6 nm ともおおむね一致している。

窒素の発光ピーク F_N は図3に見られるように、871 nm 近傍が最も強く、ついで 821, 745 nm で得られている。これらのピークも、アーク放電による結果⁽⁴⁾、つまり 742~747, 820~825, 863~873 nm での線スペクトルとはほぼ一致している。

一方、水素と炭素については図4および図5の結果から、水素の場合には 656 nm 近辺に極めて大きな、また炭素ではほぼ 657 nm に小さなそれぞれ発光ピークが存在することがわかる。前者の水素については、

Fig. 2 Atomic emission spectrum for O_2 (F_O) Fig. 3 Atomic emission spectrum for N_2 (F_N) Fig. 4 Atomic emission spectrum for H_2 (F_H)

いわゆるバルマ系列の 656.27 nm および 656.28 nm の線スペクトルが報告されており、その結果とも合致することが確認される。しかし、水素と炭素の原子発光ピーク波長は極めて近接しているため、例えばプロパンの場合、図6に示されるように水素と炭素の発光ピークが重なって計測されているが、そのピーク波長が 656 nm 近傍であることから、プロパンの原子発光 F_{CH} はそのほとんどが水素によるものと考えられる。

以上のように、レーザを励起光源とした本実験では、

Fig. 5 Atomic emission spectrum for CO_2 (F_O and F_C)

Fig. 7 Atomic emission spectrum for air excited by 532 nm laser beam (350 mJ)

Fig. 6 Atomic emission spectrum for C_3H_8 (F_{CH})

Fig. 8 Atomic emission spectrum for air excited by 1 064 nm laser beam (800 mJ)

酸素、窒素、およびプロパン中の水素からの原子発光の各ピークは、ほとんど重なり合うことなく明らうに分離計測し得ること、またそれらのピーク波長は、アーク放電による結果ともほぼ一致することなどが明らかになると同時に、炭化水素混合気では、後述のように水素の原子発光と酸素あるいは窒素の原子発光の強度情報から各原子濃度および当量比を算出し得る可能性が示唆された。

なお以下の実験では、各原子の代表観測波長として、酸素と窒素においては 777 nm および 871 nm 近傍の、またプロパンでは 656 nm 近傍のそれぞれ原子発光強度を用いることにする。

4. 原子発光スペクトルの励起波長依存性

図 7 および図 8 に、レーザ励起波長 532 nm および 1 064 nm における、空気中の原子発光スペクトルを示す。図 7, 8 から、空気中の窒素および酸素の原子発光スペクトルにおけるそれらの強度の相対的な大小関係には若干の差異が存在するものの、それらのピーク波長は励起波長によってほとんど変化しないこと、また励起レーザ出力の増加に伴っていずれの原子発光強度も増加することなどが明らかである。すなわち、原子

Fig. 9 Laser power and atomic emission intensity

発光に対する励起波長依存性が認められないことから、このような場合多光子励起による原子発光が発生しているものと考えられる。なお、以下の実験では励起波長としておもに 532 nm を使用する。

5. レーザ出力と原子発光強度

図 9 に、励起レーザ光出力を変えた場合の空気に対する原子発光強度を示す。各原子の発光強度は、レーザ出力の減少に伴ってほぼ直線的に減少し、本研究の

Fig. 10 Laser power and atomic emission intensity ratio, F_N/F_0

計測系ではおおむね 170 mJ 以下になると原子発光は消滅することがわかる。

図 10 に、窒素原子の 871 nm と酸素原子の 777 nm とにおける発光強度比、すなわち F_N/F_0 を例にとり、それと励起レーザー光強度との関係を示す。図 10 から発光強度比 F_N/F_0 は、励起レーザー光強度によってほとんど影響されず、ほぼ一定値を示すことがわかる。すなわち、発光限界以上の強度を有する励起用レーザー光を利用すれば、炭化水素系燃料などの多原子物質における各原子の発光強度比は励起光強度の大小あるいは変動の影響をほとんど受けなため、後述のように当量比を定量・計測するうえでその比を有効に利用し得ることが推定できる。

6. 当量比校正曲線

図 11 は、当量比 ϕ を変えた際のプロパン-空気予混合気の発光スペクトルである。図 11 から、当量比の減少に伴って、炭素および水素の原子発光強度 F_{CH} が減少する一方、酸素と窒素の原子発光強度 F_O , F_N は増加している。すなわち、図 12, 13 で後述するように酸素あるいは窒素の発光強度とプロパンからの発光強度との比、 F_O/F_{CH} と F_N/F_{CH} が当量比算出に際して有効な因子になり得ることが示唆される。しかし、例えば図 3 に示した窒素の発光スペクトルには、プロパンからの発光ピーク波長である 656 nm 近傍に、無視できないレベルの発光が認められ、窒素原子の発光強度に対する誤差要素ともなり得る。このことは他の原子の発光スペクトルにおいても同様に生じており、程度の差こそあれ発光強度比測定の誤差要素になるものと考えられる。そこで、燃料中の各原子からの発光強度と空気中の各原子からの発光強度に対して以下のような補正を検討した。

プロパン、酸素および窒素予混合気における各原子

Fig. 11 Atomic emission spectra for propane-air mixtures with different equivalence ratios of 0.3 and 2.4

の観測波長における計測発光強度、つまり F_{CH} , F_O および F_N が式 (1) で与えられるものとする。

$$F_{CH} = F'_{CH} + aF'_O + bF'_N$$

$$F_O = cF'_{CH} + F'_O + dF'_N$$

$$F_N = eF'_{CH} + fF'_O + F'_N$$

.....(1)

ここで、 F'_{CH} , F'_O および F'_N はプロパン、酸素および窒素の原子発光強度の真値、係数 a, b, c, d, e, f は、それぞれの原子で得られるスペクトルにおいて、他の原子の観測波長における発光強度が自身のピーク強度に対して占める割合を示す。

式 (1) は式 (2) で表示される。

$$\begin{pmatrix} F_{CH} \\ F_O \\ F_N \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} F'_{CH} \\ F'_O \\ F'_N \end{pmatrix} \quad \text{.....(2)}$$

$$\text{ここで、} A = \begin{pmatrix} 1 & a & b \\ c & 1 & d \\ e & f & 1 \end{pmatrix} \text{である。}$$

したがって、発光強度の真値 F'_{CH} , F'_O および F'_N は式 (3) で求められる。

$$\begin{pmatrix} F'_{CH} \\ F'_O \\ F'_N \end{pmatrix} = A^{-1} \begin{pmatrix} F_{CH} \\ F_O \\ F_N \end{pmatrix} \quad \text{.....(3)}$$

なお、本研究においては、 $a=5.62 \times 10^{-2}$, $b=3.81 \times 10^{-1}$, $c=4.57 \times 10^{-2}$, $d=1.73 \times 10^{-1}$, $e=2.89 \times 10^{-2}$, および $f=6.13 \times 10^{-2}$ である。

図 12 に、プロパン-空気予混合気における原子発光強度比と当量比 ϕ との関係を両対数表示で示す。図 12 中の中空シンボル ($\circ$, $\triangle$) は、発光強度の補正を施さない場合を、また中実シンボル ($\bullet$, $\blacktriangle$) は前述の補正を施した場合をそれぞれ示す。図 12 から、窒素あるいは酸素とプロパンとの発光強度比は当量比に対して極めて希薄な領域までも良好な相関を示すこと、補

Fig. 12 Relation between equivalence ratio and atomic emission ratios for propane-air mixtures

Fig. 13 Relation between equivalence ratio and atomic emission ratios for propane-air mixtures

正を施さない場合には当量比の減少に伴って強度比の増加傾向が抑制されるが、発光強度の補正により、その増加傾向はほとんど抑制されないこと、また当量比がほぼ 0.5 以上の特に過濃領域では発光強度比に対する補正の影響はほとんど無視し得る程度に減少することなどが明らかである。

図 13 は、図 12 の網かけ部を拡大したものである。図 12 は両対数表示であるため、特に希薄領域になるほど計測発光強度比が飽和するように見えるが、線形表示した図 13 から、当量比と計測発光強度比との間にもリニアな相関がより明りょうに存在することがわかる。すなわち、図 12 および図 13 を校正曲線として用いることによって、通常の光学計測では精度が悪い低当量比においても、当量比計測が十分可能になることが判明した。なお、当量比が 0.01 以下の超希薄域などの条件においては、当量比に対する感度が高い校正曲線、すなわち補正を施した校正曲線を使用する必要があるものと考えられる。

Fig. 14 Comparison between LIF and LIBS for oxygen concentrations on jet axis

また、炭化水素系燃料の混合気において、炭素、水素、酸素、および窒素のモル濃度をそれぞれ $[C]$ 、 $[H]$ 、 $[O]$ 、および $[N]$ とすると、当量比 ϕ は式(4)のように与えられる。

$$\phi = A \frac{[C] + [H]}{[O]} = B \frac{[C] + [H]}{[N]} \quad \text{..... (4)}$$

ここで、プロパンの場合は $A=0.113$ および $B=0.332$ である。

式(4)は、当量比が炭素と水素のモル濃度の総和と酸素および窒素のモル濃度との比で表されることを示す。したがって、本研究において当量比 ϕ と原子発光強度比との間に良好な相関が得られたのは、基本的に各原子の発光強度がモル濃度に対して比例関係を有すると同時に、式(4)からも、補正の有無は別にしても本研究で扱った発光強度比が当量比算出に対して有効な因子になり得ることがわかる。

7. 雰囲気 LIF 法と LIBS 法との比較・検討

雰囲気温度を 100°C、雰囲気圧力を 0.1 MPa に設定し、窒素雰囲気中に噴流噴射圧 0.3 MPa で酸素ガスを噴射した際の噴流内酸素濃度を、LIF 法⁽⁵⁾と LIBS 法とによって計測し、両者の結果を比較した。

図 14 に、噴射開始後 1.5 ms における噴流中心軸上での酸素濃度を示す。実線は LIF 法による、また白丸は本研究における LIBS 法でのそれぞれ濃度計測結果を示す。

図 14 において、LIBS 法による酸素濃度の計測結果と LIF 法による結果とは、比較的良好に一致していることが明らかである。しかし、厳密に見ると、LIBS 法による結果は、LIF 法での結果に比べて若干低くなっている計測点が目立つ。これは、計測精度によるというよりは、LIBS 法の計測点、すなわち原子発光領域のスケールが、後述のように約 3 mm 程度であるのに対して、LIF 法の計測メッシュが 0.115 mm と極めて

Fig. 15 Direct images of atomic emission region (maximum)

Fig. 16 Relation between focal length and maximum volume of atomic emission region

小さいことに起因するものと思われる。つまり、LIBS 法においては局所的ではあるものの、LIF 法に比べれば若干大きな発光領域での平均濃度として噴流中心軸上の酸素濃度を検出し、噴流中心軸近傍の低濃度領域をも励起した結果、LIF 法での結果に比較して濃度が若干低下したものと考えられる。

8. LIBS 法の空間分解能

LIBS 法の空間分解能を調べるために、高速度ビデオカメラ (PHOTRON FASTCAM-ultima-RGB) によって原子発光領域を撮影した。撮影は 40 000 frames/s であり、その際照射レーザー光の波長は 1 064 nm に、強度は 350 mJ および 800 mJ に、またレーザー光の集光焦点距離を 50, 70 mm, および 150 mm にそれぞれ設定した。なお、本レーザーのビーム径は約 8 mm であり、焦点での発光時間は 50~80 μ s である。

撮影結果を図 15 に示す。図 15 は、水平方向にレーザー光を照射した際の焦点近傍の最大発光域をとらえている。

この結果から求めた焦点距離と発光体積との関係を図 16 に示す。ただし、発光領域は円柱形と仮定して計算した。本実験でもに用いた条件、つまりレーザー出力 350 mJ、焦点距離 70 mm の条件では、発光領域の体積は約 5 mm³、最大長さ 3 mm 程度であることがわかる。また、発光領域を小さくして空間分解能を上げるには、レーザー出力をできるだけ小さくし、かつ焦点距離の短い集光レンズを用いることが肝要であることもわかる。

9. 結 論

本研究では、LIBS 法による炭化水素系燃料-空気混合気の発光特性を解明し、それを基に瞬時局所当量比の計測法を確立した。おもな結果は以下のとおりである。

(1) 炭化水素系燃料-空気混合気では各原子の発光強度比を用いることによって、瞬間的かつ局所的な当量比を高精度に定量計測できる。

(2) その場合、当量比 0.01 以下の超希薄領域から 10 程度の超過濃領域までの広範な当量比計測が可能である。

(3) 本手法では、レーザー出力を小さく設定し、かつ焦点距離の短い集光レンズを用いることにより、被測定領域を縮小することができる。

本研究の遂行に際して、北海道大学大学院工学研究科修士課程 木村範孝、浜田康信両君の協力を得た。ここに感謝の意を表する。

文 献

- (1) 山口憲治・ほか 2 名, 第 38 回石油学会年会講演要旨, (1995), 10-11.
- (2) Deard, D. E., Proc. Rap. Tech. Meet Cent States Sect. Combust. Inst. CSS CI, No. 1995, (1995), 128-133.
- (3) 出口祥啓・ほか 2 名, 第 36 回燃焼シンポジウム講論集, (1998), 280-282.
- (4) Harrison, G. R., *Wavelength Tables*, (1939), The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology.
- (5) 城戸章宏・ほか 2 名, 機論, 58-554 (1992), 255-261.