火炎中に生成される多環芳香族炭化水素のレーザ計測* (第1報, 時間分解計測によるレーザ誘起蛍光と赤熱発光の分離)

佐藤 桂 司^{*1}, 林 田 和 宏^{*2}
天 谷 賢 児^{*3}, 新 井 雅 隆^{*3}

Laser Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Flame (1st Report, Separation of Laser-Induced Fluorescence and Incandescence by Time-Resolved Measurement)

Keiji SATOH, Kazuhiro HAYASHIDA,
Kenji AMAGAI and Masataka ARAI^{*4}

^{*4} Department of Mechanical System Engineering, School of Engineering, Gunma University,
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma, 376-8515 Japan

In this paper, separation of laser-induced fluorescence (LIF) due to PAHs and incandescence (LII) due to soot by time-resolved measurement was demonstrated for the propane diffusion flame. Laser-induced fluorescence method for the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in diffusion flame was developed. A KrF excimer laser was used for excite the PAHs. Strong laser-induced incandescence due to soot was appeared with fluorescence signal due to PAHs. In order to separate the signals into LII and the PAHs-LIF detected from diffusion flame, time-resolved measurement was carried out. A pico-second gate CCD camera with a image intensifier was used taking a time-resolved image. From the two different images, which were taken at different time-delay, PAHs-LIF and LII were obtained. Intensity distributions of PAHs-LIF and LII were measured on the flame axis. Overlap region of the LIF and LII was observed around the onset position of the yellow flame. In this region, LIF intensity decreased and LII intensity increased along the flow direction. It seemed that this region was transition region from the PAHs to soot and was attributed the presence of soot precursor.

Key Words: Diffusion Combustion, Laser, Combustion Products, Flame, Soot, PAHs, Laser-Induced Fluorescence and Incandescence, Time-Resolved Measurement

1. ま え が き

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 以降 PAHs と略記する) は, 燃焼場などの高温雰囲気中で燃料の熱分解や部分酸化などによって生成される物質であり, すすの前駆物質と考えられている⁽¹⁾⁽²⁾. この PAHs は, 発癌性や遺伝子構造の一部を変化させる変位原性を有する極めて有害な排出物質であるため, その生成量を低減させる方法の確立が急務の課題となっている. しかしながら, PAHs の生成メカニズムについては未だ不明な点が多く, これらを明らかにするために燃焼場の PAHs を正確に計測する技術が要求されている. また, 燃焼場におけるすすの生成メカニズムを調べる上でも, PAHs の分布を求めるこ

とは極めて重要である.

燃焼場の PAHs を計測する方法の一つとして, ガスサンプリングプローブにより燃焼ガスを採集し, ガス分析等を行う方法がある. しかしながら, この方法はプローブを燃焼場に挿入して計測を行うため測定場に外乱を与えるほか, サンプリング経路内で反応が進行して成分組成が変化する可能性が指摘されている. また, ガスサンプリングは点計測であるから, 燃焼場全体の PAHs の分布を求めることは容易でない.

一方, PAHs の非接触計測法として, レーザ誘起蛍光 (Laser-Induced Fluorescence, 以降 LIF と略記する) 法の利用が検討されている. LIF 法は, レーザ光の吸収によって電子的励起状態に遷移した分子が発する蛍光を検出する方法で, この方法を用いた燃焼場の PAHs 計測について, これまでにいくつかの報告がみられる. 例えば, Cignoli ら⁽³⁾⁽⁴⁾は分光計測により炭化水素燃料による拡散火炎中の OH と PAHs の同時計測を試みており, この中で, PAHs-LIF とすすのレーザ誘起赤熱

* 原稿受付 2003年6月16日.

^{*1} 群馬大学大学院工学研究科 (☎ 376-8515 桐生市天神町 1-5-1).

^{*2} 正員, 木更津工業高等専門学校 (☎ 292-0041 木更津市清見台東 2-11-1).

^{*3} 正員, 群馬大学工学部.

E-mail: arai@me.gunma-u.ac.jp

発光 (Laser-Induced Incandescence, 以降 LII と略記する) が同じ波長域に現れることを報告している。また, Vander Wal ら⁽⁵⁾は, レーザ光の照射に伴う発光の解析に時間分解計測を取り入れ, PAHs-LIF と LII の時間的な発光特性の違いについて議論している。さらに最近, 相澤ら⁽⁶⁾は二波長のレーザ光を用いたディーゼル噴霧火炎中のすすの前駆物質およびすす粒子の分離計測法を開発している。

しかしながら, 従来のほとんどの計測法は分光計測による一次元濃度分布計測, あるいは LIF と LII の重畳した二次元濃度分布計測を行うもので, LIF と LII を分離して PAHs-LIF のみの二次元濃度分布を求めた研究例は見当たらない。

そこで本研究では, レーザ光の照射に伴う PAHs-LIF と LII の時間的な発光特性の違いを利用して詳細な時間分解計測を行うことにより, プロパン拡散火炎における PAHs-LIF と LII の分離計測を行う方法を検討する。

2. 実験装置および方法

2.1 測定対象火炎 本研究で対象とした火炎は, 定常なプロパン層流拡散火炎である。火炎の概略を図1に示す。燃料は内径 6mm の円管から鉛直上方に噴出させ, 長さ $L_f=30\text{mm}$ の火炎 (燃料流量 0.05 l/min) を形成した。また, 火炎を安定化させるために火炎周囲に常温 ($T_a=300\text{K}$) の空気を流した。

2.2 計測装置 計測装置の概略を図2に示す。本研究で用いた計測装置の主要部は, 波長可変型エキシマレーザ (Lambda Physik 社, LPX-150T), ICCD カメラ (La-Vision 社, PicoStar), および解析用コンピュータから成る。

励起光源には, 248nm のレーザ光が得られる KrF エキシマレーザを使用した。このレーザ光の波長には OH の $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(3,0)$ バンドと NO の $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,2)$ バンドが存在する。波長可変型エキシマレーザは, 247.6nm から 249.4nm の波長範囲を 0.00012nm ごとに変えることができ, 本研究では PAHs の蛍光を観察することが目的であるので, レーザ光の波長 λ_{ex} を OH と NO の励起しない 248.469nm に設定した。レーザ光はアパーチャーとシリンドリカルレンズにより, 厚さ 0.5mm, 高さ 30mm のシート状にして火炎中心軸 (z 軸) を通るように照射した。ここで, レーザシート光の強度分布に関しては, 空気からのレーリー散乱光でノズル軸方向のむらがないことを確認した。また, 1回の発光あたりのエネルギーは約 200mJ である。

蛍光の時間分解計測を行うためには, レーザパルスとカメラゲートの同期性, およびゲート時間の制御が極めて重要である。本研究では, レーザパルスとカメラゲートを同期させるために, エキシマレーザの出口に設置したパイプナ放電管によりレーリー散乱光を検出し, このパルスの立ち上がり信号をカメラのトリガ信号とした。パイプナ放電管からのトリガ信号によってカメラのゲートが作動するまでに, 約 40ns の時間を要するために, レーザ光を複数のミラーで反射させて光路長を長く取り (約 12m), 測定場に到達する時間を遅らせた。また, 本研究で使用した ICCD カメラは, トリガディレイを ps オーダーで制御することができるため, ゲート時間を短くすることで任意の時間の蛍光のみを撮影することができる。ここでは蛍光強度を考慮して, ゲート時間を 1ns に設定した。レーザパルス, PAHs-LIF, LII およびカメラゲートのタイミングチャートを図3に示す。従来の研究によれば LII の立ち上がりは LIF よりも若干遅く, また, LII の緩和時間は LIF よりもかなり長いと報告されている⁽⁵⁾。

Fig. 1 Test flame

Fig. 2 Experimental apparatus

Fig. 3 Timing chart of laser pulse, LII signal, PAHs-LIF signal and camera gate

Fig. 4 Absorption wavelength region of PAHs

したがってカメラのディレイを短くし、立ち上がりが早期の信号を検出した場合には PAHs-LIF が相対的に強く観察され、ディレイを長くして PAHs の緩和が終了した後の信号を検出した場合は LII を観察することができる。上述のような特性を考慮して時間分解計測を行うことにより、PAHs-LIF 及び LII の分布を分離計測できる可能性が考えられる。

PAHs-LIF と LII の発光像の撮影には、各ディレイを 0~20ns まで 1ns ごとに変えて発光像を求めた。また、レーザ光強度のパルスごとのばらつきを考慮して、各ディレイで 50 パルス分の平均像を求めた。なお、データ処理を行うにあたり、カメラにレーザ光以外の何らかの発光が検知され始めた時点から 1ns 前のディレイ

を 0ns と定めた。

2.3 PAHs の吸収波長 上述したように、本研究では KrF エキシマレーザによる 248.469nm の光を使用した。このレーザ光によって火炎中に存在するどのような PAHs が励起されるか明らかにする必要がある。参考文献^{(8)~(10)}をもとに、火炎中に存在する主な PAHs の吸収波長を調べた結果を図 4 に示す。

多くのデータでは、紫外光の吸収しづらいシクロヘキサンの溶媒中に PAHs を溶かした液相における吸収スペクトルを求めている。図中の黒丸は、吸収スペクトルが最大値となる波長を示しており、実線は吸収が確認されている波長域を示している。また、白丸は、ピレンとナフタレン蒸気⁽⁹⁾について得られた吸収スペクトルが最大値となる波長を示している。この図に示されているように、今回用いたレーザ光の波長は各 PAHs の吸収波長域内にあり、火炎中の多くの PAHs がこのレーザ光で励起すると考えられる。

3. 実験結果および考察

3.1 PAHs-LIF と LII の分光スペクトル 拡散火炎に紫外や可視のレーザ光を照射すると PAHs-LIF や LII が発生する^{(3)~(7)}。ここでは、レーザ光の照射に伴う発光の分光スペクトルを計測し、PAHs-LIF と LII の発光特性を調べる。分光スペクトルは集光距離 $f=1000\text{mm}$ のレンズで集光したレーザ光を火炎に照射し、分光器 (Chromex 社, 250IS) でスペクトルに分解した光を ICCD カメラ (La-Vision 社, Flame Star II) で撮影して求めた。ただし、カメラの前にレーザ光の散乱光やすのミエ散乱光をカットするために、ノッチフィルタ $248\text{nm} \pm 8\text{nm}$ を設置した。分光器は Czerny-Turner 型の回折格子分光器で、100 grooves/mm (ブレース波長 450nm) の回折格子を有する。

図 5 は、ノズルからの高さ $z=15\text{mm}$ および 25mm の位置にレーザ光を照射して得られた火炎軸上の分光スペクトルを示している。また比較のために、アセチレン拡散火炎の下流に放出されるすのミエに直接レーザ光を照射して求めた LII のスペクトルもあわせて示す。 $z=15\text{mm}$ の測定点は、火炎軸上に輝炎が存在しない未燃領域であるため、主に燃料もしくは PAHs が存在すると考えられる。一方、 $z=25\text{mm}$ は輝炎発光が最も強い位置であり、火炎中にすのミエが豊富に存在しているものと考えられる。

まず、 $z=15\text{mm}$ のスペクトルを見るとその形状は 450nm 付近に最大値をもつ連続スペクトルであることがわかる。これが PAHs-LIF のスペクトルと考えられる。このスペクトルが PAHs-LIF であることを直接

Fig. 5 Emission spectra of PAHs-LIF and LII

Fig. 6 Time-resolved images of PAHs-LIF and LII

Fig. 7 Soot precursor region of propane diffusion flame

証明することは難しいが、未燃のプロパンガスからは蛍光が見られなかったこと、その位置に存在する可能性があるいくつかの化学種 (例えば火炎面から拡散

してくる NO, H₂O など) の吸収帯が存在するものの、その濃度や遷移強度は低いことから、このスペクトルが PAHs によるものであると考えられる。また、ラマン散乱光も発生しているものと考えられるが、その強度は極めて微弱であり、さらにラマンスペクトルは連続スペクトルとはならないことから、得られたスペクトルは PAHs-LIF を示すと考えることが妥当である。

一方、 $z=25\text{mm}$ の位置で計測されたスペクトルは LII を示すものと考えられ、その形状はアセチレン火炎のすすから直接求めた LII のスペクトル (このスペクトル中の 250nm 付近のピークはミー散乱光で 500nm 付近のピークは回折格子によるミー散乱光の二次回折光である) と非常に近いことが確認できる。このため、 $z=25\text{mm}$ で得られたスペクトルはすすによる LII であると判断した。

$z=15\text{mm}$ と 25mm のスペクトルを比較すると、PAHs-LIF と LII はともにほぼ同じ波長域に発生することが確認できる。このことは、干渉フィルターなどを用いて両者を波長的に分離計測することが困難であることを示している。そこで以下では、波長的に分離することが難しい LIF と LII を時間分解計測によって分離する方法を検討する。

3.2 LIF と LII の経時変化 実際の火炎にレーザシート光を照射して、その後には生じる発光の時間分解計測を行った。得られた各ディレイにおける発光像と火炎軸上の発光強度分布を図 6 に示す。ただし、発光強度分布は最大値を 1 とする相対値で示した。また、同図中に同じスケールでの火炎の直接写真も示す。ここで、これらの発光像では火炎輝炎部の中心で画像濃度が暗く表現されているが、これはカラー画像をグレースケール化したことにより生じたもので、実際にはそれぞれの図の強度分布で示したように、火炎輝炎部の中心は強い強度分布となっている。また、入射レーザ光のすす、PAHs による吸収の影響に関しては発光像を見ると比較的対称性が高いのでここでは補正を行っていない。

ディレイ t が 1ns では、火炎面付近の未燃領域と思われる部分に相対的に強い発光が現れている。発光強度自体の絶対値が小さいためになめらかな分布ではないが、そのピーク位置は $z=13\text{mm}$ 付近であることがわかる。つづいて $t=4\text{ns}$ では全体的に発光強度が大きくなり、特に輝炎部の強度が大きく上昇している。 $t=6\text{ns}$ では輝炎部の発光強度が火炎内部の強度を上まわった。その後は、未燃部の強度に大きな変化は見られないものの輝炎部の強度は上昇を続けた。

図 6 における $t=6\text{ns}$ の発光像を拡大した図を図 7 に

Fig. 8 Temporal change of LII and PAHs-LIF signal intensity

示す。図7より発光像の構造は、輝炎部に強い発光部と、その下部にも発光部が見られる二重構造となっていることがわかる。これは前述の考察から、輝炎部の発光がLIIを、未燃部の発光がPAHs-LIFであると考えられる。図6に示す火炎軸上の強度分布では、LIIとPAHs-LIFの間に発光強度の弱い部分があり、これはVander Wal⁽⁵⁾らが得た発光強度の分布と類似している。彼らは、発光強度が弱くなる領域がPAHsとは異なるすすの前駆物質の存在する領域であると述べている。LIIの発光強度が一番強い位置である $z=24\text{mm}$ とLIFが見られる $z=13\text{mm}$ 付近の発光強度の経時変化を図8に示す。図中の白丸はすすのLIIを、黒丸はPAHs-LIFを示している。図3で模式的に示したように、PAHs-LIFがLIIよりも先にピークに達することが確認できる。

3.3 PAHs-LIFとLIIの分離 図8からわかるように、PAHs-LIFとLIIの各強度の経時変化はそれぞれ異なるが、いずれのディレイにおいても両者の発光が存在するので、時間分解計測のみでは、両者を分離することはできない。しかしながら図8に見られるように、LIIの発光はPAHs-LIFに比べて極めて急速に強度が増加する。これに対して、 $t=11\text{ns}$ 以降のLIFの発光強度の変化は緩やかである。したがって、 $t=11\text{ns}$ 以降の極めて短い時間差で得られた二つの発光像のLIFの強度はほぼ同程度とみなすことができ、この発光像の差し引きを行うことによって、PAHs-LIFとLIIの重畳した像からLIFを消去することが可能と考えられる。図9は、 $t=15\text{ns}$ の発光像(a)から $t=14\text{ns}$ の発光像(b)を差し引くことにより、LIIの発光像(c)のみが得られる様子を示す。

Fig. 9 Procedure of acquisition for PAHs-LIF and LII distribution

このような方法以外にも図3に示したように、LIIの緩和時間はLIFよりも長いので、LIFの緩和終了後の発光像を得ればLIIのみの観察が可能となる。しかしながら、本研究では計測装置の都合によりディレイの設定範囲が 18ns に限られていたため、ここでは上述の処理によりLIIの発光像を求めた。

次にLIFとLIIの重畳した像から、LIFのみの像を求める手順を以下に述べる。できるだけ質の高いLIFの発光像を得るためには、その発光強度がLIIに比べて相対的に強い方がよい。そこでここでは、比較的ディレイが短い場合の発光像を利用することにした。ただし、 $t=5\text{ns}$ 以前は発光強度の絶対値が小さいので、ここでは $t=6\text{ns}$ の発光像(d)を用いることにした。(d)の発光像におけるLIIの発光強度が(c)のLIIの発光強度と同じになるように(d)の画像濃度を調整((d) $\times 6.1$)した。その処理を行った像(e)からLIIのみの像(c)を差し引くことで、PAHs-LIFのみの像(f)を得ることができる。

ここで、発光像(f)には輝炎部付近に斑点状の発光部が残っているが、これは像(e)と(c)の差し引き処理における誤差と考えられ重要な問題ではない。

3.4 プロパン拡散火炎におけるPAHsとすすの分布 得られたPAHs-LIFとLIIの発光像を図10に示す。図中(a)は分離処理を行う前の発光像から得られた強度分布を示している。図中(b)は分離後のそれぞれの発光強度である。図中の(b)の強度分布を見ると、LIFとLIIの発光が重なっている部分があることがわかる。すすの生成機構に関しては未だ十分な解明がなされていないが、有力な説としてはPAHsが縮重合

Fig. 10 Axial distribution of PAHs-LIF and LII

Fig. 11 Horizontal distributions of LIF and LII

をしてすすが生成されると考えられている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。今回得られた結果は、この説を支持するものと考えられ、PAHsの濃度が徐々に減少するとともにすすの濃度が増加している。

図11は、火炎の半径方向のPAHs-LIFとLIIの強度分布を示したものである。図中(a)は、発光の最も強い $z=24\text{mm}$ 付近のLII強度分布で、(b)は図11に示すようにPAHs-LIFとすすのLIIが火炎軸上でともに発光している $z=17\text{mm}$ 付近の分布である。また、(c)は火炎の中心部にPAHsのみが存在し、その両側にLIIが観察される位置 $z=13\text{mm}$ 付近の分布である。図10と同様に(b)や(c)では、PAHsとすすが共に存在する領域が見られる。これらの結果は、PAHsが消滅した後にはすすが発生するのではなく、両者が共存しながら徐々にPAHsからすすが形成される様子を示唆している。

以上のような時間分解計測によってPAHs-LIFとLIIを分離計測することに成功した。しかしながら、LIF

を構成するPAHsの具体的な化学種については現段階では確認しておらず、今後の研究課題である。

4. あとがき

時間分解計測により、プロパン拡散火炎中に形成されるPAHsの非接触計測を行った。以下に得られた主な結論を示す。

1. PAHs-LIFの方がLIIよりも発光の立ち上がり早いことを確認した。
2. PAHs-LIFの強度があまり変化せず、すすのLII強度が大きく変化する条件の二つの時間分解像を差し引くことでLIIのみの発光像を得ることができた。
3. LIIの強度が比較的弱い初期の時間分解像からLII像を差し引くことで、PAHsのみのLIF像を得ることができた。
4. PAHsとすすが共に共存する領域が、輝炎部の内側にあることが確認できた。

本研究を行うにあたり、ICCDカメラ(La-Vision社、PicoStar)を丸文株式会社よりお借りした。また、群馬大学工学部特別設備である瞬間画像解析装置を利用させていただいた。あわせてここに心より謝意を表す。

文 献

- (1) J. P. Longwell, *The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combustion*, Nineteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1339-1350, (1982)
- (2) J. B. Howard, J. P. Longwell, J. A. Marr, C. J. Pope, W. F. Busby, JR., A. L. Lafleur, K. Taghizadeh, *Effects of PAH isomerizations on mutagenicity of combustion products*, Combust. Flame, **101**, 262-270 (1995)
- (3) F. Cignoli, S. Benecchi and G. Zizak, *Simultaneous one-dimensional visualization of OH, polycyclic aromatic hydrocarbons, and soot in a laminar diffusion flame*, Opt. Lett, **17**, (1992), 229-231
- (4) F. Cignoli, S. Benecchi and G. Zizak, *Time-delayed detection of laser-induced incandescence for the two-dimensional visualization of soot in flames* Appl. Opt., **33**, (1994), 5778-5782
- (5) R. L. Vander Wal, K. A. Jensen and Mun Y. Choi, *Simultaneous laser-induced emission of soot polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame*, Combust. Flame, **109**, (1997), 399-414
- (6) 相澤 哲哉, 小酒 英範, 松井 幸雄, レーザ誘起蛍光・赤熱法による非定常噴霧火炎内のすす生成過程の2次元可視化, 日本機械学会論文集, **69** 巻, 680 号, B(2003), 981-987
- (7) 林田 和宏, 天谷 賢児, 新井 雅隆, KrFエキシマレーザを用いたレーザ誘起蛍光法によるプロパン拡散火炎内のOH計測 日本機械学会論文集 **65** 巻, 633 号, B(1999), 1793-1799

- (8) Isadore B. Beriman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, Academic Press New York and London, (1971)
  - (9) J. Ferguson, L. W. Reeves, and W. G. Schneider, *Vapor absorption spectra and oscillator strength of naphthalene, anthracene, and pyrene*, Can. J. Chem., **35**, (1957), 1117–1123
  - (10) 出口 祥啓, レーザ分光法を用いたすす生成に関する研究, 博士論文, 豊橋技術大学 (1990)
  - (11) M. Frenklach, J. Warnatz, *Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame*, Combust. Sci. and Tech., **51**, (1987), 265–283
  - (12) A. V. Krestinin, *Detailed modeling of soot formation in Hydrocarbon Pyrolysis*, Combust. Flame, **121**, (2000), 513–524
-