

## Summary

Near-infrared (NIR) laser-absorption diagnostics in combination with diode lasers as light sources and fiber-optic beam delivery have been used extensively for *in situ* measurements of concentration and temperature of gas-phase combustion products (e.g., H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO) due to the intrinsic advantages of this fast, sensitive, quantitative, and non-intrusive optical sensing technique. These measurements help designers, operators, and researchers of combustion devices to study combustion chemistry and thus reduce pollution and increase efficiency. This work focuses on liquid-phase absorption spectroscopy for analysis of liquid water films. In previous work, a multi-wavelength NIR diode laser absorption sensor had been developed in our laboratory to monitor liquid water thin films with ~1.4 μm radiation. This thesis presents new applications of this sensor concept for real-time monitoring of the thickness, solute concentration, and temperature of thin films of aqueous solutions of NaCl and urea. The sensor monitors the transmittance of four near-infrared diode lasers through the aqueous liquid film deposited on a quartz plate. The variation of the absorption spectrum of the solution with temperature and solute concentration was used to select wavelengths for determining film thickness, solute concentration, and liquid temperature from ratios of the transmission measurements, where at least one of the two desired parameter (temperature or concentration) is known. The spectral database was measured by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry in the 5500–8000 cm<sup>-1</sup> range for the respective solutions at various concentrations and temperatures. A prototype sensor was constructed, and the sensor concept was validated with measurements using a temperature-controlled calibration cell with known plate separations. Temporal variations of film thickness and solute concentration were captured during the constant-temperature evaporation of liquid films deposited on optically polished temperature-stabilized quartz flats.

The development of a four-wavelength NIR laser-based absorption diagnostic for simultaneous measurement of thickness, temperature and urea concentration coupled with Bayesian methodology is described. The Bayesian analysis is based on a spectral database generated with a FTIR spectrometer in the 5500–8000 cm<sup>-1</sup> range with variable temperature and urea concentration. The concept was first validated with measurements using the calibration cell. Probability densities in the measured parameters were quantified using a Markov-chain Monte-Carlo (MCMC) algorithm, which were used to derive credibility intervals. As a practical demonstration, the temporal variation of film thickness, urea concentration, and liquid temperature were recorded during evaporation of a liquid film deposited on a transparent heated quartz plate.

Finally, a dual-wavelength diode laser-based absorption sensor for stand-off point measurements of water film thickness on an opaque surface is presented. The sensor consists of

a diode laser source, a foil as backscattering target, and off-axis paraboloids for collecting the fraction of the laser radiation transmitted through the liquid layer via retro-reflection. The water film thickness at a given temperature was determined from measured transmittance ratios at the two laser wavelengths. The sensor concept was first validated with measurement using the temperature-controlled calibration cell providing liquid layers of variable and known thickness between 100 and 1000  $\mu\text{m}$ . Subsequently, the sensor was demonstrated successfully during recording the time varying thickness of evaporating water films at fixed temperatures. The film thickness was recorded as a function of time at three temperatures down to 50  $\mu\text{m}$ .

## Zusammenfassung

Nahinfrarot (NIR) Laser-Absorptionsdiagnostik in Kombination mit Diodenlasern als Lichtquellen und faseroptischer Strahlübertragung sind in großem Umfang in der Gasphase als schnelle, empfindliche, quantitative und berührungslose optische Messtechnik für die In-situ-Messung von Konzentrationen (z.B. H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und NO) und der Temperatur eingesetzt worden. Diese Messungen können Entwicklern, Betreibern und Forschern von Verbrennungsvorrichtungen helfen, Verbrennungsprozesse zu verstehen und dadurch Abgase zu verringern und die Effizienz zu erhöhen. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Absorptionsspektroskopie in der flüssigen Phase für die Analytik von wässrigen Filmen. In einer früheren Arbeit wurde ein auf Diodenlasern basierender Absorptionssensor mit einer Kombination von mehreren Wellenlängen (~1.4 µm) in unserem Labor entwickelt, um Schichtdicken von wässrigen Flüssigkeitsfilmen zu bestimmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden neue Anwendungen des Sensorkonzepts vorgestellt, wobei lokale Eigenschaften wässriger Filme, nämlich Filmdicke, Temperatur und die Konzentration von gelösten Substanzen (Salze, Harnstoff) detektiert werden. Dieser Sensor bestimmt die optischen Transmissionen durch wässrige Filme auf einer transparenten Quarzglasplatte. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren wässriger Lösungen wurde genutzt, um für eine Auswahl von Laserwellenlängen die Schichtdicke, Konzentration gelöster Stoffe und die Temperatur aus der Variation zu bestimmen, wobei mindestens einer von zwei erwünschten Parametern (Temperatur oder Konzentration) bekannt sein musste. Diese Spektrendatenbank wurde durch Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) im Spektralbereich zwischen 5500 und 8000 cm<sup>-1</sup> für entsprechende Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen erstellt. Ein Prototyp-Sensor wurde durch Messungen mit einer Kalibrierküvette bei bekannter Temperatur und bekannter Schichtdicke validiert. Anschließend wurden die zeitlichen Variationen von Schichtdicke und Konzentration während der Verdunstung eines freien Wasserfilms bei konstanter Temperatur auf einer transparenten Quarzglasplatte gemessen.

Um mehr als zwei Parameter (Filmschichtdicke, Temperatur und Harnstoffkonzentration) simultan messen zu können, wird anschließend eine Weiterentwicklung der Diagnostik zusammen mit der Bayes'schen Methode beschrieben. Die Bayes'sche Analyse basiert auf einer Spektrendatenbank, die mit einem FTIR-Spektrometer im NIR-Bereich (5500–8000 cm<sup>-1</sup>) mit unterschiedlichen Temperaturen und Harnstoffkonzentrationen erstellt wurde. Dieses Konzept wurde zuerst an bekannten Schichtdicken in einer Kalibrierküvette validiert. Die Wahrscheinlichkeitsdichten der Messgrößen wurden durch einen Markov-Chain-Monte-Carlo-Algorithmus (MCMC-Algorithmus) ermittelt, aus dem sich die glaubhaften Intervalle bestimmen lassen. Für eine praktische Demonstration wurden die zeitlichen Variationen von Filmdicke, Harnstoffkonzentration und Flüssigkeitstemperatur wäh-

rend eines Verdampfungsvorgangs auf einer transparenten und beheizten Oberfläche bestimmt.

Schließlich wird ein auf zwei Diodenlasern verschiedener Wellenlänge basierender Absorptionssensor für die Messung von Filmparametern von auf nicht-transparenten Oberflächen deponierten Filmen vorgestellt. Der Sensor besteht aus einer Diodenlaser-Quelle, einer Folie als Rückstreutarget und Off-Axis-Parabolspiegeln zum Sammeln der durch den Wasserfilm transmittierten und an der Folie retroreflektierten Laserstrahlung. Die Wasserfilmdicke bei einer gegebenen Temperatur wurde aus der Variation der gemessenen Transmissionen bei den beiden Laserwellenlängen bestimmt. Das Sensorkonzept wurde zuerst in einer Kalibrierküvette mit Temperaturregelung und bekannter Filmdicke von 100 bis 1000  $\mu\text{m}$  validiert. Dann wurde der Sensor für die Aufnahme zeitlicher Änderungen der Schichtdicke eines verdampfenden Wasserfilms bei einer festgelegten Temperatur erfolgreich demonstriert. Die Schichtdicke wurde als Funktion der Zeit bei drei Temperaturen bis zu 50  $\mu\text{m}$  aufgezeichnet.