

# 水中レーザーリモートセンシングに向けた

## 水溶存メタンガスのラマン分光測定

染川 智弘<sup>1</sup>, 藤田 雅之<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> (公財) レーザー技術総合研究所 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-6)

<sup>2</sup> 大阪大学レーザーエネルギー学研究中心 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-6)

### Raman Spectroscopic Measurements of CH<sub>4</sub> Dissolved in Water for Laser Remote Sensing in Water

Toshihiro SOMEKAWA<sup>1</sup>, Masayuki FUJITA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Laser Technology, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

<sup>2</sup>Institute of Laser Engineering, Osaka Univ., 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

We examined the applicability of Raman spectroscopy as a laser remote sensing tool for monitoring CH<sub>4</sub> in water. Considering the spectral transmittance of water, UV Q-switched Nd:YAG laser at 355 nm was used for the detection of the CH<sub>4</sub> Raman signals. The Raman signals at 2892 cm<sup>-1</sup> from CH<sub>4</sub> dissolved in water were detected at a tail of water Raman signal.

**Key Words:** Raman lidar, CH<sub>4</sub>

#### 1. はじめに

日本は四方を海で囲まれており、領海、排他的経済水域 (EEZ) は国土面積に比べて約 12 倍程度広い。その領海、EEZ の海底には海底熱水鉱床等の豊富な鉱物資源、メタンハイドレート等のエネルギー資源が存在しており、将来の海底資源開発に向けた研究開発が進められている。また、温室効果ガスである CO<sub>2</sub> の早期大規模削減が期待される CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 等の環境利用も計画されている。こうした海底利用では資源の探査手法だけでなく、メタンハイドレート掘削・CCS では開発による海洋生態系や海中環境への影響評価が必要とされている。現状の採取・採水測定では頻度とエリアに限度があり、海中での効率的なモニタリング手法の開発が必要である。そこで、広大な海底を効率よくモニタリングするために、水中のガスからのラマン信号を利用して位置情報を得る水中ガスラマンライダーの研究開発を行っている<sup>1)</sup>。

これまでは CO<sub>2</sub> ガスを用いてラマンライダーの基礎研究を実施してきたが、CO<sub>2</sub> ガスでは実際に海中でのモニタリング試験を行うための最適な観測サイトが日本にはない。一方、八重山諸島にある竹富島には水深が 20 m と比較的浅い箇所からメタンガスを 70% 程度含む火山性ガスの湧出がある。本手法による水中ガス漏えいモニタリングのナチュラルアナログ研究を竹富島海底温泉にて実施するために、水中メタンガスラマンラ

イダーの開発を開始した。本報告では水溶存メタンガスのラマン分光測定の結果を紹介する。

#### 2. 水溶存 CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub> のラマンスペクトル

Fig. 1 にラマン分光実験の配置図を示す。これまでの CO<sub>2</sub> ガスの計測では水の透過率が比較的高い 532 nm のレーザーを用いていたが、メタンガスのラマン信号は約 629 nm に観測されることになり、ラマン散乱光の水による減衰が大きくなる。そこで、メタンガス計測では 355 nm のレーザーを利用した。高压チャンバーには蒸留水を 180 ml 程度入れ、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> ガスを 1 MPa 以下で溶存させてラマンスペクトルを取得した。測定は電子冷却 CCD カメラを利用し、露光時間 80 ms、3000 回積算のスペクトルを評価した。分光システムの波長分解能は 0.19 nm である。

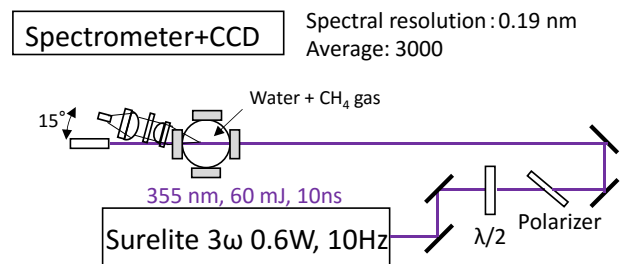


Fig.1 Schematic diagram of experimental setup.

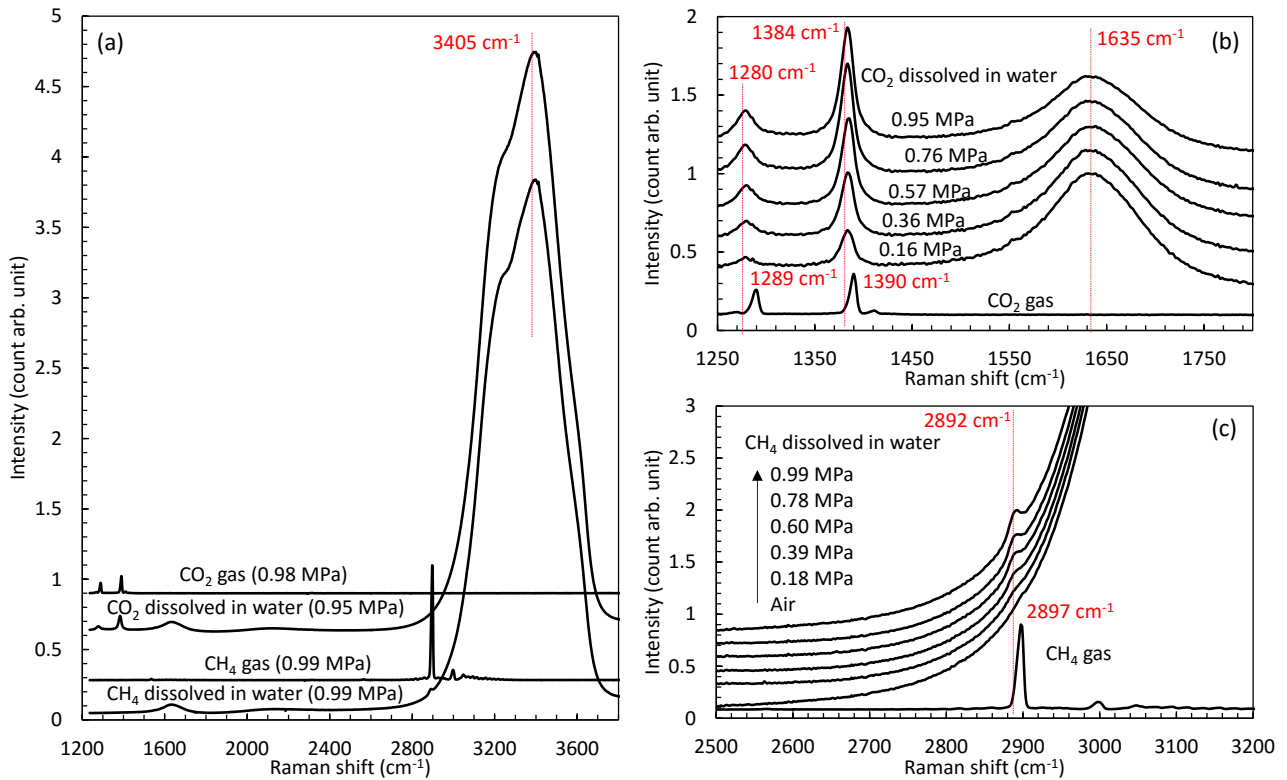


Fig.2 Raman spectra of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> dissolved in water.

Fig. 2 に水溶存 CO<sub>2</sub>, メタンガスのラマンスペクトルを示す。Fig. 2(a)は 1 MPa 程度の圧力での CO<sub>2</sub> ガス, 水溶存 CO<sub>2</sub> ガス, メタンガス, 水溶存メタンガスのラマンスペクトルである。3405 cm<sup>-1</sup>に見られる大きな信号が水の伸縮モードの信号であり, 1635 cm<sup>-1</sup>に見られる信号が水の変角モードのラマン信号である, 1289, 1390 cm<sup>-1</sup>に見られる信号が CO<sub>2</sub> ガスのラマンスペクトルであり, 水に溶存させると, それぞれ 1280, 1384 cm<sup>-1</sup>にシフトしている (Fig. 2(b)が拡大図)。また, 2897 cm<sup>-1</sup>に見られる信号がメタンガスのラマンスペクトルであり, 水に溶存させることで 2892 cm<sup>-1</sup>にシフトしている (Fig. 2(c)が拡大図)。メタンガスのラマン信号は信号強度の大きな水の伸縮モードの裾部分に観測されるために, 信号の分離が難しいことがわかる。水溶存メタンのラマン信号は非常に微弱であり, 測定は難しい可能性があるが, 気泡として湧出する竹富島の海底温泉のように, ラマン信号強度が大きなメタンガス気泡と共存する観測系では観測が可能ではないかと考えられる。

### 3. まとめ

海底開発における海中の環境影響評価を効率的に実施するために, 水中にあるガスのラマンライダーによる海中モニタリング手法の開発を行っている。水への溶解度が小さいメタンガスでは水溶存メタンのラマン信号 (2892 cm<sup>-1</sup>) が非常に微弱であるが, 気泡として湧出する竹富島の海底温泉のように, ラマン信号強度が大きなメタンガス気泡と共存する観測系では観測が可能ではないかと考えている。

### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 25871083, 15H05336 の助成を受けたものである。

### 参考文献

- 1) T. Somekawa, A. Tani, and M. Fujita: Appl. Phys. Express 4 (2011) 112401.