

# 水中レーザーリモートセンシングに向けた CO<sub>2</sub> 気泡のラマン分光測定 Raman Spectroscopy Measurements of CO<sub>2</sub> bubbles for Laser Remote Sensing in Water

染川智弘<sup>1</sup>、竹内智紀<sup>2</sup>、藤田雅之<sup>1,3</sup>  
T. SOMEKAWA<sup>1</sup>, T. TAKEUCHI<sup>2</sup>, M. FUJITA<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>(公財)レーザー技術総合研究所、<sup>2</sup>阪大院理、<sup>3</sup>阪大レーザー研  
<sup>1</sup>Inst. for Laser Tech., <sup>2</sup>Earth & Space Science, Osaka Univ., <sup>3</sup>Inst. of Laser Eng., Osaka Univ.

## ABSTRACT

We examined the applicability of Raman spectroscopy as a laser remote sensing tool for monitoring the gas bubbles in water. A frequency doubled Q-switched Nd:YAG laser (532 nm) is irradiated to CO<sub>2</sub> gas bubbles generated by an air pump. The Raman signals at 1383 cm<sup>-1</sup> from CO<sub>2</sub> and 1645 cm<sup>-1</sup> from water were detected. It has been shown that the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Raman signal ratio is dependent on the CO<sub>2</sub> bubble rate.

## 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。海底熱水鉱床では硫化水素が噴出しており、メタンハイドレート掘削ではメタンガスを回収し、CCS では CO<sub>2</sub> ガスを貯蔵するため、これらの応用では水中でのガスの分布をモニタリングできればよい。そこで、水に溶存しているガスのラマン信号を指標としたラマンライダーによる効率的な水中モニタリング手法の開発を進めている<sup>[1]</sup>。これまでに、上記ガスの中で扱い易い CO<sub>2</sub> ガスを利用して原理実証を行ってきた。圧力によって濃度を定量的にコントロールした溶存 CO<sub>2</sub> 水におけるラマンスペクトルを取得し、圧力の影響等の評価した。また、水溶存 CO<sub>2</sub> ラマンライダーによる 20 m 遠方に置いた水・炭酸水の識別にも成功している。

水中でのガスのモニタリングを想定すると、ガスは溶存水、気泡の 2 種類の状態で存在することが考えられる。ラマン分光では濃度が既知であるラマン信号強度との比を取るために、溶存 CO<sub>2</sub> では水のラマン信号との比を利用してきたが、気泡中をレーザーが横切った際には水のラマン信号が減少することが予想される。本報告では、CO<sub>2</sub> 気泡のラマン分光による定量評価に与える影響について紹介する。

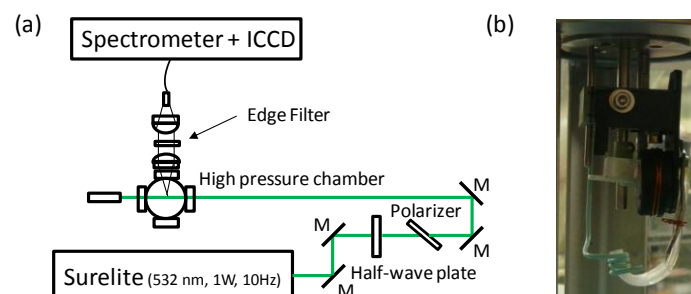


Fig.1 (a) Schematic diagram of Raman spectroscopy experimental setup and (b) an air pump in the high pressure chamber.

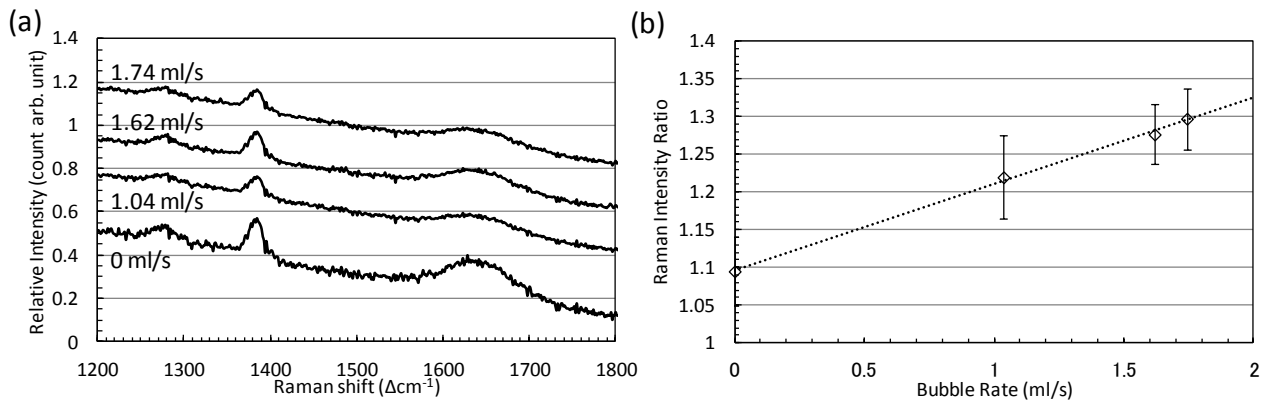


Fig.2 (a) Raman spectra of CO<sub>2</sub> bubble and CO<sub>2</sub> dissolved in water at different bubble rates and (b) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Raman bands peak ratio as a function of bubble rate.

## 2. 高圧 CO<sub>2</sub> 気泡によるラマン信号

Fig. 1(a)に高圧 CO<sub>2</sub> 気泡のラマン測定配置図を示す。波長 532 nm、パルス幅 10ns、繰り返し 10 Hz のナノ秒パルスレーザーを高圧チャンバーに入射させる。高圧チャンバー内には Fig. 1(b)に示すエアポンプを設置している。エアポンプで作成した 1.1 MPa の高圧 CO<sub>2</sub> 気泡は下方からほぼ垂直にレーザーを横切るように配置している。ラマン散乱信号は 90 度方向の窓から集め、エッジフィルターでレイリ光をカットし、バンドルファイバーで波長分解能 0.45 nm の分光器に導き、ラマンスペクトルを測定している。

Fig. 2(a)に気泡の流量によるラマンスペクトル (1000 回積算信号の 10 回平均) の変化を示す。気泡の流量はビデオで観察した気泡の大きさ、頻度から推定している。1645 cm<sup>-1</sup>に見られる信号が水の変角振動であり、1383 cm<sup>-1</sup>に見られる信号が CO<sub>2</sub> のラマン信号である。気泡がレーザーを横切る際には水からの信号が測定されないために、気泡流量が大きくなるにつれて水のラマン信号が減少していることがわかる。Fig. 2(b)にこれまでの水溶存 CO<sub>2</sub> の定量評価に用いてきた CO<sub>2</sub>(1383 cm<sup>-1</sup>)/H<sub>2</sub>O(1645 cm<sup>-1</sup>) ラマン信号強度比と気泡流量の関係を示す。気泡流量の増加によりラマン信号強度比が増加することがわかる。したがって、同じ気圧の溶存水・気泡が混在する環境では水のラマン信号を用いた濃度校正には気泡の流量等の別のパラメータの取得が必要であることがわかった。

## 3. まとめ

水中でのガス分子からのラマン信号を利用したモニタリング手法の開発を目指して、気泡からのラマン信号の測定を行った。ラマン分光では濃度が既知であるラマン信号強度との比を取るために、本手法では水のラマン信号との比を利用してきたが、気泡中をレーザーが横切った際には水のラマン信号が減少するために、溶存水・気泡が混在する環境では気泡の流量等の別のパラメータの取得が必要であることがわかった。今後は実際の応用に向けた海水の影響や、この応用に最適なライダーシステムを検討したい。

## 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 25871083 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.