

レーザーラマン分光を利用した水中油の遠隔計測技術の開発

染川 智弘^{1,2}, 伊澤 淳³, 藤田 雅之^{1,2}, 河仲 準二², 久世 宏明⁴

¹(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)

²大阪大学レーザー科学研究所 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-6)

³IHI (〒235-8501 神奈川県横浜市新中原町 1)

⁴千葉大学環境リモートセンシング研究センター (〒236-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Development of Remote Identification and Detection of Oil in Water Using Laser Raman Spectroscopy

Toshihiro SOMEKAWA^{1,2}, Jun IZAWA³, Junji KAWANAKA³, Masayuki FUJITA^{1,2}, Hiroaki KUZE⁴

¹Institute for Laser Technology, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

²Institute of Laser Engineering, Osaka Univ., 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

³IHI Corporation, 1, Shin-nakahara-cho, Isogo-ku, Yokohama, Kanagawa 235-8501

⁴CERES, Chiba Univ., 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

We demonstrate the remote identification and detection method of oils in water by laser Raman spectroscopy. A frequency-doubled, Q-switched Nd:YAG laser at 532 nm was used as a light source, and oils in water were identified in the optical cells placed 2 m away in a water tank by using the Raman signals at 2910 cm^{-1} from oils. The results show that the configuration of underwater remote Raman spectroscopy can be a useful alternative method for detecting oil leaks from subsea pipelines, providing more capability of target selectivity as compared with fluorescence detection.

Key Words: Raman spectroscopy, remote sensing, oil

1. はじめに

日本の領海・排他的経済水域は国土の面積の12倍程度も大きく、レアアースに代表される海底鉱物資源やメタンハイドレートの採掘、産業活動で排出されるCO₂を海底地層に圧入・貯留して大規模削減を目指すCCS(Carbon dioxide Capture and Storage)、石油などのエネルギー資源を輸送する海底パイプラインなどの有効な海底利用が期待されている。海底開発では資源探査手法の開発だけでなく、海底インフラのメンテナンスや事故の早期発見、海底開発に伴う海洋生態系・環境への影響評価が重要とされている。現状の採取・採水測定では評価の頻度や評価可能なエリアに限度があり、広範囲にわたる領域を短時間でモニタリングできる手法の開発が望まれる。筆者のグループでは、広範囲の海水領域を効率よくモニタリングすることを目指して、海水中に含まれるCO₂ガスの濃度などを遠隔からラマン散乱で測定するラマンライダー技術を開発中である¹⁾。開発したライダーシステムを船舶に搭載し、沼津や竹富島近海で海中メタンガスなどの観測を実施してきた。

本発表では、新たに海底パイプラインからの油流出事故の遠隔検出を目標として実施したレーザーラマン分光実験の結果を紹介する²⁾。水中に置いた石英セル内の油試料に対して、2910 cm^{-1}

のC-Hの対称伸縮モードのラマン散乱信号を利用して、油量の定量評価が可能であることがわかった。

2. 水中油のラマン分光実験

Fig. 1に長水槽による水中油の遠隔実験の様子、Fig. 2(a)に光学配置図を示す。長水槽は30 cm角の開口であり、長さは6 mである。入出射の窓には合成石英を利用しているため、紫外光の入射も

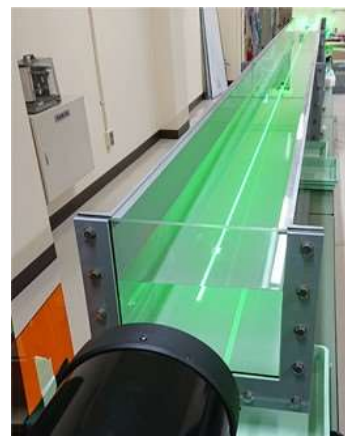


Fig.1 An underwater remote Raman spectroscopic measurement using the long water tank.

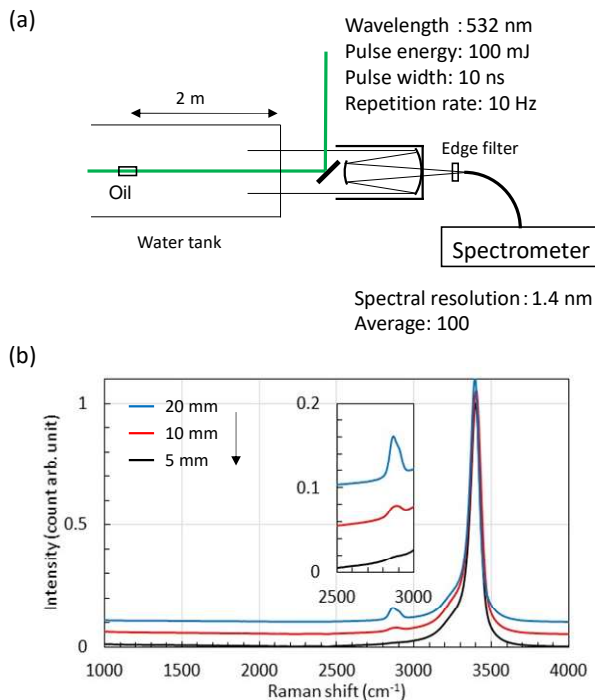


Fig.2 (a) Schematic diagram of the experimental setup and (b) Raman spectra of canola oil with thicknesses of 5, 10, and 20 mm located 2 m away in the long water tank.

可能である。長水槽は水道水で満たしている。使用したレーザー光は波長 532 nm, パルス幅 10 ns, 繰り返し 10 Hz, パルスエネルギー 100 mJ である。油試料は光路長が 5, 10, 20 mm の蛍光セルに入れ、水中伝搬距離が 2 m の位置に設置した。ラマン散乱光は口径 20 cm の望遠鏡で集め、波長 532 nm のエッジフィルターでレイリー光を除去した後、光ファイバーでミニ分光器 (BroLight, BIM-6703) まで導き、スペクトルを測定した。レーザーは蛍光セルに垂直に入試させ、観測視野中のレーザーと油の相互作用長を変化させることで、測定する油の量を変化させた。

Fig. 2(b)に長水槽による水中油の遠隔計測実験でのラマンスペクトルを示す。100 回積算信号の 5 回平均のスペクトル (露光時間: 4 ms) を取得した。測定した波長分解能は 1.4 nm である。スペクトルは、観測視野に含まれる水がほぼ均一であるために、3400 cm^{-1} に見られる水のラマン信号 (O-H の対称伸縮モード) で規格化し、見やすいように、信号強度にオフセットをかけて並べてある。油からは信号強度の大きな 2910 cm^{-1} の C-H の対称伸縮モードが水のラマン信号の裾に観測されている。挿入図に油の 2910 cm^{-1} 部分の拡大図を示しているが、光路長に応じて油のラマン信号が大きくなっていることがわかる。

Fig. 3 に油試料の光路長と 2910 cm^{-1} の油と 3400 cm^{-1} の水のラマン信号強度比との関係を示

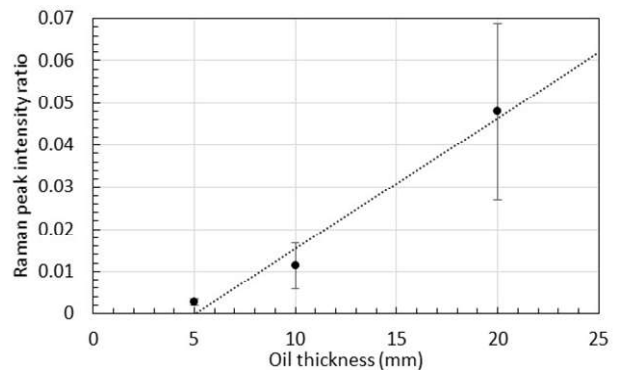


Fig.3 Raman peak intensity ratio of I_{2910}/I_{3400} , plotted as a function of oil thickness.

す。誤差は 5 回連続して測定した結果の標準偏差である。光路長 5, 10, 20 mm の 3 点の結果は、点線で示す直線近似でフィットすることが可能であるが、原点を通過していない。これは、2910 cm^{-1} の油のラマン信号は、信号強度の大きな水の裾に位置しており、水のラマン散乱信号強度のゆらぎ以下の信号は検出できないためだと考えられる。検出限界はこの近似直線の X 軸との交点とすると、油の長さにして約 5.0 mm である。

以上の結果より、水中にある油に対してもラマン法による遠隔測定は可能であり、海底パイプラインの油流出事故を遠隔から観測できる可能性を示した。

3. まとめ

レーザーを利用したリモートセンシング手法の新たな応用を目指し、海底パイプラインでの油漏えい事故を遠隔から評価する手法を開発している。水中にある油でも 2910 cm^{-1} の油由来のラマン信号を利用することで遠隔から識別可能であることを示した。今後は、ICCD カメラを利用した時間ゲート測定だけでなく、油のラマン信号波長でのライダー観測も実施したい。

謝 辞

本研究の一部は JSPS 科研費 25871083, 15H05336, 18H019290001 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) 1124.
- 2) 染川智弘, 伊澤淳, 藤田雅之, 河仲準二, 久世宏明: 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 15p-B409-20.