

水中レーザーリモートセンシングに向けた海水溶存 CO₂ のラマン分光測定 Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Dissolved in Seawater for Laser Remote Sensing in Water

染川智弘¹、藤田雅之^{1,2}
T. SOMEKAWA¹, M. FUJITA^{1,2}

¹(公財)レーザー技術総合研究所、²阪大レーザー研
¹Inst. for Laser Tech., ²Inst. of Laser Eng., Osaka Univ.

ABSTRACT

We examined the effect of seawater on CO₂ Raman spectra for laser remote sensing in water. A frequency doubled Q-switched Nd:YAG laser (532 nm) was irradiated to CO₂ gas dissolved in a standard seawater. In seawater, the Raman signals at 984 and 1060-1180 cm⁻¹ from SO₄²⁻ were detected, which shows no spectral interference caused by Raman signals derived from H₂O and CO₂.

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 CO₂ 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 CO₂ 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、水中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^[1]。

上記ガスの中で扱い易い CO₂ 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 CO₂ 水、CO₂ 気泡におけるラマンスペクトルを取得し、ラマン波長の圧力依存性、定量評価に与える影響を評価した。また、水溶存 CO₂ 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。これまでは蒸留水に溶存させた CO₂ ガスのラマン分光測定を実施することで本手法の適用可能性を検討してきたが、本報告では CO₂ ガスを標準海水に溶存させた場合のラマン測定結果を紹介する。

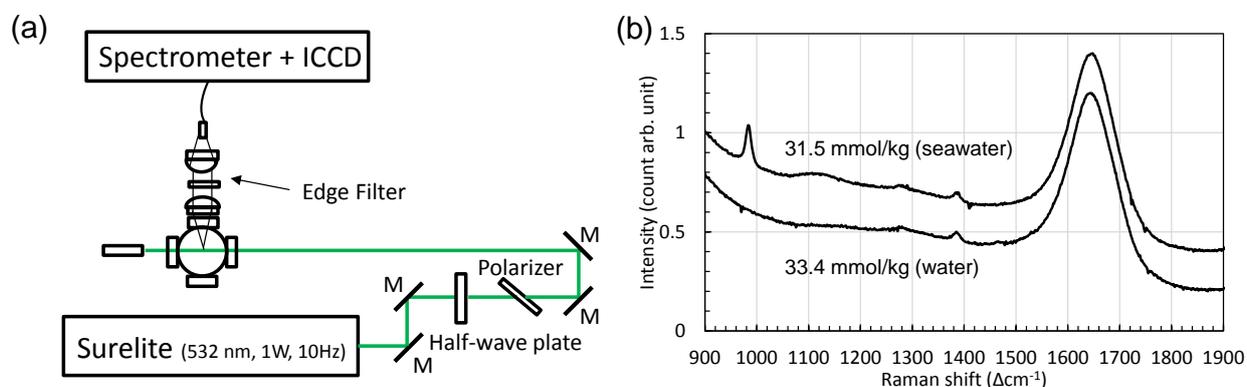


Fig.1 (a) Schematic diagram of Raman spectroscopy experimental setup and (b) Raman spectra of CO₂ dissolved in water and seawater.

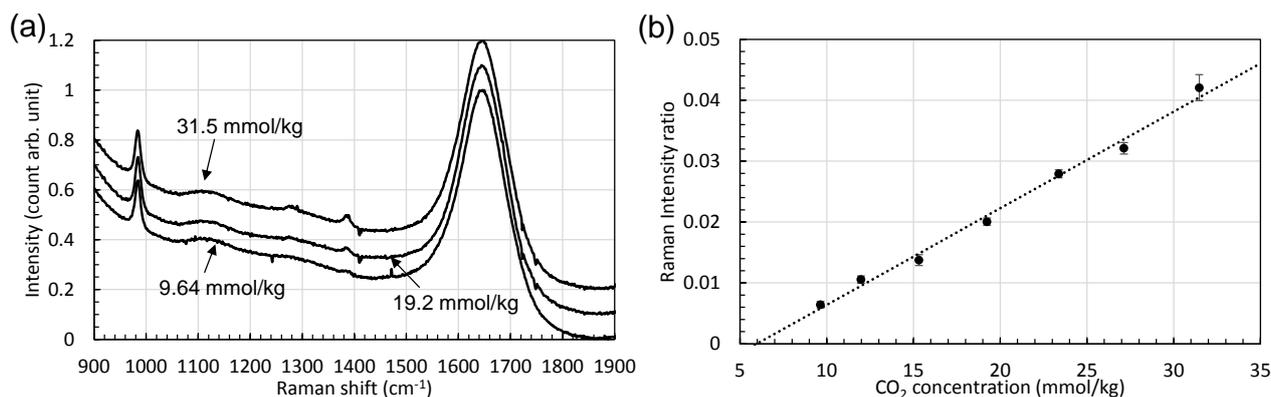


Fig.2 (a) Raman spectra of CO₂ dissolved in seawater at different CO₂ concentrations and (b) dependence of dissolved CO₂ concentration versus CO₂/H₂O Raman bands peak ratio.

2. 海水溶存 CO₂ のラマンスペクトル

Fig. 1(a)にラマン分光実験の配置図を示す。波長 532 nm、パルス幅 10 ns、繰り返し 10 Hz のナノ秒パルスレーザーを 4 面にサファイアの観測窓を持つ高圧チャンバーに入射させた。高圧チャンバー内には塩分濃度 34.993‰の標準海水 (IAPSO standard seawater (OSIL)) を 180 ml 程度入れ、真空ポンプで海水中のガスを脱気したのち、CO₂ ガスを 1 atm 以下で溶存させてラマンスペクトルを取得した。測定は液体窒素冷却 CCD カメラを利用し、露光時間 90 ms、1000 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 0.23 nm である。Fig. 1(b)に蒸留水と海水に溶存させた CO₂ ガスのラマンスペクトルを示す。1645 cm⁻¹に見られる信号が水の変角振動であり、1277, 1383 cm⁻¹に見られる信号が CO₂ のラマン信号である。海水に溶存させた場合では、SO₄²⁻ の S-O の対称伸縮モードである 984 cm⁻¹、S-O の反対称伸縮モードである 1060~1180 cm⁻¹ のブロードな信号が観測されるが²⁾、水、CO₂ ラマン信号測定に影響を及ぼさないことがわかる。

Fig. 2(a)に溶存 CO₂ ガス濃度によるラマンスペクトル、(b)に 1645 cm⁻¹ の水と 1383 cm⁻¹ の CO₂ のラマン信号強度比と溶存 CO₂ ガス濃度の関係を示す。現在のシステムでは、10 mmol/kg 程度の CO₂ ラマン信号の測定に成功しているが、(b)に示した溶存ガス濃度とラマン信号強度比の関係は原点を通過していない。本実験では、真空ポンプで脱気し、低濃度で CO₂ ガスを溶存させたが、印加圧力から濃度に換算する際に水の蒸発等によって誤差が生じたのではないかと考えられる。

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、海水がラマン分光測定に与える影響を評価した。海水からは SO₄²⁻ の 984 cm⁻¹ と 1060~1180 cm⁻¹ にラマン信号が測定されるが、水中の CO₂ 濃度評価には影響を与えないことがわかった。今後はこれまでの研究成果を基に、現場で使用できる小型の水中溶存ガスラマンライダーを作製し、実際に海中モニタリングを実施したい。

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.
- 2) K. B. Mabrouk, T. H. Kauffmann, H. Aroui, and M. D. Fontana, J. Raman Spectrosc. **44**(2013)1603.