

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：74417

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871083

研究課題名(和文) 海底資源探査・環境影響評価に向けたラマンライダーによる水中モニタリング技術の開発

研究課題名(英文) Development of underwater monitoring techniques using Raman lidar for exploration of deep-sea resources and environment assessments

研究代表者

染川 智弘 (Somekawa, Toshihiro)

公益財団法人レーザー技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：00508442

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：海底開発による海洋生態系・環境への影響評価を効率的に行うために、ラマンライダーを利用した海中モニタリング技術を開発している。H25年度は本手法への海水の影響評価、CO₂気泡が共存する環境でのCO₂濃度の評価手法の検討を行い、H26年度では、フィールド観測を見据えた小型のライダー受光システムの検討、中空ファイバーのライダーへの応用可能性も検討した。これらの基礎実験の結果より、水中ガスラマンライダーを開発することによって、効率的な海中モニタリングを実現できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We have examined the applicability of Raman lidar technique as a laser remote sensing tool in water. The Raman technique can be used for measurements of CO₂ gas dissolved in water and CO₂ bubbles. Also, the effect of seawater on CO₂ Raman spectra has been evaluated. We provide further insights into development of compact lidar systems for marine applications. The results show that our technique can be applied to efficient underwater monitoring.

研究分野：レーザー分光・応用計測

キーワード：ラマン分光 ライダー CO₂

1. 研究開始当初の背景

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。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) が、2020 年の実用化に向けて北海道苫小牧沖の海底にて実証試験がスタートするなど、環境利用も計画されている。こうした海底利用では効率的な資源探査手法だけでなく、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 (H₂S) 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 (CH₄) を分離・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。これらのガスの検知には一般的に半導体センサーが利用されるが、定点での観測であり広大な海底でのモニタリングは非効率である。また、CCS での漏洩モニタリングでは定点観測センサーを海底に複数個配置するネットワーク観測が計画されているが、不連続観測による検知漏れや海底での装置のメンテナンス費用等の問題が多い。漏洩箇所を効率よくモニタリングするにはレーザーを用いたリモートセンシング技術であるライダーを利用した 3 次元マッピング観測が有効だと考えられる。

これまでに、ライダーに応用できる水への透過率が高い波長 532 nm のナノ秒パルスレーザーを用いて、水に溶存している CO₂ ガス

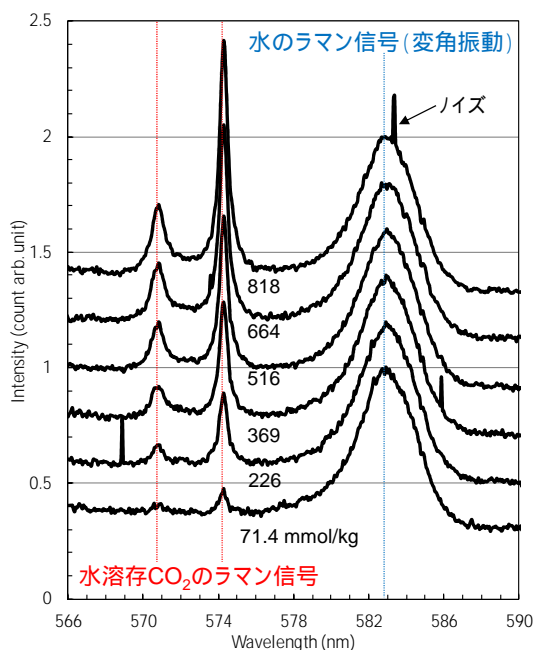


図 1 水溶存 CO₂ のラマンスペクトル

のラマンスペクトル測定 (図 1) に成功し、水溶存 CO₂ ラマン信号の時間分解計測から、20 m 離れた位置に設置した水・炭酸水のラマンライダーによる識別に成功しており (図 2)、ラマンライダーによる水溶存ガスのマッピング観測の原理的可能性は確認できている (Somekawa et al., 2011)。

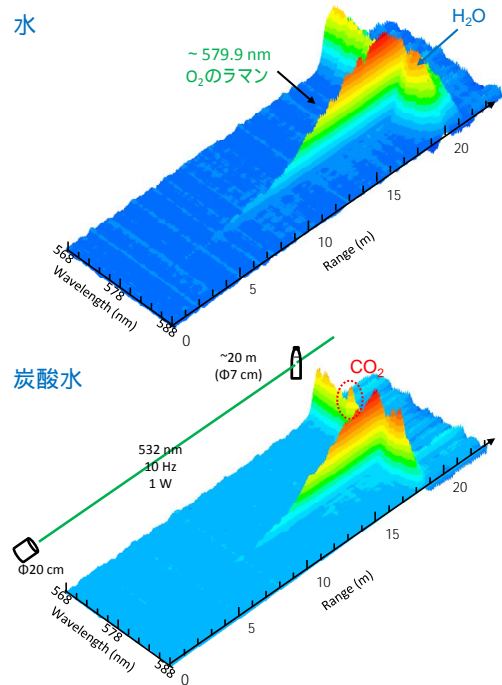


図 2 ラマンライダーによる水・炭酸水の識別実験

2. 研究の目的

以上のような背景を踏まえ、海底を効率よくモニタリングするために、レーザーを用いたリモートセンシング技術であるライダーを利用した海中モニタリング技術を開発する。水に溶けているガスのラマン信号から 3 次元マッピング観測を行い、効率的な海中モニタリングを目指す。

本研究では実際の観測環境に最適な観測手法を検討し、水溶存ガスラマンライダーによる海中モニタリングの実現に向けた以下の研究内容を実施した。

- (1) ラマン分光測定における海水の影響評価
- (2) CO₂ 気泡のラマン分光測定
- (3) 32 アレイフォトマルを用いたライダー分光システムの評価
- (4) 中空ファイバーを利用した遠隔ライダー計測手法の検討

3. 研究の方法

- (1) ラマン分光測定における海水の影響評価
ラマン分光測定実験の配置図を図 3(a) に示す。レーザー光 (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)を高圧チャンバーに入射し、垂直方向の窓からラマン散乱信号を取り出し、波長 532 nm のエッジフィルターを通してレイリー光を除去した後、バンドルファイバーで分光器に導入している。水溶存 CO₂ のラマンスペクトルの測定には液体窒素冷却の CCD カメラを用いた。露光時間 90 ms、1000 回積算のスペクトルを評価した。

高圧チャンバーはステンレス製で 10 MPa まで耐圧があり、300 ml までの水を入れることができる。チャンバーは厚さ 11.5 mm のサファイア窓を 4 面備えており、窓の開口径は 23 mm である。ガスポンペ圧を利用し、高圧の CO₂ ガスを高圧チャンバーに導入する。圧力の微調整にはガスの入出射のニードルバルブを用いた。圧力モニターには、アナログ、デジタルの両方の圧力計を用いており、温度も熱電対を用いて同時にモニターすることが可能である。CO₂ ガスは接している水の表面から溶解するため、チャンバー中の水を羽根で攪拌させることによって均一に CO₂ を溶解させている (図 3(b))。

実際の海中環境での海水のラマン測定に与える影響を評価するために、標準海水に CO₂ ガスを溶存させてラマンスペクトルの測定を行った。塩分濃度 34.993‰ の標準海水 (IAPSO standard seawater (OSIL)) を高圧チャンバーに入れ、真空ポンプで海水中のガスを脱気させた後に、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。

(2) CO₂ 気泡のラマン分光測定

水中でのガス計測を想定すると、ガスは溶

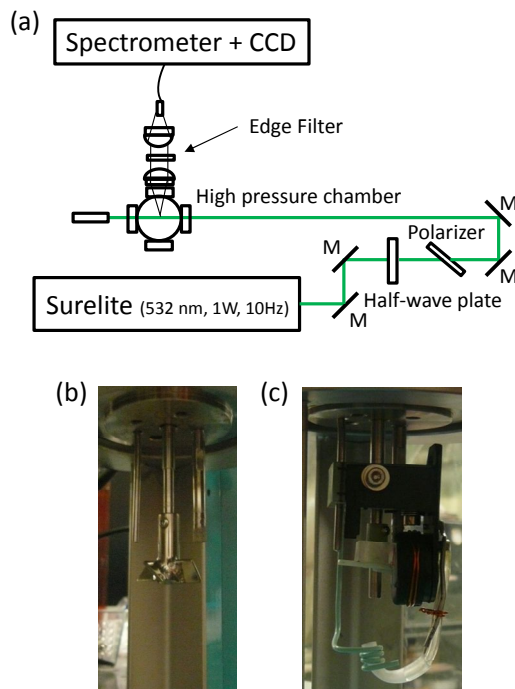


図 3 (a)実験配置図、(b)攪拌羽根、(c)エアポンプ

存水、気泡の 2 種類の状態で存在することが考えられる。そこで、溶存水と気泡が共存する環境でのラマン分光測定を実施した。

CO₂ 気泡の作成には、図 3(c)に示したエアポンプを使用した。図 3(b)の攪拌羽根のシャフトにエアポンプを設置し、シャフトが回転するとダイヤフラムを押し、高圧チャンバー内の水面の上にある高圧 CO₂ ガスを水中の底から送り出す機構である。CO₂ 気泡は下方からほぼ垂直にレーザーを横切るように水中を上昇する。CO₂ 気泡の流量はデジタルカメラで撮影したビデオ画像 (29 フレーム/秒) から評価した。CO₂ 気泡は球と仮定して、気泡の大きさ (直径: 5.6 mm) と気泡の個数から流量を決定した。

(3) 32 アレイフォトマルを用いたライダー分光システムの評価

これまでの結果から、CO₂ のラマン波長は 574.3 nm、水のラマン信号は波長 583.0 nm であり、測定するラマン波長の間隔が狭帯域であるため、従来のような光学フィルター等での波長の分離は困難である。そこで、回折格子を用いて散乱光を波長で分離し、アレイのフォトマルを用いてライダー信号を測定する分光システムを検討した。

図 4 に 32 アレイフォトマルを用いたラマン分光測定配置図を示す。焦点距離 30 cm の ACTON 分光器に 32 アレイフォトマル (Licel 社製 Multispectral lidar detector) を設置して水溶存 CO₂ のラマンスペクトルの測定を行った。1800 本/mm の回折格子を用いた場合、32 アレイのフォトマル間の波長間隔は 1.25 nm である。積算回数は 3000 回であり、3 回平均のスペクトルで評価した。また、32 アレイフォトマルを用いて計測したラマンスペクトルと比較するために、回折格子を掃引させながらフォトマルで測定した。回折格子の走査は 0.1 nm 間隔で行い、100 回積算の信号でスペクトルを作成した。

(4) 中空ファイバーを利用した遠隔ライダー計測手法の検討

レーザーが届きにくい水深での海中モニタリングでは光ファイバーを用いて、水によ

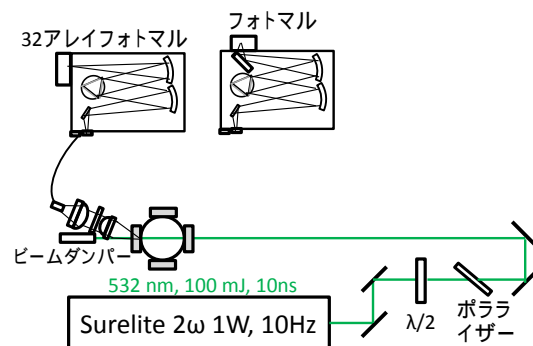


図 4 32 アレイフォトマルを用いたラマン分光測定

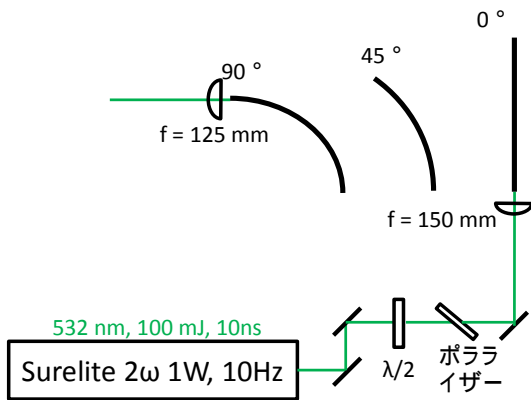


図5 中空ファイバーのライダー応用実験

るレーザー光の減衰を抑えて海中までレーザーを伝送することが考えられる。一般的な石英ガラスを用いた光ファイバーではライダーに用いる高出力のレーザーを入射させた場合、ファイバー自体にダメージが入るため利用できない。そこで、高出力のレーザーを伝送できる中空ファイバーを利用してレーザーとライダー受光システムを遠隔で結合するライダー計測手法を検討した。

図5に中空ファイバーのライダー応用実験の模式図を示す。使用した中空ファイバーはDoko Engineering社製の可視域用中空ファイバー(VSL、内径1000 μm / 外径1600 μm、長さ1 m)である。出力1 mJのレーザーパルス焦点距離150 mmのレンズで中空ファイバーに入射させ、レーザーの出射角度0、45、90°での透過率と、出射角度90°でのビーム広がり角を検討した。

4. 研究成果

(1) ラマン分光測定における海水の影響評価

図6に海水溶存CO₂のラマンスペクトルを示す。測定波長分解能は0.23 nmである。海水溶存CO₂の濃度はヘンリーの法則

$$C_a = k_H \cdot P_g \quad (1)$$

に従って、ガスの圧力から決めている。C_aは水相でのガス濃度、k_Hはヘンリー定数、P_gはガスの分圧である。ヘンリー定数は温度に依存するため、文献値を6次の多項式で補間した(P. Fogg and J. Stangster, 2003)。測定中の水温は20~21 °Cであった。

~1270、1383 cm⁻¹に見られる信号がCO₂のラマン信号であり、~1640 cm⁻¹に見られるブロードな信号が水のラマン信号である。海水にのみ見られる~984 cm⁻¹と1060~1180 cm⁻¹の二つの信号はSO₄²⁻のラマン信号である。

ラマン分光では、測定時のレーザー強度のふらつきや、光路の状態によってラマン信号強度が変化するために、定量評価には同時に取得した濃度が一定である他のラマン信号強度との比を用いるのが一般的である。これ

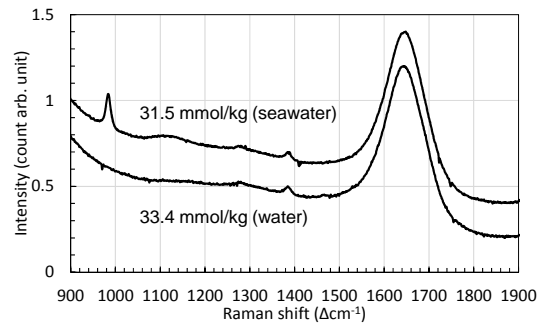


図6 水・海水溶存CO₂のラマンスペクトル

までの水に溶存したCO₂ガス濃度の定量評価には、~1640 cm⁻¹の水、~1383 cm⁻¹のCO₂のラマン信号強度比(CO₂/H₂O)を用いていたが、海水に見られたSO₄²⁻のラマン信号はこれらのラマン信号に干渉しないために、海水中でもCO₂ガスの評価が可能であることがわかる。

(2) CO₂気泡のラマン分光測定

図7(a)に気泡流量を変化させたときのラマンスペクトルを示す。判読しやすいように1800 cm⁻¹のベースライン強度を背景光強度として引いた後に、水のラマンスペクトル強度によって規格化している。測定波長分解能は0.45 nmである。気泡流量0 ml/sは気泡を生成させていない1.1 MPaの水溶存CO₂ガスのラマンスペクトルである。気泡流

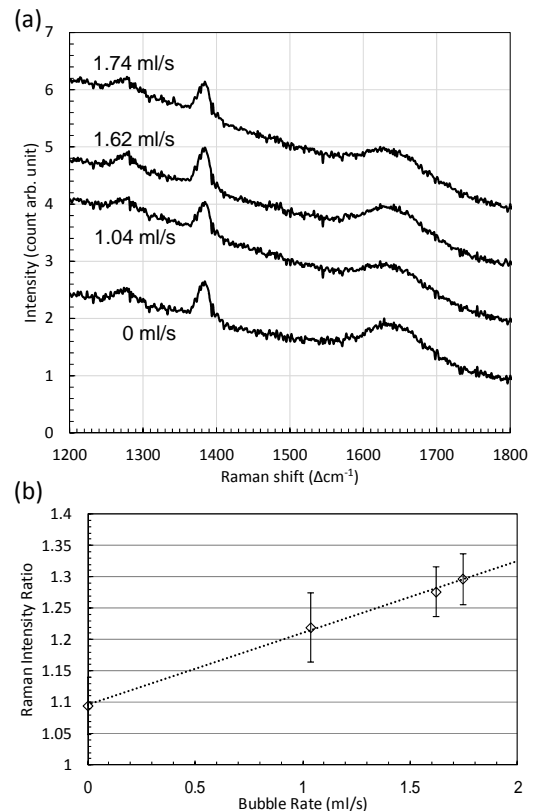


図7 (a)気泡流量を変化させたときのラマンスペクトル、(b)気泡流量とラマン信号強度比の関係

量 1.04, 1.62, 1.74 ml/s は、CO₂ ガス溶存水 (1.1 MPa)の中を 1.1 MPa の CO₂ 気泡がそれぞれの流量で上昇した際のラマンスペクトルである。上昇している CO₂ 気泡にレーザーが入射すると、水と気泡の界面での散乱が大きくなるため、気泡が含まれるラマンスペクトルでは、分光器に入射する迷光が増加する。そのため、気泡がない流量 0 ml/s に比べて、左肩上がりにベースライン強度が上昇している。

CO₂ 気泡がレーザーと交差する際には、CO₂ 気泡が観測視野内の水を押し上げるために、CO₂ 気泡が含まれるラマンスペクトルでは水のラマン信号が小さくなる。また、圧力 1.1 MPa では水溶存 CO₂ ガス、CO₂ 気泡はそれぞれ 413.5、456.3 mmol/l であるため、観測視野に CO₂ 気泡が含まれると、測定される CO₂ のラマン信号が大きくなる。したがって、溶存水・気泡が混在する環境では CO₂/H₂O のラマン信号強度比を用いた水中 CO₂ 濃度の定量評価が行えない可能性がある。

図 7(b)に CO₂/H₂O ラマン信号強度比と気泡流量の関係を示す。気泡流量 0 ml/s (1.1 MPa の水溶存 CO₂ ガス) のラマン信号強度比 ~1.1 から気泡流量の増加に伴い、ラマン信号強度比が増加していることがわかる。これは、上述したように、気泡が観測視野に含まれる場合は、ラマン信号強度比 CO₂/H₂O の分母である水のラマン信号強度が減少し、分子の CO₂ のラマン信号強度が増加するためである。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。

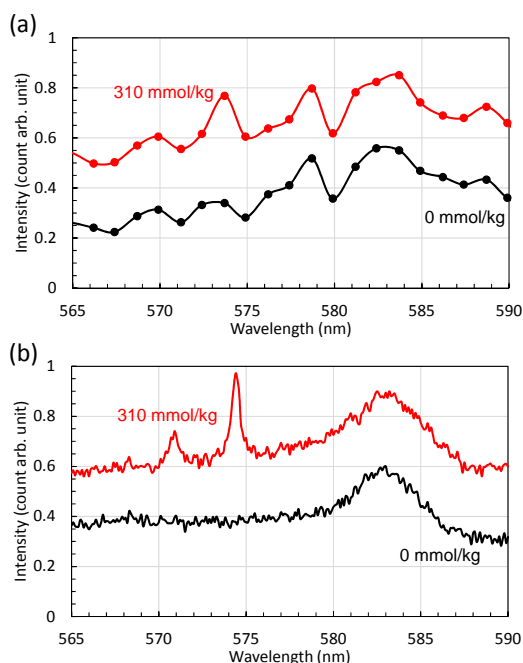


図 8 (a)32 アレイフォトマル、(b)回折格子 + フォトマルで測定した水溶存 CO₂ のラマンスペクトル

(3) 32 アレイフォトマルを用いたライダー分光システムの評価

図 8 に 32 アレイフォトマルで測定した水溶存 CO₂ のラマンスペクトルを示す。脱気した CO₂ 濃度 0 mmol/kg と 0.81 MPa で溶存させた CO₂ 濃度 310 mmol/kg でのラマンスペクトルである。比較のために、回折格子を走査 (0.1 nm 間隔)させながらフォトマルで測定したラマンスペクトル (図 8(b)) を示す。

波長 583 nm に見られる信号が水のラマン信号であり、570.9, 574.3 nm に見られる信号が CO₂ のラマン信号である。32 アレイフォトマルで測定した CO₂ 濃度 310 mmol/kg のラマンスペクトルでは CO₂ のラマン波長である ~574 nm のチャンネルで信号強度の増加が見られる。

32 アレイのフォトマルは 0.8 mm 幅のフォトマルが 1 mm 間隔で並んでいるために、フォトマル間の 0.2 mm 分の波長領域の信号を測定できない。そのため、ライダー受光システムを作製する際には、32 アレイフォトマルの素子に入射する波長を微調整することが可能な機構を取り付けることが有効である。回折格子を回転させて 32 アレイフォトマルに入射する波長を変化させる機構か、32 アレイフォトマルを波長の分散方向に動かす直線ステージを取り付けることが考えられる。

(4) 中空ファイバーを利用した遠隔ライダー計測手法の検討

焦点距離 150 mm のレンズを用いて中空ファイバーに入射させ、ファイバーからの出射角度を 0、45、90°とした際の伝送効率それぞれ、68、40、26%であった。

元のナノ秒パルスレーザーのビーム径は 8 mm であり、ビーム広がり角は 0.46 mrad であった。90°で出射した際のレーザーを焦点距離 125 mm のレンズでコリメートした際のビーム広がり角は 6.3 mrad であった。焦点距離 125 mm のレンズでコリメートした際のビーム径は 7 mm であり、ほぼ同じビーム径になるようにレンズを選んだ。

中空ファイバーを用いてレーザーと受光システムを離してライダー観測を行う際には、レーザービームは 90°程度曲げて使用することが想定されるため、ビームの伝送効率 26%、ビーム広がり角が 14 倍程度大きくなることを考えると、ライダーへの応用には不向きであることがわかった。

以上の(1)~(4)の成果より、水中ラマンライダー手法は実際の海中環境においても応用が可能であることがわかった。本手法は海水によって測定を阻害されることなく、水溶存ガス・気泡の両状態の分析が可能であった。また、フィールド観測を見据えて、ラマンライダーのシステムの検討も行った。今後は、実際に海上試験を実施し、本手法の適用可能性を検討する予定である。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Somekawa, T. Takeuchi, C. Yamanaka, and M. Fujita, Raman spectroscopy measurements of CO₂ dissolved in water and CO₂ bubbles for laser remote sensing in water, Proc. of SPIE, 9240, 92400J-1, 2014. (査読無)

〔学会発表〕(計 5 件)

染川智弘、竹内智紀、藤田雅之、水中レーザーリモートセンシングに向けたCO₂気泡のラマン分光測定、第31回レーザーセンシングシンポジウム、2013年9月13日、神奈川県箱根町/ホテルおかだ、

染川智弘、竹内智紀、藤田雅之、水中レーザーリモートセンシングに向けたCO₂気泡のラマン分光測定、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年9月18日、北海道大学

T. Somekawa, T. Takeuchi, C. Yamanaka, and M. Fujita, Raman spectroscopy measurements of CO₂ dissolved in water and CO₂ bubbles for laser remote sensing in water, SPIE Remote Sensing 2014, 24 September, 2014, Amsterdam, Netherlands

染川智弘、藤田雅之、水中レーザーリモートセンシングに向けた海水溶存ガスのラマン分光、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月11日、東海大学 湘南キャンパス

T. Somekawa and M. Fujita, Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Dissolved in Seawater For Laser Remote Sensing in Water, 27th International Laser Radar Conference, July 5-10, 2015

〔その他〕

ホームページ等
公益財団法人レーザー技術総合研究所
<http://www.ilt.or.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

染川 智弘 (SOMEKAWA TOSHIHIRO)
公益財団法人レーザー技術総合研究所・レーザープロセス研究チーム・副主任研究員
研究者番号：00508442