

共鳴ラマンライダを用いた微量 SO₂, NH₃ ガスの昼間屋外計測

荻田 将一¹, 朝日 一平¹, 杉本 幸代¹, 市川 祐嗣¹, 星野 礼香¹, 山下 望¹
江藤 修三², 染川 智弘³, Haik Chosrowjan³, 谷口 誠治³

¹ 四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109-8)

² 一般財団法人電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂二丁目 6 番 1 号)

³ 公益財団法人レーザー技術総合研究所 (〒661-0974 兵庫県尼崎市若王子三丁目 20 番 11 号)

Daytime outdoor measurement of trace amounts of SO₂ and NH₃ gases using resonance Raman LIDAR

Masakazu OGITA¹, Ippei ASAH¹, Sachiyo SUGIMOTO¹, Yuji ICHIKAWA¹

Ayako HOSHINO¹, Nozomi YAMASHITA¹, Shyuzo ETO²

Toshihiro SOMEKAWA³, Haik Chosrowjan³, and Seiji TANIGUCHI³

¹ Shikoku Research Institute Inc., 2109-8 Yashima-nishimachi, Takamatsu-shi, Kagawa-ken 761-0192

² Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken 240-0196

³ Institute for Laser Technology, 3-20-11 Nakouji, Amagasaki-shi, Hyogo-ken 661-0974

Abstract: Raman LIDAR is an effective method as a remote sensing technology that can be applied to various substances. However, compared to other measurement techniques that use light-matter interactions, the response is very weak and is greatly affected by the optical conditions of the observation environment. The authors are developing a resonance Raman LIDAR system for the purpose of establishing a remote sensing technology that can be applied to various trace hazardous substances. In this study, we selected SO₂ and NH₃ as air pollutants and carried out remote measurement experiments in the outdoor environment. In this paper, we report the equipment configuration and experimental results in the case of NH₃ gas measurement.

Key Words: resonance Raman scattering, LIDAR, remote sensing, SO₂, NH₃

1. 背景

ラマンライダは多様な物質に適用できる遠隔計測技術として有用な手法である。しかし、他の光-物質間相互作用を用いた計測技術と比べると、応答が非常に微弱であり、観測環境の光学的な状態に大きく影響を受けるため、微量成分の遠隔計測には原理的な限界がある。著者らは多様な微量有害物質に適用できる遠隔計測技術の確立を目的として、共鳴ラマンライダシステムの開発を行っている。本研究ではターゲットとして大気汚染物質である SO₂ と NH₃ を選定し、ppm オーダのターゲットガスの遠隔計測実験を実施した。実験は離隔距離を 100 m とし、昼間屋外環境において実施した。本稿では、NH₃ をターゲットとした場合の装置構成と、実験結果について報告する。

2. 計測原理、及び装置構成

共鳴ラマン効果は、対象物質の電子吸収線に相当する波長の光にて対象物質を励起した場合に、ラマン散乱光が大幅に増強される現象である。対象物質の電子準位間遷移エネルギーを示す紫外-可視吸収スペクトルが、現在のレーザー技術によって発振可能な波長域に存在していれば、共鳴ラマン効果が適用できる可能性がある。Fig.1 (a) (b)に NH₃ の紫外吸収スペクトル、及び共鳴ラマンスペクトルの計測事例を示す。

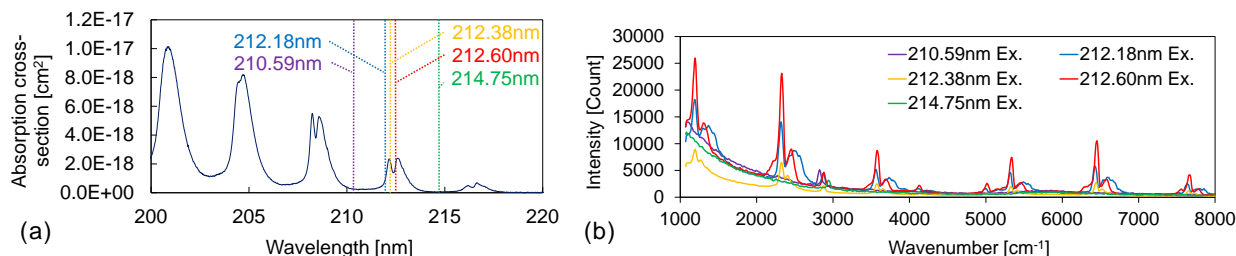


Fig.1 (a) Examples of NH₃ UV absorption spectrum at 200-220 nm

(b) NH₃ resonance Raman spectra (Ex. wavelength 210.59 nm, 212.18 nm, 212.38 nm, 212.60 nm, 214.75 nm).

NH₃は 140~169 nm と 170~217 nm に特徴的な吸収バンドを持つが、Fig.1 (a)には長波長側の 200~220 nm の範囲を示している。Fig.1 (a)の 212 nm 近傍の 2 つの吸収のピークとその中間値、ボトムに相当する 5 点 (210.59 nm, 212.18 nm, 212.38 nm, 212.60 nm, 214.75 nm) を励起波長として計測した結果、Fig.1 (b)に示す様に、共鳴ラマンスペクトル強度は吸収断面積の大きさに追従して変化する結果となった。吸収の極大ではないものの、NH₃ の共鳴励起には Nd:YAG レーザの 5 倍高調波 (213 nm) が適用可能である。この波長域は

304 nm 以下のソーラブラインドエリアであるため、背景光の影響を大幅に抑制した、環境条件に高い適応性を持つ遠隔計測技術が実現できる。以上の結果を基に構築した共鳴ラマンライダシステムの装置構成を Fig.2 に示す。

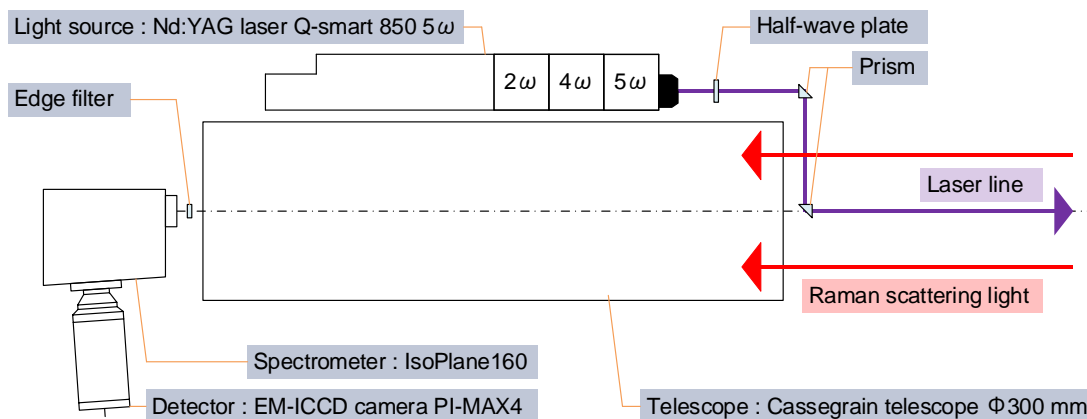


Fig.2 Resonance Raman LIDAR system for NH₃.

ライダの形式は送信光学系と受信光学系の光軸が一軸である coaxial 型とした。受信光学系の集光系はφ300 mm の望遠鏡であり、可動式の副鏡にて 20 m から無限遠で焦点距離が調整可能である。望遠鏡の後段には励起光を遮断するためのエッジフィルタを配し、分光器(Princeton Instruments 社製：IsoPlane160)、及び光検出器(Princeton Instruments 社製：PI-MAX4 1024EMB)により NH₃ の共鳴ラマンスペクトルを計測した。送信光学系は、Nd:YAG レーザの 5 倍高調波 (Quantel 社製：Q-smart 850, パルス幅 5 ns, PRF 10 Hz) とした。

3. 実験結果

Fig.3 (a) (b)に離隔距離 100 m にて行った NH₃ の共鳴ラマンライダの計測結果、及び 1895 cm⁻¹ 近傍におけるピーク強度と NH₃ 濃度の相関を示す。実験前に実測したレーザの発振波長は 213 nm, パルスエネルギーは 8.8 mJ であった。

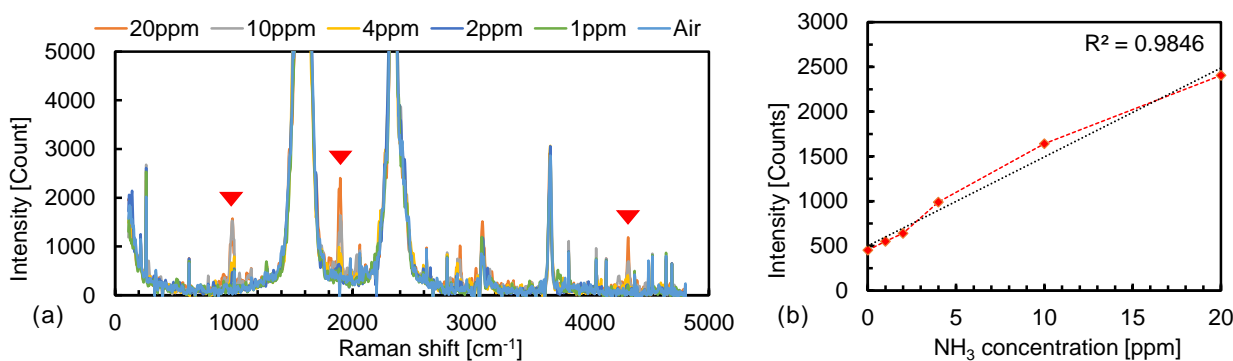


Fig.3 (a) NH₃ remote measurement experiment results (100 m), and (b) the correlation between the concentration of NH₃ and the spectral signal intensity (1895 cm⁻¹).

Fig.3 (a)の 2 つの大きなピークは大気成分である O₂(1556 cm⁻¹)と N₂(2331 cm⁻¹)の非共鳴ラマンスペクトルであり、赤色の印を付したピークが NH₃ の共鳴ラマンスペクトルである。Fig.3 に示した結果は 4000 パルス分の平均値である。Fig.3 (b)に示す通り、1895 cm⁻¹ 近傍のピーク強度と NH₃ 濃度の相関を確認したところ、概ね 1 ppm 程度までは放出した NH₃ の濃度との相関が得られる結果となった。本試験における NH₃ の滞留幅は 500 mm であり、レーザのパルス幅程度 NH₃ が滞留したと仮定した場合は、約 300 ppb 程度まで検知が可能である。

4. まとめ

離隔距離 100 m にて ppm オーダの NH₃ の昼間屋外遠隔計測を実施し、共鳴増強されたラマンスペクトルを確認した。講演では離隔距離 100 m にて実施した SO₂ の計測結果の事例についても述べる。

謝 辞

本研究は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けたものである。