

共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測

朝日 一平¹, 杉本 幸代¹, 市川 祐嗣¹, 荻田 将一¹, 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株式会社四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109 番地 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)

Remote sensing for trace hazardous substance by resonance Raman LIDAR

Ippei ASAHI¹, Sachiyo SUGIMOTO¹, Yuji ICHIKAWA¹, Masakazu OGITA¹

Ayako HOSHINO¹, Nozomi YAMASHITA¹, Shyuzo ETO²

Toshihiro SOMEKAWA³, Haik Chosrowjan³, and Seiji TANIGUCHI³

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

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

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

Abstract: In order to establish a remote measurement technique applicable to various hazardous substances generated by air pollutants, natural disasters, industrial disasters, and CBRNE disasters, we have been developing a LIDAR system to identify and measure the substances using resonant Raman scattering. In our laboratory, various hazardous substances have been excited and collected three-dimensional data (excitation profiles) of Raman spectra and excitation wavelengths to verify the resonance enhancement effect of Raman scattering. Based on these results, we constructed a resonant Raman LIDAR system and conducted a remote measurement experiment at a distance of 50 m in an indoor environment. The resonance Raman spectrum was clearly observed even when the SO₂ gas with the concentration of 2 ppm was measured. Herewith, we verified that high-sensitivity remote measurement, which is difficult to achieve with conventional Raman LIDAR, is feasible.

Key Words: resonance Raman scattering, LIDAR, hazardous substance, SO₂

1. 序 論

発表者らは現在、大気汚染物質や自然災害、工場災害、CBRNE (Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, Explosive) 災害などで発生する様々な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、共鳴ラマン散乱を利用して物質の同定と量の測定を行うライダシステムの開発を行っている。共鳴ラマン効果は、対象物質の電子吸収帯に相当する波長の光で励起した際に、ラマン散乱光が大幅に増強する現象である。これまでに、ラボ内において様々な有害物質を励起し、ラマンスペクトルと励起波長の3次元データ(励起プロファイル)を収集・解析することで、ラマン散乱の共鳴増強効果について検証を進めてきた¹⁾。その結果、共鳴励起によってラマン散乱光が $10^3 \sim 10^4$ 倍程度増強されること、非共鳴励起では観測できない物質のラマンスペクトルを計測できることなどが明らかになった。

これらの成果を基に、共鳴ラマンライダシステムを構築し、屋内環境における遠隔計測実験を行ったので、装置構成、実験結果について報告する。

2. 装置構成

Fig.1 に製作した共鳴ラマンライダの装置構成を示す。

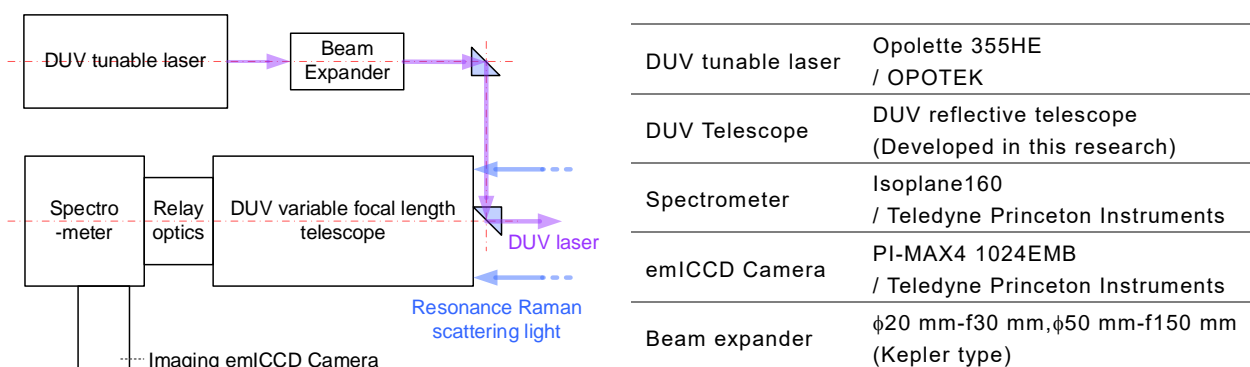


Fig.1 Configuration of resonance Raman LIDAR

ライダの形式は coaxial 型を採用した。有害物質の多くは、可視-深紫外波長域に電子吸収帯を有し、そのスペクトルは物質固有のパターンを示す。本手法では、これらのパターンに合わせて励起波長を選択し、対象物質を励起する必要がある。したがって、光源の開発として、波長変換方式の最適化、深紫外域まで波長掃引できる波長可変レーザの高出力化等を進めている²⁾。ここでは、Nd:YAG レーザをベースとする OPO 方式の波長可変レーザを用いた。また、ライダエコーとして受信する共鳴ラマン散乱光も、同様に深紫外波長域まで広がっている。したがって、深紫外波長域において効率の高い反射式望遠鏡を開発し³⁾、受光系に用いた。分光検出器はイメージング分光器と emICCD 検出器の組合せを用いたが、用途に合わせて、モノクロメータと光電子増倍管、ストリークカメラシステムを用いることができる。

3. 実験結果

製作した共鳴ラマンライダシステムを用いて、対象物質を SO₂ として遠隔計測実験を行った。屋内環境において、離隔距離 50 m の位置に、長辺をレーザビーム方向として 40 mm×10 mm のスリット状の放出口を設置し、SO₂ ガス (N₂ ベース SO₂100 ppm 標準ガス) を大気放出した。放出した SO₂ ガスは放出口直上に設置した吸引器で収集し、処理後に排気した。励起波長は SO₂ の電子吸収帯のピークのひとつである 211.79 nm、励起エネルギー 28 μJ、繰返し周波数 20 Hz、パルス幅 5 ns である。分光検出器の設定は、グレーティング 2400 lines/mm、スリット幅 50 μm、ICCD ゲイン MAX、EM ゲインなし、ゲート幅 5 ns、200 shot 積算とした。実験結果事例を Fig.2 に示す。

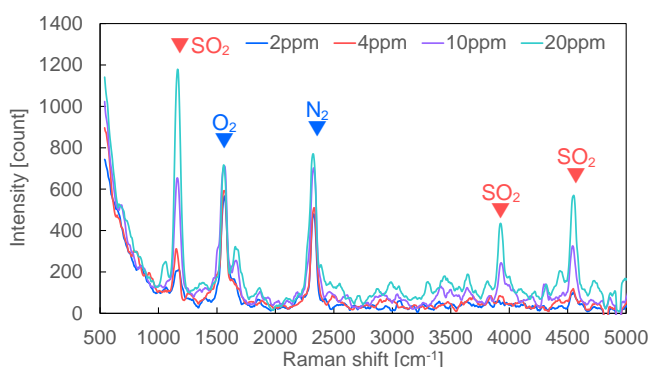


Fig.2 Resonance Raman Spectrum of SO₂ in atmosphere (Distance of 50 m)

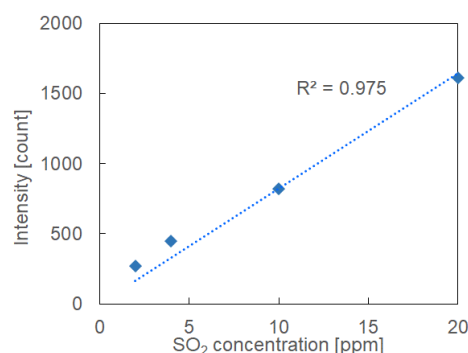


Fig.3 Correlation of SO₂ gas concentration and peak intensity (1151 cm⁻¹)

Fig.2 において、凡例に示す SO₂ ガス濃度は、同条件にて大気放出した状態で、紫外吸収分光法による濃度計測を行い、その結果から求めた値を示している。大気主成分である O₂ (1556 cm⁻¹)、N₂ (2331 cm⁻¹) のラマンスペクトルと共に、SO₂ の共鳴ラマンスペクトルの複数のピークが確認できた。大気成分と SO₂ の濃度のオーダは 4~5 桁の差があるが、SO₂ の明瞭なピークが観測されている。本手法の優位性のひとつは、このように、ターゲットとしている物質のラマン信号強度のみを増強することができる点である。また、Fig.3 に示すように、本実験で用いた濃度域では、SO₂ の 1151 cm⁻¹ のラマンスペクトルピーク強度とガス濃度に概ね線形の相関が認められた。本手法では、厳密には、ガス濃度と信号強度は線形の相関にはならない。励起波長や観測波長が電子吸収帯に重なるため、ライダエコーに光吸収の影響が生じる。ただし、本実験のように、低濃度域の観測を行う場合や、対象物質の滞留幅が狭い場合、対象物質の吸収断面積が小さい場合などについては、その影響は小さく、概ね線形の相関とみなすことができるものと考えられる。

4. まとめと今後の展開

共鳴ラマンライダを構築し、離隔距離 50 m にて 2 ppm の SO₂ ガスを計測した場合に、共鳴増強されたラマンスペクトルが明瞭に観測できることを実験的に検証した。

今後は、検出限界の評価、他の有害物質を対象とした遠隔計測実験や、昼間屋外環境下での機能検証実験、離隔距離をより遠方に設定した計測実験等を進める予定である。

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。

参考文献

- 1) I. Asahi et al., "Experimental study for the development of remote sensing technology of hazardous substances by resonance Raman effect", Proc. SPIE 11166 (2019), 111660X
- 2) T. Somekawa et al., "Evaluation of tunable deep UV lasers for remote identification of hazardous substances", Proc. SPIE 11160 (2019), 111600R
- 3) S. Eto et al., "Design of light receiver system for measurement of resonance Raman spectra in deep ultraviolet wavelength region", Proc. SPIE 11160 (2019), 111600G