

携帯型ラマン分光計による危険物・薬物の同定

野上 太郎*

1. はじめに

ラマンスペクトルによる物質同定法は、危険物・違法薬物の同定に幅広く使用されるようになった。歴史的には、赤外吸収スペクトルによる同定法が先行していたが、徐々にラマンスペクトル法に中心が移行している。特に携帯型ラマン分光計を用いたサイトでの迅速分析において、前処理を行わず、透明・半透明の容器や袋の外から内容物を測定できる点が評価されている。また、水分を含んだ試料にも適用できるメリットが認められている。

以前は、ラマン分光法の欠点として、蛍光の影響があげられることが多かった。そのため、ラマン分光法を補完する目的で赤外分光法を併用するケースもあった。この問題の背景にあるのは、レーザー自身およびそれに対応する検出器が比較的入手しやすい785 nm励起が主体となっていたことである。しかし、今回の報告でとりあげる携帯型ラマン分光計は、物質の吸光係数の小さい、したがって蛍光強度の低い、近赤外域波長1064 nmのレーザー光で励起する方式をとっている。これにより蛍光が問題になるケースはきわめて少なくなっている。

本報告は、脅威物質識別用携帯型ラマン分光計における1064 nm励起の利点と新しい機能を紹介することを目的とする。

2. スペクトル形状の励起波長依存

ラマン光強度は励起波長に依存する。しかし多くの場合、蛍光スペクトルの重畳の程度は、それ以上に大きく励起波長に依存⁽¹⁾⁻⁽³⁾する。図1は、特定の爆薬原料に外見の酷似したブラウンシュガーのスペクトルである。785 nm励起の場合は蛍光の重畳が大きく、データ処理により蛍光バックグラウンドを処理できる限界を超えているため、物質同定は不可能となる。1064 nm励起の場合は、蛍光の重畳がほとんどないため、ラマンピークが明確に確認でき、装置のライブラリー検索においてもより正しい結果を得やすい。

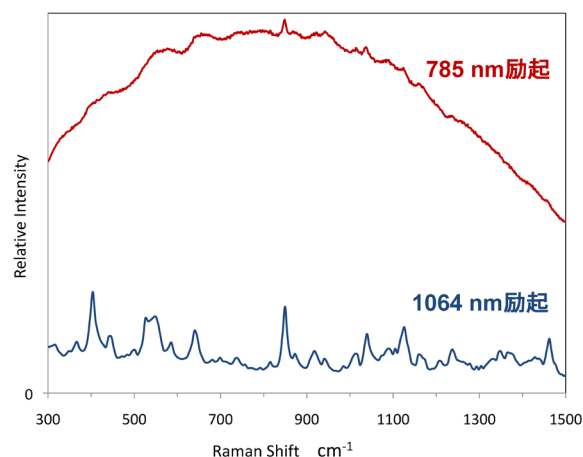


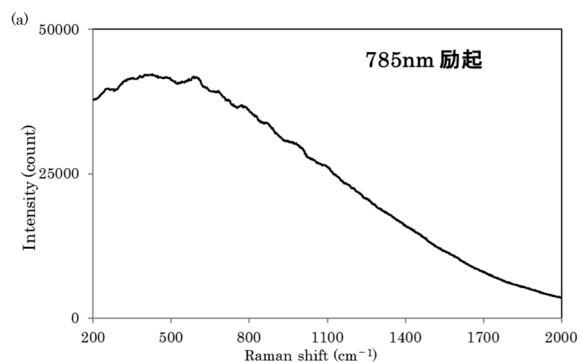
図1. ブラウンシュガーのスペクトルの励起波長依存.

3. 脅威物質の識別における1064 nm励起の利点

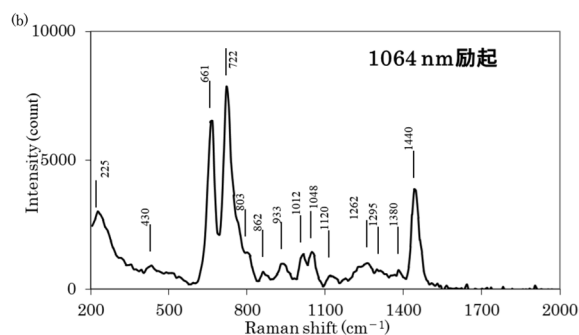
最初に、785 nm励起と1064 nm励起のデータの質を比較するため、785 nmレーザーと1064 nmレーザーの双方を搭載した2波長機のXautus-2^{(1),(2)}を用いて実験を行った。

図2は、化学兵器の例でHN3（ナイトロジェンマスタード3）のスペクトル⁽²⁾である。(a)は、従来の携帯型ラマン分光計において一般的であった785 nm励起の場合のスペクトルであるが、ここに掲載したスペクトルは、強い蛍光により信号がサチレーションすることを防ぐために、レーザー出力を最大値490 mWの約半分に落として測定したものである。(b)は、1064 nm励起により得たスペクトルであるが、蛍光の問題がないためレーザー出力は最大値490 mWで測定した。(a)の785 nm励起においては、HN3のラマンピーク高さの蛍光バックグラウンド高さに対する比率が極度に小さく、目視でもラマンスペクトルの識別が不可能である。このことは、ラマン分光計のライブラリー検索においても正しく物質同定を行うことが困難であることを意味する。これに対して(b)の1064 nm励起では、蛍光バックグラウンドの影響は無視できるため、目視でもHN3固有のラマンスペクトルが明確に見られ、ラマン分光計の自動ライブラリー検索においても正しい結果を得やすい。

*株式会社リガク 携帯分析機器事業部



(a) HN3のスペクトル
Xantus-2型 785 nm 励起モード



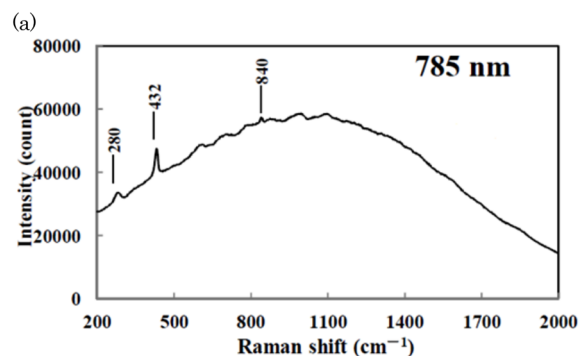
(b) HN3のスペクトル
Xantus-2型 1064 nm 励起モード

図2. ナイトロジェンマスタード3のスペクトル.

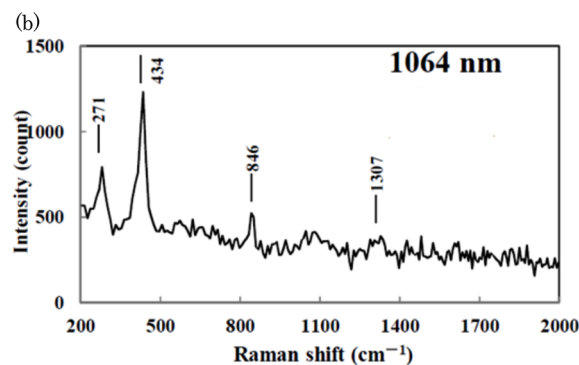
化学兵器関係では、上記HN3の他にDM（アダムサイト）⁽⁴⁾も短波長励起では極度に蛍光が強く、1064 nm励起が必要となる。爆薬については、TATP、HMTDなど社会的に問題の大きい物質およびその前駆体は短波長励起では蛍光が特に強い。また、植物由来の違法薬物も、精製の度合いにより程度が異なるが、全般に短波長励起において蛍光が障害となるケースが多い。

一方、分析対象物質自身の蛍光が問題にならなくても、短波長励起において共存物質や不純物の蛍光⁽⁴⁾が問題になることが多い。また化学兵器の可能性のある物質が容器に入っている場合には、開栓・開封せずに容器の外側から測定することが必要であるが、785 nm励起では、容器の発する蛍光⁽³⁾が問題となる場合が多い。特に、褐色瓶および有色のプラスチックボトルやプラスチック袋においてしばしば見られる問題⁽³⁾である。

図3は、褐色瓶中のPS（準危険物質クロロピクリン）の分析を785 nm励起、1064 nm励起の双方で行った結果である。瓶のガラスの発する蛍光の影響の程度は、励起波長により著しく異なることがわかる。またガラスの発する蛍光強度は、ガラスの種類および厚さによっても異なる。さらには、装置先端部の集光光学系の設計思想にも蛍光の影響が依存する。次章において紹介する携帯型ハンドヘルドラマン分光計においては、相対焦点位置調整機構により焦点位置が容器の内



(a) 褐色瓶中PSのスペクトル
Xantus-2 785 nm 励起モード



(b) 褐色瓶中PSのスペクトル
Xantus-2型 1064 nm 励起モード

図3. 1064 nm励起による容器材料の蛍光の影響軽減.

側の最適位置にくるよう調整したのち測定することにより、容器からの蛍光の影響をさらに小さくすることができる。

以上のとおり、セキュリティ分野用ラマン分光計においては、1064 nm励起は、785 nmで適用不可能であった測定対象物質や容器の多くを適用可能にする。しかし、1064 nm励起で適用不可能であった対象物質や容器が785 nm励起で適用可能になるという逆のケースはほとんど存在しない。そのため、以下の章に記載する新しい携帯型ラマン分光計は、いずれも励起波長を1064 nmのみに絞り、小型化・軽量化を行うとともに、操作性を高めている。

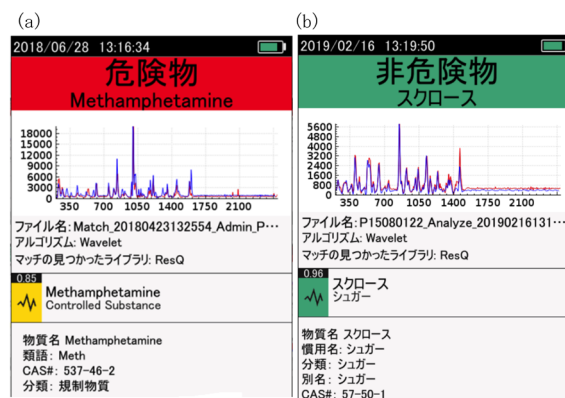
4. 危険物・薬物用携帯型ラマン分光計

4.1. 基本機能

以下に、最近のセキュリティ分野用携帯型ラマン分光計2機種を紹介する。いずれも前章で述べた1064 nm励起により蛍光の妨害を大幅に低減して正確な物質同定を行うことを第1の特長としている。すでに世界各国の税関・警察・軍隊・国境警備・麻薬取締機関で実績をあげている機種としては、Progeny ResQがある（図4）。新製品のProgeny ResQ CQL（図5）は、Progeny ResQにさらなる改良を加えると同時に追加機能を搭載した製品である。ここでは、まず両機種に共



図4. Progeny ResQ.

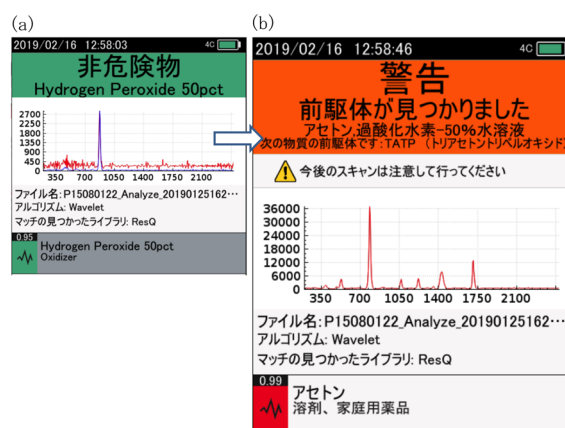


(a) 危険物 (覚醒剤) (b) 非危険物 (砂糖)

図6. 危険物/非危険物の判定.



図5. Progeny ResQ CQL.



(a) 試料1 過酸化水素水 (b) 試料2 アセトン

図7. 2種類の前駆体発見時の警告表示の例.

通の基本機能について述べる。

最も簡単かつ重要な機能は、瓶や袋に押し当ててスタートアイコンまたはボタンを押すことにより内容物を同定することである。内容物が同定されると同時に危険物か非危険物かも判定されるため、捜査官または保安検査員には、次にとるべき行動が即座に明確になる。物質同定は、自動ライブラリー検索により瓶や袋の中身のラマンスペクトルに最も近いスペクトルを見つけることにより行われる。標準ライブラリーには12,000種類以上の物質のスペクトルが登録されているが、ユーザーが取得したスペクトルを登録することができ、装置の使用目的に合致したライブラリーを独自に作ることも可能である。

図6に、最も使用されることの多い基本機能である“危険物/非危険物判定”の例を示す。外観はいずれもポリエチレン袋に入った白い粉末であるが、(a)は覚醒剤、(b)は家庭用砂糖である。

4.2. 特長的な機能

Progeny ResQとProgeny ResQ CQLには、1064 nm励起以外にも、過去のセキュリティ分野向け携帯型ラ

マン分光計にない独自機能が付加されている。

1) 4Cモード

4Cモードと呼ばれる独自機能の語源はforesee（予見する）で、危険物製造の準備行動や製造場所を察知する目的に使用される。特定の場所または特定の荷物中にあった複数の不審物の検査を行った際に、同じ危険物の複数の前駆体⁽⁵⁾（原料）が発見された場合は、危険物の製造場所または危険物の製造に関与する人物の可能性を表す警告画面が表示される。図7に示した例においては、最初に測定した試料が過酸化水素水であり、非危険物の表示がされている。しかし、次に測定した試料がアセトンであると判定された瞬間警告が表示された。この警告は、過酸化水素水もアセトンもテロリストにより製造されることの多い爆薬TATPの前駆体であることによる。すなわち、同じ場所あるいは同じ荷物の中に過酸化水素水とアセトンの両方が見つかったことは、その場所または荷物が、TATPの製造に関係している可能性を意味している。

2) 試料写真撮影

サイトにおいて多くの不審物を検査する場合、取違

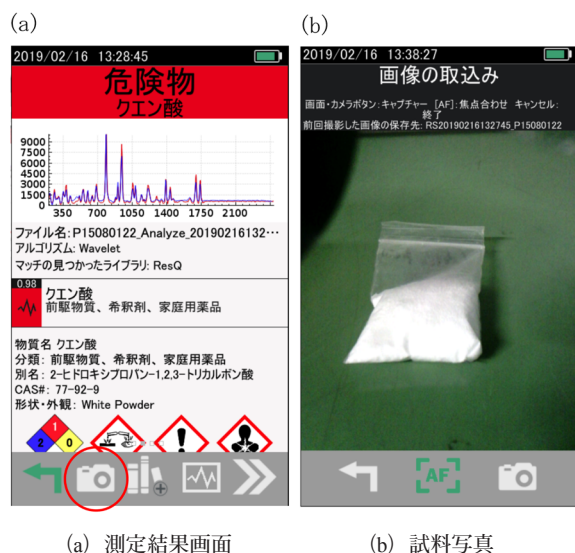


図8. 測定結果画面と試料写真.

いを防止するため、従来は試料に番号の付いたタグを取り付け、同じ番号をデータのテキスト入力欄に入力するなどの方法をとっていた。Progeny ResQとProgeny ResQ CQLにおいては、この煩雑さをなくするためにカメラ機能を搭載し、測定結果画面のカメラアイコンにより試料写真を撮影できるようにした(図8)。試料写真は保存され、データをPCにダウンロードする際にも一緒にダウンロードされる。

3) ダイヤル付き先端位置調整機構

図9(a)は、薄いプラスチックフィルムの袋内の粉末を測定する際の先端位置設定の例である。ダイヤルの数値を1に合わせ、レーザー光の焦点がフィルムのすぐ内側に来るようにしている。図9(b)は、ガラス厚さが約2.5 mmのガラス瓶内の液体を測定する際の先端位置設定の例である。ダイヤルの数値が5になりレーザーの焦点位置が装置先端の前方約5 mmになるよう先端部をねじ込んでいる。瓶内部の液体の位置に焦点があるため、信号強度の面で有利である。また図3に一例を示したように、1064 nm励起による対象物質からの蛍光を低減する効果に加えて、有色ガラスの蛍光が光路に入る程度を下げる効果もある。

以上により、容器を開栓せずに内容物を測定することが可能となる。このことは、内容物が気化しやすい有毒物質の可能性がある場合にきわめて重要である。

4) 遅延トリガーによる安全性確保

爆薬の測定は、安全性確保のため定められた手順を守って行うことが必要である。そのうえで、さらに二重の安全性を確保するために遅延トリガーモードの使用を推奨している。このモードにおいて、遅延時間を選択して不審物に装置の先端を当てた後スタートすると、遅延時間が刻々減少する。この間に測定者はその場を離れ、安全な場所に移動する。遅延時間がゼロに

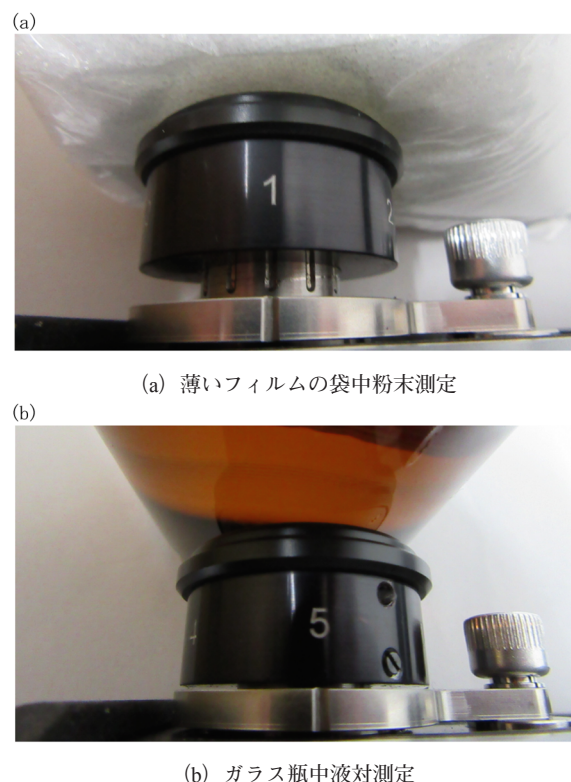


図9. 袋・容器材料の厚さに応じた先端位置調整.



図10. QuickDetectモードによる極微量分析.

なるとレーザーがオンになり測定が始まる。

5. Progeny ResQ CQL

携帯型ラマン分光計の将来については多くの可能性があるが、中でも最新機種Progeny ResQ CQL独自の特長と新しい機能に基づく新たなアプリケーションは、期待度が高い。以下に主な内容を記載する。

5.1. QuickDetectソフトウェアによる極微量分析

従来は、携帯型ラマン分光法計はバルク分析が得意であり、Trace Analysis(極微量分析)には適さないという理解が一般的であった。その理由として、机上や床にわずかに残っている粉末などをそのまま測定すると、机や床の材質の発するラマン散乱や蛍光が支配的になることが避けられないということがあった。Quick-Detect比色分析ソフトをProgeny ResQ CQLに搭載すると図10に示した手順で極微量分析が可能となる。



図11. 机上または床上に置いた状態での測定.



図12. 先端にペリスコープをつけた測定例.



図13. 通電のままのバッテリー交換.

研究目的の極微量分析にSERS（表面増強ラマン分光法）が用いられる場合もあるが、前処理に多大の時間を要し、またランニングコストが高いところから、サイトでの分析においては、QuickDetectモードによる方法が適している。

5.2. その他の改良点・新機能

1) エルゴノミクス

重量を1.4 kgと若干軽量化し、片手ホールド、両手ホールドのいずれも可能な形状にした。下面、2種類の横面のいずれを下にして机上または床に置いても光

軸が水平方向を向くため、容器に手を触れずに各種容器の側面に装置先端を当てることができる。どの面を下にして装置を置くかは、容器の形状および測定対象物がどの程度の量容器に入っているかにより異なる。図11に、机上または床上に置いた状態での測定例2種類を示す。軽量のため文字通りのハンドヘルド測定も容易であるが、手で持つ必要がない場合も多い。

2) 容器中少量試料用ペリスコープ

装置の置き方だけでは対応できないほど容器中の試料が少なくなった場合は、図12に示したペリスコープと呼ばれる特別付属装置を使用する。光軸は大幅に低くなるが、光軸の方向が水平方向であることは同じである。

3) バッテリーのホットスワップ

1個のバッテリーで4～5時間使用することができるが、丸一日サイトで繰り返し測定する場合には、標準付属の予備バッテリーと交換しなければならない場合もある。そのときに電源を切らずに電池交換ができるよう図13に示すホットスワップの機能が付加されている。また、標準のLi-Po電池の他、市販のCR123A電池も使用可能という特長を有する。

6. おわりに

本稿においては、化学兵器・爆薬およびこれらの前駆体、各種違法薬物の探査・捜査に必要な携帯型ラマン分光計の機能・性能についての報告に重点を置いた。しかし、筆者自身は対象としている危険物・薬物に接する機会はほとんどなく、機能・性能の有効性の確認を筆者のグループだけで行うことには限界があった。

上記の状況の中で警察庁科学警察研究所時代からご指導いただき、また今回データの使用をご許可いただいた現国立研究開発法人理化学研究所放射光科学研究センター瀬戸康雄先生に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) 野上太郎, 牟田史仁: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 1, 21–23.
- (2) Y. Seto, Y. Ohnui, T. Ohmori, K. Tsuge, M. Ohtsuka, F. Muta, T. Nogami and B. Allen: Poster presentation 1740-8P at the 68th annual Pittsburgh conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Chicago, IL USA.
- (3) 野上太郎, 牟田史仁: リガクジャーナル, **46** (2015), No. 2, 25–28.
- (4) 佐藤貴史, 關岡亮二, 瀬戸康雄, 松宮宏幸, 中川秀樹: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **65** (2016), 539–545.
- (5) EUROPEAN COMMISSION Brussels, 17.4.2018 209 final.