

## 質量分析器による成層圏大気組成の観測（Ⅱ）

井 口 俊 夫

### 概 要

成層圏中の微量成分を観測する目的で、気球搭載用質量分析装置を製作した。装置はそれ以前の物に比べ、分析器部分を磁場偏向型の物から四重極型の物にかえるなど、改良がなされた。この装置を用いて1977年8月30日に気球観測を行った。得られたデータを検討した結果、観測装置に問題があるように思われた。それを明らかにするために室内実験を行った。その結果、イオン・ポンプからのガスの再放出、イオン・ソースでの反応、イオン化に伴う二次生成物の影響など問題が多く、成層圏中の大気組成を正確には測っていないことが明らかになった。これら気球実験および室内実験を通して明らかになった装置の問題点と今後の展望について述べる。

### 1. はじめに

超音速旅客機（SST）の排気ガスや人工のフロンガスなどが、その微量さにも拘らず、成層圏中のオゾンを破壊する可能性があることが指摘されて以降、人間生存の環境問題として成層圏中の微量成分の役割が大きな関心を呼ぶに至った。こうした微量成分を測定する方法としては、太陽光の吸収を見る光学的測定法を始めとして、種々の方法が考案され、実際に観測が行われてきた。一方、今までの観測法以外に、それらのもつ欠点を補う意味からも、質量分析器による観測が考えられ、気球搭載用質量分析装置の開発・改良がなされてきた。質量分析器による観測法の長所としては、積分量でなくその場の量が測定できること、多種の物質を同じ条件の下において同時に測定できること、太陽光を利用しないため昼夜同じ条件で測定できること、原理的には ppb オーダー程度の微量成分でも測定可能となる可能性があること、などがあげられる。

1975年に初めて気球実験に成功して以来、1976年1977年と同種の実験を行った。1975年の実験においては質量数64の所に予想外の大きなピークが観測され、それが  $\text{SO}_2$  によるものであると判定された[1]。1976年の実験は1975年に使用された物と同じ装置で行われた。質量数64に現われるピークの高さは1975年の場合に比べ約5分の1に減ったが、 $\text{SO}_2$  が1974年10月のFuego火山噴火により成層圏に注入されたものであると考えると、この減少率は矛盾なく説明できることがわかった。しかし、その絶対量は他の予想や測定に比べ4桁程多く、装置自体に何らかの濃縮機構を考えないと説明がつかなかった。

1977年の実験では、質量分析器部分を磁場偏向型から四重極型に変えるなど、いくつかの変更・改良がなされた。以下、その観測装置の概要及び観測結果を述べ、その結果明らかになった装置の問題点を1975年、1976年の場合をも含めて検討する。

## 2. 気球実験

### 2-1 観測装置

今まで成層圏大気組成の観測用に質量分析器が用いられて来なかった理由として、次のようなことが考えられる。

- (1) 成層圏で関心のある対象は微量成分であるが、質量分析では微量成分はしばしば他のフラグメントピークに隠されてしまうこと。
- (2) 微量成分を測定するためには、広いダイナミック・レンジを必要とすること。
- (3) 成層圏での気圧は数 Torr から 200 Torr と高く、そのままでは質量分析器を働かせられないこと。

こうした問題点を解決すべく装置の開発が行われてきた。1977年に気球に搭載した装置の構成図を第1図に示す。装置の基本的構成においては、以前の物[2]と大きな変わりはない。以下、動作原理と各部の構成を簡単に述べる。

#### 2-1-1 動作原理

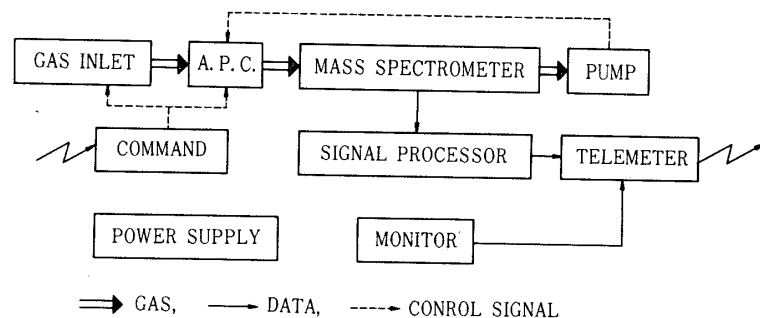
第2図に質量分析計部分の概念図を示す。先に記した通り、成層圏では質量分析器をそのまま動かすわけにはいかず、何らかの方法により分析管内を排気する必要がある。この目的を達するために、この装置では分析管に 20 l/s の排気速度を持つ三極型スパッター・イオンポンプを取り付け排気を行っている。

試料である外気はステンレス鋼製のパイプを通して装置内に導かれ、リーク・バルブで流量を調節され分析管内に入るようになっている。このリーク・バルブでの流量を調節しているのが A. P. C. (Automatic Pressure Control) 機構である。これは、イオン・ポンプに流れる電流が真空度に比例することを利用し、その電流が絶えず一定になるようバルブを開閉する装置である。

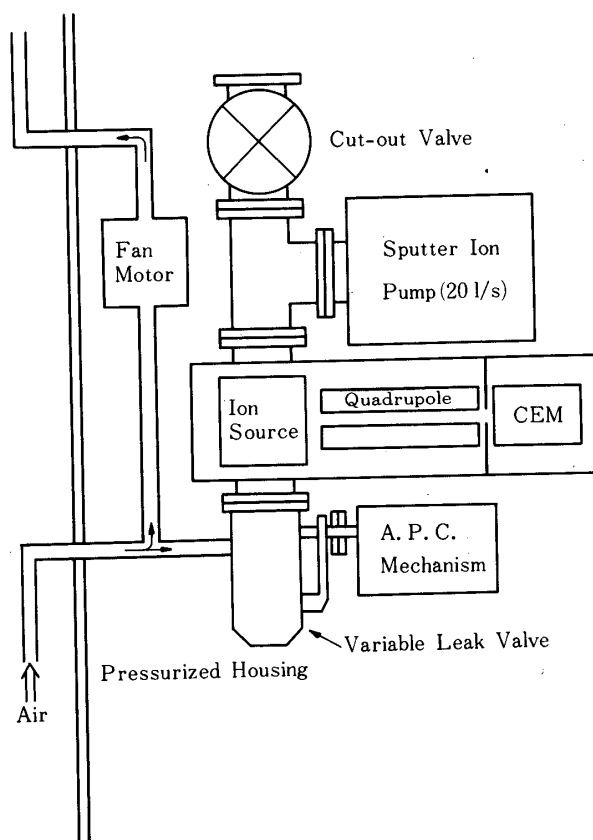
分析管内に入ったガスはイオン・ソースにおいて電離され、四重極のマス・フィルターでふるいにかけられる。それを通過したものが、マス・フィルターの後方に置かれたチャンネル型の二次電子増倍管に入り、そこで電気信号として検出される。その数を計数回路で数えデータとして地上に送ってくるようになっている。

#### 2-1-2 質量分析器

質量分析器としては、1976年までは小型の磁場偏向型のものを用いてきたが、今回の実



第1図 気球搭載用装置の構成図



第2図 気球搭載用装置の分析計部分の概念図

験では四重極型のものに改良した。この変更を行ったのは、それまで使っていた磁場偏向型のものに比べ、分析器としての感度が増すこと、掃引範囲が広くなること、高質量域での分解能が良くなることなどの理由による。

実際に用いたのは、既製品（日電バリアン社，TE-150）を一部改造した物である。主な改造点は、気球搭載用として不必要な部分はすべて使わず、四重極電極及びイオン・ソース部のみそのまま使ったこと、イオン検出器として付属の二次電子増倍管（SEM，浜松テレビ，R 474）から、チャンネル型の二次電子増倍管（CEM，村田製作所，セラトロンEMT-6081）に替えたことの二点である。SEMをCEMに変更したのは、今回の装置ではイオン検出法として、電流を測るのではなく、パルスカウントによる方法をとっており、CEMの方がSEMよりこの方式に向いていることと、CEMの方がSEMに比べ暗電流が少なく、駆動用高圧電源の容量が小さくてすむことによる。

分析器の掃引は、質量数  $(m/e)=1$  から 150 までを 2048 steps に分け、0.1 秒きざみで電圧を階段状に上げていき、204.8 秒で一掃引するようになっている。イオン・ソースでの電子のエネルギーは各掃引毎に 70 eV と 20 eV に切り換えている。従って 409.6 秒毎に一組のデータが得られることになる。この切り換えを行っているのは、得られたマス・スペクトルを解析する時に各ピークの同定を容易にするためである。

### 2-1-3 排 気 系

排気用ポンプとしては、20 l/s の排気速度 ( $N_2$  に対し) をもつ三極型スパッターイオンポンプを用いている。前回までの装置ではこのポンプからの再放出の影響を減らす目的で、5 l/s のコンダクタンスをもつオリフィスをポンプ入口に取り付けていた。しかし、今回の装置では、排気してやるべき部分の容積や真空側の表面積も増えたことから、十分な高真空を得るため、このオリフィスは付けないことにした。これにより、再放出の影響が心配されるが、これについては後で述べる。

なお、この再放出をできるだけ少なくするために、ポンプには新品を使い、装置内の真空維持及びベーキング時の排気には、8 l/s のイオン・ポンプ及びターボ・モレキュラーポンプを使用し、気球実験に使うポンプには極力ガスを吸わせないようにした。ベーキングは約 250°C で合計 50 時間程行った。これにより  $10^{-10}$  Torr 台の真空が得られた。

なお、気球実験時には、イオン・ポンプ内での圧力が  $5 \times 10^{-6}$  Torr になるよう A.P.C. 機構の調節レベルを設定してある。

### 2-1-4 外気導入系

装置全体は、装置自体からのガス放出による試料の汚染を減らすため、アルミ製の気密容器に収められている。この中に収められた質量分析器に外気を導く部分が導入系であり、ステンレス鋼のパイプからできている。外気が導入系の入口から分析管に入るまでの時間をできるだけ短くするために、第2図に示したように導入系パイプ内に fan を設け、強制的に外気を循環させている。

この導入系パイプが気球上昇時、特に雲の中を通過する際に、水等により汚染される可能性のあることが、1975 年の実験でわかり、1976 年の実験からは、このパイプの出入口をガラス封じし、気球が成層圏に達し水平浮遊状態に入ってから、地上からのコマンドあるいは装置内に取り付けたタイマーによりガラスを割り、観測を始めるようにした。それまでの間パイプ内には乾燥窒素が封入されている。窒素ガスを詰めたのは、ガラス破壊時にガラスの破片がパイプ内に入るのを恐れたためである。

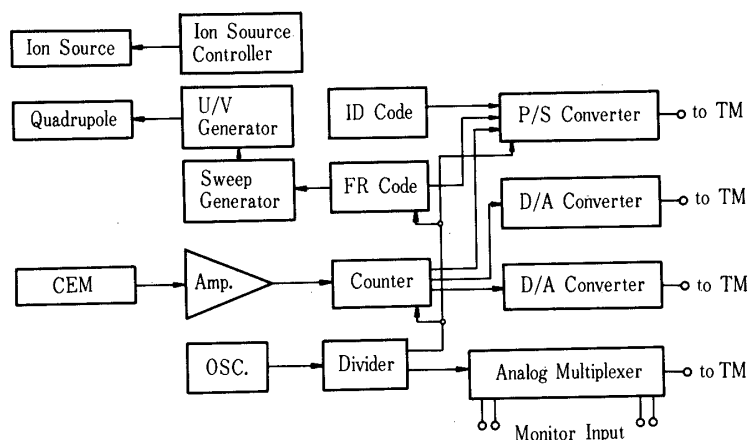
また、観測は気球からのガス放出の影響を避けるため、ゆっくりと気球を下降させながら行うようにしている。そのため、入口が装置より下側、下向きになるよう付けられている。

### 2-1-5 信号処理及びその他の電気回路

回路は大きく分けて、信号処理回路、質量分析器制御回路、モニター回路、コマンド回路、電源にわけられる。コマンド回路、電源を除いた回路系の構成図を第3図に示す。データはコード化し PCM 方式によりテレメータに入れた。なお同時にアナログ信号でもデータを送り、即時観視用に使っている。

### 2-1-6 装置の特性

観測装置の特性を第1表に示す。最小検出感度は  $N_2$  に換算した値である。実験前に行った予備的な室内実験の結果、この感度には非常に大きな質量依存性があり、質量数 0 で規格化した感度  $S$  は近似的に  $S = 1.11 \exp\{-0.015(m/e)\} - 0.106$  で表わされることがわかった。この質量依存性は、四重極マス・フィルターのイオン透過率の質量依存性 [3] と検出に使った CEM の質量依存性 [4] によるものと思われる。



第 3 図 気球搭載用装置の電気回路系のブロック図

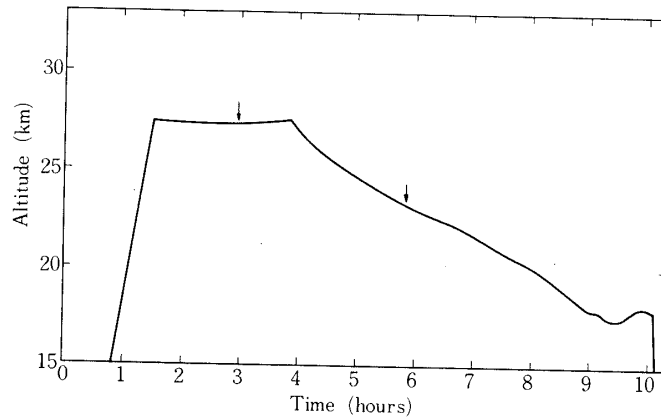
第 1 表 気球実験に用いた成層圏中性大気組成観測装置の諸特性

|                                   |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| Sweep Range                       | 1 ~ 150                       |
| Resolution                        | $\Delta M = 1$ (a. m. u.)     |
| Least Detectable Partial Pressure | $\sim 2 \times 10^{-12}$ Torr |
| Sweep Time                        | 204.8 sec/sweep               |
| Emission                          | 200 $\mu$ A                   |
| Electron Energy                   | 70 eV, 20 eV                  |
| Power Dissipation                 | 110 W                         |
| Total Weight                      | 240 kg                        |
| Attainable Height                 | 27.5 km                       |

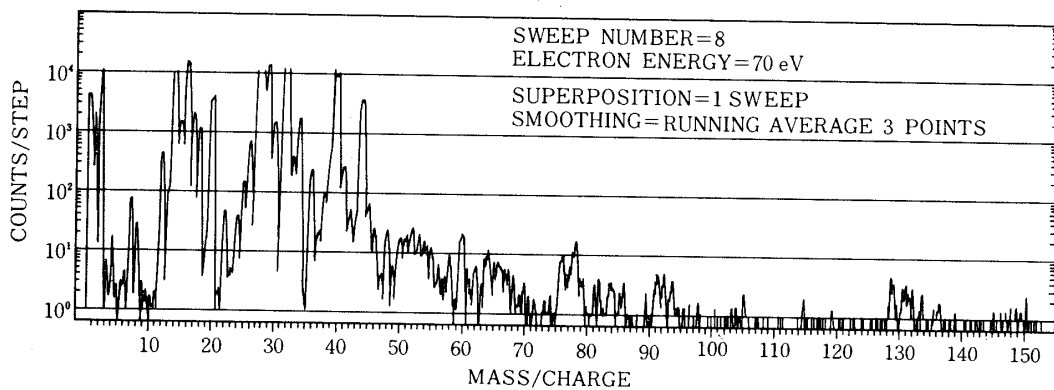
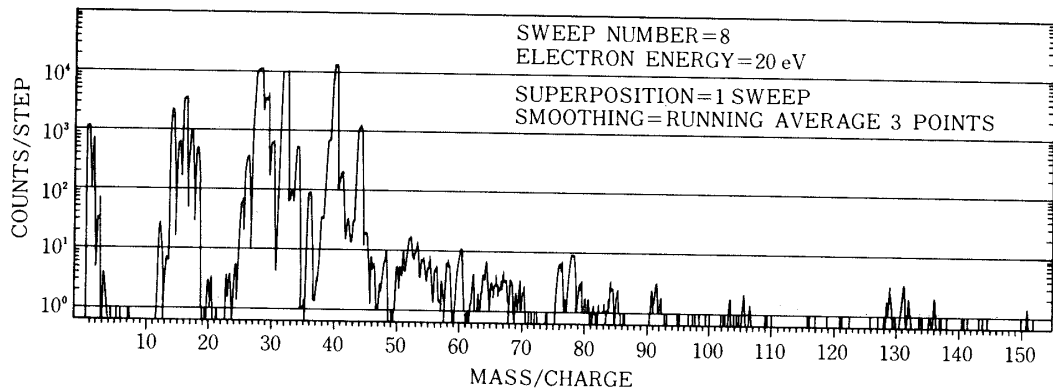
## 2-2 観測及び結果

観測は 1977 年 8 月 30 日に行われた。観測に用いられた気球は B<sub>15</sub>-35 で、午前 7 時 43 分に三陸大気球実験場より放球され、午後 6 時 22 分に金華山沖約 30 km の海上に着水した。この間の高度変化を第 4 図に示す。観測は第 4 図に示した二つの矢印の間で行った。高度差にして 27.5 km から 23.5 km までの 4 km である。上昇時に観測を行っていないのは、先に書いた理由による。一方 23.5 km までしか観測を行っていないのは、この地点にて装置に異常を来たし、観測を打ち切らざるを得なくなったためである。

この観測により得られたマス・スペクトルの例を第 5 図に示す。第 5 図において、質量数 ( $m/e$ ) = 28 (N<sub>2</sub>), 32 (O<sub>2</sub>), 40 (Ar) 等のピークは前置増幅器の段階で飽和を起こしており、正確な値は示していない。従って混合比を求めるには、酸素の同位体 <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O を基準に使っている。これは、主成分である窒素や酸素の成層圏での混合比は対流圏における値と同じと考えて良いからである。



第4図 気球高度変化. 横軸は放球時を基準にして測った時間



第5図 気球実験で得られたマス・スペクトル例

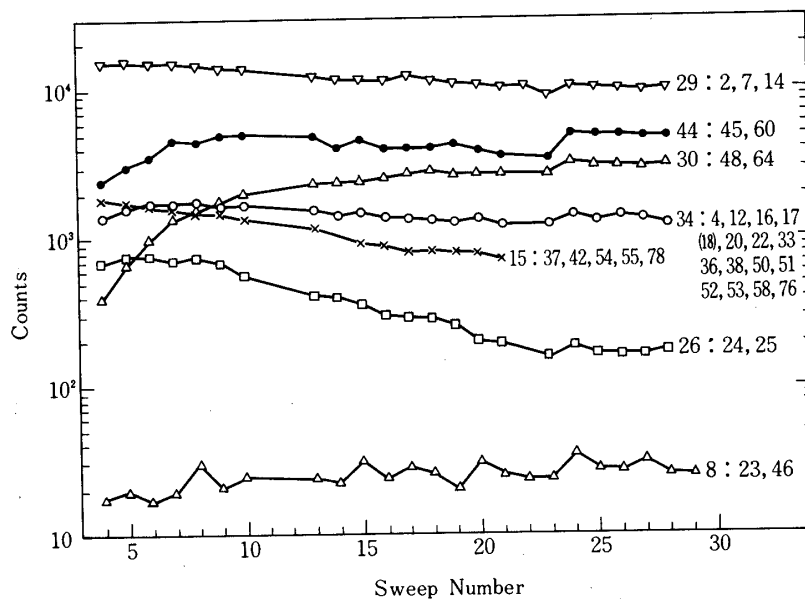
ここに示したようなマス・スペクトルが全部で25掃引分程得られたが、問題はこれらスペクトルを構成する各ピークがどんな物質により生じたものであるかということである。大きなピークを作っているものは比較的容易に同定できるが、小さなピークは同定が非常に困難

となる。そこで、各ピークの時間変化をグラフにプロットしてみたところ、それらはその変化傾向により七つの組に分けることができた。その各組の代表例を第6図に示す。図中の29のピークは窒素の同位体  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$  によるものと考えられる。実際、窒素のフラグメント・ピークとして生じる他のピーク、例えば7 ( $\text{N}^{++}$ による)なども同傾向の変化を示している。

34の変化も最初の数点を除きこの29と同じ変化を示している。この34は酸素の同位体  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  によるものである。この34と29の比から、酸素と窒素の比を求めると、 $[\text{O}_2]/[\text{N}_2] = 0.29$  となり、期待される値0.27と比べ一割程度大きいだけで良い一致をしていると言える。値が一割程度大きく出たのは、感度補正に用いたAPIのデータ[5]が必ずしもそのままこの装置にも当てはまるとは言えないことによるものと思われる。

なお、最初の数掃引の間で29と34の傾向が異なるのは、先にも記したように、地上からのコマンドにより導入系の出入口のガラスを割るまでは、導入系のパイプ内には窒素が詰められており、この窒素が外気と完全に入れかわるのに、ある程度時間を要するためである。

1975年の実験においては、64, 48に比較的大きなピークが認められ、それが外気中の  $\text{SO}_2$  によるものであると結論された。また、その高度分布が成層圏中に存在するエアロゾル



第6図 気球実験で得られたマス・スペクトルの各ピークの時間変化の代表例。グラフの直ぐ右の数がその折線で示された変化をとるピークの質量数を表わす。その右の数は、グラフで示されたものと同傾向の変化をするピークの質量数。図中に現われない数を質量数とするピークは、飽和したものを除き、検出されなかったか、あるいは数が少なく統計的バラツキからくる誤差のため、変化を論じられなかったもの。掃引数は観測開始より2掃引前を1としている。図に示したのは電離電圧が70Vの場合。

層の分布と定性的に合うことが示されている。

しかし、今回の実験の場合、64, 48 は第6図にみられるように、30 共々時間と共に急激に増大している。今回の実験においては、高度変化は僅かであり、しかも正午前後の観測で、外気中の組成がこのような急激に変化するとは考えにくい。その上、1975 年の観測結果に比べ、今回の実験では 64, 48 の割合が数分の一に減ったとは言え、もしこれが外気中の  $\text{SO}_2$  によるものだとすると、他の観測や推定に比べ 4 桁程多いことには変わりなく、装置側に何らかの濃縮機構を考えなければならない。

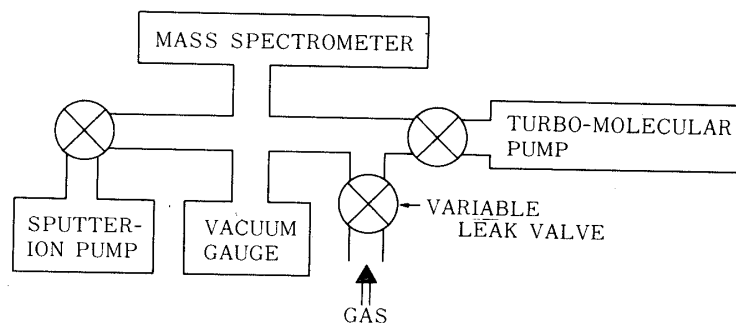
一方、気球実験で得られたマス・スペクトル中で希ガスは他の物質によるピークとの重なりが少なく、比較的容易にその混合比を求められる。電離断面積等の補正を行い求められたヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンのそれぞれの混合比は、空中に存在すると言われている値 5.2 ppm, 18.2 ppm, 0.93%, 1.14 ppm, 0.087 ppm に比べ、42 ppm, 57 ppm, 2.5%, 4.5 ppm, 24 ppm と 2.7 倍から 300 倍も多い。このように多く出たのは、イオン・ポンプからの再放出の影響と考えられる。イオン・ポンプは吸着を利用したポンプであり、一度排気したものを再放出することが知られている[6]。この再放出の程度は排気した物や時間により異なる。希ガスの場合、化学的に安定なため、イオン・ポンプ内で化学吸着されることなく、物理吸着によってのみ排気される。従って、一度排気されても、他のガスを導入した時に、イオン衝撃によりたたき出される可能性が強く、再放出が激しいと思われる(誘導再放出)。上の結果において特にキセノンが多いのは、気球飛翔実験の前に、校正のためキセノンを装置内に導入したことがあるためである。

問題の 64, 48 もこうした装置側の問題により生じたものではないかと考え、原因を確かめるべく次に述べるような室内実験を行った。

### 3. 室内実験

#### 3-1 実験装置

実験に用いた装置の概略図を第7図に示す。実験は、質量分析器に既知のガスを導入してやり、そのスペクトルを測定するものである。この時、装置内の排気用ポンプとして、スパ



第7図 室内実験装置の構成図

ッター・イオンポンプとターボ・モレキュラーポンプを切り換えて使い、得られたマス・スペクトルの違いから、イオン・ポンプの影響を調べた。

ただし、今回の気球実験では、観測装置が回収されなかったため、この実験に用いた質量分析器（日電バリアン社、NAG-515）及びイオン・ポンプは気球実験に使用した物とは別の物である。そのため、この実験結果から気球実験の結果についての定量的議論はできない。しかし、定性的な検討は十分可能と考えられる。

使用したイオン・ポンプは、今回の気球実験に使った物と同型のもので、1975年及び1976年の気球実験で使用したものである。質量分析器は四重極型の物であるが、イオン・ソースがB-A ゲージ型の物であり、またイオン検出は、パルス計数方式ではなく、ファラデーカップによる電流検出である点で、気球実験に使った物と異なっている。なお、この実験においては、感度を上げるため、エミッションは5 mA 流している。

### 3-2 実 験

装置を150°C~200°Cで約12時間ベーキングし、 $10^{-8}$  Torr 台の真空を得た。ここに純粋の酸素を導入してやり、その時のマス・スペクトルを測定した。導入したガスの圧力は約 $3.1 \times 10^{-8}$  Torr から順に $\sqrt{10}$  倍ずつ増やしていき、イオン・ポンプの場合は $1 \times 10^{-5}$  Torr まで、ターボ・モレキュラーポンプの場合は約 $1 \times 10^{-4}$  Torr まで変化させている。測定順序は各圧力につき、イオン・ポンプ、ターボポンプの順で行い、圧力を低い方から高い方に向けていっている。なお、この圧力は質量分析器のイオン・ソース付近に取り付けたB-A ゲージで測っている。

酸素の実験の後、同じ手続きをくり返し、水素について実験した。実験手順も酸素の場合と同じである。ただし、ガス導入の最高圧力は、B-A ゲージの読みで、イオン・ポンプの場合は $3 \times 10^{-6}$  Torr、ターボポンプの場合は $3 \times 10^{-5}$  Torr である。これは、水素はその電離断面積が酸素に比べて小さく、B-A ゲージで示される真空度は酸素の約3分の1になるからである。

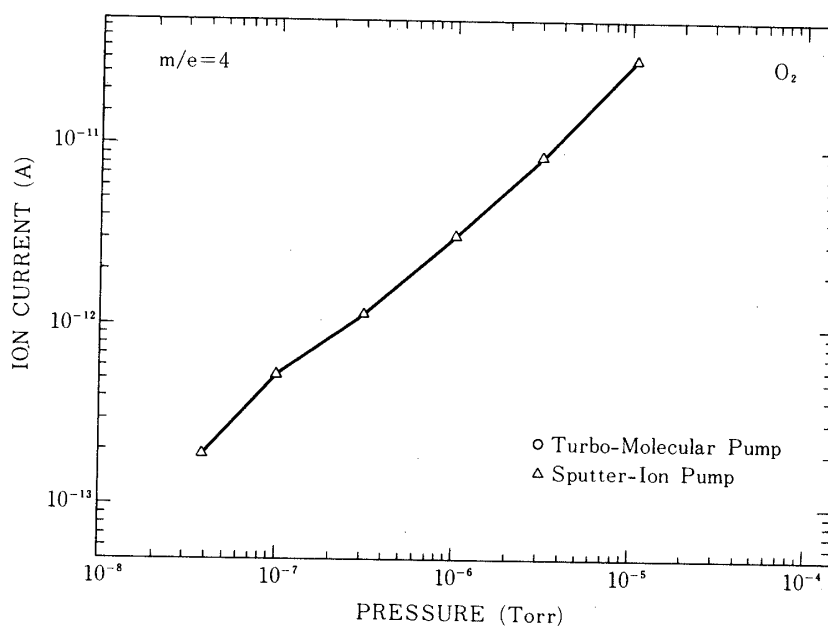
## 4. 結果と検討

以下、室内実験の結果を整理し、気球実験で得られたデータについて検討を行う。

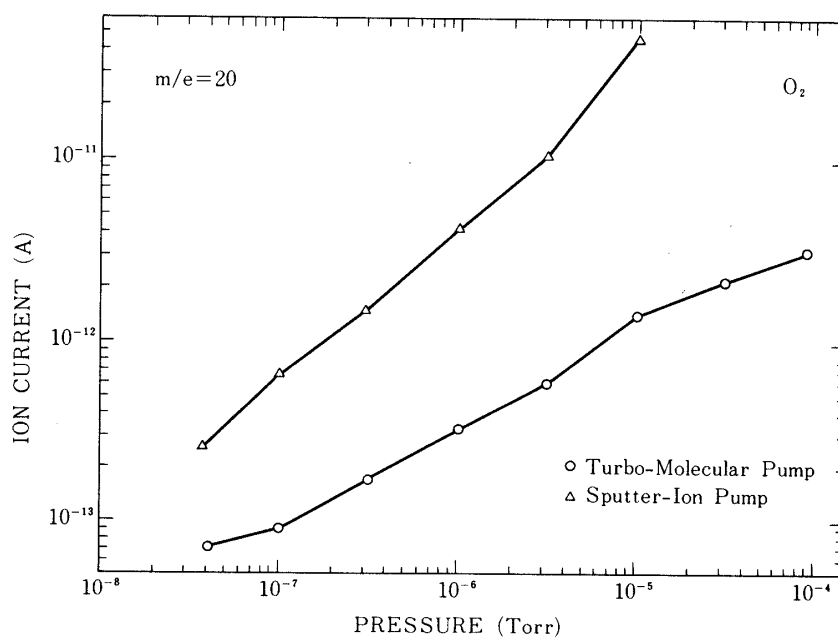
### 4-1 イオン・ポンプの影響

第8, 9図に室内実験において酸素を導入した時に、 $m/e=4, 20$  に現われるピークの高さの圧力に対する変化を示す。今の場合、4にピークを作るものは $\text{He}^+$ 、20は $^{20}\text{Ne}^+$  及び $^{40}\text{Ar}^{++}$  以外にはない。従って、これらの図からイオン・ポンプの場合希ガスの再放出が非常に激しく、しかも、その量は導入したガスの圧力にはほぼ比例していることがわかる。この結果は、気球実験で希ガスが非常に多く出た原因として予想した通りであった。

希ガス以外のガスの再放出を調べてみたところ、導入ガスが酸素の場合も水素の場合も、高質量域( $m/e \geq 40$ )では、ほとんど二つのポンプによる差はなく、こうした範囲ではイオン・ポンプからの再放出は少ないと考えてよいことがわかった。これにはもちろん過去にどのようなガスを吸わせたかが問題になるが、一般に分子構造の複雑な物は、イオン・ポンプ内で壊される事が多く、イオン・ポンプ内壁にそのままの形で吸着している事が少ないため



第8図 室内実験において、酸素ガスを導入した時に、質量数 ( $m/e$ ) が4の位置にあらわれるピークの高さを、装置内の圧力に対して表わしたものの図中右上隅の「 $O_2$ 」が導入したガスを、また左上隅の「 $m/e=4$ 」がグラフで示されたピークの質量数を示す。(ただし、ターボ・ポンプで排気した場合は装置の検出感度以下であったため、表わされていない.)



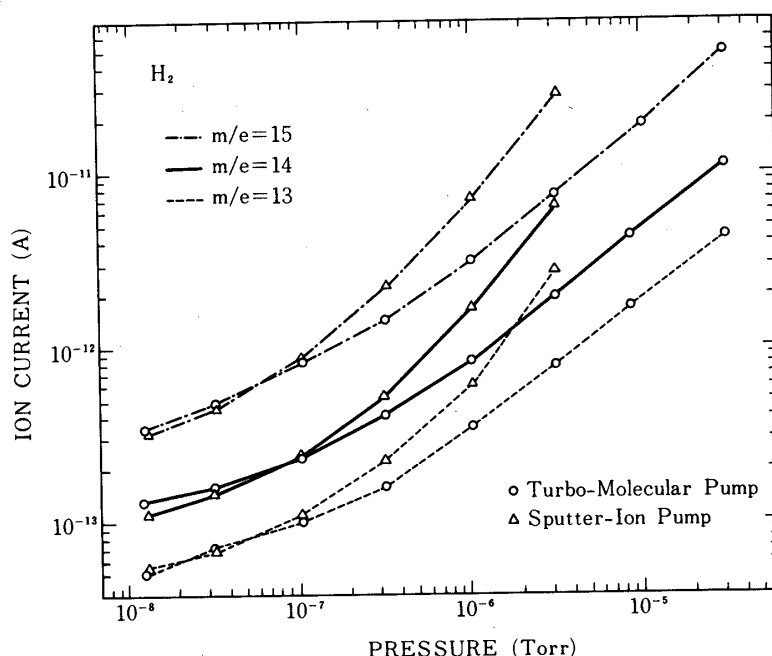
第9図 第8図と同じ

とも考えられる。

一方、低質量域 ( $m/e \leq 40$ ) の炭化水素と思われるピークについては、第10図に示したように、イオン・ポンプの方がターボ・ポンプの場合より高い値を示し、イオン・ポンプからの再放出があることがわかった。水素の再放出についても同様である。

この室内実験の結果からみて、気球実験で得られたマス・スペクトル中、2 ( $H_2$ ), 13 ( $CH$ ), 24 ( $C_2$ ), 25 ( $C_2H$ ), 26 ( $C_2H_2$ ) 等が多いのはイオン・ポンプによる影響が入っているためと考えられる。

気球実験において高質量域に現われる炭化水素系のピーク (50~56, 78, 91 等。これらは外気中に含まれていた物ではなく、装置内にあったものである。) については、室内実験に比べその量も少なく、イオン・ポンプによるものかどうかは明らかではない。しかし、こうした高質量域に現われる炭化水素は、イオン・ポンプからの再放出による物でないとしても、常に一定の高さのピークを成すのではなく、装置内部の圧力と共に増加する傾向があることがわかった。これは、イオン・ソースにおいて電離された原子・分子が、装置内壁等に付着していたこれら化合物をたたき出すことにより生じたものと思われる。すなわち、イオン・ポンプからの再放出と同じ過程によるものである。この種のガスは、外から補給されない限り、他の部分に吸着するなり、ポンプにより排気されるなりして、次第にその量が減っていきと考えられる。実際、室内実験で  $O_2$  を入れる前の残留ガスのマス・スペクトルと、実験後の残留ガスのマス・スペクトルを比べると、全体の圧力は実験後の方が高くなっているにもかかわらず、こうした炭化水素系の物によるピークは減少している。気球実験のマス・ス



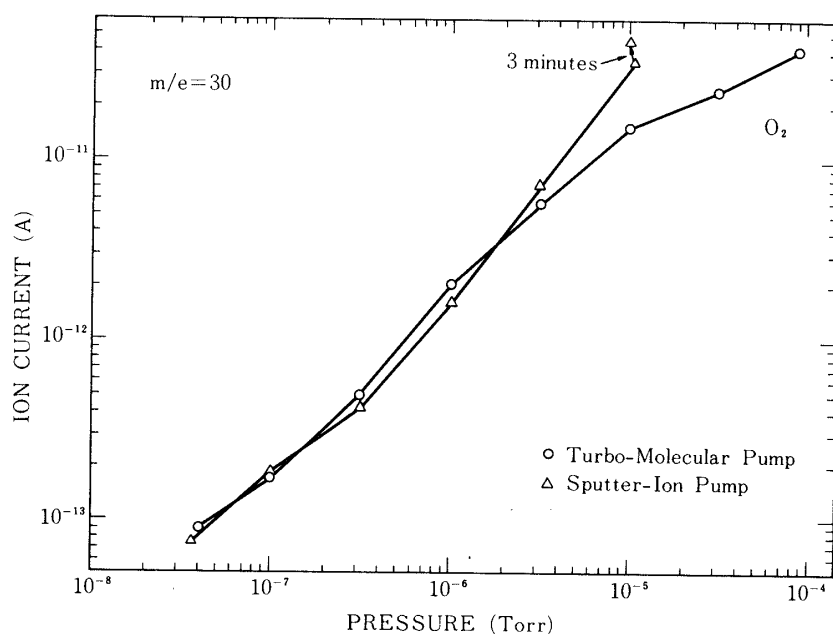
第10図 第8図と同じ

ペクトルにおいても、第6図にみられるように、こうしたマス・ピークはいずれも時間と共に減少していることがわかる。

以上にみたピークの外、イオン・ポンプによる影響で多く出ていると思われるピークに30がある。これは第6図に示した通り、時間と共にその大きさが異常に増加したピークである。室内実験の結果、この30のピークは分析管内に酸素を入れた時に特に大きく出ることがわかった。第11図に前と同様圧力に対する30のピーク高の変化を示す。イオン・ポンプで排気した場合、真空度を $10^{-5}$  Torr程度まで下げると、ポンプ自体からの発熱が大きくなり、ポンプの温度が上昇してくる。第11図において、イオン・ポンプの場合 $10^{-5}$  Torrの所に二つの点があり、「3分」と記してあるのは、三分間で30のピークが図に示されただけ増加した事を示している。これは、イオン・ポンプの温度上昇により、再放出が激しくなったためである。第8,9図に示した希ガスの再放出や水素の再放出でも、 $10^{-5}$  Torrの所で、それより真空度が良い場合に比べ、その増加量が多くなっているが、これも同じくイオン・ポンプの温度上昇によるものと考えられる。なお、この30にピークを作っているのは、装置内で二次的に生成された物質で、ホルムアルデヒド(HCHO)又は一酸化窒素(NO)ではないかと思われる。

問題の64, 48のピークについては、両ポンプによる差は認められなかった。

この実験結果からみて、イオン・ポンプからの再放出はかなり激しく、1976年以前の装置でイオン・ポンプと質量分析器の間に付けていた5 l/sのオリフィスも量的にみて本質的な解決にはなっていないことがわかる。

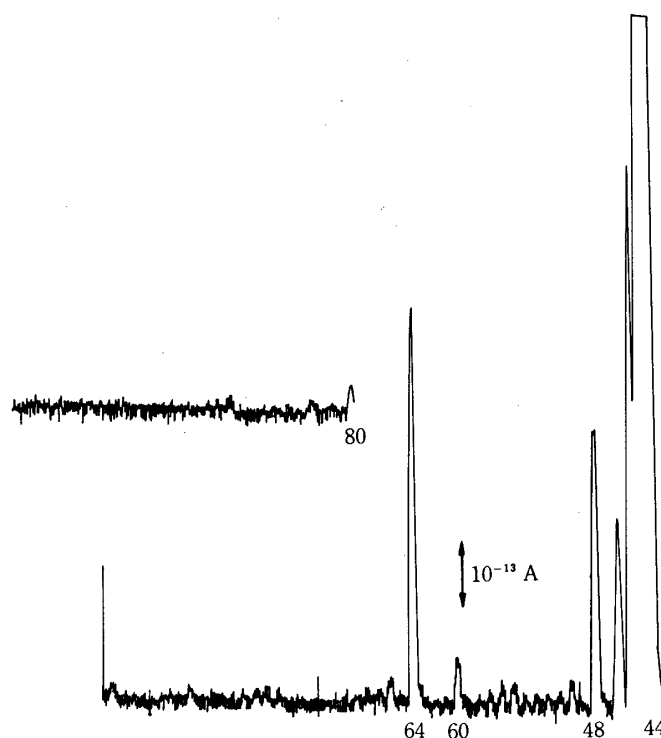


第11図 第8図と同じ

#### 4-2 イオンソースの影響

空気中においてアルゴンに次ぎ四番目に多く存在する二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) につき、その混合比を気球実験のデータから求めると、これも 0.2% と、期待される値 0.03% に比べ、7 倍も多く出てくる。一般に、質量分析器内に酸素を入れると  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  のピークが出てくることが知られており、これはイオン・ソースのタングステン・フィラメント中に不純物として含まれている炭素が試料である酸素と化合してできる物と言われている [7]。実際、今回の室内実験でも、酸素を入れただけで  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  による非常に大きなピークが  $m/e = 28$  と 44 に観測された。この室内実験の場合、フィラメントはタングステンを使っており、しかもエミッションを 5 mA と多く流すためにフィラメントを高温にしているのが、これほど多くの  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  を生成した原因と思われる [8]。一方気球実験に用いた装置では、イオン・ソースのフィラメントとして純度の高い (99.98%) レニウム線を使っている。このレニウム線に含まれる炭素の量は明らかではないが、矢張り同じ機構により  $\text{CO}_2$  が生じ、それが上記のような 7 倍という大きな値を出す原因になったと思われる。ただし、この量は 1975 年の気球実験で得られた  $\text{CO}_2$  の混合比 0.83% に比べ格段に減少している。1975 年の実験ではフィラメントにはタングステン製のものを使っている。

この  $\text{CO}_2$  を生成したのと同じ機構で、問題の 64, 48 のピークが作られていることも考

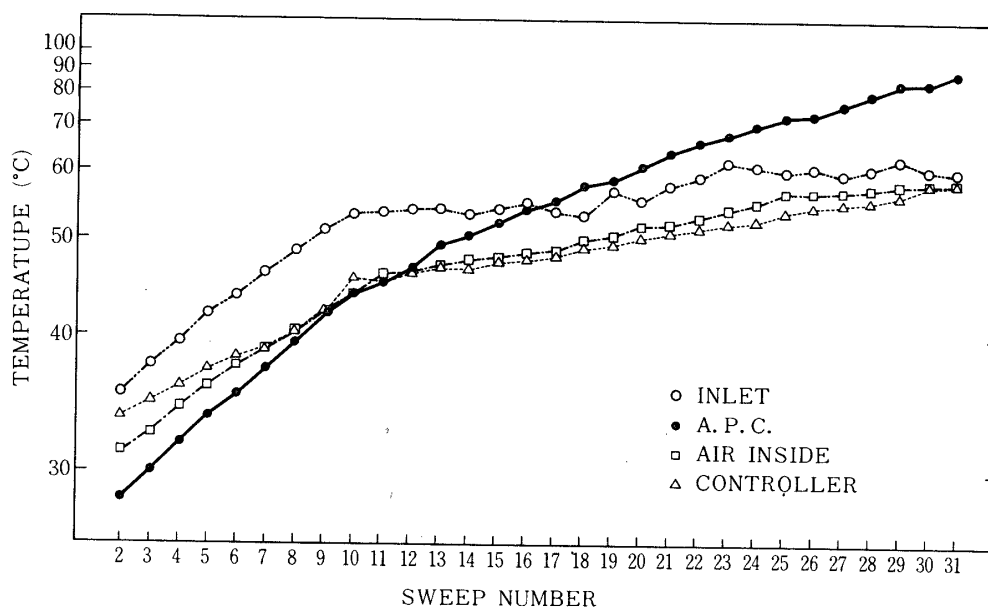


第 12 図 酸素ガスを  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr 導入した時の  $m/e=44$  から 100 までのマス・スペクトル

えられる。室内実験で装置内に酸素を導入した時に  $m/e \geq 44$  にあらわれたマス・スペクトルを第12図に示す。酸素の導入により48及び64に顕著なピークが生じていることがわかる。一方、水素を導入した場合や、予備的に行った窒素を入れた実験においては、48, 64にはこのような顕著なピークはみられなかった。酸素を入れた場合に生じる48, 64のピークの高さが、必ずしも入れた酸素ガスの圧力に比例しないことから、これらのピークを成す物は、導入した酸素中に不純物として含まれていたものではなく、酸素を入れることにより装置内部で生成されたものであることがわかった。問題はこの48, 64が何によるピークであるかということであるが、装置内に水素ガスを入れた場合に、 $m/e = 32, 33, 34$  に硫化水素  $H_2S$  のマス・スペクトルとほぼ一致するピークが観測されたことから、装置内には何らかの形でSが存在し、それが導入した酸素と反応して  $SO_2, SO$  を作り  $m/e = 64, 48$  にピークを生じさせたと結論した。

ただし、フィラメント中に不純物としてSが含まれているかどうかかわからないため、はたしてイオウがフィラメント中に含まれていて、フィラメントが高温のため、 $CO$  や  $CO_2$  ができたのと同じようにして、 $SO$  や  $SO_2$  ができたのか、それとも、イオン化され加速された酸素 ( $O_2^+, O^+$ ) がステンレス表面に衝突する時、ステンレス中に約0.03%含まれているSを引っ張り出し、生成されたものか、あるいは他の場所に存在するSが原因なのかは明らかではない。

なお、気球実験において、48, 64 及び 30 のピークが時間と共に大きく増大した原因は、装置の温度上昇によるものと思われる。第13図に気球実験時の装置内各部の温度変化を示す。分析器及びイオン・ポンプの温度は測定していない。最もそれらに近いのは A.P.C. 部



第13図 気球実験における装置内各部の温度変化。掃引数については第6図参照

分である。イオン・ポンプ及び分析器部分はこれ以上熱くなっていると推定される。この急激な温度上昇が、30, 48, 64 の各ピーク高の増大の一因と考えられる。イオン・ソースのフィラメントの温度はもともと高温ではほぼ一定である事を考えると、48, 64の生成場所はフィラメント表面でない可能性が強い。

### 4-3 残留ガス

今回の気球実験において、観測開始前の残留ガスとしては、 $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$  などがあつた。これらのガスはいずれも高真空を実現しようとする時、残留ガスとして一般に残りやすい物である[9]。これらのうち、 $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  については、すでに観測により期待される量以上のものが、残留ガスとして分析管内にあつたことになる。しかも、外気を導入することにより、これらのピークはどれも非常に増大している。 $H_2$ ,  $CH_4$  に関しては、先にイオン・ポンプの再放出の影響があることを記したが、 $CH_4$  などは、室内実験においてターボ・ポンプで排気した場合にも検出され、しかもガス圧と共に増加している(第10図)。これは先に述べた誘導再放出が装置の材料であるステンレス表面でおきているためと思われる。

なお、17のピークは、一般には水  $H_2O$  のフラグメントとして生じる  $OH^+$  によるものと考えるのが普通であるが、今回の気球実験では、残留ガスのスペクトルでも観測時でも、17の方が18より多く出ており、 $H_2O$  のフラグメント・ピークとしてはそのパターンが合わず、 $OH^+$  だけでは説明がつかない。何によるものか定かではないが、これも内部で生成された物質で  $NH_3$  などである可能性がある。

## 5. ま と め

1977年8月30日に四重極型の質量分析器による成層圏中性大気組成観測装置を気球に搭載し観測を行った。観測により得られたマス・スペクトルの各ピークの同定及び解釈について多くの疑問や不明確な点が出てきた。それらを解決すべく同種の装置で室内実験を行った。その結果、主ピーク(窒素、酸素)以外は何らかの形で装置内部の影響を受けており、外気の組成を正確には反映していない事が明らかになった。以下、今回の装置の問題点とその改良の可能性について述べ、今後の展望とする。

### 5-1 感 度

今回の装置の最小検出分圧は第1表にみられる通り、約  $2 \times 10^{-12}$  Torr である。観測時には装置内を約  $5 \times 10^{-6}$  Torr にしているから、混合比にして約 0.5 ppm 以上ある物しか検出されない。この値は、測定対象にもよるが、成層圏微量成分観測用として十分満足いく値とは言えない。この最小検出感度を決めているのは、イオン・ソースでのイオン生成率、マス・フィルターのイオン透過率、イオン検出器のイオン捕獲率、それに検出器に生じるノイズである。これらのうち、今回の装置の感度を決定してしまったのは、イオン検出用二次電子増倍管(CEM)のイオン捕獲率である。雑音をさけるため CEM を Off-Axis の位置に取り付けたが、そのため四重極のマス・フィルターを通過したイオンの百分の一程度しか CEM に捕獲されなかった。このイオン捕獲率を1程度まで上げることができれば、感度は一挙に2桁増すことになる。その他、測定圧力、イオン化効率、データ蓄積時間、データ処理など

の改善を行えば、以下に述べる装置の影響が除けるようになったとして、ppb オーダーの微量成分の測定も十分可能となる。

### 5-2 排気装置

イオン・ポンプは気球搭載用には便利であるが、ガスの再放出が激しく、微量成分観測用には向かないことがわかった。気球搭載用という制限の下で、イオン・ポンプに代り得るポンプとしては、液体ヘリウムを使ったクライオ・ポンプしかない。このポンプは排気速度が大きく、質量分析器の排気用ポンプとしてはイオン・ポンプより優れた面を持つ。欠点としては、ヘリウムや水素の排気が困難な事から他のポンプを併用しなければならない可能性があること、気球実験においては液体ヘリウムの補給が行えないため観測時間に制限を受けることなどが考えられる。しかし、イオン・ポンプに代わるポンプとしては、このポンプしか今のところない。

### 5-3 イオンソース

今回の実験を通して次のことが明らかになった。一つはフィラメント中に含まれる不純物が活性ガスと反応して二次生成物を作ること。もう一つは、イオン化した原子・分子が装置内壁や四重極電極などと衝突することにより、そこに付着していた物をたたき出したり、新しい化合物を作る可能性のあることである。

第一の点を解決する方法としては、フィラメントをあらかじめ酸素中で高温処理したり [10]、フィラメントをイオン・ソースからできるだけ離し、フィラメント部分を別に排気してやることなどが考えられるが、どれほど効果があるかは疑問である。

そもそも、成層圏の微量成分中、関心のある  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  などは、こうした問題以前に、主成分（窒素、酸素）の親ピークやフラグメント・ピークあるいは同位体ピークなどに隠され測定不可能である。これを解決するには、初めから主成分を電離しないようにイオン・ソースでの電離電圧を設定することである。こうすれば、イオンの絶対量も減り、上に述べた第二の点も同時に解決される。

今回の実験で用いたような電子衝撃型のイオン・ソースを使い、これを実現するためには、電子のエネルギーを揃える装置を付けねばならない。また電子衝撃による電離の場合、電離の敷居値付近では電離断面積が小さく、しかも立ち上がりの形が複雑であり、電子のエネルギーを掃引してやるなどのことをしなければ定量的測定は困難と思われる。

第一番目に述べたフィラメントに伴う問題を含めて、こうした問題を解決する方法の一つとして、光イオン化法によるイオン・ソースが考えられる。光イオン化の場合、波長を連続的に掃引することはむずかしいが、フィラメントに伴うような問題は生じない。また、電離断面積が電離の敷居値で急激に階段状に増大するという特徴がある。電離断面積は電子衝撃法に比べ、最大値で一桁から二桁小さく、イオン化効率は低い、利点を生かせば微量成分の測定も可能と考えられる。具体的に主成分の電離エネルギー（窒素 15.58 eV、酸素 12.15 eV）より低い電離エネルギーをもつ成層圏の微量成分としては  $\text{NO}$  (9.25 eV) 及び  $\text{NO}_2$  (9.73 eV) がある。従って、これらの間のエネルギーに相当する波長の光を出す光源を用いる事により、 $\text{NO}$  及び  $\text{NO}_2$  の測定が可能となり得る。実際、クリプトンランプによるこうした試みが報告されている [11]。

#### 5-4 残 留 ガ ス

今回の気球実験用装置の場合、装置に使われている部品の都合から、約 250°C のベーキングを合計 50 時間程行ったのみである。この程度ではまだまだ残留ガスが多過ぎる。特に、ガスを導入した時に吐き出されるガスが増える。こうした現象を極力減らし、残留ガスの影響を少なくするためには、まず装置の構成部品を高温でベーキング可能なように最初から設計し、ベーキングを高温で長時間行うこと、イオン・ソース付近を電子衝撃やイオン衝撃で脱ガスできるよう設計することである。

なお、今回の実験の場合、導入系のパイプ内面の汚染あるいは装置自体や気球からのガス放出による試料の汚染があるかどうかはわからなかった。

#### 謝 辞

気球観測に際し、西村純教授ならびに西村研究室の方々には大変お世話になった。装置の製作、実験に関して本田秀之氏には並々ならぬ協力をしていただいた。松崎章好氏は、貴重な助言及び討論をして下さった。あわせて深く感謝の意を表します。

1978年 5月 27日 新設部 (科学)

#### 参 考 文 献

- [1] Sagawa, E., and T. Itoh, Mass spectrometric observation of SO<sub>2</sub> in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 29, 1977
- [2] 伊藤富造, 佐川永一, 番野信義, 山田弘善, 小嶋学, “成層圏中性大気組成観測装置”, 宇宙航空研究所報告, **11**, 457, 1975
- [3] Austin, W. E., A. E. Holme, and J. H. Leck, The mass filter design and performance, in *Quadrupole Mass Spectrometry and its applications*, (P. H. Dawson, Ed.), 121, Elsevier, Amsterdam, 1976
- [4] Fields, S. A., J. L. Burch, and W. A. Oran, Mass-dependent channel electron multiplier operation, *Rev Sci. Instrum.*, **48**, 1076, 1977
- [5] American Petroleum Institute Research Project, No 44, Mass Spectral Data, 1959
- [6] Bance, U. R., and R. D. Craig, Some characteristics of triode ion pumps, *Vacuum*, **16**, 647, 1966
- [7] Young, J. R., Interaction of oxygen with incandescent filaments, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1671, 1959
- [8] Singleton, J. H., Interaction of oxygen with hot tungsten, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2819, 1966
- [9] Davis, W. D., Sputter-ion pumping and partial pressure measurements below 10<sup>-11</sup> Torr, *Trans. AVS. Vac. Symp.*, **9**, 363, 1962
- [10] Becker, J. A., E. J. Becker, and R. G. Brandes, Reaction of Oxygen with pure tungsten and tungsten containing carbon, *J. Appl. Phys.*, **32**, 411, 1961
- [11] Maier, E. J., A. C. Aikin, and J. E. Ainsworth, Stratospheric Nitric Oxide and Ozone Measurements Using Photoionization Mass Spectrometry and UV Ab-

sorption, Geophys. Res. Lett., **5**, 37, 1978