

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

火星探査におけるネオン測定に向けた分別膜の性能評価

An experimental study of permeable membrane for Ne
isotope measurement aiming for future Mars mission

奥野 衛, 吉岡 和夫, 三浦 弥生,

長 勇一郎, 齋藤 義文, 杉田 精司

Mamoru Okuno, Kazuo Yoshioka, Yayoi N. Miura,
Yuichiro Cho, Yoshifumi Saito, Seiji Sugita

2017年3月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

火星探査におけるネオン測定に向けた 分別膜の性能評価

奥野 衛¹, 吉岡 和夫¹, 三浦 弥生²
長 勇一郎³, 齋藤 義文⁴, 杉田 精司¹

An experimental study of permeable membrane for Ne isotope measurement aiming for future Mars mission

Mamoru Okuno¹, Kazuo Yoshioka¹, Yayoi N. Miura²
Yuichiro Cho³, Yoshifumi Saito⁴, Seiji Sugita¹,

Abstract

We are developing a Ne isotope measurement system with a permeable membrane for a future Mars mission. A typical lightweight mass spectrometer with moderate mass resolution ($m/\Delta m \sim 10^2$), such as a quadrupole mass spectrometer (QMS), cannot distinguish $^{40}\text{Ar}^{++}$ from $^{20}\text{Ne}^+$ signal because the difference in their mass/charge ratios is very small ($m/\Delta m = 1777$). Thus, Ar needs to be removed from sample gas before mass spectrometric measurements. One approach to separate Ne and Ar is to use a permeable membrane. In this study, we experimentally investigate the difference in permeability of Viton sheets between Ar and Ne. Our experimental results indicate that a 1-mm Viton sheet can increase the abundance ratio of Ne to Ar from the atmospheric value of $\sim 10^{-3}$ to ~ 1 . We also measured the ratio of $^{40}\text{Ar}^{++}$ to $^{40}\text{Ar}^+$ using a QMS with a typical ionization voltage (70V). The results indicate that $^{40}\text{Ar}^{++}$ is generated about 10% of that of $^{40}\text{Ar}^+$ during the ionization process in the QMS. These results suggest that the Ne isotope measurement with the uncertainty better than 10% can be performed by correcting for the contribution of $^{40}\text{Ar}^{++}$. Since Martian atmospheric pressure is about two orders of magnitude lower and $^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar}$ ratio is about one order of magnitude lower, the separation efficiency could decrease compared to that at the Earth atmosphere. However, it has a room for significant improvement by optimization for various parameters, such as materials, thickness, and duration of permeation. These results suggest that measurements of Ne isotopic ratio in Martian atmosphere can be achieved with this approach after optimization.

Keywords: Martian atmosphere, Ne measurement, mars mission, mass spectrometer, instrument development

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-009/0001

* 平成 28 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2016)

*¹ 東京大学理学系研究科 (School of Science, University of Tokyo)

*² 東京大学地震研究所 (Earthquake Research Institute, University of Tokyo)

*³ NASA Marshall Space Flight Center

*⁴ 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所 (Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

概要

我々は将来の大気突入機等を用いた火星探査計画を念頭において、火星大気中に含まれるネオンの同位体測定を可能にすべく、簡便な分別膜を併用した質量分析装置の開発を進めている。本研究では四重極型質量分析計（QMS）を用いて ^{20}Ne と ^{22}Ne をそれぞれ測定する際に妨げとなる ^{40}Ar 、 $^{44}\text{CO}_2$ の二価イオンを、分別膜を用いて物理的に排除する仕組みを検討し、軽量かつ高効率の観測装置の実現を目指している。具体的には、分別膜として厚さ 1 mm のバイトンシートを用いると、地球大気中では 10^{-3} 程度の $^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar}$ 存在比を、3 桁程度向上させられるとの結果を得た。また、質量分析計のイオン化部において、70 V という典型的なイオン化電圧では、 $^{40}\text{Ar}^+$ に対して約 10% の $^{40}\text{Ar}^{++}$ が生成されることを確認した。この結果は、分別膜で $^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar} \sim 1$ に向上させれば、 $^{40}\text{Ar}^{++}$ の補正をすることで Ne の計測を誤差 10% 以下で実現できることを意味する。本研究は地球大気を用いた実験であるため、組成や分圧の異なる火星大気条件での膜に対する透過特性は今後検証する必要がある。しかし、分別膜の素材、厚み、透過時間等のパラメータを最適化することで分別効率をさらに向上できる余地も残っているため、本研究の結果は火星大気中での Ne 同位体測定の実現可能性を強く示唆するものである。

1. はじめに

火星は過去に厚い大気を持っていたと考えられているが、現在では薄く、乾燥した環境である^[1]。形成時から現在に至るまでの数十億年にわたる進化の過程では、宇宙空間への大気散逸が重要な役割を果たしてきたと考えられている。このような大気の進化過程を理解するための鍵となるのが大気中に含まれる Ne や Ar などの希ガスの同位体である。希ガスは化学的に不活性で、地表物質との相互作用もほとんどなく、また、上層大気での光化学反応なども起こさないため、惑星内部からの脱ガス量や、宇宙空間への散逸量が見積もりやすい。特に、スパッタリングなどによる Ne の散逸過程は、質量依存型の同位体分別を伴い、軽い同位体ほど散逸しやすく、大気に残る成分の組成は時間とともに相対的に重い同位体に富むようになるため、Ne 同位体組成は、大気散逸の指標になる。しかし、火星大気中の Ne 同位体分析は、多量に存在する Ar や CO_2 の二価イオンが測定の妨げとなることから、これまで直接測定されたことはない。

一般的な質量分析手法では、測定対象となる中性粒子を装置の中でイオン化し、磁場または電場をかけた質量分析部を質量/電荷比 (m/z) ごとに異なる軌道で飛行させることで分別する^[2]。質量分析の際、 $^{20}\text{Ne}^+$ や $^{22}\text{Ne}^+$ に対して、多くの $^{40}\text{Ar}^{++}$ や $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^{++}$ が存在する場合、それらの m/z はほぼ等しいため、軌道による分別が困難で Ne 同位体測定を妨害する。これらの妨害イオンを分離するには質量分析計の分解能を向上させるか、分析計導入前にあらかじめ除去する必要がある。前者は質量分析計の大型化と感度の低下につながるため探査機搭載という観点では不向

きである。そこで本研究では、質量分析装置の入射部に、原子・分子種により透過率の異なる分別膜（膜材の初期候補としてバイトンを使用）を設置し、Ar や CO₂ の二価イオンの寄与を減らすことを目指す。これまで、Viton 製の O-ring などがガス種により異なる透過特性を示すことは知られてきたが、Ne と Ar を分別するための膜として研究対象とされた例はない。本研究では、窒素や酸素、二酸化炭素などの活性ガスを除去することが可能なゲッター（Ti や Zr 等の金属が活性ガスを吸着）と分別膜を併用した系を構築し、²⁰Ne/⁴⁰Ar = 10⁻³ 程度である地球大気環境下で実験を行い、将来の火星探査ミッションにおける Ne の測定可能性を検討した。

2. 火星大気の希ガスについて

NASA の火星探査車 Curiosity に搭載された質量分析装置（SAM）による火星大気 Ar の同位体測定により、火星は地球に比べて重い同位体に富むことが示された^[3]（図 1）。これは大気進化の中で、スパッタリングなどの大気散逸過程により、同位体分別が起きたことを示唆する。スパッタリングは、ピックアップ過程によって太陽風の高速流からエネルギーを得たイオンの一部が大気に再突入し、中性大気を加熱し、散逸させる過程である。乱流圏界面より上では分子拡散が重要になり、粒子は軽いものほどスケールハイトが大きく外気圏での密度が高いため、軽い気体ほど散逸し、重い気体ほど散逸せず同位体分別を起こす。しかし一方で、1976 年の NASA の火星探査機 Viking によってもたらされたデータは、火星の希ガス元素組成が地球と類似していることを示唆している^[4]（図 2）。このことは Curiosity によって測定された Ar の同位体組成が地球に比べて重いことと矛盾するように思われる。同位体分別を引き起こす大気散逸過程は、同時に軽い元素ほど散逸し、元素分別も引き起こすと考えられるからである。ただし、Viking では装置の制約上 ²⁰Ne の量を測定できないため、代わりに ²²Ne を計測対象とし、地球や太陽の ²⁰Ne/²²Ne 比を仮定することで Ne 総量を算出しており、その存在度には不確定性の高い情報しか得られていない。また、火星大気中の Ne の同位体比については、これまで直接測定されたことはない。火星隕石を用いた Ne 同位体比の推定も行われているが、宇宙線や地球大気に汚染されて、不確定性が大きく決定的なデータにはなっていない^{[5][6][7][8][9]}（図 3）。

火星大気形成過程の解明には、質量分別効果に鋭敏に応答する軽い希ガスである Ne の存在度、同位体比の正確な定量データが重要である。火星大気中の Ne の存在度や、²⁰Ne/²²Ne 比が地球大気に比べ小さい値であれば、スパッタリングなどの質量分別を伴う散逸過程が支配的であったことを示唆し、地球大気に近い値であれば質量分別を伴わない天体衝突などによる散逸過程が支配的であったことを示唆する。信頼できる Ne 計測値が得られれば、火星大気の質量分別を伴う散逸の程度を把握でき、質量分別前の火星大気元素組成と同位体比が得られる可能性が高い。この情報が得られれば、初期大気の酸化還元状態に関する制約を与えられる可能性が高い。

もし、惑星の内部から脱ガスしてきた大気（CO₂ 主体の酸化的な大気の可能性が高い）であるのか、原始太陽系星雲の捕獲大気や衝突脱ガス大気（CH₄ 主体の還元的な大気の可能性が高い）であるのかが判別できれば、初期大気の温室効果の程度や有機物生成率の推定に大きな展望が開ける。このように火星大気中の Ne 存在度と同位体比の正確な定量は大気進化を理解する上で重要な鍵となる。

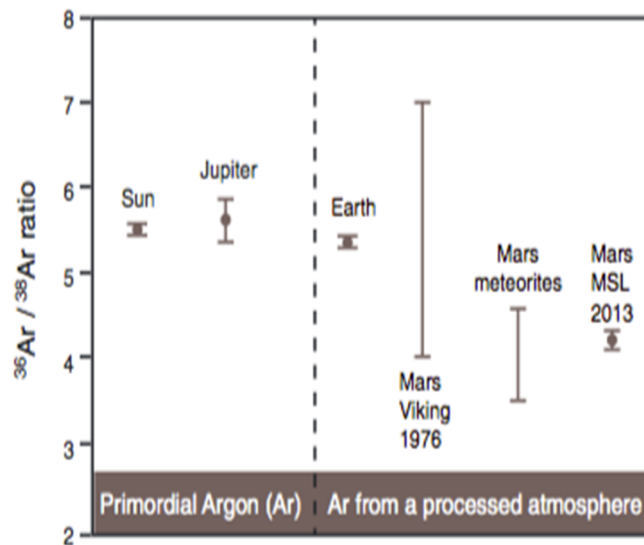


図 1: 太陽、木星、地球、火星大気、火星隕石における $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ の比較(Atreya et al., 2013 より)。NASA の Mars Science Laboratory により測定された Ar 同位体比 $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ は地球に比べて重い同位体 ^{38}Ar に富む。

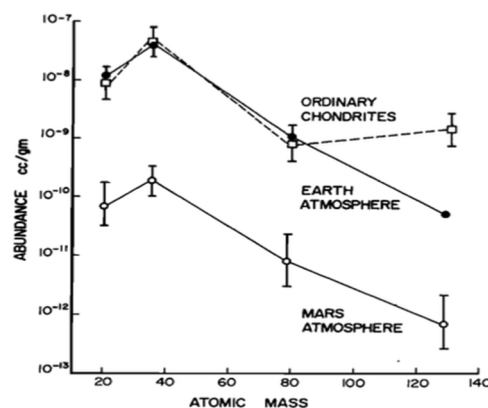


図 2: 普通コンドライト、地球大気、火星大気における希ガス存在度の比較(Owen et al., 1977 より)。火星の希ガス組成は地球の希ガス組成と類似している。ただし、Ne の測定には一桁程度の不確定性がある。

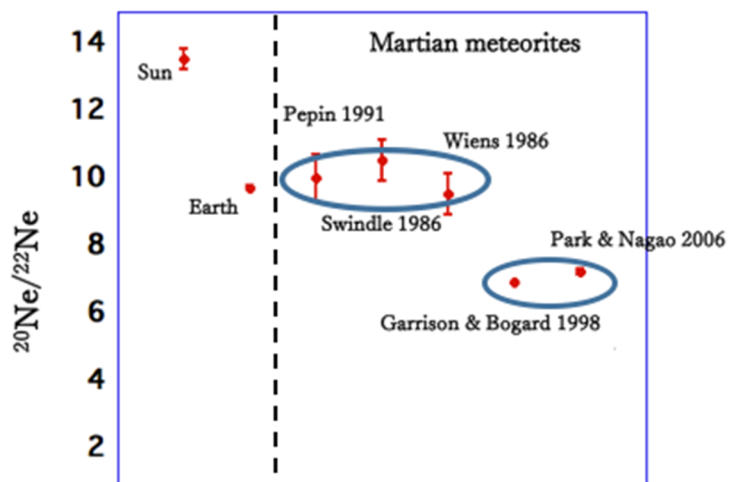


図3: 火星隕石による火星大気 Ne 同位体比の推定。
不確定性が大きく決定的なデータにはなっていない[5],[6],[7],[8],[9]。

3. 実験概要

3.1 実験装置概要

図4に実験装置の模式図を示す。実験装置は、Ne分別膜、キャリブレーション用ライン、チャコールトラップ、Ti-Zrゲッター、ターボ分子ポンプ、四重極質量分析計（QMS）から構成される。今回の実験では、ArとNeを分離するゴム膜として、気密性の高いバイトン製のゴム板（アズワン社製）を使用した。なお、透過特性、耐久性を考慮して厚さは1mmとした。質量分析計はキャノンアネルバ社製のQMSを使用した。このQMSの質量分解能 $M/\Delta M$ は $\geq 2M$ で、 $m/z=20$ と21を分離できる分解能をもち、探査機搭載を考慮しても現実的な性能である。表1に、使用したバイトンシートの様、表2に使用したQMSの様を示す。

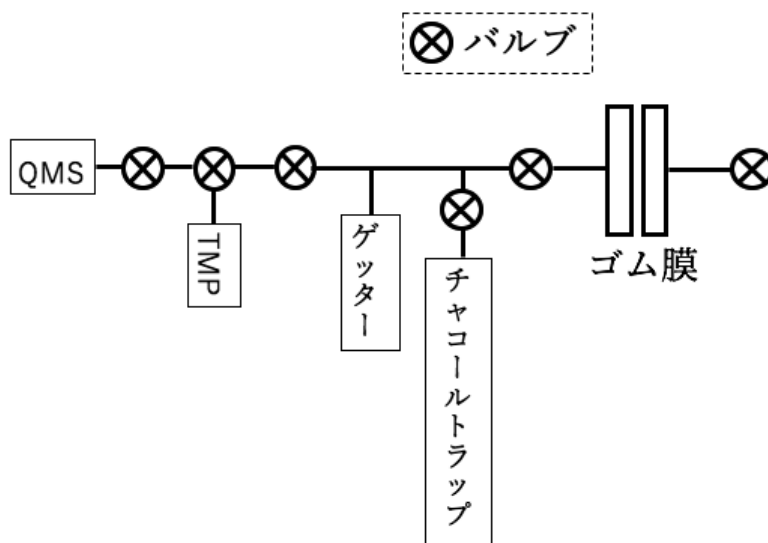


図4: 実験装置の模式図

表 1: 使用したバイトンシーートの仕様

厚み (mm)	1
材質	バイトン R
耐熱温度	200 °C

表 2: 使用した QMS の仕様

測定質量数範囲	1-200 m/z
分解能	$M/\Delta M \geq 2M$
感度 (N ₂) SEM	1.8 A/Pa 以上
最小検知圧力	1.0×10^{-12} Pa 以下
動作圧力	1.3×10^{-2} Pa 以下
ダイナミックレンジ	7 桁
最大消費電力	90 W
分析管質量	1.6 kg
コントローラ質量	2.2 kg

3.2 実験方法

3.2.1 実験1 $^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^+$ 比計測

QMSの一般特性により、 $^{40}\text{Ar}^+$ に対して2%から20%程度の $^{40}\text{Ar}^{++}$ が生成されることが知られている^[10]。本研究では、まず本実験条件での $^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^+$ を確認するため、真空ラインに地球大気を導入し、Neを除去した上で、70 Vという典型的なイオン化電圧における $^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^+$ を計測した。

具体的には、まず、希釈した地球大気を真空ラインに導入後、ゲッターを用いて窒素や酸素、二酸化炭素などの活性ガスを除去した。次に、液体窒素で冷却したチャコールトラップによりArを回収した。チャコールトラップとは、真空配管に活性炭を入れたもので、それを液体窒素で冷やすことで、Ar、Kr、Xeは吸着され、Ne、Heは気相に残る。一旦真空ラインをターボ分子ポンプ (TMP) により十分に排気したのち再度真空ラインを閉鎖系にし、チャコールトラップを加熱してArを放出させ、QMSへと導入して質量分析を行った。

3.2.2 実験2 分別膜を使用したNe/Ar比向上実験

本研究では、バイトン製の分別膜に対するNeとArの透過量の違いを確認するために、まず地球大気環境下で実験を行った。実験は、図5に示すように、“真空引き”、“ベーキング”、“バックグラウンド測定”、“ゴム膜によるNeとArの分別”、“Ne/Ar比測定”のサイクルで行った。具体的には、まず、気密性を保った上でゴム膜を設置し、100 °Cで40時間ベーキングを行った。バックグラウンドを測定後、図6のように分別膜の片側を大気開放し20–30分大気を透過させ、ゲッターを用いて活性ガスを除去したのち、QMSにガスを導入しNeとArを測定した。本研究では、分別膜を大気開放する前後のNe、Ar量の変化を正確に確認するため、液体窒素で冷却したチャコールトラップを使用している。まず、チャコールトラップによってArを回収することでNeのみをQMSへ導入し、 $^{40}\text{Ar}^{++}$ の影響を除いた形でNeを測定する。次に、一旦真空ラインをTMPで排気したのち再度真空ラインを閉鎖系にし、チャコールトラップを加熱して放出させたArをQMSへと導入して質量分析を行った。

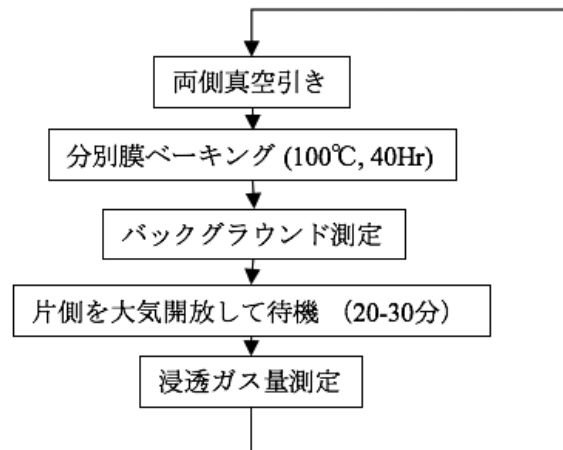


図5: 実験の流れ

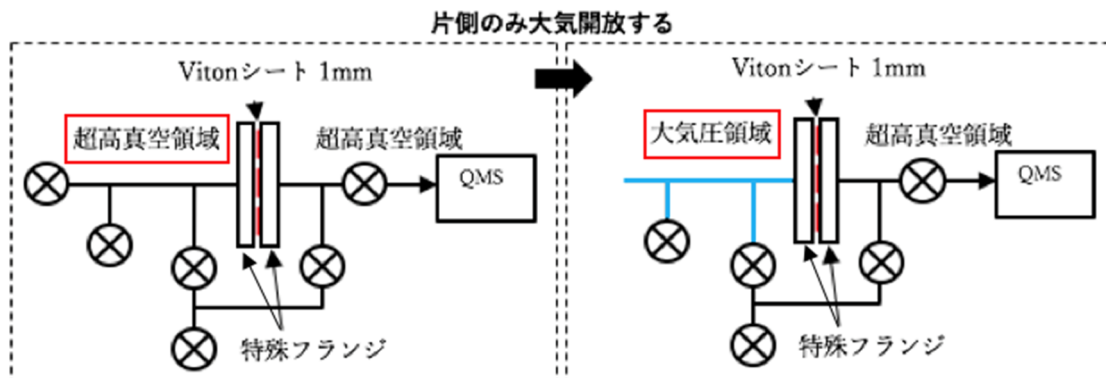


図6: 実験装置の概要

4. 実験結果

4.1 実験1 $^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^{+}$ 比計測結果

実験結果を表3に示す。

表3: $^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^{+}$ 比計測結果

	Act. 1 (SEM = 1200 V)	Act. 2 (SEM = 1200 V)	Act. 3 (SEM = 1000 V)
$^{40}\text{Ar}^{+}$	1.94E-9 A	2.01E-9 A	1.65E-10 A
$^{40}\text{Ar}^{++}$	1.95E-10 A	2.30E-10 A	1.97E-11 A
$^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^{+}$	0.10	0.11	0.12

誤差についてはQMSの測定誤差として10%を採用している。

表3より、70Vという典型的なイオン化電圧において、本実験装置における $^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^{+}$ 比は 0.11 ± 0.01 という結果を得た。これは一般的に知られている値^[10] (0.02–0.2) と矛盾しない。

4.2 実験2 分別膜透過後のNe/Ar比計測結果

これまでの実験で得られた、バックグラウンドと大気開放後のNe、Ar存在量の測定結果を表4に示す。図7に示されるように分別膜を透過させた後、Neの量はバックグラウンドに対して数10倍に増加しているのに対し、Arの分別膜透過前後の変化は、バックグラウンドの変動を考慮すると、Neの変化ほど有意ではない。 $^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar}$ 比に関しては、地球大気の $^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar} \sim 10^{-3}$ に対し、分別膜透過後のガスでは3桁程度向上させることができた。なお希ガスは拡散による混合も速く、地球内部からの供給が激しい活発な火山活動地帯を除き、通常の大気では $^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar}$ 比はほぼ一定と考えられる^[11]。分別膜によってNe/Ar ~ 1 に向上させた状態であれば、実験1で得られた $^{40}\text{Ar}^{++}/^{40}\text{Ar}^{+} = 0.11 \pm 0.01$ を用いると、 $m/z = 20$ の信号強度の90%が $^{20}\text{Ne}^{+}$ 、10%が $^{40}\text{Ar}^{++}$ の信号と計算される。 $^{40}\text{Ar}^{+}$ から1%程度の精度で $^{40}\text{Ar}^{++}$ の量を補正することになり、その誤差は装置感度の再現性の誤差 (5–10%) より小さい。Neの計測を誤差10%以下で実現できる見通しである。

表4: 分別膜透過後のNe/Ar比計測結果

	透過時間20分			透過時間30分		
	バック グラウンド	透過後	透過量	バック グラウンド	透過後	透過量
Ne [cm ³ STP]	5.0×10^{-11}	1.3×10^{-9}	1.3×10^{-9}	7.0×10^{-11}	4.0×10^{-9}	4.0×10^{-9}
Ar [cm ³ STP]	1.3×10^{-9}	1.4×10^{-9}	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$	1.5×10^{-9}	3.0×10^{-9}	$\leq 1.5 \times 10^{-9}$
Ne/Ar			≥ 13			≥ 2.7

cm³STP: 標準状態における体積[cm³]

誤差についてはQMSの測定誤差として10%を採用している。

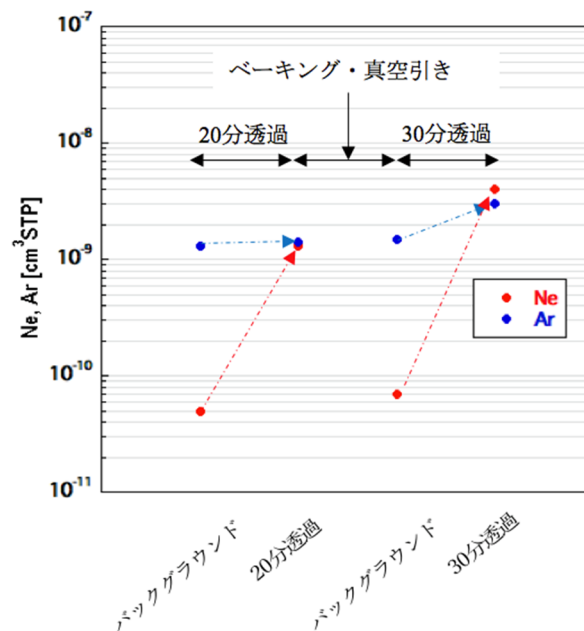


図7: 分別膜透過後のNe、Ar量の変化。分別膜を透過させた後、Neの量は数10倍に増加するのに対し、Ar量には有意な変化は見られない。

5. 将来展望

本研究では、Ne と Ar の透過率に有意な違いがあることを確認し、地球大気環境下で $^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar}$ 比を 3 桁程度向上することができた。ただし、火星環境下での使用を考えた場合は、さらなる Ne/Ar 比の向上が必要である。膜に対する気体の透過現象は、気体分子が固体表面に吸着し、固体中を拡散し、反対側の表面から放散される過程として捉えることができ、単位時間の透過量 F は素材の透過率 K 、膜厚 d 、膜の面積 A 、膜の左右での分圧差 ΔP を用いて

$$F = \frac{KA\Delta P}{d}$$

と書ける。火星大気圧は地球の約 0.75% であり、Ne/Ar 比は地球よりもさらに 1 桁小さくなるため、Ne の分別膜透過量は地球環境下に比べ減少すると予想される。今後は、本研究の実験装置、実験方法を用いて、パラメタとして分別膜の素材、厚み、透過時間を最適化し、Ne/Ar 比のさらなる向上を目指した検討が必要である。

また、分別膜を挟んでいるフランジを締める際、通常のコンプラットフランジではエッジが鋭く分別膜が切れてしまう（図 8 右）ことがあるため、エッジの曲率をなめらかに変え、分別膜の固定が可能かを検討している。例えば図 9 のような曲率では、バイトンシートを挟んだ状態でも $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度の真空度に到達できることを現在までに確認している。エッジの曲率によっては、ゴム膜の片側を大気開放した際、エッジとゴム膜の接触部分から気体がもれてしまうこともあり得る（図 8 左）。今後は、トルクレンチによりトルクを管理しながら、フランジエッジを最適化していく。

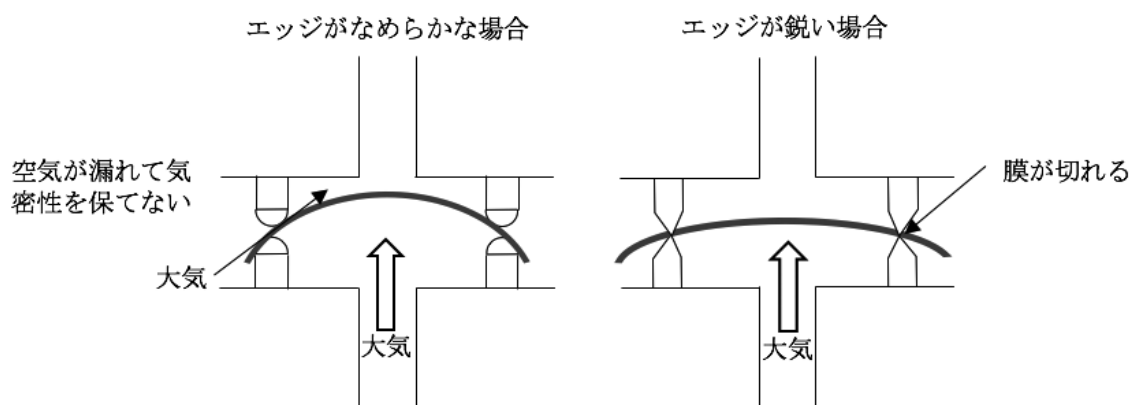


図 8: フランジエッジの曲率に関する課題。エッジが鋭すぎると膜が切れ（右図）、エッジが滑らかすぎると気密性を保持できない（左図）。

参考文献

- [1] R. O. Pepin, Evolution of the Martian atmosphere. *Icarus* 111.2, 289-304, 1994.
- [2] S. E. Van Bramer, An introduction to mass spectrometry. *Lecture Notes*, 1997.
- [3] S. K. Atreya, M. G. Trainer, H. B. Franz, M. H. Wong, H. L. Manning, C. A. Malespin, P. R. Mahaffy, P. G. Conrad, A. E. Brunner, L. A. Leshin, J. H. Jones, C. R. Webster, T. C. Owen, R. O. Pepin, and R. Navarro-González, Primordial argon isotope fractionation in the atmosphere of Mars measured by the SAM instrument on Curiosity and implications for atmospheric loss. *Geophys. Res. Lett.* 40, 5605–5609, 2013.
- [4] T. Owen, K. Biemann, D. R. Rushneck, J. E. Biller, D. W. Howarth, and A. L. Lafleur, The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *Journal of Geophysical research* 82.28, 4635-4639, 1977
- [5] R. O. Pepin, On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres and meteoritic volatiles. *Icarus* 92.1, 2-79, 1991
- [6] Swindle, T. D., M. W. Caffee, and C. M. Hohenberg. "Xenon and other noble gases in shergottites." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50.6 (1986): 1001-1015.
- [7] Wiens, R. C., R. H. Becker, and R. O. Pepin. "The case for a Martian origin of the shergottites, II. Trapped and indigenous gas components in EETA 79001 glass." *Earth and Planetary Science Letters* 77.2 (1986): 149-158.
- [8] Garrison, Daniel H., and Donald D. Bogard. "Isotopic composition of trapped and cosmogenic noble gases in several Martian meteorites." *Meteoritics & Planetary Science* 33.4 (1998): 721-736.
- [9] J. Park and K. Nagao, New Insights On Martian Atmospheric Neon From Martian Meteorite, Dhofar 378. *Lunar and Planetary Science XXXVII*, 2006.
- [10] Das, T. P., S. V. Thampi, A. Bhardwaj, S. M. Ahmed, and R. Sridharan, Observation of Neon at mid and high latitudes in the sunlit lunar exosphere. Results from CHACE aboard MIP/Chandrayaan-1, *Icarus*, 272, 206–211, 2016.
- [11] M. Ozima and F. A. Podsek, Noble Gas Geochemistry, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [12] P. Eberhardt, O. Eugster, and K. Marti, A redetermination of the isotopic composition of atmospheric

- neon. *Zeitschrift für Naturforschung A* 20.4, 623-624, 1965.
- [13] J. Geiss, F. Buehler, H. Cerutti, P. Eberhardt, and CH Filleaux, Solar wind composition experiments. Apollo 15 Prelim. Sci. Rep., Ch. 15, 1972.
- [14] B. M. Jakosky, , R. O. Pepin, R. E. Johnson, and J. L. Fox, Mars atmospheric loss and isotopic fractionation by solar-wind-induced sputtering and photochemical escape. *Icarus*, 111(2), 271-288, 1994.
- [15] Y. N. Miura, S. Tachibana, K. Nagao, T. Mikouchi, N. Geshi, and H. Miyamoto, Mass spectrometer for geochemical, geological and mineralogical investigation onboard a Mars lander. Japan Geoscience Union Meeting, P142-P006, 2009.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-16-009

JAXA Research and Development Report

火星探査におけるネオン測定に向けた分別膜の性能評価

An experimental study of permeable membrane for Ne isotope measurement aiming for future Mars mission

発 行 国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)
〒182-8522 東京都調布市深大寺東町7-44-1
URL: <http://www.jaxa.jp/>

発 行 日 平成29年3月10日
電 子 出 版 制 作 松枝印刷株式会社

©2017 JAXA

※本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等に加工作することを禁じます。

Unauthorized copying, replication and storage digital media of the contents of this publication, text and images are strictly prohibited. All Rights Reserved.

