

成層圏中性大気組成観測装置

伊藤 富造・佐川 永一・畚野 信義*
山田 弘善**・小嶋 学†

概 要

昭和49年6月に飛揚した成層圏中性大気観測用質量分析装置の内容について述べる。

装置は磁場偏向型質量分析器と排気用ポンプ、回路等になっており、微量成分の分析のためにいくつかの配慮がされている。特に発泡材の使用をやめ大型の密閉容器を採用した点が今回の特長である。

1. 諸 言

超高層大気研究の分野での光化学過程の研究の関心は年々より下層の大気に移行している。この分野の理論的研究はそれにつれて数多くの化学反応と力学的要素(主に乱流拡散、大域的風系)を取り入れて複雑なものとなっている。成層圏での光化学過程の研究の中心となっているのはオゾン層の分布と生成機構の解明であると言える。オゾン層を決定する化学反応には NO_x , H_xO_y 等の多くの微量成分が関与しており、更に力学的な要素も無視できない [1]。成層圏での微量成分の観測は上に述べたようにオゾン (O_3) を主として行われ、多くの観測例がある。又、その他のオゾン層の生成に関与する NO_x , H_x , O_y , CH_4 等の観測は最近になって活発化し、分光法によるもの [2]、化学反応を利用したもの [3]、Sampling Bottle [4] 等の報告がある。又、Thermosphere, Mesosphere で威力を発揮した質量分析器による観測は、その装置についての報告がある [5][6]。しかしこれらの観測結果についての報告は未だ出されていない。

我々は成層圏での中性微量成分の観測をする上で質量分析器を用いる事が有用であると考えている。それは質量分析器が絶対量測定の困難さ、資料の適正な導入が難しいといった短所はあるが、多種類の原子、分子の情報を同時に得られる、分光による方法が積分量しか得られないのに対して局所的な観測ができる、時間的な制約(昼、夜)が無いといった利点を持つからである。この報告では前回の実験からの改良点を中心に、1974年6月に飛揚された質量分析装置の要点と結果について述べる。

2. 装 置

成層圏(高度10km~50km)での気圧は数10 Torr ~ 数 Torr であるので質量分析器を動作させるためには真空排気系と、それに伴って試料を導入する機構が必要である。我々の装置は気球搭載用なのでロケット搭載用の質量分析器に比較すると重量、寸法の点での自由度は

* 電波研

** 宇宙開発事業団

† サンヨー機工(有)

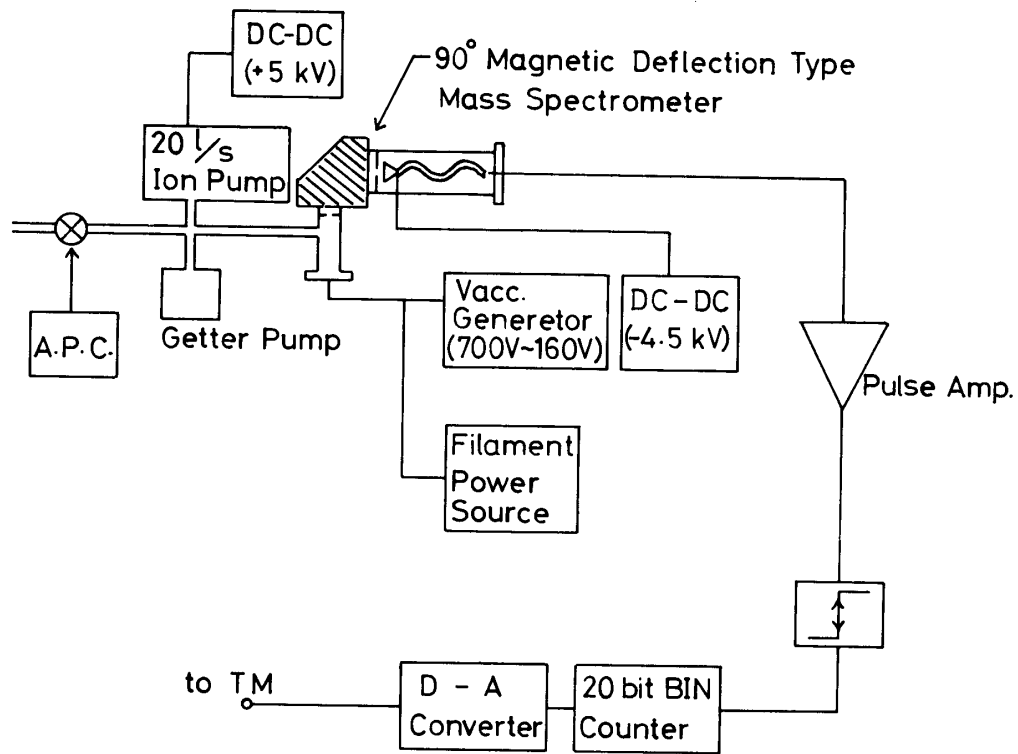


図1

るかに大きい。従って我々は図1のブロック図のように質量分析器に小型の90度磁場偏向型を、又、真空ポンプに20 l/sの排気速度を持つ Ion sputter pump を用い、真空配管には38 mm ϕ の SUS のパイプを用いた。更に電気回路等は大気圧封じの容器に入れた。以下にこれらの点について詳しく述べる。

a) 質量分析器

成層圏の化学過程で問題となる原子、分子の質量数は $m/e = 2$ (H_2) から 108 (N_2O_5)、及至はそれ以上 (water cluster) の広い範囲にわたっており、量的には数10 ppm から数 ppb 程度なので質量分析器にとってはかなりきびしい条件であると言える。我々は1972年に予備実験として四重極型マスフィルタを使った装置を飛揚させたが[7]感度、安定度等の点から今回は磁場偏向型の質量分析器に二次電子増倍管を加えて使った。この質量分析器(日電ヴァリアン社、NAG-200一部改造)は固定磁場(約3500 Gauss)の90度偏向型で質量数の掃引は Ion の加速電圧を変化させて行なっている。二次電子増倍管の無い時の感度は N_2 に対し約 3×10^{-6} A/Torr、分解能は40(10%谷値)である。この質量分析器のイオン検出に二次電子増倍管を使い、パルスカウント法で計数するならば0.01 ppm オーダの分圧測定が原理的に可能である。これは磁場偏向型ではイオンの軌道が曲っているので Ion Source からの光、X線などが直接二次電子増倍管に入らないためにノイズが増倍管自身の値で済むので高い S/N 比が得られるからである。二次電子増倍管としては多段の金属電極 (CuBe) を持つもの、連

Gain vs. applied volt.

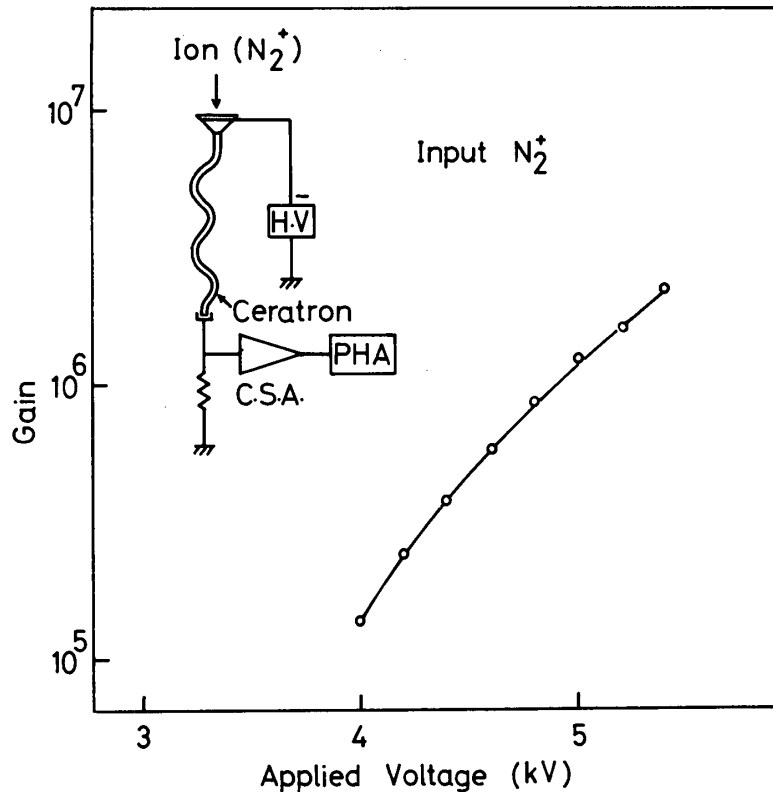


図2

続した二次電子放出面を持つもの (channeltron 等) などがあるが、この装置では真空系を約 200°C で加熱脱ガスができるようにするために温度特性の良い Ceratron (村田製作所) [8] を使っている。図2に使用した Ceratron の利得と印加電圧の関係を示す。この型の二次電子増倍管は利得が若干低いので、4.5kV の高圧を加えて動作させている。質量分析器の Ion-Source は図3に示すような電子衝撃型で、2組のタングステン線フィラメントを持ち、1組は予備として、通常は elctrontrap として使っている。図中のイオン化室へ流入する電子は約 300 Gauss の外部磁場によって収束され、効率を上げている。この磁場によってフィラメントからの電子の8割をイオン化室へ入れることができた。フィラメントからの電子放出量は電気回路によって安定化されているが、従来から用いられてきたシリーズ、パストランジスタに依る方法は電力損失が大きく、気球で長時間観測をする際の全体の電池寿命を決定してしまう。そこで電力を軽減する事を目的に図4に示すような DC-AC 変換器とトランスを使って回路を製作した。フィラメントの所要電力は $2V \times 3A = 6W$ であり、従来のシリーズ・パストランジスタ方式では 20~30% の電力効率であったものをこの回路によって 50% 以上とすることが出来た。

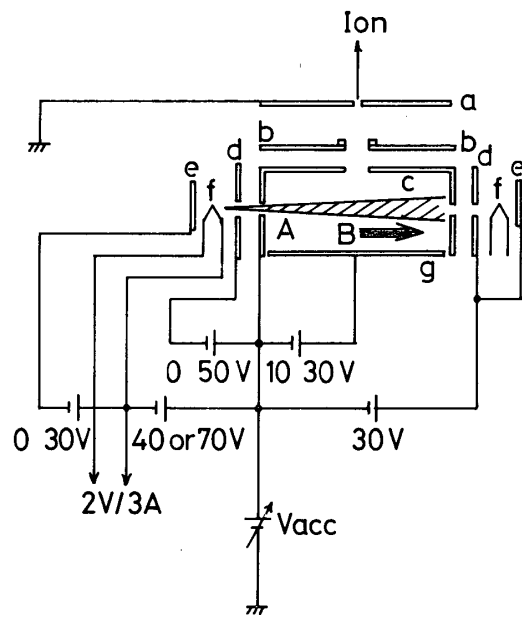
b) 真空系

真空系は図1のように20 l/sの Ion-sputter pump と Getter pump 質量分析器とこれらを結合する配管, フランジからなっている. 真空ポンプに要求される性能は試料を導入しながら真空系内の圧力を 1×10^{-5} Torr 台に保持する事と. 測定の妨げにならないように出来るだけ清浄な真空を作り出す事である. さらに気球用なので消費電力が小さい事が望ましい. 液体窒素を使ったクライオポンプを用いた報告があるが[6], 我々は排気速度は小さいが到達圧力が低く清浄な真空の得られる Ion-sputter pump を用い, 導入系を改良する事で流量の低下を補った. Getter pump は到達真空度の悪い場合に使用する予定であったが今回は使用していない. Ion-sputter pump の消費電力は真空度に比例し, 20 l/s のもので $P = 1 \times 10^{-5}$ Torr で約15W, $P = 1 \times 10^{-6}$ Torr で1.5 W と他のポンプに比べ小さい. ポンプの起動時には一時的に数100 Wの電力を要するが, 地上でポンプを別の電源によって起動させれば. その後の電力は上に述べたような値になるので小型の DC-DC コンバータによって電力の供給ができる. この種のポンプを質量分析器と共に使う場合の問題点として次の2点が考えられる.

- 1) Ion-sputter pump の電極に吸着されている物質が動作状態で吐き出されポンプ作用が吸着される量と吐き出される量の差によって決まるので, 導入した試料の中には存在していなかったものを測定する可能性がある.
- 2) ポンプの排気速度が小さいので導入される試料が少なくなってしまう. 特に我々の場合には一段排気なので導入系のコンダクタンスが小さくなり導入系の汚れ, 試料が導入系を通過する間の時間遅れが問題となる.

図5に Ion-sputter pump のガス放出を知るために作ったポンプと電離真空計で構成された真空系に大気を導入した際の, ポンプ電流を真空度に換算した値と電離真空計の値をプロットした図を示す. 図中の実線はポンプと真空系間のコンダクタンスを充分大きく取った場合である. 電離真空計のイオン電流と Ion-sputter pump の電流では電離の際の電子エネルギーが異なるので組成により真空度の絶対値は異なると考えられるが, こ

Cross-Section of the Ion Source



- a: Source Slit
- b: Deflector
- c: Ionization Chamber
- d: Anode
- e: Electron Repeller
- f: Filament 0.15mm ϕ W
- g: Ion Repeller
- A: Electron Beam
- B: Magnetic Field (300 G)

図3

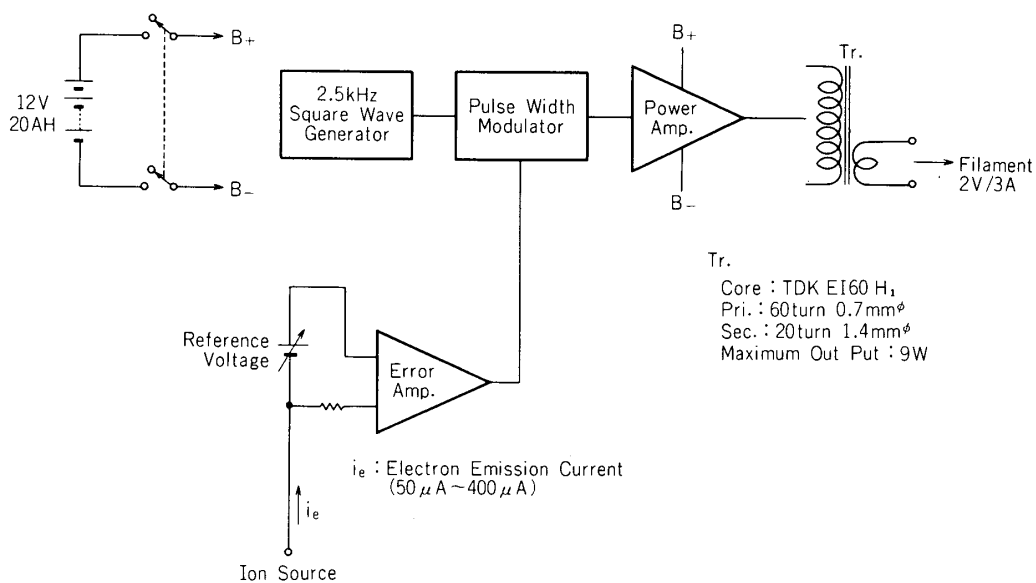


図4

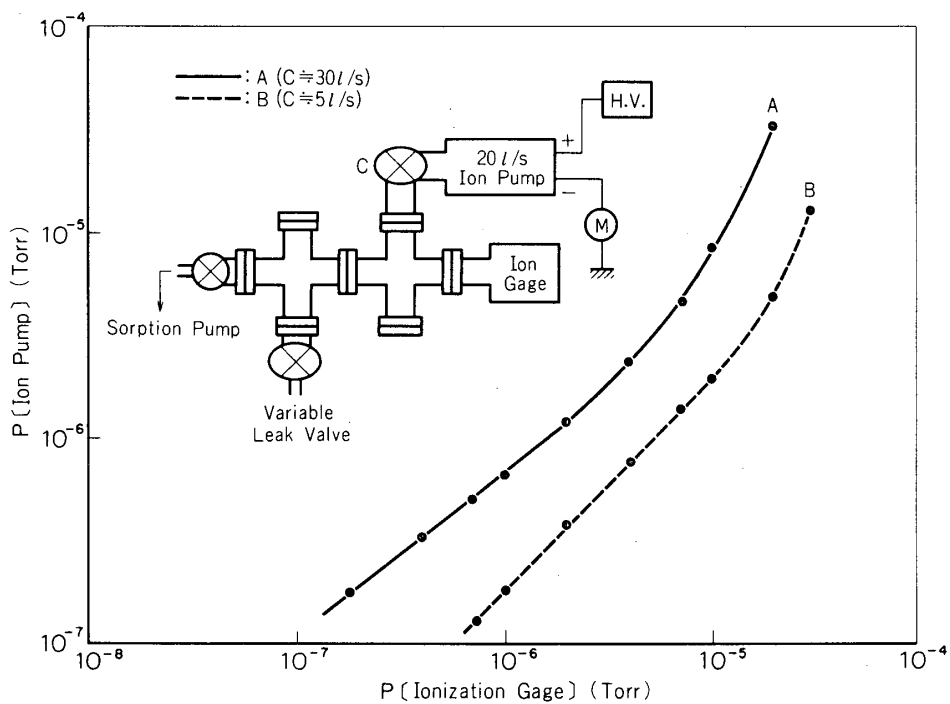


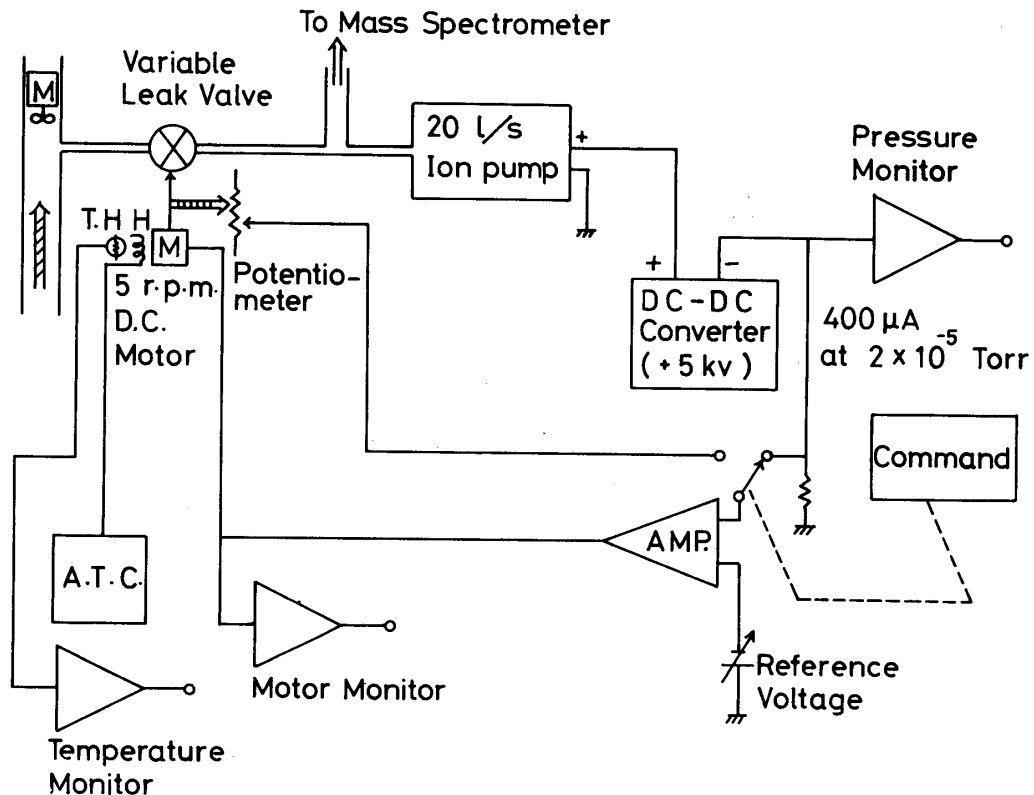
図5

のことを考えに入れても Ion-sputter pump 内の圧力が 1×10^{-5} Torr 程度になると大きなガス放出が見られる。従ってこの問題を避け、かつ質量分析器への入力を大きくする為にポンプの入口に約 5 l/s のコンダクタンスを持つ絞りを入れ、真空系内の圧力が 1×10^{-5} Torr に

保つ方法を取った。図5の破線にこの場合の測定値を示す。

C) 試料導入系

前回の実験[7]では真空系への試料の導入は銅の薄膜にピンホールを作り、30 km 付近の高度で真空系の圧力を 1×10^{-5} Torr とするのに必要なコンダクタンスを持たせ、さらにその外側にもう一枚の銅箔を張ってレベルフライトになってからこれを破る方式をとった。この方法は地上での各部分の機能試験に不便であり、銅箔を破る方法に高い信頼性を要求されるので今回はこれから述べる方法に変更した。基本的な考えは外圧の変化(高度変化)があっても真空系内のガス圧を一定に保つために、導入系のコンダクタンスを変化させるという事である(Automatic Pressure Control, APC)。こうすることによって地上での動作の確認が簡単になり、又、組成の広範囲の高度変化を測定できる。図6にAPCのブロック図を示す。図のようにAPCはVariable Leak Valveとその駆動用DCモーター、真空度検出部及び誤差増幅器から成っている。ポンプの排気速度は20 l/s (N_2)であるが前に述べたように5 l/sの絞りが入っているので試料の流量は真空度を 1×10^{-5} Torr として 5×10^{-5} Torr · l/s となる。APCを地上から成層圏まで動作させる必要があるので(760 Torr ~ 10 Torr)バルブのコンダクタンスは 5×10^{-8} l/s ~ 5×10^{-6} l/s の間で可変できる事が必要である。又バルブのガタ、バックラッシュが大きいと駆動回路の不安定を作り出すので、これらの小さいものが良い。以上の点を考慮して選ばれたバルブ(日電バリアン社, 951 ~ 7160)を諸元を表



BLOCK DIAGRAM OF APC

図6

表1 Variable Leak Valve 951-7160 諸元

項目	
最小リーク調節量	1×10^{-8} Torr · l / sec.
最高温度	450°C
真空度	大気圧から 1×10^{-11} Torr 以下
シール	サファイヤボールと銅ガスケットによる
接続法	70φ ICF フランジ

1に示す。真空度の検出には Ion-sputter pump の電流を用い、これを基準電流と比較、増幅してバルブ駆動用のDC モータ(5 rpm)を動作させている。図7に地上でのテストで、基準電流を階段状に変化させた時の真空度の応答の様子を示す。図から真空度の応答時間は1分より短かく over-shoot もあまりない事が解る。この他に付属装置としてバルブの回転数を検出し過負荷を防ぐ回路と温度検出回路がある。前に述べたように試料の導入量が 5×10^{-5} Torr · l/s 位であるので導入系の脱ガス、時間遅れが問題となる。この問題を解決するために図6のように内径10cm長さ1mの SUS のパイプの中でファンモータを回転させて上下の流れを作り、このパイプの途中から短いパイプで導入系と結合するという方法をとっている。

d) 信号処理, その他の電気回路

図8は電気回路のブロック図である。質量分析器からの信号は電荷増幅器(C.S.A)とA=5の増幅器で増幅され、discriminator を通して波形整形をした後にカウンタ部分に入力される。カウンタは単純な非同期型で8 bit づつ3 chに分けてD-A変換されるが、各chは2 bit づつの重なりを持ちカウンタの容量は20 bit である。各chは独立にテレメータを介して送られる。カウンタのゲート時間は100 KHzの水晶発振器を分周して作った1秒の信号で決定される。従ってカウンタの最高入力周波数は1 MHz である。質量分析器の掃引電圧はカウンタ用の1秒の信号をカウントし、8 bit のD-Aコンバータによって階段状のアナログ電圧として、これから得ている。前に述べた様に分解能が40であることを考慮し質量数の掃引範囲は $m/e = 14 \sim 78$ にとっている。 $m/e = 14$ 以下の組成では H_2 , He の量には興味があるが掃引電圧の値が H_2 で約5 Kvと高くなり過ぎるので前記のような値とした。掃引範囲は一つのマスピークを4点のサンプルで表わすこととし256ステップの電圧値を64のマスピークに対応させている。よく知られているように加速電圧 V_{acc} と質量数 M の間には C を定数として次の関係がある。

$$V_{acc} \times M = C$$

我々の使用した質量分析器では $C \doteq 10^4$ で加速電圧を約700 V ~ 160 Vの間で $1/M$ に比例するように掃引すれば等間隔のマスピークが得られる。実際の回路では図8のように8 bit のD-Aコンバータの出力をアナログ演算回路で必要な波形へ変換し、これをDC-DCコンバータにより必要な電圧にまで線形に増幅している。このDC-DCコンバータ高周波(約100 KHz)を入力電圧によって振幅変調した後でトランスにより昇圧、整流して出力を得ている。パルス入力に対する応答時間は約10 m sec. でリップルは無視し得るほどに小さい。前に述べ

たようにフィラメントの電力は DC-AC 変換器によって供給されるが、この他の Ion Source の各電極の電位は図3のような値でやはり DC-DC コンバータによって供給されている。Electron Energy は 40 eV と 70 eV の二つの値を取るがこれはこの二つの場合のスペクトルの違いから Ion Source 内での分子の解離の情報を得ることを目的としている。二つの電圧の切替えはリレーによっているが Ion Source の電位が最高で約 700 V となるのでリレー駆動は Photo-coupler によって絶縁している。テレメータの channel 数は 4ch でそのうち 3ch を質量分析器の信号用として 1ch を質量数のモニタに使っている。信号 channel の中で最低感度の channel は command によって時分割で温度、真空度などの信号を送る Multiplexer に接続される。command は計 3ch あり 1ch で Multiplexer を制御し、残りの 2ch は前に述べた APC の動作を解除し残留ガスを調べるためと APC を作動させるのに用いている。これらの回路の他に Ion-sputter pump と Ceratron 用の高圧電源(5KV 2mA, -4KV) として DC-DC コンバータを使っている。電気回路の素子は多くの場合 IC を用い、digital 回路には Low power TTL を使っている。電源には全て密閉型鉛蓄電池(ゾンネンシャイン社)を使い、地上での動作チェックに便利のように配慮している、電池の容量は一回の充電での観測時間が 10 時間位になるように選んでいる。

Respons of A. P. C.

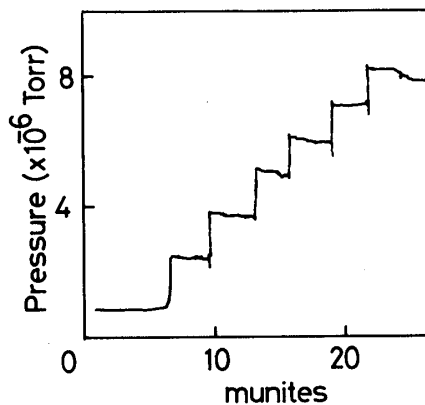


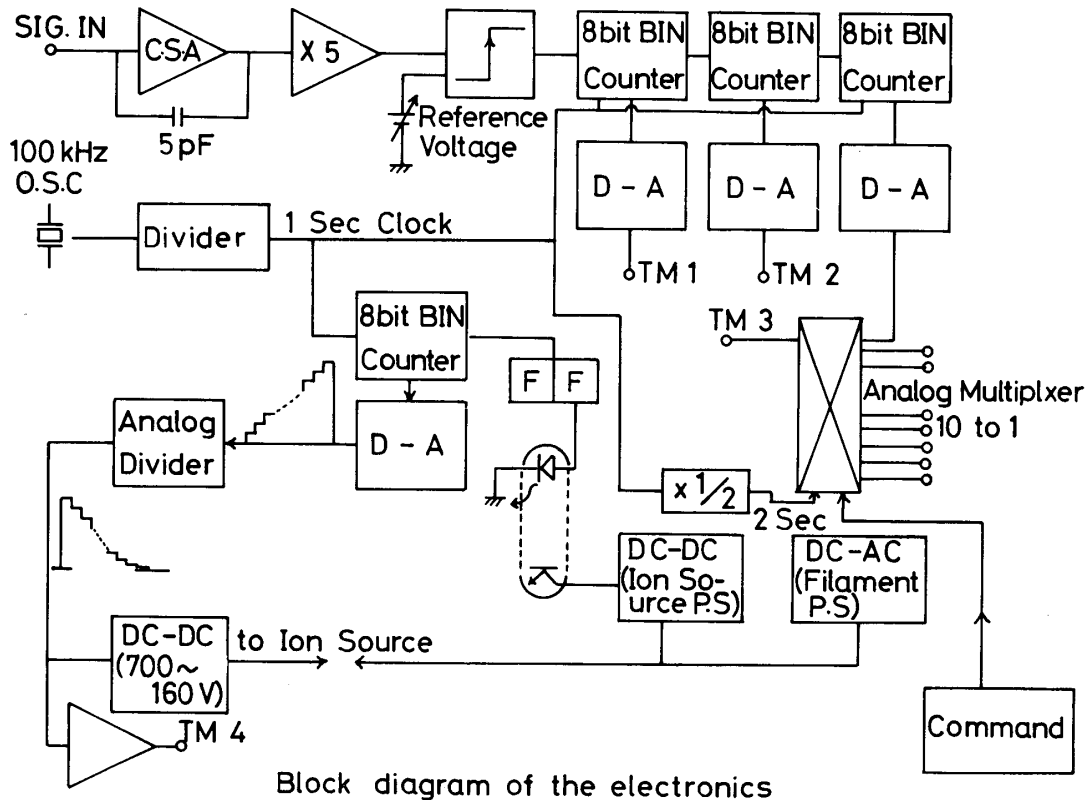
図 7

e) 気密容器. ゴンドラ

従来からの保温のために用いられて来た発泡材は内部に多くの気泡を持ち、表面も平坦でないので多量の outgas を放出することは容易に想像される。この点を確認するために簡単な実験をした。実験は小型 space chamber で行った。この chamber は内径 55 cm, 長さ 108 cm の円筒型で 8 吋の拡散ポンプとロータリーポンプによって排気される。この中に $5 \times 30 \times 30$ cm の発泡スチロールを試料として入れ実験した。図 9 に試料のある場合と無い場合にポンプの作動を停止してからの pressure rise を示す。このデータからガス放出量 Q を計算する。 Q は次の式で表わされる。

$$Q = \frac{(P - P_0)}{(t - t_0)} \cdot V$$

この式を使うと二つの場合で約25倍のガス放出量の違いがある。このデータは発泡スチロールを3日間真空中に放置した後でのものである。又試料を排気系に入れ、排気した直後の残留ガスを質量分析器によって観測すると、排気系にはリークが無いのに多量の N_2 、 O_2 と炭化水素系ではない少量のマスピークが見られる。この結果から今回の装置では発泡材を大気に触れる場所には使わない方針で、大気圧封じをしたアルミニウム製の容器に電気回路等を入れ、この容器内で発泡材による保温をした。容器の外観は図10のような円筒型で直径50cm、長さは最大60cmである。この容器は軽量化のために内圧を0.5atmとして使うことを前提に設計され、内圧で2atmの圧力差の試験をした。容器内に収納したものはPI用回路、電池と気球用受信機、テレメータ、電池でその他のPI用センサ、気球用送信機、気圧計、バラストは外部のゴンドラに取り付けている。この間の結線は鉄製のフランジに気密端子を接着したものを介して行っている。高圧部分(Ion-sputter pump, Ceratron, 質量分析器)にはエポキシ系の接着材でポッティングをした。アルミ容器は図11のようにゴンドラの枠組の中にナイロンロープで吊り下げる方法で固定した。



Block diagram of the electronics

図 8

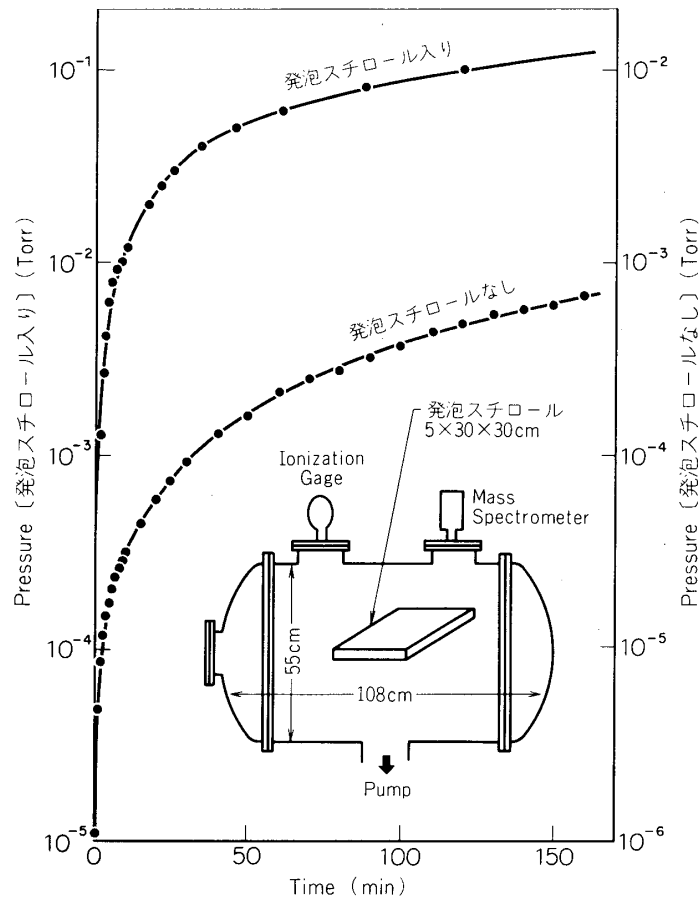


図9

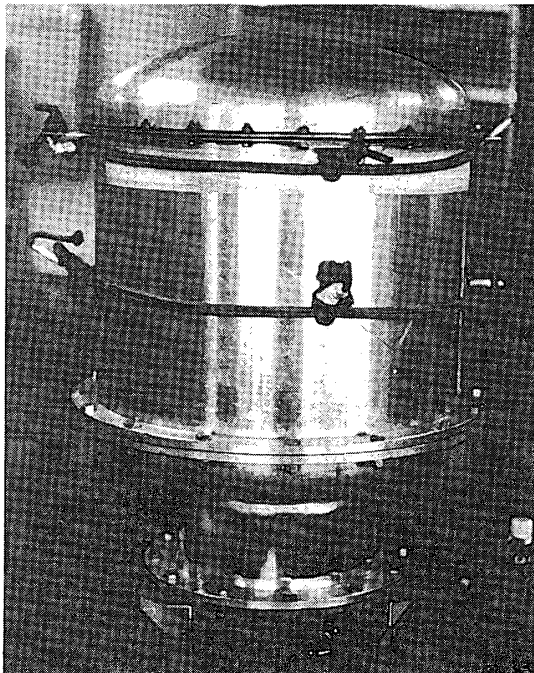


図10

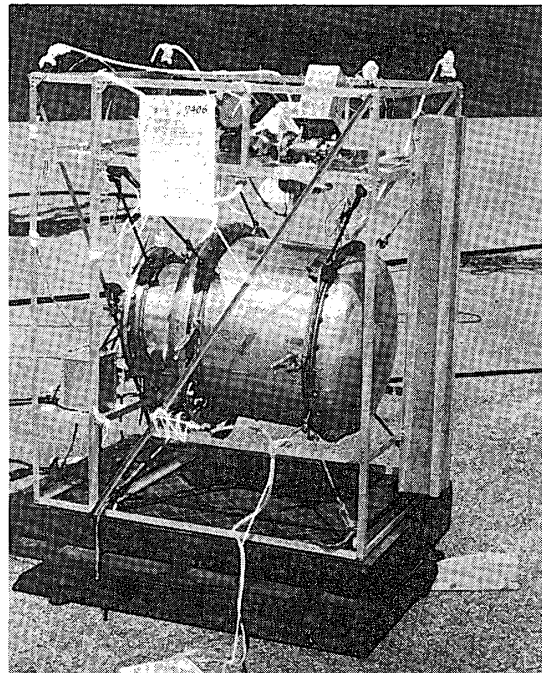


図11

3. 結果とまとめ

図12は残留ガスを前に述べた測定系で測定した時の1ch分の信号出力である。加熱脱ガスをしない前なので炭化水素による汚れがある($m/e = 27, 29, 41, 43$ etc)。この真空系はすべての部品が金属、又はそれに準じる耐熱性の材料で作られていて、 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ の加熱脱ガスを数10時間することによって 10^{-9} Torr \sim 10^{-10} Torr 台の真空に到し、この時の残留ガスは CH_4 , CO_2 , CO , H_2 が主な成分となる。この真空系に大気を 1×10^{-5} Torrになるように導入した場合は N_2 のマスピークでの出力カウント数は 10^8 Hz程度になると予想されるが、Ceratronと計数回路の能力が約300 KHz位であるのでカウンタの飽和は見られなかった。しかしIon sourceのemission currentを増大させると大きなマスピークの場合にCeratronが動作しなくなる現象(数10秒間)が起きるので、今回はemission currentを $50 \mu\text{A}$ に設定している。この装置は1974年6月に飛揚されたが、高圧部分のポッティング不良のため高度約11 Kmで放電し、これがAPCを誤動作させたためにその後の観測はできなかった。この間に得られたデータは気球が我々が目標としていた成層圏に達していないが、他の測定値との比較のために[9] H_2O ($m/e = 18$)の値の解析に使われた。組成比を決定する際に比較の基準に取ったのは Ar^{++} ($m/e = 20$)である。これはArが不活性ガスであり、地上と成層圏では組成比が一定と考えられ、又マスピークの中で Ar^+ の量は信号系の非直線性が問題になる程度に多量にあるので Ar^+ の10%の量である Ar^{++} を基準とした。読み取った値に対し補正する項目は

- 1) 試料導入系の質量選択性
- 2) Ion-Sputter Pumpの排気速度が気体の種類により異なるための補正
- 3) 電離断面積の違い
- 4) 質量分析器のイオン透過率の補正

これらの補正を加えた結果、 H_2O の量は高度6 kmから10 kmの間で重量濃度比で2%のほぼ一定値を取るという結果になった。この値は[9]の結果がこの高度の間で約1%から0.1%に減少するのに対して大きく異なる。この原因としてはこの測定が気球の上昇時のものであるので、上にある大気球のoutgas, 導入系のoutgasが考えられる[10]。これを防ぐためには気球がレベルフライトをしている間に脱ガスをさせ、その後で気球をゆっくり下降させながら測定する方法が良いと思われる。このPI部は気球から切り離されてから広田湾に落下し、2週間後に那河湊沖で発見、回収された。気密容器と真空系の中に海水が入らな

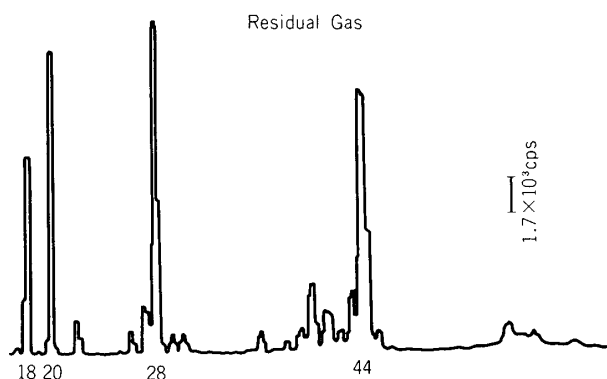


図12

だったので、かなりの部品が再使用可能であった。

以上に述べたように今回の実験は高圧放電対策の失敗で所期のデータから得られなかった。次回の実験では高圧ポッティングの必要のないようにセンサも大気圧封じの容器に入れ試料導入系のみを外部に出す方法を準備中である。

謝 辞

今回の実験で気球飛揚について、又装置の各部分の構成について西村純教授、並びに西村研究室の各位にお世話になったことを感謝します。又、本装置の製作、実験には伊藤研究室の小池博氏に負うところが大きい。ここに記して感謝の辞とします。

1975年5月15日新設部(科学)

参 考 文 献

- [1] Shimazaki, T. and Ogawa, T., NOAA TM ERL OD-20 (1974)
- [2] Ackerman, M., Fontanella, J. C., Frimoot, D., Girard, A., Louisnard, N. and Muller, C., Planet. Space Sci., (in press)
- [3] Schiff, H. I., Can. J. Chem., **52**, 1536 (1974)
- [4] Ehhalt, D. H. and Heidt, L. H., Pure and Appl. Geophys., **106-108**, 1352 (1973)
- [5] Ponzi, S., Astor, J. L., Fontanari, J. and Sanitas, R., Rev. Sci. Inst., **41**, 341 (1970)
- [6] Wood, R. O. and Devlin, T. K., Rev. Sci. Inst., **45**, 136 (1974)
- [7] 伊藤富造他 宇宙観測シンポジウム報告 1972, p. 139
- [8] Sagawa, E. and Itoh, T., Mass Spectroscopy, **23**, 15 (1975)
- [9] Guntick, M., "Handbook of Geophysics and Space Environments" Ed., Valley, S. L., 3-31 (1965), McGraw-Hill Book Com. Inc., New York
- [10] Morita, Y., private communication