

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月28日現在

機関番号：82670

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07408

研究課題名(和文) オンサイトヘリウム同位体分析に向けたヘリウム分離手法の開発

研究課題名(英文) Development of a fast separation and purification method of helium from gas samples for helium isotope analyses

研究代表者

小林 真大 (Kobayashi, Masahiro)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部環境技術グループ・研究員

研究者番号：80806018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、火山や断層の活動度評価に向けたリアルタイム・オンサイトでのヘリウム同位体比分析を実現させるため、多孔質セラミック膜を用いた気体試料からの迅速なヘリウム分離・精製法の開発に取り組んだ。今後のさらなる性能向上が必要なものの、短時間でヘリウムを相対的に濃集でき、多孔質膜を用いたヘリウムの簡便で迅速な分離・精製法が、リアルタイム・オンサイトでのヘリウム同位体比のモニタリングに適用できる可能性を十分に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、地震や火山噴火といった自然災害が多発し、人的被害も多く出ている。火山ガスや地下水のヘリウム同位体比は、地震の発生や火山の噴火に伴いもしくは前兆的に変動した例が報告されている。また、ヘリウム同位体比のモニタリングは、災害発生後の火山や断層の活動度の評価にも有用である。しかし、連続的なヘリウム同位体比のモニタリングには、気体試料からの迅速なヘリウムの分離・精製法がないという大きな課題がある。本研究は、その課題の解決に取り組んだものであり、今後のリアルタイム・オンサイトでのヘリウム同位体比のモニタリング実現に大きく貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：It has been reported that helium isotopic ratios of volcanic gas and groundwater can be used for a proxy of volcanic and seismic activities. In order to achieve real-time and onsite monitoring of helium isotopic ratios, a fast separation and purification method of helium from gas samples is required. Using a microporous silica membrane, I developed the fast separation and purification method of helium. Although further improvement of the membrane is required, this study showed that, combined with a portable and high-resolution time-of-flight mass spectrometer, the separation and purification method of helium using a microporous silica membrane can be used for real-time and onsite monitoring of helium isotopic ratios of volcanic gas and groundwater.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：希ガス ヘリウム 質量分析 火山ガス 地下水

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希ガス元素の元素比・同位体比、特にヘリウム同位体比 ($^3\text{He}/^4\text{He}$ 比) は、地下のマグマの活動や断層運動のトレーサーとして有用である。それは、大気中でのヘリウムの存在度が低いこと (乾燥大気中で 5.2 ppm) 他、希ガスに比べ地球内部での存在度が大きいこと ($^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$ 比が、大気の 10 万以上高い) 同位体比が地球表層 (大気) と地球内部 (地殻・マントル) とで数倍以上異なることによる []。火山において、マントル起源のヘリウムを含むマグマの活動度が上昇すると、マグマから放出されるヘリウム量が増え、火山ガスや周辺の温泉の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比は高くなる。一方で、断層運動による破壊で地殻物質中のヘリウムが地下水に放出されると、断層付近の地下水の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比は低くなる。実際に、最近の例では東北地方太平洋沖地震や熊本地震、御嶽山噴火に伴いもしくは前兆的に、断層や火山付近の温泉ガスや地下水の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比が変動したという報告がされている []。とくに多数の死傷者が出た御嶽山の噴火においては、従来の地球物理学的観測では予測が不可能であったことから、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比をはじめとした地球化学的観測手法の実用化が強く望まれている。

上述のように、地下のマグマの活動や断層運動の活動度を評価することに対し、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比のモニタリングは非常に有用であると考えられる。しかしながら、一般にヘリウムを含めた希ガス同位体分析は、現場で採取した試料を実験室に持ち帰り質量分析計を用いて行われているため、試料の採取と分析結果を得る間に大きな時間的・空間的隔たりが生じている。また、1 分析あたりに 1 時間半以上必要であり、1 日あたりに分析できる試料数に大きな制限があることも課題である。その分析時間の大半は、試料からヘリウムを分離・精製することに費やされている。希ガス質量分析のイオン化には電子イオン化法が用いられるため、導入できる試料量には限りがある。しかしながら、火山ガスや温泉ガス、地下水中にヘリウムは極微量 (通常 10 ppm 以下) しか存在しないため、試料ガスからヘリウムを分離・精製した後イオン化部へ導入しなければならない。またヘリウムの同位体のうち ^3He は、全ヘリウム中の 10 万分の 1 以下しか存在しないため、それを定量する質量分析計には、高感度と高質量分解能が要求される。試料を採取したその場で $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比分析を行うことは、非常に小型で (55 × 35 × 65 cm, 50 kg) かつ高質量分解能をもつ可搬型質量分析計である、多重周回飛行時間型質量分析計が開発されたことにより []、解決されようと考えられる。地下水から気体成分を分離する手法は、すでに簡便な手法が開発されている []。しかし、試料から迅速にヘリウムを分離・精製する手法がないという課題は未解決であり、リアルタイム・オンサイトでのヘリウム同位体比のモニタリングは実現に至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、上記のように火山や断層の活動度の評価に向けて、リアルタイム・オンサイトでのヘリウム同位体比のモニタリングを実現すべく、気体試料から迅速にヘリウムを分離・精製する手法を開発することを目的とする。

ヘリウムや水素のように分子径の小さな気体分子を選択的に分離する手法として、細孔径を制御した多孔質セラミック膜を分子ふるいとして利用する手法が知られている []。本研究において、多孔質セラミック膜を分子ふるいとした、質量分析計への簡便で迅速な試料導入系を構築する。用いる多孔質セラミック膜は既存研究 [] を参考に作製する。

3. 研究の方法

多孔質セラミック膜は、市販のパイプ状およびペレット状の多孔質アルミナ (細孔径約 0.1 μm) を基材として、ゾル-ゲル法により多孔質シリカをコーティングすることで作製した。ゾルの調整法は、既存研究 [] を参考にした。多孔質シリカは、鋳型として界面活性剤を添加したシリカゾルをコーティングし、その上に界面活性剤を添加せずにシリカゾルをコーティングすることで、細孔径を段階的に小さくしていく手法 [] を用いた。パイプ状の基材にはディップコート法で、ペレット状の基材にはスピンコート法でゾルをコーティングした。コーティング後は、300–600 °C で加熱処理した。ゾル-ゲル法により作製される多孔質膜の性質は多くのパラメータに依存するが、本研究ではゾルの組成、焼成温度および昇降温速度について重点的に検討した。また、表面へのコーティング以外にも、基材をゾル溶液中に浸漬しながらゲル化させることで、基材内部の細孔径を小さくしていく手法についても検討した。

作製した分離材は表面を顕微鏡で観察し、その分離性能を、次のように評価した。独自に設計・構築した真空ラインを用いて、分離材を透過する気体量をピラニー真空計を用いて簡易的に評価した。次に、東京大学大学院総合文化研究科の多重周回飛行時間型質量分析計を用いて、分離材を透過する気体量を定量的に評価した。真空計を用いた簡易評価では大気を、質量分析計を用いた定量的評価では人工的に混合した希ガスを試料として用いた。分析系への分離材の取り付けは、真空配管内に O リングと ICF フランジを用いてネジ止めにより分離材を固定できる真空部品を設計し用いた。定量的評価を行う際は、対照実験として分離材を取り付けずに測定を行い、質量分析計から得られる信号強度の変化から、気体の透過量および分離度を評価した。

4. 研究成果

作製した分離材の取り付け部が想定する用途で十分に使用可能であることは、分離材の代わりに金属板およびエポキシ樹脂で表面をコーティングした基材を取り付けて気体の透過性能を

評価し確認した。

本研究で検討した範囲では、エタノールを溶媒としたゾルをコーティングした場合、加熱処理後の表面を顕微鏡で観察したところ、加熱温度や昇降温速度によらずひび割れが生じていた。真空計を用いた簡易的な透過性能の評価においても、気体の透過性が大きく分離も行われていなかった。一方で、水を溶媒としたゾルをディップコート法でコーティングし、昇降温速度を 2 /min とした場合は、表面でのひび割れが観察されなかった。しかし、真空計および質量分析計を用いて分離性能を評価すると、ひび割れない分離材も、ヘリウム以外の気体分子の透過量も大きく、対照実験と比べて分離材透過後の He/Ar 比および Ne/Ar 比に変化がなく、検討した範囲では十分な分離性能をもつ多孔質膜を作製することができなかった。

基材をゲル溶液に浸漬した後ゲル化させた分離材は、試料ガスを 30 sec 透過させた時、対照実験と比べ He/Ar 比が 10 倍に濃集されていた。しかし、He の透過量は対照実験の 2%程度であった。また、透過時間を 60 sec とした場合は、対照実験と比べ 2 倍程度しか濃集されなかった。これらの分離度合いは、既存研究[]から予想される分離度合いに比べて 1~2 桁ほど小さい。また、サイズ排除による分子ふるいが機能しているというよりは、単に系内の拡散速度の違いにより He/Ar 比が濃集しているようにみえた可能性も考えられる。しかし、10 倍程度ではあるが、30 sec で希ガス元素の分離ができたことから、多孔質膜を用いた簡便で迅速なヘリウムの分離・精製法が、リアルタイム・オンサイトでのヘリウム同位体比のモニタリングに適用できる可能性を示すことができた。今後は、分離材のさらなる性能向上と、³He と ⁴He との間の同位体分別の程度の評価を行う必要がある。また、現状の分離性能は、想定する用途に十分でなく、分離材のみで精製する場合に比べ時間を要するが、ゲッターポンプによる精製と組み合わせる分析法も検討していく。

< 引用文献 >

- Ozima, M. and Podosek, F.A. (2002) Noble gas geochemistry. Cambridge University Press.
- Sano, Y., Hara, T., Takahata, N., Kawagucci, S., Honda, M., Nishio, Y., Tanikawa, W., Hasegawa, A. and Hattori, K. (2014) Helium anomalies suggest a fluid pathway from mantle to trench during the 2011 Tohoku-Oki earthquake. *Nature Communications* 5, 3084.
- Sano, Y., Kagoshima, T., Takahata, N., Nishio, Y., Roulleau, E., Pinti, D.L. and Fischer, T.P. (2015) Ten-year helium anomaly prior to the 2014 Mt Ontake eruption. *Scientific Reports* 5, 13069.
- Sano, Y., Takahata, N., Kagoshima, T., Shibata, T., Onoue, T. and Zhao, D. (2016) Groundwater helium anomaly reflects strain change during the 2016 Kumamoto earthquake in Southwest Japan. *Scientific Reports* 6, 37939.
- Toyoda, M., Okumura, D., Ishihara, D. and Katakuse, I. (2003) Multi turn time of flight mass spectrometers with electrostatic sectors. *Journal of Mass Spectrometry* 38, 1125-1142.
- Matsumoto, T., Han, L.-F., Jaklitsch, M. and Aggarwal, P.K. (2003) A portable membrane contactor sampler for analysis of noble gases in groundwater. *Groundwater* 51, 461-468.
- Tsai, C.-Y., Tam, S.-Y., Lu, Y. and Brinker, C.J. (2000) Dual-layer asymmetric microporous silica membranes. *Journal of Membrane Science* 169, 255-268.
- Tsuru, T. (2008) Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 46, 349-361.
- 米内山賢, 齋藤弘幸, 樋口昌史, 浅香隆, 片山恵一 and 東保男 (2003) スピンコート法によるメソ構造を有する透明シリカ薄膜の作製と評価. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 111, 413-418.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6 . 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。