報 文

ドロプレット試料導入が自励式高周波電源により発生した ICP へ与える影響

宮原 秀一^{®1}, 鎗木 結貴¹, 岩井 貴弘¹, 沖野 晃俊¹

溶液試料を 0.1～1 nL 程度のドロプレットとして誘導結合プラズマ (ICP) の中心軸上に一滴ずつ導入するドロプレット試料導入法では、ドロプレット導入時に ICP が不安定になる問題があった。本研究では、過渡的なプラズマへの擾乱に強い、自励式高周波電源を用い生成した ICP にドロプレット導入を行った。ドロプレット導入がプラズマに与える影響を、自励式高周波電源の発振周波数、プラズマ励起温度の変化から評価したところ、He-ICP ではドロプレット導入時に電源の発振周波数が 3.4 kHz 増加し、Ar-ICP では 17.3 kHz 減少した。導入前の周波数に収束するまでに He-ICP では 24 ms, Ar-ICP では 130 ms を要した。プラズマの励起温度は、He-ICP ではドロプレット導入直後に励起温度が約 3000 K 減少し、その後、約 4000 K 急激に上昇し、ゆっくりと安定状態に収束した。一方、Ar-ICP では、約 500 K 上昇した後、1000 K 低下する傾向が確認できた。こうしたドロプレット導入時のヘリウム及びアルゴン ICP の挙動の差を説明するために、電源、ロードコイル、プラズマを電氣的等価回路に置き換え回路シミュレーションを行った。

1 緒 言

病理研究の進歩に伴い、iPS 細胞などの多能性幹細胞を用いた再生医学や、生体分子群の細胞動態解析を行うライフサイエンスの研究など、分子、細胞レベルの研究が盛んになっている。そんな中、単一細胞分析が注目を集めてきている。単一細胞中の全元素分析が可能になれば、超微量元素の異常な取り込みによって細胞毒性が現れ、細胞の機能が失われることが発症の原因の一つと考えられている Alzheimer 病や Parkinson 病の解明、がん組織と極微量亜鉛の関係の解明、iPS 細胞の分化のメカニズムの解明など、人類の健康に関する多くの基礎研究への貢献が期待できる¹⁾²⁾。

しかし、単一細胞中の微量元素は絶対量が非常に少ないため、従来の微量元素分析の分野で議論されている相対的な濃度ではなく、絶対量の議論が重要となる。例えば、濃度が ppt オーダの元素は一細胞中では ag (10^{-18} g) レベルになる。しかし、現状では SPring-8 を用いても 50 ag 程度の検出下限を達成できている状況である³⁾。そこで著者らは、微量試料の高感度分析を目的として、プラズマ中に任意のタイミングで数 nL 程度の液滴を一滴ずつ導入できる、ドロプレット試料導入法を開発した⁴⁾。ドロプレット試料導入法は、分析試料を噴霧するのではなく、プラズマ

の中心軸上に一粒ずつ溶液を噴出導入することができる。このため、試料の導入効率は 100 % となる。また、分析試料を時間的かつ空間的に圧縮してプラズマ中に導入できるため、S/N 比を上げることができる。さらに、ドロプレットに細胞を内包して射出することで、特定の単一細胞を狙って分析することが可能となる。著者らの最新の研究では、ドロプレット試料導入法を誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法に適用することで、検出下限絶対量は単一細胞の分析が十分に可能と思われる zg (10^{-21} g) オーダーまで劇的に向上させることに成功した。

一方で、従来のネブライザとスプレーチャンバーによる試料導入に比べ、100～1000 倍の大きなドロプレットが ICP に導入されたとき、ICP が明滅したり、あるいは消滅することが問題となっていた。これに対し、著者らは既報⁵⁾において、ICP の持つインピーダンスが自動的に高周波電源の発振周波数にフィードバックされ、常に高周波のマッチングが整合状態に保たれる、自励式高周波電源を用いた自励式 ICP 生成システムをドロプレット試料導入法に適用することを提案し、その基礎特性について報告した。本論文では、ドロプレット試料導入法を用いて実際に自励式 ICP に液滴を導入し、液滴導入が ICP に与える影響を電氣的及び分光化学的側面から調査し考察した。また、ドロプレット導入時の周波数変動を説明するために、ICP 等価回路モデルを回路シミュレーションソフト (Pspice 評価版, Orcad) により数値解析を行うことで考察した。

[®] E-mail: miya@plasma.es.titech.ac.jp

¹ 東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻:
226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259-J2-1303

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma measurement system

2 実 験

2・1 プラズマ生成システム

ICPの発生には、既報で製作した陽極損失容量 3.8 kW のセラミック封止真空管 (7T84RB, 東芝製) を用いた広帯域高周波増幅回路に、プラズマ発生用のロードコイルを兼ねたインダクタンス、金属製空洞共振部、可変コンデンサからなる共振型発振回路を組み合わせた、自励式 ICP 生成システムを用いた。

2・2 ドロプレット供給システム

ICP へのドロプレット供給には、既報⁴⁾⁵⁾に示すドロプレットネブライザを用いた。ドロプレットネブライザは溶液試料を入れるシリンジ、溶液試料の噴出を制御する電磁バルブ、微小ドロプレットを生成するためのノズルチップで構成される。シリンジ内の溶液試料はコンプレッサからの背圧を受け、テフロンチューブを介して電磁バルブまで到達する。電磁バルブを高速に開閉することでドロプレット状に試料を噴出することができる。ドロプレット体積や試料導入量は噴出圧力、噴出時間、ノズルチップ内径、繰り返し周波数によって精密に制御できる。本装置により噴出できる最小ドロプレット体積は 700 pL であった。また、本研究ではプラズマの分光化学的特性に注目したため、試料溶液として超純水を用い、元素の添加は行わなかった。

2・3 測定系

ドロプレット導入に伴う高周波電源の発振周波数に与える影響は、既報と同様にハイスピード周波数カウンタ (CNT-90, Spectracom Corp. 製, NY, USA) と内径 10 mm のピックアップコイルからなる発振周波数記録システムを用いた。

生成したプラズマの分光特性は、Fig. 1 に示す光学系を用いて測定した。分光器には、光電子増倍管 (R928, 浜松

Fig. 2 Photograph of a time-resolved observation on Helium and Argon ICP under single-droplet sample introduction

ホトニクス製) を使用した焦点距離 50 cm のツェルニーター型分光器 (wave-length resolution; 0.027 nm) と、マルチチャネル分光器 (HR4000, Ocean Optics Inc. 製, FL, USA) を用いた。プラズマからの発光は、プラズマの半径方向から、焦点距離が 101.07 mm の直径 50 mm の平凸石英レンズを用いて、トーチ軸上の焦点から光ファイバーの入口に集光した。

3 結果と考察

3・1 自励式 ICP へのドロプレット導入

自励式 ICP へ純水をドロプレット導入して、ICP に与える影響を調査した。ドロプレット導入に伴うプラズマ状態の変化を確認するため、60枚/秒の連続撮影が可能であるカメラ (EXILIM PRO EX-F1, CASIO 製) を用いて、可視光領域でのプラズマの撮影を行った。実験はプラズマガスとしてヘリウム 20 L min^{-1} 、アルゴン 15 L min^{-1} を使用し、それぞれ 540 W, 1080 W の高周波電力を印加して行った。ドロプレット噴出条件はノズルチップ内径 30 μm 、噴出圧力 0.05 MPa、噴出時間 4.0 ms であり、これはおよそ 5 nL のドロプレットが ICP 中に導入されることになる。撮影結果を Fig. 2 に示す。2～3 コマ目のドロプレット導入時の写真では、プラズマがドロプレットにより冷却されたことによってプラズマ体積が減少している様子が確認できる。

Fig. 2 から明らかなように、自励式 ICP を用いた場合でも 100 ms オーダーで急激なプラズマパラメーターや体積に変化が生じていることが明らかとなった。それでもなお ICP が維持できていることから、自励式高周波電源の発振周波数が瞬時に変動して、その結果、インピーダンスマッチングが保たれていると考えられる。そこで、プラズマガスとしてヘリウムとアルゴンをそれぞれ 20 L min^{-1} , 15 L min^{-1} 流し、高周波電力 (RF-power) を 720 W 印加した条件でドロプレット導入時の周波数変動を測定した。試料

Fig. 3 Time-resolved frequency measurements on Helium and Argon ICP under the introduction of 5 nL droplets with 0.5 Hz

Table 1 Evaluation of the RF resonant frequency by introducing droplets

	ARCOS	Agilent 7700
Oscillated frequency (MHz)		
With droplet introduction	27.124	27.172
W/O droplet introduction	27.117	27.110

として, 純水からなる 5 nL のドロプレットを繰り返し周波数 0.5 Hz で導入した. 測定結果を Fig. 3 に示す.

Fig. 3 (a) から, ヘリウム ICP ではドロプレット導入により周波数が増加する方向に変動し, 周波数変動量が 3.4 kHz, 基本周波数に収束するまでに要する時間はおおよそ 24 ms であった. 一方, Fig. 3 (b) からは, アルゴン ICP では周波数が減少する方向に変動するという, ヘリウムの場合とは異なる挙動を示していることが確認できた. 周波数変動量は 17.3 kHz であり, 基本周波数に収束するまでに要する時間が 130 ms であった. これは, ヘリウムの熱伝導度が $0.152 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり, アルゴン $0.01772 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と比較して 10 倍以上も大きいことが原因と考えられる. そのため, ヘリウム ICP では周波数変動量や収束時間がアルゴン ICP よりも小さかったと考えられる. また, 本測定により, ドロプレット導入時の急激なインピーダンス変化に, 周波数が追従している様子が確認できた.

周波数の変動方向がプラズマガス種により異なる理由として, ヘリウムとアルゴンとの放電形態の差異が挙げられる. 衝突断面積が小さいヘリウムは電子密度がアルゴンに比べ低く, 電気抵抗も小さいことから, 表皮厚が薄く, ジェット状のプラズマ構造をしていると考えられる. 一方, 電子数が多いアルゴンプラズマは電子密度が高く, 表皮厚も厚いことから環状構造をしていると考えられる.

ジェット状のヘリウムプラズマでは, プラズマのインダクタンスが小さく, ロードコイルとプラズマ間の分布容量といったキャパシタンスの変化が支配的になることが予想される. 一方, ドーナツ状のアルゴンプラズマでは, インダクタンスが大きく, プラズマとロードコイルとの相互結合といったインダクタンスの変化が支配的であると思われる.

既報と同様に, 本研究で用いた自励式 ICP の挙動を他の ICP と比較対照するために, 発振周波数を変化させることで高速に高周波整合できる Agilent 7700 (アジレント・テクノロジー・インターナショナル製) と, SPECTRO ICP ARCOS Spectrometer (SPECTRO 製) において, 液体試料が導入されたときにこれらの ICP がどのような挙動を示すのかを調査した. ARCOS などにはドロプレットネブライザを設置することができないため, スプレーチャンバーとニューマティックネブライザを組み合わせた試料導入法によりプラズマ中に純水を導入した. プラズマガスはアルゴンを 12 L min^{-1} 流し, 1400 W の高周波電力を印加して行った. また, キャリヤーガス流量, 中間ガス流量はそれぞれ 1.0 L min^{-1} で行った. 各々の ICP における発振周波数を Table 1 に示す. その結果 ARCOS では純水が導入される前は 27.124 MHz であったのが 27.117 MHz に減少し, 同じく Agilent 7700 では 27.172 MHz であったのが 27.110 MHz と, いずれも発振周波数が低下した. 液体試料の導入により, 発振周波数が減少する傾向は, 減少量に差異はあれ, いずれの装置でも確認できた.

3・2 ドロプレット導入時の時間分解温度測定

次に, ドロプレット導入時の自励式 ICP の励起温度を, 時間分解能を持つ方法で測定を行い, プラズマ温度の変化からドロプレット導入時におけるプラズマの状態と周波数

Fig. 4 Time-resolved excitation temperature measurements on Helium and Argon ICP under the introduction of 5 nL droplets with 0.5 Hz

の変動方向が異なる要因について考察した。励起温度は、ヘリウムの原子線 447.15 nm, 501.56 nm, アルゴンの原子線 425.12 nm, 426.63 nm の発光から二線法を用いることで導出した。

その結果, Fig. 4 (a) が示すとおり, ヘリウム ICP では, ドロプレット導入直後に励起温度が急激に約 3000 K ほど減少し, その後, 4000 K ほど急激な上昇を示した後, ゆっくりと安定状態に収束していく様子が確認できた。一方, Fig. 4 (b) のアルゴン ICP では, ヘリウムと逆の挙動を示し, まず 500 K ほど上昇した後, 1000 K 低下する傾向が確認できた。ヘリウム ICP ではドロプレット導入時に急激な温度の下降がみられるが, これは熱エネルギーがドロプレットの気化に消費されてプラズマ温度が低下したためだと考えられる。ヘリウム ($0.152 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) はアルゴン ($0.018 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) に比べ約一桁熱伝導率が高い。このためヘリウムプラズマでは, ドロプレットが導入されることで局所的にプラズマ温度が低下した場合でも, 熱伝導によりその影響はプラズマ全体に速やかに伝播しプラズマ温度の低下として観測される。一方, アルゴンプラズマの場合, ドロプレット導入による局所的な温度低下は, 熱伝導率が低いためにプラズマ全体には及ばずプラズマ温度の低下としては観測されづらい。加えて, アルゴンは水分子よりも質量数が大きいため, 粒子間の衝突による水分子へのエネルギー伝達がヘリウムより効率的に行われ, したがって, ドロプレット導入直後に, ドロプレットの気化と水分子の励起が同時に起こり, その結果, 瞬間的に温度が上昇したと考えられる。

3.3 ドロプレット体積が周波数変動量に与える影響

本研究に用いた自励式 ICP においても, 導入する液滴の体積が大きいほどプラズマが不安定となり, 周波数変動が

増加すると考えられる。そこで, ドロプレット体積による周波数変動の増加を確認した。測定は, プラズマガスとしてヘリウム 20 L min^{-1} , アルゴン 15 L min^{-1} を使用し, 高周波電力をそれぞれ 540 W, 1080 W 印加した条件で行った。ドロプレット噴出条件は, ノズルチップ内径 $30 \mu\text{m}$, 噴出時間 4.0 ms であり, ドロプレット体積は噴出圧力により制御した。測定結果を Fig. 5 に示す。ヘリウム ICP の場合, ドロプレット体積の増加に伴い周波数変動量が増加している様子が確認できる。これは, ドロプレット体積の増加に伴い, プラズマに与える擾乱が増加することが原因だと考えられる。一方, アルゴン ICP の場合, ドロプレットの体積が 5.8 nL で周波数変動量が少なくなる傾向を示した。このとき, 目視による観察ではプラズマの明滅が 5 nL に比べて小さいことから, 液滴がプラズマ中に導入されても, 気化せずプラズマを通り抜ける割合が増えたためと考えられる。

3.4 高周波電力が周波数変動量に与える影響

高周波電力の増加にともないプラズマの温度も増加する。そのため, ICP を高出力化することで, ドロプレット導入時の温度低下が抑えられ, 安定なドロプレット導入が実現できると考えられていた。しかし, 従来の水晶発振式高周波電源による ICP では, 高周波電力を増加させてもプラズマの消滅や不安定化を抑制することができなかった。自励式 ICP においても同様の現象が起きると考えられる。そこで, 高出力化に伴うプラズマの不安定化を確認及びその要因を考察するために, 高周波電力に伴う周波数変動量の測定を行った。測定には, プラズマガスとしてヘリウム 20 L min^{-1} , アルゴン 15 L min^{-1} を使用した。ドロプレット噴出条件は, ノズルチップ内径 $30 \mu\text{m}$, 噴出圧力 0.05 MPa, 噴出時間 4.0 ms という条件で測定を行った。測定結

Fig. 5 Relation between the introduced droplet volume on the frequency shift

Fig. 6 Relation between the RF-power on the frequency shift during droplet sample introduction

果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 から、高周波電力の増加に伴い周波数変動量が増加し、プラズマが不安定になっていくことが確認できた。高出力化の効果が無い要因としては、高電力化によるプラズマ断面積の変化が考えられる。高周波電力の増加とともに表皮効果によりプラズマの断面積は減少し、ドロプレット導入の影響を受けるプラズマ領域が増加するため、周波数変動量が増加したと思われる。また、アルゴンプラズマの周波数変動量は、ヘリウムよりも 5 倍程度大きかった。アルゴン ICP は誘導結合性が強く、ヘリウム ICP よりも表皮厚が大きい。そのため、アルゴン ICP はヘリウム ICP に比べてはるかにドロプレット導入の影響を受けやすかったと考えられる。

3・5 プラズマガス流量による周波数変動量の測定

Fig. 6 から、高周波電力の増加に伴い周波数変動量は増加していき、これはすなわち、プラズマの温度が上昇する

ことにより、プラズマが不安定になることが示唆されたことになる。つまり、プラズマ温度を低下させることができれば、プラズマの不安定化を抑制することができると言える。そこで、プラズマガス流量と周波数変動量の関係を測定し、プラズマガスによるプラズマの冷却効果が発振周波数に与える影響を検証した。測定は、プラズマガスとしてヘリウム、アルゴンを使用し、高周波電力はそれぞれ 540 W, 1080 W 印加した条件で行った。ドロプレット噴出条件は、ノズルチップ内径 30 μm , 噴出圧力 0.05 MPa, 噴出時間 1.0 ms という条件で測定を行った。測定結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 から、ヘリウム、アルゴンともにプラズマガス流量の増加に伴い周波数変動量が減少している様子が確認できる。プラズマガス流量を増加させることにより、ドロプレット導入時のプラズマの消滅や不安定化をより抑制することができることが明らかとなった。

Fig. 7 Relation between the plasma gas flow rate on the frequency shift during droplet sample introduction

Fig. 8 Electrical equivalent circuit of ICP generation by an inductively coupled mode

Fig. 10 Electrical equivalent circuit used for an electric circuit simulation in which ICP was considered as being generated with an inductively coupled mode

Fig. 9 Electrical equivalent circuit of ICP generation by a capacitive coupled mode

4 回路シミュレーションによる解析

プラズマガスの違いによるドロブレット導入時の周波数変動の差異を説明するために、回路シミュレーションソフト (Pspice 評価版, Orcad) を用いた ICP 等価回路モデルの解析を行った。

誘導結合プラズマは、ロードコイルを流れる電流による

誘導電界が、プラズマに渦電流を生じることにより生成される。すなわち、プラズマへの電力供給がロードコイルとプラズマとの相互結合に起因すると仮定すると、誘導結合プラズマの等価回路は Fig. 8 のように表すことができる。Lp はプラズマの形状に起因するインダクタンスであり、Rp はプラズマの抵抗である⁶⁾。一般的に、ヘリウム ICP では容量結合性が強く、アルゴン ICP では誘導結合性が強いことが知られている。そのため、プラズマガス種による ICP 等価回路モデルの解析を行う場合、ロードコイル間の静電界による電力供給も考慮しなければならない。容量結合を考慮した場合の等価回路モデルを Fig. 9 に示す。Cp はプラズマのキャパシタンスである⁷⁾。

こうした考察を元に、実際に回路シミュレーションに用いた ICP 等価回路を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。Fig. 10 は誘導結合性を考慮した等価回路、Fig. 11 は容量結合性を考慮したときの等価回路図である。Fig. 10 において、ロードコイルのインダクタンス L (H) は

Fig. 11 Electrical equivalent circuit used for an electric circuit simulation in which ICP was considered as being generated with a capacitive coupled mode

Fig. 12 Calculated electric circuit simulation results in which ICP was considered as being generated with an inductively coupled mode

$$L = k\mu_0\pi a^2 n^2 / b$$

により求めた. k は長岡係数, μ_0 は真空の透磁率 (H m^{-1}), a はロードコイルの半径 (m), b ロードコイルの長さ (m), n はロードコイルの巻き数 (回) である. また, プラズマの抵抗は, 熱平衡状態にある弱電離プラズマの導電率 σ (Ω) を求める式である

$$\sigma = 3.34 \times 10^6 \left(\frac{\alpha}{\sigma' \sqrt{T}} \right)$$

から求めた. α は電離度, σ' は衝突断面積 (m^2), T はプラズマの温度 (K) である. 式により, プラズマの温度と電子数密度からプラズマの電気抵抗が計算できる⁸⁾. そこで, 過去の研究から典型的なヘリウム ICP の温度を 3600 K,

Fig. 13 Calculated electric circuit simulation results in which ICP was considered as being generated with a capacitive coupled mode

電子密度を $8.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ アルゴン ICP の温度を 7000 K, 電子密度を $2.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ としてプラズマの電気抵抗をそれぞれ 43 Ω と 3 Ω と算出し, 以後のシミュレーションを行った.

シミュレーションは, 印加電力を変化させて実際に自励式 ICP を生成し, そのときの電源の発振周波数を測定する. 次にこの周波数を Fig. 10 及び Fig. 11 の等価回路内の電源発振周波数として, プラズマでの消費電力が最大となるようプラズマの誘導成分と容量成分を算出した. 誘導成分及び容量成分と電源の発振周波数の関係をグラフにしたものを Fig. 12 及び Fig. 13 に示す.

Fig. 12 から, プラズマのインダクタンスの増加により周波数が減少していることが確認できる. 高周波電力の増加による温度の上昇が, プラズマ表皮厚の減少を引き起こし, その結果プラズマの断面積が減少する. その結果, 導体であるプラズマの断面積が減少したことによりロードコイルとプラズマ間の相互結合が強まり, 周波数が増加したと考えられる. また, プラズマのインダクタンスは, ヘリウムよりもアルゴンの方が高く, アルゴンプラズマでは誘導結合性が支配的であることが回路シミュレーションからも考察できる.

一方 Fig. 13 から, プラズマのキャパシタンスの増加により周波数が減少していることが確認できる. 高周波電力の増加による電子数密度の増加が, プラズマの電気抵抗を低下させ, その結果, ロードコイルとプラズマ間の分布容量が増加し, 周波数が減少したと考えられる. また, プラズマのキャパシタンスは, アルゴンよりもヘリウムの方が高く, ヘリウムプラズマでは容量結合性が支配的であることが回路シミュレーションからも考察できる. これらはいずれも, ドロプレット導入時にヘリウム及びアルゴン ICP で観察された, 電源周波数の変動の方向と一致していた.

Table 2 Comparison of He and Ar ICP for droplet sample introduction

	Helium ICP	Argon ICP
Robustness for droplet introduction	Strong	Weak
Frequency shift	Small (~3.4 kHz)	Large (~17.3 kHz)
Fluctuation of Exc. Temp.	Large (~7000 K)	Small (~1500 K)
Convergence time	Fast (~24 ms)	Slow (~130 ms)
Energy coupling	Capacitive > Inductive	Inductive > Capacitive

5 結 論

ドロプレット試料導入法は、従来から用いられているスプレーチャンバーとニューマティックネプライザを組み合わせた試料導入法に比べて、ICPに導入される液滴が1000倍程度大きく、これによりプラズマが消滅する問題があった。これは、大きなドロプレットの導入がICPに擾乱を与え、プラズマのインピーダンスが変化し、高周波のマッチングが保てなくなる事が原因であると考えられた。そこで、機械的な高周波整合ではなく、周波数を変化させることで超高速に周波数整合が期待できる、自励式高周波電源を用いたICPをドロプレット試料導入法に適用した。自励式ICPの基礎特性を評価するため、プラズマガス種、RF-power、ガス流量等の各種条件が自励式ICPに与える影響を、自励式高周波電源の発振周波数をよりどこに検討し、また、ドロプレットの導入に伴うプラズマパラメータの変化を分光化学的手法で調査した。その結果を総括したものがTable 2である。5 nLの純水のドロプレットを自励式ICPに導入したところ、ヘリウムICPではドロプレット導入により発振周波数が3.4 kHz増加し、24 msかけて基本周波数に収束した。一方、アルゴンICPでは、発振周波数が17.3 kHz減少し、130 msかけて基本周波数に収束する事が明らかになった。ドロプレット導入時の自励式ICPの励起温度を、時間分解能を持つ方法で測定したところ、ヘリウムICPでは、ドロプレット導入直後に励起温度が急激に約3000 Kほど減少し、その後、4000 Kほど急激な上昇を示し、ゆっくりと安定状態に収束していく様子

が確認できた。一方、アルゴンICPでは、ヘリウムと逆の挙動を示し、まず500 Kほど上昇した後、1000 K低下する傾向が確認できた。これらの結果から、完結的に分析試料をICPに導入するドロプレット試料導入法においては、試料導入に伴いICPが受ける温度、周波数変動量への擾乱が少なく、ひとたびドロプレット導入により擾乱を受けても定常状態への回復が早いという観点からは、ヘリウムICPの方が適していると結論付けることができる。一方で、プラズマガス種により電源の発振周波数及び励起温度が変化する傾向が異なるのは、ガスの熱伝導率や、電力の結合様式、すなわち容量結合性と誘導結合性の寄与率が異なるためと考えられたため、回路シミュレーションを行った結果、これらの考察を裏付ける結果が得られた。

文 献

- 1) H. Haraguchi : *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 5 (2004).
- 2) 原口紘太 : 金属, **77**, 255 (2007).
- 3) 早川慎二郎, 鈴木基寛, 廣川 健 : X線分析の進歩, **34**, 133 (2003).
- 4) 宮原秀一, 重田香織, 中島尚紀, 永田洋一, 沖野晃俊 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 363 (2010).
- 5) 宮原秀一, 楠木結貴, 岩井貴弘, 沖野晃俊 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 101 (2014).
- 6) 菅井秀郎 : “プラズマエレクトロニクス”, (2000), (オーム社).
- 7) 赤崎正則, 村岡克紀, 渡辺征夫, 蛭原健治 : “プラズマ工学の基礎 (改訂版)”, (2001), (産業図書).
- 6) 岡田 実, 荒田吉明 : “プラズマ工学”, (1965), (日刊工業新聞社).

Effects of Droplet Introduction into the ICP Sustained by Free-running RF-generator on Plasma Spectroscopic Characteristics

Hidekazu MIYAHARA^{®1}, Yuki KABURAKI¹, Takahiro Iwai¹ and Akitoshi OKINO¹

[®] E-mail : miya@plasma.es.titech.ac.jp

¹ Department of Energy Sciences, Tokyo Institute of Technology, J2-1303, 4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8502

(Received August 22, 2013; Accepted October 9, 2013)

For stable plasma generation under introducing large-size sample droplets to ICP, we designed and developed free-running ICP. In the system, the impedance shift of the plasma generated by introducing the droplet is immediately cancelled by a shift of the RF resonant frequency of the entire system. To evaluate the shift of the frequency caused by changing the plasma impedance with introducing 5 nL droplets, the frequency shift in the free-running ICP was measured. In the case of Ar-ICP, the frequency increased by 17.3 kHz from the base frequency, and then returned to the base frequency in 130 ms. The excitation temperature was about 3000 K decreased and then became about 4000 K increased rapidly. When the same measurement was performed in the case of He-ICP, the resonant frequency decreased by 3.4 kHz, and then returned in 24 ms, the excitation temperature was about 500 K increased and then 1000 K decreased. In addition, the frequency fluctuation was increased due to droplet volume in both cases. The cause of the frequency-shift characteristics was also discussed by using an electric circuit simulation. The results showed that the difference of the frequency shifts tendencies between Ar and He ICP can be explained based on the coupling system for RF-power energy transfer.

Keywords: ICP; free-running; resonant frequency; temperature shift; plasma stability.