

ICP-MS

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Metoda ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) została skomercjalizowana w 1983 roku. Do chwili obecnej ok. 6000 instrumentów tego typu zostało zainstalowanych na świecie. Należy do grupy metod analitycznych umożliwiających szybką analizę wielopierwiastkową.

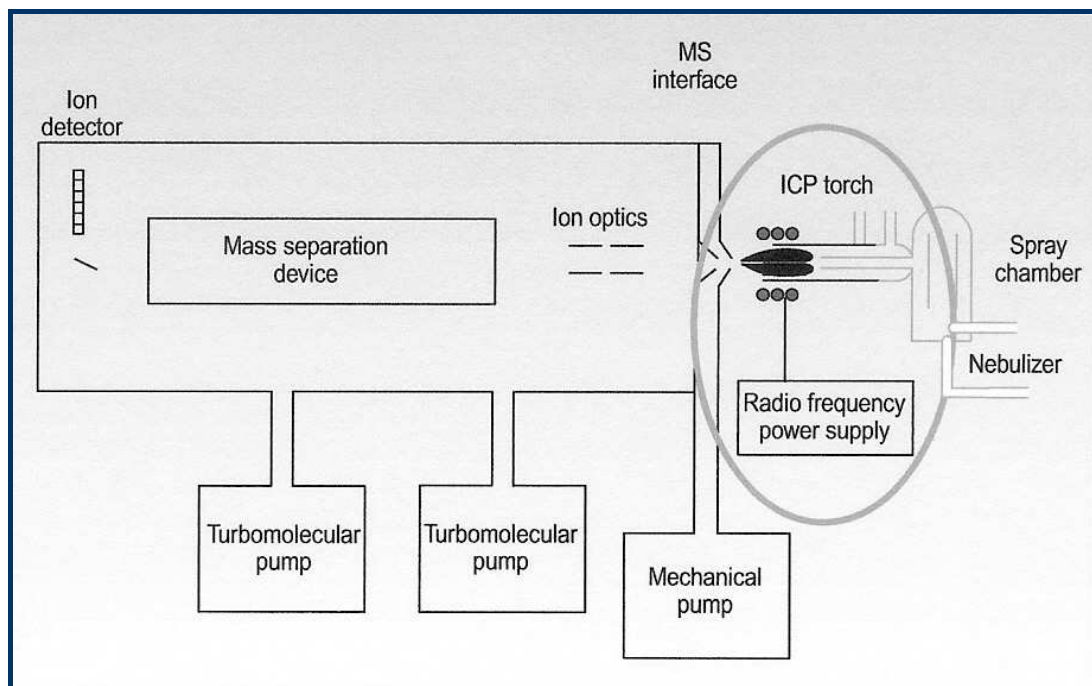
Metoda ICP-MS jest wywodzi się z metody ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). W metodzie ICP-OES elektrony w atomach analizowanych elementów w próbce zostają wzbudzone do wyższych poziomów energetycznych przy pomocy plazmy grzanej indukcyjnie. Atomy te, wracając do stanu podstawowego, emitują promieniowanie o określonych długościach fali (widmo emisyjne) które jest następnie analizowane przez układ optyczny (siatka dyfrakcyjna) i rejestrowane poprzez odpowiednie detektory.

W procesie grzania indukcyjnego część z atomów próbki ulega jonizacji. W metodzie ICP-MS, zamiast analizy promieniowania emitowanego przez elementy próbki wprowadzonej do plazmy, stosuje się separację jonów poszczególnych pierwiastków w oparciu o metody spektrometrii mas.

Zasadnicze elementy spektrometru ICP-MS:

- rozpylacz próbek
- palnik plazmowy
- układ grzania indukcyjnego
- układ sprzęgający
- analizator mas
- detektor jonów
- układ pomp

Schemat blokowy spektrometru ICP-MS

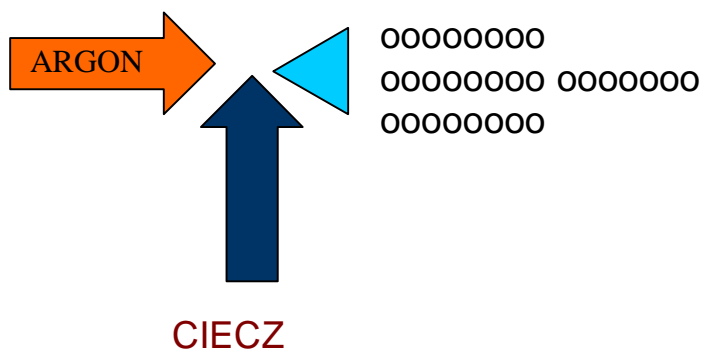


I. ROZPYLACZ PRÓBEK (nebulizer, spray chamber)

Podstawowe zadanie rozpylacza – przeprowadzenie analizowanego roztworu do formy aerozolu (zawiesiny drobnych kropelek).

Najczęściej stosowany sposób generacji aerozolu:

- przepływ gazu (argon) przez prostopadły strumień cieczy



Selekcja kropelek aerozolu:

- efektywny proces dysocjacji w plazmie wymaga małych kropelek (średnica 5 do 10 μm)

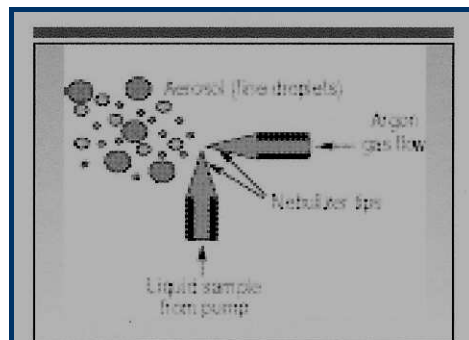


Figure 3. Conceptual representation of aerosol generation with an ICP-MS nebulizer.

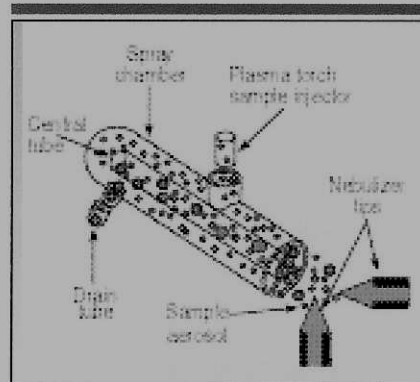


Figure 4. Simplified representation of the separation of large and fine droplets in the spray chamber.

Dwa podstawowe rozwiązania:

- komora z podwójnym przepływem
- komora cykloidalna

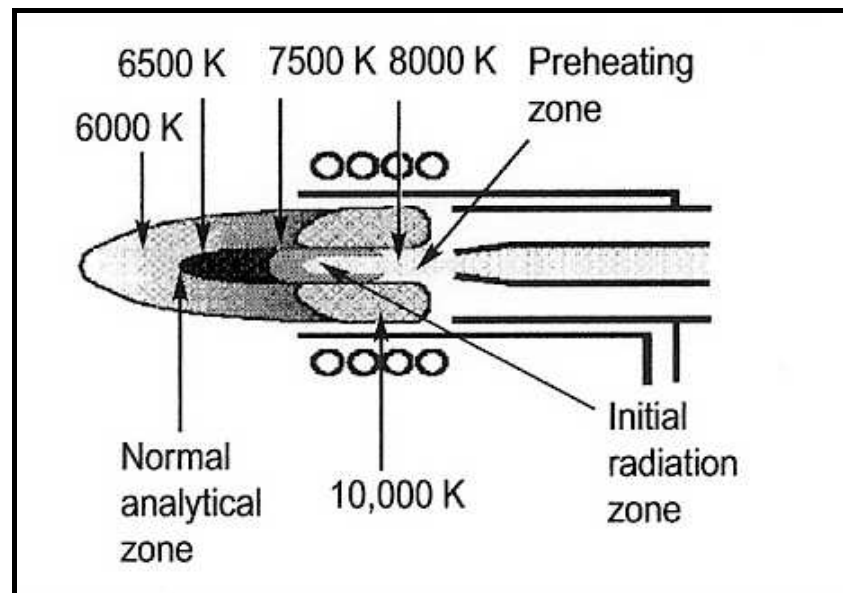
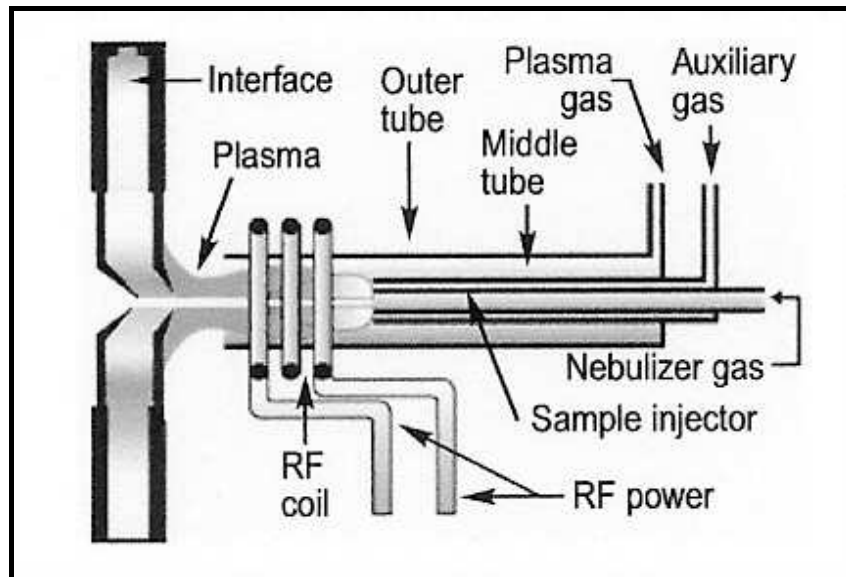
Typowe przepływy próbki:

- około 1 ml/min (ok. 1 l/min Ar)
- ok. 0.1 ml/min dla specjalnych rozwiązań

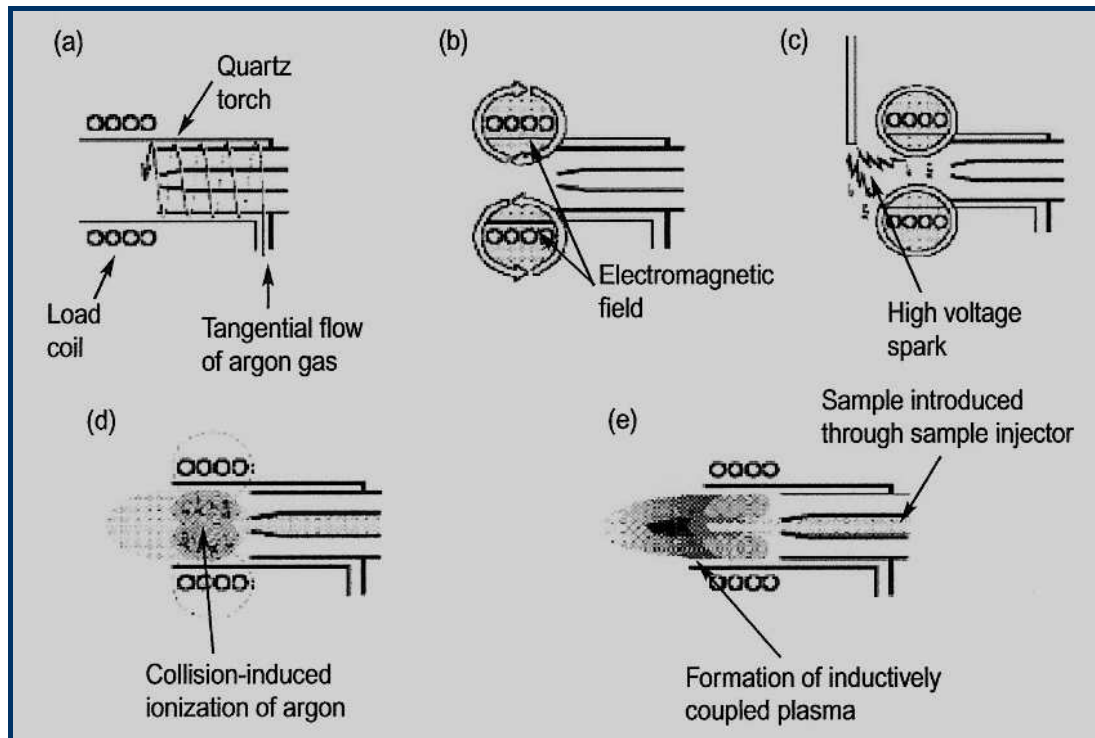
II. ŹRÓDŁO PLAZMY

Podstawowe rozwiązanie obecnie stosowane:
plazma grzana indukcyjnie

Ogólny widok palnika plazmowego:

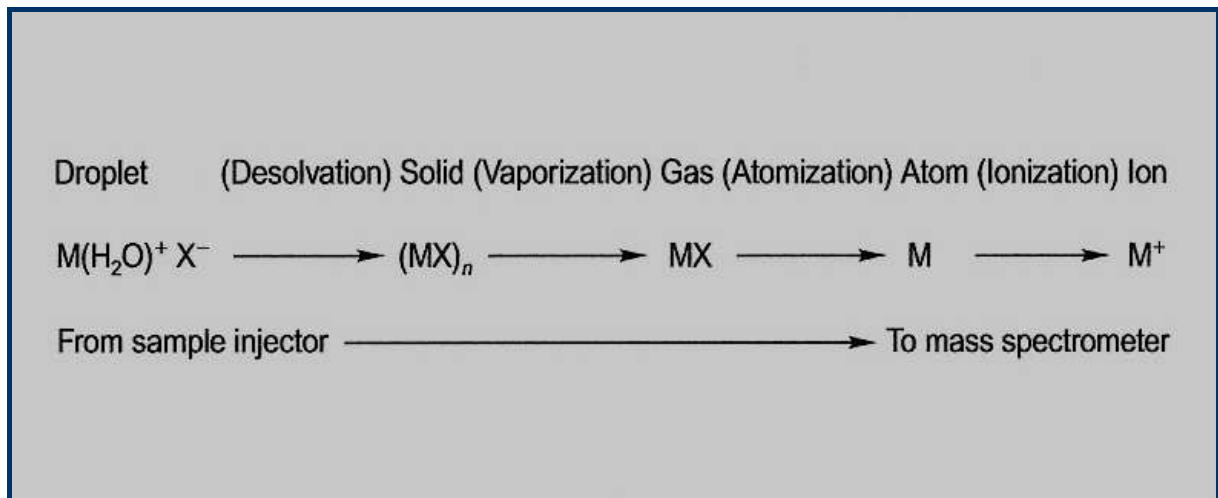


Formowanie plazmy:



- (a) przepływ spiralny Ar wokół zewnętrznej i środkowej rury palnika (12-17 l/min);
- (b) wytworzenie zmiennego pola B przez przepuszczenie przez cewkę prądu wysokiej częstotliwości z generatora RF (750 – 1500 W; 27 bądź 40 MHz);
- (c) zainicjowanie wyładowania elektrycznego w obszarze zmiennego pola B (produkcja swobodnych elektronów);
- (d) swobodne elektrony są przyspieszane w polu B (siła Lorentza), zderzają się z atomami Ar i powodują jego jonizację;
- (e) na wyjściu palnika plazmowego formuje się plazma w którą wprowadzana jest próbka (~ 1 l/min).

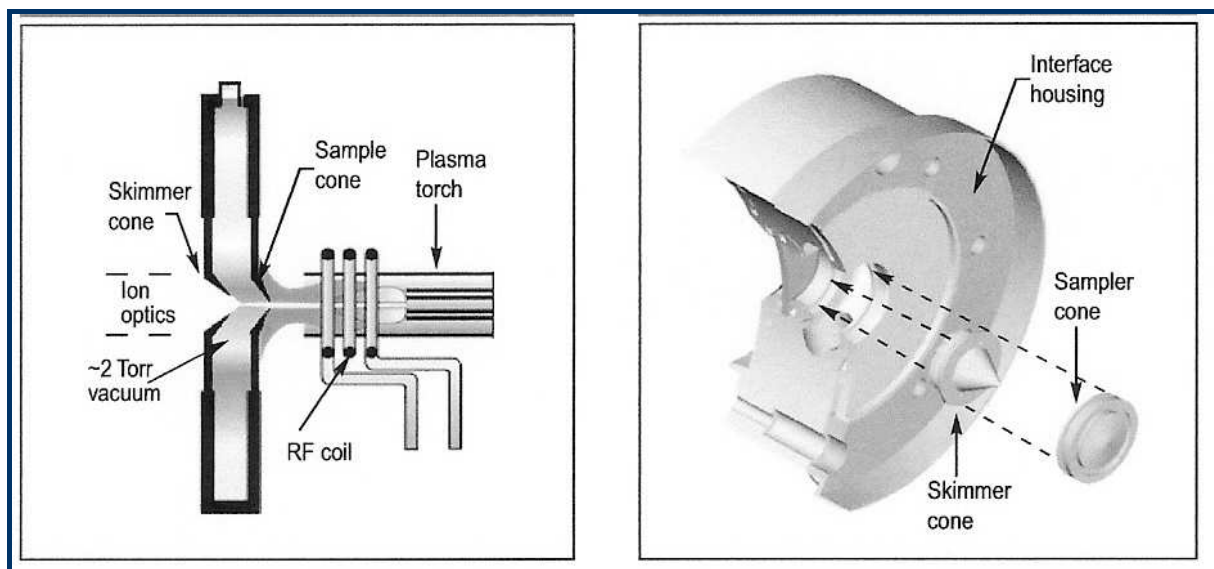
Transformacja próbki do jonów dodatnich:

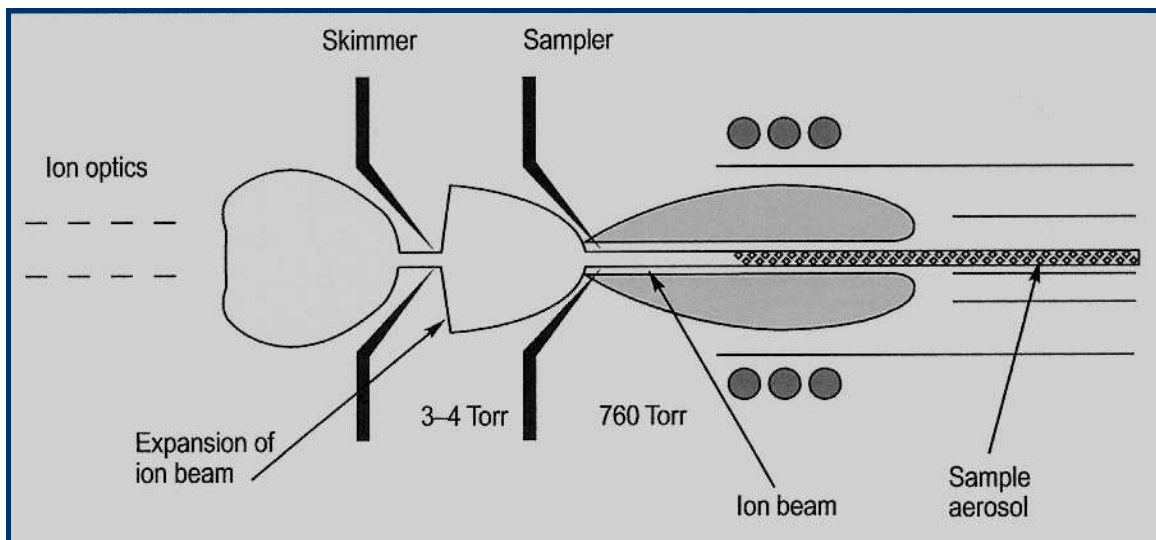


- (a) odparowanie wody (desolwacja)
- (b) odparowanie próbki stałej
- (c) dysocjacja na atomy
- (d) jonizacja

III. SPRZĘŻENIE OBSZARU PLAZMY Z OBSZAREM SEPARACJI JONÓW (interfejs).

Najbardziej krytyczny obszar w całym przyrządzie.





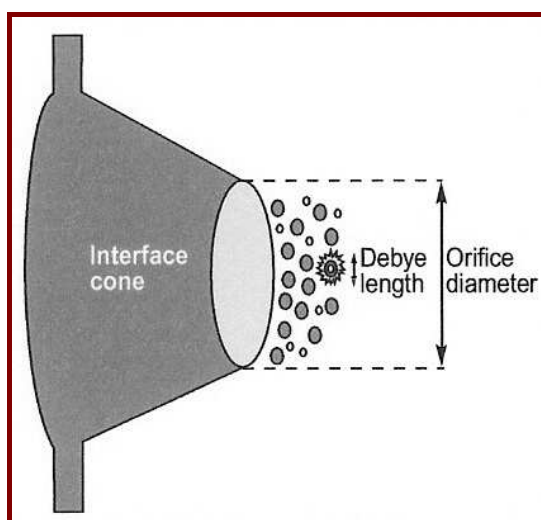
Wymiary szczelin:

- Szczelina próbkująca: 0.8 – 1.2 mm
- Szczelina ogniskująca: 0.4 – 0.8 mm

Główny problem we wczesnych rozwiązaniach :

Sprężenie pojemnościowe między cewką indukcyjną a plazmą (100 – 200 V) powodujące wyładowania między plazmą i szczeliną próbkującą

Rozwiązanie: uziemienie cewki indukcyjnej w środku powodujące spadek potencjału cewki względem plazmy do kilku V.



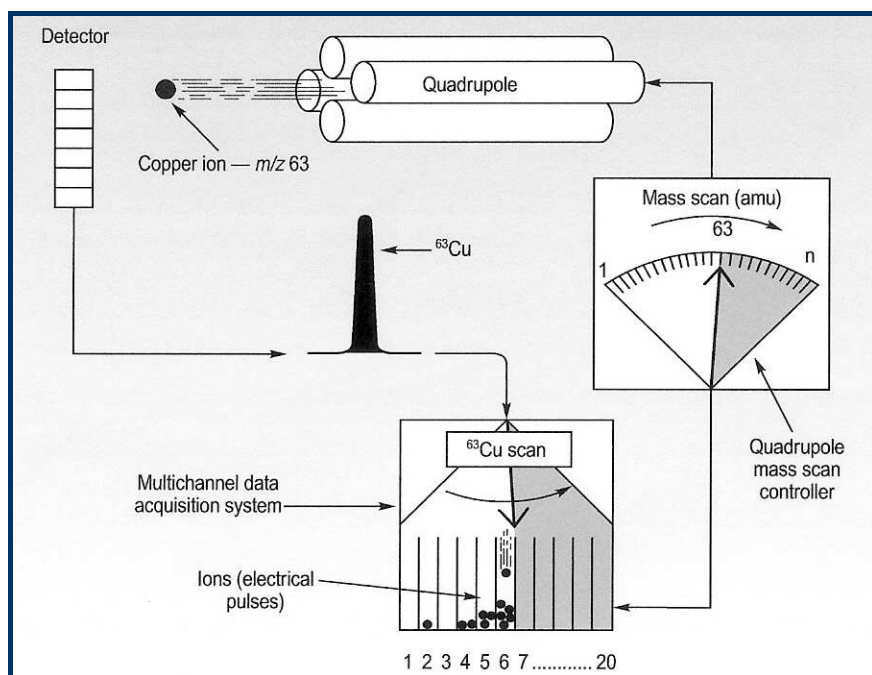
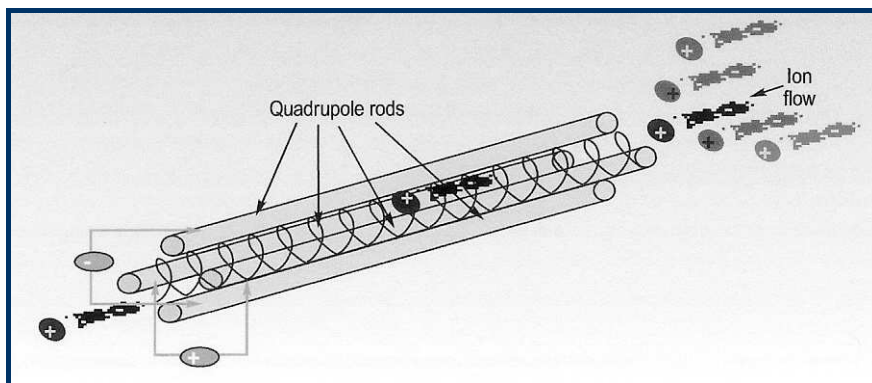
rozmycie energetyczne jonów: ~ 5 - 10 eV

IV. ANALIZATOR MAS

Jako analizatory mas wykorzystuje się następujące typy analizatorów mas:

- analizatory kwadrupolowe
- analizatory magnetyczne z podwójnym ogniskowaniem
- analizatory czasu przelotu
- komory kolizyjne

W okresie pierwszych dziesięciu lat komercjalizacji ICP-MS do separacji jonów stosowano głównie spektrometry kwadrupolowe. Obecnie, spektrometry ICP-MS z analizatorem kwadrupolowym stanowią ok. 90 % wszystkich maszyn obecnych na rynku.



Typowa szerokość 20 kanałów na jednostkę masy. Typowe szybkości skanowania: 2500 amu na sekundę – stąd całkowity zakres mas 0 – 300 amu może być przeskanowany w czasie ok. 0,1 s. W praktyce, szybkości skanowania są znacznie mniejsze:

25 elementów może być wyznaczonych z dobrą precyzją w czasie 1-2 minut.

Parametry charakteryzujące jakość analizy przy pomocy analizatora kwadropolowego: **rozdzielczość oraz natężenie piku**.

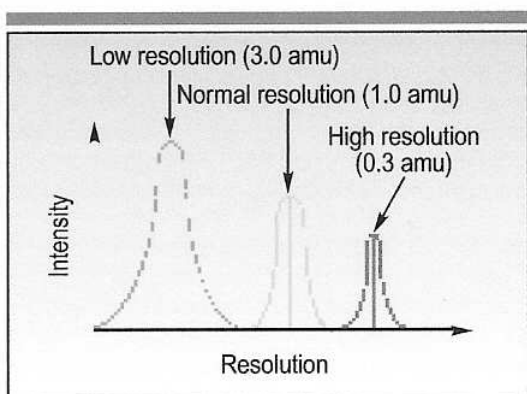


Figure 5. Sensitivity comparison of a quadrupole operated at 3.0, 1.0, and 0.3 amu resolution (measured at 10% of its peak height).

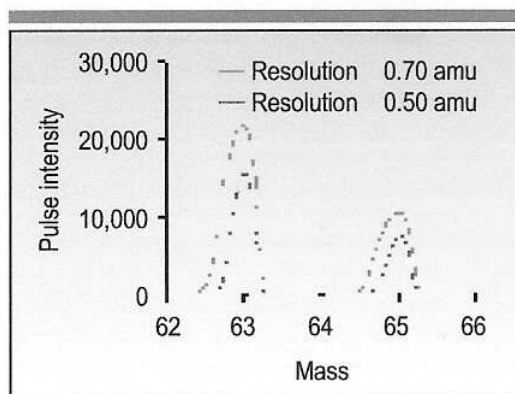
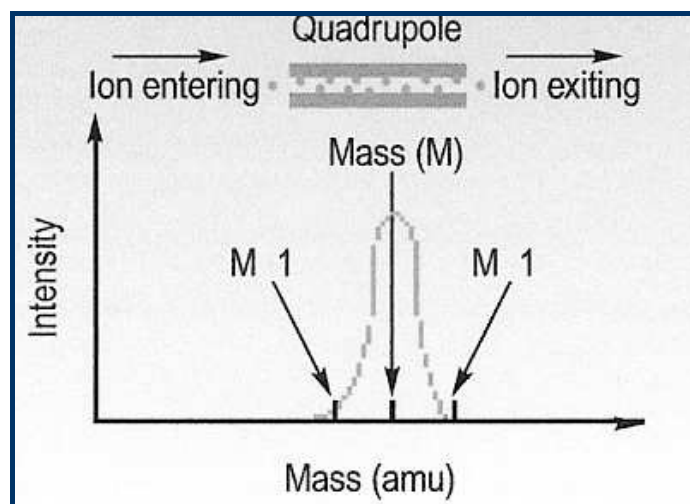


Figure 6. Sensitivity comparison of two copper isotopes, ^{63}Cu and ^{65}Cu , at resolution settings of 0.70 and 0.50 amu.

Jony wchodzące do spektrometru kwadropolowego są częściowo spowolnione przez proces filtrowania i dają piki asymetryczne:



Analizatory magnetyczne z podwójnym ogniskowaniem

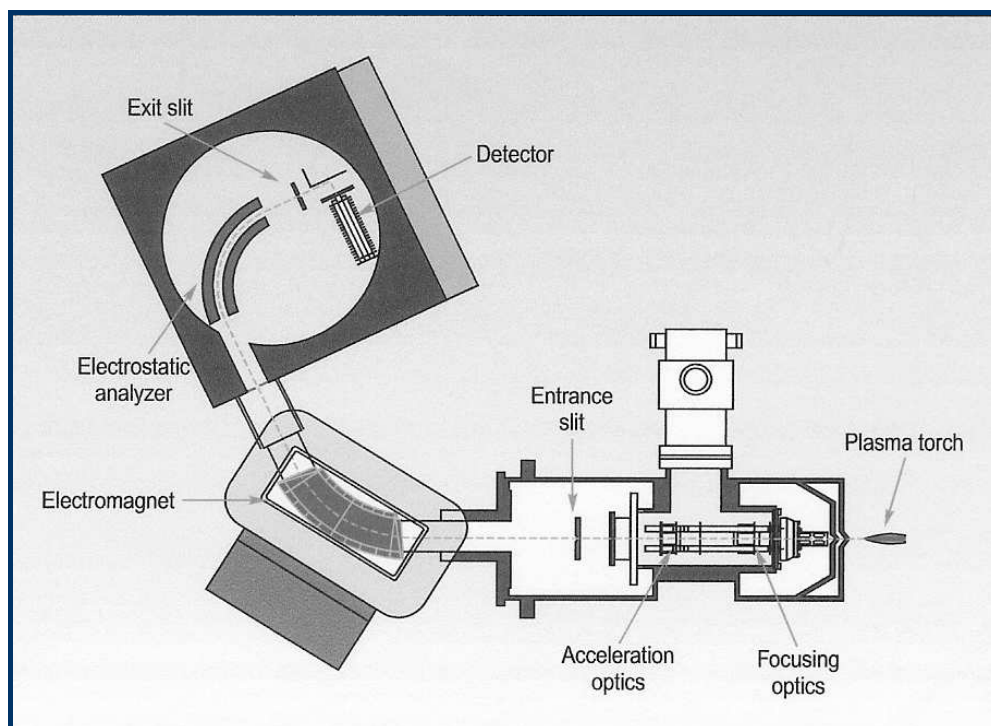
Rozdzielczość rzędu 0,7 – 1,0 amu uzyskiwana przez analizatory kwadropolowe nie jest wystarczająca dla elementów które podlegają spektralnym interferencjom (Fe, K, As, V, Cr...). Stąd w późnych latach 80-tych wprowadzono sektorowe analizatory magnetyczne i analizatory z podwójnym ogniskowaniem.

Rozdzielczość $m/\Delta m$:

Kwadropol - ~ 300

Analizator magnetyczny z podwójnym ogniskowaniem - ~ 10000

Główne problemy technologiczne polegały na odseparowaniu wysokiego potencjału przyspieszającego od obszaru plazmy.



Stosuje się zarówno rozwiązania z analizatorem elektrostatycznym przed magnesem sektorowym jak i za nim.

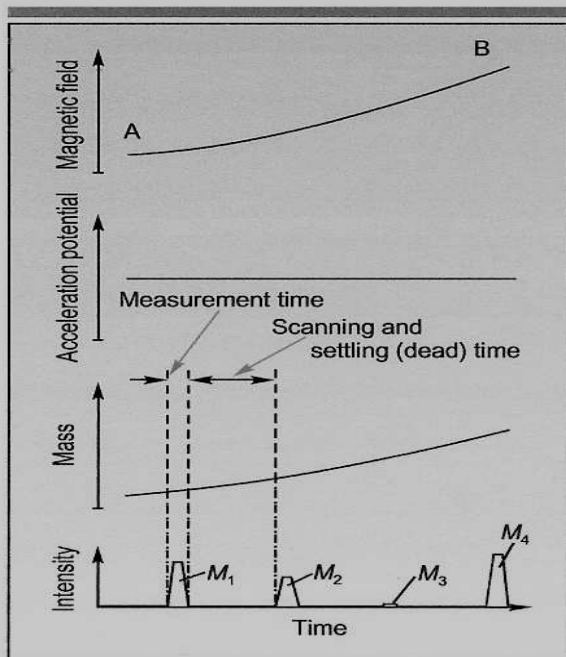


Figure 2. A plot of magnetic field strength, accelerating voltage (fixed), mass, and signal intensity over time for four separate masses (M_1 – M_4). Note that only the magnet is scanned, while the accelerating voltage is fixed — resulting in long scan times between the masses.

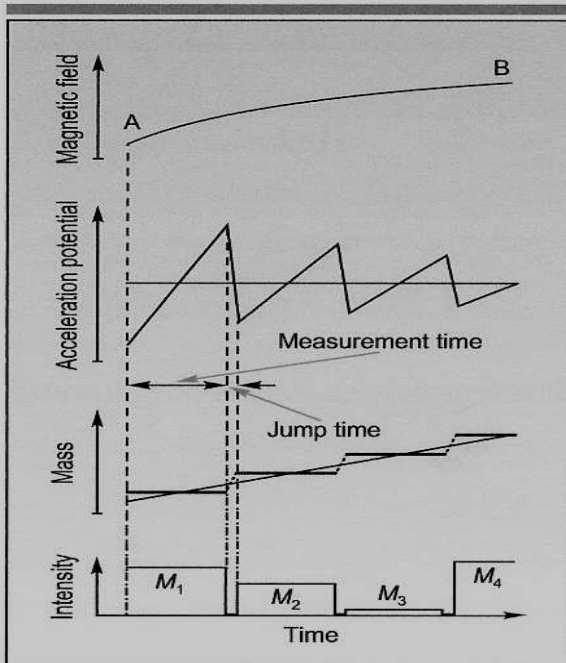


Figure 3. A plot of magnetic field strength, accelerating voltage (changed), mass, and signal intensity over time for the same four masses (M_1 – M_4). This time, in addition to the magnet being scanned, the accelerating voltage is also changed, resulting in rapid electric jumps between the masses.

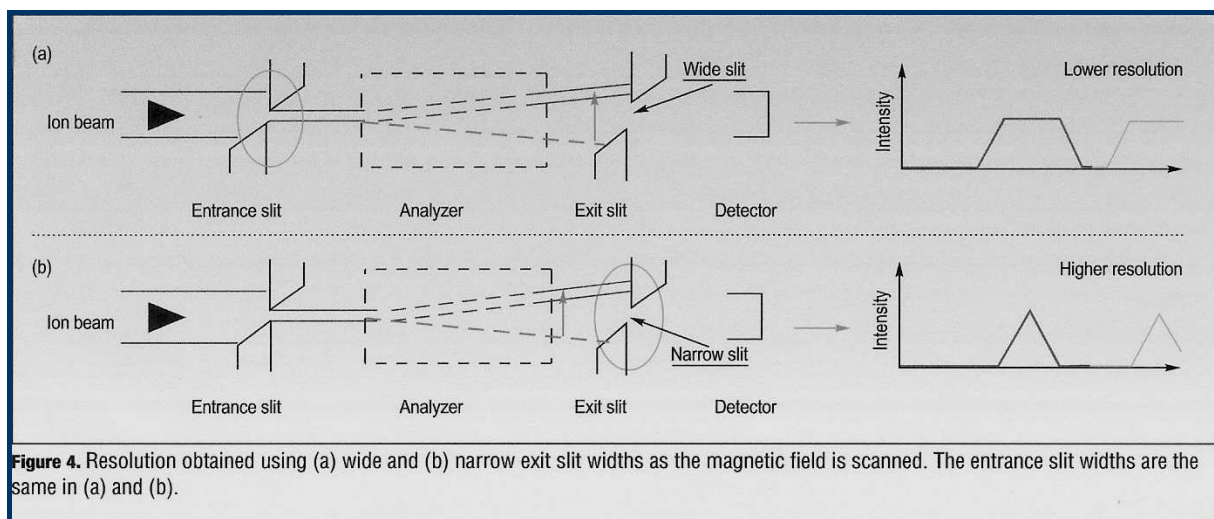


Figure 4. Resolution obtained using (a) wide and (b) narrow exit slit widths as the magnetic field is scanned. The entrance slit widths are the same in (a) and (b).

Table I. Resolution required to resolve some common polyatomic interferences from a selected group of isotopes.

Isotope	Matrix	Interference	Resolution	Transmission
^{39}K	H_2O	^{38}ArH	5570	6%
^{40}Ca	H_2O	^{40}Ar	199,800	0%
^{44}Ca	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	970	80%
^{56}Fe	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	2504	18%
^{31}P	H_2O	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	1460	53%
^{34}S	H_2O	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	1300	65%
^{75}As	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	7725	2%
^{51}V	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	2572	18%
^{64}Zn	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	1950	42%
^{24}Mg	Organics	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$	1600	50%
^{52}Cr	Organics	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	2370	20%
^{55}Mn	HNO_3	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$	2300	20%

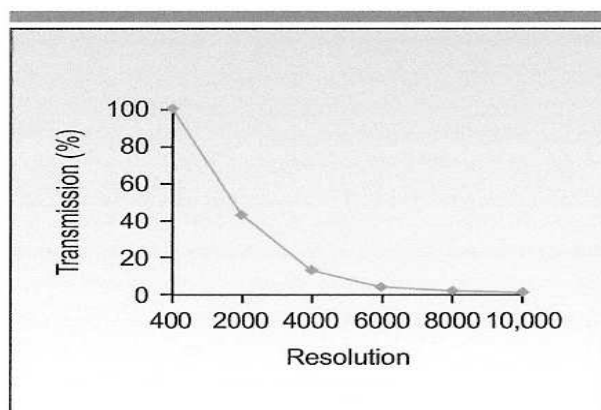
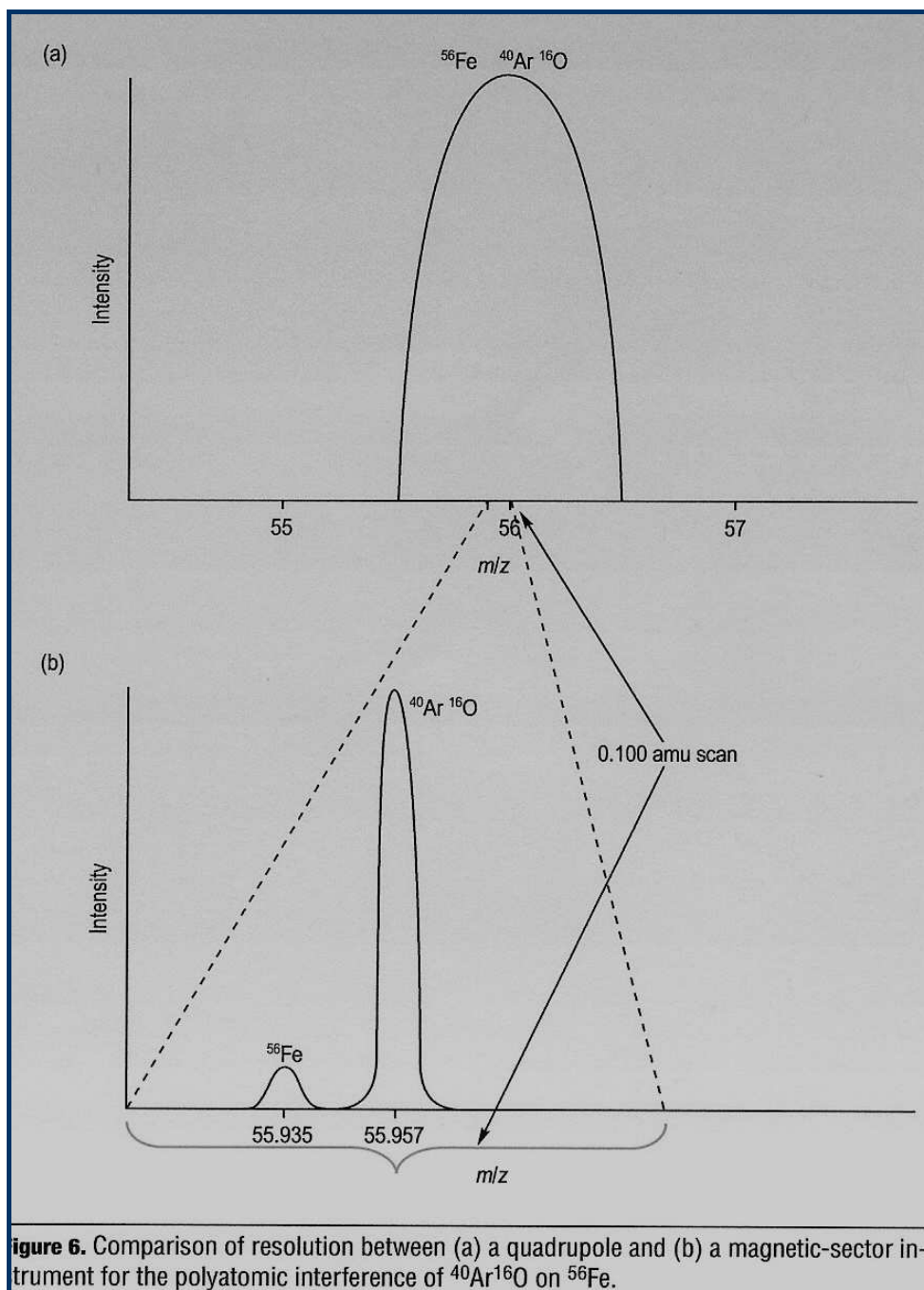


Figure 5. Ion transmission with a magnetic-sector instrument decreases as the resolution increases.

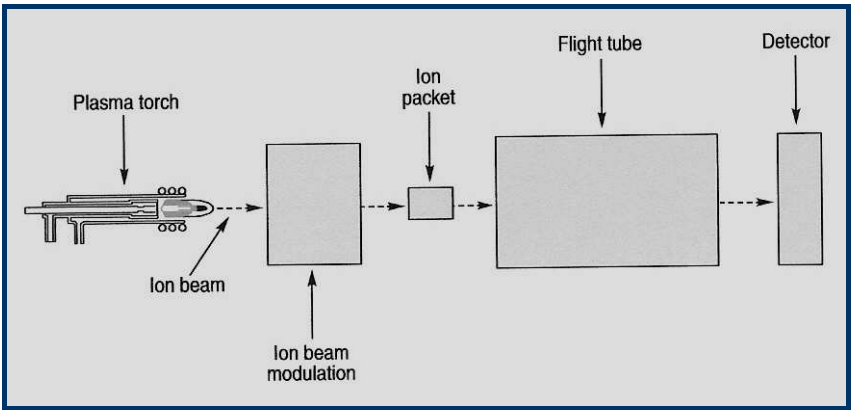
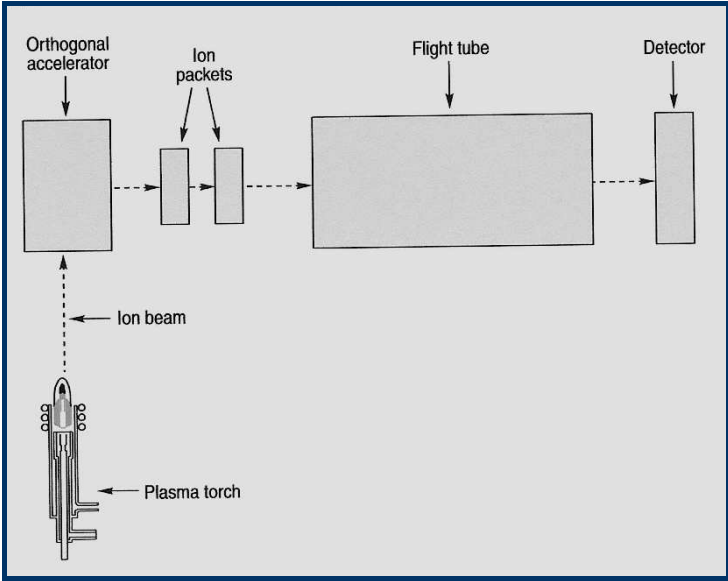
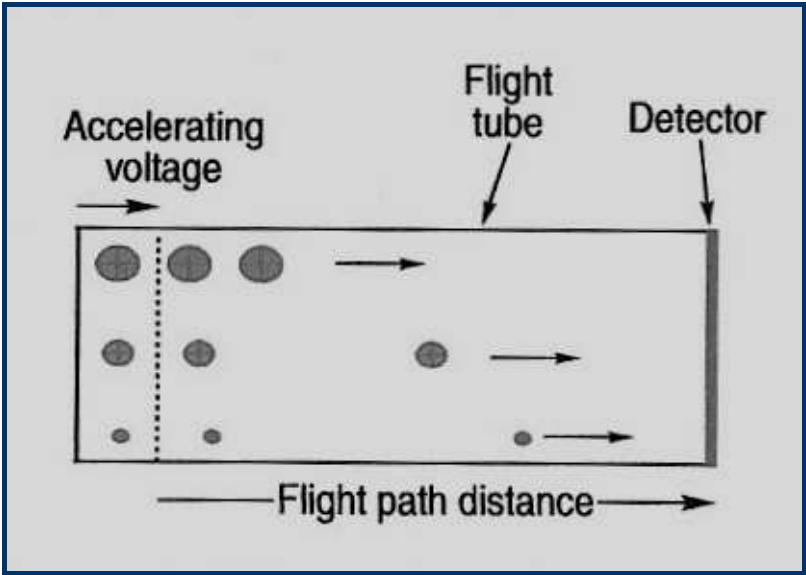


Analizatory TOF (Time-of-Flight)

Technika TOF została wprowadzona to spektrometrii ICP-MS w ostatnich kilkunastu latach. Technika ta posiada unikatowe cechy predisponujące ją szczególnie do wielo-elementowej analizy szybkich sygnałów generowanych przez specjalne urządzenia próbkujące:

- odparowanie laserowe (laser ablation)
- odparowanie elektrotermiczne

Jest również przydatna w analizie stosunków izotopowych oraz w sytuacjach gdzie jest ograniczona wielkość próbki.



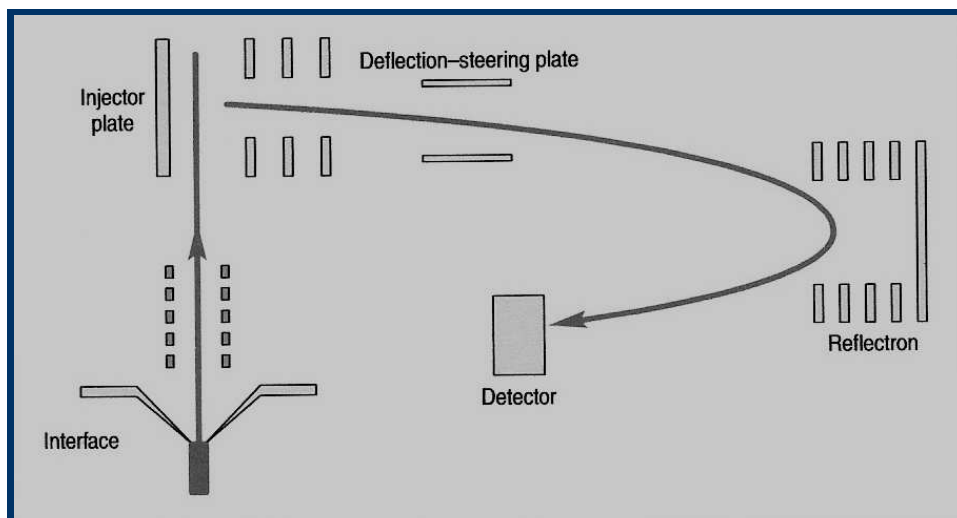


Figure 4. A more detailed view of a typical orthogonal TOF analyzer, showing some of the ion steering components.

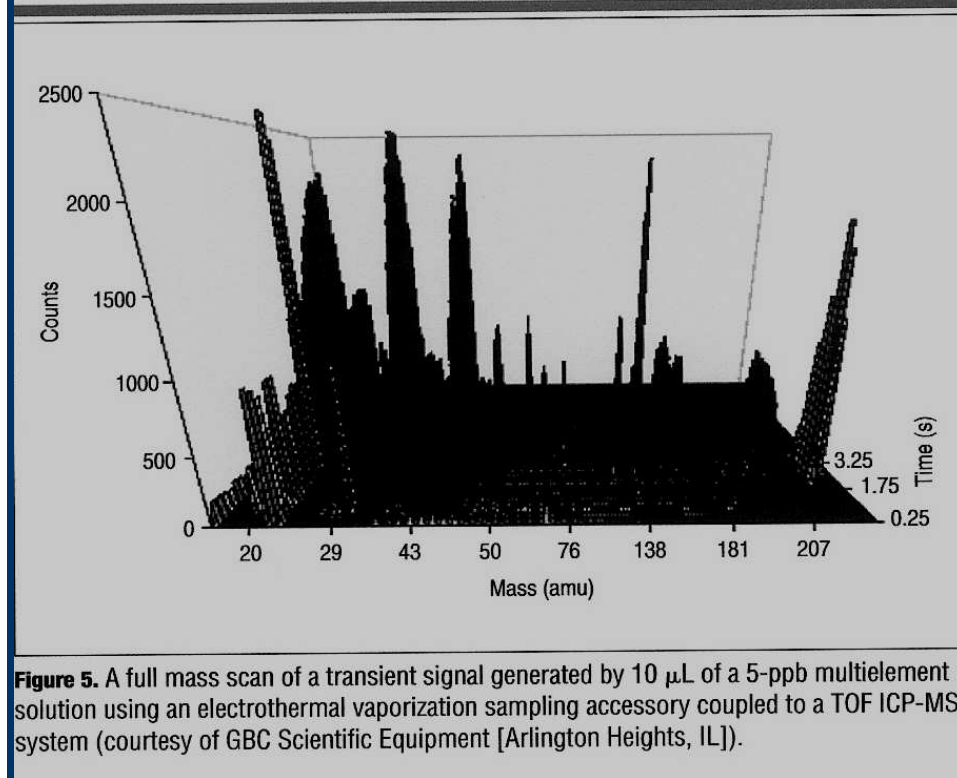


Figure 5. A full mass scan of a transient signal generated by 10 μL of a 5-ppb multielement solution using an electrothermal vaporization sampling accessory coupled to a TOF ICP-MS system (courtesy of GBC Scientific Equipment [Arlington Heights, IL]).

Typowa rozdzielczość ($m/\Delta m$) - 500-2000

Cały zakres mas może być rejestrowany w czasie krótszym niż 50 μs !

Możliwość użycia wewnętrznego standardu (spike).

Wysoka precyzja metody TOF umożliwia jej wykorzystanie do analiz stosunków izotopowych z wysoką precyzją.

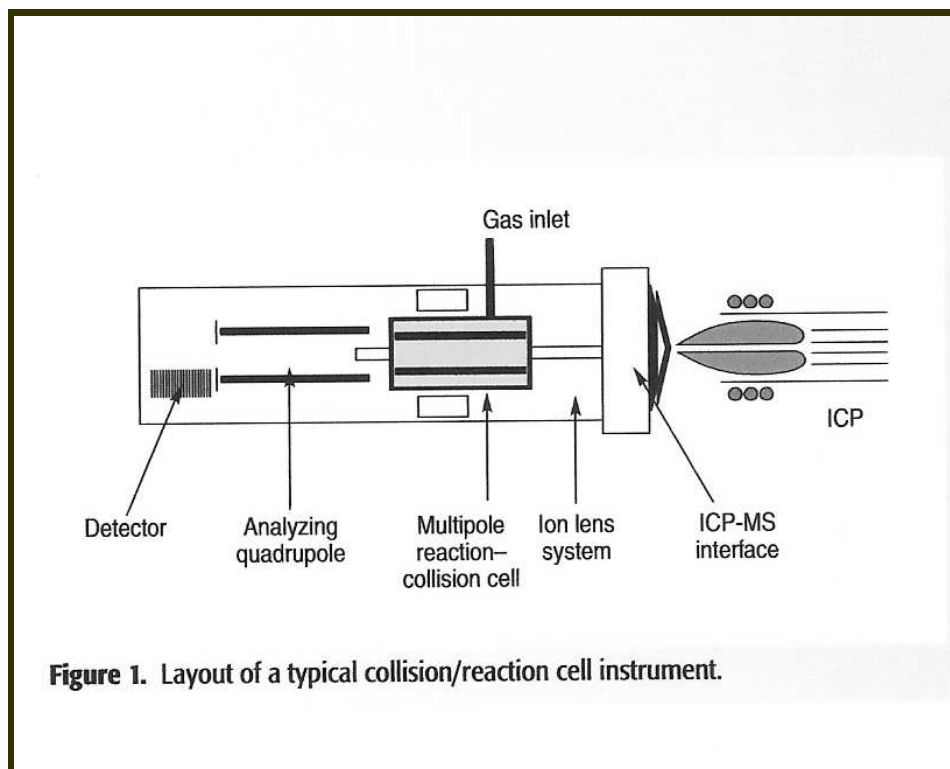
Redukcja interferencji spektralnych przy pomocy komór kolizyjno-reakcyjnych.

Nowe podejście do głównego problemu ograniczającego wykrywalność w spektrometrach ICP-MS (interferencje spektralne)

Przykłady interferencji spektralnych:

- $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ przy oznaczaniu ^{56}Fe
- ^{38}ArH przy oznaczaniu ^{39}K
- ^{40}Ar przy oznaczaniu ^{40}Ca
- $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ przy oznaczaniu ^{80}Se
- $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ przy oznaczaniu ^{75}As
- $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ przy oznaczaniu ^{52}Cr
- $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ przy oznaczaniu ^{51}V

Komora kolizyjno reakcyjna umieszczona jest przed analizatorem kwadрупolowym:



Schemat działania dynamicznej komory kolizyjno-reakcyjnej:

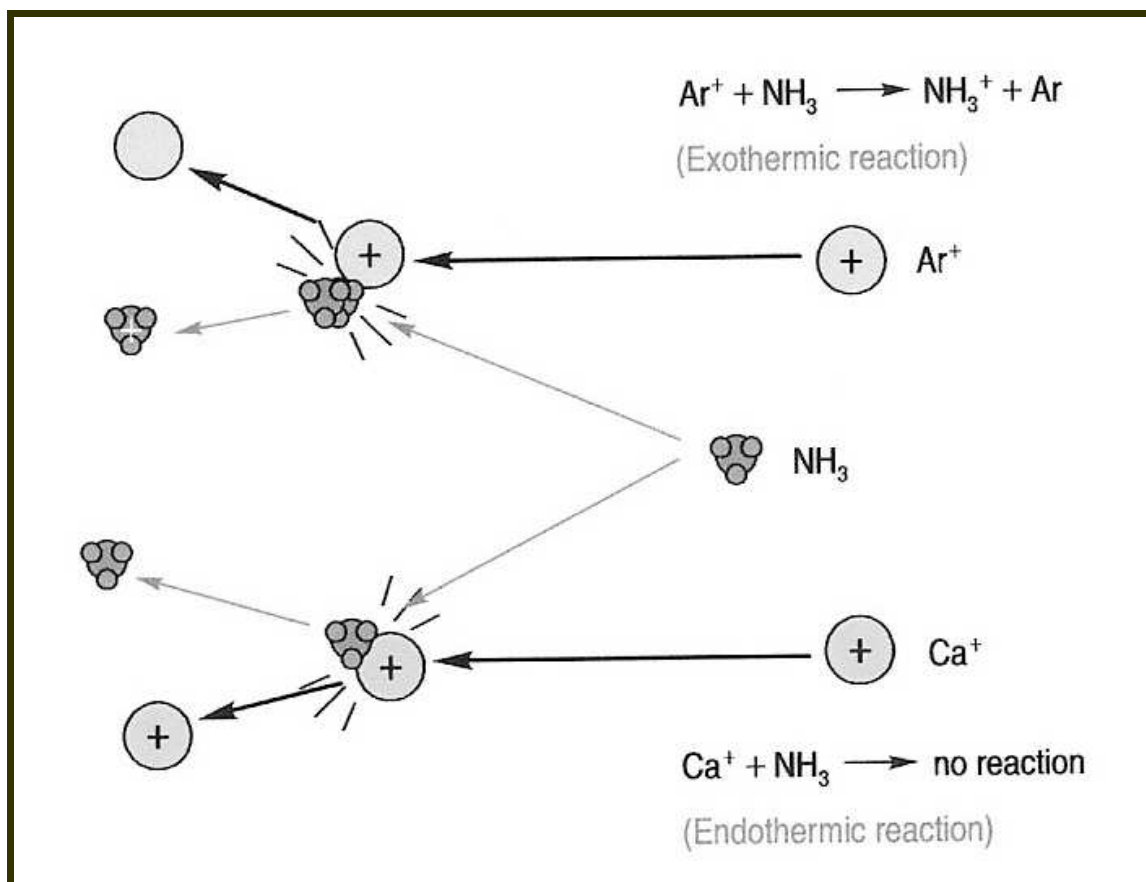
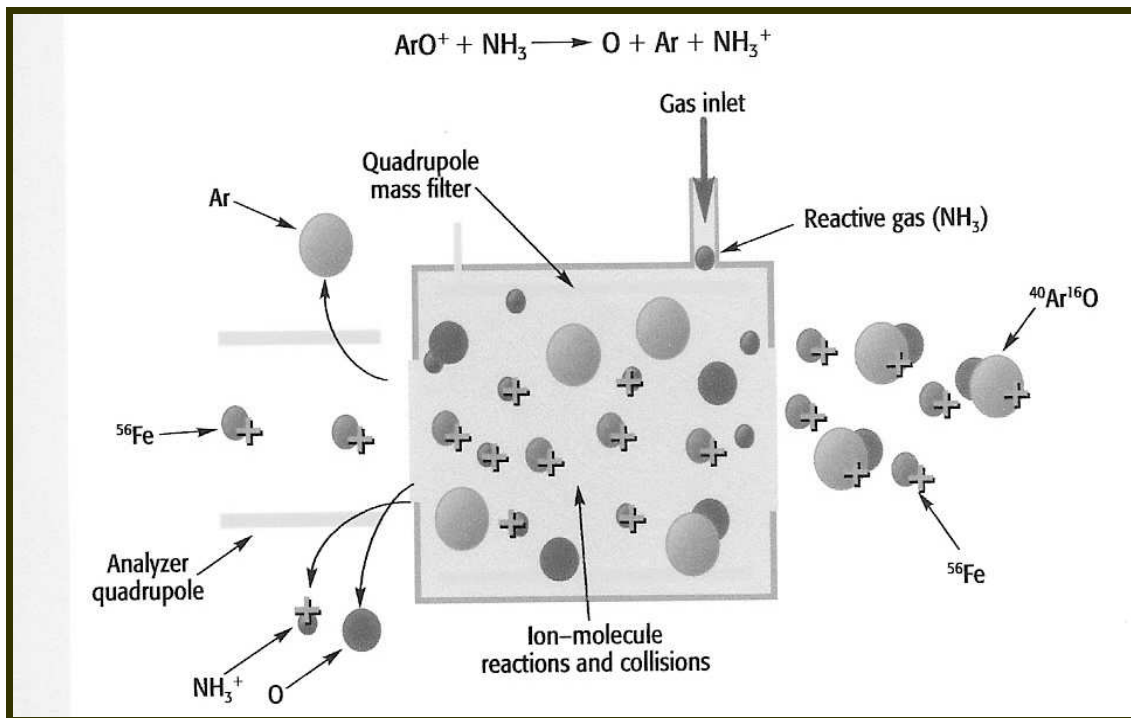
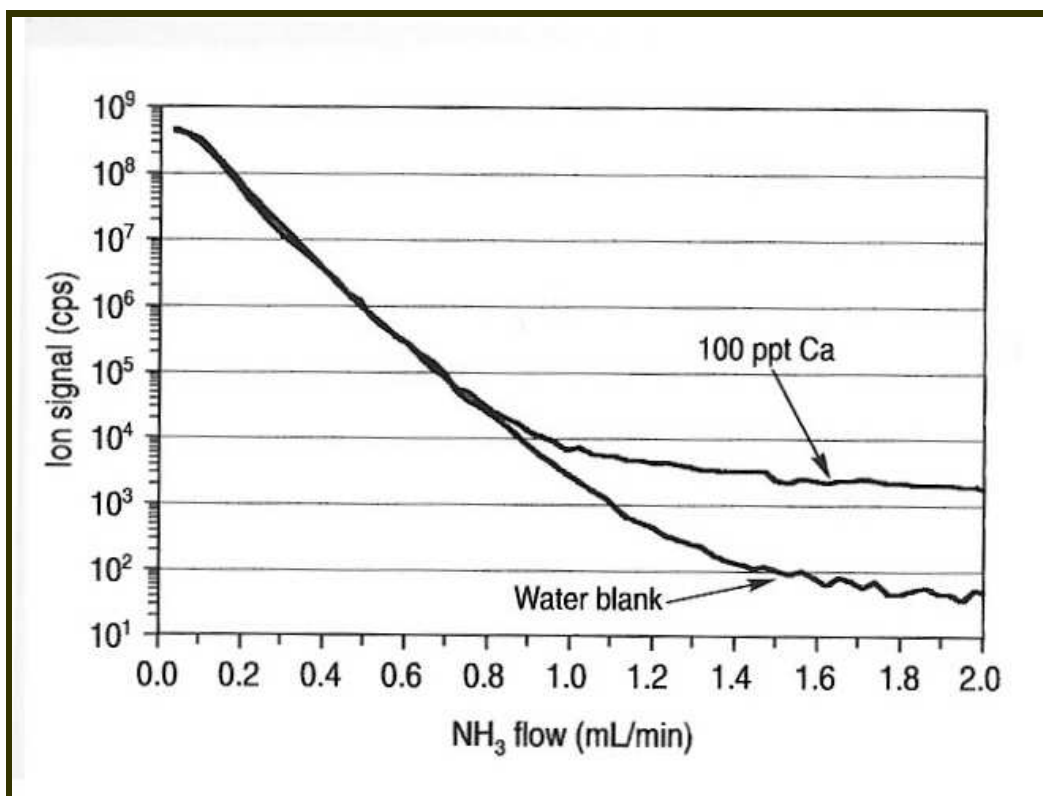


Table II. Typical detection limits in ppt of an ICP-MS system fitted with a dynamic reaction cell (9).

Analyte	Detection Limit (ppt)	Analyte	Detection Limit (ppt)
Li	0.08	Co	0.07
Be	0.6	⁶⁰ Ni	0.4
B	1.1	Zn	1
Na	0.3	As	1.2
Mg	0.6	Se*	5
Al	0.07	Sr	0.02
K*	1	Rh	0.01
⁴⁰ Ca*	1	In	0.01
V*	0.3	Sb	0.06
Cr*	0.25	Cs	0.03
Mn*	0.09	Pb	0.03
⁵⁶ Fe*	0.15	U	0.01

Redukcja tła o 7 rzędów wielkości !!

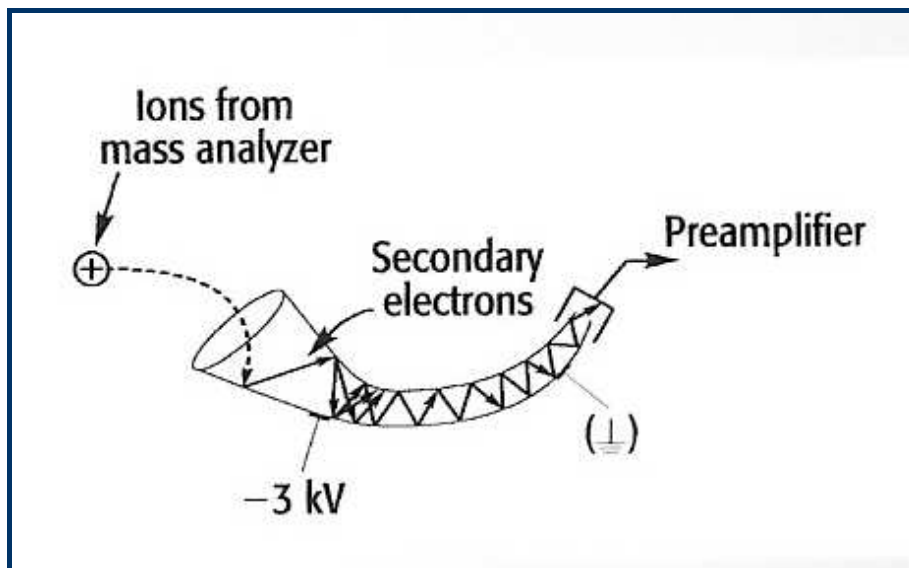


Detektory:

W rozwoju ICP-MS wykorzystano szereg rozwiązań wcześniej znanych ze spektrometrii mas, jak również wprowadzono nowe rozwiązania specyficzne dla tej techniki.

Wczesne rozwiązania detektorów obejmowały tylko 5 rzędów wielkości mierzonego sygnału.

Czanneltron



Wewnętrzna część detektora pokryta jest materiałem półprzewodnikowym. Wzmocnienie czanneltronu jest rzędu 10^6 - 10^8 . Główny problem: czas martwy detektora rzędu 30-50 ns.

Puszka Faradaya

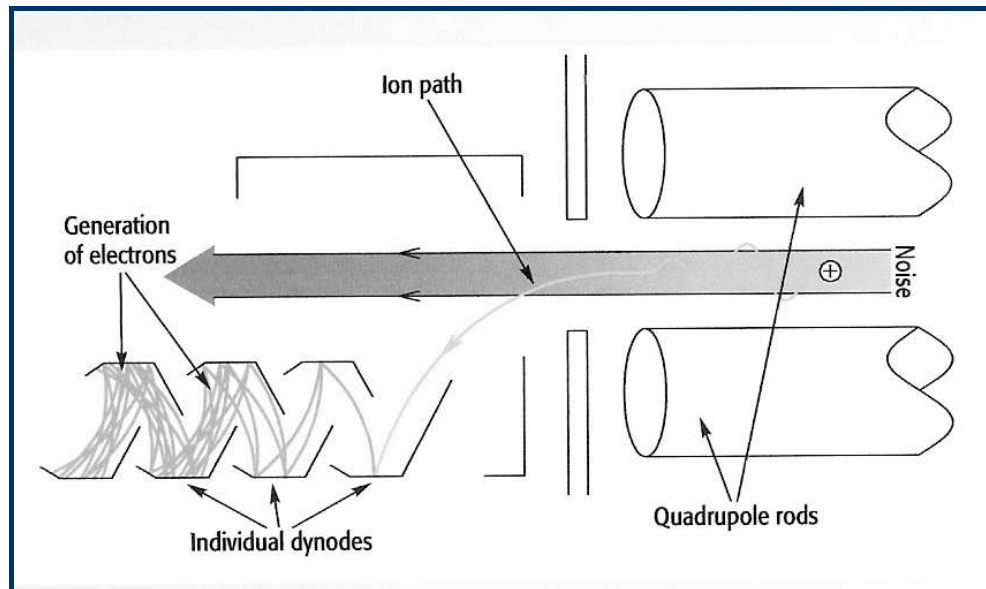
Przy zastosowaniach gdzie nie wymagane są bardzo niskie poziomy wykrywalności, możliwe jest wykorzystanie klasycznego sposobu detekcji jonów przy pomocy puszki Faradaya. Główne problemy:

- dolny zakres detekcji rzędu 10^4 imp/s
- duża stała czasowa stosowana w stopniu wzmacniającym (limituje zastosowania do szybkich skanów)

Obecnie detektor Faradaya wykorzystywany w zastosowaniach z analizatorem magnetycznym, szczególnie tam gdzie występują wysokie prądy jonowe, przy pomiarach stosunków izotopowych z wykorzystaniem multi-kolektorowych układów detekcyjnych.

Mnożnik elektronów z dyskretną dynodą:

Detektory te noszą niekiedy nazwę aktywnych filmów. Zasada działania jest podobna do channeltronu. Wzmacnianie sygnału elektronowego odbywa się przy pomocy dyskretnych elementów wzmacniających.



Technika zliczania impulsów daje dynamiczny zakres pomiarowy rzędu 10^5 . Oznacza to że krzywe kalibracyjne są liniowe w zakresie od ppt do kilkuset ppb.

Sposoby rozszerzenia zakresu pomiarowego:

- **filtrowanie wiązki jonowej**
Sygnał jonowy jest filtrowany poprzez przyłożenie odpowiedniego napięcia na jedną z par elektrod kwadrupola.
Problem: operator musi z góry wiedzieć z jakimi koncentracjami będzie miał do czynienia!
- **zastosowanie dwóch różnych detektorów** (channeltron i puszka Faradaya). Problem: szybkie przełączanie wiązki pomiędzy detektorami.
- **zastosowanie jednego detektora pracującego w dwóch trybach**: cyfrowym (zliczanie impulsów) oraz analogowym (zredukowanie napięcia).

Wykonuje się dwa skany dla danego pomiaru: pierwszy skan w trybie analogowym (mierzone są elementy o wysokich koncentracjach) i drugi skan w trybie cyfrowym (mierzone elementy o niskich koncentracjach).

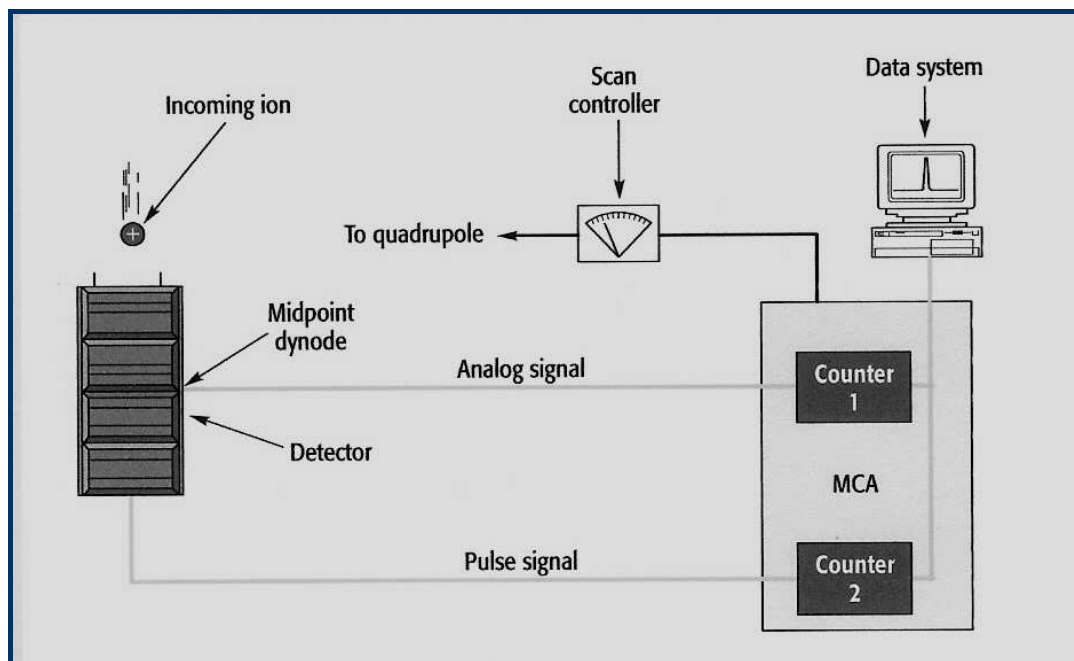
Główną wadą tego podejścia jest konieczność wykonywania dwóch skanów dla jednej próbki. W przypadku krótkich impulsów parosekundowych (elektrotermiczne odparowanie, próbkowanie laserowe) nie wystarcza czasu na podwójne skany.

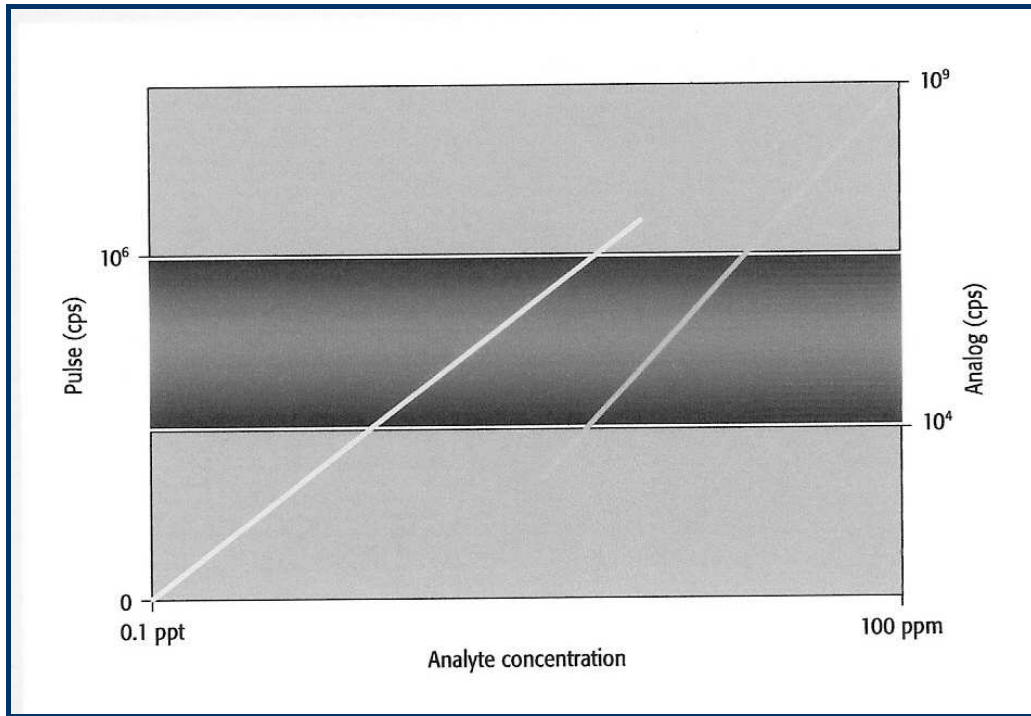
- **zastosowanie dwustopniowego detektora z dyskretną dynodą**

W tej technologii mierzony jest sygnał analogowy i cyfrowy w obrębie jednego skanu. Detektor mierzy sygnał analogowy w połowie detektora. Jeżeli wielkość sygnału jest większa od założonej wartości progowej sygnał jest przetwarzany przez układ analogowy i zliczany. Jeżeli rejestrowana jest mniejsza wartość sygnału, sygnał wzmacniany jest w drugiej części detektora i zliczany jak sygnał cyfrowy.

zakres sygnału cyfrowego: $0 - 10^6$ imp/s.

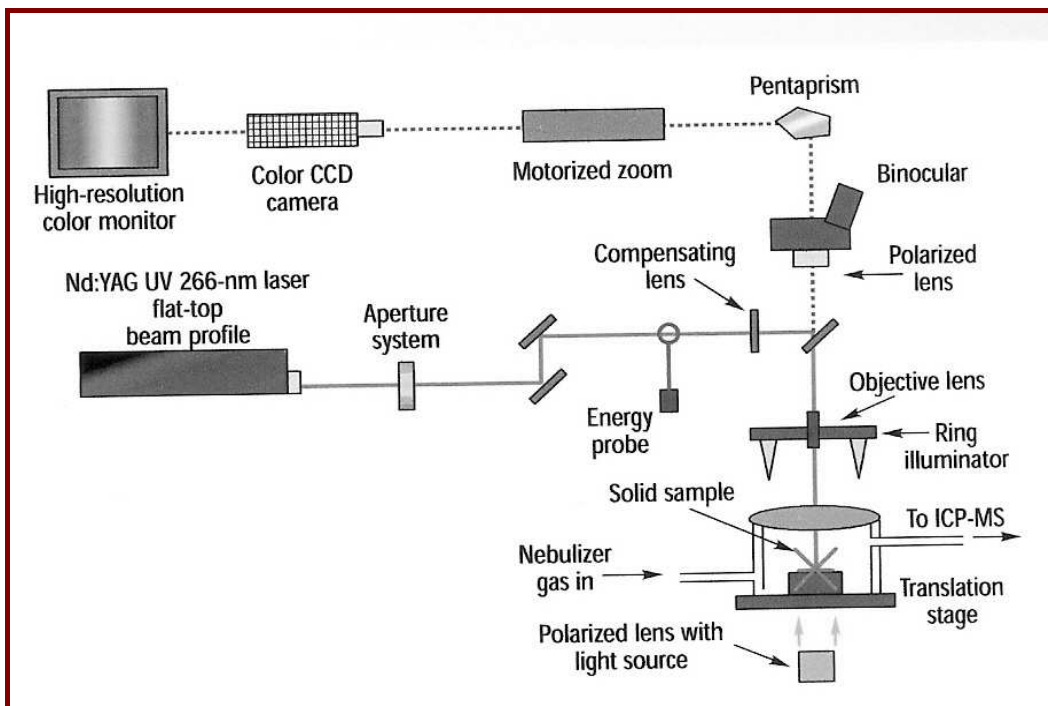
zakres sygnału analogowego $10^4 - 10^9$ imp/s.



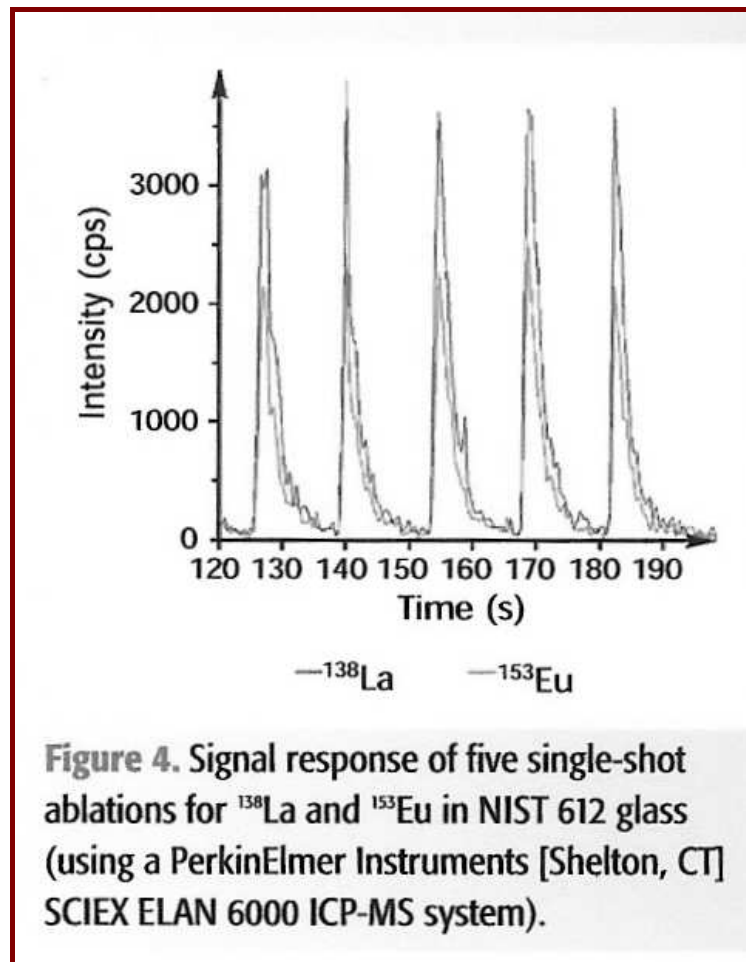
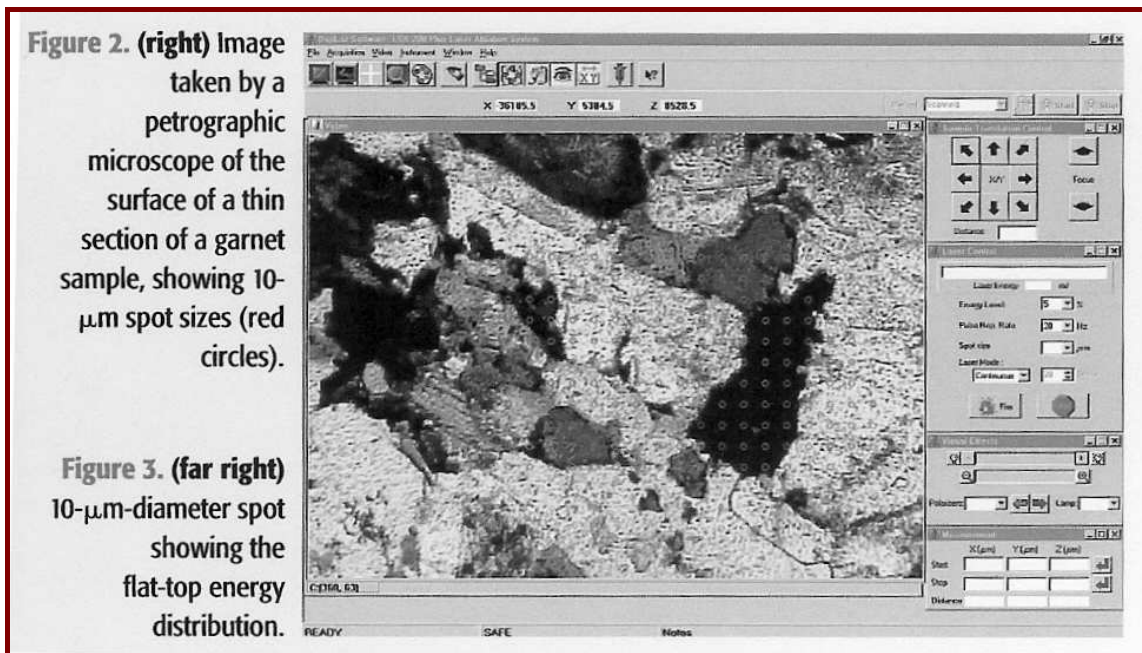


Specjalne metody przygotowania próbek

A. Laserowe próbkowanie w mikroobszarze



Przykład zastosowania:



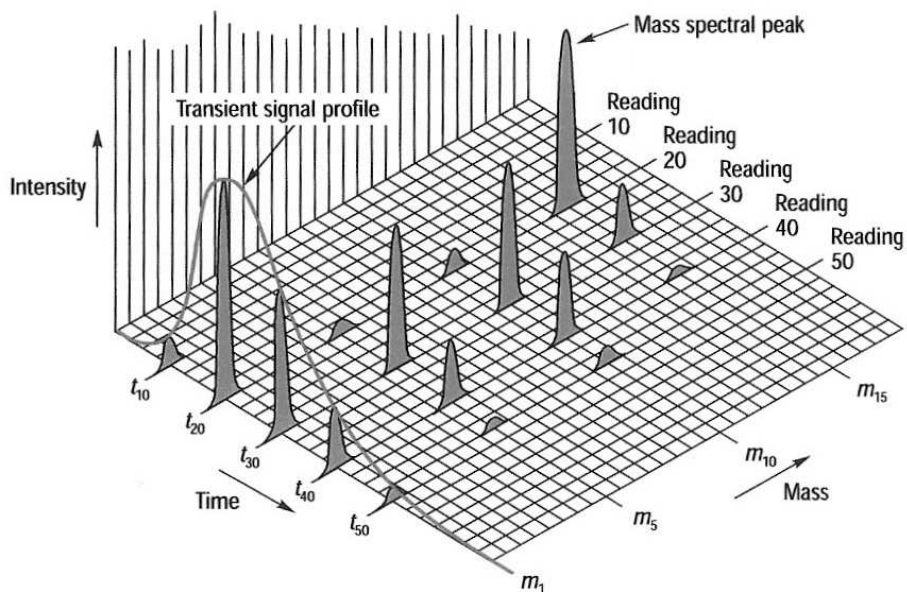


Figure 7. A 3-D plot of analyte intensity versus mass in the time domain for the determination of a group of elements in a transient peak.

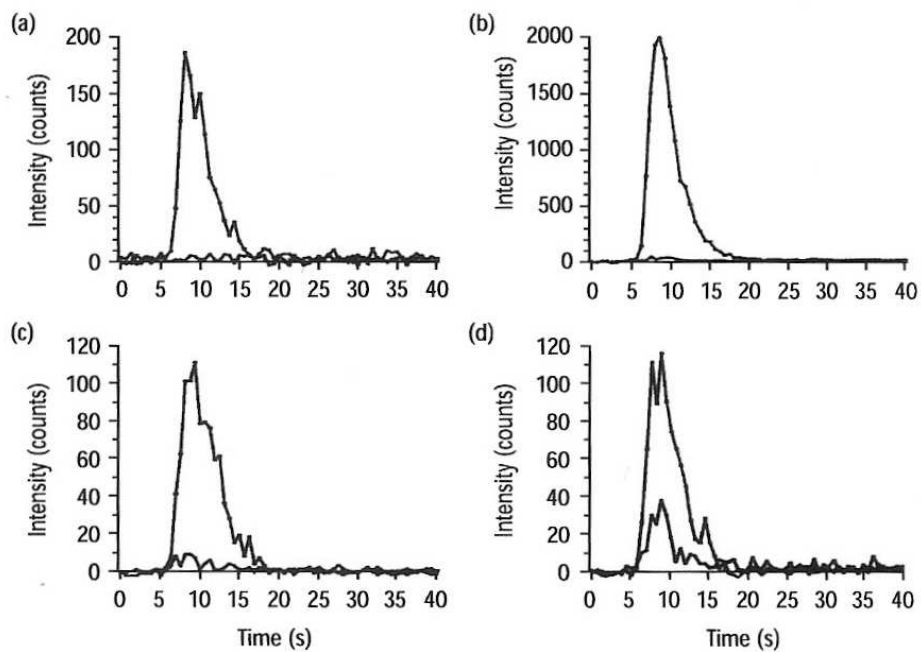


Figure 8. Analyte and blank spectral scans of (a) Co, (b) Cu, (c) Cd, and (d) Pb in NASS-4 open-ocean seawater certified reference material, using flow injection coupled to an ICP-MS system.

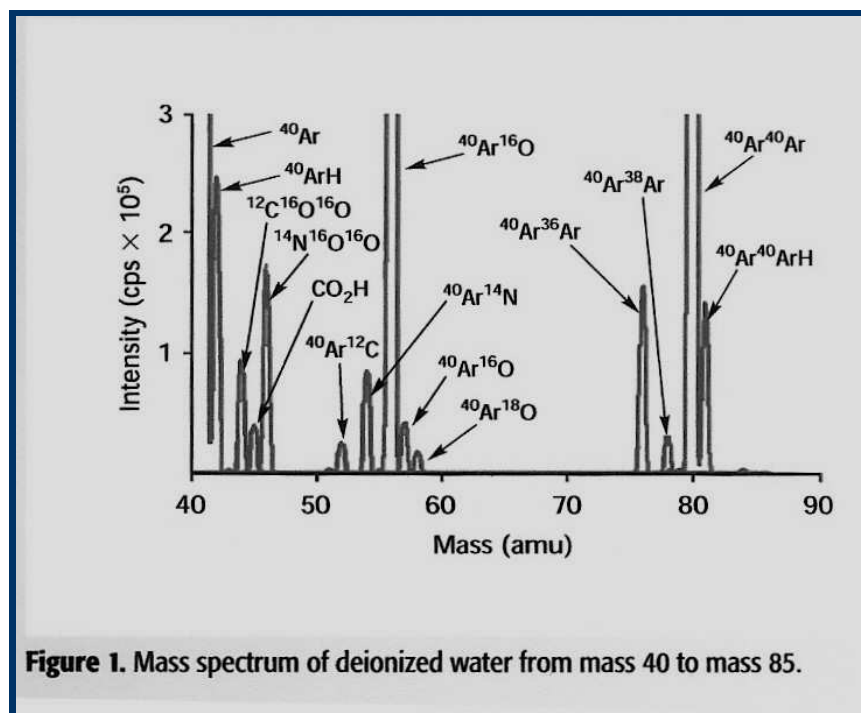
PROBLEMY ANALITYCZNE W POMIARACH ICP-MS:

Problemy analityczne występujące w pomiarach ICP-MS mogą być sklasyfikowane w trzech grupach:

- interferencje spektralne
- efekty matrycy
- efekty związane z ładunkiem przestrzennym

INTERFERENCJE SPEKTRALNE:

Interferencje spektralne stanowią najtrudniejszy problem w pomiarach ICP-MS.



Do tej grupy należą interferencje pochodzące od jonów molekularnych (najczęściej ^{40}Ar), jonów poliatomowych oraz jonów podwójnie naładowanych.

Table I. Some common plasma, matrix, and solvent-related polyatomic spectral interferences seen in ICP-MS.

Element/ Isotope	Matrix/ solvent	Interference
³⁹ K	H ₂ O	³⁸ ArH
⁴⁰ Ca	H ₂ O	⁴⁰ Ar
⁵⁶ Fe	H ₂ O	⁴⁰ Ar ¹⁶ O
⁸⁰ Se	H ₂ O	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar
⁵¹ V	HCl	³⁵ Cl ¹⁶ O
⁷⁵ As	HCl	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl
²⁸ Si	HNO ₃	¹⁴ N ¹⁴ N
⁴⁴ Ca	HNO ₃	¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁶ O
⁵⁵ Mn	HNO ₃	⁴⁰ Ar ¹⁵ N
⁴⁸ Ti	H ₂ SO ₄	³² S ¹⁶ O
⁵² Cr	H ₂ SO ₄	³⁴ S ¹⁸ O
⁶⁴ Zn	H ₂ SO ₄	³² S ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶³ Cu	H ₃ PO ₄	³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ O
²⁴ Mg	Organics	¹² C ¹² C
⁵² Cr	Organics	⁴⁰ Ar ¹² C
⁶⁵ Cu	Minerals	⁴⁸ Ca ¹⁶ OH
⁶⁴ Zn	Minerals	⁴⁸ Ca ¹⁶ O
⁶³ Cu	Seawater	⁴⁰ Ar ²³ Na

Table II. Some elements that readily form oxides, hydroxides, or hydrides and doubly charged species in the plasma and the analyte affected by the potential interference.

Oxide/hydroxide/ hydride doubly charged species	Analyte
⁴⁰ Ca ¹⁶ O	⁵⁶ Fe
⁴⁸ Ti ¹⁶ O	⁶⁴ Zn
⁹⁸ Mo ¹⁶ O	¹¹⁴ Cd
¹³⁸ Ba ¹⁶ O	¹⁵⁴ Sm, ¹⁵⁴ Gd
¹³⁹ La ¹⁶ O	¹⁵⁵ Gd
¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O	¹⁵⁶ Gd, ¹⁵⁶ Dy
⁴⁰ Ca ¹⁶ OH	⁵⁷ Fe
³¹ P ¹⁸ O ¹⁶ OH	⁶⁶ Zn
⁷⁹ BrH	⁸⁰ Se
³¹ P ¹⁶ O ₂ H	⁶⁴ Zn
¹³⁸ Ba ²⁺	⁶⁹ Ga
¹³⁹ La ²⁺	⁶⁹ Ga
¹⁴⁰ Ce ²⁺	⁷⁰ Ge, ⁷⁰ Zn

Interferencje izobaryczne – wywołane przez izotopy innych pierwiastków obecnych w próbce.

Relative Abundance of the Natural Isotopes																			
Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%
1	H	99.985		61			Ni	1.140	121			181	Ta	99.988					
2	H	0.015		62			Ni	3.634	122	Sn	4.63	Te	2.603	Sb	57.36	182			
3				63					123			Te	0.908	Sb	42.64	183			
4			He	0.000137	64	Cu	69.17		124	Sn	5.79	Te	4.816	Xe	0.10	184			
5			He	99.999863	65				125			Te	7.139			185			
6					66				126			Te	18.95	Xe	0.09	186			
7			Li	7.5	67				127							187			
8			Li	92.5	68				128							188			
9					69				129							189			
10	Be	100			70				130							190			
11			B	19.9	71				131							191			
12			B	80.1	72				132							192			
13			C	98.90	73				133							193			
14			C	1.10	74				134							194			
15					75				135							195			
16					76				136							196			
17			O	99.762	77				137							197			
18			O	0.038	78				138							198			
19			O	0.200	79				139							199			
20					80				140							200			
21					81				141							201			
22					82				142							202			
23					83				143							203			
24					84				144							204			
25					85				145							205			
26					86				146							206			
27					87				147							207			
28					88				148							208			
29					89				149							209			
30					90				150							210			
31					91				151							211			
32					92				152							212			
33					93				153							213			
34					94				154							214			
35					95				155							215			
36					96				156							216			
37					97				157							217			
38					98				158							218			
39					99				159							219			
40					100				160							220			
41					101				161							221			
42					102				162							222			
43					103				163							223			
44					104				164							224			
45					105				165							225			
46					106				166							226			
47					107				167							227			
48					108				168							228			
49					109				169							229			
50					110				170							230			
51					111				171							231			
52					112				172							232			
53					113				173							233			
54					114				174							234			
55					115				175							235			
56					116				176							236			
57					117				177							237			
58					118				178							238			
59					119				179							239			
60					120				180							240			

Przykład: wanad ma dwa izotopy ^{50}V i ^{51}V . Do analizy można użyć tylko masy 50 w obecności matrycy chlorkowej z powodu interferencji pochodzącej od jonu $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$. Również masa ^{50}V (abundancja 0.25%) interferuje z izotopami tytanu i chromu co czyni analizę wanadu bardzo trudną w obecności tych pierwiastków. Konieczne są korekcje.

Sposoby kompensacji interferencji spektralnych

- (i) **wytrącanie i filtrowanie** przeszkadzających elementów matrycy;
- (ii) **wstępne wzbogacanie** próbek i usunięcie matrycy przy pomocy technik chromatograficznych;
- (iii) **równania korekcyjne**

Metoda polega na pomiarze intensywności pików od interferującego izotopu bądź molekuł poliatomowych dla innej masy, najlepiej wolnej od interferencji. Następnie wprowadzana jest korekcja, biorąc pod uwagę znany stosunek intensywności pików dla substancji interferującej, dla masy mierzonej i dla masy analizowanego elementu.

(iv) **zastosowanie "zimnej" plazmy**

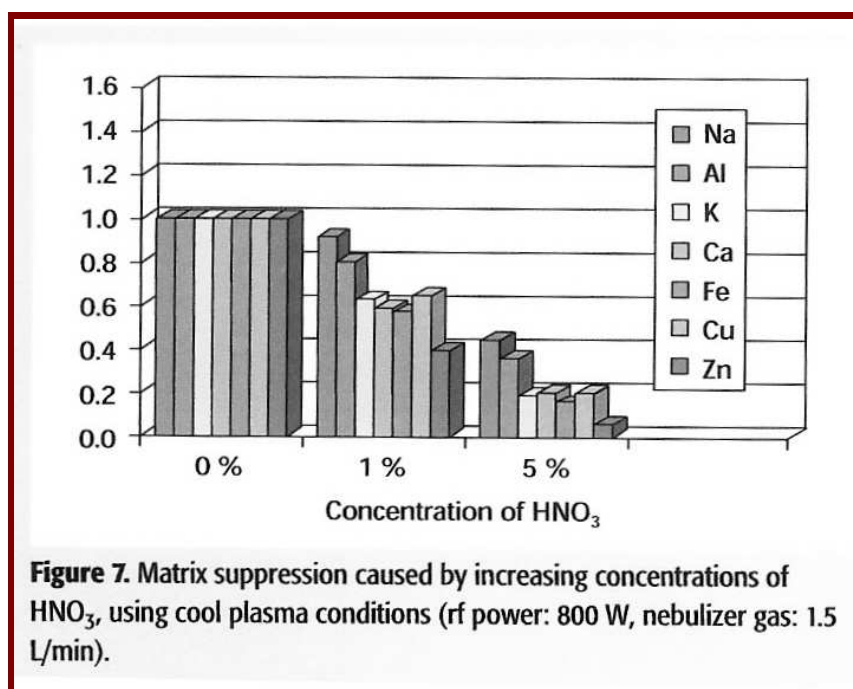
Zredukowanie mocy dostarczanej do pola RF z 1000-1400 W do 500-800 W, przy zwiększeniu przepływu gazu przez nebulizator (z 0.8-1.0 l/min do 1.5-1.8 l/min powoduje radykalne zmniejszenie się wielu interferencji spektralnych, związanych z gazem roboczym. Zastosowania zimnej plazmy są ograniczone do stosunkowo małe grupy elementów i roztworach wodnych.

(v) komory kolizyjno-reakcyjne

(vi) wykorzystanie separatorów masowych o wysokiej rozdzielczości

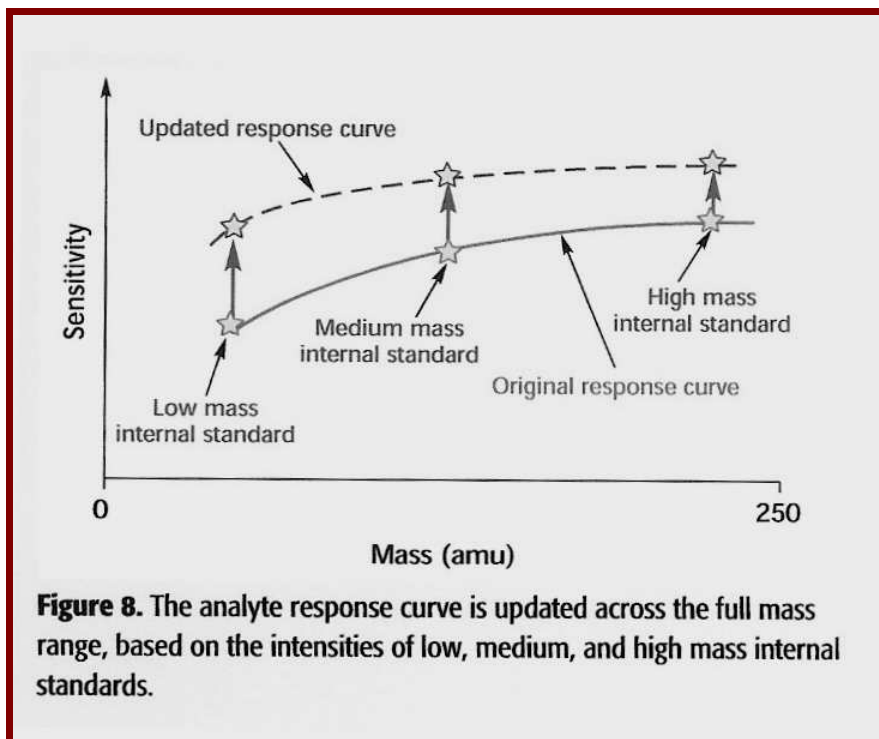
EFEKTY MATRYCY

Efekt matrycy polega na stłumieniu sygnału pochodzącego od badanego elementu przez różne efekty związane z matrycą (np. wpływ na temperaturę jonizacji w plazmie).



Usuwanie efektu matrycy – standardy wewnętrzne

W tej metodzie dodaje się niewielką liczbę elementów (na poziomie ppb) do próbek, standardów kalibracyjnych i próbek tłowych. Zmiana intensywności pików od standardu wewnętrznego jest wykorzystana do korekcji sygnału od analizowanego elementu.



INTERFERENCJE ZWIĄZANE Z ŁADUNKIEM PRZESTRZENNYM

Wczesne obserwacje wskazywały że stopień tłumienia sygnału jest funkcją liczby atomowej analizowanego elementu. Przyczyna tego zjawiska jest ładunek przestrzenny powodujący pogorszenie się warunków ogniskowania i prowadzenia wiązki jonowej.

