

Влияние двукратно заряженных ионов в формировании масс-спектров твердых тел в масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой

Т. К. Нурубейли

Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: kamilnuri@rambler.ru

Рассмотрены теоретические и экспериментальные обоснования образования двукратно заряженных ионов в масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ряда элементов. Рассчитаны эффективности образования одно- и двухзарядных ионов с наиболее низким значением второго потенциала ионизации с использованием уравнения Саха и метода термодинамического моделирования. Сопоставлены результаты теоретических и экспериментальных работ, выполненных на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Показаны точность полученных расчетных результатов и возможность их применения для прогнозирования эффективности образования M^{++} в ИСП-МС.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, двукратно заряженные ионы, эффективность ионизации, термодинамическое моделирование, вторичная ионизация, аргоновая плазма, второй потенциал ионизации атомов элементов.

УДК 10;12

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), широко используемый в настоящее время для исследования твердых и жидких образцов, вполне оправдал свое назначение благодаря высокой чувствительности и точности полученных результатов измерений, обусловленных тем, что в таких системах процессы атомизации и ионизации элементов разделены по времени и пространству [1–3]. Высокая температура плазмы в таких устройствах позволяет ионизировать атомы всех элементов периодической системы с первым потенциалом ионизации до 10 эВ. Однако в ИСП-МС возможно образование двукратно заряженных ионов (M^{++}) элементов, имеющих низкие вторые потенциалы ионизации. Эксперименты показывают, что ряд элементов (Be, Ca, Sr, As, Sc, Ga) имеет наименьшие вторичные потенциалы, и именно для этих элементов чаще всего в ИСП-МС наблюдается появление M^{++} , при этом граничное значение $\phi^{++} = 15,76$ эВ соответствует первому потенциалу ионизации плазмообразующего газа – аргона [2]. Но такие ионы, как Pb ($\phi^{++} = 15,03$ эВ), Mg (15,03 эВ), Mn (15,64 эВ), в массовых спектрах обладают малой интенсивностью.

Исходя из этого в число потенциально опасных по образованию двукратно заряженных ионов попадает почти треть элементов Периодической таблицы [4]. Однако это не означает, что для элементов с $\phi^{++} = 15,76$ эВ наблюдать их двухзарядные ионы в ИСП-МС не возможно, это не исключено, так как их доля обычно меньше

0,1% [5]. Обнаружение ИСП-МС ионов M^{++} определяемых элементов снижает интенсивность аналитического сигнала ионов M^{+} данных элементов и, следовательно, ухудшает их пределы обнаружения (хотя считается, что, если $M^{++}/M^{+} < 0,5$, снижение интенсивности пика M^{+} незначительно и практически не влияет на результаты анализа [5, 6]).

При использовании подобных критериев необходимо учитывать концентрации данных элементов в плазме индуктивно связанного разряда. Так, например, для матричных элементов, концентрация которых в пробе на 4–6 и более порядков выше, чем обычно определяемых примесных элементов, возможно наблюдение M^{++} ионов даже для элементов с $\phi^{++} > 15,76$ эВ.

Поэтому в современных приборах ИСП-МС показатель M^{++}/M^{+} является основным для характеристики технических возможностей приборов и устанавливается по элементам, для которых это отношение не превышает трех процентов [2], именно по указанному соотношению обычно идет настройка рабочего режима приборов ИСП-МС.

Цель настоящей работы – теоретически и экспериментально оценить возможности как анализа методом ИСП-МС, так и условия эксперимента, при которых появление в масс-спектре двукратно заряженных ионов минимально.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

а) Расчет эффективности ионизации элементов с помощью уравнения Саха.

Если предположить, что в плазме установлено термодинамическое равновесие, то эффектив-

ность образования двукратно заряженных ионов (M^{++}) подчиняется уравнению Саха и зависит от второго потенциала элементов в $((\phi)_i^{++})$, концентрации электронов и температуры плазмы:

$$\frac{M^+}{M^0} = \left(\frac{2\pi m T}{h^3} \right)^{3/2} \cdot \frac{2Z_i^+(T)}{Z_i^0(T)} \cdot \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{e\phi_i^+}{kT}\right); \quad (1)$$

$$\frac{M^{++}}{M^+} = \left(\frac{2\pi m T}{h^3} \right)^{3/2} \cdot \frac{2Z_i^{++}(T)}{Z_i^+(T)} \cdot \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{e\phi_i^{++}}{kT}\right), \quad (2)$$

где m , n – масса и концентрация электрона; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; $Z_i^0(T)$, $Z_i^+(T)$ и $Z_i^{++}(T)$ – суммы по состояниям при температуре T атома, однократно и двукратно заряженных ионов соответственно. Расчет суммы по состояниям проведен по общей формуле [7]:

$$Z_i(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (3)$$

где g_i – статистический вес i -го энергетического уровня, E_i – энергия уровня.

Для расчета концентраций M^0 , M^+ , M^{++} необходимо знать не только справочные (значения констант) и экспериментальные данные (T и n), но и точное значение статистических весов атомов и ионов всех регистрируемых элементов.

Анализ данных по g_i^0 , g_i^+ и g_i^{++} для интересующих нас элементов с самыми низкими значениями ϕ^{++} , и $\phi^+ + \phi^{++}$, по которым проводились расчеты, показывает, что значения Z^+ и Z^{++} в необходимом диапазоне температуры для Ca, Sr, Ba, Pb и всех редкоземельных элементов (кроме La) несколько расходятся с данными, приведенными в [7, 8].

Чтобы уточнить закономерности эффективности образования двукратно заряженных атомов M^{++} в дальнейших исследованиях, мы рассчитали эффективность образования M^{++} для ряда элементов со значительно более высокими вторыми потенциалами ионизации Mg($\phi^{++} = 15,035$ эВ), Be(18,206 эВ), Cu(20,293 эВ) и т.д.

Расчет необходимых значений $M_i^0(T)$, $M_i^+(T)$ и $M_i^{++}(T)$ этих элементов был проведен в температурном диапазоне 7000–12000 К с шагом 500 К и позволил набрать необходимую статистику о суммах по состояниям ряда интересующих нас элементов.

Отметим, что для решения поставленной задачи необходимо выделить элементы, в которых наиболее вероятно образование ионов M^{++} в ИСП-МС. Сопоставление почти всех элементов Периодической таблицы по значению

второго потенциала (ϕ^{++}), а также суммы первого и второго потенциалов показывают, что минимальные значения ϕ^{++} и $\phi^+ + \phi^{++}$ соответствуют практически одним и тем же элементам. Это обусловлено тем, что для большинства элементов (за исключением группы щелочных) выполняется линейная зависимость между ϕ_i^+ и $\phi_i^+ + \phi_i^{++}$ (рис. 1).

Пунктирные линии на рис. 1 отделяют группу элементов с $\phi^{++} \leq 15,76$ эВ. Элементы, расположенные ниже и левее пунктирных линий, в первую очередь потенциально одинаково опасны по появлению в масс-спектре ионов M^{++} . В этой группе элементов самыми низкими значениями ϕ^+ и $\phi^+ + \phi^{++}$ обладают Ga, Sr, Ba, Ra, все редкоземельные элементы и самые легкие актиноиды (Ac, Th, U). На наш взгляд, именно эти элементы необходимо рассматривать, в первую очередь, при оценке эффективности образования M^{++} .

Результаты расчета зависимости эффективности ионизации двукратно заряженных ионов от $\gamma(M_i^{++}) = f(\phi_i^{++})$ второго потенциала ионизации, рассчитанных по уравнению Саха при $T = 7500$ К и $n = 1 \cdot 10^{21}$ м⁻³, приведены на рис. 2. Видно, что уточнение сумм по состояниям атомов и их ионов по формуле (3) позволило существенно прояснить картину зависимости $\gamma(M_i^{++}) = f(\phi_i^{++})$; наблюдается однозначная монотонная зависимость, ход которой соответствует экспериментальным данным. Забегая вперед, отметим, что расчетная концентрация ионов M^{++} , а следовательно, M^{++}/M^+ превышает экспериментально наблюдаемые в приборе ИСП-МС.

б) *Расчет эффективности ионизации элементов методом термодинамического моделирования* [9, 10].

Рассмотренный выше метод расчета эффективности ионизации позволяет с некоторой точностью прогнозировать вероятность образования двукратно заряженных ионов в определенном диапазоне температур и концентраций плазмы при известных экспериментальных условиях. В реальных условиях параметры ИСП-МС существенно изменяются с изменением режима получения и экстракции ионов (в первую очередь – мощность разряда и расхода и скорости газа, подающего аэрозоль анализируемого раствора). Это приводит к существенному изменению эффективности образования M^{++} элементов. Прогнозирование аналогичных изменений с использованием уравнений Саха невозможно без знания экспериментальных концентраций электронов в плазме.

Однако подобное прогнозирование достаточно просто можно провести с использованием метода термодинамического моделирования

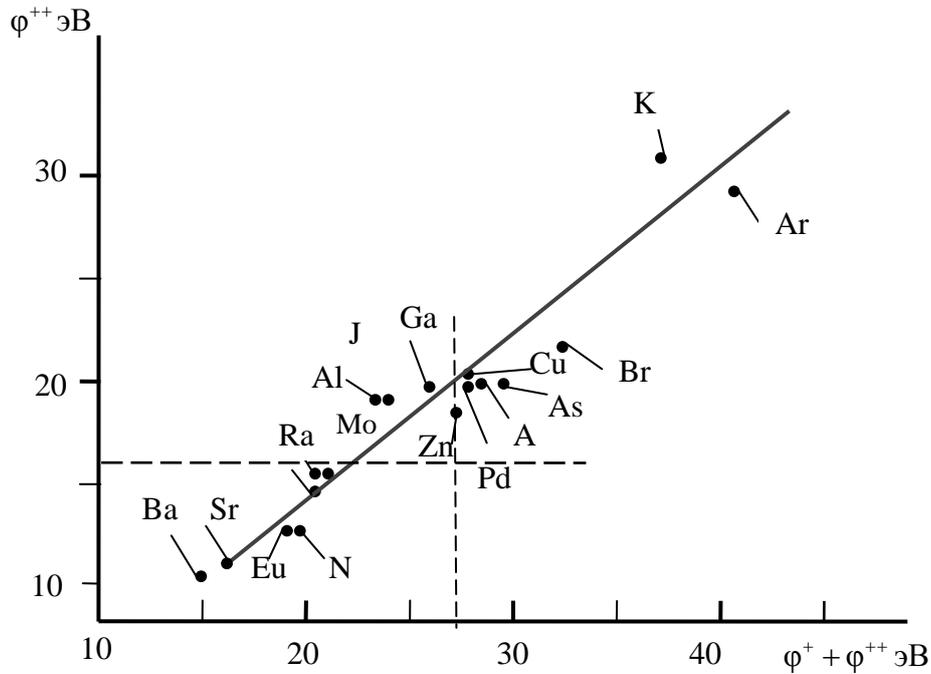


Рис. 1. Сопоставление значений ϕ^{++} атомов с суммой $\phi^+ + \phi^{++}$.

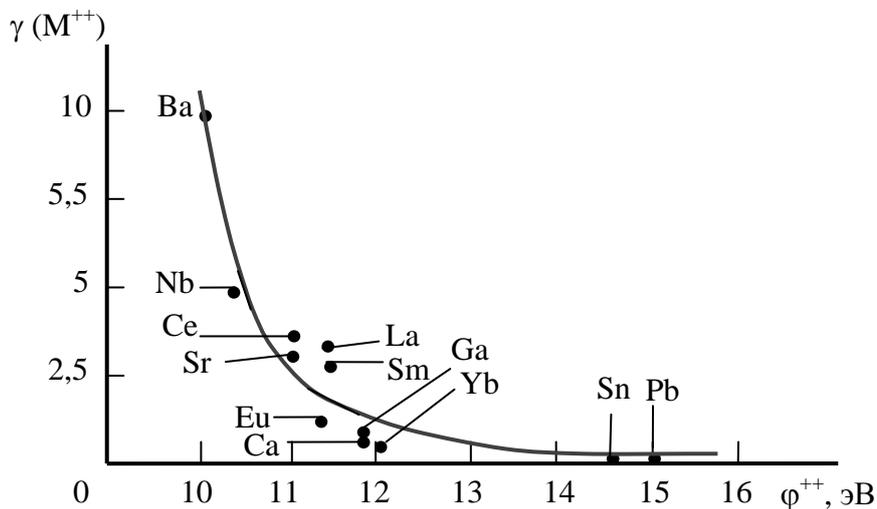


Рис. 2. Зависимость рассчитанной эффективности ионизации двукратно заряженных ионов от второго потенциала ионизации.

(ТДМ) [9]. Метод основан на анализе поведения сложных многокомпонентных термодинамических систем путем расчета их полного равновесного состава. Расчет осуществляется максимизацией энтропии системы или минимизацией энергии Гиббса. Основное требование модели – соответствие составов термодинамической системы и центрального канала плазмы ИСП-МС, включающего в себя несущий газ (Ar) и аэрозоль аналита.

Выполнение модельных расчетов (с помощью программного комплекса «АСТРА» и банка термодинамических данных [9, 11] для плазмы из чистого аргона) показало, что в условиях равновесного состояния плазмы концентрация электронов при $T = 7500$ К должна составлять $0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Это несколько меньше принятой

при расчете эффективности ионизации M^{++} по уравнению Саха ($n_e = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$).

Если в расчетах по уравнению Саха для $T = 7500$ К использовать концентрацию электронов $0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, то для всех рассмотренных элементов, согласно уравнению (2), доля M^{++} увеличится еще в 1,5 раза. Действительно, такая тенденция в расчетах наблюдается для ионов M^{++} почти всех элементов, кроме свинца. У свинца при этом наблюдается увеличение концентрации однозарядных ионов (M^+). Это, по всей вероятности, связано с высоким значением первого ионизационного потенциала атома свинца [12].

Первоначальные упрощенные расчеты для температуры плазмы $T = 7500$ К для исходной двухкомпонентной плазмы, состоящей из аргона и паров излучаемого элемента (Ar+M), были

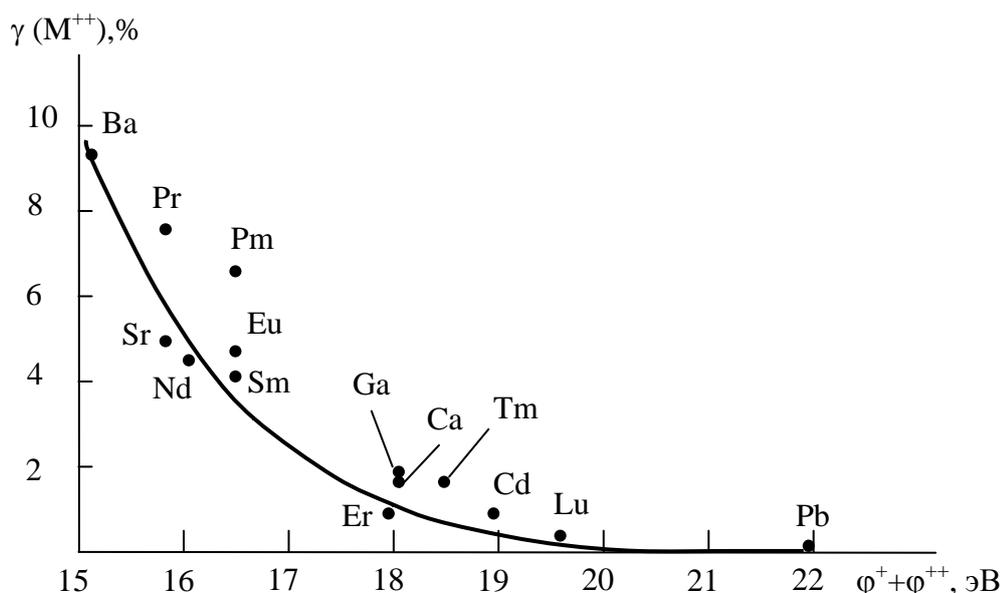


Рис. 3. Зависимость экспериментально определенной эффективности $\gamma(M^{++})$, % от суммы $\phi^+ + \phi^{++}$, эВ.

проведены при соотношении $Ag/M = 10^7$. При этом учитывалась возможность образования M^0 , M^+ и M^{++} .

Были также проведены расчеты для состава ИСП плазмы, отвечающие обычным экспериментальным условиям — ($Ag+M+H_2O$); при этом приняты следующие значения расхода аргона, подающего аэрозоль, — 1 л/мин, эффективности распылительной системы — 0,02; содержания аналита — 10 мг/л (молярное соотношение $Ag/M = 10^7$). Расчеты выполнялись в температурном диапазоне 5000–12000 К с шагом 1000 К и сравнивались с результатами расчетов по уравнению Саха при температуре 7500 К. Согласно результатам расчетов, концентрация электронов в двухкомпонентной термодинамической системе практически не изменяется ($(n)_e = 0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$). Но поскольку рассчитывается установление равновесия по всей системе, то доля M^{++} увеличивается в 1,07–1,35 раза по сравнению с результатами, полученными по уравнению Саха. При этом наибольшее увеличение M^{++} соответствует элементам с самыми высокими ϕ^{++} .

Результаты расчетов $\gamma(M^{++})$ методом термодинамического моделирования для системы $Ag+M+H_2O$ при температурах 5000–10000 К показали, что при $T = 7500$ К содержание ионов M^{++} , как и ожидалось, несколько ниже, чем для $Ag+M$. Это связано с частичной ионизацией молекул воды. При этом расчетные концентрации M^{++} , полученные методом термодинамического моделирования для системы $Ag+M+H_2O$, близки к соответствующим значе-

ниям M^{++} , найденным по уравнению Саха при равновесной концентрации $n_e = 0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Общий ход зависимости $\gamma(M^{++}) = f(\phi^{++}(M))$ на рис. 3 практически не отличается от хода подобных зависимостей для $n = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, приведенных на рис. 2.

Обработка данных по эффективности двукратной ионизации элементов в ИСП-МС, полученных по уравнению Саха и методом ТДМ при $T = 5000$ –12000 К, показывает, что можно получить результаты с высокими значениями коэффициента корреляции (0,99–0,95). Это позволяет легко рассчитывать значения M^{++}/M^+ для любого элемента, опираясь только на знание его второго потенциала ионизации ($\phi^{++}(M)$). Например, для урана, по которому отсутствует информация о $Z^{++}(T)$ или энергетических уровнях иона U^{++} для 7000 К и $\phi^{++} = 14,74$ эВ, прогнозируется значение $M^{++}/M^+ = 0,024\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по определению возможности образования двукратно заряженных ионов в плазме проводились в ИСП-МС. Состав плазмы отвечал требованиям эксперимента и составлял $Ag^+ + M^+ + H_2O$, расход аргона через пневматический распылитель не превышал 1 л/мин. Скорость подачи раствора пробы — 1 л/мин, эффективность распылительной системы — 0,02, содержание аналита — 10 мг/л (молярное отношение $Ag^+/M^+ = 10^7$).

В качестве аналита были использованы Be, K, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Sr,

Таблица. Интенсивность примесей одно- и двукратно заряженных ионов меди при различной частоте ВЧ генератора

Частота МГц	Cu ⁺	Sn ⁺	Zn ⁺	Pb ⁺	Fe ⁺	Si ⁺	Pb ⁺⁺	Sn ⁺⁺
25,4	96,751	1,030	1,052	1,080	0,020	0,017	0,030	0,020
27,8	96,683	1,035	1,065	1,085	0,025	0,025	0,045	0,037
30,1	96,272	1,039	1,061	1,325	0,080	0,039	0,097	0,079
35,3	96,139	1,045	1,071	1,423	0,041	0,052	0,182	0,147
37,8	95,374	1,050	1,092	1,852	0,048	0,071	0,252	0,261
41,6	94,323	1,090	1,132	2,072	0,052	0,092	0,567	0,672

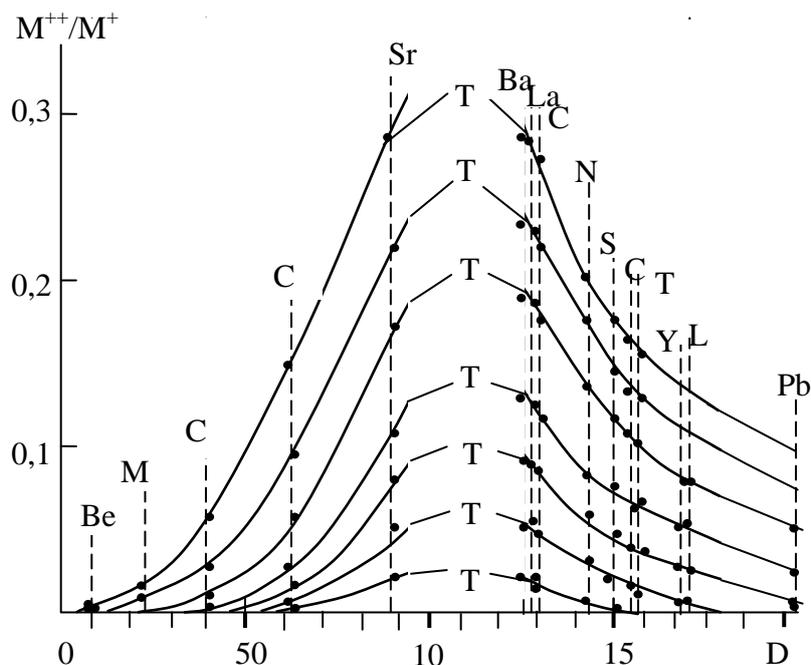


Рис. 4. Эффективность ионизации двухзарядных ионов, рассчитанных по экспериментальным данным на основе 15 элементов зависимости от температуры плазмы. $N = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

Mo, Ag, In, Sn, W, Au, Pb (элементы, у которых $\phi_i^+ < 15,76 \text{ эВ}$).

На индуктор, состоящий из трех витков, подавалось высокочастотное (ВЧ) напряжение регулируемой частоты от 25,0 до 48,0 МГц, при этом мощность не превышала 1,5 кВт.

Исследования показали, что в ИСП-МС, кроме ионизации элементов анализата и аргона, протекают и другие процессы, например, взаимодействие ионов и атомов между собой с образованием полиатомных ионов, вторичная ионизация, ведущая к образованию M^{++} , рекомбинация и т.д. Эффективность этих процессов зависит как от состава образца, так и условий эксперимента.

Образцы (в основном твердые) растворяли в разбавленной 2–5-процентной азотной (или соляной) кислоте, так что общее содержание твердого вещества в пробе не превышало 0,2–0,3% (2–3 г/л) в зависимости от анализата [13, 14].

Для выяснения влияния режима и условий эксперимента на интенсивность M^{++} было

исследовано около 15 более или менее чистых элементов, в состав примеси которых входят элементы с наименьшим потенциалом второй ионизации (ϕ_i^{++}). В качестве внутреннего стандарта были использованы ${}^6\text{Li}$, ${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{15}\text{Rh}$, ${}^{115}\text{In}$, ${}^{175}\text{Ln}$ [15]. Обработке подвергались более ста масс-спектров, полученных при различных частотах ВЧ генератора. Результаты приведены в таблице, из которой видно, что увеличение рабочей частоты генератора от 25 до 41 МГц приводит к возрастанию доли ионов M^{++} в плазме. Это, по-видимому, можно объяснить повышением энергии ионов в плазме более чем на порядок за счет увеличения потенциала плазмы при возникновении вторичного разряда между плазмой и заземленными деталями конструкции [2]. Отметим, что потенциал плазмы зависит не только от ее состава, но и от скорости потока аргона и мощности разряда.

На рис. 4 представлена эффективность ионизации ионов M^{++} , вычисленных на основе масс-спектров различных элементов, полученных

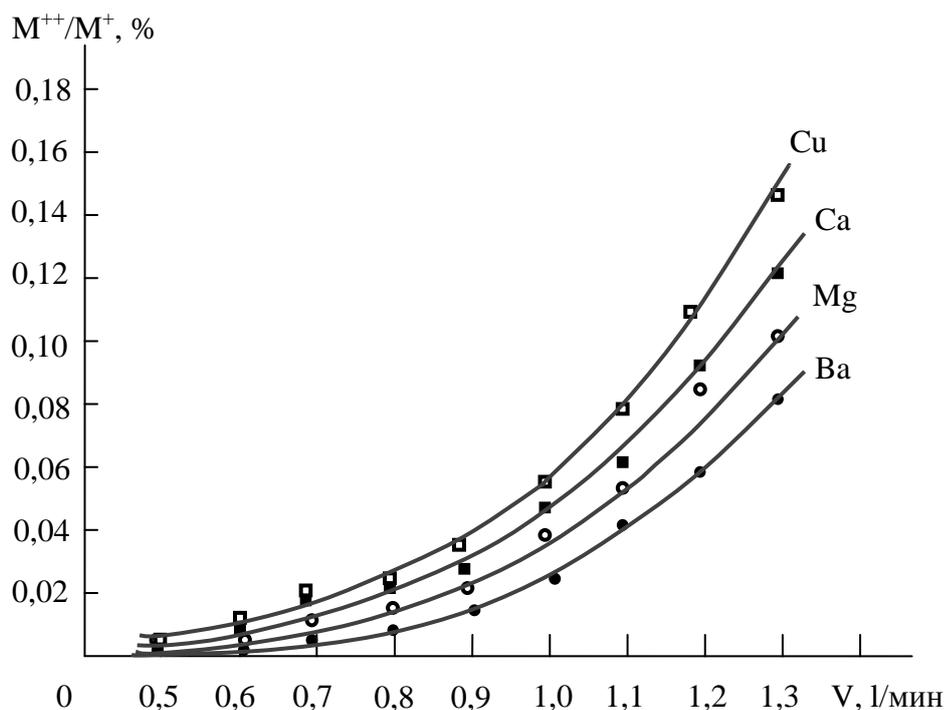


Рис. 5. Зависимость соотношения M^{++}/M^+ , % от скорости потока аргона, подающего аэрозоль, при $T = 8000$ К, $n = 0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

экспериментально. Измерение температуры аргоновой плазмы внутри индуктора осуществлялось пирометрическим спектрометром «Avantes» (Нидерланды), оснащенный фотоприемником с ПЗС линейкой с областью чувствительности 200–110 нм. Измеренные таким образом параметры плазмы составляли $T = 4000\text{--}10000$ К, $n = 10^{20}\text{--}10^{21} \text{ м}^{-3}$. Как видно на рис. 4, исследованные элементы можно разделить на три группы. В первую группу входят элементы Be^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , Cu^{++} , Sr^{++} , вероятность образования которых монотонно увеличивается от 0,005 до 0,03, во вторую (Cd , Ba , La , Ce , Nd , Sm) – от 0,15 до 0,1, в третью – Yb , Lu , Pb – 0,005–0,025 соответственно. Судя по ходу кривых элементов первой группы, явно чувствуется монотонное увеличение M^{++}/M^+ . Для элементов второй группы увеличение отношений M^{++}/M^+ проходит через максимум для элементов Sr , Cd и Ba , при этом для этой группы оно растет быстрее, чем для первой и третьей групп.

Общая тенденция увеличения M^{++}/M^+ для всех 15 элементов с увеличением температуры свидетельствует о зависимости концентрации двукратно заряженных ионов от кинетической энергии M^+ .

В ряде работ (например, [4, 13]) отмечается, что одной из причин увеличения M^{++}/M^+ является так называемый пинч-разряд между плазмой и заземленными деталями конструкции, а повышение потенциала плазмы связано с увеличением

скорости потока аргона, подающего аэрозоль. Поэтому нами была исследована зависимость соотношения M^{++}/M^+ от скорости потока аргона (рис. 5) для четырех элементов (Ba , Mg , Ca и Cu). Как видно на рис. 5, с повышением скорости аргона от 0,6 до 1,0 л/мин отношение M^{++}/M^+ увеличивается почти на два порядка.

Обращает внимание то, что расчетные значения M^{++}/M^+ , найденные уравнением Саха, превышают экспериментальные. Подобное расхождение, на наш взгляд, обусловлено более низкой температурой плазмы в канале ИСП-МС, откуда экстрагируются ионы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование физико-химических характеристик элементов, для которых наиболее вероятно образование двукратно заряженных ионов, показало, что эти элементы обладают минимальными значениями первого (ϕ_i^+) и второго (ϕ_i^{++}) потенциалов ионизации, граничный уровень которых соответствует первому ионизационному потенциалу аргона (15,76 эВ). Такими значениями ϕ^+ обладают Be , Mg , Ca , Cu , Sr , Ba , Pb и все редкоземельные элементы. Поэтому эти элементы необходимо рассматривать в первую очередь при оценке эффективности образования ионов M^{++} .

Экспериментальная зависимость эффективности ионизации M^{++}/M^+ от скорости потока аргона, подающего аэрозоль аналита, и температуры плазмы показала, что наблюдаемое высокое

соотношение M^{++}/M^+ связано с повышением потенциала плазмы, приводящего к вторичному разряду между плазмой и заземленными деталями конструкции. При этом величина потенциала плазмы зависит как от скорости потока аргона [4], так и состава плазмы. Для уменьшения потенциала плазмы необходимо снизить скорость потока аргона, подающего аэрозоль, это приводит к снижению температуры плазмы.

Исследования показывают, что расчетные (как по уравнению Саха, так и методом термодинамического моделирования) и экспериментальные значения эффективности ионизации двукратно заряженных ионов значительно различаются. Вероятной причиной этих расхождений, по-видимому, является не только то, что отношение M^{++}/M^+ очень сильно зависит от экспериментальных условий, но и отклонение плазмы от термического равновесия и наличие дополнительных механизмов ионизаций.

Подтверждены правильность теоретических и экспериментальных результатов – по составу элементов и вероятности образования двукратно заряженных ионов и экспериментальных – для прогнозирования эффективности образования M^{++} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Большов М.А., Карандашев В.К., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. *Журнал аналитической химии*. 2011, **66**(6), 564–581.
2. Рамендик Г.И., Степанов А.И., Харитонов П.С., Кармишенков В.П. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1999, **65**(8), 23–24.
3. Nurubeyli T.K. *AJP Fizika*. 2016, **12**(2), 24–28.
4. Яворский Б.М., Детлаф А.А., Лебедев А.К. *Справочник по физике для инженеров*. М.: Мир и образование, 2006. 1056 с.
5. Пупышев А.А., Суриков В.Т. *Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов*. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
6. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В. *Журнал аналитической химии*. 2014, **69**(1), 26–34.
7. D'Ilio S., Majorani C., Petrucci F., Violante N., Senofonte O. *Anal Methods*. 2010, **2**(12), 2049–2054.
8. Tănăselia C., Frențiu T., Ursu M., Vlad M. et al. *J Optoelectron Adv M*. 2008, **2**(2), 99–107.
9. Ватомин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах*. М.: Металлургия, 2002. 352 с.
10. Smith W.R., Missen R.W. *Chemical reaction equilibrium analysis. Theory and algorithms*. New York: John Wiley, 2006. 364 p.
11. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. *Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ*. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
12. Timerbaev A.R. *J Anal At Spectrom*. 2014, **29**(6), 1058–1072.
13. Rodrigues J.L., Nunes J.A., Batista B.L., Souza S.S. et al. *J Anal At Spectrom*. 2008, **23**(7), 992–996.
14. Bocca B., Madeddu R., Asara Y., Tolu P. et al. *J Trace Elem Med Biol*. 2011, **25**(1), 19–26.
15. Finley-Jones H.J., Molloy J.L., Holcombe J.A. *J Anal At Spectrom*. 2008, **23**(9), 1214–1222.

Поступила 21.07.16

Summary

The paper considers both theoretical and experimental justifications of the formation of doubly charged ions (M^{++}) of several elements via the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The efficiency of the formation of both singly and doubly charged ions with the lowest value of the second ionization potential was demonstrated using the Saha equation and thermodynamic modeling. A comparison is made of the results of the theoretical and experimental works performed on a ICP-MS mass spectrometer. The accuracy of the calculated results was proved and a possibility of their use for predicting the effectiveness of the formation of M^{++} in the ICP-MS was demonstrated.

Keywords: mass spectrometry with inductively coupled plasma, doubly charged ions, ionization efficiency, thermodynamic modeling, secondary ionization, argon plasma, second ionization potential of atoms of elements.