

激光诱导钢靶等离子体时间分辨光谱特性研究

付 杰^{1,2,3}, 郭喜庆^{1,2,3,4}, 赵天卓^{1,3,4}, 连富强^{1,3,4}, 樊仲维^{1,2,3,4}

¹中国科学院光电研究院, 北京 100094;

²中国科学院大学, 北京 100049;

³国家半导体泵浦激光工程技术研究中心, 北京 100094;

⁴中科和光(天津)应用激光技术研究所有限公司, 天津 300304

摘要 为了改善激光诱导击穿光谱质量,使用具有时间分辨功能的光谱仪采集激光诱导钢靶等离子体光谱,研究了钢靶等离子体辐射光谱随延迟时间的变化特性。结果表明,光谱强度和背景强度随延时皆呈指数衰减,原子谱线强度在前 4 μs 内衰减更快但寿命较长,离子谱线存在寿命较短;采集延时对不同谱线的信噪比影响不同,Mn I 403.08 nm、Cr I 428.97 nm、Cr II 458.82 nm、Fe I 430.79 nm 和 Fe II 503.57 nm 谱线得到的最佳延时分别为 8, 2, 0, 2, 4 μs 。采用双线法和 Boltzmann 曲线法计算等离子体温度、Saha-Boltzmann 方程计算电子密度,验证了在 0~10 μs 范围内采集到的光谱信号满足局部热平衡状态。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 采集延时; 信噪比; 等离子体温度; 电子密度

中图分类号 TN249; O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0311001

Spectral Time Evolution Behavior of Laser Induced Steel Target Plasma

Fu Jie^{1,2,3}, Guo Xiqing^{1,2,3,4}, Zhao Tianzhuo^{1,3,4}, Lian Fuqiang^{1,3,4}, Fan Zhongwei^{1,2,3,4}

¹Academy of Opto-Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³National Engineering Research Center for DPSSL, Beijing 100094, China;

⁴HarGlo Applied Laser Technology Institute Company Ltd., Tianjin 300304, China

Abstract In order to improve the quality of laser induced breakdown spectroscopy, we used a time-resolved spectrometer to collect steel target plasma emission spectra. The relationship between the intensity of spectral lines and the delay time was discussed. It demonstrates that both the spectral intensity and background intensity decay exponentially with the delay time. Spectral intensity of atoms decreases faster in the first 4 μs but the atoms' spectral lines exist for a longer time. However, ions' spectral lines exist for shorter. Acquisition delay has different influence on signal to noise ratios of different spectral lines. The best delays of Mn I 403.08 nm, Cr I 428.97 nm, Cr II 458.82 nm, Fe I 430.79 nm and Fe II 503.57 nm spectra obtained are 8, 2, 0, 2, 4 μs , respectively. The double lines method and the Boltzmann plot method were used to calculate the plasma temperature, and the Saha-Boltzmann equation was used to calculate the electron density. It is verified that the spectral signal meets the local thermal equilibrium state in the acquisition time range of 0-10 μs .

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; acquisition delay; signal to noise ratio; plasma temperature; electron density

OCIS codes 300.6365; 300.6210; 300.2530

收稿日期: 2016-09-12; 收到修改稿日期: 2016-10-26

基金项目: 国家科技重大专项(2014YQ120351)

作者简介: 付 杰(1994—),男,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱技术在合金钢定量分析应用方面的研究。

E-mail: fujie@aoe.ac.cn

导师简介: 樊仲维(1965—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事高灵敏度激光光谱探测和光纤传感、光机电一体化技术在冶金工业应用中过程控制方面的研究。E-mail: fanzhongwei@aoe.ac.cn(通信联系人)

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种典型的发射光谱分析技术,因其具有无需进行复杂样品预处理、可实现多元素同时分析和实时在线分析等优势,在冶金行业作为一种潜在的在线成分分析技术引起了研究者的广泛关注^[1-2]。

高能激光与材料的相互作用先后经过了一系列复杂的过程(蒸发、气化和电离等),所产生的等离子体在时间尺度上是瞬态变化的,其演化过程与实验条件中的诸多实验参数有关,例如激光器参数、气体压强和光谱仪参数等,其中光谱采集延时对等离子体特性影响较大。部分研究人员对激光器参数、气体类型和延迟时间进行了相关研究^[3-5]。Dong 等^[6]研究了在大气、氩气和氦气情况下采集延时对煤中 C I 247.8 nm 谱线强度的影响,在三种气体中谱线强度均呈下降趋势,C I 247.8 nm 在氩气中谱线强度明显高于其他两种气体中的强度。Delgado 等^[7]在低压下研究了采集延时对砒化合物中 C I 247.8 nm 和 C II 426.7 nm 谱线强度的影响,发现 C II 426.7 nm 谱线比 C I 247.8 nm 谱线早出现大约 20 ns。Fu 等^[8]研究了有无约束腔时谱线强度随延时的变化情况,发现只有在特定的延时窗口内,谱线才有增强。Kashiwakura 等^[9]从谱线强度的波动大小角度,研究了积分时间、采集延时和激光能量对合金中 Cr、Mo 和 Ni 光谱特性的影响。王阳恩^[10]分析了延迟时间对灰岩激光诱导击穿光谱强度的影响。孙艳娜等^[11]研究了飞秒激光诱导 Zn 等离子体发射光谱时间演化特性。由于影响激光诱导击穿光谱的因素较多,因此需要优化实验参数来提高激光诱导击穿光谱的分析能力。为了更加系统地研究采集时间窗口对激光诱导等离子体的影响,本文使用纳秒脉冲激光器烧蚀钢靶,分析了延时在 0~10 μs 范围内等离子体信号的光谱强度、等离子体温度和电子密度的变化,并对原子谱线和离子谱线随延时的变化规律进行了比较,最后计算出等离子体温度和电子密度,验证了 LIBS 信号满足局部热平衡状态。

2 实验部分

图 1 为 LIBS 实验装置示意图。激光器采用 Nd:YAG 脉冲激光器,工作波长 1064 nm,脉冲能量 10~200 mJ,重复频率 1~10 Hz,脉冲宽度(13±0.5) ns。实验中输出的激光束经平面反射镜 M 反射后,经过 1/2波片和偏振片实现能量调节,偏振片将一光束反射到激光能量计上,对能量实时监控,另一光束经焦距 f=300 mm 的双凸透镜 L 聚焦到样品表面,焦点位于样品表面下方,避免激光聚焦到样品表面将空气击穿。实验过程中,激光能量取 50 mJ,重复频率为 1 Hz。待测样品经激光烧蚀后产生的等离子体,其辐射信号经与激光束成 θ=30°夹角的光纤探头耦合到中阶梯光栅光谱仪中。光谱仪采用配备 ICCD 的 Andor Mechelle 5000 中阶梯光栅光谱仪,工作波长 200~975 nm。采用光谱仪自带的数字延迟发生器触发激光器,实现等离子体产生和光谱采集同步工作。采用样品为安泰科技股份有限公司提供的铁基合金样品。实验在大气环境下进行。

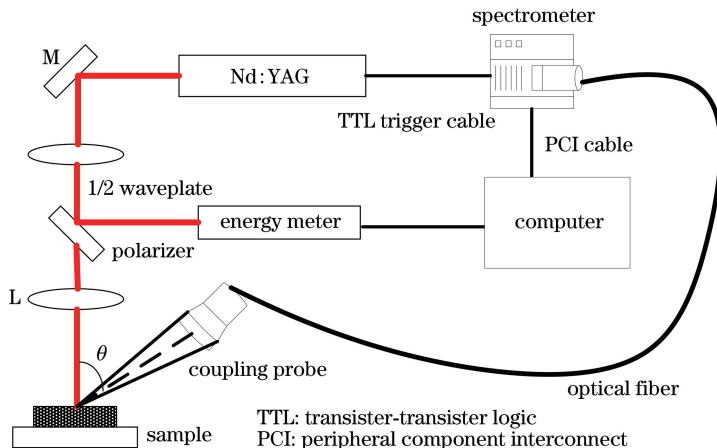


图 1 LIBS 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic of LIBS experiment setup

3 结果与分析

等离子体产生初期,韧致辐射和复合辐射会导致较强的连续背景光谱,表现为一个大的波形包络,随着时间增加,连续背景迅速减弱,减弱速度较原子谱和离子谱的减弱速度更快,元素特征谱线才显示出来,使谱线的信噪比得到改善。图 2 为光谱仪在延时 0~10 μs 范围内所获得的典型的钢靶等离子体光谱段,光谱范围为 425~435 nm,延时为 0 μs 时可以看到 Cr I 428.97 nm 和 Fe I 430.79 nm 谱线附近早期存在较强的连续背景,随后背景光谱迅速减弱,到延时为 10 μs 时连续背景几乎消失,但特征谱线强度也急剧下降,有必要通过改变光谱采集延时,优化谱线信噪比来提高 LIBS 的检测精度。从特征谱线强度、背景强度、信噪比、等离子体温度及其电子密度等方面对不同采集延时下激光诱导钢靶等离子体辐射特性进行分析。

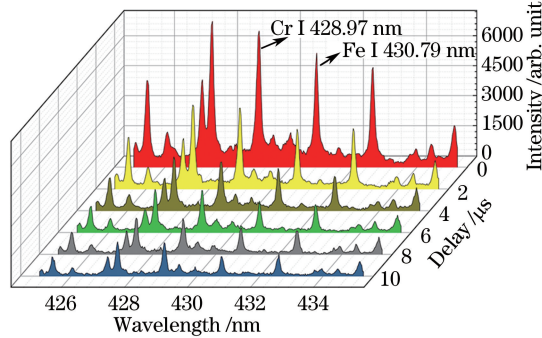


图 2 425~435 nm 波长范围内不同延时的光谱强度

Fig. 2 Intensity of spectra at different delay time within the wavelength range of 425-435 nm

3.1 光谱采集延时时对原子和离子谱线强度的影响

实验过程中,对采集延时在 0~10 μs 范围内产生的等离子体光谱信号进行了采集,采集积分时间为 10 μs ,每种延时情况下采集 10 组数据,每组数据通过累加 10 个脉冲得到。通过调节光路衰减装置输出 50 mJ 激光能量激发诱导钢靶产生等离子体,选择 Mn I 403.08 nm、Cr I 428.97 nm、Cr II 458.82 nm、Fe I 430.79 nm 和 Fe II 503.57 nm 作为分析谱线。在 LIBS 的物理过程中,谱线的展宽主要是由于粒子的碰撞而产生的,因此谱线的峰型为洛伦兹型,用洛伦兹曲线对谱线的峰进行拟合,就可以得到光谱强度。光谱采集延时时对特征光谱强度的影响如图 3 所示。

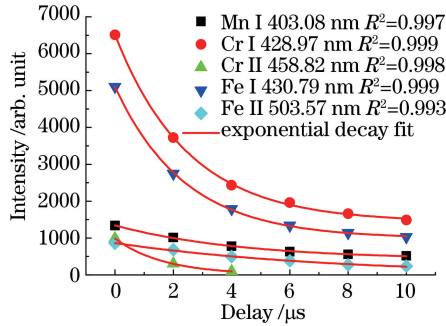


图 3 Mn,Cr,Fe 元素光谱强度随延时的变化关系

Fig. 3 Spectral intensity versus delay for Mn, Cr and Fe

从图 3 可以看出,随着光谱采集延时的增加,Mn I 403.08 nm、Cr I 428.97 nm、Cr II 458.82 nm、Fe I 430.79 nm 和 Fe II 503.57 nm 等离子体发射光谱强度变化一致,皆呈指数衰减,拟合系数 $R^2 > 0.99$,拟合公式为

$$y_{\text{Mn I } 403.08 \text{ nm}}^1 = 416.68 + 927.83\exp(-x/4.31), \quad (1)$$

$$y_{\text{Cr I } 428.97 \text{ nm}}^1 = 1435.87 + 5073.01\exp(-x/2.52), \quad (2)$$

$$y_{\text{Cr II } 458.82 \text{ nm}}^1 = 6.66 + 950.83\exp(-x/1.67), \quad (3)$$

$$y_{\text{Fe I } 430.79 \text{ nm}}^1 = 986.63 + 4112.49\exp(-x/2.40), \quad (4)$$

$$y_{\text{Fe II } 503.57 \text{ nm}}^I = 4.5 + 871.04 \exp(-x/7.46), \quad (5)$$

式中 y 代表光谱强度, x 代表采集延时。

由谱线强度随延时的变化曲线可以看出,在延时前 $4 \mu\text{s}$ 内,光谱强度急剧减小,之后时间光谱强度减小速度趋于平稳。当延时从 $0 \mu\text{s}$ 增加到 $2 \mu\text{s}$ 时, Mn I 403.08 nm、Cr I 428.97 nm、Cr II 458.82 nm、Fe I 430.79 nm 和 Fe II 503.57 nm 谱线强度相对于 $0 \mu\text{s}$ 时的光谱强度分别下降了 24.0%, 42.8%, 69.4%, 46.2%, 20.3%; 当延时从 $2 \mu\text{s}$ 增加到 $4 \mu\text{s}$ 时,谱线强度相对于 $2 \mu\text{s}$ 时的光谱强度分别下降了 23%, 34.7%, 68.3%, 34.8% 和 27.3%。由此可见原子谱线在前 $4 \mu\text{s}$ 内衰减更快,不同谱线强度衰减速度也不一样。

在 $0 \sim 10 \mu\text{s}$ 范围内 Cr 元素和 Fe 元素原子谱线强度大于离子谱线强度,在 $0 \mu\text{s}$ 时 Cr I 428.97 nm 和 Fe I 430.79 nm 谱线强度比 Cr II 458.82 nm 和 Fe II 503.57 nm 分别大 6.59 倍和 5.96 倍。结果表明在相同的激发条件下,原子谱线更容易激发,这是因为原子跃迁能级越高需要的激发能量就越多, Cr I 428.97 nm 和 Fe I 430.79 nm 谱线的上能级分别为 2.9 eV 和 4.4 eV, Cr II 458.82 nm 和 Fe II 503.57 nm 谱线的上能级分别为 6.8 eV 和 12.8 eV。随着延时增大,原子谱线强度下降速度比离子谱线快且存在寿命较长。

3.2 光谱采集延时时对谱线背景强度和信噪比的影响

目前对延时的优化是以谱线的信噪比 R_{SN} 作为依据,在保证获取较高信噪比的前提下,确定合适的延时采集等离子体光谱。通过对元素光谱图的观察发现, Cr I 428.97 nm 谱线左侧强度较低并且无干扰。因此,选择 Cr I 428.97 nm 谱线左侧波长在 428.38~428.67 nm 范围内 30 pixel 的强度平均值^[12] 作为背景强度,如图 4 所示。光谱采集延时时对光谱背景强度的影响如图 5 所示。

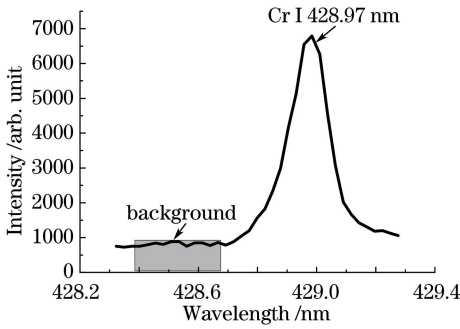


图 4 Cr I 428.97 nm 谱线在延时为 $0 \mu\text{s}$ 、激光能量为 50 mJ 时的背景强度

Fig. 4 Background intensity of Cr I 428.97 nm when delay is $0 \mu\text{s}$ and laser energy is 50 mJ

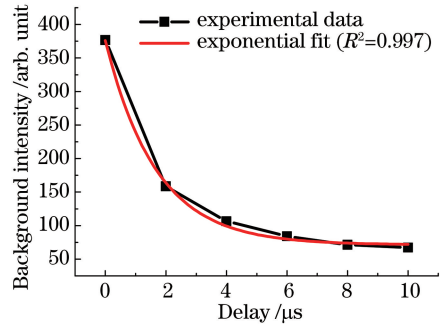


图 5 背景强度随延时的变化

Fig. 5 Background intensity versus delay

从图 5 可以看出,随着光谱采集延时的增加,等离子体发射光谱背景强度也呈指数衰减,其拟合公式为

$$I_{\text{background}} = 71.38 + 304.56 \exp(-x/1.68), \quad (6)$$

式中 $I_{\text{background}}$ 代表光谱背景强度, x 代表采集延时。

背景强度和谱线强度变化一致,在前 $4 \mu\text{s}$ 内衰减较快,之后趋于平稳。当延时从 $0 \mu\text{s}$ 增加到 $2 \mu\text{s}$ 时,背景强度下降了 57.87%,当延时从 $2 \mu\text{s}$ 增加到 $4 \mu\text{s}$ 时,背景强度下降了 32.8%。与谱线强度相比,背景强度下降更快。信噪比由谱线强度比背景强度得到,具体计算公式为

$$R_{\text{SN}} = \frac{I}{A}, \quad (7)$$

式中 I 代表所观察谱线光谱强度, A 代表周围背景强度平均值。

Mn I 403.08 nm、Cr I 428.97 nm、Cr II 458.82 nm、Fe I 430.79 nm 和 Fe II 503.57 nm 谱线 R_{SN} 随延时的变化如图 6 所示。

由图 6 可知,原子与离子谱线的 R_{SN} 变化趋势基本一致。Cr II 458.82 nm 谱线特例可能是其强度衰减速度过快导致的,在前 $2 \mu\text{s}$ 内谱线强度衰减速度达到了 69.4%。整体上在前 $2 \mu\text{s}$ 内 R_{SN} 先迅速增大,但当延时超过 $2 \mu\text{s}$ 后 R_{SN} 几乎保持不变,对于 Mn I 403.08 nm、Cr I 428.97 nm、Cr II 458.82 nm、Fe I 430.79 nm 和 Fe II 503.57 nm 谱线得到的最佳延时分别为 8, 2, 0, 2, 4 μs 。因此为了提高检测精度,可考虑不同的元素

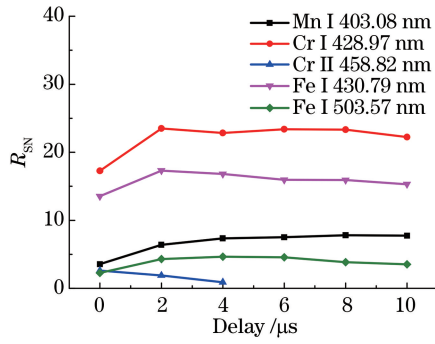


图6 Mn、Cr 和 Fe 元素的 R_{SN} 随延时的变化

Fig. 6 R_{SN} of Mn、Cr and Fe versus delay

测量分别优化延时。

3.3 等离子体参数测量

LIBS 技术用于定量分析,前提条件就是找到一个时间窗口,验证等离子体光谱是否满足局部热平衡状态,因此有必要研究等离子体演化过程中的两个重要参数:等离子体温度和电子密度。

等离子体温度是分析等离子体瞬态变化的一个重要参数,它对等离子体中样品物质的激发和电离过程有着显著影响。实验首先采用双线法测量电子温度,选取 Fe I 346.58 nm/Fe I 356.54 nm 两条原子发射谱线,波长和跃迁概率等参数如表 1 所示(E_k 和 g_k 为能级 k 的激发能和简并度, A_{ki} 为能级 k 和 i 之间谱线的跃迁概率),谱线参数来自美国国家标准与技术研究所原子标准数据库。为了精确地得到等离子体温度,文中又采用 Boltzmann 曲线方法^[13]进行了验证计算,选取 6 条 Fe 原子谱线如表 1 所示。电子温度随延时的变化曲线如图 7 所示。

表 1 特征谱线相关参数

Table 1 Parameters of the characteristic spectral lines

Spectrum	Wavelength /nm	$A_{ki}/(10^7 \text{ s}^{-1})$	E_i	E_k	g_i	g_k
Fe I	346.58	1.19	0.11	3.68	3	3
Fe I	356.54	4.29	0.96	4.43	7	9
Fe I	363.14	5.17	0.95	4.37	7	9
Fe I	374.55	1.15	0.08	3.39	5	7
Fe I	374.94	7.63	0.91	4.22	9	9
Fe I	383.42	4.52	0.95	4.19	7	5
Fe I	430.79	3.38	1.56	4.43	7	9
Fe II	503.57	9.40	10.29	12.75	10	12
Fe II	507.58	4.90	10.46	12.90	6	8

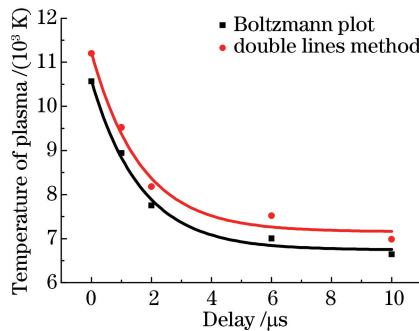


图 7 等离子体温度随延时的变化

Fig. 7 Temperature of plasma versus delay

电子密度也是表征激光诱导等离子体特性的重要参数,测量激光诱导等离子体电子密度 n_e 最简单的方法是光谱法,即通过分析等离子体发射谱线的 Stark 展宽来测量电子密度^[14], $\lambda_{1/2} = 2\omega(n_e/10^{16})$,其中 ω 是

电子展宽参数,由此可知,只要通过实验测量等离子体中谱线的 Stark 展宽就可得到电子密度。但目前大部分元素谱线展宽系数不完备,并且在等离子体产生早期,较强的连续辐射和离子谱线辐射占主导地位,原子谱线辐射较弱,导致 Stark 展宽的计算不准确。因此本文采用 Saha-Boltzmann 方程求得电子密度,即选取同一元素的原子态(Z)和离子态(Z^{+1})的谱线测量电子密度^[13]:

$$n_e = \frac{I'_Z}{I'_{Z^{+1}}} 6.04 \times 10^{21} T_{eV}^{3/2} \times \exp[(-E_{k,Z^{+1}} + E_{k,Z} - \Delta Z)/k_B T] \text{ cm}^{-3}, \quad (8)$$

式中 $I'_Z = I_Z \lambda_{ki,Z} / g_{k,Z} A_{ki,Z}$, ΔZ 为元素处于原子态(Z) 电离能, T_{eV} 为电子伏特表示的等离子体温度, $E_{k,Z}$ 表示处于原子态(Z) 的上能级, k_B 表示 Boltzmann 常数。实验中选择 Fe I 430.79 nm/Fe II 503.57 nm 和 Fe I 430.79 nm/Fe II 507.58 nm 两组,取平均得到电子密度,如图 8 所示。

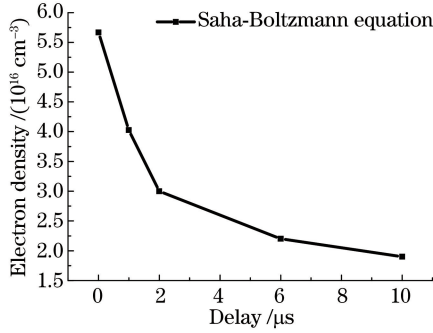


图 8 电子密度随延时的变化关系

Fig. 8 Electron density versus delay

从图 7 可以看出,两种测量方法得到的等离子体温度变化趋势相同,且二者互相关系数达到了 0.96。随着延时增大,等离子体温度逐渐下降,其中在前 $2 \mu\text{s}$ 内下降较快,Boltzmann 曲线方法得到的等离子体温度比双线法得到的低。从图 8 可以看出,电子密度与温度变化趋势一致。在 $1 \mu\text{s}$ 时电子密度为 $5.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,在 $10 \mu\text{s}$ 时降为 $1.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。其变化速率先快后慢,这与图 3 强度变化一致。

最后验证了计算过程是否满足局部热力学平衡的假设,验证方法通常采用 McWhirter 准则^[13]:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3, \quad (9)$$

式中 ΔE 为谱线跃迁最大能级间距。计算等离子体温度用到的 6 条谱线中,Fe 346.58 nm 谱线能级间距最大为 3.57 eV,实验中测量的等离子体温度最大值为 11202 K,由(9)式可以计算出热力学平衡条件容许的电子密度最低为 $7.71 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,而计算出的电子密度值均高于此值,因此以上的实验结果均是有意义的。

4 结 论

利用具有时间分辨功能的光谱仪采集激光诱导钢靶产生的等离子体光谱,研究了 LIBS 信号在时间尺度上的演化规律。实验结果表明,光谱采集时间窗口对激光诱导等离子体信号有很大影响,光谱强度和背景强度随延时皆呈指数衰减,在采集延时前 $4 \mu\text{s}$ 内,光谱强度急剧减小,之后速度减小趋于平稳。原子谱线和离子谱线演变规律基本一致,但原子谱线在前 $4 \mu\text{s}$ 内衰减更快且存在寿命较长,离子谱线存在寿命较短。信噪比总体上在前 $2 \mu\text{s}$ 内迅速增大,之后几乎不变,不同的谱线得到的最佳延时不同,因此为了提高检测精度,可考虑不同的元素测量分别优化采集时间窗口。等离子体温度与电子密度变化和强度变化趋势一致,变化速率先快后慢,在 $0 \sim 10 \mu\text{s}$ 范围内采集到的光谱信号满足局部热平衡条件。

参 考 文 献

- [1] El-Saeid R H, Abdelhamid M, Harith M A. Laser-induced breakdown spectroscopy on metallic samples at very low temperature in different ambient gas pressures[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2016, 116: 1-7.
- [2] Li J, Lu J, Dai Y, et al. Correlation between aging grade of T91 steel and spectral characteristics of the laser-induced plasma[J]. Applied Surface Science, 2015, 346: 302-310.
- [3] Morel V, Bultel A, Annaloro J, et al. Dynamics of a femtosecond/picosecond laser-induced aluminum plasma out of

- thermodynamic equilibrium in a nitrogen background gas[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2015, 103-104: 112-123.
- [4] Song C, Gao X, Shao Y. Pre-ablation laser parameter effects on the spectral enhancement of 1064 nm/1064 nm dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optik*, 2016, 127(8): 3979-3983.
- [5] Bian Jintian, Yin Kejing, Yao Shunchun, *et al.* Quantitative analysis of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy in different atmosphere[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(4): 043002.
卞进田, 殷可经, 姚顺春, 等. 不同气氛下飞灰含碳量的激光诱导击穿光谱分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(4): 043002.
- [6] Dong M R, Mao X L, Gonzalez J J, *et al.* Time-resolved LIBS of atomic and molecular carbon from coal in air, argon and helium[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27: 2066-2075.
- [7] Delgado T, Vadillo J M, Laserna J J. Pressure effects in laser-induced plasmas of trinitrotoluene and pyrene by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). [J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(1): 33-38.
- [8] Fu Y, Hou Z, Wang Z. Physical insights of cavity confinement enhancing effect in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2016, 24(3): 3055-3066.
- [9] Kashiwakura S, Wagatsuma K. Rapid sorting of stainless steels by open-air laser-induced breakdown spectroscopy with detecting chromium, nickel, and molybdenum[J]. *Transactions on the Iron and Steel Institute of Japan*, 2015, 55(11): 2391-2396.
- [10] Wang Yang'en. Influence of delay time on laser induced breakdown spectroscopy of limestone[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(5): 1180-1184.
王阳恩. 延迟时间对灰岩激光诱导击穿光谱的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(5): 1180-1184.
- [11] Sun Yanna, Man Baoyuan, Gao Xun, *et al.* Time evolution characteristics of Zn plasma spectra induced by femtosecond laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(1): 0115002.
孙艳娜, 满宝元, 高 勋, 等. 飞秒激光诱导 Zn 等离子体发射光谱时间演化特性[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0115002.
- [12] Li C, Hao Z, Zou Z, *et al.* Determinations of trace boron in superalloys and steels using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-induced fluorescence[J]. *Optics Express*, 2016, 24(8): 7850-7857.
- [13] Shah M L, Pulhani A K, Gupta G P, *et al.* Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(20): 4612-4621.
- [14] Diwakar P K, Harilal S S, Freeman J R, *et al.* Role of laser pre-pulse wavelength and inter-pulse delay on signal enhancement in collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, 87(9): 65-73.