

激光溅射电离飞行时间质谱快速定量分析 钛合金中的氢

洪周怡¹, 张振建¹, 王煜兵¹, 徐周毅², 郭伟³, 杭伟¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361102; 3. 中国地质大学, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430078)

摘要: 本研究使用自行搭建的激光溅射电离飞行时间质谱(LAI-TOF MS)对钛合金标准样品进行检测, 建立了钛合金中氢的直接定量分析方法, 得到氢元素标准曲线的线性关系良好, 线性相关系数 0.991 3, 检出限低至 0.000 4%, 计算得到氢元素的原子化和离子化效率约为 13.4%。将该方法应用于其他钛合金样品中氢元素的分析, 氢测定值相对标准偏差(RSDs)均小于 14%; 将该测定结果与惰性气体熔融-红外法测定值进行对比, 相对误差均在 5%以内。同时, 通过分析 LAI-TOF MS 谱图, 可实现钛合金样品中 Be、C、Al、Si、P、Ca、Cr、Fe、Zr、Mo、Pd、In、Sn 等微量元素的定性和半定量检测。结果表明, 基于 LAI-TOF MS 建立的钛合金中氢定量检测方法几乎无需样品前处理、操作简便、分析时间短、灵敏度高, 可用于钛合金中氢元素的快速直接定量检测。

关键词: 钛合金; 氢定量; 激光溅射电离飞行时间质谱(LAI-TOF MS); 微量元素; 半定量分析

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0457-08

doi: 10.7538/zpxb.2024.0093

Rapid Quantitative Analysis of Hydrogen in Titanium Alloys by Laser Sputtering Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry

HONG Zhou-yi¹, ZHANG Zhen-jian¹, WANG Yu-bing¹, XU Zhou-yi², GUO Wei³, HANG Wei¹

(1. MOE Key Laboratory of Spectrochemical Analysis and Instrumentation, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. College of Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China)

Abstract: Titanium alloy is an important structural material with many advantages of high strength, excellent corrosion resistance, good biocompatibility, and good processing performance, which has been widely used in aerospace, medical devices, automobile manufacturing and various other fields. However, the presence of hydrogen in titanium alloys can lead to hydrogen embrittlement, which degrades the mechanical properties. Due to its high ionization energy, high reactivity, and high diffusivity, quantitative analysis of hydrogen in metal or alloy materials faces enormous challenge. Accurately and quickly detecting the hydrogen content in titanium alloys is of great significance for optimizing material design and controlling product quality. Traditional methods for determining the

hydrogen in titanium alloys require complicated sample pretreatment, which greatly prolong the analysis time. The self-built high irradiance laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometry (LAI-TOF MS) has many advantages such as high sensitivity, high resolution, multi-element simultaneous detection, and simple sample pretreatment. It introduces helium into the ion source as a buffer gas to cool the high kinetic energy ions and reduce the multi-charged ion interferences, and has been successfully applied to the determination of metallic and nonmetallic elements in solid samples. In this study, a direct quantitative analysis method of LAI-TOF MS was established for detecting hydrogen in titanium alloys. The calibration curve of intensities and contents for hydrogen has a correlation coefficient of 0.991 3, the limit of detection (LOD) is calculated to be 0.000 4%, and the atomization and ionization efficiency of hydrogen can reach 13.4%. This method was applied to the analysis of hydrogen in other titanium alloy samples. The relative standard deviations (RSDs) of hydrogen signals are less than 14%. The relative errors of the quantitative results are less than 5% compared with values obtained by the pulsed heating-infrared method. The analysis time for a single titanium alloy sample is only a few minutes, significantly shorter than the 2-4 h required for the pulsed heating-infrared method. The spectrum obtained by LAI-TOF MS enables qualitative and semi-quantitative determination of trace elements of Be, C, Al, Si, P, Ca, Cr, Fe, Zr, Mo, Pd, In and Sn in the titanium alloy samples. Considering the advantages of less sample preparation, simplicity, rapidness, and high sensitivity, the method based on LAI-TOF MS can be used to the directly quantitative analysis of hydrogen in titanium alloys and can be further extended to the quantitative analysis of hydrogen in other materials, such as hydrogen storage materials, metal materials, ceramic materials and other related materials.

Key words: titanium alloy; hydrogen quantification; laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometry (LAI-TOF MS); trace elements; semi-quantitative analysis

金属钛被誉为“太空金属”和“战略金属”，钛合金是以钛为基体加入适量其他元素而形成的^[1]。钛合金作为一种重要的结构材料，具有高强度、优良的耐腐蚀性、良好的生物相容性、优良的加工性能和轻量化等特点，广泛应用于航空航天、医疗器械、汽车制造和化工等领域^[2-5]。如今，钛合金已成为衡量国家综合实力的重要标志，对国家的经济、国防和科技发展具有重要的战略意义^[6]。然而，钛合金中存在的氢元素会对其性能产生不利影响，当氢含量达到 0.015% 时，钛合金内部会发生氢致滞后断裂、氢致塑性损伤等氢致损伤失效现象（氢脆），从而降低了钛合金的力学性能和抗腐蚀能力^[7-9]。因此，准确快速地检测钛合金中氢元素含量对于优化材料设计和控制产品质量等具有重要意义。

由于氢具有高电离能（13.7 eV）、高反应活性、高扩散性等特点，对金属或合金材料中的氢进行定量分析面临着巨大挑战。目前，常用的金属及钛合金等材料中氢元素的定量检测方法有

真空加热气相色谱法^[10]、惰性气体熔融-热导/红外吸收法^[11-12]、脉冲熔融-飞行时间质谱法^[13-14]等，但这些方法的样品前处理复杂，对样品的质量和形状要求较高，且在加热熔融过程中需要加入助熔剂，设备运行过程中需要不断更换试剂样品，操作繁琐耗时。

近年来，激光溅射电离飞行时间质谱（LAI-TOF MS）作为一种高灵敏度、高分辨率、可同时检测多元素、线性范围宽的检测技术，已被用于检测固体样品中的元素^[15-17]。相比于金属元素，由于其物理化学性质（如相对较高的电离电位），非金属元素难以被电离，而理论上激光等离子体的热力学温度可达 10 000~50 000 K，能够将非金属元素部分电离，这表明 LAI-TOF MS 在检测非金属元素方面具有较大的潜力。本团队自行搭建的高功率 LAI-TOF MS 仪引入惰性气体（氦气）用于冷却激光电离产生的高能离子，激光与样品表面作用产生的多价离子通过与氦气发生三体复合导致降价^[18-19]，从而使 LAI-TOF MS 的

定量分析更准确。该技术已用于自制样品中12种非金属元素的定量检测^[20]以及固体样品中氟元素的定量分析^[21],检出限均可达到 $\mu\text{g/g}$ 级。

本研究将采用 LAI-TOF MS 快速定量检测钛合金中氢元素含量,通过对钛合金标准样品进行检测,建立钛合金中氢的直接定量分析方法。并将该方法用于其他3个钛合金样品中氢含量的检测,通过传统惰性气体熔融-红外法的测定值进行对比,评估 LAI-TOF MS 用于钛合金中氢定量检测的可行性。同时,对钛合金样品中微量元素进行定性和半定量分析。

1 实验部分

1.1 主要材料与试剂

高纯氦气($\geq 99.999\%$):由林德气体厦门有限公司提供。实验所用钛合金标准样品信息列于表1,其中钛合金样品1#、2#、3#来自实际生产中。

表1 实验所用的钛合金标准样品
Table 1 Standard samples of titanium alloy used in experiment

序号 No.	标准样品 Standard sample	氢标准值 Certified value of hydrogen/%
1	AR637(Lot#114C)	0.0011
2	AR637(Lot#1116A)	0.0013
3	GBW(E)020224	0.0035
4	NIST SRM 2453a	0.0125

1.2 LAI-TOF MS 仪器与工作条件

激光溅射电离飞行时间质谱系统:由本实验室自行设计搭建,仪器示意图示于图1。在离子源部分,使用高纯氦气作为离子源缓冲气体,并通过气体质量流量计(GT160D,天津吉思特仪器仪表有限公司产品)来控制氦气流量以维持离子源气压。离子源采用Nd:YAG激光器(NL303G型,镭宝光电技术有限公司产品),其重复频率在1~20 Hz 范围内可调,通过倍频控制激光的输出波长为532 nm,脉宽为7 ns。输出激光通过焦距为75 mm 的聚焦透镜聚焦至样品表面,形成1个直径约50 μm 的斑点。在实验过程中,为防止激光产生弹坑效应^[22],需保持离子流稳定,样品被安装在1套二维移动平台(AG-LS25,美国Newport公司产品)上。激光作用区域的固体样品被瞬间加热,然后迅速汽化升华,发生原子化和离子化过程。产生的离子向外扩散时,不断与惰性缓冲气体发生碰撞,引起等离子体散射冷却,因此,在进入采样锥前,高能离子会与He原子发生上百次碰撞,最后离子动能与热运动水平相当。冷却后的离子依次进入离子传输区、加速器、无场飞行区、反射区,撞击到微通道板(MCP)上,然后使用具有2.5 Gs/s 采样率、400 MHz 带宽的示波器(WaveSurfer 42Xs,美国LeCroy公司产品)采集和记录MCP信号。数据的采集处理以及系统控制均是基于Labview软件编写的程序平台。

为达到最佳的实验效果,对仪器各项参数进行优化,列于表2。

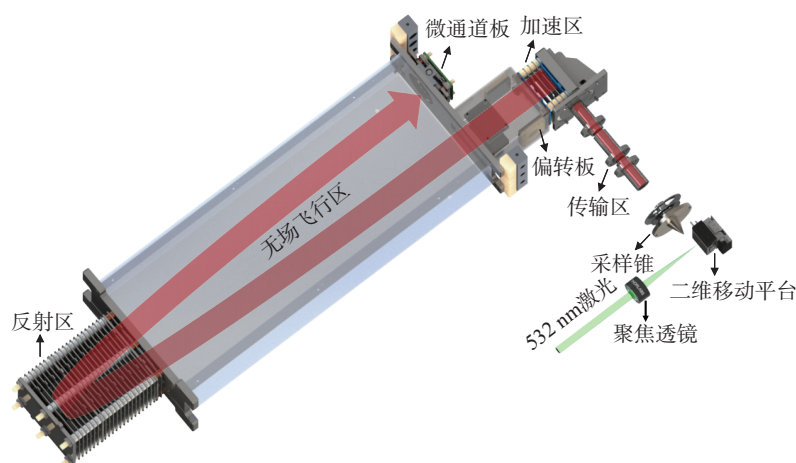


图1 LAI-TOF MS 仪器示意图
Fig. 1 Schematic diagram of LAI-TOF MS

表 2 LAI-TOF MS 仪器主要的工作参数
Table 2 Important parameters of LAI-TOF MS

参数 Parameter	设定值 Value
辅助气体	He
离子源室气压/Pa	150
激光脉冲频率/Hz	10
每个样品的激光脉冲数	100
激光波长/nm	532
激光脉宽/ns	7
聚焦后激光光斑/ μm	50
激光功率密度/ (W/cm^2)	9×10^{10}
推斥脉冲序列中的脉冲间隔/ μs	50
推斥脉冲序列中的脉冲个数/个	5
激光与推斥第一束脉冲之间的延时/ μs	30
推斥脉冲脉宽/ μs	5
反射区电压/V	1000
加速区电压/V	-5050
推斥脉冲电压/V	± 800

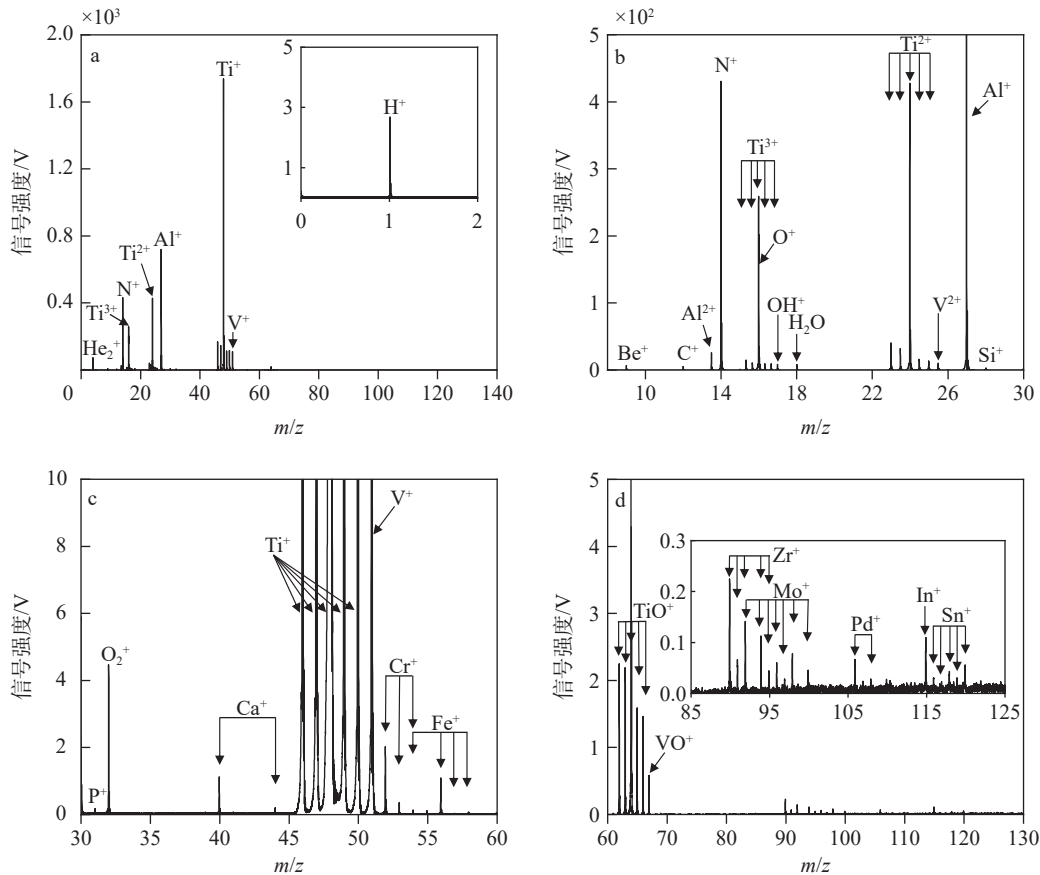
1.3 惰性气体熔融-红外法

惰性气体熔融-红外法是国际标准化组织批准的钛合金中氢测定标准方法^[23],是测定固体材料样品中氢元素含量的主流方法。主要原理是将钛合金样品与助熔剂一同置于石墨坩埚中,在惰性气氛下加热熔化,氢以分子态释放并进入载气流中,氢分子随载气流通过热的氧化铜后转化为水,在特定的红外池中检测。本研究采用惰性气体熔融-红外法作为对照方法,对未知氢含量的钛合金样品 1#、2#、3#进行测定,得到的氢含量分别为 0.002 9%、0.009 0%、0.012 2%,以此对比评估 LAI-TOF MS 测定结果的准确性。

2 结果与讨论

2.1 钛合金标准样品的质谱分析

对标样 GBW(E)020224 进行检测处理后得到的质谱图示于图 2,可以明显地看到钛元素的离子峰,同时检测到其二价峰、三价峰和加氧



注: a. 全谱图; b.c.d. 分别为 m/z 8~30、30~60、60~130 处的放大质谱图

图 2 钛合金标准样品 GBW(E)020224 的 LAI-TOF MS 质谱图
Fig. 2 Mass spectra of GBW(E)020224 by LAI-TOF MS

峰。在 m/z 1 左右出现氢元素的离子峰,示于图 2a。通过谱图发现, LAI-TOF MS 在检测 H 元素的同时,还可检测到钛合金样品中的 Be、C、Al、Si、Ca、V、Cr、Fe、Zr、Mo、Pd、In、Sn 等微量元素,示于图 2b~2d。

2.2 钛合金中氢的直接定量分析方法的建立

对含有不同氢含量的 4 种钛合金标准样品进行多次检测,得到的 H^+ 强度梯度示于图 3。可以看到,氢信号强度与氢含量呈线性增加,表明氢的定量分析是可行的。同时,以谱图中 H^+ 强度及其对应含量绘制标准曲线,得到的线性关系良好,线性相关系数达 0.991 3,示于图 4。根据 $S/N=3$ 计算得到检出限(LOD)为 0.000 4%,进一步证明了基于 LAI-TOF MS 建立的标准曲线法可用于钛合金中氢的定量检测。

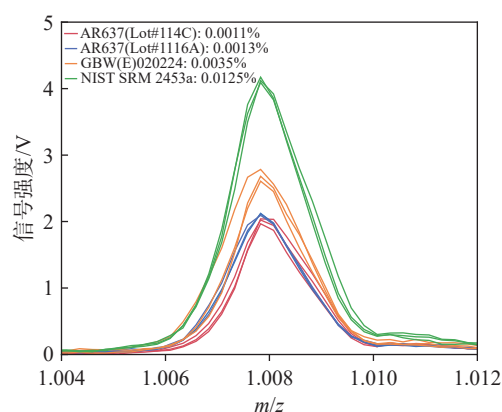


图3 标准样品的 H^+ 强度梯度图

Fig. 3 Intensity gradient diagram of H^+ in standard samples

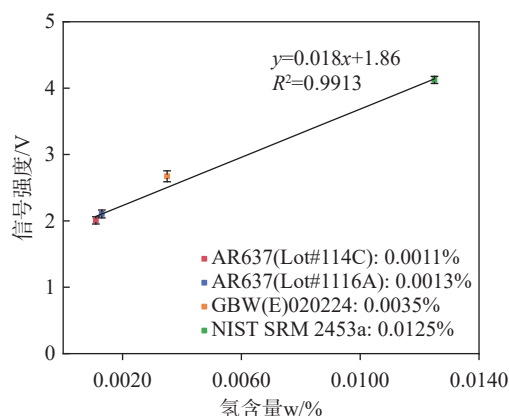


图4 H^+ 强度和含量的标准曲线

Fig. 4 Calibration curve of intensities and contents for H^+

2.3 钛合金样品中氢元素含量的测定

为进一步验证氢定量分析的可行性,按照上述实验方法测定钛合金样品 1#、2#、3#, H^+ 强度梯度示于图 5。将检测得到的强度值代入标准曲线,即得到 3 个钛合金样品中氢元素含量,示于图 6。

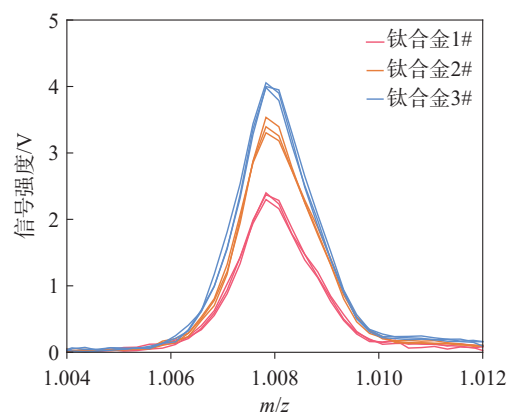


图5 钛合金 1#、2#、3# 的 H^+ 强度梯度图

Fig. 5 Intensity gradient diagram of H^+ in 1#, 2# and 3# samples

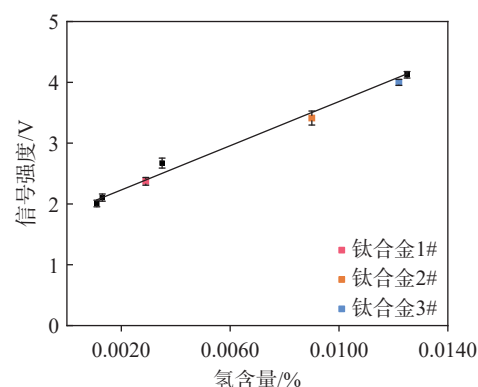


图6 钛合金 1#、2#、3# 中 H^+ 测定结果在标准曲线上的分布

Fig. 6 Distribution of H^+ measurement results for 1#, 2# and 3# samples on the calibration curve

为考察该方法的精密度,平行测定 3 次钛合金样品 1#、2#、3#, 其结果列于表 3。可见, 3 个样品的相对标准偏差(RSDs)均小于 14%, 表明本方法具有较好的精密性和稳定性,能够满足实际生产中钛合金氢元素的检测要求。同时,将该测定结果与传统惰性气体熔融-红外法测定值进行对比,相对误差均在 5% 以内。值得说明的是,从样品前处理到检测完成,采用惰性气体熔融-红外法分析 1 个钛合金样品需要花费 2~4 h, 而 LAI-TOF MS 法的样品前处理简单,无需严格的样品形貌与质量要求,仅在几分钟内即可完成样

表3 钛合金中氢检测结果对比

Table 3 Comparison data of the same sample detected by two methods

样品 Sample	激光溅射电离飞行时间质谱法 LAI-TOF MS			惰性气体熔融-红外法测定值 Measurement value of Pulsed heating-infrared/%	相对误差 Relative error/%
	测定值	平均值	相对标准偏差		
	Measurement value/%	Average/%	RSD/%		
1#	0.0024, 0.0030, 0.0031	0.0028	13.36	0.0029	-2.30
2#	0.0093, 0.0080, 0.0085	0.0086	7.62	0.0090	-4.44
3#	0.0118, 0.0117, 0.0122	0.0119	2.22	0.0122	-2.46

品的检测,并且可以同批次测定多个样品,其分析时间远远短于惰性气体熔融-红外法。因此,基于 LAI-TOF MS 的钛合金中氢元素定量检测具有较高的简便性和准确性。

2.4 钛合金样品中微量元素的半定量分析及氢元素的离子化效率

钛合金中存在的微量元素会影响钛合金的力学性能和耐腐蚀性能,因此检测钛合金中的微量元素对钛合金生产工艺具有重要意义^[24]。利用无标半定量分析法对 GBW(E)020224 中所含的元素进行分析,每种元素含量均可由其对应的离子流除以总离子流来获得。在激光(10¹⁰ W/cm²)下,各元素的灵敏度相对均匀,并且干扰峰在总离子流中的占比极小,表明 LAI-TOF MS 具有无标半定量分析的能力。根据式(1)对 GBW(E)020224 中微量元素含量进行半定量分析^[15],结果列于表4。

表4 GBW(E)020224 中微量元素半定量分析结果
Table 4 Semi-quantitative results of trace elements in GBW(E)020224

元素 Element	含量 Content/%
Be	0.0332
C	0.0345
Al	11.3720
Si	0.0477
P	0.0027
Ca	0.0257
Cr	0.0706
Fe	0.0371
Zr	0.0223
Mo	0.0171
Pd	0.0134
In	0.0075
Sn	0.0098

$$w_i = \frac{I_{ij}M_{ij}/R_{ij}}{\sum_k I_k M_k} \quad (1)$$

式中, w_i 表示元素*i*含量, I_{ij} 表示元素*i*的同位素*j*的峰强度, M_{ij} 表示元素*i*的同位素*j*的摩尔质量, R_{ij} 表示同位素*j*的同位素比, $\sum_k I_k M_k$ 表示所有谱峰强度乘以其相应摩尔质量的总和。

研究表明^[25],高能激光的应用可以提高电离过程对样品的离子化效率,因此,本工作进一步研究了氢元素的离子化效率。根据式(2)估算 GBW(E)020224 中氢元素的离子化效率(ε_i)(假设金属元素的原子化和离子化效率为 100%),得到氢元素的原子化和离子化效率约为 13.4%。

$$\varepsilon_i = \frac{I_H/\sum_k I_k}{C_H/\sum_k C_k} \quad (2)$$

式中, I_H 和 C_H 分别为氢元素的信号强度和浓度, $\sum_k I_k$ 和 $\sum_k C_k$ 分别为谱图中其他所有元素的信号强度之和以及浓度之和。

3 结论

针对现有钛合金中氢元素分析方法存在的样品前处理复杂、操作繁琐耗时等问题,本工作引入了 LAI-TOF MS 技术用于钛合金样品中氢元素含量的定量检测,建立的标准曲线线性关系良好($R^2=0.9913$),检出限低(0.0004%)。将该检测结果与惰性气体熔融-红外法测定值进行对比,相对误差在 5%以内。LAI-TOF MS 法具有无需繁琐的样品前处理、快速简便、可同时实现对固体样品中其他微量元素的定性和半定量分析等优势,可以进一步推广至储氢材料、金属材料、陶瓷材料等相关材料中氢含量的定量检测。

致谢:感谢钢研纳克检测技术股份有限公司沈学静老师提供钛合金标准品。

参考文献:

- [1] 杨芳, 李延丽, 申承秀, 王春官, 陈存广, 何新波, 郭志猛. 钛及钛合金粉末制备与成形工艺研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(4): 330-337.
YANG Fang, LI Yanli, SHEN Chengxiu, WANG Chunguan, CHEN Cunguang, HE Xinbo, GUO Zhimeng. Research progress on preparation and forming of titanium and titanium alloy powders[J]. Powder Metallurgy Technology, 2023, 41(4): 330-337(in Chinese).
- [2] 孙暄, 胡斌, 熊智慧, 刘仕龙, 喻异双. 航空航天领域用增材制造金属材料的研究进展[J]. 上海金属, 2024, 46(3): 1-12.
SUN Xuan, HU Bin, XIONG Zhihui, LIU Shilong, YU Yishuang. Progress in research on additive manufactured metallic materials reserved for aerospace field[J]. Shanghai Metals, 2024, 46(3): 1-12(in Chinese).
- [3] MARIN E, LANZUTTI A. Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review[J]. *Materials*, 2023, 17(1): 114.
- [4] ZHU Y, ZHANG K, MENG Z, ZHANG K, HODGSON P, BIRBILIS N, WEYLAND M, FRASER H L, LIM S C V, PENG H, YANG R, WANG H, HUANG A. Ultra-strong nanotwinned titanium alloys through additive manufacturing[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(11): 1 258-1 262.
- [5] SHAO L, LI W, LI D, XIE G, ZHANG C, ZHANG C, HUANG J. A review on combustion behavior and mechanism of Ti alloys for advanced aero-engine[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170 584.
- [6] 郭鲤, 何伟霞, 周鹏, 刘标. 我国钛及钛合金产品的研究现状及发展前景[J]. 热加工工艺, 2020, 49(22): 22-28.
GUO Li, HE Weixia, ZHOU Peng, LIU Biao. Research status and development prospect of titanium and titanium alloy products in China[J]. *Hot Working Technology*, 2020, 49(22): 22-28(in Chinese).
- [7] GB/T 14845—2007 板式换热器用钛板[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [8] 王佳, 刘晓勇, 高灵清, 查小琴. 钛合金氢致损伤机理的研究现状[J]. 材料保护, 2020, 53(11): 98-105.
WANG Jia, LIU Xiaoyong, GAO Lingqing, ZHA Xiaoqin. A review on mechanisms of hydrogen embrittlement of titanium alloys[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(11): 98-105(in Chinese).
- [9] SINHA V, SCHWARZ R B, MILLS M J, WILLIAMS J C. Influence of hydrogen on dwell-fatigue response of near-alpha titanium alloys[J]. *Acta Materialia*, 2020, 188: 315-327.
- [10] 孔祥普. 脉冲气相色谱测定钢铁及合金中的氢氮氧[J]. 江苏冶金, 1995, 23(1): 55-57.
KONG Xiangpu. Determination of hydrogen, nitrogen and oxygen in steel and alloy by pulse gas chromatography[J]. *Jiangsu Metallurgy*, 1995, 23(1): 55-57(in Chinese).
- [11] 张毅, 刘攀, 孟秋达, 张欣耀. 基于惰气熔融-红外法的镍助熔剂法和锡浴法测定钛及钛合金中氢的方法对比[J]. 冶金分析, 2022, 42(2): 70-75.
ZHANG Yi, LIU Pan, MENG Qiuda, ZHANG Xinyao. Comparison of nickel flux method and tin bath method based on inert gas fusion-infrared method for the determination of hydrogen in titanium and titanium alloy[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(2): 70-75(in Chinese).
- [12] 赵飞, 杨军红, 翟通德, 王芳. 惰气脉冲熔融热导法测定铌钛合金中氢含量[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(2): 15-17.
ZHAO Fei, YANG Junhong, ZHAI Tongde, WANG Fang. Determination of hydrogen content in niobium-titanium alloy by inert gas impulse fusion heat conductivity method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(2): 15-17(in Chinese).
- [13] 侯红霞, 杨倩倩, 郭飞飞. 脉冲熔融-飞行时间质谱法同时测定钛合金中的氧氮氢[J]. 矿冶, 2015, 24(增刊 1): 142-144.
HOU Hongxia, YANG Qianqian, GUO Feifei. Simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in titanium alloy by pulse melting-time of flight mass spectrometry[J]. *Mining and Metallurgy*, 2015, 24(Suppl 1): 142-144(in Chinese).
- [14] 沈学静, 王蓬, 胡少成, 杨植岗, 马红权, 杨倩倩, 高伟, 周振, 王海舟. 脉冲熔融-飞行时间质谱法测定金属材料中氧、氮、氢和氩[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1 555-1 560.
SHEN Xuejing, WANG Peng, HU Shaocheng, YANG Zhigang, MA Hongquan, YANG Qianqian, GAO Wei, ZHOU Zhen, WANG Haizhou. Simultaneous determination of oxygen, nitrogen, hydrogen and argon in metals by pulse heating and time of flight mass spectrometric method[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(10): 1 555-1 560(in Chinese).
- [15] HANG L, XU Z, YIN Z, HANG W. Approaching standardless quantitative elemental analysis of solids: microsecond pulsed glow discharge and buffer-gas-assisted laser ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(22): 13 222-13 228.

- [16] 田晓宇, 何坚, 彭丁, 金献忠, 杭纬, 黄本立. 激光溅射电离飞行时间质谱用于矿样分析的研究及技术比较[J]. 质谱学报, 2008, 29(4): 193-202.
- TIAN Xiaoyu, HE Jian, PENG Ding, JIN Xianzhong, HANG Wei, HUANG Benli. The analysis of ores by laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometer and technique comparison[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2008, 29(4): 193-202 (in Chinese).
- [17] HUANG R, YU Q, LI L, LIN Y, HANG W, HE J, HUANG B. High irradiance laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry: a versatile tool for solid analysis[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2011, 30(6): 1 256-1 268.
- [18] HARILAL S S. Expansion dynamics of laser ablated carbon plasma plume in helium ambient[J]. Applied Surface Science, 2001, 172(1/2): 103-109.
- [19] LÁSKA L, JUNGWIRTH K, KRÁLIKOVÁ B, KRÁSA J, PFEIFER M, ROHLENA K, SKÁLA J, ULLSCHMIED J, BADZIAK J, PARYS P, WOŁOWSKI J, WORYNA E, GAMMINO S, TORRISI L, BOODY F P, HORA H. Generation of multiply charged ions at low and high laser-power densities[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2003, 45(5): 585-599.
- [20] LI L, ZHANG B, HUANG R, HANG W, HE J, HUANG B. Laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry for simultaneous determination of nonmetallic elements in solids[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(5): 1 949-1 953.
- [21] ZHANG Z, MA S, HANG L, XU Z, HANG W. Direct quantitative analysis of fluorine in solid samples by cryogenic laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(2): 1 428-1 435.
- [22] XU Y, YANG L, ZHOU D, LIU B, LI Q, SHI W, JIN Y. Experimental study on the dynamics and parameters of nanosecond laser-induced aluminum plasma[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55(32): 325 201.
- [23] GB/T 4698.15—2011 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氢量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [24] GOLLAPUDI S, SATYANARAYANA D V V, PHANIRAJ C, NANDY T K. Transient creep in titanium alloys: effect of stress, temperature and trace element concentration[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 556: 510-518.
- [25] CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S, PALLESCHI V, SALVETTI A, TOGNONI E. Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(12): 1 907-1 917.

(收稿日期: 2024-06-07; 修回日期: 2024-06-26)