

## LIBS를 활용한 수용액과 모르타르 내 염화물량 분석

### Analysis of Chloride Content in Aqueous Solution and Mortar using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

류 화 성<sup>1</sup>

박 원 준<sup>2\*</sup>

Ryu, Hwa-Sung<sup>1</sup>

Park, Won-Jun<sup>2\*</sup>

Senior Manager, Hanyang Experiment and Consulting, Hanyang University ERICA, Ansan 15588, Korea<sup>1</sup>  
Professor, Department of Architectural Engineering, Kangwon National University, Samcheok, 25913, Korea<sup>2</sup>

#### Abstract

LIBS has been attracting attention as an analytical method capable of real-time measurement without sample preparation. In this study, a Lab. scale LIBS device was fabricated to examine the applicability and reproducibility of LIBS in the analysis of chloride contents in mortar. The existing analysis method and LIBS analysis were performed simultaneously on the mortar test specimen with the chloride content adjusted. Compared to the chloride content condition of the mortar, the XRF and Potentiometric Titration results also showed a similar trend. As a result of LIBS analysis, chlorine ions were detected at a wavelength of 837.59 nm according to the chloride content condition. In order to improve the precision in various concentration ranges, the LIBS signal amplification of about 50 times through the electric field enhancement was implemented. Through the verification of the aqueous solution-based reproducibility, a high correlation between the LIBS signal strength and the Cl concentration was confirmed, and the possibility of applying LIBS to the durability diagnosis of concrete damage by chloride was confirmed.

Keywords : laser induced breakdown spectroscopy, chloride, aqueous solution, mortar

## 1. 서 론

### 1.1 연구의 배경

건설재료의 품질관리 대상과 범위는 고도화되고 있으며, 건설재료의 시험분석과 평가는 구조물의 성능 모니터링에 중요한 위치를 차지한다. 성능 모니터링을 위하여 재료별, 요구 조건별로 성분분석은 다양하게 적용되고, 단일재료에 대한 시험기준을 비롯하여 복합재료(예, 콘크리트)에 대한 광범위한 시험과 분석이 건설재료의 생애주기 전과정에 거쳐 수행되고 있다[1].

한편, 콘크리트에 관한 정량적 분석은 시멘트 재료의

조성 단계에서부터 콘크리트 경화 전·후, 내구성 평가 등에 이르기까지 시간 의존적 경향이 크다. 다수의 연구자에 의해 제시되고 정립된 일련의 반응, 속도, 확산계수·모델과 메커니즘 등에서 특정 영향인자에 대한 접근은 필수적으로 화학분석 프로세스가 수반되었다.

특히, 콘크리트 내구성 측면에서 탄산화, 염해, 황산염 침식과 같은 대표적인 열화현상에 대한 장기 내구성 진단이 중요하다는 것은 주지의 사실이며, 콘크리트 시편(또는 현장 채취 시료) 내 특정 성분에 대한 정량적 분석기법은 다양적으로 활용되고 있다[2].

이 가운데, 콘크리트 내 염화물량 관한 평가는 콘크리트 표준시방서와 KS F 2713 (콘크리트 및 콘크리트 재료의 염화물 분석 시험방법), KS F 2715 (모르타르 및 콘크리트의 수용성 염화물 시험방법) 등으로 규정되어 있다. 구체적으로 배합수 내 0.04kg/m<sup>3</sup>이하, 골재 내 건조중량의 0.02% 이하, 굳지 않은 콘크리트 내 0.3kg/m<sup>3</sup>(유효 방청조치에 의한 승인요건은 제외) 등으로 염화물량 규제

Received : April 1, 2021

Revision received : April 13, 2021

Accepted : April 19, 2021

\* Corresponding author : Park, Won-Jun

[Tel: 82-33-570-6529, E-mail: wjpark@kangwon.ac.kr]

©2021 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

치가 요약된다. 또한 경화한 콘크리트의 경우, 부재의 종류에 따른 콘크리트 내 최대 수용성 염소(Cl) 이온량(시멘트 wt%)이 규정되었다.

특히, 시설물의 안전 및 유지관리 실시 세부지침(건축물편)에서는 콘크리트의 염화물 함유량에 대한 상태평가 기준을 Table 1과 같이 제시하고 있으며, 염화물 함량과 철근 자연전위 평가가 모두 Table 1의 기준 e이상일 경우 건축물 시설에서의 중대한 결함(염해 또는 중성화에 따른 내력손실)으로 간주하고 있다.

이처럼 콘크리트 내 염화물량 평가는 제조에서 유지관리까지의 전과정에서 매우 중요하기 때문에, 단계별 염화물량 측정기법에는 신속성, 재현성, 신뢰성이 크게 요구된다. 하지만, 유지관리 단계에 국한하였을 때 기존의 염화물량 측정 프로세스는 현장조사-샘플링-전처리(수용액)-분석(Lab. 기반)-평가의 단계로 구성되고, 공간적이고 시간적 제약에 따른 반복측정의 재현성에 어려움이 수반된다[1].

한편, 레이저 유도 플라즈마 분광법(LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy)은 레이저 분광학을 기반으로 하는 원소 분석기술로서 원소별 파장 특성값과 시료의 파장 분석 결과를 비교함으로써 시료에 함유된 원소의 정성 및 정량 분석이 별도의 시료 전처리 없이 실시간으로 확인할 수 있는 기법이다[2]. 또한 동일 시료 내 동시측정 반복적으로 가능하며, 현장 채취 샘플의 분석결과를 신속하게 확인할 수 있는 장점이 있다. 기존의 분석기법과 LIBS와의 상대적 비교를 Table 2와 같이 요약한다.

이러한 재현성과 활용성의 특징을 기반으로 LIBS는 계측장비 및 분석기법으로서 원자재/제품 성분분석, 환경모니터링(토양, 수질, 대기, 에어로졸), 기계금속, 의료, 우주항공 등 광범위한 분야에서 연구와 실용화 적용이 다각적으로 구현되고 있다. 하지만, 건설재료 분석에 관한 국내 연구는 초기단계임에 반하여, 콘크리트, 슬래그, 플라이애시, 건설폐기물 등에서 염화물, 중금속, 석면 함량의 정량 분석을 위한 LIBS 활용성 검토에 관한 국외 연구가 지속적으로 보고되고 있다[2-7].

**1.2 연구의 목적 및 범위**

본 연구는 LIBS를 활용한 콘크리트 내 염화물량 분석과 재현성을 확보하고 검증하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로는 모르타르를 대상으로 염화물 분석을 위한 기

본 레이저 모듈의 구현 및 Cl 피크의 정성적 확인이 있다. 또한, 정량분석과 LIBS 분석결과와의 교정(calibration), LIBS 측정의 재현성을 검토하고자 한다. 이를 위한 연구의 범위는 수용액과 모르타르를 대상으로 염화물 함량에 따른 표준분석과 비교 검토를 병행한다.

끝으로, 정량적 비교 검토의 데이터는 전위차적정과 XRF에 의하고, Lab. 스케일 LIBS를 제작하여 신호의 적층과 평균값과의 교정을 통하여 LIBS 신호 강도와 Cl이온 농도와의 관계를 도출하기 위한 개선안을 제안하고자 한다.

**Table 1. Evaluation criteria for the chloride content of concrete**

Criteria	Chloride ion content (cL) (unit: kg/m <sup>3</sup> )	Score
a	cL ≤ 0.15	1
b	0.15 < cL ≤ 0.3	3
c	0.3 < cL ≤ 0.6	5
d	0.6 < cL ≤ 1.2	7
e	1.2 < cL	9

**Table 2. Comparison with existing analysis methods[8]**

Classification	LIBS	XRF	SEM-EDS	EPMA	ICP-MS
Sensitivity	10~50 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	< 1 ppm
Precision	good	good	low	normal	excellent
Accuracy*	QL QQT	QL QQT	QL	QQT	QT
Specimen shape	All	Solid	Solid	Solid	Liquid
Depth	50~100 μm	~100 μm	~5 μm	< 1 μm	~80 μm
Measured velocity	fast	fast	slow	slow	slow
Convenience	simple	simple		technician	
Discrimination	good	good	low	normal	excellent

\*QQT: Quasi-quantitative analysis, QL: Qualitative analysis, QT: Quantitative analysis

**2. 실험개요**

**2.1 LIBS 장치 구성**

본 연구를 위한 Lab. 스케일 LIBS의 구성은 Figure 1과 같다. 장치를 구성하는 레이저모듈, 스펙트로미터, 펄스발생기, 포토다이오드에 관한 사양은 Table 3과 같이 요약한다.

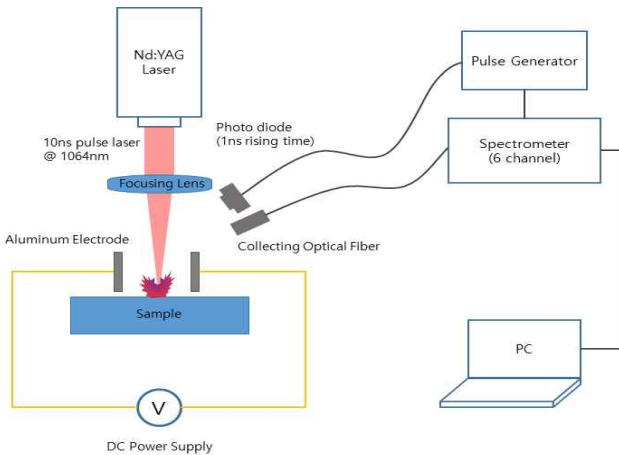


Figure 1. Schematic of lab. scaled LIBS

Table 3. Specification of LIBS

Division	Specification
Q-switched Nd:YAG Laser	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wavelength: 1064/532nm</li> <li>Pulse energy: max 1200mJ (1064nm) / 400mJ (@ 532nm)</li> <li>Pulse width: ~10ns</li> </ul>
Spectrometer	<ul style="list-style-type: none"> <li>Spectral coverage: 190 to 1040nm</li> <li>Gating control: 50ns to 1ms with 25ns step</li> </ul>
Pulse generator	<ul style="list-style-type: none"> <li>10ns Timing resolution</li> <li>&lt;5ns Channel to Channel Jitter</li> </ul>
Photodiode	<ul style="list-style-type: none"> <li>rise time: 1ns</li> <li>Wavelength range: 200 to 1100nm</li> </ul>

## 2.2 시험체 구성과 분석개요

염화물 함유량을 변수로 수용액과 모르타르 시험체를 제작하였다. 수용액의 경우 Cl 이온 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10%의 큰 범위로 설정하였으며, LIBS 재현성 검증에 적용하였다. 한편, 모르타르는 일반 포틀랜드 시멘트와 표준사를 사용하여 1:3(시멘트:모래), W/C 50%의 기본 배합을 설정하고, OPC 배합과 이 배합에 NaCl(염화나트륨)을 각각 0.6, 1.2, 2.4, 4.8 kg/m<sup>3</sup> 혼입하여 제작하였다. 염화물 함량별 모르타르 시험체에 대하여 X선 형광분석법(XRF), 전위차적정 분석과 LIBS분석을 각각 실시하였다.

전위차적정은 모르타르 시험체를 파쇄한 분말시료를 10g를 채취한 후 KS F 2713에 준하여 증류수 50ml를 부어 잘 섞은 다음 전처리하였으며, 황화물의 영향을 제거하기 위하여 과산화수소를 약 3ml정도 첨가하였다. 시료 여액의 증발에 의한 염화물의 농도 변화를 막기 위해 시계접시를 덮어 5분간 가열한 후, 대기 중에 24시간 동안

놓아둔 후 각각의 염화물 추출 용액은 여과장치(Filtering assemble)를 이용하여 여과한 후, 염화물량을 측정하여 시료 내 가용성 염화물량을 정량화하였다.

LIBS에서는 각 수준별 모르타르 샘플 표면에 약 2mm 간격으로 포커싱하여 LIBS 스펙트럼을 측정하였다. 염화물 함량에 따른 시험체별 9곳에서 총 50번의 LIBS 신호를 측정 후 이를 적층하고 각 샘플마다 동일한 측정을 10번 반복 수행한 후 강도 평균값을 구하였다. 모르타르 시험체 구성과 LIBS 측정을 Table 4와 같이 정리한다.

## 3. 실험결과 및 분석

### 3.1 전위차적정 및 XRF

Table 4에 제시한 바와 같이 NaCl 함량을 달리한 모르타르 시험체의 전위차적정, XRF 결과를 Table 5와 같이 요약한다. 1번 모르타르를 제외한 2, 3, 4, 5 모르타르는 표준시료 제작시 첨가한 염분량과 유사한 값으로 나왔으며, 일부 결과가 첨가량 보다 높게 나온 값은 첨가된 염분량 외에 산처리에 의하여 시멘트 및 골재에서 추출되는 염분량에 의한 것으로 판단된다. XRF 결과에서도 모든 시료에서 첨가한 염화물량과 비슷한 추이로 검출이 확인되었다.

Table 4. Mortar specimens and LIBS focusing

No.	Classification	LIBS focusing
S1	C + W + S + NaCl (null)	
S2	C + W + S + NaCl 0.6 kg/m <sup>3</sup>	
S3	C + W + S + NaCl 1.2 kg/m <sup>3</sup>	
S4	C + W + S + NaCl 2.4 kg/m <sup>3</sup>	
S5	C + W + S + NaCl 4.8 kg/m <sup>3</sup>	

\* C(OPC type I), W(water), S(sand), C:S=1:3, W/C=50%

Table 5. Results of potentiometric titration and XRF

No.	Potentiometric Titration		XRF
	Concentration (wt%)	Cl ion (kg/m <sup>3</sup> )	Concentration (wt%)
S1	S1	0.065	1.47
S2	S2	0.026	0.59
S3	S3	0.088	1.99
S4	S4	0.159	3.60
S5	S5	0.255	5.77

### 3.2 LIBS

분석에서의 원소별 파장범위는 811~869nm이며, 모르타르와 관련하여 ① 818.33-Na, ② 822.18-O, ③ 824.88-Ca, ④ 837.59-Cl, ⑤ 849.91 Ca-II, ⑦ 866.32 Ca-II 등이 있다. 동일하게 제작된 모르타르(1~5번)를 대상으로 한 LIBS 분석결과는 Figure 2와 같다. 샘플 표면에 약 2mm 사이즈로 포커싱하여 LIBS 스펙트럼을 측정된 결과 모르타르 내 Cl 837.59nm peak를 4번, 5번 샘플에서 확인할 수 있었다. Cl 성분은 기본적으로 균일하게 분포되어 있다고 가정하고 있지만, 실제 모르타르는 불균일 혼합물이기 때문에 LIBS 측정 위치에 따른 신호 변화를 최소화할 필요가 있으며, 이를 위해서는 시료당 다점-다수의 측정(시료당 9 point)과 적층(시료당 50회)이 필요하다. 이에 10번 수행한 후 평균값을 구해서 노이즈 대비 신호 비율(SNR, Signal to Noise Ratio)을 높이고자 했다.

하지만, NaCl 함유량이 낮을수록 그 신호의 세기가 노이즈 레벨과 많은 차이를 보이지 않고 있고, 모르타르 2번, 3번 샘플에서는 Cl에 대한 LIBS 신호가 관찰되지 않았다. 동일 조건일 경우에 LIBS 신호의 강도는 레이저 조사 시에 ablation(용제)되어 플라즈마를 형성하게 되는 대상 샘플의 질량이 비례할 수 밖에 없다고 판단된다. 고체 샘플 측정에는 농축 효과를 기대하기 어렵기 때문에 레이저에 의해서 ablation되는 절대적인 Cl 원자의 숫자가 적어질 수밖에 없고, 전기장을 사용하여 LIBS 시그널을 50배 이상 증강하였음에도 불구하고 만족스러운 신호를 측정할 수 없었다.

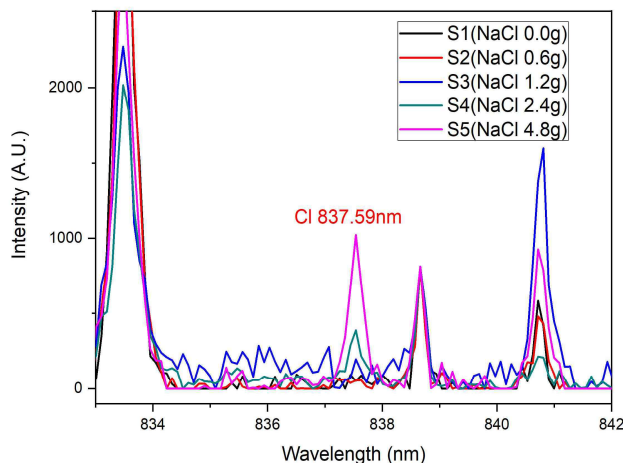


Figure 2. Cl peak of mortar by LIBS

예를 들어 NaCl 용액을 측정하는 경우에는 일정 용량의 샘플을 기판위에 인가하고 건조 후에 레이저로 ablation 시켜서 LIBS 신호를 측정하게 되는데, 이 과정에서 저농도의 시료가 농축되고 레이저 조사 시 한번에 ablation되는 Cl 원자의 숫자가 증가하게 되는 것을 농축 효과로 말한다. 따라서, 다양한 염화물 함유량(농도) 범위에서의 LIBS 재현성을 위해서는, 모르타르 내 Cl 라인(837.59nm)을 검출하고 명확하게 구분하기 위해서 LIBS 신호 증강이 필요함을 확인하였다.

### 3.3 LIBS 신호증강의 검토

모르타르 내 Cl의 LIBS 신호가 상대적으로 다른 원소들에 비해서 강도가 현저하게 작기 때문에 일반적인 LIBS 방식으로 저농도의 Cl을 측정하는 것이 어렵다고 판단한다. 따라서 레이저에 의해서 발생하는 플라즈마 강도를 증가시킬 필요성이 제기되었으며, Inert gas (e.g. Argon)[3], Double pulse excitation, Nano particle (NELIBS) 대비 장비 구성이 간단하고 신호 증가 효율이 비교적 높은 Electric field(전기장)를 이용한 LIBS 신호 증강 방법에 대한 검토를 수행하였다. 전기장 조건은 전압 600V, 전극 간격 6mm, 전극재질은 알루미늄으로 구성하였다.

Near-IR 영역의 Cl 라인(837.59nm)을 검출하기 위해서 100V/mm의 전기장을 적용하여 LIBS 신호 증강을 활용하였다. 극 초단파 레이저 (일반적으로 1 GW/cm<sup>2</sup> 이상)를 조사하면 극소량의 샘플이 레이저 에너지를 흡수하여 ablation 되고, 순간적으로 고온의 플라즈마가 발생하는데, 이러한 플라즈마의 지속 시간은 수  $\mu$ s에 불과하다.

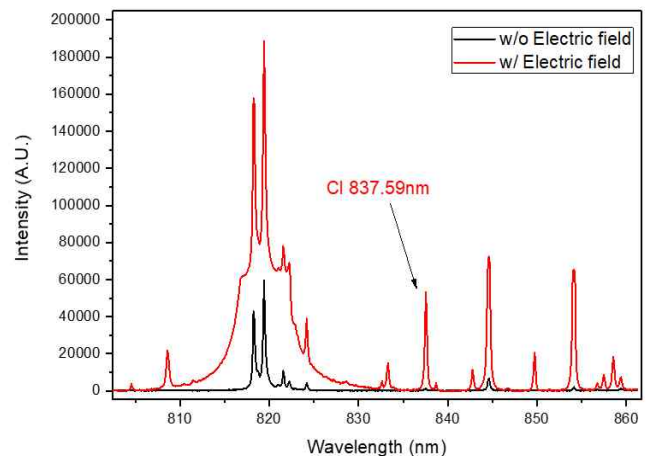


Figure 3. LIBS signal (Cl @ 837.59nm) enhancement by electric field

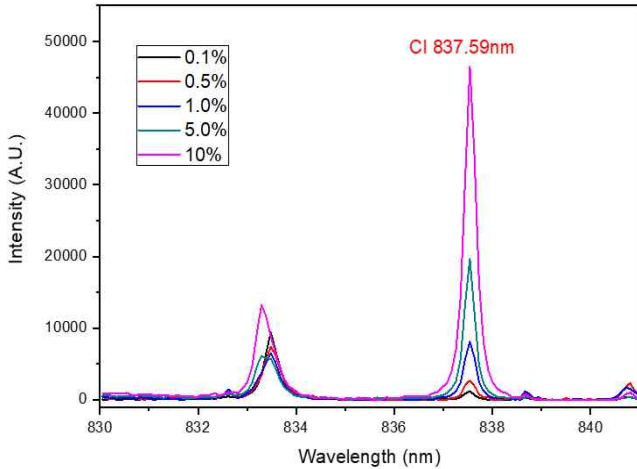


Figure 4. LIBS signal change by NaCl (aq) concentration

Table 6. LIBS signal intensity

Concentration	Intensity @ 837.59nm
0.1%	1,203.1
0.5%	2,665.5
1.0%	8,100.1
5.0%	19,616.4
10%	46,515.3

Cl(@837.59nm) LIBS 신호는 매우 약하기 때문에 플라즈마 발생 지점에 전기장을 추가하여 플라즈마의 지속 시간을 늘림으로써 LIBS 신호를 수십에서 수백 배 증가하는 것이 가능하였다. 결과로서 같은 조건에서 전기장을 적용하지 않았을 때와 적용했을 때 837.59nm에 나타나는 Cl 시그널 강도가 각각 1,123와 53,402으로 약 50배 정도 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 전기장에 의한 LIBS 시그널 증강 전 후의 비교는 Figure 3과 같다.

### 3.4 수용액 기반 LIBS 신호증강 재현성

저농도의 Cl 검출까지 고려한 신호증가의 검토를 기반으로 LIBS 신호와 Cl 농도와의 상관관계를 확인하기 위해서 서로 다른 5가지 농도 (0.1%, 0.5%, 1.0%, 5%, 10%)의 NaCl 수용액을 대상으로 Electric field (100V/mm)를 적용하여 측정하였다. 노이즈 대비 신호 강도 비율 (SNR)을 높이고, 재현성을 높이기 위해서 각 농도별 10회 측정 후 평균값(표준편차  $\pm 10.6\%$ )을 계산하였고, 그 결과를 Figure 4와 Table 6과 같이 정리한다. 837.59nm에서 LIBS 신호 강도와 Cl 농도 사이에 높은 상관관계가 있음을 확인하였다. 측정된 Cl 농도와 LIBS 신호 (837.59nm)

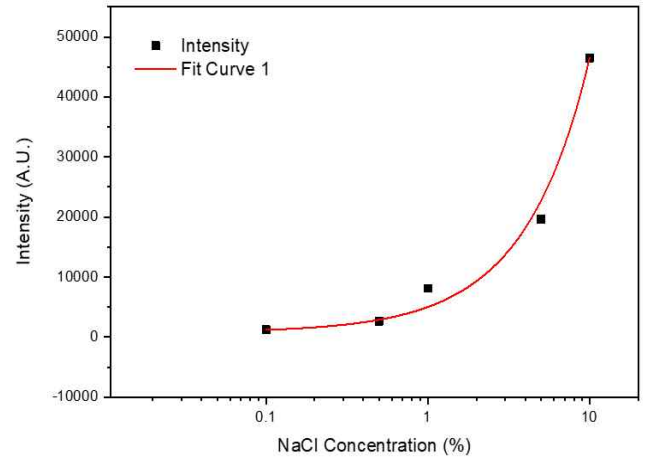


Figure 5. Fitting curve

강도의 상관관계를 보다 명확하게 확인하기 위해서 Figure 5과 같이 Cl 농도별 LIBS 신호 크기를 Fitting curve로 나타낸다.

본 연구에서는 염화물 함량별 시험체 5종을 대상으로 기존 분석과 LIBS의 적용성을 1차적으로 검토하였다. 전위차 측정법과 XRF와는 달리 모르타르 내 저농도의 Cl에 대한 비농축 효과와 노이즈 레벨차이를 전기장 강화를 통하여 증폭된 LIBS 신호를 얻을 수 있었다. 결과적으로 LIBS의 적용성과 신속성을 포함하여 신호증강을 통한 재현성이 염화물 농도에 따라 안정적이고 높은 상관관계로서 구현됨을 확인할 수 있었다.

기존의 전위차적정 전처리(고형-분말-이온용출)를 고려할 때, 수용액 기반의 LIBS 재현성 검증에서 모르타르, 콘크리트로 이어지는 scale-up의 가능성을 매우 높음을 보여준다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 콘크리트의 염화물량 측정 프로세스의 여러 제약의 극복하기 위한 기법으로서 레이저 유도 플라즈마 분광법(LIBS)을 모르타르와 수용액을 대상으로 검토하였다. 염화물 함량에 따른 5종의 모르타르 시험체에 대상으로 전위차 측정법과 XRF를 통한 정량분석을 확인하였다. 대조군으로서의 LIBS는 전처리를 생략한 다수의 신호 적층을 통하여 정성분석이 가능하다는 것이 1차적으로 확인되었다. 하지만, LIBS 검출범위, 정량분석을 위한 Cl 피크(837.59nm) 신호증폭 필요성이 확인되었고, 전기장

강화에 의한 약 50배의 신호증강을 통하여 수용액 기반의 이온 농도-LIBS 스펙트럼 강도의 상관관계가 매우 높다는 것이 확인되었다. 기존 표준분석의 정량분석 결과와 대조하였을 때, 이러한 상관관계의 도출은 콘크리트 내 염화물량 분석에 LIBS의 재현성이 높다는 것을 의미한다. 따라서 다양한 변수를 고려하고 정량적 DB 구축을 통해서 농도-LIBS 신호강도 상관관계가 다양하게 보완된다면 콘크리트 내 염화물량 평가에서 LIBS가 매우 유용하게 활용될 수 있다고 판단된다.

## 요 약

본 연구에서는 Lab. 스케일 LIBS 장치를 제작하여 모르타르 내 염화물 분석에서의 LIBS 적용성과 재현성 검토를 수행하였다. 염화물 함량을 조절한 모르타르를 대상으로 기존의 분석방법(XRF, 전위차 적정법)과 LIBS 분석을 동시에 진행하였다. LIBS 분석 결과, 염소이온은 837.59nm 파장에서 검출되었고, 다양한 농도 구간에서의 정밀도를 향상시키기 위하여 전기장 강화를 통한 약 50배의 LIBS 신호증폭을 구현하였다. 수용액 기반의 재현성을 검증을 통하여 LIBS 신호 강도와 Cl농도 사이의 높은 상관관계를 확인할 수 있었으며, 콘크리트 염해 내구성 진단에 LIBS 적용 가능성을 확인하였다.

**키워드** : 레이저 유도 플라즈마 분광법, 수용액, 모르타르, 염화물

## Funding

This research was supported by a grant (20CTAP-C157213-02) from Technology Advancement Research Program (TARP) funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean Government.

## Acknowledgement

Special thanks to Wan-ki Min, CTO of 'SPECLIPSE', for helping to curate data using LIBS.

## ORCID

Hwa-Sung Ryu, <http://orcid.org/0000-0003-1385-8516>

Won-Jun Park, <http://orcid.org/0000-0001-9141-0360>

## References

1. Woo SK, Chu IY, Youn BD. An experimental study on the application of LIBS for the diagnosis of concrete deterioration. *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*. 2017 Nov;21(6):140-6. <https://doi.org/10.11112/jksmi.2017.21.6.140>
2. Millar S, Gottlieb C, Günther T, Sankat N, Wilsch G, Kruschwitz S. Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) – A review and validation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2018 Sep;147:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.015>
3. Mateo J, Quintero MC, Fernández JM, García MC, Rodero A. Application of LIBS technology for determination of Cl concentrations in mortar samples. *Construction and Building Materials*. 2019 Apr;204:716-26. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.152>
4. Sanghavi HK, Ayyalashomayajula KK, Yueh FY, Singh JP, McIntyre DL, Jain JC, Nakano J. Analysis of slags using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016 Jan;115:40-5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.10.009>
5. Caneve L, Colao F, Fabbri F, Fantoni R, Spizzichino V, Striber J. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of asbestos. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005 Aug;60(7-8):1115-20. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.014>
6. Yao S, Zhang L, Zhu Y, Wu J, Lu Z, Lu J. Evaluation of heavy metal element detection in municipal solid waste incineration fly ash based on LIBS sensor. *Waste Management*. 2020 Feb;102:492-8. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.010>
7. Stankova A, Gilon N, Dutruel L, Kanicky V. A simple LIBS method for fast quantitative analysis of fly ashes. *Fuel*. 2020 Nov;89(11):3468-74. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.018>
8. Kang WG. Elemental Analysis Using Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIBS). *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011 Aug;29(4):460-4.