

Research Paper

## LIBS와 이온교환막을 활용한 모르타르 단면 침투 황산염과 염화물 분석

# A Comparative Study of Sulfate and Chloride Intrusion in Mortar Sections: An Approach Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Ion Exchange Membrane

박원준<sup>1\*</sup>

Park, Won-Jun<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Professor, Department of Architectural Engineering, Kangwon National University, Samchoek, Kangwon-do, 25913, Korea

\*Corresponding author

Park, Won-Jun  
Tel : 82-33-570-6529  
E-mail : wjpark@kangwon.ac.kr

Received : March 28, 2023

Revised : May 10, 2023

Accepted : June 7, 2023

### ABSTRACT

This research aimed to conduct an empirical assessment of the penetration of chloride and sulfate ions into mortar sections using an anion exchange membrane(AEM) and laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS). The study involved a simultaneous ion chromatography(IC) analysis and LIBS analysis performed on mortars immersed in varying concentrations of chloride and sulfate. The findings revealed that at the wavelengths specific to Chloride(837.59nm) and Sulfur(921.30nm), the LIBS intensity achieved using AEM surpassed that obtained with a paper substrate at equivalent penetration concentrations. A robust correlation was confirmed between LIBS intensity and chloride ion concentration. Furthermore, when juxtaposed with IC analysis concentration outcomes at identical depths, the AEM displayed a higher intensity. The research noted an enhancement in LIBS intensity and a diminution in errors within the low-concentration section when deploying AEM. However, for the Sulfur wavelength of 921.3nm, there remains a need to augment the sensitivity of the LIBS signal within the low-concentration section in future studies. The findings underscore the potential of employing AEM and LIBS for precise analysis of chloride and sulfate ion penetration into mortar sections. This strategy can aid in bolstering assessment precision and mitigating errors, particularly in regions with low concentrations. It is recommended to further research and develop methods to amplify the sensitivity of the LIBS signal for sulfur detection in low-concentration sections. In sum, the study accentuates the significance of employing advanced techniques like AEM and LIBS for efficacious and precise analysis in the domain of mortar section assessment.

**Keywords :** laser induced breakdown spectroscopy, sulfate, chloride, mortar, ion exchange membrane

## 1. 서론

콘크리트 표면으로부터 장기 침투 염화물과 침투 황산염 농도를 분석하기 위해서는 코어 샘플링-깊이별 단면 절단-시료 채취-분말 또는 전처리(수용액)-정량 분석-평가의 단계로 구성되지만, 코어링과 정량분석을 포함하여 공간 및 시간적 제약이 따르고, 반복측정의 재현성에 상당한 어려움이 수반된다[1]. 이러한 전처리의 과정을 축소하고, 동일 시료 내 반복 측정의 재현성을 구현하기 위한 기법으로써 레이저 유도 플라즈마 분광법(LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy)은 원소별 파장 특성값과 시료의 파장 분석 결과를 비교함으로써 시료에 함유된 원소의 정성 및 정량 분석이 별도의 시료 전처리 없이 실시간으로 확인할 수 있는 장점이 있다[1-3]. 건설재료 분야로 한정할 때, LIBS를 활용한 연구는 콘크리트, 슬래그, 플



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

라이에서, 건설폐기물 등에서 염화물, 중금속, 석면 함량의 정량분석에 관한 국외 연구가 지속적으로 보고되고 있으나, 원소별 파장 특성값과 시료의 파장 분석 결과를 비교하기 위해서는 다양한 농도 구간별 강도와 검토가 수반되어야 하는 때문에 국내 연구는 매우 제한적으로 수행되었다[4-10]. 콘크리트 침투 염화물 분석의 경우, LIBS에 의한 실험적 가정은 5단계로 설정하여 검토가 수반된다. 먼저, NaCl(aq)에 레이저를 직접 조사하는 1단계, NaCl 혼입 모르타르 및 해당 용출액에 각각 레이저 조사하여 강도를 확인하는 2단계, NaCl(aq) 침투 또는 침지 모르타르 단면 두께별 용출액에 레이저를 조사하여 LIBS 강도-Cl-농도 관계를 도출하는 3단계, LIBS강도-Cl-농도의 관계를 검증하는 4단계, 장기간 염해 환경에 노출된 콘크리트 코어 단면에 직접 레이저 조사하여 단면 Cl-농도를 Mapping하는 5단계로 구성된다.

한편, 선행연구에서는 Lab. 스케일 LIBS를 구성하고, 기본 레이저 모듈과 신호 강도의 전기장 강화를 통한 약 50배 증폭을 구현하였다. 상기 1단계에 해당하는 수용액의 경우, Cl- 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10%의 범위로 설정하여 검토하였고, 2단계에서는 NaCl 혼입량을 0.6, 1.2, 2.4, 4.8kg/m<sup>3</sup> 범위로 설정하여 콘크리트 비빔 후 굵은 골재를 제거한 모르타르 및 용출액을 대상으로 검토하였다. 3단계에는 염화물 침투농도를 0, 1, 2, 3, 4%로 설정하여 축진 염화물 침투(전기적 침투) 및 염수 침지 과정(30일)을 통한 콘크리트 비빔 후 굵은 골재를 제거한 모르타르 시험체 깊이별 LIBS 분석을 진행하였다. 이상의 1~3단계 검토를 통하여, Cl 피크(837.59nm)에서 LIBS 재현성 검증과 신호 강도와 Cl-농도 사이의 높은 상관관계를 확인할 수 있었다[1,2]. 하지만, 수용액(또는 용출액)과 수용액을 흡수시킨 paper substrate에 직접 레이저를 조사하는 간접적인 분석과정에서 강도의 오차발생 개연성이 확인되었고 효율적인 이온 농축의 필요성과 재검증이 제기되었다[3,11].

본 논문은 상기 실험적 가정의 1~3단계의 보완과 4단계의 적용을 위한 후속 연구로서, 콘크리트 비빔 후 굵은 골재를 제거한 모르타르를 NaCl(aq), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)에 침지 후 단면 내 깊이별 염화물과 황산염 농도를 IC(Ion Chromatography)를 통하여 확인하였다. 동시에 같은 침투 단면 깊이별 용출액에 음이온 교환수지(AEM, Anion Exchange Membrane)를 활용한 이온농축을 하고 Cl(837.59nm) 및 S(921.3nm) 영역의 강도를 반복 측정하였다. 이를 통해 모르타르 단면 침투 염화물과 황산염의 농도와 LIBS 신호 강도와의 상관관계를 확인하고자 한다.

## 2. 실험개요

### 2.1 LIBS 장치 구성

본 연구를 위한 Lab. 스케일 LIBS 구성은 Figure 1과 같고, 세부적인 레이저모듈, 스펙트로미터, 펄스발생기, 포토다이오드에 관한 사양은 Table 1에 정리한다. 한편, 측정 조건은 1064nm, 10ns, ~200mJ의 Nd-YAG Laser-플라즈마발생 위치에 100V/mm의 전기장을 인가하여 LIBS 신호 증폭시켰다[1-3].

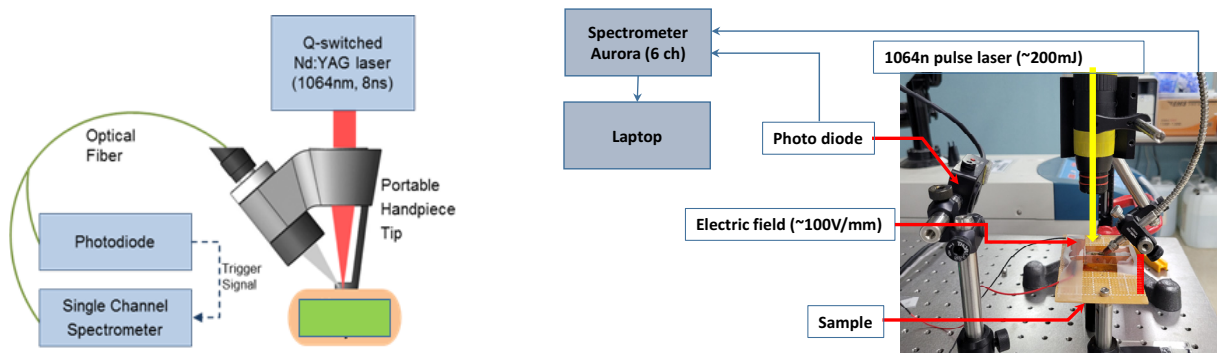


Figure 1. Laboratory scale LIBS

**Table 1.** LIBS specifications

Division	Specification
Q-switched Nd:YAG Laser	Wavelength-1064/532nm, Pulse energy- max 1200mJ(1064nm) / 400mJ(@ 532nm), Pulse width(~10ns)
Spectrometer	Spectral coverage: 190 to 1040nm, Gating control: 50ns to 1ms with 25ns step
Pulse generator	10ns Timing resolution < 5ns Channel to Channel Jitter
Photodiode	Rise time: 1ns, Wavelength range: 200 to 1100nm

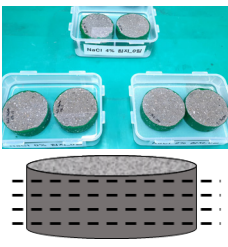
## 2.2 시험체 및 시료준비

본 연구에서는 염화물과 황산염 분석을 모르타르를 대상으로 하나, 시험체는 Table 2와 같은 콘크리트 배합에서 굵은 골재를 걸러서 제작한 모르타르다. Ø100×200mm의 크기로 제작한 모르타르 시험체는 양생 후 Ø100×50mm 크기로 절단하여 농도 2%, 4%의 NaCl(aq)와 농도 5%, 10%의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)에 30일간 침지 하였다. 침지 후에 종방향으로 절단하여 질산은 용액을 분무하여 염화물 침투깊이를 먼저 확인하고, 횡방향 단면 중앙부 시편 및 깊이별로 분쇄하여 분말을 증류수에 침지하여 염화물(황산염)을 용출시킨 용액 시료를 LIBS 분석과 IC(Ion Chromatography) 분석에 사용하였다. 구체적으로 각 깊이별 LIBS 분석용 용출액은 시료분말 10g을 40ml 증류수에 침지 후 거름종이에 걸러진 수용액이며, IC 분석용 용출은 시료분말 5g을 20ml 증류수에 침지 후 거름종이에 걸러진 수용액이다. Ø100×50mm 시험체의 절단과정에서 단면 손실을 고려하여, 침지 시험체는 10mm 두께의 4개로 구분된다. NaCl(aq)와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)의 농도와 침투 깊이별 시험체 구성은 Table 3과 같다.

**Table 2.** Mix proportions

Specimen size (mm)	W/C	Water (kg)	Cement (kg)	Fine aggregate (kg)	Coarse aggregate (kg)	AE (%)
Ø100x200	0.56	170	305	906	924	0.5

**Table 3.** Outcomes of concentration and LIBS analysis

Immersion in NaCl(aq) solution			Immersion and cutting condition	Immersion in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq) solution		
Specimen No.	Concentration (%)	Cutting depth (mm)		Specimen No.	Concentration (%)	Cutting depth (mm)
CL-2-1	2	10		SO-5-1	5	10
CL-2-2	2	20		SO-5-2	5	20
CL-2-3	2	30		SO-5-3	5	30
CL-2-4	2	40		SO-5-4	5	40
CL-4-1	4	10		SO-10-1	10	10
CL-4-2	4	20		SO-10-2	10	20
CL-4-3	4	30		SO-10-3	10	30
CL-4-4	4	40		SO-10-4	10	40

## 2.3 표준분석과 LIBS 측정

Figure 1에서 레이저 조사를 받는 샘플 준비는 Figure 2와 같이 용출액에 paper substrate와 FuMa-Tech의 AEM을 사용하였다. 용출액 150uL를 paper based substrate에 흡수 건조시킨 후 LIBS 신호를 측정하였고, 각 수준별 10번 스펙트럼을 측정하였고, 동일 용출액에 AEM을 침지 건조시킨 후 동일한 측정과정을 수행하였다. 다만, 염화물의 경우는 두 방법을 모두 적용하고 샘플을 준비하고, 황산염의 경우는 AEM 방법만 적용하였다. 한편, 표준분석은 음이온류 IC 분석으로 시료를 0.2 μm

막 여과지에 통과시켜 고체미립자를 제거한 후 음이온 교환 컬럼을 통과시켜 각 음이온을 분리한 후 전기전도도 검출기로 측정하였다. 황(Sulfur)이온의 LIBS 피크는 진공자외선(VUV) 영역에서 가장 높은 신호 강도를 가지고 있지만, Figure 1과 같은 측정 환경에서는 대부분 공기중에 흡수되기 때문에, 근적외선(NIR) 영역의 파장을 선택하였다. 이에 LIBS 측정은 NIR 영역 내 Cl(837.59nm) 및 S(921.3nm)의 파장에서의 강도 값으로 하였다.



Figure 2. Methodology for sample preparation

### 3. 결과 및 분석

#### 3.1 표준분석

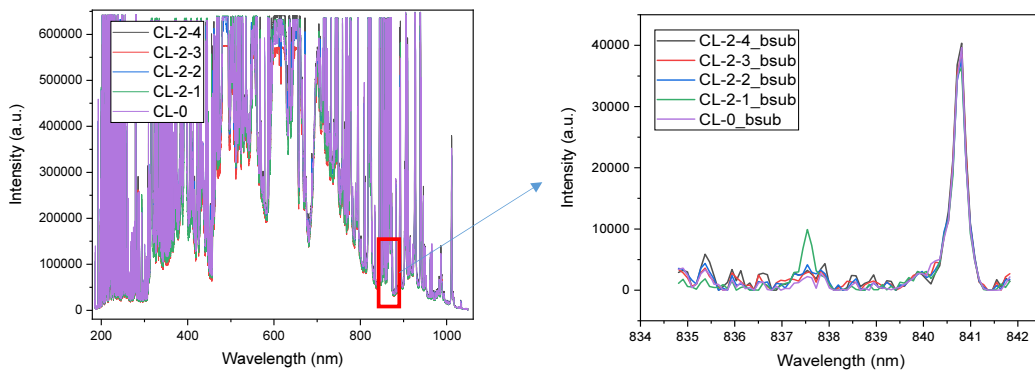
30일간 농도별 침지한 모르타르에 대해 단면 깊이별 IC 분석 결과를 Table 4에 요약한다. 각 절단면에 Cl<sup>-</sup>과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 침투량이 확인되었고, NaCl(aq)와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)의 농도와 관계없이 표면부(10mm)에서 측정값이 매우 높았다. 10mm 이후의 시료에서는 깊이별 차이가 크게 나타나지 않았지만, 동일 깊이에서 NaCl(aq)와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)의 농도에 따른 차이 또한 확인할 수 있었다. 구간 상세를 위해 두께 5mm의 단면 절단과 단면 침투 분석에서 LIBS 적용을 위해 6개월 이상의 장기 침지 시험체의 단면에 대한 재검토가 향후 필요할 것으로 보인다.

Table 4. Ion Chromatography results(unit: kg/m<sup>3</sup>)

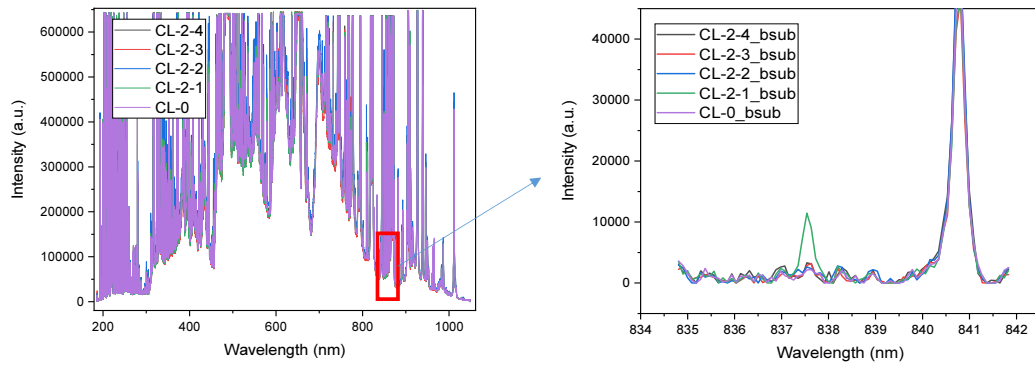
Specimen	Chloride contents	Specimen	Chloride contents	Specimen	Sulfate contents	Specimen	Sulfate contents
CL-2-1	3184.96	CL-4-1	4398.31	SO-5-1	1563.89	SO-10-1	2002.54
CL-2-2	491.36	CL-4-2	669.10	SO-5-2	639.42	SO-10-2	828.46
CL-2-3	427.12	CL-4-3	501.92	SO-5-3	762.76	SO-10-3	791.10
CL-2-4	471.76	CL-4-4	498.44	SO-5-4	886.44	SO-10-4	818.75

#### 3.2 LIBS - Cl(837.59nm)

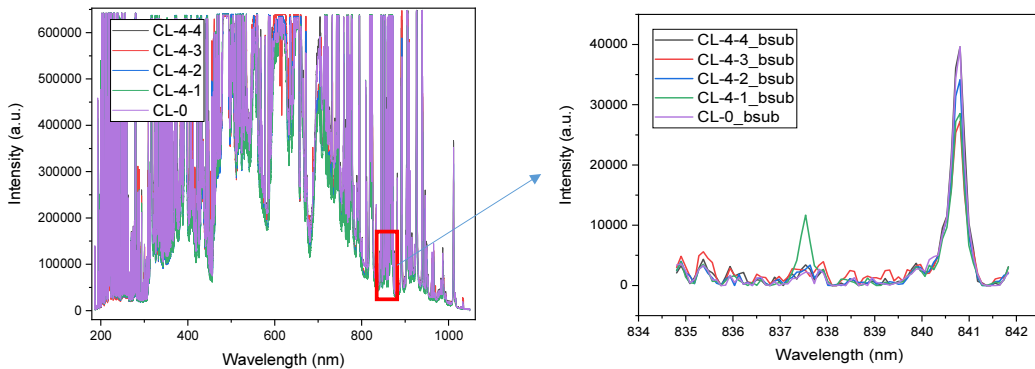
NaCl(aq) 농도 2%, 4%의 침지 조건에서 모르타르 단면 깊이별 LIBS 강도 측정 결과를 Figure 3에 나타낸다. 모르타르에 직접적으로 염화물(NaCl)을 혼입시킨 시험체의 용출액에 대한 LIBS 분석의 선행연구처럼 외부 침투 염화물에 대해서도 Cl<sup>-</sup>(837.59nm) peak에서 LIBS 신호 강도의 변화가 뚜렷하게 확인되었다. 특히, 침투 단면으로 볼 때, paper substrate 보다 AEM을 활용한 경우의 신호강도가 높게 나타났고, 깊이별로 구분하여도 정확도가 높다고 볼 수 있다. 일정량을 흡수 건조시킨 표면 기질보다 음이온을 흡착한 멤브레인 표면 기질에 레이저를 조사하는 방식이 이온농축, 오차감소, 측정 용이성 부분에서 상대적으로 효율적인 방법이라고 본다. 선행연구에서 제기되었던 저농도 구간은 본 연구에서 침투가 다소 덜 진행된 부분, 즉 콘크리트 표면부터 깊은 구간에 해당한다[2,3].



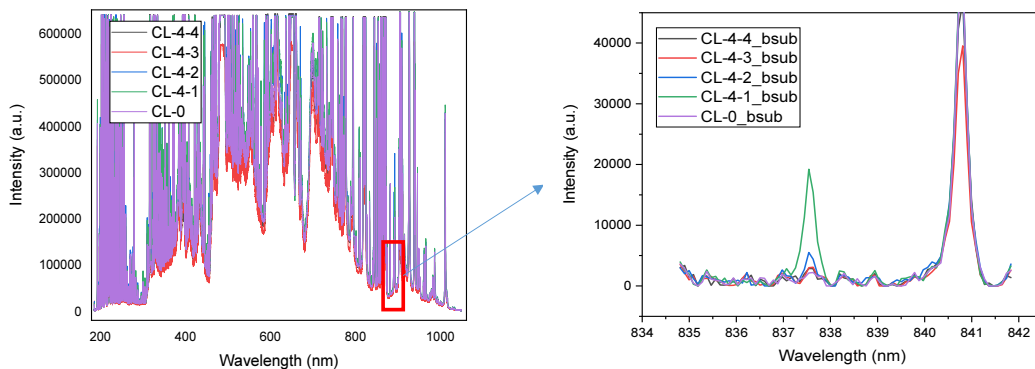
(a) LIBS signal changes(paper substrate\_2% NaCl(aq) solution)



(b) LIBS signal changes(AEM dipping\_2% NaCl(aq) solution)



(c) LIBS signal changes(paper substrate\_4% NaCl(aq) solution)



(d) LIBS signal changes(AEM dipping\_4% NaCl(aq) solution)

**Figure 3.** LIBS analysis of chloride penetration in mortar

### 3.3 LIBS – S(921.30nm)

한편, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) 농도 5%, 10%의 침투 조건에서 모르타르 단면 깊이별 LIBS 강도 측정 결과를 Figure 4에 나타낸다. 황 산염에 대해서는 깊이별 용출액에 AEM 방식만 적용하였고, S(921.30nm) peak에서 LIBS 신호 강도의 변화가 뚜렷하게 확인되었다. 하지만, 침투가 상대적으로 낮은 구간에서 측정 오차가 발생하였고, 황 이온의 LIBS 신호의 감도를 높이는 것이 필요할 것으로 판단된다.

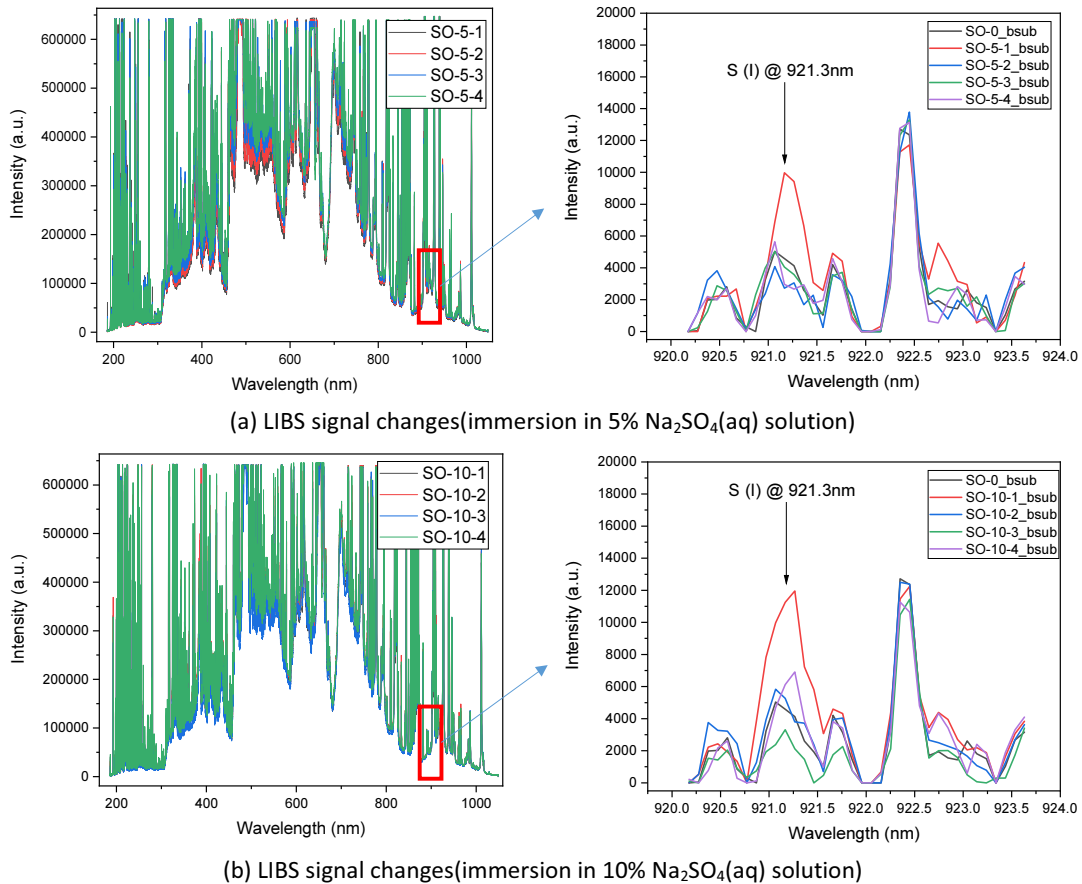


Figure 4. LIBS analysis of sulfate penetration in mortar(with AEM dipping)

### 3.4 LIBS 강도와 침투 농도 관계

2%, 4% NaCl(aq)에 의한 침투 깊이별 용출액을 대상으로 10회 측정된 평균 LIBS 강도값과 IC 분석 결과를 Figure 5와 같이 정리한다. 먼저 Figure 5(a)를 보면 LIBS 강도는 표면으로부터 멀어질수록 낮게 측정됨이 확인되었다. 30일 침투기간을 고려할 때, 표면부 10mm 두께에서 매우 높게 나타났지만 2% NaCl(aq) 보다 4% NaCl(aq)에서 큰 강도를 보였고, 동일 깊이에서 paper substrate보다 AEM 방식에서 높은 강도가 확인되었다. Figure 5(b)와 같이 IC 분석값과 강도값을 비교할 경우, 두 방식 모두 높은 상관계수를 보였고, 동일 농도에서도 AEM 방식의 LIBS 강도값이 높았다. 따라서, 저농도 구간 및 침투 깊이별로 세부적으로 농도를 분석하는 과정을 고려하거나 용출액이 아닌 경화체 표면에 직접 레이저를 조사하는 활용방안을 고려할 때, AEM 방식을 통한 농도-LIBS강도와 관계는 기초자료로서 활용성이 높다고 볼 수 있다.

한편, 5%, 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)에 의한 침투 깊이별 용출액을 대상으로 10회 측정된 평균 LIBS 강도값과 IC 분석 결과는 Figure 6과 같다. LIBS 강도는 표면부 10mm 두께에서 매우 높게 나타났지만, 깊이와 강도의 관계는 실험적 오차(분말 및 용출액 제조)로 인하여 확인하기 어려웠다. 하지만, Figure 6(b)와 같이 IC 분석값과 LIBS 강도값 사이의 관계도 일정부분 확인되었다. AEM 방식을 통한 농도-LIBS강도와의 관계는 기초자료로서 활용성이 높다고 볼 수 있다. 저농도 구간 또는 표면으로부터 먼 깊이의 측정을 향후 고려할 때, S의 LIBS 신호의 감도를 높이는 것이 필요할 것으로 판단된다.

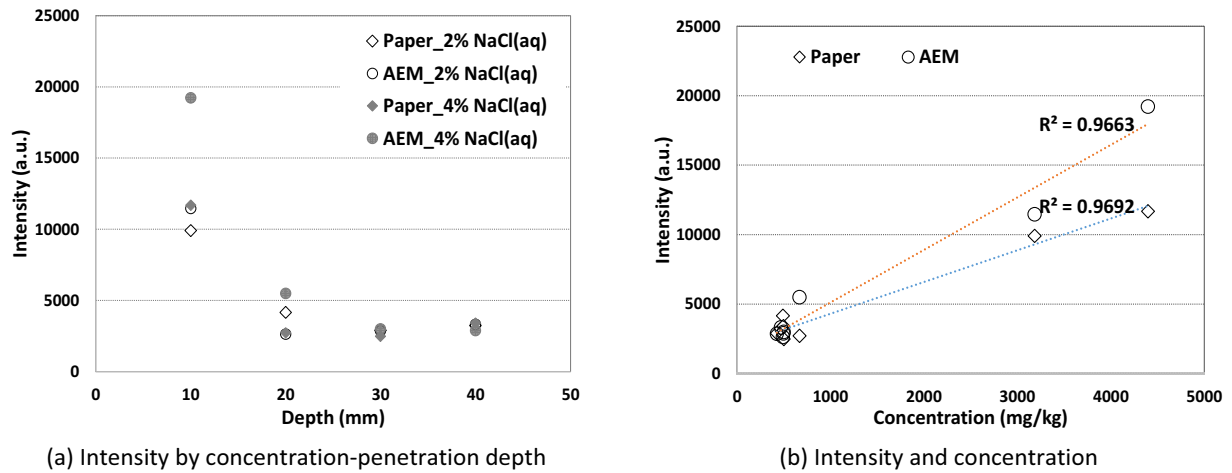


Figure 5. Relationship between LIBS intensity and chloride concentration

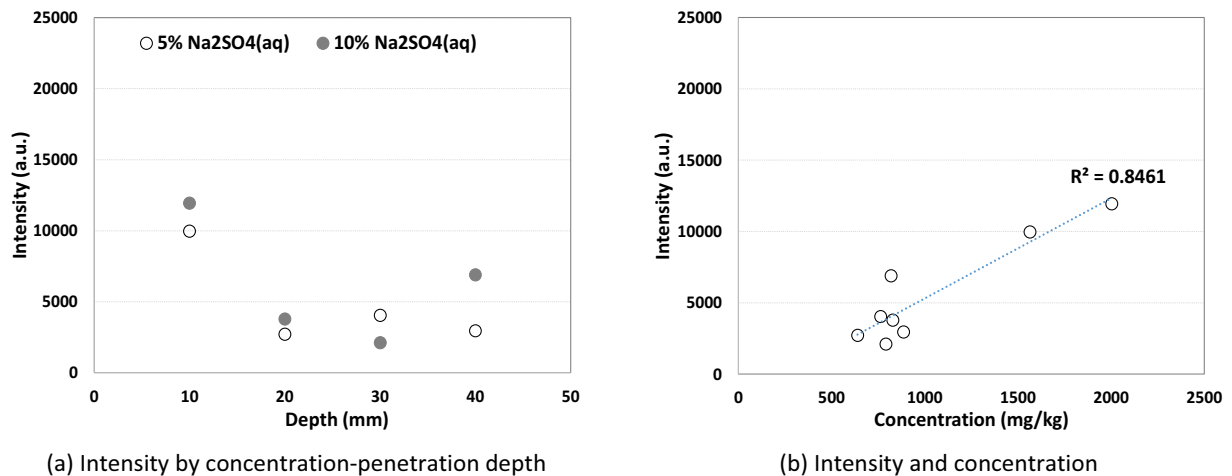


Figure 6. Correlation between LIBS intensity and sulfur concentration

#### 4. 결론

본 연구에서는 LIBS 신호강도와 침투 염화물 및 황산염의 관계를 실험적으로 도출하기 위하여 모르타르 시험체에 염화물과 황산염을 외부로부터 침투시키고 단면 깊이별 용출액을 대상으로 검토하였다. 용출액의 이온 농축을 향상시키기 위하여 음이온 교환막(AEM)을 활용하였고, 침투 농도-깊이 별 전위차 적정법과 IC분석을 통한 정량분석과 10회 측정된 LIBS 강도 평균값을 비교하였다. 이상의 실험적 검토과정을 통해 도출한 결과를 다음과 같이 정리하다.

- 1) 선행연구를 포함하면, 동일 농도 조건하에서 레이저 강도 오차는 시료 표면 < 용출액 표면 < 용출액을 흡착한 paper substrate < membrane substrate < 이온교환막 순으로 적게 나타났다.
- 2) 선행연구에서 검토한 용출액을 흡수-건조시킨 종이질 시편보다 AEM 방식은 동일 IC 농도값에서 보다 높은 LIBS 강도값을 보였다. AEM을 사용한 LIBS 분석은 저농도 구간에서 LIBS 강도 오차를 저감시킬 수 있다고 판단한다.
- 3) 동일 외부 침투 농도 조건하에서 동일 단면 깊이의 LIBS 강도값은 AEM을 활용한 경우에 보다 높게 측정되었다. 본 연구는 단면 깊이별 용출액을 대상으로 진행되었으나, AEM 활용 프로세스로 강도-농도 데이터가 충분히 축적된다면, 경화체 표면에 직접 레이저 조사를 통하여 단면 내 원소 농도 분석이 가능할 것으로 판단된다.
- 4) 하지만, 황산염 침투에 대한 LIBS 측정 결과, AEM을 사용하더라도 저농도 구간에서는 실험적 측정 오차가 확인되었고, 향후 LIBS 신호의 감도를 높이는 것과 6개월 이상의 장기 침지 조건에서의 5mm 간격의 모르타르 단면 침투 분석에서 LIBS 적용이 필요할 것으로 보인다.

## 요약

본 연구에서는 모르타르 내 침투 염화물과 황산염 분석을 단면 깊이별 용출액을 대상으로 음이온교환막(AEM)과 LIBS를 활용하여 수행하였다. 염화물(황산염) 농도별로 침지한 모르타르를 대상으로 IC 분석과 LIBS 분석을 동시에 진행하였다. 실험 결과로, Cl(837.59nm) 및 S(921.3nm)의 파장에서 AEM은 동일 침투 농도에서 paper substrate보다 높은 LIBS 강도가 측정되었고, LIBS 강도와 Cl 농도 사이의 높은 상관관계가 확인되었다. 동일 깊이 IC 분석 농도 결과와 비교할 때, AEM을 활용하여 높은 강도를 얻을 수 있었다. AEM을 통해 저농도 구간의 LIBS 강도 향상과 오차 저감을 확인하였으나, S(921.3nm)의 경우는 저농도 구간에 대한 LIBS 신호 감도의 향상이 향후 필요할 것으로 보인다.

키워드 : 레이저 유도 플라즈마 분광법, 황산염, 염화물, 모르타르, 이온교환막


## 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(SPECLIPSE) and Hwa-sung Ryu(Hanyang E&C), for helping to curate data using LIBS.

## ORCID

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

## References

1. Ryu HS, Park WJ. Analysis of chloride content in aqueous solution and mortar using laser induced breakdown spectroscopy. Journal of the Korea Institute of Building Construction. 2021 Jun;21(3):189-94. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2021.21.3.189>



2. Park WJ. Analysis of chloride penetration in mortar sections using laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*. 2021 Dec;21(6):583-91. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2021.21.6.583>
3. Park WJ. Analysis of heavy metal concentration in by-products for construction using laser induced breakdown spectroscopy and membrane. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*. 2023 Apr;23(2):113-21. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2023.23.2.113>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. Sanghapi HK, Ayyalasomayajula 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>
8. 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>
9. 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>
10. Stankova A, Gilon N, Dutruch 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>
11. Schmidt NE, Goode SR. Analysis of aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange membranes. *Applied spectroscopy*. 2002 Mar;56(3):370-4. <https://doi.org/10.1366/0003702021954746>