

Research Paper

LIBS를 활용한 모르타르 단면 염화물 침투 분석

Analysis of Chloride Penetration in Mortar Sections using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

박원준*

Park, Won-Jun*

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 : November 19, 2021

Revised : November 30, 2021

Accepted : December 2, 2021

ABSTRACT

In this study, the applicability and reproducibility of LIBS in the analysis of chloride penetration in the mortar section were investigated. Standard analysis (IC, potentiometric titration) and LIBS analysis were simultaneously performed on the accelerated and immersed mortar by chloride concentration. Through LIBS analysis after making an eluate at the same depth for each concentration, the signal intensity of chloride ions was confirmed according to the depth and concentration at the wavelength of 837.59 nm, and a correlation between the LIBS signal intensity and the chloride concentration was confirmed. Although it is an aqueous solution-based LIBS analysis, the applicability and reproducibility of LIBS were confirmed not only for the incorporation of chloride but also for the amount of permeated chloride.

Keywords : laser induced breakdown spectroscopy, mortar, chloride penetration, mortar section

1. 서론

생애주기 기반의 건축물 성능 모니터링에서 건설재료의 시험분석과 평가는 중요한 위치를 차지하고 있으며 고도화되고 있다. 특히, 콘크리트에 관한 정량적 분석은 주요 구성재료의 배합설계를 비롯하여 경화 전· 후에 물성에 대한 분석과 예측이 다각적으로 수행된다. 또한, 콘크리트의 내구성의 경우는 시공 전 내구성 설계에서 사용 중 콘크리트 구조물 장기 내구성 평가에 이르기까지 시간 의존적 경향이 크다[1,2]. 이에 따라 반응·예측·평가모델과 메커니즘이 오랜 시간 동안 다수의 연구자에 의해 제시되고 정립되어가고 있다. 특히, 콘크리트 내구성 평가에서 탄산화, 염해 등은 장기 내구성 진단 측면에서 매우 중요하며, 현장에서 채취한 콘크리트 코어 샘플이나 장기 축진 열화 시편에 대한 정량적 분석기법이 다각적으로 활용되고 있다[3]. 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) 등에 규정되어 있으며, 재료적 측면에서 골재 내 건조중량의 0.02% 이하, 굳지 않은 콘크리트 내 0.3kg/m^3 이하(유효 방청조치에 의한 승인요건은 제외) 등으로 염화물량 규제치가 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 제시하고 있으며, Cl 함량 e등급(1.2kg/m^3 이상)일 경우, 염해에 따른 증대한 내력손실로 간주하고 있다. 이에 콘크리트 내 염화물 측정에는 정확성, 신속성, 재현성, 신뢰성이 요구되고 있으나, 샘플링(또는 시료)-전처리(수용액)



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.

과정-시험분석-평가의 단계로 구성되며, 공간 및 시간적 제약에 따른 신속성의 한계와 반복측정의 재현성에 어려움이 수반된다[2].

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. 콘크리트 분야의 기존의 분석기법과 LIBS와의 상대적 비교를 Table 1와 같이 요약한다. 이러한 재현성과 활용성의 특징을 기반으로 LIBS는 계측장비 및 분석기법으로서 광범위한 분야에서 연구와 실용화 적용이 다각적으로 구현되고 있으며, 건설재료 분야에서는 초기단계로서 콘크리트, 슬래그, 플라이애시, 건설폐기물 등에서 염화물, 중금속, 석면 함량의 정량분석을 위한 LIBS 활용성 검토에 관한 국외 연구가 지속적으로 보고되고 있다[3-8]. 본 논문의 선행 연구로서 LIBS를 활용하여 모르타르를 대상으로 염화물 분석을 위한 기본 레이저 모듈의 구현 및 Cl 피크(837.59nm)가 정성적으로 확인되었다[2-4]. 또한, 정량분석과 LIBS 분석결과와의 교정(calibration), LIBS 측정의 재현성을 수용액과 모르타르를 대상으로 염화물 함량에 따라 검토하였다. 그 결과, Figure 1과 Figure 2와 같이 LIBS 신호 강도의 전기장 강화를 통한 약 50배 증폭을 구현하였고, LIBS 강도와 Cl 농도와의 상관관계를 각각 확인하였다. 하지만, 선행연구에서는 염화물 함유량을 변수로 수용액과 모르타르 시험체를 제작하였다. 수용액의 경우 Cl 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10%의 큰 범위로 설정하였으며, LIBS 재현성 검증에 국한되었다[1].

Table 1. Comparison with existing analysis methods[1,9]

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	50~100µm	~100µm	~5µm	< 1µm	~80µm
Measured velocity	fast	fast	slow	slow	slow
Convenience	simple	simple	technician	technician	technician

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

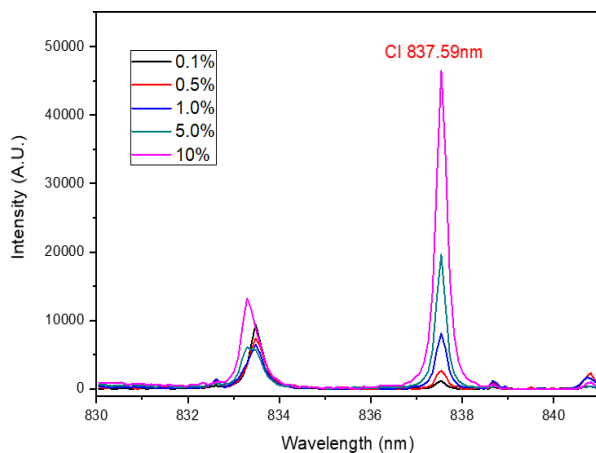


Figure 1. LIBS signal change by NaCl(aq) concentration[1]

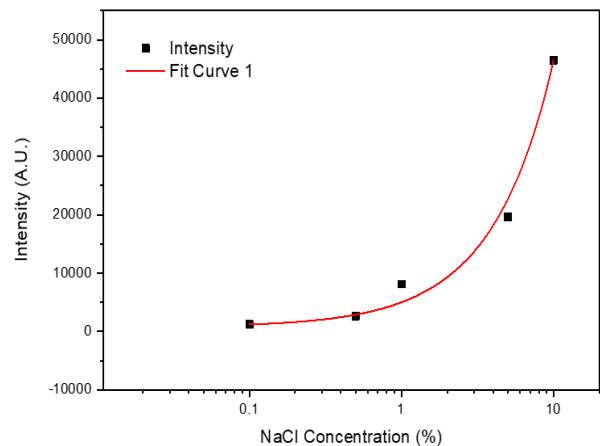


Figure 2. Fitting curve[1]

하지만, 시간 의존적인 콘크리트 구조물의 염해를 고려할 때, 침투농도와 콘크리트 깊이별 침투 염화물 농도에 대한 LIBS의 적용성과 재현성에 대한 실험적 접근은 부족하다. 이에 따라, 본 논문에서는 콘크리트 비빔 후 굵은 골재를 제거한 모르타르를 대상으로 축진 및 침지 방법을 적용하여 단면 내 깊이별 염화물 표준분석과 LIBS 분석을 비교 검토하고자 한다. 이를 통해 LIBS 신호강도와 침투 염화물량의 관계를 실험적으로 도출하고자 한다.

2. 실험개요

2.1 LIBS 장치 구성

본 연구를 위한 Lab. 스케일 LIBS의 구성은 Figure 3과 같다. 장치를 구성하는 레이저모듈, 스펙트로미터, 펄스발생기, 포토다이오드에 관한 사양은 Table 2와 같이 요약한다. 한편, 측정 조건은 1064nm, 10ns, ~200mJ의 Nd-YAG Laser-플라즈마 발생 위치에 100V/mm의 전기장을 인가하여 LIBS 신호 증폭시켰다.

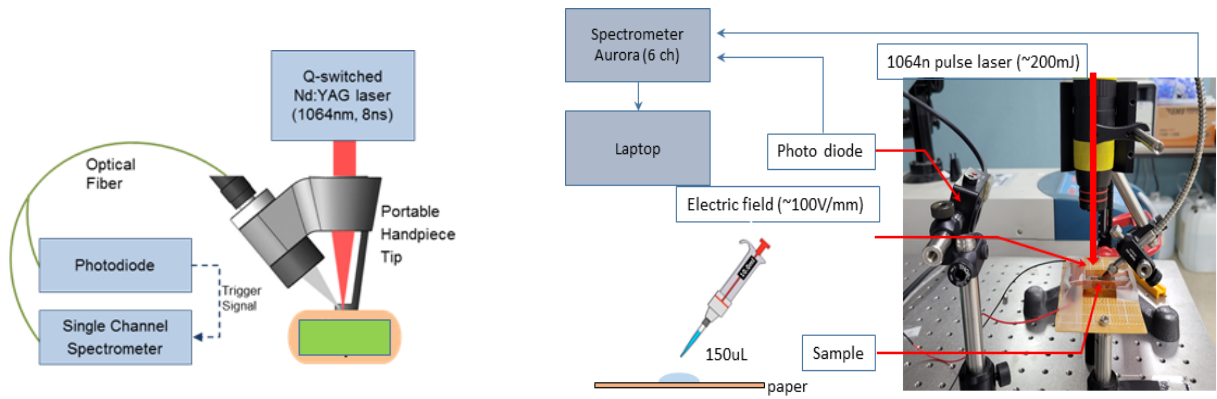


Figure 3. Lab. scale LIBS

Table 2. Specification of LIBS

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

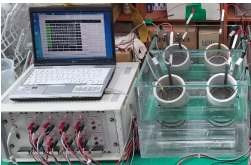
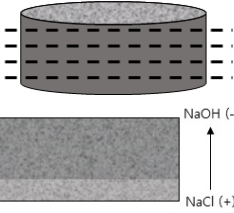
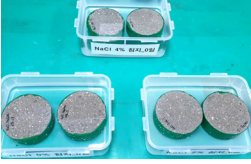
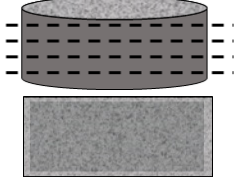
본 연구에서는 염화물 침투농도를 0, 1, 2, 3, 4%로 설정하였다. 본 실험의 시험체는 Table 3과 같이 배합강도 24MPa, 물시멘트비 0.55의 1m³ 콘크리트 배합에서 굵은 골재를 걸러서 제작한 모르타르 시험체이다. 한편, LIBS를 활용한 콘크리트 구조물의 단면 염화물 농도 측정을 궁극적으로 고려할 때, 1단계(NaCl(aq))→2단계(NaCl 혼입 모르타르 및 용출액)→3단계(NaCl(aq) 침투 또는 침지 모르타르 단면 두께별 용출액: LIBS강도-Cl⁻농도 관계 도출)→4단계(NaCl(aq) 침투 또는 침지 콘크리트 단면 두께별 용출액: LIBS강도-Cl⁻농도 검증)→5단계(염해 구조물 콘크리트 코어 단면 염화물 Mapping:LIBS강도-Cl⁻농도 적용) 단계로 계획하였다. 본 연구의 범위는 상기의 1~3단계의 범위에 해당한다.

양생 후 Ø100×50mm 으로 절단하여 Table 4와 같은 각각의 조건으로 촉진 염화물침투(전기적 침투) 및 염수침지 과정(30 일)을 거쳤다. 이후 시험체의 깊이별 시료를 채취하여 IC(Ion Chromatography), 전위차적정 분석, LIBS 분석을 위한 시료를 준비하였다. 선행 연구에서 경화체 표면에 직접 레이저를 조사하는 방식을 통하여 정성적 평가를 하였고, 수용액 기반 LIBS 신호증강 재현성과 정량적 평가를 하였기 때문에, 본 논문에서는 LIBS 분석용 용출액을 동일 조건으로 마련하였다. 구체적으로 염화물을 전기적(또는 침지)으로 침투시킨 후, 종방향으로 절단하여 질산은 용액을 분무하여 염화물 침투깊이를 확인하고, 단면 시편 및 깊이별로 분쇄하여 분말을 증류수에 침지하여 염화물을 용출시킨 용액 시료를 사용하였고 동시에 IC 분석용에도 사용하였다. 한편, 전위차적정에는 종방향으로 절단하여 질산은 용액을 분무하여 염화물 침투깊이를 확인하고, 깊이별로 분쇄한 분말 시편을 준비하였다. Ø100×50mm 시험체의 절단과정에서 단면 손실을 고려하여 촉진 염화물침투 시험체는 10mm미만의 두께, 염수침지 시험체는 10mm 두께로 구분된다. 각 깊이별 LIBS 분석용 용출액 제조에 10g, IC 분석용 용출액 제조에 5g, 전위차적정에는 분말시료 10g을 사용하였다.

Table 3. Mix proportion

Specimen size (mm).	Water (kg)	Cement (kg)	Fine aggregate (kg)	Coarse aggregate (kg)	AE (%)
Ø100×200	170	305	906	924	0.5%

Table 4. Results of concentration and LIBS analysis

Specimen No.	Chloride penetration method	NaCl(aq) concentration (%)	Thickness (mm)	Remarks
R-1-1	 <p>Rapid chloride penetration</p>	1	<p>less than 10</p>  <p>NaOH (-) NaCl (+)</p>	<p>powder sample preparation for each depth more than 20g</p>
R-1-2		1		
R-1-3		1		
R-1-4		1		
R-1-5		1		
R-3-1		3		
R-3-2		3		
R-3-3		3		
R-3-4		3		
R-3-5		3		
CL-0	 <p>NaCl(aq) immersion condition</p>	0	<p>10</p> 	<p>powder sample preparation for each depth more than 20g</p>
CL-2-1		2		
CL-2-2		2		
CL-2-3		2		
CL-2-4		2		
CL-4-1		4		
CL-4-2		4		
CL-4-3		4		
CL-4-4		4		

2.3 표준분석과 LIBS 측정

Figure 3에 제시한 것처럼 용출액 150uL를 paper based substrate에 건조시킨 후 LIBS 신호 측정하였고, 각 수준별 10번 스펙트럼을 측정하여 평균값을 사용하였다. 한편, 음이온류 IC 분석으로 시료를 0.2µm 막 여과지에 통과시켜 고체미립자를 제거한 후 음이온 교환 컬럼을 통과시켜 각 음이온을 분리한 후 전기전도도 검출기로 측정하였다. 전위차적정은 모르타르 시험체를 파쇄한 분말시료를 10g을 채취한 후 KS F 2713에 준하여 증류수 50ml를 부어 잘 섞은 다음 전처리 하였으며, 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.

3. 결과 및 분석

3.1 표준분석

농도별 염화물 침투(축진 및 침지) 모르타르에 대한 단면 깊이별 IC분석, 전위차적정 측정, LIBS 분석결과를 Table 5에 요약한다. Cl⁻를 대상으로 IC 분석을 실시한 결과, 각 조건의 모르타르 시료를 증류수에 침지한 후 추출된 침지수에 용출된 Cl⁻량을 확인할 수 있었으며, 표면부에서부터 깊이별로 Cl⁻의 침투량의 변화를 확인할 수 있었다. 축진 염화물 침투의 경우 표면부와 10mm까지의 시료에서 Cl⁻가 다량 확인되었으나, 10mm 이후의 시료에서는 깊이별 차이가 크게 나타나지 않았다. 염화

Table 5. Results of concentration and LIBS analysis

Specimen No.	Ion chromatography		Potentiometric titration		LIBS intensity (a.u.)
	Chloride contents (%)	Chloride contents (kg/m ³)	Measured concentration (mg/kg)	Final concentration (mg/kg)	
R-1-1	0.369	8.350	33.84	3384.07	9859.54
R-1-2	0.236	5.341	22.45	2245.46	5687.70
R-1-3	0.035	0.792	0.76	76.32	2635.09
R-1-4	0.020	0.453	0.72	72.37	1942.83
R-1-5	0.022	0.498	0.98	98.03	1728.45
R-3-1	0.720	16.294	59.61	5961.30	43171.77
R-3-2	0.343	7.762	22.39	2239.48	48289.98
R-3-3	0.030	0.679	1.09	108.70	4487.59
R-3-4	0.030	0.679	1.03	102.72	3443.59
R-3-5	0.030	0.679	0.92	91.67	2266.81
CL-0	0.020	0.453	0.91	91.14	2209.93
CL-2-1	0.439	9.935	31.85	3184.96	9907.59
CL-2-2	0.073	1.652	4.91	491.36	4156.59
CL-2-3	0.086	1.946	4.27	427.12	2894.29
CL-2-4	0.085	1.924	4.72	471.76	3231.73
CL-4-1	0.534	12.084	43.98	4398.31	11678.05
CL-4-2	0.096	2.172	6.69	669.10	2717.16
CL-4-3	0.073	1.652	5.02	501.92	2479.08
CL-4-4	0.075	1.697	4.98	498.44	3401.93

물 침지 침투의 경우 표면부 시료에서 다량의 Cl⁻가 확인되었으나, 축진 침투와 마찬가지로 10mm 이후의 시료에서는 깊이 별 차이가 크게 나타나지 않았다.

전위차적정시험을 실시하여 Cl⁻량을 분석한 결과, 염화물 축진 침투의 경우 수용액 농도에 따라 전체적인 Cl⁻가 다르게 나타났으며, 염화물 침투면에 위치한 R-1-1, R-3-1 시료의 Cl⁻는 0.369, 0.720%로 매우 높게 나타났다. 또한, 표면에서 10mm 이상의 깊이에서는 깊이에 따른 Cl⁻의 변화는 관찰되지 않았다. 침지를 통한 염화물 침투의 경우 축진 침투의 경우보다 수용액 농도에 따른 염화물의 큰 차이는 확인되지 않았으나, 표면부와 5mm 깊이까지는 어느정도의 차이가 나타났으며, 면에서 10mm 이상의 깊이에서는 깊이에 따른 Cl⁻의 변화는 관찰되지 않았다.

3.2 LIBS 분석

침투 NaCl(aq) 농도 0, 1.0, 3.0%의 축진 침투조건에서의 모르타르 단면 깊이별 LIBS 강도측정과 농도-LIBS강도와와의 관계를 각각 Figure 4와 Figure 5에 나타낸다. 침투 NaCl(aq) 농도 0, 2.0, 4.0%의 축진 침투조건에서의 모르타르 단면 깊이별 LIBS 강도측정과 농도-LIBS강도와와의 관계는 Figure 6과 Figure 7에 각각 나타낸다. 결과적으로 모르타르에 직접적으로 염화물(NaCl)을 혼합시킨 시험체의 용출액에 대한 LIBS 분석의 선행연구처럼 외부 침투 염화물에 대해서도 Cl⁻(837.59nm) peak에서 LIBS 신호 강도의 변화가 정성적으로 뚜렷하게 확인되었으며, 침투 염화물 농도와 다소 높은 상관관계가 확인하였다. 특히, 낮은 1.0% 농도환경에서도 모르타르 단면 깊이별 Cl⁻ 표준분석량과 LIBS 강도의 상관관계가 확인되었다. 기존의 전위차적정 전처리(고형-분말-이온용출)를 고려할 때, 수용액 기반의 LIBS 재현성에서 모르타르, 콘크리트로 이어지는 scale-up의 가능성이 매우 높음을 보여주고, 직접적인 레이저 조사는 아니지만 간접적인 수용액 기반 LIBS-콘크리트 염해 분석이 가능하다고 판단된다[1]. 침투 수용액 농도 전 구간과 LIBS 강도와와의 상관관계를 Figure 8과 같이 제시한다.

하지만, 단면 염화물 침투 맵핑(mapping)을 고려할 때, 본 실험의 결과에는 한계가 있으며, 침투조건, 절단-분말시료 채취, 시험오차에 대한 분석과 대안마련이 요구된다. R-3-1과 R-3-2를 제외한 모든 조건에서 깊이별 농도저감-LIBS 강도의 관계가 확인되었으나, 침투표면~10mm(R-3-1)보다 10~20mm 구간(R-3-2)의 LIBS강도가 더 높게 나왔다. 수용액 기반 10회의 스펙트럼 평균값이지만 오차 발생의 개연성이 있으며, 용출액 제조도 중요하지만 용출액 속의 Cl⁻를 보다 효율적으로 농축하는 방안이 추후 마련되어야 한다고 판단된다.

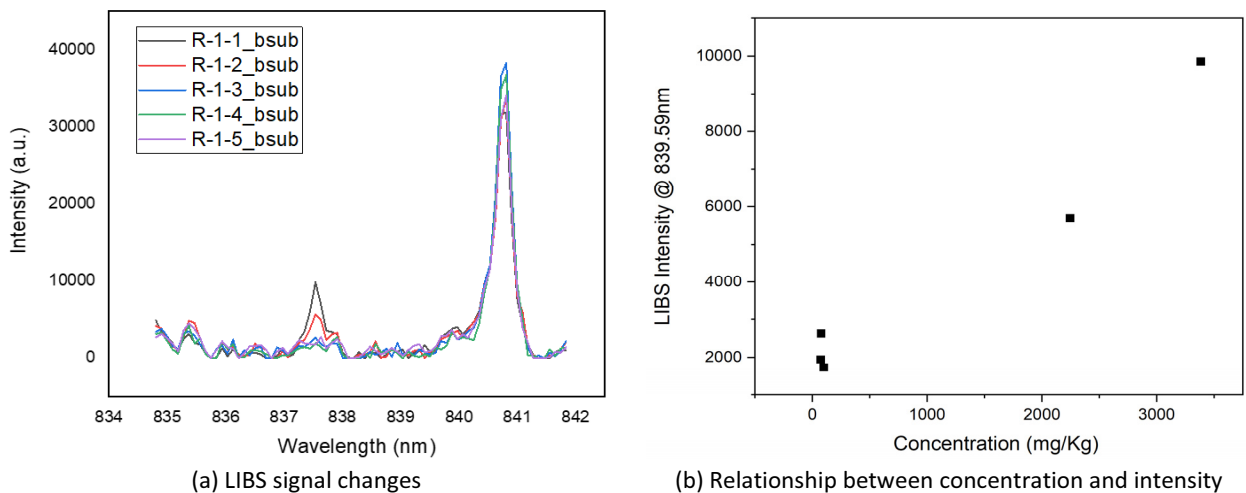
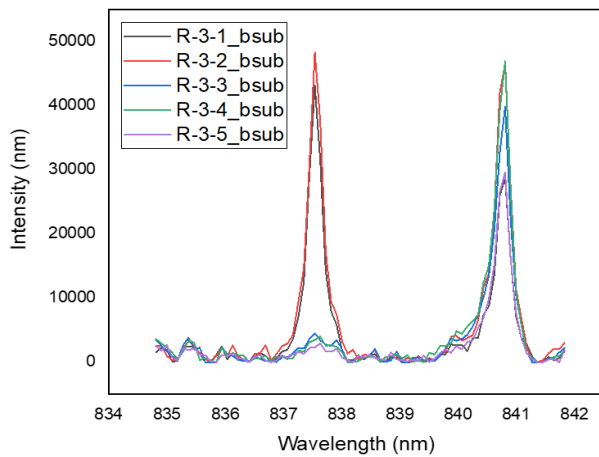
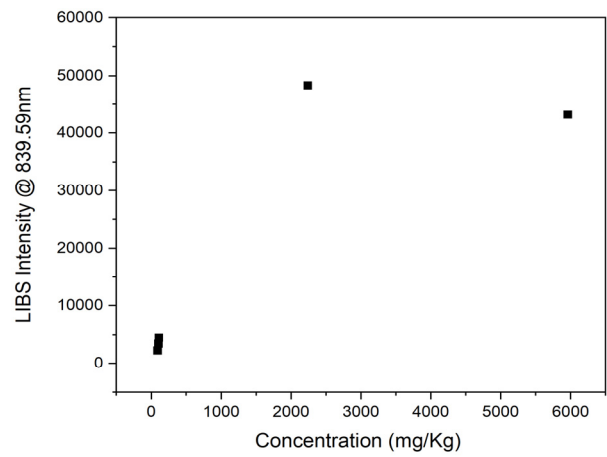


Figure 4. LIBS analysis of chloride penetration in mortar sections(NaCl(aq)-1%-rapid chloride penetration)

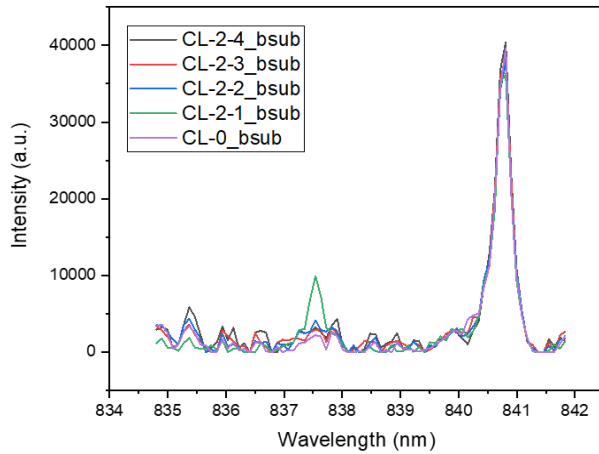


(a) LIBS signal changes

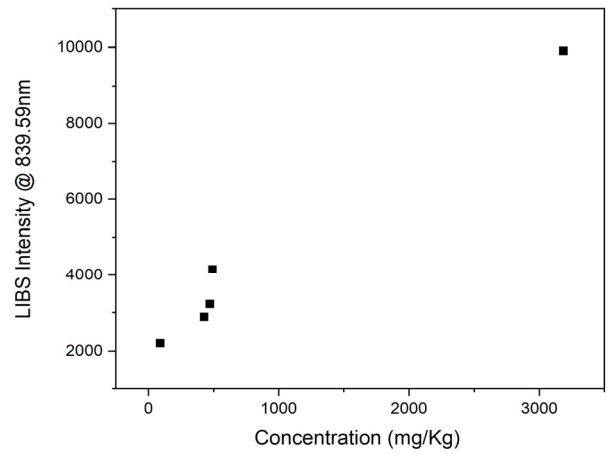


(b) Relationship between concentration and intensity

Figure 5. LIBS analysis of chloride penetration in mortar sections(NaCl(aq)-3%-rapid chloride penetration)

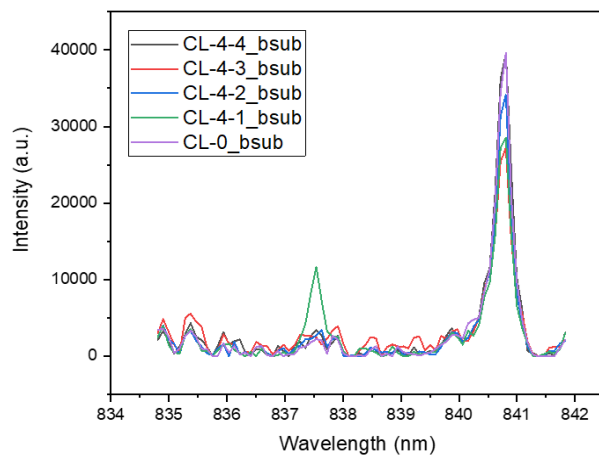


(a) LIBS signal changes

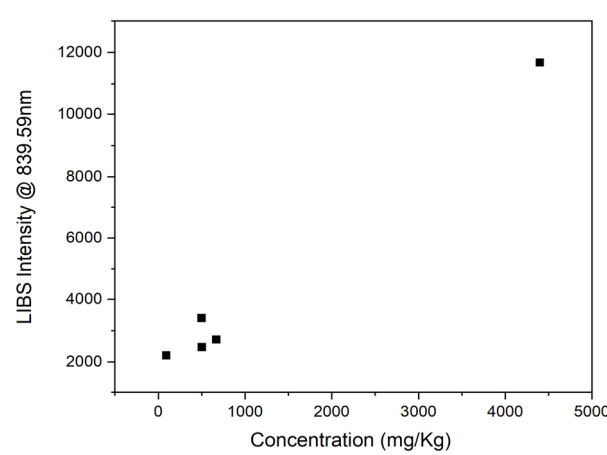


(b) Relationship between concentration and intensity

Figure 6. LIBS analysis of chloride penetration in mortar sections(NaCl(aq)-2%-immersion condition)



(a) LIBS signal changes



(b) Relationship between concentration and intensity

Figure 7. LIBS analysis of chloride penetration in mortar sections(NaCl(aq)-4%-immersion condition)

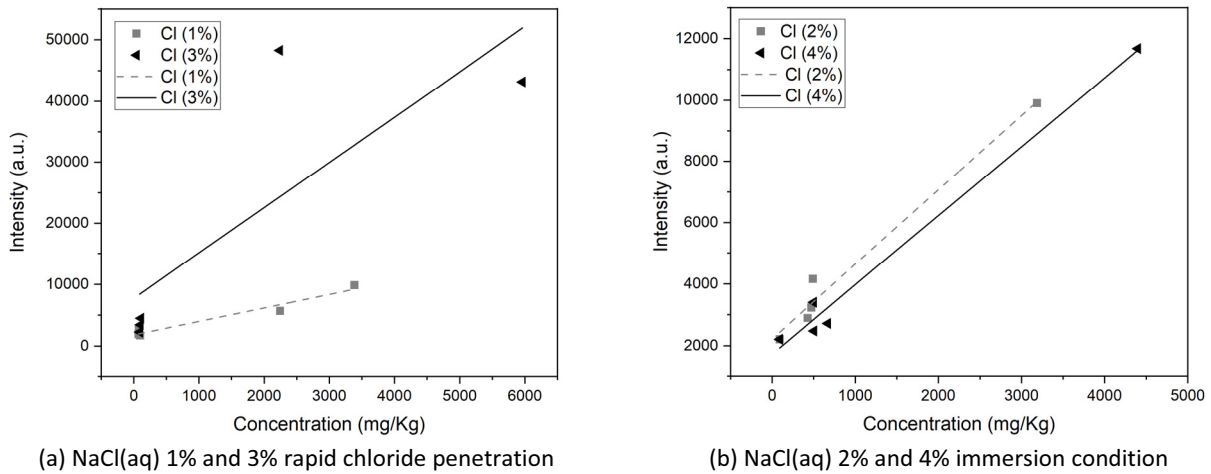


Figure 8. Fitting of LIBS intensity

4. 결론

본 연구에서는 LIBS 신호강도와 침투 염화물량의 관계를 실험적으로 도출하는 것을 목적으로 한다. 콘크리트 비빔 후 굽은 골재를 제거하여 제작한 모르타르 시험체에 염화물을 외부로부터 침투시키고 단면 깊이별 용출수용액을 대상으로 검토하였다. 침투 농도-깊이 별 전위차 적정법과 IC분석을 통한 정량분석을 확인하였다. 대조군으로서의 LIBS는 용출액을 흡수-건조시킨 종이재질 시편에 조사하였다. 표준분석의 정량분석 결과와 대조하였을 때, 깊이별 침투 염화물량과 도출된 LIBS 강도의 높은 상관관계가 나타났으며, 혼입(내재) 염화물 뿐만 아니라 침투 염화물량 분석에도 LIBS 적용 가능성과 재현성을 확인하였다. 콘크리트 염해 평가를 위해서 신속성과 정확도 측면에서 용출액 기반의 LIBS 분석프로세스의 한계도 확인되었다. 다만, 염해를 입은 콘크리트 단면에 대한 직접적인 레이저조사의 이전 단계로서, 용출액기반의 LIBS강도-농도 관계의 도출은 매우 유의미하다고 볼 수 있다. LIBS의 간접적인 활용과 개선 측면에서 음이온 농축에 관한 기법이 필요하며, 이를 통한 정확도의 향상과 저농도 구간에 대한 실험적 DB 구축을 통해서 Cl-농도-LIBS 신호강도 상관관계가 넓은 농도 범위에서 구현되어야 할 것으로 판단된다. LIBS의 직접적인 활용 측면에서는 궁극적으로 일련의 과정과 검증을 통하여 구축된 정량적인 Cl-농도-LIBS 신호강도 상관관계를 콘크리트 단계까지 검증하고, 실제 콘크리트의 염해 진단에서 측정된 LIBS강도 값을 통하여 침투염화물 농도를 도출할 것으로 보인다. 향후 연구에서는 분석프로세스의 개선과 콘크리트 및 구조물 범위로의 LIBS 확대적용을 실시할 예정이다.

요약

본 연구에서는 모르타르 내 침투염화물 분석에서의 LIBS 적용성과 재현성 검토를 수행하였다. 염화물 농도별 촉진 및 침지된 모르타르를 대상으로 표준분석(IC, 전위차 적정법)과 LIBS 분석을 동시에 진행하였다. 표준분석 결과, 염화물 농도와 함량이 침투깊이 별로 뚜렷하게 나타났다. 침투농도별 동일깊이의 분말시료를 대상으로 용출액을 만들고 LIBS 분석을 한 결과, Cl는 837.59nm 파장에서 깊이, 농도에 따라 신호강도가 확인되었고, LIBS 신호 강도와 Cl-농도 사이의 높은 상관관계를 확인할 수 있었다. 수용액 기반의 LIBS 분석이지만 혼입(내재) 염화물 뿐만 아니라 침투 염화물량 분석에도 LIBS 적용 가능성과 재현성을 확인하였다.

키워드 : 레이저 유도 플라즈마 분광법, 모르타르, 염화물 침투, 모르타르 단면


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. 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>
3. 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>
4. 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>
5. Sanghavi 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>
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. Kang WG. Elemental analysis using laser-induced plasma spectroscopy (LIBS). *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011 Aug;29(4):460-4.