

Research Paper

# 레이저 유도 플라즈마 분광법(LIBS)과 멤브레인을 활용한 건설용 부산물 내 중금속 분석에 관한 연구

## Analysis of Heavy Metal Concentration in Construction By-Products using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Membrane Techniques

박원준\*

Park, Won-Jun\*

Professor, Department of Architecture, 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 : February 14, 2023

Revised : March 14, 2023

Accepted : March 27, 2023

### ABSTRACT

In this study, the applicability and reproducibility of laser induced breakdown spectroscopy(LIBS) for heavy metal analysis in clinker and 5 types of by-products(crushed stone sludge, blast furnace slag, steel slag, waste concrete sludge, bottom ash) were experimentally reviewed. As a result of ICP-MS, XRF, and LIBS analysis of the six samples, the difference between ICP and XRF was confirmed in the quantitative analysis, but the LIBS analysis showed a difference by element from the standard analysis, and only qualitative analysis of the sample was possible. LIBS analysis wavelength was set for three types of heavy metals(Cd - 214.44nm, Pb - 405.78nm, Hg - 253.65nm). As a result of laser irradiation on the surface of the membrane impregnated with a solution of each concentration(1~1000ppm) and dried, the correlation between the spectral intensity and the concentration was confirmed.

**Keywords :** by-product, heavy metal, laser induced breakdown spectroscopy, membrane

## 1. 서론

시공에 활용되는 모든 건설재료에 요구되는 물성과 품질은 다양한 물리·화학·역학적 분석을 통하여 소요 기준에 대한 충족 여부를 확인한다. 이 가운데 화학적 분석은 원료나 재료의 화학적 조성이나 특정 원소 성분 함량 등에 대한 사용 전 분석부터 시멘트 수화반응이나 콘크리트 열화와 같은 사용 후 분석에 이르기까지 광범위하게 적용된다. 콘크리트의 경우, 경화 전·후 물질 분석과 더불어 배합설계를 도출하는 과정에서 구성 재료 각각의 물리화학적 분석은 중요한 위치를 차지한다. 또한, 자원의 절감과 재활용, 대량 배출 폐기물의 절감 측면에서 건설부산물을 비롯한 건설용 산업부산물의 활용성은 매우 중요하고, 이에 따라 부산물의 사용성, 안전성, 품질 안정성 등에 대한 검토가 필수적이다.

대표적인 건설재료와 건설용 부산물의 생산 및 발생량 현황을 해당 협회 홈페이지 공개자료, 관련 정부 부처 발간보고서와 통계자료, 학술논문 등에 조사하여 정리하면, 콘크리트의 사용량은 한국레미콘공업협회 출하실적 기준으로 최근 3년간 연평균 1.4억<sup>3</sup> 이상이다. 콘크리트 구성 재료별로 구분하여 보면, 국내 시멘트 생산량(시멘트협회 통계자료 기준)은 최근 5년간 연평균 5천만톤을 상회하고 클링커 생산량으로는 4.7천만톤 내외에 해당한다. 골재의 사용량은 최근 3년간 『국토교통부 골재수급계획』에서 콘크리트용 골재, 순환골재 및 슬래그 골재 등을 포함하여 연간 2.3억<sup>3</sup> 내외로 파악된다. 한편, 환경부와 통계청의 『전국폐기물 발생 및 처리현황』에서 최근 3년간 폐콘크리트 발생량은 연평균 5천만톤에 이른다. 앞서 순환골



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.

재 공급량을 고려할 때, 폐콘크리트 처리과정에서 상당량의 폐콘크리트 미분말이 배출되는 것으로 추정된다. 국내 석분슬러지는 원석 기준 3~5%, 부순 모래 생산량 기준 15~17% 가량 발생하며 연간 발생량은 약 1.3천만m<sup>3</sup>로 추정된다[1]. 또한 한국철강협회 보고에 따르면, 국내 고로슬래그 및 제강슬래그 발생량은 최근 2년간 연평균 각각 1.7천만톤, 1천만톤 내외로 파악된다. 끝으로 바텀애시는 석탄화력발전소의 연소 부산물 가운데 보일러 하부로 낙하되는 연소 부산물으로써 전체 석탄회 발생량 중 약 10~15% 정도로 연간 800만톤 이상을 차지하고 증가하는 추세이다. 기타 열병합 발전소의 연소 부산물으로써의 바텀애시를 포함하면 연간 1천만톤을 상회할 것으로 보인다[2].

대량 발생하는 부산물의 건설재료 사용성에 대한 검토는 오랫동안 다각적으로 수행되어왔으며, 그 결과로 부산물의 재활용률 향상과 현장 적용이 확대된 점은 주지의 사실이다. 하지만, 안전성 측면에서 부산물의 사용에는 제약이 따른다. 대표적인 제약사항으로 『폐기물관리법』에 따른 폐기물의 종류별 재활용 가능유형과 세부기준을 충족해야 한다. 건설재료로써 유용한 부산물의 경우 주로 R-4유형(고상의 자원을 회수하거나 제품의 원료를 제조하는 유형 또는 제품을 제조하는 유형으로 요약)에 해당하며, 구체적으로 건설용 골재, 철강슬래그, 석탄재, 제련 슬래그, 비산재, 소각재, 정수처리 오니, 폐패각, 폐주물사, 폐석고, 무기성 오니 등이 있다. R-7 유형(토양이나 공유수면 등에 성토·복토·도로기층·채움재 등으로 재활용하는 유형으로 요약)에는 석탄재, 철강슬래그, 무기성 오니, 폐석분, 골재폐수처리 오니 등이 있다. 이러한 폐기물 종류별 재활용 유형에는 사전 분석·확인이 필요하며, 『폐기물관리법 시행규칙(별표 4의 3)』에 있는 상기 5종의 부산물(고로슬래그, 제강슬래그, 석탄재, 석분, 폐콘크리트)에 대한 부분을 발췌 요약하면 Table 1과 같다. 재활용 유형으로 공통적으로 R-4-2유형과 R-7유형군이 확인됨과 동시에 사용 전 사전 분석이 요구됨에 따라 세부적인 재활용 용도에 따라 충족해야 하는 기준이 각각 제시되어 있다. 이 가운데, 유해물질 기준은 『토양환경보전법, 토양환경오염우려기준』, 『국립환경과학원 고시 제2019-25호』, 『환경부고시 제2017-253호, 순환자원의 이물질 및 중금속 등 유해물질 기준』, 『자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률 시행규칙』 등에 근거하고 있으며, 세부 유형별로 공통적으로 폐기물(부산물) 내 중금속 함량과 시험방법을 규제하고 있다. 중금속 함량분석은 다수의 분석대상과 함께 정확성, 신속성, 재현성, 신뢰성이 요구되고 있으나, 대량 발생량 대비 제한된 샘플링-전처리(중금속 용출)과정-시험분석-평가의 단계로 구성되며, 공간 및 시간적 제약에 따른 신속성의 한계와 반복측정의 재현성에 한계가 있다.

**Table 1.** Classification of industrial general wastes and corresponding recycling methods

Classification number	Type of waste	Type of recycling	Pre-analysis
51-04-01	Blast Furnace Slag	R-3-5, R-4-2, R-5-1, R-7-1, R-7-2, R-7-3, R-7-6	required
51-04-02	Steel slag	R-3-5, R-4-2, R-5-1, R-7-1, R-7-2, R-7-3, R-7-6, R-10	required
51-13-03	Coal ash	R-4-2, R-5-1, R-7-1, R-7-2, R-7-3, R-7-6, R-10	required
51-14-01	Crushed stone powder	R-4-2, R-7-1, R-7-2, R-7-3, R-7-4, R-7-6, R-10	required
51-22-01	Waste concrete	R-4-2, R-7-1, R-7-2, R-7-3, R-7-6, R-10	required

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[3,4]. 또한 동일 시료 내 동시측정 반복적으로 가능하며, 현장 채취 샘플의 분석결과를 신속하게 확인할 수 있는 장점이 있다. 이러한 재현성과 활용성의 특징을 기반으로 LIBS는 계측장비 및 분석기법으로서 광범위한 분야에서 연구와 실용화 적용이 다각적으로 구현되고 있으며, 건설재료 분야에서는 초기단계로서 콘크리트 염화물, 애시, 슬래그, 건설폐기물 등에서 중금속, 석면 함량의 정량분석을 위한 LIBS 활용성 검토에 관한 연구가 지속적으로 보고되고 있다[5-10]. 본 논문의 선행연구에서는 LIBS 장치구성과 레이저강도 증폭을 통하여 LIBS 측

정의 재현성을 수용액과 모르타르를 대상으로 염화물 함량에 따라 검토하였다[3,4]. 하지만, 부산물의 다양한 배출원, 배출량과 재활용 관점을 고려할 때, 선행연구와 동일한 방법으로 중금속 농도에 대한 LIBS의 적용성과 재현성 검토에는 한계가 있다. 실제 현장 샘플에 대한 분석을 고려할 때, 중금속 함량을 실험적으로 조절할 수 없기 때문에 농도별 LIBS강도 분석이 선행되어야 한다. 또한, 중금속 농도별 분석에 선행 연구에서 활용된 paper substrate의 적용은 레이저 강도의 오차발생의 개연성이 있어서 효율적인 이온흡착 기법이 필요함이 확인되었다[4]. LIBS-수용액-이온농축 기법으로 PVC, AI 등을 활용한 방법이 제안되었으며, 보다 효율적인 중금속 농축기법으로 이온교환막 활용 LIBS 연구가 수행되었다[11-12].

본 논문은 건설재료로서 활용성이 높은 산업부산물(폐기물)의 재활용 단계(R-4-2, R-7)에 명시된 석분 슬러지(Crushed stone sludge, 이하 CSS), 고로슬래그(Blast furnace slag, 이하 BFS), 제강슬래그(Steel slag, 이하 SS), 폐콘크리트 슬러지(Waste concrete sludge, 이하 WCS), 바텀애시(Bottom ash, 이하 BA)와 클링커(Clinker, 이하 CK)의 중금속 분석을 위한 LIBS 적용성 검토를 위한 실험적 접근을 요약한다. 구체적으로 카드뮴, 납, 수은 3가지 중금속 농도와 LIBS 신호의 상관관계 도출과 분석의 신속성과 재현성을 위해 LIBS와 멤브레인을 활용한 실험과정과 결과를 정리한다.

## 2. 실험개요

### 2.1 LIBS 장치 구성

선행연구에서 검토된 바와 같이 본 연구를 위한 Lab. 스케일 LIBS를 구성하는 레이저모듈, 스펙트로미터, 펄스발생기, 포토다이오드에 관한 구성 Figure 1과 같고, 세부사양은 Table 2와 같다[3,4]. 용출액 이온 농축에 적용된 paper substrate와 멤브레인을 Figure 2에 나타낸다. 선행연구의 용출액 150uL를 paper based substrate에 흡착 건조 후 LIBS 신호 측정하는 방식이며[4], 본 연구의 중금속 농도분석에는 폴리케톤(polyketone) 재질의 두께 130μm 멤브레인을 중금속 농도별 수용액에 일정시간 침지 건조시킨 후에 멤브레인 표면에 LIBS 측정하는 방식을 적용하였다. 또한, 측정 조건은 1064nm, 10ns, ~200mJ의 Nd-YAG Laser-플라즈마 발생 위치에 100V/mm의 전기장을 인가하여 LIBS 신호 증폭시켰다.

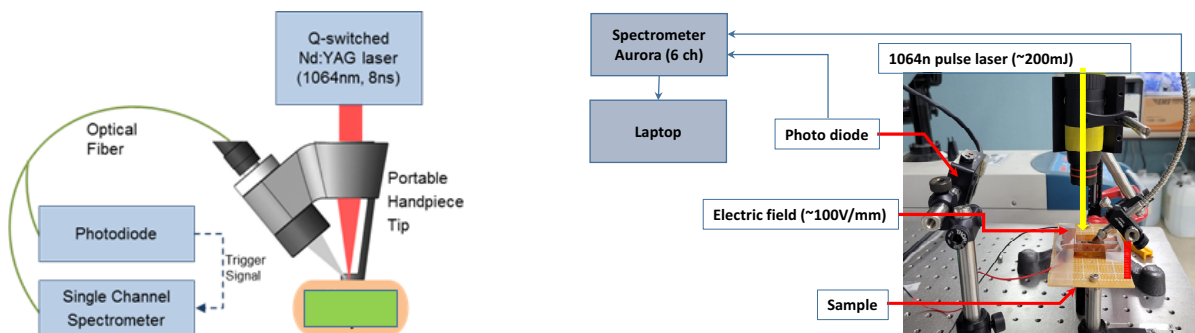


Figure 1. Specification of LIBS apparatus for heavy metal analysis

Table 2. Technical Specifications of the 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



Figure 2. Sample preparation method

## 2.2 표준분석과 LIBS 측정

본 연구에서는 석분 슬러지(CSS), 고로슬래그(BFS), 제강슬래그(SS), 폐콘크리트 슬러지(WCS), 바텀애시(BA) 등 5종의 부산물과 클링커(CK) 샘플을 대상으로 중금속에 대한 유도결합 플라즈마 질량분석법(Inductively Coupled Plasma Mass Spec-trometry; ICP-MS)과 XRF 분석을 수행하였다. 한편, LIBS 적용은 6가지 시료를 대상으로 분말형태로 압착한 pellet 샘플을 제작하고 각 샘플 표면에 직접 레이저를 10회 조사하여 평균 스펙트럼 값을 구하는 기본 조사를 실시하였다. 다음 단계로 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg) 과 같은 3종의 중금속에 대해서 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000ppm 농도별 용액을 제조하고 멤브레인 침지 건조 후 멤브레인 표면에 LIBS강도 측정을 진행하였다.

## 3. 결과 및 분석

### 3.1 표준분석-중금속 8종

6종의 시료에 대한 ICP-MS(원소 50종) 및 XRF(원소 22종) 분석결과를 『토양환경오염우려기준』 항목에서 Cd, Pb, Cu, As, Hg, Cr, Zn, Ni로 한정하여 각각 Table 3에 요약한다. 미세 중금속 함량에서 정량 검출 정밀도가 높은 ICP분석에서 Pb, Hg를 제외한 정량적 분석이 확인되었으나, XRF에서는 상대적으로 분석값이 낮거나 미검출 항목도 나타났다.

Table 3. Results of ICP-MS and XRF Analysis

Elements	CSS		BFS		SS		WCS		CK		BA	
	ICP (µg/ l)	XRF (wt%)	ICP (µg/ l)	XRF (wt%)	ICP (µg/ l)	XRF (wt%)	ICP (µg/ l)	XRF (wt%)	ICP (µg/ l)	XRF (wt%)	ICP (µg/ l)	XRF (wt%)
Cd	0.0095	-	0.031	-	0.02	-	0.024	-	0.047	-	0.0075	-
Pb, Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	5.3	-	1	-	9.7	0.0211	4.4	0.0159	7	0.0148	3.1	0.0307
As	15	-	39	-	23	-	27	-	47	-	10	-
Cr	53	0.0293	33	-	560	2.193	35	-	39	0.023	33	0.034
Zn	9.5	0.0264	3.4	-	6.9	0.0224	10	0.0586	35	0.142	2.9	0.0274
Ni	8.1	0.015	9.8	-	601	-	5.5	-	16	0.01	5	0.0307

### 3.2 LIBS-레이저 직접조사

분말 압착한 6종의 시료 pellet에 샘플 표면에 약 2mm 사이즈로 포커싱하여 10회 레이저 조사 후 스펙트럼 평균값으로 전 구간 LIBS 강도 분포를 Figure 3에 나타낸다. Figure 3에서 전체 파장범위는 201.2~839.33nm이며, 각 시료의 주요 구성 원소와 As를 제외한 일부 중금속을 정성적으로 확인할 수 있었다. Table 4는 6종의 시료와 ICP-MS, XRF, LIBS의 8종 중금속

검출 유무에 관한 상대적인 비교를 나타낸다.

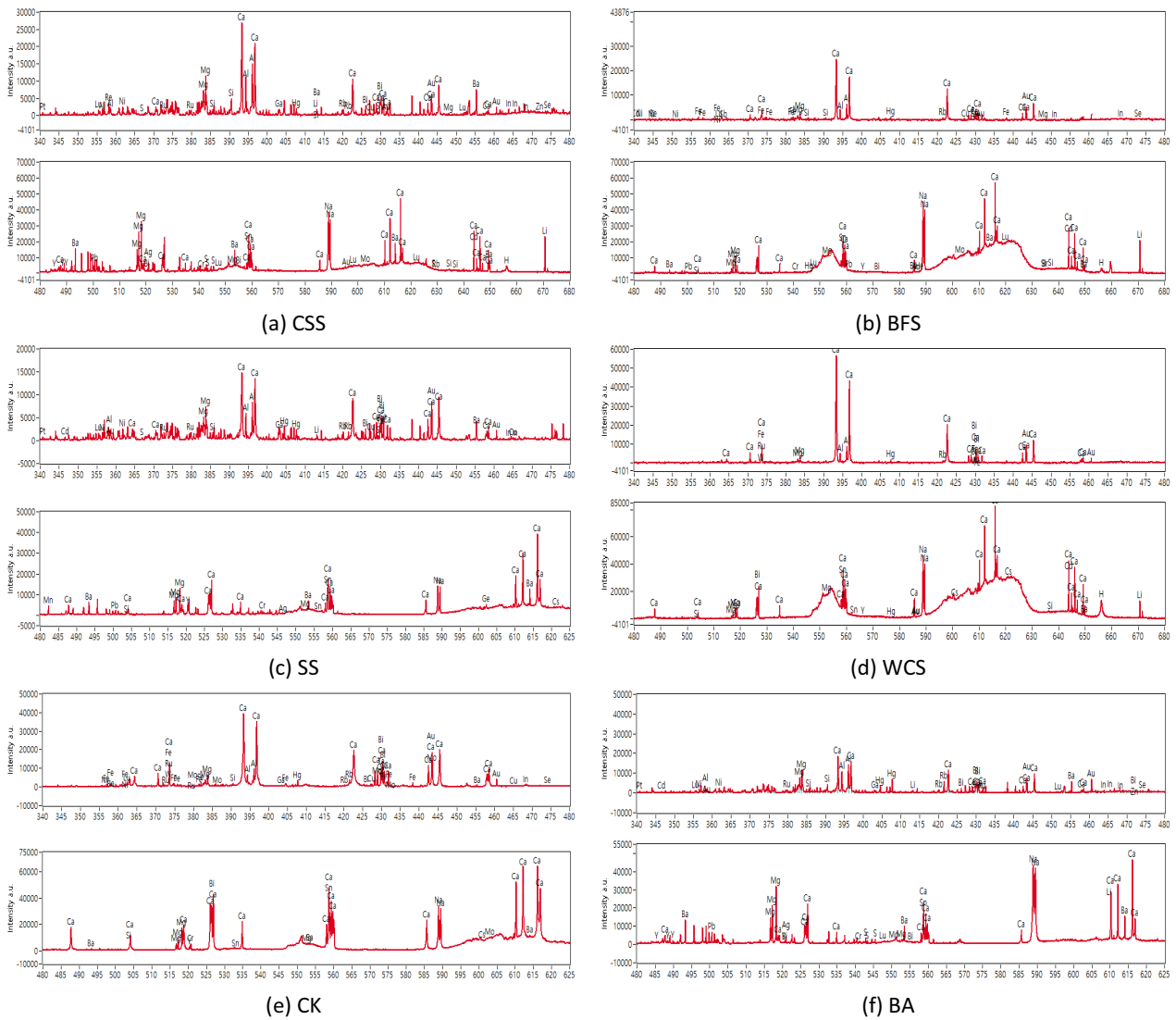


Figure 3. Intensity distribution of by-products using LIBS

Table 4. Results of XRF

Ele- ments	CSS			BFS			SS			WCS			CK			BA		
	ICP	XRF	LIBS	ICP	XRF	LIBS	ICP	XRF	LIBS	ICP	XRF	LIBS	ICP	XRF	LIBS	ICP	XRF	LIBS
Cd	○	-	○	○	-	-	○	-	○	○	-	-	○	-	-	○	-	○
Pb, Hg	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○
Cu	○	-	-	○	-	○	○	○	-	○	○	-	○	○	○	○	○	-
As	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-
Cr	○	○	○	○	-	○	○	○	○	○	-	-	○	-	○	○	○	○
Zn	○	○	○	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	○	○
Ni	○	○	○	○	-	○	○	-	○	○	-	-	○	○	○	○	○	○



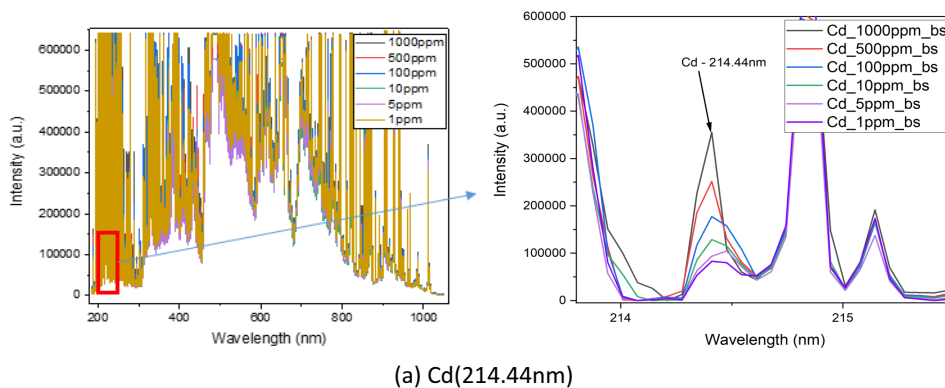
Table 4에서의 체크(○표기)는 검출량의 대소를 의미하지 않지만, 전체 부산물에서 LIBS분석은 Hg, Pb의 파장에서 스펙트럼 강도가 확인되었다. 그러나, LIBS 분석에서 동일 원소-시료에 대한 검출파장과 강도는 매우 상이하다. 예를 들어, Ca의 경우 393.36nm, 396.85nm, 422.67nm, 843.80nm, 854.21nm 등의 다양한 파장영역이 있지만, 10~1000배의 강도 차이를 보일 수 있다. 또한, 스펙트럼 일부에서 다른 요소의 피크가 있기 때문에 분석에 활용될 수 있는 유의미한 구간의 강도 값을 얻어야 할 것으로 보인다. 즉, 시료에 직접 레이저를 조사하기에 앞서, 원소-유효파장-LIBS 강도-농도별 분석이 선행되어야 하고, 선행연구의 염화물 수용액 농도-LIBS의 관계 도출과 유사하다[3].

### 3.3 LIBS-중금속 3종 농도별

Cd, Pb, Hg의 LIBS 파장은 각각 27종, 55종, 200종에 이르고, 각 원소별 상위 4종의 파장과 강도는 Table 5와 같다. 이 가운데 유사파장 및 타 원소의 분석 파장과 겹침을 피하고, 진공상태 또는 별도의 가스처리 상태의 측정을 배제하는 LIBS 조건을 고려하여, 본 연구에서는 Table 5에서 Cd - 214.44nm, Pb - 405.78nm, Hg - 253.65nm 파장에 대한 스펙트럼 강도를 분석하였다. 앞서 3.2에서 대상 원소-유효파장-LIBS 강도-농도별 분석이 선행되어야 하는 결과에 따라, 중금속 3종의 농도별 전 구간 LIBS 측정 결과를 Figure 4와 같이 나타낸다. Figure 4의 좌측 그래프는 파장 전구간에 대한 농도별 피크를 기록한 것이고, 좌측 그래프 내 적색 box에 해당하는 부분이 각각의 중금속 원소에 대한 파장영역에 해당한다. Figure 4의 우측 그래프는 각 원소별 파장에서 농도별로 피크를 확대한 것이다. 이러한 과정을 원소별-농도별 10회 반복 측정한 평균값에 대해서 농도와 스펙트럼 강도의 관계로 표현하면 Figure 5와 같다. 결론적으로 Cd, Pb, Hg 3 가지 중금속 농도와 LIBS 강도 사이에 상관관계가 확인되었다. 하지만 실제 중금속 측정에 적용하기 위해서 좀 더 낮은 농도에서 다량의 샘플에 대해서 정밀한 측정을 진행하고 그 결과를 바탕으로 정밀한 캘리브레이션 곡선을 얻는 것이 필요할 것으로 판단된다. 아울러 Figure 2에 제시한 것처럼 기존의 paper substrate 바탕에 농축보다 유기질 멤브레인 substrate를 이용하는 것이 보다 효율성이 높다고 본다. 한편, 멤브레인에 흡착한 중금속 농도에 대해서 별도의 표준분석을 수행하지 않았고, 중금속 8종 가운데 3종에 국한되기 때문에 추후 타 원소에 대한 동일 시험조건-상관관계의 규명이 필요하다. 또한, 멤브레인의 활용 측면에서 샘플에 흡착-건조에서 발생하는 오차를 줄이기 위해 반응성 이온교환막(ion exchange membrane)의 적용도 검토되어야 할 것이다[11-13].

**Table 5.** Identification of wavelength and intensity peak

Elements	Cd					Pb				Hg		
Wavelength(nm)	228.80	214.44	226.50	326.11	405.78	283.30	368.34	363.96	184.95	253.65	194.23	281.50
Intensity(long)	8.44e-5	3.27e-05	3.21e-5	2.48e-06	3.08e-05	2.01e-05	1.91e-05	1.17e-05	2.04e-05	8.62e-06	6.13e-06	2.12e-07



**Figure 4.** Changes in LIBS signals according to each element concentration

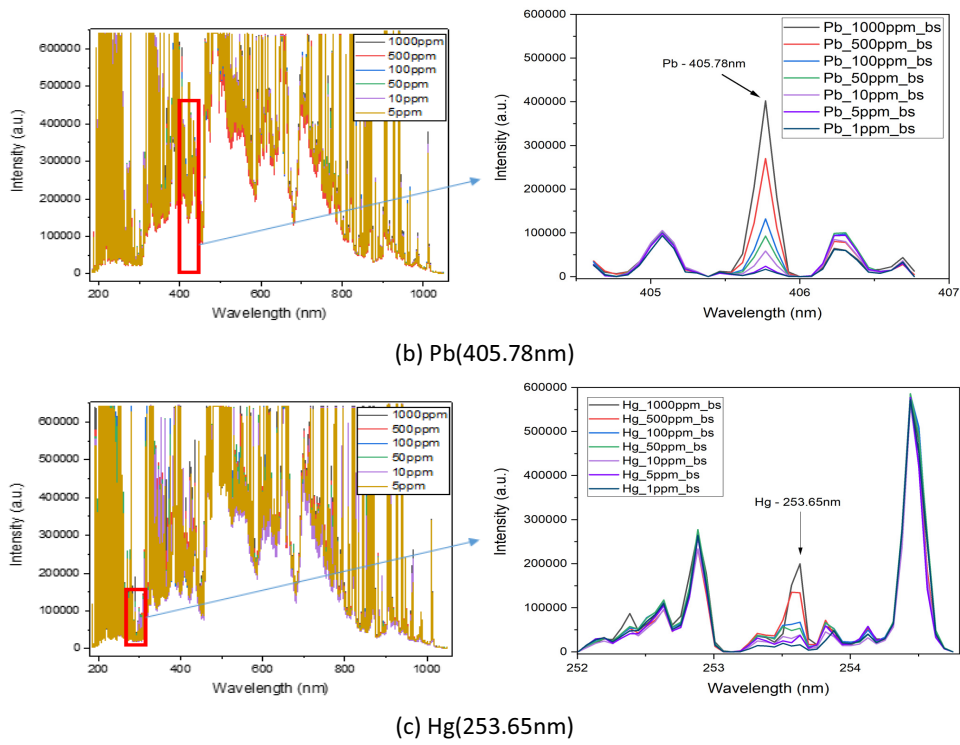


Figure 4. Changes in LIBS signals according to each element concentration(Continue)

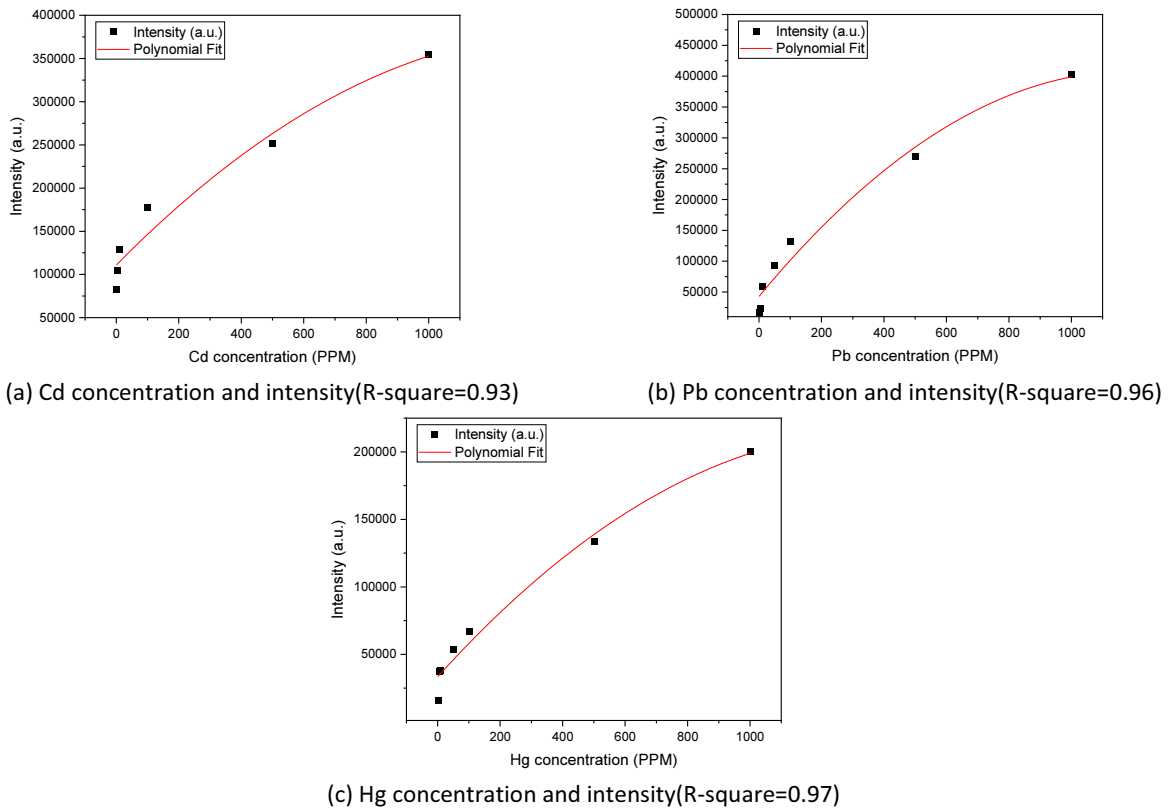


Figure 5. Correlation between concentration and intensity

## 4. 결론

- 1) 6종의 시료에 대한 ICP-MS와 XRF의 중금속 8종의 분석범위와 정밀도의 차이가 있었으며, LIBS 분석은 전파장 구간 대상원소의 유무 판단에 국한된 정성적 분석이며, 표준분석과 일치하지 않는 부분도 확인되었다.
- 2) LIBS를 정량적 분석으로 활용하기 위해서 정형화된 농도별 강도 값이 필요하고, 이를 위하여 3종의 중금속 원소에 대해서 LIBS 파장을 설정(Cd-214.44nm, Pb-405.78nm, Hg-253.65nm)하고 기존의 강도측정의 오차를 줄이기 위해 멤브레인 substrate를 활용하였다. 액상의 중금속 농도 구간(1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000ppm)별로 함침하여 건조시킨 멤브레인 표면에 레이저를 조사한 결과, 스펙트럼 강도와 농도와의 높은 상관관계(R-square 0.93 이상)를 확인할 수 있었다. 다만, 100ppm 이하의 저농도 구간의 강도 오차가 있기 때문에, 추가적인 검토가 필요할 것으로 보인다.
- 3) 선형연구를 포함하여 분석하면, LIBS 강도-농도의 상관관계를 도출하는 과정에서 레이저 강도오차는 시료 표면 < 용출액 표면 < 용출액을 흡착한 paper substrate < membrane substrate 순으로 적게 나타났다. 보다 효율적인 이온농축을 고려할 때, 측정 원소성분에 적합한 이온교환막(ion exchange membrane)의 적용이 향후 연구로서 요구된다.

## 요약

본 연구에서는 부산물(석분 슬러지, 고로슬래그, 제강슬래그, 폐콘크리트 슬러지, 바텀애시) 5종과 클링커 내 중금속 분석을 위한 레이저 유도 플라즈마 분광법(LIBS) 적용성과 재현성 검토를 실험적으로 수행하였다. 클링커를 포함한 6종의 부산물 시료에 대한 ICP-MS, XRF, LIBS 분석 결과, 정량적 분석에서 ICP와 XRF의 차이가 확인되었으나, LIBS 분석은 표준분석과 일치하지 않고 시료의 정성적인 분석만 가능하였다. LIBS를 통한 정량적 분석을 위하여 Cd, Pb, Hg에 대하여 LIBS 분석 파장(Cd - 214.44nm, Pb - 405.78nm, Hg - 253.65nm)을 설정하였고, 농도별(1~1000ppm) 용액에 함침하여 건조시킨 멤브레인 표면에 레이저를 조사한 결과, 스펙트럼 강도와 농도 사이의 상관관계를 확인할 수 있었다.

키워드 : 부산물, 중금속, 레이저 유도 플라즈마 분광법, 멤브레인


## 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. This study has been worked with the support of a research grant of Kangwon National University in 2022.

## 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. Park CG. The current state and application of crushed-stone sludge. *Magazine of RCR*. 2020 Sep;15(3):66-72. <https://doi.org/10.14190/MRCR.2020.15.3.066>
2. Yeo DJ, Lee BS, Ko KW. Strength evaluation of soil stabilization material using fine powder bottom ash. *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*. 2021 Sep;22(9):315-23.
3. Park WJ. Analysis of chloride penetration in mortar sections using laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*. 2021Dec;21(6):583-91. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2021.21.6.583>
4. 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>
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. 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>
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 metalelement detection in municipal solid waste incineration fly ashbased 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/10.1366/000370202195>
12. Santos KM, Cortez J, Raimundo IM, Pasquini C, Morte ESB, Korn MGA. An assessment of the applicability of the use of a plasticised PVC membrane containing pyrochatecol violet complexing reagent for the determination of Cu<sup>2+</sup> ions in aqueous solutions by LIBS. *Microchemical Journal*. 2013 Sep;110:435-8. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.05.013>
13. Niu S, Zheng L, Khan AQ, Feng G, Zeng H. Laser-induced breakdown spectroscopic detection of trace level heavy metal in solutions on a laser-pretreated metallic target. *Talanta*. 2018 Mar;179:312-7. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.043>