

레이저 분광 기법을 활용한 탄소성 에어로졸 원소 검출 연구

김기백^{1),2)} · 이해범¹⁾ · 맹현옥¹⁾ · 조강남^{1),3)} · 김준우¹⁾ · 박기홍^{1)*}

¹⁾광주과학기술원 지구환경공학부

²⁾한국과학기술기획평가원 사업조정평가본부 생명기초사업센터

³⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(투고 2024년 3월 5일, 수정 2024년 3월 28일, 게재확정 2024년 3월 30일)

Application of laser induced breakdown spectroscopy to detect elements of carbonaceous aerosols

Gibaek Kim^{1),2)}, Haebum Lee¹⁾, Hyunok Maeng¹⁾, Gangnam Cho^{1),3)}, Joonwoo Kim¹⁾, and Kihong Park^{1)*}

¹⁾School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

²⁾Center for Bio & Basic Science R&D Coordination, Office of National R&D Coordination&Evaluation, Korea Institute of S&T Evaluation and Planning

³⁾Division of Air Quality Environment Research, Department of Climate and Air Quality Research, National Institute of Environmental Research

(Received March 5 2024; Revised March 28 2024; Accepted March 30 2024)

Abstract

This study demonstrated the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to determine elements (C, H, and O) and their ratios of aerosols, enabling to discriminate various types of carbonaceous aerosols. The elements of carbonaceous aerosols which were collected on Ag membrane filter under Argon environment were successfully detected by using the LIBS. The LIBS responses (emission lines of C, H, and O in the LIBS spectra) to increasing carbonaceous aerosols were evaluated. The sensitivity of emission lines varied with different elements. Limit of detection (LOD) values for C, H, and O elements for aerosols collected on the filter were found to be 3.17 μg , 0.15 μg , and 2.25 μg , respectively. The spectral data (elemental ratios) obtained using LIBS were in reasonable agreements with the nominal atomic ratios (H/C and O/C) of various carbonaceous aerosols. Further, LIBS spectra were investigated by using principal component analysis (PCA) method to identify types of various carbonaceous aerosols. Our results suggested the possibility of the LIBS technique to detect and/or to discriminate various carbonaceous aerosols and to determine their elemental ratios (H/C and O/C).

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), carbonaceous aerosols, elemental ratio, chemometric method

* Corresponding author.

Tel : +82-62-715-3279, Fax : +82-62-715-2434

E-mail : kpark@gist.ac.kr

1. 서론

대기 중 부유 초미세먼지(fine particles)는 복사 평형(radiation balance) (Ramanathan et al., 2001), 구름 생성(cloud formation) (Andreae & Rosenfeld, 2008), 시정(visibility) (Appel et al., 1985), 그리고 건강 영향(health effect)에 중요한 역할을 하고 있다 (Pöschl, 2005). 특히, 탄소성 에어로졸(carbonaceous aerosols)은 도심 지역 초미세먼지(PM_{2.5}, particulate matters less than 2.5 μm)의 40%(질량 분율) 이상을 차지하기도 한다고 보고되었다 (Cao et al., 2003; Seinfeld & Pandis, 2016). 탄소성 에어로졸은 블랙카본(black carbon, BC) 또는 원소 탄소(elemental carbon, EC) 성분과 유기 탄소(organic carbon, OC) 성분으로 이루어져 있다. 이러한 탄소성 에어로졸은 다양한 연소과정에서 직접 배출되기도 하고(primary aerosols), 대기 중에서 기체-입자 변환 반응을 통해 2차적으로 생성되기도 한다(secondary aerosols) (Park et al., 2003). 탄소성 에어로졸은 보통 크기가 작고 다환성방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 등 유해 성분을 포함하고 있어 에어로졸 무기이온보다 인체 건강에 더 해롭다고 알려져 있다 (Menon et al., 2002; Li et al., 2009; Anderson et al., 2012).

탄소성 에어로졸의 주요 화학적 원소 성분인 탄소(C), 수소(H), 산소(O)의 양은 에어로졸의 기원(source)과 노화(aging) 과정에 의해 결정되고 각 원소 성분의 비율을 활용하여 탄소성 에어로졸의 오염원 및 산화 또는 노화 정도를 파악할 수 있다 (Ng et al., 2011). 에어로졸의 화학적 원소 성분을 측정하기 위해서는 atomic absorption spectroscopy (AAS), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) or -optical emission spectrometry (ICP-OES), and X-ray fluorescence (XRF)와 같은 장치들이 활용되어왔다 (Begnoche & Risby, 1975; Broekaert et al., 1982; Jalkanen & Häsänen, 1996; Tremper et al., 2018). AAS와 ICP를 활용한 장치들은 에어로졸을 필터에 포집 이후 추출과정을 거쳐 화학적 원소 성분을 결정하게 된다. 따라서 시간과

비용이 상대적으로 높을 수밖에 없다. XRF의 경우 위 장치들보다 훨씬 신속하게 화학적 원소 성분을 측정할 수 있지만 탄소성 에어로졸의 주성분인 C, H, O와 같은 가벼운 원소 성분을 측정하기 어려운 단점을 가지고 있다.

본 연구에서 제안한 laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) 측정 방법은 다양한 시료 (고체, 액체, 기체, 에어로졸 등)의 화학적 원소 성분 측정에 활용되어왔다 (Gounder et al., 2012; Aguirre et al., 2013; El Haddad et al., 2014), 시료 추출 과정 없이 빠르게 다중 원소 성분을 한 번에 빠르게 측정이 가능하다는 장점을 갖고 있다 (Winefordner et al., 2004; Kim et al., 2013; Lasheras et al., 2013; Boué-Bigne, 2016). 또한 LIBS 측정 장치의 경우 XRF 측정 장치 대비 C, H, O와 같은 가벼운 원소 성분도 신속한 측정이 가능하다 (Rauschenbach et al., 2008; Harmon et al., 2013). 하지만 대부분의 이전 LIBS 측정 장치의 경우 에어로졸에 포함된 증기속 성분 측정에 많은 연구가 이루어져 왔다 (Park et al., 2009; Kwak et al., 2012; Kim et al., 2013; Maeng et al., 2017; Lee et al., 2018; Kim et al., 2019). 따라서 본 연구에서는 먼저 LIBS 측정 장치의 탄소성 에어로졸 검출 특성을 살펴보고자 한다. 탄소성 에어로졸의 C, H, O 화학적 원소 방출선(emission lines) 스펙트럼을 분석하고 이러한 방출선들의 비율과 주성분분석(principal component analysis, PCA)을 활용하여 다양한 탄소성 에어로졸 타입을 구분할 수 있는지 가능성을 검토하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 테스트한 다양한 탄소성 에어로졸이 표 1에 정리되어있다. Carbon black 파우더(Regal 350R, Cabot Corp., USA)와 9개의 다양한(C, H, O 비율) 유기 에어로졸 시료들을 활용하여 LIBS 장치를 테스트하였다. 표에 나타난 원소 성분 비의 경우 분자식과 상대적 질량을 활용하여 산출하였다 (i.e., $H/C = (MH/1)/(MC/12)$ and $O/C = (MO/16)/(MC/12)$) (M은 각 원소의 질량을 의미) (Simoneit et al.,

Table 1. Various carbonaceous aerosols tested in this study.

Sample	Molecular formula	Manufacturer	Nominal Atomic ratio	
			H/C	O/C
C-rich (Regal 350R)	C	Cabot, USA	Close to 0	Close to 0
Fluorescein sodium	C ₂₀ H ₁₀ Na ₂ O ₅	Fluka, USA	0.50	0.25
Fluorescein	C ₂₀ H ₁₂ O ₅	Fluka, USA	0.60	0.25
Oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄	Sigma-Aldrich, USA	1.00	2.00
Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇	Sigma-Aldrich, USA	1.33	1.17
Sodium 2-dodecylbenzenesulfonate	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	Sigma-Aldrich, USA	1.61	0.17
Adipic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	Sigma-Aldrich, USA	1.67	0.67
Levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	Sigma-Aldrich, USA	1.67	0.83
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sigma-Aldrich, USA	1.83	0.92
Pentaerythritol	C ₅ H ₁₂ O ₄	Sigma-Aldrich, USA	2.40	0.80

2004; Aiken et al., 2007; Canagaratna et al., 2015).

다양한 탄소성 에어로졸의 발생과 포집 시스템은 그림 1에 나타내었다. 카본블랙(carbon black) 파우더와 유기 에어로졸 시료들을 탈이온수(deionized water)에 섞은 뒤 분무기(atomizer)를 이용하여 에어로졸화 시킨다. 카본블랙 파우더 용액(solution)의 경우 무게비 10%(weight)로 제어하여 용액을 준비하였고 유기 에어로졸 용액의 경우 무게비 0.1%(weight)로 제어하여 용액을 준비하였다. 모든 용액은 일정하게 혼합될 수 있도록 분무기 안에 자석 회전자 (magnetic bar)가 일정하게 돌아갈 수 있도록 하여 균질한(homogeneous)

용액이 될 수 있도록 하였다. 분무기를 통해 에어로졸화 물방울(droplet) 들은 직렬로 연결된 드라이어(diffusion driers)를 통과하게 하였다. 이를 통해 물방울에 포함된 수분은 증발하고 우리가 원하는 에어로졸만 남게 된다. 이렇게 건조된 에어로졸은 실버 멤브레인 필터(silver membrane filter (Sterlitech, Corp., USA) with a diameter of 25 mm and Ag purity of 99.97%)에 포집된다(유량은 3 lpm). 실버 멤브레인 필터를 선택한 이유는 은 필터는 탄소 성분이 거의 없는 필터이기 때문이다. 또한 본 연구에서 사용된 필터는 오븐에서 400°C 이상에서 한 시간 이상 구워져 탄소성 물질이 필터에 남지 않도록 하였다.

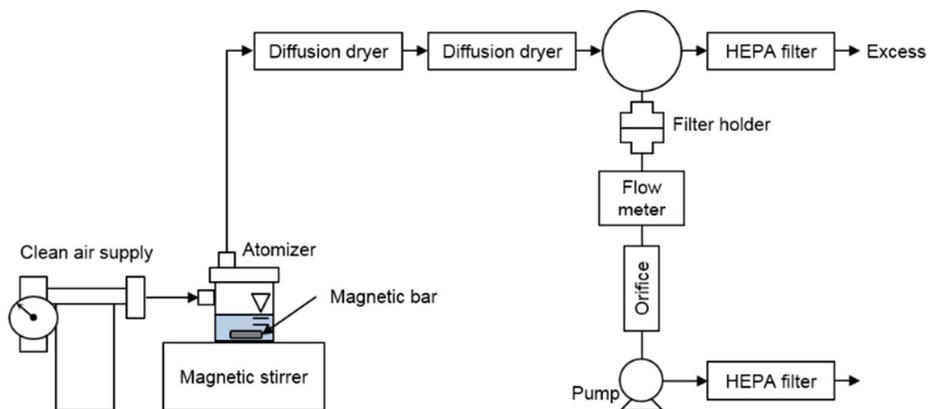


Figure 1. A schematic of various carbonaceous aerosol generation system.

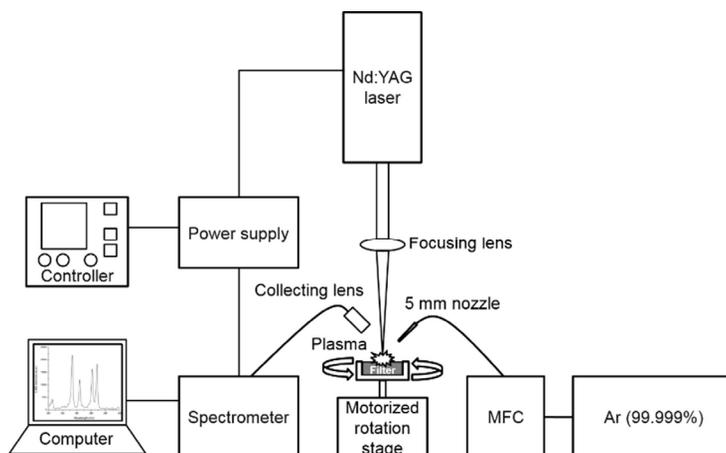


Figure 2. A schematic of aerosol LIBS measurement system.

다양한 탄소성 에어로졸의 화학적 원소 성분 측정 시스템인 LIBS 장치는 그림 2에 나타내었다. LIBS 측정 장치는 레이저, 분광계, 샘플 도입과 가스 주입 시스템 등으로 구성하였다. 레이저의 경우 Q-switched Nd:YAG laser (Polaris, New Wave Research Inc., USA)를 광원으로 사용하였다. 레이저 펄스 당 에너지는 40 mJ/pulse이며 펄스폭은 4-5 ns 그리고 파장은 1064 nm를 사용하였다. 레이저 펄스의 초당 반복 주파수는 1 Hz을 사용하였다. 레이저 빔은 집속 렌즈(90 mm focal length plano-convex lens)를 통해 필터 표면에 조사하도록 구성되었다. 필터 표면에 마이크로 플라즈마가 생성되고 방출된 빛은 45도 방향으로 설치한 렌즈를 통해 수집되고 분광계(spectrometer) (Aurora, Applied spectra Inc., USA)로 보내지도록 하였다. 분광계에서는 파장 범위 190 nm에서부터 884 nm까지 측정할 수 있다 (분해능(resolution): 0.1 nm, 지체 시간(delay time): 1 us). 에어로졸 필터 샘플은 자동화된 샘플홀더에 올려져서 자동으로 회전할 수 있게 하였다. 레이저 빔마다 새로운 에어로졸 샘플이 노출될 수 있도록 회전하게 된다. 각 샘플 별 20개의 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 가스 주입 시스템에서는 아르곤(Ar) 가스(순수도: 99.999%)를 사용하였다. 아르곤 가스의 유량은 1.5 lpm이었고 5 mm 노즐을 사용하여 에어로졸 샘플 필

터 표면(레이저 빔에 의한 마이크로 플라즈마 생성 위치)에 분사하였다. 아르곤 가스는 마이크로 플라즈마 내에서 공기(air) 분자의 영향을 최소화할 수 있도록 사용한 것이다. 각 필터에 포집된 에어로졸 질량은 1 µg 민감도를 가지고 있는 전자저울(Sartorius, MC5, German)을 사용하여 측정하였다. 획득한 분광 스펙트럼을 분석하기 위해서 화학계량학적(chemometric) 소프트웨어 (LIBS GDT software version 1.0, New Folder, USA)를 활용하여 주성분분석(principal component analysis, PCA)을 시도하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 실험 결과 확보한 citric acid ($C_6H_8O_7$) 에어로졸 샘플의 분광 스펙트럼과 공백 대조 샘플의 (i.e., clean silver membrane filter without aerosol collection) 스펙트럼을 비교한 그림이다 (은(Ag) 방출선 (247.4 nm), 탄소 (C) 방출선 (247.9 nm), 수소 (H) 방출선 (656.3 nm), 산소 (O) 방출선 (777.4 nm), 질소 (N) 방출선 (742.4 nm, 744.2 nm, 746.8 nm)). 공백 대조 샘플과 비교하여 에어로졸 샘플의 분광 스펙트럼에서 은(Ag) 방출선, 탄소(C) 방출선, 수소 (H) 방출선, 산소(O) 방출선이 확실히 나타남을 확인할 수가 있다. 추가로 아르곤 가스를 주입하지 않고 공기 환경에서 공백 대조 샘플의 스펙트럼도

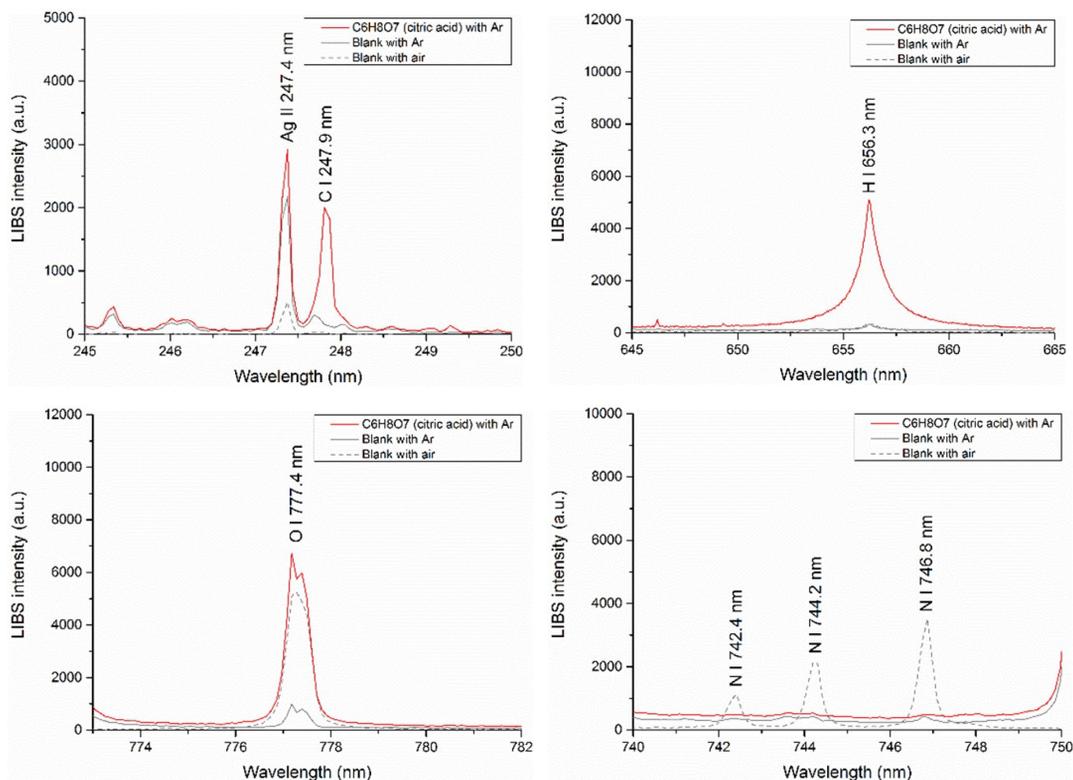


Figure 3. LIBS spectra for citric acid aerosols in argon atmosphere, and blank samples (i.e., silver membrane filter without aerosol collection) in argon and air atmospheres.

포함되었다. 공기 환경에서 공백 대조 샘플의 스펙트럼에서는 수소(H) 방출선, 산소(O) 방출선, 질소(N) 방출선이 강하게 검출됨을 확인할 수 있다. 이는 아르곤 가스를 주입함으로써 주변 공기 원소에 의한 영향을 최대한 줄일 수 있다는 것을 제시한다. 은 방출선은 포집 필터 (silver membrane filter) 영향으로 검출된 것으로 보인다. 에어로졸 샘플 스펙트럼 분석 시 아르곤 환경에서의 공백 대조 샘플 스펙트럼을 활용하여 백그라운드 보정을 수행하였다. 그림 3에 나와 있는 것처럼 탄소(C) 방출선, 수소(H) 방출선, 산소(O) 방출선은 각각 247.9 nm, 656.3 nm, 777.4 nm 파장에서 아주 강한 신호가 나옴을 확인할 수 있었다. 따라서 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 원소 분석을 위해서는 위의 파장들을 사용하였다.

하나의 예로 citric acid 에어로졸을 발생하고 측정

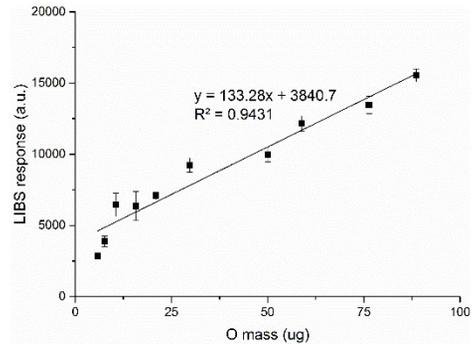
하여 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 파장대의 스펙트럼의 면적을 계산하였고 실제 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 원소의 질량 변화와 비교한 결과를 그림 4에 나타내었다. 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 원소의 질량(μg)은 필터에 포집된 citric acid 에어로졸의 전체 무게와 물 비를 이용하여 계산하였다. 각 필터에 포집된 에어로졸 시료에 20개의 분광 스펙트럼을 확보하였고 그 평균을 사용하였다. 그림에 나타난 오차 막대는 표준편차를 표시한 것이다. 그림 4에 나타난 것처럼 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 원소 스펙트럼의 면적과 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 원소 질량이 선형적 관계임을 확인할 수 있었고 각 원소(C, H, O) 별 결정계수(coefficient of determination) 값은 0.97, 0.93, 0.94이었다.

카본블랙(Regal 350R) 에어로졸의 탄소(C) 원소의 질량 변화에 따른 탄소(C) 스펙트럼 면적의 변화를 그

림 5에 표시하였다. 마찬가지로 탄소(C) 원소의 질량이 증가함에 따라 탄소 스펙트럼의 면적이 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다.

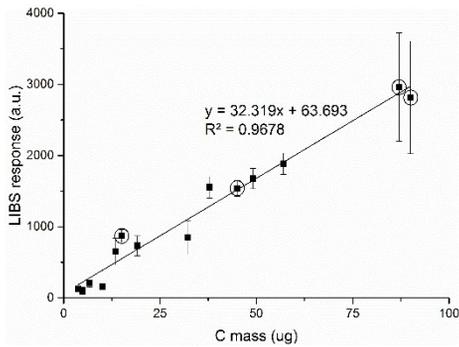
원소의 질량 변화에 따른 탄소(C) 스펙트럼 면적의 변화 민감도(즉, 그림 4 또는 5에서 기울기)는 원소 종류마다 달라짐을 확인할 수 있었다. 보통 민감도가 큰 원소는 수소이고 산소, 탄소 순으로 나타났다. 각 원소별 limit of detection (LOD)는 국제기준 (3σ-international union of pure and applied chemistry (IUPAC))에 따라 결정하였고 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 원소 LOD는 각각 3.17 μg, 0.15 μg, 2.25 μg이었다.

다양한 탄소성 에어로졸을 발생하였고 수소-탄소 스펙트럼 면적 비(H/C), 산소-탄소 스펙트럼 면적 비(O/C) 와 수소-탄소 질량 원소 비(H/C), 산소-탄소 질



(c)

Figure 4. A relationship between LBS peak area and mass of (a) C, (b) H, or (c) O element for citric acid aerosols.



(a)

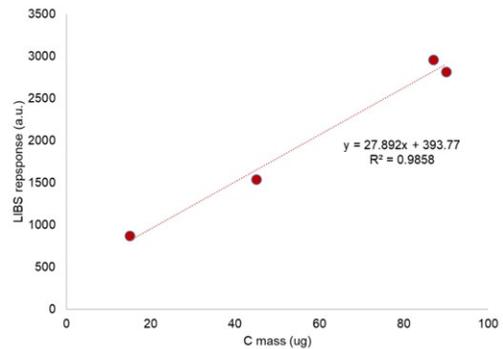
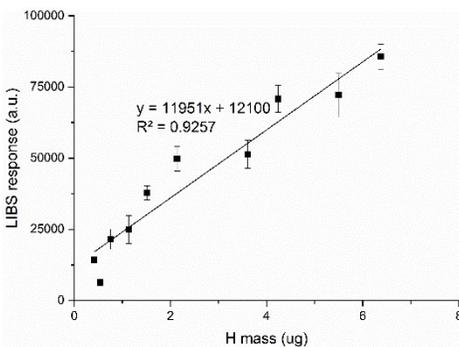


Figure 5. A relationship between LBS peak area and mass of C element for carbon black (Regal 350R) aerosols.



(b)

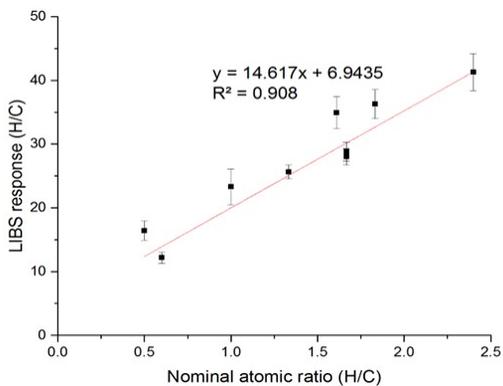
량 원소 비(O/C)를 종합하여 비교한 결과를 그림 6에 나타내었다. 선형적 증가와 높은 수준의 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. 본 결과는 분광 스펙트럼을 면적비를 이용하여 에어로졸의 질량 원소 비를 예측할 수 있다는 것을 제시하여 준다.

다양한 탄소성 에어로졸을 발생하였고 그 스펙트럼을 이용하여 주성분분석(PCA)을 시도하였다. PCA 방법은 복잡한 차원의 데이터를 차원 축소를 통해 다른 축에서 다양한 그룹들이 분리될 수 있는 방법이다 (Sainani, 2014). 본 결과는 그림 7에 나타내었다. 다

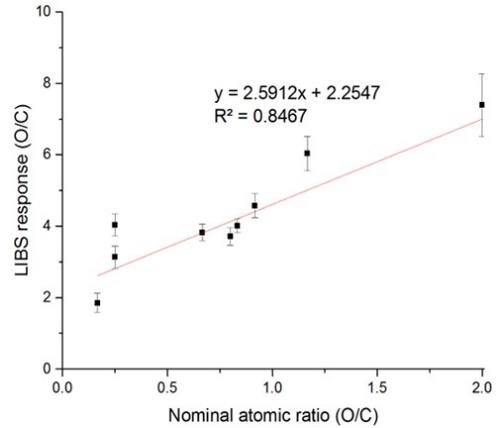
양한 타입의 탄소성 에어로졸들이 3개의 주축(PC1, PC2, PC3)에서 잘 구분되고 분리됨을 확인할 수 있었다. 본 결과는 LIBS 측정 분광 스펙트럼을 활용하여 다양한 탄소성 에어로졸을 구분할 수 있고 에어로졸의 원소 성분 비를 예측하는데 활용될 수 있음을 제시한다. 특히 에어로졸의 원소 성분 비(H/C 또는 O/C)는 대기 에어로졸의 산화 정도(oxidation state) 및 노화(aging) 정보와 오염원을 추적하는데 매우 유용할 것으로 보인다. 예를 들어 H/C가 낮고 O/C가 높다면 산화 정도가 높고 노화가 많이 진행된 유기 에어로졸이 많이 포함되어 있을 가능성이 크다고 할 수 있다.

4. 결론

이번 연구에서는 본 그룹에서 개발한 LIBS장치를 활용하여 탄소성 에어로졸 원소 성분 검출 특성을 연구하였다. 탄소성 에어로졸의 C, H, O 화학적 원소 방출선(emission lines) 스펙트럼을 분석하였고 이러한 원소 방출선들의 비율(H/C 또는 O/C)을 결정하고 PCA 분석법을 활용하여 다양한 탄소성 에어로졸 타입을 구분하는 연구를 진행하였다. 특히 LIBS 장치에서 실버 멤브레인 필터 포집과 아르곤 주입 시스템 도입으로 배경 필터 및 주위 공기의 간섭을 최소화할 수 있었다. 결과적으로 대기 에어로졸의 산화 정도(oxidation state) 및 노화(aging) 정보와 오염원을 추적하는데 유용한 에어로졸의 원소 성분 비(H/C 또는 O/C)를 잘 예측할



(a)



(b)

Figure 6. A relationship between LIBS peak area ratio and atomic ratio of for (a) H/C and (b) O/C obtained from various carbonaceous aerosols.

수 있었다. 또한 분광 스펙트럼을 활용하여 다양한 탄소성 에어로졸을 구분할 수 있다는 것을 보여주었다.

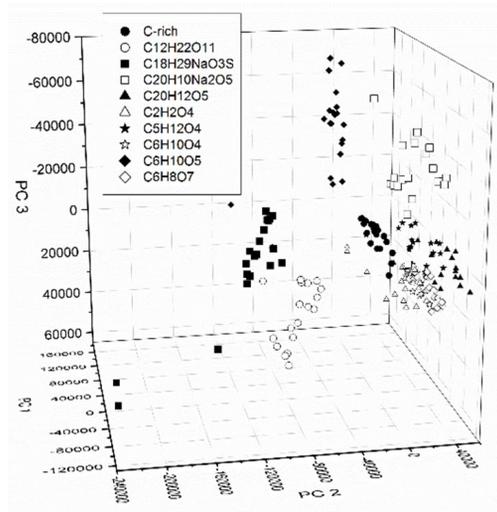


Figure 7. PCA score plot for carbonaceous aerosols tested in this study.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(NRF-2019R1A2C3007202, NRF-2019M1A2A2103956, NRF-2021M1A5A1065667, NRF-RS-2023-00257087)의 지원 및 삼성종합기술원의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- Aguirre, M., Legnaioli, S., Almodóvar, F., Hidalgo, M., Palleschi, V., & Canals, A. (2013). Elemental analysis by surface-enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy combined with liquid-liquid microextraction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79, 88-93. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.11.011>
- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., & Jimenez, J. L. (2007). Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79(21), 8350-8358. <https://doi.org/10.1021/ac071150w>
- Anderson, J. O., Thundiyil, J. G., & Stolbach, A. (2012). Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of medical toxicology*, 8, 166-175. <https://doi.org/10.1007/s13181-011-0203-1>
- Andreae, M., & Rosenfeld, D. (2008). Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89(1-2), 13-41. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>
- Appel, B., Tokiwa, Y., Hsu, J., Kothny, E., & Hahn, E. (1985). Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. *Atmospheric Environment* (1967), 19(9), 1525-1534. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90290-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90290-2)
- Begnoche, B. C., & Risby, T. (1975). Determination of metals in atmospheric particulates using low-volume sampling and flameless atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, 47(7), 1041-1045. <https://doi.org/10.1021/ac60357a006>
- Boué-Bigne, F. (2016). Laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate statistics for the rapid identification of oxide inclusions in steel products. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 119, 25-35. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.02.018>
- Broekaert, J. A., Wopenka, B., & Puxbaum, H. (1982). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the analysis of aerosol samples collected by cascade impactors. *Analytical Chemistry*, 54(13), 2174-2179. <https://doi.org/10.1021/ac00250a010>
- Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Kroll, J. H., Chen, Q., Kessler, S. H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L. R., Wilson, K. R., Surratt, J. D., Donahue, N. M., Jayne, J. T., & Worsnop, D. R. (2015). Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: Characterization, improved calibration, and implications. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(1), 253-272. <https://doi.org/10.5194/acp-15-253-2015>
- Cao, J., Lee, S., Ho, K., Zhang, X., Zou, S., Fung, K., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2003). Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during

- 2001 winter period. *Atmospheric Environment*, 37(11), 1451-1460.
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)01002-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)01002-6)
- El Haddad, J., Bruyère, D., Ismaël, A., Gallou, G., Laperche, V., Michel, K., Canioni, L., & Bousquet, B. (2014). Application of a series of artificial neural networks to on-site quantitative analysis of lead into real soil samples by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 97, 57-64.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.014>
- Gounder, J. D., Kutne, P., & Meier, W. (2012). Development of a laser-induced plasma probe to measure gas phase plasma signals at high pressures and temperatures. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 74, 66-73.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.018>
- Harmon, R. S., Russo, R. E., & Hark, R. R. (2013). Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 87, 11-26.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.017>
- Jalkanen, L. M., & Häsänen, E. K. (1996). Simple method for the dissolution of atmospheric aerosol samples for analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(5), 365-369.
<https://doi.org/10.1039/JA9961100365>
- Kim, G., Kim, K., Maeng, H., Lee, H., & Park, K. (2019). Development of aerosol-LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) for real-time monitoring of process-induced particles. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(3), 455-460.
<https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.08.0312>
- Kim, G., Kwak, J., Kim, K.-R., Lee, H., Kim, K.-W., Yang, H., & Park, K. (2013). Rapid detection of soils contaminated with heavy metals and oils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of hazardous materials*, 263, 754-760.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.041>
- Kwak, J.-H., Kim, G., Kim, Y.-J., & Park, K. (2012). Determination of heavy metal distribution in PM10 during Asian dust and local pollution events using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Aerosol Science and Technology*, 46(10), 1079-1089.
<https://doi.org/10.1080/02786826.2012.692492>
- Lasheras, R., Bello-Gálvez, C., & Anzano, J. (2013). Quantitative analysis of oxide materials by laser-induced breakdown spectroscopy with argon as an internal standard. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 82, 65-70.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.01.005>
- Lee, H., Maeng, H., Kim, K., Kim, G., & Park, K. (2018). Application of laser-induced breakdown spectroscopy for real-time detection of contamination particles during the manufacturing process. *Appl Opt*, 57(12), 3288-3292.
<https://doi.org/10.1364/AO.57.003288>
- Li, X., Wang, S., Duan, L., Hao, J., & Nie, Y. (2009). Carbonaceous aerosol emissions from household biofuel combustion in China. *Environmental Science & Technology*, 43(15), 6076-6081.

- Maeng, H., Chae, H., Lee, H., Kim, G., Lee, H., Kim, K., Kwak, J., Cho, G., & Park, K. (2017). Development of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with timed ablation to improve detection efficiency. *Aerosol Science and Technology*, 51(9), 1009-1015.
<https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1344352>
- Menon, S., Hansen, J., Nazarenko, L., & Luo, Y. (2002). Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science*, 297(5590), 2250-2253.
<https://doi.org/10.1126/science.1075159>
- Ng, N., Canagaratna, M., Jimenez, J., Chhabra, P., Seinfeld, J., & Worsnop, D. (2011). Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13), 6465-6474.
<https://doi.org/10.5194/acp-11-6465-2011>
- Park, K., Cho, G., & Kwak, J.-h. (2009). Development of an aerosol focusing-laser induced breakdown spectroscopy (aerosol focusing-LIBS) for determination of fine and ultrafine metal aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 43(5), 375-386.
<https://doi.org/10.1080/02786820802662947>
- Park, R. J., Jacob, D. J., Chin, M., & Martin, R. V. (2003). Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D12).
<https://doi.org/10.1029/2002JD003190>
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520-7540.
<https://doi.org/10.1002/anie.200501122>
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J., & Rosenfeld, D. (2001). Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294(5549), 2119-2124.
<https://doi.org/10.1126/science.1064034>
- Rauschenbach, I., Lazic, V., Pavlov, S., Hübers, H.-W., & Jessberger, E. (2008). Laser induced breakdown spectroscopy on soils and rocks: Influence of the sample temperature, moisture and roughness. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10), 1205-1215.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.08.006>
- Sainani, K. L. (2014). Introduction to principal components analysis. *PM&R*, 6(3), 275-278.
<https://doi.org/10.1016/j.pmrj.2014.02.001>
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 3rd Ed., New Jersey, John Wiley & Sons.
- Simoneit, B. R., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., & Huebert, B. J. (2004). Aerosol particles collected on aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE-Asia campaign: Composition and major sources of the organic compounds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D19).
<https://doi.org/10.1029/2004JD004565>
- Tremper, A. H., Font, A., Priestman, M., Hamad, S. H., Chung, T.-C., Pribadi, A., Brown, R. J., Goddard, S. L., Grassineau, N., & Petterson, K. (2018). Field and laboratory evaluation of a high time resolution x-ray fluorescence instrument for determining the elemental composition of ambient

aerosols. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(6), 3541-3557.

<https://doi.org/10.5194/amt-11-3541-2018>

Winefordner, J. D., Gornushkin, I. B., Correll, T., Gibb, E., Smith, B. W., & Omenetto, N. (2004). Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9), 1061-1083.

<https://doi.org/10.1039/B400355C>