

[Research Paper]

양자전이 비행시간 질량분석기를 이용한 화학물질 화재 발생 시 대기질 조사 연구

김소영[†] · 조동호* · 박정민**

한강유역환경청 시흥화학재난합동방재센터 환경연구관, *한강유역환경청 시흥화학재난합동방재센터 공업연구사,

**국립환경과학원 기후대기연구부 환경연구관

Study on Air Quality in the Case of Chemical Fires Using Proton Transfer Reaction-Time of Flight Mass Spectrometer

So-Young Kim[†] · Dong-Ho Cho* · Jungmin Park**

Senior Researcher, Ministry of Environment Han River Basin Environment Office, Siheung Joint Inter-agency Chemical Emergency Preparedness Center, *Researcher, Ministry of Environment Han River Basin Environment Office, Siheung Joint Inter-agency Chemical Emergency Preparedness Center, **Senior Researcher, National Institute of Environmental Research, Air Quality Research Division

(Received July 16, 2018; Revised October 16, 2018; Accepted November 6, 2018)

요 약

화학사고는 폭발, 누출·유출, 화재 등 다양한 형태로 발생한다. 특히 화재로 인한 화학사고는 매연으로 인해 주변 대기환경에 심각한 영향을 주며 주민의 불안을 야기하여 신속한 원인 물질 파악과 주변 지역 대기질 영향조사가 중요하다. 본 논문에서는 화재 시 원인물질을 파악하고 대기질을 실시간 모니터링 하기 위해 양자전이 비행시간 질량분석기를 사용하였다. 이 분석기는 시료채취와 전처리 없이 빠른 응답시간을 가져 실시간 분석이 가능하며 또한 수 소친화도가 높은 대부분의 휘발성유기화합물질의 정량·정성 분석이 가능하여 화재 원인 물질을 밝히고 주변 대기의 영향을 조사하는데 적합하다. 실제로 2018년 4월에 ○○ 지역 화재 발생 시 양자전이비행시간질량분석기를 이용하여 측정된 결과 메탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤이 주요 원인 물질임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Chemical accidents occur in various forms, such as explosions, leaks, spills, and fires. In particular, chemical accidents caused by fires seriously affect the surrounding air environment due to soot, causing anxiety to the residents. Therefore, it is important to identify the causative substances quickly and examine the influence of air quality in the surrounding area. In this paper, proton transfer reaction-time of flight mass spectrometry(PTR-ToFMS) was used to identify the causative material in a fire and monitor the air quality in real time. This analyzer is capable of real-time analysis with a rapid response time without sample collection and pretreatment. In addition, it is suitable for quantitative and qualitative analysis of most volatile organic compounds with high hydrogen affinity, to identify the cause of fire and examine the influence of ambient air. In April 2018, when a local fire occurred, methanol, acetone, and methyl ethyl ketone were the main causative agents in PTR-ToFMS.

Keywords : Fire, Chemical accidents, Proton Transfer Reaction-Time of Flight Mass Spectrometer (PTR-ToFMS)

1. 서 론

2012년 구미에서 발생한 불산사고를 계기로 화학사고 신고에 대한 기업들의 인식제고로 2012년에 9건이었던 화학사

고는 2013년에 86건, 2014년 104건, 2015년 111건⁽¹⁾으로 증가하였다. 화학사고가 증가하면서 정부에서는 2013년에 화학물질안전관리 종합대책을 수립하였고⁽²⁾ 2014년 화학물질 안전원과 6개 산단지역의 화학재난합동방재센터가 개소하

[†] Corresponding Author, E-Mail: air3500@korea.kr, TEL: +82-31-470-2411, FAX: +82-31-470-2449

© 2018 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

Table 1. Weather Conditions Before and After the Incident Time

Date	Weather	Temperatures (°C)	Humidity (%)	Wind Direction	Wind Speed (m/s)	Atmospheric Pressure (hPa)
'18.4.13. 11:00	Fog	16.4	17	Southeast	5.2	1024.2
'18.4.13. 12:00	Fog	17.2	16	East	5.1	1023.5
'18.4.13. 13:00	Fog	17.5	14	Southeast	3.7	1022.9

고 2015년 1월부터 화학물질관리법이 시행되면서 2016년 78건으로 점차 감소하는 추세를 보이고 있다. 일반적으로 유해 화학물질에 의한 화학사고는 국민들의 안전과 건강을 위협하고 대기, 수질, 토양 등 여러 환경매체에 오염을 전파하여 환경학적으로도 매우 중요하게 취급되어야 할 문제이다.

이런 화학사고는 화재, 폭발, 유·누출, 이상반응, 복합 등 다양한 형태로 발생한다. 일반 화재는 보통 화학사고로 간주하지 않지만 유해화학물질^(3,4)로 인한 화재로 매연이 주변 환경에 영향을 미치거나 인명 및 재산상의 피해가 발생할 경우 화학사고로 간주하고 대응하게 된다.

우리나라 수도권의 산업단지는 급격한 도시화로 인해 대부분 사업장이 주거지역과 인접해 있고 다양한 업종의 소규모 업체가 밀집하고 있어 화재가 발생할 경우 대형 화재로 발생할 가능성이 크다. 이럴 경우 화재로 인해 발생하는 연기는 복합 물질일 가능성이 높아 신속한 사고 대응을 위해서 분석시간이 짧은 장비를 이용하여 사고 원인 물질 및 주변 환경을 탐지하는 것이 효과적이다.

특히 폐유기용제의 취급과정 중에 발생하는 화재일 경우 고농도의 휘발성유기화합물질(Volatile Organic Chemical Compounds, 이하 VOCs)이 배출될 가능성이 높기 때문에 이에 대한 신속한 측정이 수행되어야 한다. 일반적으로 VOCs는 Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS)를 이용하여 정성 및 정량할 수 있으나 GC-MS를 사용하면 시료 채취 및 전처리 분석 등의 소요 시간이 많이 걸려(최소 1시간) 순간적으로 발생하는 화재 시 빠른 응답시간을 요구하는 분석에는 제한점을 가진다^(5,6). 화학물질에 의한 대형 화재사고 발생 시 가장 중요한 것은 주민 대피와 복귀 시점이다. 주민대피는 화재나 만약 주민 대피 후 복귀 시점에서 GC-MS와 같은 응답 시간이 늦은 분석 장비를 사용할 경우 주민의 복귀 시점은 더 늦어 질 수 있다. 그러나 양자전이비행시간질량분석기(Proton Transfer Reaction-Time of Flight Mass Spectrometer, PTR-ToFMS)는 시료의 전처리 없이 수초내로 공기중의 시료를 흡입하여 성분을 분석하고 물질의 양을 신속하게 알려주기 때문에 빠른 주민 복귀를 결정할 수 있는 장점이 있다⁽⁷⁾. 대부분 PTR-ToFMS는 이동측정차량에 장착하여 화재 발생 지역 및 주민 거주지역을 중심으로 순회하며 실시간 분석을 할 수 있기 때문에 이러한 것이 가능할 수 있다.

양자전이반응은 화학적이온화(chemical ionization) 방법의 하나로, GC-MS의 이온화 방법인 전자충격이온화(electron impact ionization)방법에 비하여 매우 낮은 에너지 반응으로 생성물의 형성과정에서 전자전달이 일어나지 않으며 반

응물의 조각화 경향이 매우 적다. PTR-ToFMS의 이온화원에서 발생된 H₃O⁺는 H₂O 분자보다 낮은 양자친화력(Proton affinity, PA)을 가지고 있는 시료공기 중의 O₂, N₂, CO₂ 등의 성분과는 잘 반응하지 않으며, VOCs의 대부분은 H₂O (165 kcal/mol)보다 더 큰 양자 친화력을 가지고 있어 쉽게 반응한다. 일반적으로 GC-MS를 이용하여 VOCs를 분석할 경우 전처리 시간을 포함하여 대략 30분에서 1시간 이상의 시간이 소요될 수 있으나 PTR-ToFMS를 이용할 경우 1초 단위로 측정 결과가 표출되어 신속한 결과 확인이 가능하다.

따라서 본 논문에서는 화학물질 화재 시 실시간으로 시료의 전처리 없이 분석할 수 있는 PTR-ToFMS를 이용하여 ○○ 지역에 발생한 화학물질 화재 발생 당시의 측정결과를 분석하고 이 과정을 통하여 화학물질 화재 발생 시 현장에 적용하기 위한 분석방법을 제시하고자 한다.

2. 본 론

2.1 시료채취

화학물질 화재는 2018년 4월 13일 오후 12시 경에 발생되었다. 사고 지역, 사고 업체 등은 현재 화재 사고의 원인을 수사하는 과정 중에 있어 비공개를 원칙으로 한다. 화재는 사업장 내에서 폐유기용제의 정제과정을 거친 아세톤을 제품 용기에 충전 하던 중 용기 내부에서 발생되었다. 화재 시 기상 상황은 약간 흐린 날씨로 기온은 17.2 °C였고 습도는 16%로 건조한 상태였다. 사고 당시 바람은 동풍계열로 약 5.1 m/s의 풍속을 기록하였다(Table 1). Figure 1은 화재로 발생한 연기의 모습을 북쪽으로 2 km 떨어진 지점에서 촬영한 것이다. 연기는 주로 지상 100 m 고도로 대기확산되는 모습을 볼 수 있었으며 다만 상층이동 시 연직확산으로 일부 매연이 지상으로 낙하되는 모습을 보였다. 시료 채취는 화재 진압 후 2시간 후에 PTR-ToFMS를 장착한 차량을 이용하여 Figure 2 지점을 중심으로 이루어졌다. 각 지점에서 약 5분간 머물면서 실시간(1초 단위)으로 10 ml의 공기를 채취하여 분석하였다(Figure 3).

2.2 시료분석

시료 분석은 양자전이비행시간질량분석기(Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer, PTR-ToFMS)를 이용하였다.

본 측정에 사용한 장비는 이오니콘(IONICON, Innsbruck, Austria)에 의해 상용화된 분석기로 공기 중의 VOCs 물질



Figure 1. Smoke rise at the fire point (left) and direction (right).



Figure 2. Measurement points of ambient air quality caused by fire.

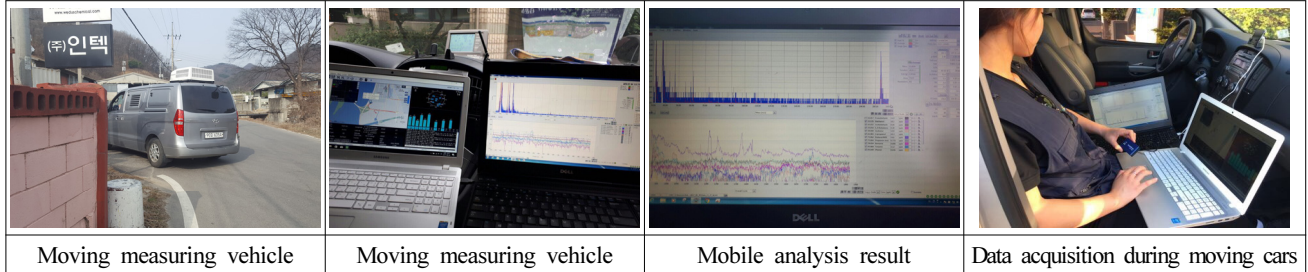


Figure 3. Sampling collection using PTR-ToFMS.

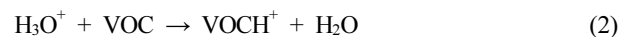
을 전처리 없이 실시간으로 분석할 수 있다⁸⁾.

PTR-ToFMS 구성을 아래의 Figure 4에 나타내었다. PTR-ToFMS는 (1) H₃O⁺이온을 생산하는 이온화원(ion source), (2) H₃O⁺와 VOCs 사이에서 양자전이 반응을 하는 이온이동도관(drift tube) 그리고 (3) 생성이온의 검출을 위한 비행시간분석챔버와 같이 크게 3부분으로 구성되어 있다. VOCs 물질은 양자전이반응(proton transfer reaction) 메커니즘을 통해 분석된다. 양자전이반응은 화학적이온화(chemical Ionization) 방법의 하나로, GC-MS의 이온화 방법인 전자충격이온화(electron impact ionization)방법에 비하여 매우 낮은 에너지 반응으로 생성물의 형성과정에서 전자전달이 일어나지 않으며 반응물의 조각화 경향이 매우 적다. PTR-ToFMS의 이온화원에서 발생된 H₃O⁺는 H₂O 분자보다 낮은 양자친화력(Proton affinity, PA)을 가지고 있는 시료공기 중의 O₂, N₂,

CO₂ 등의 성분과는 잘 반응하지 않으며, VOCs의 대부분은 H₂O (165 kcal/mol)보다 더 큰 양자 친화력을 가지고 있어 쉽게 반응하고, 이것은 이동도관에서 분자상태에서의 충돌 확률에 비례하여 다음의 (1) 반응식으로 간략히 나타낼 수 있다.



이때 A⁺는 H₃O⁺이온으로 양자이동반응을 수행하며, 반응물(R)은 VOC 이므로 이것은 다음의 (2) 반응식으로 나타낼 수 있다.



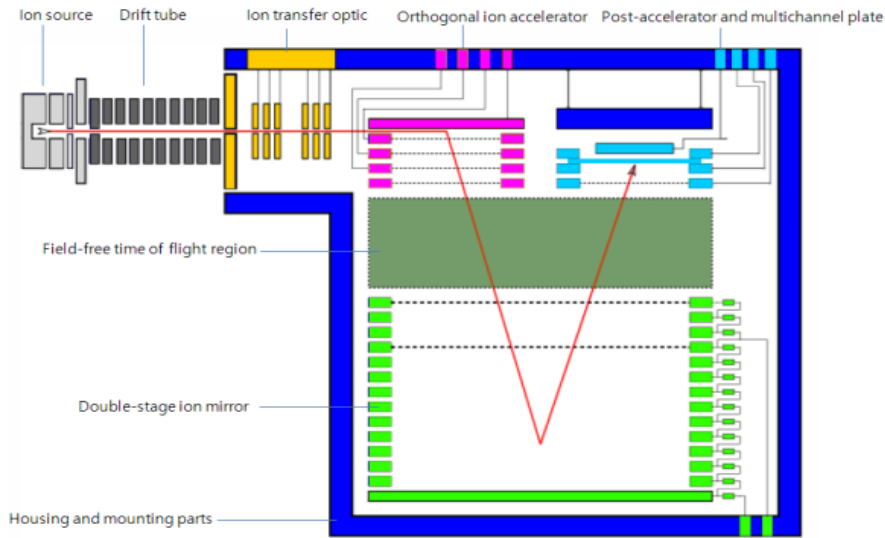


Figure 4. Schematic drawing of the PTR-ToFMS instrument.

이동도관에서 생성된 VOCH^+ 이온은 이온 전달 광학부 (ion transfer optics)를 통과하면서 날카로운 빔 (beam)의 형태로 비행시간 챔버로 유입되고, 수평으로 유입되는 이온의 흐름은 80-120 kHz 간격으로 이온들을 수직으로 입사시킬 수 있는 이온 가속기(orthogonal ion accelerator)를 통해 이온의 운동벡터는 수평에서 수직으로 방향을 전환한다. 비행시간 챔버에서 이온들은 인가되는 전기 에너지에 비례하여 운동에너지를 가지며, 비행시간에 따른 질량대전하비 (m/z)로 측정되고 증폭된 후 측정된 이온세기의 신호를 이용하여 VOC의 농도로 산출된다. VOC의 농도는 이온의 이동도관에서 이온분자반응에 따른 반응속도와 체류시간 그리고 이온의 통과율이 보정된 신호의 세기로 나타낼 수 있으며 다음의 (3) 식과 같다.

$$[\text{VOC}] = -\frac{1}{k \times t} \times \ln \frac{i(\text{H}_3\text{O}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+) + i(\text{VOCH}^+)} \quad (3)$$

여기서, $[\text{VOC}] = \text{VOC mixing ratio}$

$k = \text{VOC ion/molecule reaction rate coefficient, cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$t = \text{residence time of the ions in the drift tube, s}$

$i(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{H}_3\text{O}^+ \text{ ion count rates corrected for transmission through the mass spectrometer}$

$i(\text{VOCH}^+) = \text{VOCH}^+ \text{ ion count rates correct for transmission through the mass spectrometer}$

분석 조건에서 이동도관에서의 H_3O^+ 이온과 VOC의 체류시간은 항상 일정하게 유지되고, 분석대상물질의 반응속도는 이온과 분자의 충돌속도에 의존하므로 반응속도상수는 이론적으로 계산 할 수 있다.9 대부분의 VOC의 반응속도상수는 $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \leq k \leq 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 의 범위에

Table 2. Analytical Parameters for PTR-ToFMS

Items		Contents
Model/Manufacture		PTR-ToFMS/Ionicon
Sampling Flow		100 ml/min
Primary Ion		H_3O^+
H_2O Flow		5 ml/min
Ion Source		3 mA
Drift Tube	Temp.	60 °C
	Voltage	250~900 V
	E/N (Electric Field)	60~200 Td(townsend) (1 Td = $10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$)
	Pressure	2.3 mbar
Time of Flight Mass Analyzer	Mass Range	m/z 20 - m/z 300
	Ion Extration Rate	80 kHz
	Spectrum	every 1 s

있으며, $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 값을 사용한다^(10,11).

시료 분석 조건은 Table 2와 같다. 일반적으로 VOCs 분석에서 이동도관(drift tube)의 전압을 600 V 수준으로 사용하지만, 여기에서는 주요한 분석인자로 이동도관(drift tube)에 인가되는 전압 값을 250 V에서 900 V 범위로 변화시켜 질량스펙트럼을 분석하였다. 전압의 변화는 이동도관의 전장강도(E/N: electric field)에 영향을 주기 때문에 이온의 반응과 검출되는 이온의 세기에 영향을 미친다.

2.3 분석결과

PTR-ToFMS를 이용한 아세톤과 메탄올, 톨루엔의 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 초당 10 ml로 시료가 주입되면 실시간(초당)으로 Figure 5와 같은 스펙트럼이 얻어지

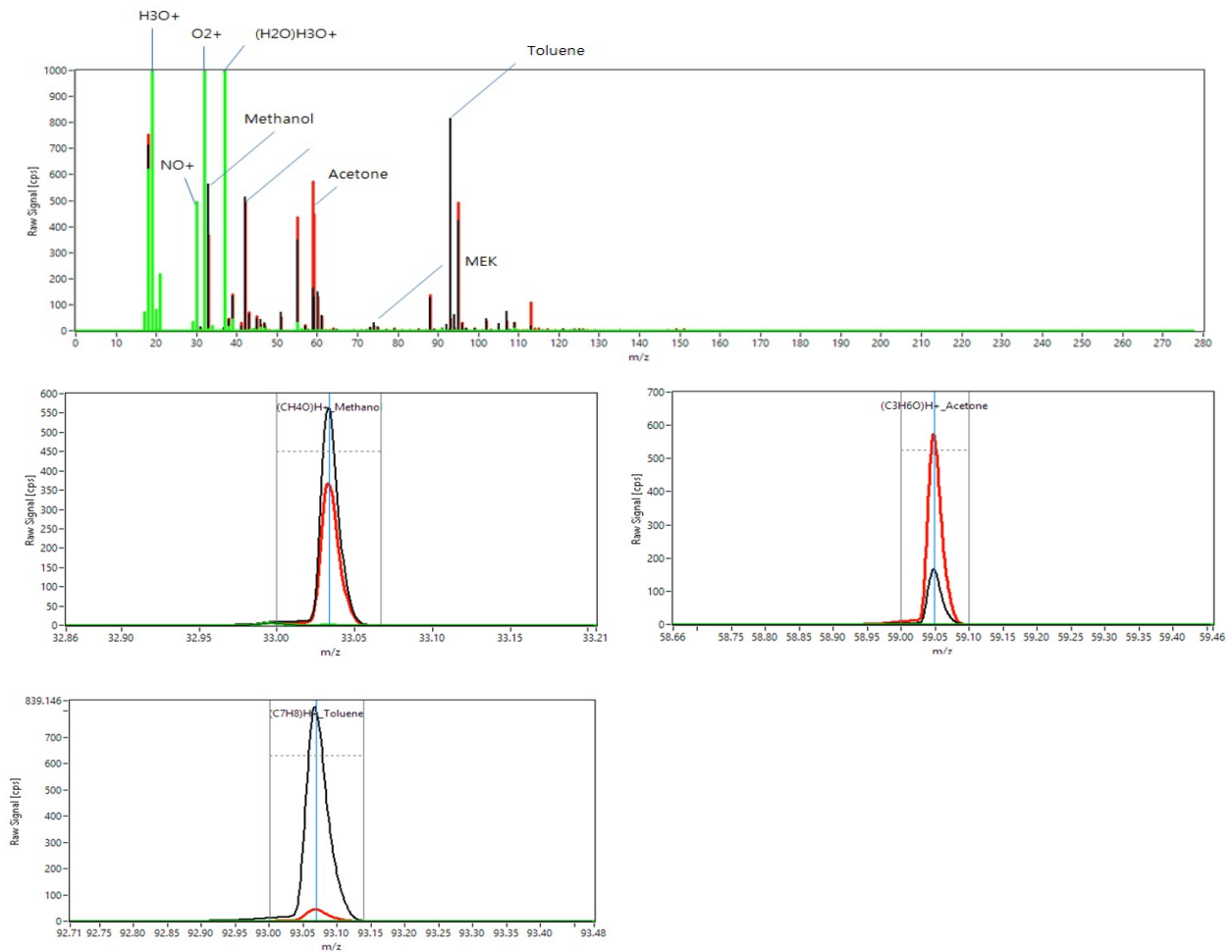


Figure 5. PTR-ToFMS Spectrum of each substance.

Table 3. Concentration by Measuring Point (ppb)

Distribution	Radius 130 m	Radius 300 m				Radius 1,000 m			
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
Toluene	1,080	208	97.0	67.8	45.0	4.9	5.6	5.4	5.6
Acetone	206	22.6	75.3	55.4	44.8	11.9	8.7	11.0	7.4
Methanol	177	124	79.3	69.7	90.5	38.5	64.8	25.8	15.4
MEK	7.6	3.1	8.1	5.9	6.8	3.1	2.6	2.6	2.9

고 각 물질의 농도는 이온의 이동도관에서 이온분자반응에 따른 반응속도와 체류시간 그리고 이온의 통과율이 보정된 신호의 세기로 실시간으로 구해진다.

측정결과는 Table 3과 같다. 측정지점은 화재 발생지점을 중심으로 반경 130 m와 반경 300 m, 반경 1,000 m를 중심으로 총 9개 지점에서 측정하였다. 주요 검출물질은 톨루엔, 아세톤, 메탄올, 메틸에틸케톤이다. 아세톤을 제외한 세 가지 물질은 농도에 따라 차이는 있지만 화학물질관리법에서 사고대비 물질과 유독물질로 지정한 유해화학물질이다.

측정지점에 따라 차이는 있지만 화재 지역을 중심으로

가장 근접한 부분에서는 톨루엔 농도가 가장 높게 검출되는 것을 알 수 있었다. 톨루엔 다음으로 높은 물질은 아세톤이며 그 다음으로 메탄올, 메틸에틸케톤 순으로 농도가 높게 검출되었다. 이들 물질들은 Figure 6과 같이 화재 지점에서 멀어질수록 농도가 감소하는 것을 알 수 있었으며 이 자료를 근거로 주민 대피 등의 사고대응 체계에 활용할 수 있었다. 톨루엔은 페인트, 수지, 접착제 등으로 많이 사용되는 물질로 흡입할 경우 기침, 두통, 어지러움, 구역질 등을 동반하며 메탄올은 전기·전자, 연료, 금속추출, 플라스틱 유연제 등 다양한 용도로 사용되는 물질로 흡입할 경

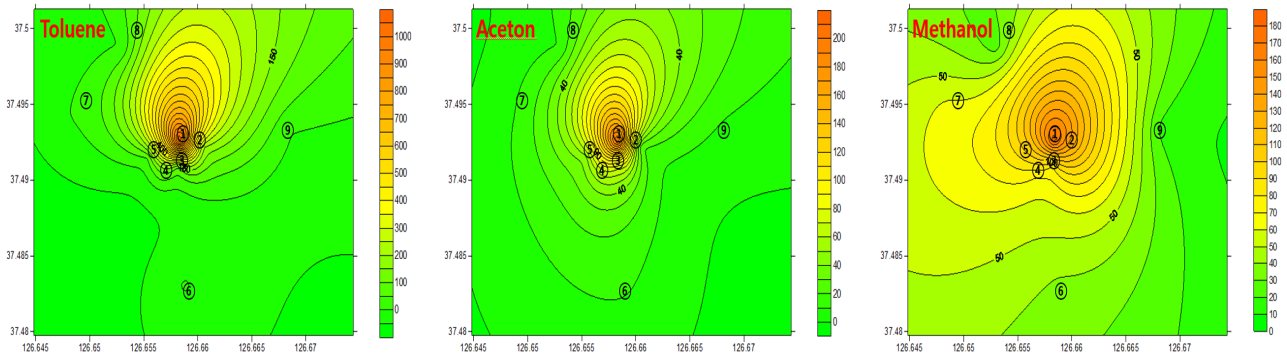



Figure 6. Concentration change by measuring point.

Table 4. Physical and Chemical Properties of Hazardous Chemicals

Chemicals	Structure	CAS Number	Formula	Molecular Weight (g/mol)	Boliling Point (°C)	Density (g/cm ³)	IDLH (ppm)
Toluene		0000108-88-3	C7H8	92	110	0.8636	67 (AEGL-1)
Methanol	H_3C-OH	0000067-56-1	CH ₃ OH	32	64.7	0.7866	670 (AEGL-1)

우 기침, 두통, 구토 등의 증상을 보이며 안구에 들어갈 경우 시력의 손상과 심할 경우 시력을 상실할 수 있다⁽¹²⁾. 이들 물질이 검출된 이유에 대해서는 화재가 발생한 업체의 자료가 모두 전소되어 업체의 진술만으로 확인하기가 어려운 점이 있으나 대략적으로 폐 유기용제를 정제하는 업체의 특성 상 상당량의 폐 유기용제를 보유함으로써 이들 물질들이 화재로 전소되면서 Table 4와 같이 물리·화학적인 특성으로 배출된 것으로 보인다. 또한 화재가 발생한 사업장에 인접해 있던 공장 중 도금 및 목공과 관련된 일부 사업장이 함께 전소되면서 이들 업체에서 보유하고 있던 강산과 유기용제들도 화재로 배출된 것으로 판단된다.

일반적으로 유기물질을 분석하는데 있어서 아직까지도 가스크로마토그래피 질량분석기가 많이 활용되고 있으나 이 장비는 시료채취 후 전처리, 분석과정에 최소 60 min 이상의 시간이 소요되기 때문에⁽¹³⁾ 화재로 인한 화학사고와 같이 긴박한 상황에서 신속하게 사고대응을 하고 사고 후 주변 대기환경 조사를 실시하여 주민들에게 정확한 정보를 전달하는데 한계가 있다. 참고로 이번 분석에 GC-MS를 이용하여 시료를 분석하였는데 테들러 백을 이용하여 시료채취 후 분석기가 구축된 실험실로 이동하여 시료의 전처리 및 분석과정을 통해 측정결과를 사고 발생 후 수일 후에 파악 할 수 있었다. 따라서 즉각적인 사고 대응 및 수습을 하는데 있어서 어려움이 있다. 또한 GC-MS를 이용할 경우 컬럼 및 전처리 방법 등의 차이로 분석 가능한 물질의 종류가 제한되어 있지만 PTR-ToFMS는 일반적으로 수소 친화도를 가진 대부분의 유기화합물질의 분석이 가능하기 때문에 다양한 유기물질에 적용할 수 있다. 이번 분석에서도

화재 대상 사업장의 주요 취급물질인 아세톤과 메탄올이 GC-MS에서는 불검출로 분석되었으나 PTR-ToFMS에서는 검출되었다. 따라서 GC-MS를 이용한 결과는 사고 이후 사고원인 조사 등의 작업을 수행하는데 보충자료로 활용하는 것이 바람직하며 사고 발생 시 신속한 대응과 수습을 위해서는 실시간(초단위)으로 분석이 가능한 장비를 활용하는 것이 중요하다고 볼 수 있다.

이번 분석에서 PTR-ToFMS를 이용하여 측정한 결과 메탄올, 톨루엔 등 주요 유해화학물질이 검출되는 것을 알 수 있었으며 Table 4와 같이 이들 물질이 모두 급성 노출기준에 도달하지 못해 피해지역 인근 주민들에게 신속하게 전파되어 주민들의 불안을 감소시킬 수 있었다. 또한 실제 사고 업체에서 신고한 물질이외에 다른 물질이 검출되는 것을 파악할 수 있어서 향후 국과수의 정밀 감식 결과에 참고자료로 활용할 수 있다.

이와 같이 화학물질 취급과 관련된 사고에서 빠른 응답을 요구하는 장비 사용은 국내외에서 많이 활용되고 있다⁽¹³⁾. 따라서 화학물질 사용 중에 대형 화재사고가 발생할 경우 주변 대기에 미치는 영향을 신속히 파악하고 주민의 불안을 감소시키기 위해서는 빠른 응답시간을 보유한 장비를 이용하여 대응하는 것이 무엇보다 중요하다고 판단된다.

3. 결 론

본 논문은 양자전이비행시간질량분석기를 이용하여 화학물질 화재 발생 시 실시간 유해화학물질의 분석에 대한 중요성을 고찰해 보고자 실제 ○○지역 사고에서 PTR-ToFMS를

이용하여 화재 중심 지점과 주변 대기질을 측정하였다. 그 결과 화재 발생 시 화재 지점을 중심으로 9개 지점에서 실시간으로 3가지 주요 유해화학물질의 성분과 질량을 파악할 수 있었다. 이들 물질은 화재 중심지역에서 가장 높게 검출되었으며 주거지역으로 갈수록 농도가 감소하는 것을 알 수 있었으며 모두 급성노출기준 이하로 나타나 사고 대응 시 주민들에게 문자메시지 전송 등으로 주민들의 불안을 잠재우고 신속한 대응을 하는데 큰 역할을 하였다. 따라서 이와 같이 대형화재로 인해 다양한 화학물질을 취급하는 사업장의 화재가 발생할 경우 신속하고 정확한 물질의 파악을 위해서는 시료의 전처리 등이 필요하지 않고 분석 시간이 짧은 실시간 정밀 분석장비를 현장에 적용하는 것이 무엇보다 중요하다고 판단할 수 있었다.

References

1. Chemistry Safety Clearing-house (csc.nics.go.kr).
2. C. h. Shin, H. S. Lee, T. H. Kim and J. H. Park, "Analysis on Chemical Accident Characteristics of Facilities Handling Hydrochloric Acid", *Fire Science & Engineering*, Vol. 30, No. 6, pp. 14-22 (2016).
3. Ministry of Environment, "Chemical Substances Control Act" (2016).
4. Korea Environment Corporation, "Safe Management of Hazardous Chemicals and Personal Protective Equipment Selection Guide" pp. 3-4 (2015).
5. J. H. Kim, J. S. Park, C. H. Min, S. Y. Kim, G. H. Yoon and S. D. Kim, "A Study on the Trimethylsilanol Analysis Method of Semiconductor Processing using a Proton Transfer Reaction -Time of Flight Mass Spectrometer", *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, Vol. 17, No. 1, pp. 85-95 (2017).
6. N. Hayeck, B. Temime-Toussel, S. Gligorovski, A. Mizzi, R. Gemayel, S. Tlili, P. Maillot, N. Pic, et al., "Monitoring of Organic Contamination in the Ambient Air of Microelectronic Clean Room by Proton-transfer Reaction/ time-of-flight/mass Spectrometry (PTR-ToF-MS)", *International Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 392, pp. 102-110 (2015).
7. J. H. Kim, G. H. Yoon, Lukas Mark, J. J. Lee, J. S. Park, J. Y. Ahn, J. S. Han and S. D. Kim, "Comparison of Real-time Mass Spectrums on the Main- and Side-stream Smoke of Cigarette using an Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer (PTR-MS)", *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, Vol. 13, No. 2, pp. 117-127 (2013).
8. A. Jordan, S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Mark, H. Seehauser, R. Schottkowsky, P. Sulzer, et al., "A High Resolution and High Sensitivityproton-transfer-reaction Time-of-flight Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS)", *International Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 286, pp. 122-128 (2009).
9. W. Lindinger, A. Hansel and A. Jordan, "On-line Monitoring of Volatile Organic Compounds at Pptv Levels by Means of Proton-transfer-reaction Mass Spectrometry (PTR- MS)-Medical Applications, Food Control and Environmental research", *International Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 173, pp. 191-241 (1998).
10. T. Su and W. J. Chesnavich, "Parametrization of the Ion-polar Molecule Collision Rate Constant by Trajectory Calculations", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 76, pp. 5183-5185 (1982).
11. J. Zhao and R. Zhang, "Proton Transfer Reaction Rate Constants Between Hydronium Ion (H_3O^+) and Volatile Organic Compounds", *Atmospheric Environment*, Vol. 38, pp. 2177-2185 (2004).
12. National Institute of Chemical Safety, "Key Info Guide for Accident Preparedness Substances" pp. 106, 112, 186 (2017).
13. K. J. Kim, Y. S. Yoon, J. S. Lee, H. J. Park, S. J. Seo, J. H. Yoon, G. S. Seok and K. H. Choi, "Analysis of Chemical Accident Causing Substances using PTR-TOF-MS-Case Study of Chemical Accident by Reaction Process with Epoxy and Acrylic Acid." *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, Vol. 17, No. 1, pp. 21-28 (2014).