[Research Paper]

양자전이 비행시간 질량분석기를 이용한 화학사고 원인물질 분석

김소영

한강유역환경청 시흥화학재난합동방재센터 환경연구관

Analysis of Chemical Accident-Causing Substances Using a Proton Transfer Reaction-Time of Flight Mass Spectrometer

So-Young Kim

Senior Researcher, Ministry of Environment Han River Basin Environment Office, Siheung Joint Inter-agency Chemical Emergency Preparedness Center

(Received September 17, 2019; Revised November 7, 2019; Accepted November 8, 2019)

요 약

국내에서는 2012년부터 2018년 까지 총 556건의 화학사고가 발생하였다. 화학사고 중 두 가지 이상의 화학물질 이상반응에 의해 발생하는 사고는 그 원인물질을 파악하는데 많은 시간이 필요하여 효과적인 사고대응과 수습을 위해서 신속한 분석이 필요하다. 본 논문은 이상반응에 의해 발생한 화학사고의 원인물질 파악을 위해 양자전이 비행시간 질량분석기를 사용하였다. 이 분석기는 시료채취와 전처리 없이 빠른 응답시간을 가져 실시간 분석이 가능하며 또한 수소친화도가 높은 대부분의 휘발성유기화합물질의 정량정성 분석이 가능하여 이상반응에 의해 발생하는 화학사고의 원인 물질을 조사하는데 적합하다. 실제로 201○년 ○월에 ○○ 지역 화학사고 발생 시 양자전이 비행시간 질량분석기를 이용하여 측정한 결과 메탄올과 톨루엔 등이 검출되는 것을 알았으며 이상반응에 의해 발생된 황 계열 화합물이 사고 주변의 강한 악취의 원인임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In Korea, a total of 556 chemical accidents occurred from 2012 to 2018 caused by adverse reactions of two or more chemicals, which required significant amounts of time to identify the causative chemicals. Rapid analysis is required for effective incident response and probing. In this study, a quantum transition time-of-flight mass spectrometer was used to identify the causative agents of chemical accidents caused by adverse reactions. The analyzer enabled fast real-time analysis without the need for sample collection and pretreatment. Quantitative and qualitative analysis of most volatile organic compounds with high hydrogen affinity was performed to investigate the cause of the chemical accidents. In fact, in the month of 201○, methanol and toluene were detected as causative agents of the accident using a quantum transition time mass spectrometer, and were also the cause of the reported odor.

Keywords : Adverse reactions, Chemical accidents, Proton transfer reaction-time of flight mass spectrometer (PTR-ToFMS)

1. 서 론

유해화학물질이란⁽¹⁾ 유해성 또는 위험성이 있거나 그럴 할 우려가 있는 화학물질로 물리적 위험성, 건강 및 환경 유해성에 따라 분류되며 국내에는 유독물질 915종, 제한물질 13종, 금지물질 60종, 사고대비물질 96종 등으로 관리하고 있다⁽²⁾.

화학 사고는 이러한 유해화학물질을 취급하는 과정 중

에 작업자의 부 주위, 시설결합 등에 의해서 발생되며 화학 물질의 누·유출이 가장 많은 사고의 부분을 차지하며 화재 나 폭발로 인한 사고도 꾸준히 일어나고 있다⁽³⁾. 2013년부터 2018년까지 발생한 유해화학물질 화학사고 중에서 가장 많은 부분을 차지하는 유해화학물질은 염산, 암모니아, 질 산, 황산, 불산 등의 순서로 나타났는데⁽³⁾ 이런 단일 물질에 의한 사고이외에도 유해화학물질의 취급 과정 중에 물질의 이상반응에 의해 발생하는 사고의 유형도 있다. 단일 물질

에 의한 사고는 원인물질에 대한 정보가 쉽게 취득되어 사고 대응과 수습이 비교적 용이하지만 이상반응에 의한 사고 일 경우 원인물질 파악에 대한 소요시간이 길어 신속한 사고 대응과 수습하는 과정에 어려움이 있다⁽⁴⁾.

일반적으로 화학사고 원인물질을 분석하기 위해서는 많은 종류의 분석기술들을 적용할 수 있는데 1990년대 중반 University of Innsbruck, Austria의 Warner Lindinger에 의해 개발된 PTR-MS (Proton transfer reaction mass spectrometer)는 미량 물질을 정량 분석하는데 많이 사용되고 있다^(4,7,8). PTR-MS는 시료의 전처리가 필요 없어 비교적 빠른 시간 안에 화학사고 원인물질에 대한 파악이 가능하다⁽⁵⁾.

양자전이 비행시간 질량분석기(Proton transfer reaction time of flight mass spectrometer, PTR-ToFMS)는 시료의 전처리 없이 수초내로 공기 중의 시료를 흡입하여 성분을 분석하고 물질의 양을 신속하게 알려주기 때문에 이상 반응에 의한 화학사고 시 원인물질 파악과 빠른 주민 복귀를 결정하는데 도움이 될 수 있는 장점이 있다⁽⁶⁻⁸⁾.

양자전이반응은 화학적 이온화(Chemical ionization) 방법의 하나로, 전자충격이온화(Electron impact ionization)방법에 비하여 매우 낮은 에너지 반응으로 생성물의 형성과정에서 전자전달이 일어나지 않으며 반응물의 조각화 경향이 매우 적다. PTR-ToFMS의 이온화원에서 발생된 H_3O^+ 는 H_2O 분자보다 낮은 양자친화력(Proton affinity, PA)을 가지고 있는 시료공기 중의 O_2 , N_2 , CO_2 등의 성분과는 잘 반응하지 않으며, H_2O (165 kcal/mol)보다 더 큰 양자 친화력을 가지고 있어 쉽게 반응한다. PTR-ToFMS를 이용할 경우 1초 단위로 측정 결과가 표출되어 신속한 결과 확인이 가능하다.

본 논문은 렌즈를 생산하는 한 공장에서 작업이 완료된 resin에서 이상반응에 의해 흡이 발생한 화학사고의 원인물질 파악을 위해 PTR-ToFMS의 exact mass 결과를 분석한 것이다.

2. 본 론

2.1 시료채취

화학사고가 발생된 사업장의 위치, 사고일시 등과 관련

된 내용은 현재 사고에 대한 조사가 이루어지고 있는 점을 감안하여 공개하지 않는 것으로 한다. 화학 사고는 오전 7시 50 min경에 발생하였다. 사업장에서 보관 중이던 드럼통 내 제품에서 미상의 원인으로 물질이 끓어오르며 드럼통이 팽창하고 노란색 연기가 발생하였다. 화학사고 발생 후 지속적인 악취가 발생하였다. 시료채취는 사고 다음날 15:00시 경에 수행되었다. 시료채취 지점은 사고지점 건물 내와 건물에서 북쪽으로 약 5 m 떨어진 지점 등 2곳에서 각각 Bag sampler (AVS-500, ACEN)를 이용하여 10 L Tedlar bag (SKC, USA)에 채취하였다.

2.2 시료분석

화학사고 누출 원인물질을 분석하기 위해서 양자전이 비행시간 질량분석기(Proton transfer reaction time of flight mass spectrometer, 8000, IONICON, Austria)를 사용하였고 분석 조건은 Table 1과 같다.

시료를 분석하기 전에 설정한 질량분석범위에서 분석이온이 비행시간 챔버를 비행함에 따라 발생하는

이온성분의 손실(Mass discrimination)을 보정하기 위하여 이온의 단위질량에 따른 통과율(Transmission)을 산정하였다. 통과율은 활성탄 트랩(Supelco, U.S.A.)을 이용하여 장비의 배경농도를 측정한 후에 연이어 100 ppb 수준의 VOCs 표준물질(RESTECK, VOCs 9 mixture, U.S.A.)을 측정하였다. 배경농도의 측정에서 각각의 이온의 배경신호(BG)는 10 cps (Count per second) 이하로 낮은 수준을 보이면서 안정하게 유지되었고, 10분 이상 측정된 후에 표준시료를 주입하였다. 표준시료의 주입과정에서 주입라인의 밸브를 전환 (Valve switching) 하는 과정에서 관내에 남아 있던 시료가 혼합되어 초기에 불안정하였으나, 약 20초 뒤에는 안정한 농도를 나타내었다. 통과율 산정에는 정확한 표준시료의 농도가 필요하며, 본 논문에서는 표준시료 중의 동위원소 함량을 고려하여 제조사에서 제공한 표준시료의 농도를 보정하여 재 산정하여, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 탄소(C) 및 산소(O) 뿐만 아니라, 특히 표준시료 중에 Cl 성분을 함유한 Chlorobenzene, Dichlorobenzene 그리고 Trichlorobenzene의 경우 염소이온의 동위원소 비율($35Cl : 37Cl = 75.78\%$:

Table 1. Analytical Parameters for PTR-TOF-MS

Parameters	Values
Drift tube pressure	2.3 mbar
Drift tube voltage	600 V
Drift tube temperature	60 °C
Electric field (E/N)	135 Td (1 Td = 10^{-17} V·cm)
Proton ion	H_3O^+
H_2O flow	5 mL/min
ToF mass range	0 ~ 280 m/z
TOF chamber pressure	$1.99E^{-7}$ mbar

Table 2. Isotope Mass Correction for Standard VOC Concentrations

Formula	Name	Mass	Concentration (ppb)	Isotope corrected concentration (ppb)
C ₆ H ₆	Benzene	78.04695	104.0	97.48
C ₇ H ₈	Toluene	92.06260	110.0	101.93
C ₈ H ₁₀	Ethylbenzene	106.07825	110.0	100.81
C ₈ H ₁₀	Xylene	106.07825	300.0	275.12
C ₆ H ₅ Cl	Chlorobenzene	112.007878	110.0	78.12
C ₉ H ₁₂	Trimethylbenzene	120.09390	200.0	181.43
C ₆ H ₄ Cl ₂	Dichlorobenzene	145.9690	300.0	161.43
C ₆ H ₃ Cl ₃	Trichlorobenzene	179.9300	98.0	39.96

Figure 2. PTR-ToFMS transmission test. **Figure 3.** PTR-ToFMS transmission curve.

24.22%)로 인하여 제공된 표준시료 농도에 비하여 실제 동위원소를 고려한 단위질량에 대한 농도와 차이가 크게 나타난다.

표준시료 측정결과에 대한 평균 질량스펙트럼 결과를 Figure 2에 나타내었으며, 앞서 언급한 동위원소에 따른 측정된 스펙트럼의 분포를 확인할 수 있다. 측정된 이온의 통과율을 Figure 3에 나타내었으며, 각각의 해당 이온의 단위 질량에 대한 통과율을 적용하여 측정된 신호를 보정하여 농도를 산정하였다. 분석 물질에 대한 농도는 다음의 식(1)을 통해 구할 수 있다. 분석 조건에서 H₃O⁺ 이온과 VOC가 반응할 수 있는 체류 시간이 항상 일정하게 유지되고, 분석 대상물질의 반응속도는 이온과 분자의 충돌속도에 의존하므로 반응속도상수는 이론적으로 계산할 수 있다. 대부분의 VOCs의 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 있으며, 본 논문에서는 $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 값을 사용하여 농도를 산정하였다⁽⁷⁻¹⁰⁾.

$$[VOC] = -\frac{1}{k \times t} \times \ln \frac{i(H_3O^+)}{i(H_3O^+) + i(VOCH^+)} \quad (1)$$

여기서,

[VOC] = VOC mixing ratio

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

t = Residence time of the ions in the drift tube, second
 $i(H_3O^+)$ = H₃O⁺ ion count rates corrected for transmission through the mass spectrometer

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

2.3 분석결과

2.3.1 휘발성유기화합물

PTR-ToFMS로 분석한 결과 Figure 4와 같은 스펙트럼을 얻을 수 있었다. Blank는 H₃O⁺이온의 농도 등을 확인하기 위해 Dry zero air를 분석한 스펙트럼이며, 두 번째 스펙트럼은 1차 사고지점의 채취 시료를 분석한 것이다. 세 번째 스펙트럼은 2차 사고지점에서 채취한 시료를 분석한 스펙트럼이다. Dry zero air 스펙트럼에서는 주로 H₃O⁺ 그룹과 NO⁺(m/z 30), O₂⁺(m/z 32), H₃O⁺ 이온의 클러스터(cluster)로 형성되는 (H₂O)H₃O⁺, (H₂O)₂H₃O⁺ 등의 이온들이 검출되는 것을 알 수 있으며, 질량이 큰 영역에서 비교적 깨끗한 스펙트럼을 보여주고 있다. 사고지점 1과 2는 화확물질 누출사고에 의해 비교적 비슷한 모양의 스펙트럼을 나타내는 것으

Figure 4. PTR-TOF-MS Spectrum for site Primary and Secondary accident spot and Dry air zero base.

Figure 5. PTR-TOF-MS spectrum for site primary and secondary accident spot and dry air zero base.

로 나타났으며, dry zero air 스펙트럼과는 달리 비교적 질량이 큰 영역에서 피크들이 출현하였다. 이를 명확하게 파악하기 위하여 Figure 5에는 세 가지 시료를 분석한 스펙트럼을 중첩해서 비교하였다. 분자량이 작은 순서부터 사고지점에서 출현한 물질의 분포를 살펴보면 Methanol ($(\text{CH}_4\text{O})\text{H}^+$, m/z 33.03349), Acetonitrile ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})\text{H}^+$, m/z 42.03382), Acetaldehyde ($(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$, m/z 45.03349), Acetone ($(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\text{H}^+$, m/z 58.06989), Toluene ($(\text{C}_7\text{H}_8)\text{H}^+$, m/z 93.06989), Phenol ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{H}^+$, m/z 95.06989), Xylene ($(\text{C}_8\text{H}_{10})\text{H}^+$, m/z 107.08553) 등의 VOCs가 주로 검출되는 것을 알 수 있었다.

PTR-TofMS로 분석된 주요 VOCs 물질의 질량스펙트럼을 Figure 6에 물질별로 정렬하여 비교하였으며, 확인된 물질에 대한 농도를 요약하여 Table 3에 정리하여 나타내었다. Methanol은 1차 사고지점에서 약 403 ppb 수준으로 나타났으며, 2차 사고지점에서는 277 ppb 수준으로 1차 사고지점이 높은 농도수준을 보였다. Acetonitrile은 1차 및 2차 사고지점 모두 유사한 수준으로 각각 214 ppb, 215 ppb이었고 일반 대기의 농도 수준보다 높은 수준으로 검출되는 것을 알 수 있었다. Acetone은 1차 사고지점에서 65 ppb의 수준을 보였으나 2차 사고지점에서는 230 ppb로 나타나 사고 주변

Figure 6. Comparison of the major VOCs compounds assigned from the three types mass spectra (black line : 1st accident point, red line : 2nd accident point, green line : dry zero air).

Table 3. Summary on the VOCs Concentrations from 1st and 2nd Point (unit : ppb)

Items	Methanol		Acetonitrile		Acetone		Benzene		Toluene		Phenol		Xylene	
	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point
S.N. ¹⁾	692	883	692	883	692	883	692	883	692	883	692	883	692	883
Mean	402.93	276.74	213.68	214.77	64.89	229.51	5.73	6.31	459.53	27.91	235.77	249.43	43.94	23.68
S.D., σ ²⁾	8.04	5.09	4.21	5.17	2.31	4.64	0.41	0.46	14.95	0.76	22.24	25.37	1.61	0.98
S.E. ³⁾	0.31	0.17	0.16	0.17	0.09	0.16	0.02	0.02	0.57	0.03	0.85	0.85	0.06	0.03
Max.	425.69	292.44	224.72	232.86	74.61	245.16	7.13	7.33	489.97	29.93	283.85	286.65	48.41	25.41
Min.	378.52	260.58	198.38	200.43	60.63	211.95	4.83	4.57	404.05	23.89	195.14	129.79	40.24	18.64

¹⁾S.N. : Spectrum Number, ²⁾S.D. : Standard Deviation, ³⁾S.E. : Standard Error ($S.E. = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$)

에서 발생하는 심한 악취의 요인으로 판단된다. Toluene의 경우 1차 사고지점에서 460 ppb, 2차 사고지점에서 28 ppb로 나타나 1차 사고지점은 2차 사고지점보다 약 16배 이상 높게 나타났다. Phenol은 1차 사고지점이 236 ppb, 2차 사고지점이 249 ppb로 두 지점이 큰 차이를 나타내지는 않았

으나 모두 높은 수준임을 알 수 있다. Xylene은 1차 사고지점이 44 ppb, 2차 사고지점이 24 ppb로 나타나 1차 사고지점에서 높은 농도를 나타냈다. 물질별 농도수준을 종합해보면 1차 사고지점에서는 Methanol, Toluene, Xylene이 높은 농도수준을 나타내었으며, 그 중에서도 Toluene의 농도

Figure 7. Comparison of the Sulfur compounds assigned from the three types mass spectra(black line : 1st accident point, red line : 2nd accident point, green line : dry zero air).

Table 4. Summary on the Sulfur Compounds Mixing Ratio from 1st and 2nd Point (unit : ppb)

Class	H ₂ S		C ₃ H ₅ S		C ₄ H ₇ S		C ₃ H ₆ OS		C ₃ H ₆ S ₂		C ₆ H ₈ S	
	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point	1 st point	2 nd point
S.N	692	883	692	883	692	883	692	883	692	883	692	883
Mean	0.46	0.26	1.58	1.05	1.91	1.08	4.27	5.53	3.32	3.97	9.84	56.11
S.D.	0.08	0.06	0.21	0.29	0.56	0.54	0.37	0.99	0.21	0.49	2.05	3.24
S.E.	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.08	0.11
Max.	0.71	0.43	2.17	1.75	3.07	2.38	5.51	7.04	4.07	4.85	19.17	61.81
Min.	0.22	0.07	0.98	0.31	0.24	0.14	3.41	1.45	2.78	1.81	7.76	36.81

가 가장 높았으며 이는 작업장에서 다량으로 사용하는 유기용제의 누출로 인한 영향으로 판단된다. 2차 사고지점에서는 Acetone의 농도가 높게 나타났으며, 1차 사고지점과 2차 사고지점간에 사용된 용제의 특성이 일부 다른 것을 보여주고 있다. 그리고 1, 2차 사고지점 모두에서 유사한 수준으로 나타난 물질은 Acetonitrile과 Phenol 물질로 두 물질 모두 200 ppb 이상의 고농도를 나타내었으며, 일반적인 대기환경에 비해 매우 높은 수준으로 검출되었다.

2.3.2 황계열화합물

PTR-ToFMS로 분석한 결과 1차 사고지점과 2차 사고지점에서 다양한 황 계열 화합물의 스펙트럼이 검출되는 것을 알 수 있었다. 이들 물질에 대한 표준물질 스펙트럼을 분석하지 못해서 정확한 정성이 가능하지는 않았지만($(C_3H_5S)H^+$, $(C_4H_7S)H^+$, $(C_6H_8S)H^+$ 등의 황 계열 화합물이 일부 검출되는 것을 확인 할 수 있었다. Figure 7에는 황 계열 화합물에 대하여 정렬한 질량스펙트럼을 나타내었고, Table 4에는 적분한 면적에 대한 농도 값을 정리하였다.

$(H_2S)H^+(m/z \ 34.9955)$ 이온은 비행시간 질량스펙트럼에

서 비교적 감도는 낮은 수준이나 충분히 분리되는 것으로 나타났으며, 1차 사고지점 0.46 ppb, 2차 사고지점 0.26 ppb 이었다. $(C_3H_5S)H^+$ (m/z 74.0203)는 $(C_3H_7NO)H^+$ 이온성분과 겹쳐있어, 가우시안 적분방법을 이용하여 물질을 분리하였고, 1차 사고지점에서 1.58 ppb, 2차 사고지점에서는 1.05 ppb 로 산정되었다. $(C_4H_7S)H^+$ (m/z 88.0317)는 $(C_4H_9NO)H^+$ 이온과 겹쳐있어 앞서 언급한 바와 같이 동일한 방법으로 분리하였으며, 1차 사고지점은 1.91 ppb, 2차 사고지점은 1.08 ppb로 산정되었다. $(C_3H_6OS)H^+$ (m/z 91.0218) 이온은 1차 사고지점 4.27 ppb, 2차 사고지점 5.55 ppb 이었다. $(C_3H_6S_2)H^+$ (m/z 107.0040) 이온은 Xylene의 바로 앞에서 확인되었고, 1차 사고지점 3.32 ppb, 2차 사고지점 3.97 ppb 이었다. 그리고 $(C_6H_8S)H^+$ (m/z 113.0410) 이온은 주변에 간섭하는 이온이 없는 형태의 스펙트럼을 나타내었고, 1차 사고지점에서는 9.84 ppb, 2차 사고지점에서는 56.11 ppb로서 황 계열 화합물 중에 가장 높은 수준을 나타냈으며, 2차 사고지점이 황 화합물 누출과 매우 밀접한 관련이 있을 것으로 파악된다.

3. 결 론

본 논문에서는 PTR-ToFMS를 이용하여 화학사고 후 대기시료를 채취하여 분석하였다. 신속한 분석이 필요한 화학 사고에서 적당한 표준물질을 구해서 사고의 원인물질 찾는 것은 어려운 일이다. PTR-ToFMS를 이용할 경우 평상시 사고 가능성이 높은 물질에 대한 표준물질 분석 스펙트럼을 구축해 놓으면 신속한 사고 물질에 대한 정성과 정량 분석이 가능할 수 있다. 그 결과 Methanol, Acetaldehyde, Acetonitrile, Acetone, Acetamide, Toluene, Xylene, Phenol 등의 다양한 VOCs가 고농도로 검출되는 것을 알 수 있었다.

또한 사고 물질에 포함된 황이 이상반응을 통해 $(C_3H_5S)H^+$, $(C_4H_7S)H^+$, $(C_6H_8S)H^+$ 등의 다양한 형태의 화합물로 배출되어 사고 주변 악취발생에 주요 원인 물질로 작용한 것을 알 수 있었다.

References

1. D. J. Lee, T. H. Lee and C. H. Shin, "Study of the Improvement of Hazardous Chemical Management for Chemical Accident Prevention", Fire Science and Engineering, Vol. 31, No. 1, pp. 74-80 (2017).
2. NCIS, "Chemicals Information System (<http://ncis.go.kr>)" (2019).
3. NICS, Chemical Safety Clearing-house (<http://csc.go.kr/main.do>) (2019).
4. 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).
5. A. Jordan, S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Mark, H. Seehauser, R. Schottkowsky and 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, 122-128 (2009).
6. Korea Environment Corporation, "Safe Management of Hazardous Chemicals and Personal Protective Equipment Selection Guide" pp. 3-4 (2015).
7. S. Y. Kim, D. H. Cho and J. M. Park, "Study on Air Quality in the Case of Chemical Fires Using Proton Transfer Reaction-Time of Flight Mass Spectrometer", Fire Science and Engineering, Vol. 32, No. 6, pp. 84-90 (2018).
8. 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).
9. 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).
10. 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).