

PTR-TOF-MS를 이용한 화학사고 원인물질 분석 연구 -에폭시와 아크릴산 이상 반응에 의한 사고 사례-

김기준¹ · 윤영삼² · 이진선^{3†} · 박현주⁴ · 서석준⁴ · 윤준현⁵ · 석광설³ · 최경희³

¹국립환경과학원 교통환경연구소, ²국립환경과학원 폐자원에너지연구과, ³국립환경과학원 화학물질연구과,
⁴국립환경과학원 대기환경연구과, ⁵화학물질안전원 사고예방심사과

Analysis of Chemical Accident Causing Substances using PTR-TOF-MS -Case Study of Chemical Accident by Reaction Process with Epoxy and Acrylic Acid-

Ki-Joon Kim¹, Young-Sam Yoon², Jin-Seon Lee^{3†}, Hyun-Ju Park⁴, Seok-Jun Seo⁴,
Junheon Yoon⁵, Gwang-Seol Seok³, and Kyung-Hee Choi³

¹Transportation Pollution Research Center, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

²Waste-to-Energy Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

³Chemicals Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

⁴Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

⁵National Institute of Chemical Safety, Daejeon 305-343, Korea

Received January 16, 2014/Revised January 24, 2014/Accepted February 27, 2014

Over the last 10 years, about 200 chemical accidents have occurred. The frequency of chemical leak accidents has particularly increased since the 2012 accident of hydrogen fluoride gas leakage. When a chemical accident happens, the released gas-phase substances are more likely diffused into the air, which subsequently might cause serious damage to the health of local residents and the environment. To make a quick response to such a chemical accident, it is significantly important to promptly analyze the accident-causing substances. In this study, a cross analysis was performed using PTR-TOF-MS and GC-MS to identify accident-inducing substances generated in the reaction process with brominated epoxy resin and acrylic acid. As a result of the two analyses, acrylic acid was not found to induce a chemical accident, whereas aromatic hydrocarbons and 2-bromophenol were both identified as accident-causing substances. Given that rapid analysis is essential for a prompt response to chemical accidents, the cross analysis using two or more techniques may be useful to quickly identify accident-causing substances.

Key words: Acrylic acid, Chemical accident, Epoxy resin, PTR-TOF-MS, GC-MS

1. 서 론

국내에서 지난 10년간 200여 건의 많은 화학사고가 발생하였다. 특히, 지난 '12년 휴브글로벌에서 hydrogen fluoride 가스 누출사고로 5명이 사망하는 등 인명피해와 주변 농작물 등 물적 피해를 발생시켰다.¹⁾ 화학물질 사고 발생 시 가스상 형태는 대기 중으로 확산되어 주변

환경 및 인체에 심각한 영향을 미칠 수 있으며, 매체 간 이동을 통해 피해가 확대될 수 있다.²⁾ 환경영향에 대하여 정확하게 평가하기 위해서는 사고원인 물질에 대한 분석이 요구된다. 단일 물질에 의한 단순 누출사고의 경우 해당 물질을 분석할 수 있는 분석방법을 선정하여 정량분석을 수행한다. 그러나, 단순 단일물질 누출사고가 아닌 복합 물질 사고나 사고 원인 물질에 대한 정보가 없

[†]To whom correspondence should be addressed.

을 때에는 우선적으로 원인물질에 대한 정성확인이 신속하게 수행되어야 한다. 지난 '13년 7월 인천 화학공장에서 acrylic acid 관련 사고가 발생한 사례가 있고, 같은 해 11월 청원 렌즈원료 공장에서 이와 유사한 사고사례가 보도된 바 있다.^{3,4)} 이러한 화학사고의 경우 단순한 acrylic acid 누출사고가 아닌, acrylic acid 사용에 따른 반응생성물로 인한 화학사고 사례에 해당된다. 국외에서도 산업시설에서 화학반응 과정 중 이상반응으로 발생하는 화학사고 빈도가 높은 것으로 보고되고 있다.^{5,6)} 사고원인 물질을 분석하기 위해서 많은 종류의 분석기술들이 적용 가능하다. 그중 GC(Gas Chromatography)-MS(Mass Spectrometer)는 가장 일반적으로 사용되는 분석 장비이다. 복잡하고 다양한 화학작용제(chemical warfare agents)의 정성분석(identification)을 위해 GC-MS는 유용하게 사용되어 왔다.^{7,8)} 또한 유기탄화수소류 사고대비물질을 정량 분석하는데 적용되어 왔다.⁹⁾ GC-MS 이외에도 PTR-MS(Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer, IONICON, Austria)가 90년도 처음 개발되어 현재 미량 물질을 정량 분석하는데 많이 사용되고 있다.^{10,11)} PTR-MS는 시료의 전처리가 필요 없이 분석대상물질에 양이온을 결합시켜 분석하는 장비로 화학적 이온화방식의 양자전이반응을 통해 양자친화도(proton affinity)가 $H_2O(166.5 \text{ kcal/mol})$ 보다 큰 물질에 대하여 분석이 가능하다. 대기 중 미량 VOCs(volatil organic compounds)의 실시간 분석에 적용되어 왔으며, GC-MS에 비하여 생성이온의 조각화 경향이 거의 없어 생성이온의 질량이 분석대상물질의 질량에 하나를 더한 것과 같이 질량스펙트럼의 해석이 용이하다.^{12,13)} 그러나, PTR-MS는 GC-MS와는 달리 시료를 사전에 전처리 및 분리하는 과정 없이 실시간으로 유입시켜 분석하기 때문에 이성질체를 포함한 단위질량(unit mass)이 같은 물질을 구분할 수 없어 VOCs 정성에 대한 한계점이 제기되어 왔다.¹⁴⁾ 최근에 개발되어 상용화된 PTR-TOF(Time-Of-Flight)-MS는 PTR-MS에 사용된 사중극자필터(quadrupole mass filter, Pfeiffer, Germany) 대신에 비행시간챔버(HR-ToF, ToF Werk, Swiss)를 적용하여 질량분해능(mass resolution)이 6000 m/m 이상을 나타내며¹⁰⁾ 목적성분을 $m=0.01$ 이하에서 정확한 질량(exact mass) 측정이 가능하여 탄화수소류의 정성분석(identification)이 가능하다.^{11,15)} 또한, 최종 검출부에 pico second 단위의 응답속도를 가지며 검출된 이온을 10^3 이상으로 증폭할 수 있는 MCP (Micro-Channel Plate, PHOTONIS, USA)를 이중으로 장착하여 $10^6 \sim$

10^7 의 증폭효과를 가져와 pptv 레벨 수준의 저농도를 정량할 수 있다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 아크릴산이 사용되는 반응공정 과정에서 발생된 화학사고의 원인물질 분석을 위하여 PTR-TOF-MS 분석의 exact mass 결과와 GC-MS 분석의 질량 스펙트럼 결과 비교를 통한 정성확인 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

화학사고는 '13년 7월 12일 04시경 발생하였다. Epoxy resin에 acrylic acid를 배합시키는 반응 공정 중 냉각공정 이상으로 연기가 발생한 사고였다. 기상은 남서풍으로 2.3 m/s 풍속이었고, 시료포집은 09시경 수행되었다. 풍향을 고려하여 사고지점 건물 내(A 지점), 사고공장 부지 내(B 지점), 풍상 방향 약 100 m 이격지점(C 지점), 풍하 방향 약 500 m 이격 지점(D 지점)에서 각각 bag sampler (AVS-500, ACEN)를 이용하여 10 L tedlar bag (SKC, USA)에 시료를 포집하였다.

2.2. 기기분석

Acrylic acid의 정량분석을 위하여 GC-MS (Agilent 7890/5975C MSD, USA)가 사용되었다. 검량선 작성을 위한 표준가스를 제조하기 위하여 1 L tedlar bag에 질소를 정량적으로 주입하고 acrylic acid 표준 용액을 마이크로 시린지를 사용하여 정량 주입하였다. 표준가스 농도는 단계별로 1 ppmv, 50 ppmv, 177 ppmv, 340 ppmv로 각각 제조하여 분석하였다. 검량선 작성결과 기울기는 660, y절편은 2141, 결정계수(r^2)는 0.996으로 나타났고, 검출한계는 0.59 ppmv로 나타났다. 구체적인 GC-MS 분석 조건은 표 1에 제시되어 있다. PTR-TOF-MS(PTR TOF 8000)는 IONICON(Austria)사 제품을 사용하였고 분석조건은 표 2에 제시되어 있다. TD-GC-MS(Thermal Desorption Gas Chromatograph Mass Spectrometer)(TurboMass 5.4, Perkinelmer)의 분석조건은 표 3에 제시되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아크릴산의 특성

Acrylic acid는 자극적인 매캐한 냄새가 나는 무색액체로, 피부와 눈에 자극적인 부식성 물질이다. 취기한계는 $0.2 \sim 3.14 \text{ mg/m}^3$ 이며 물과 대부분의 유기용제와

Table 1. Analytical parameters for GC-MS

Parameters	Values
Column	J&W 122-1564 (60 m×250 μm×1.4×μm)
Carrier gas	He(99.999%) at 0.7 mL/min
Inlet temperature	250°C
Inlet mode	split(10:1)
Oven program	70°C → 10°C/min → 200°C post run 250°C (5 min)
Scan mass range	45~350 m/z
Qion	72, 55
Injection volume	250 μL

Table 2. Analytical parameters for PTR-TOF-MS

Parameters	Values
Drift Pressure	2.3 mbar
Proton	H ₃ O ⁺
H ₂ O	5 mL/min
Scan mass range	50 ~ 200 m/z
Udrift	600V
Temperature	60
p TOFlens	1.05E ⁻⁵ mbar
p TOF	1.99E ⁻⁷ mbar

Table 3. Analytical parameters for TD-GC-MS

Parameters	Values
Column	DB-1 (60 m×320 μm×1.0 μm)
Inlet temperature	250°C
Tube temperature	300°C
Oven program	40°C → 4 min → 10°C/min → 100°C 5 min → 7°C/min → 250°C → 5 min
Scan mass range	50~300 m/z
Injection volume	100 mL

혼화된다. Acrylic acid의 물리·화학적 특성은 Table 4와 같다.¹⁶⁾ Acrylic acid는 열이나 빛에 노출되거나 대기 중 산화제와 반응 시 쉽게 발열반응의 중합화(exothermic polymerization)가 되므로, 적절한 억제제(inhibitor)가 첨가되어야 한다.¹⁷⁾ Acrylic acid는 화학적 중간 생성물로서 다양한 acrylate를 생성하는데 사용되며 세계시장의 55% 이상이 acrylate ester의 유도체로서 사용된다. Acrylic acid는 플라스틱제, 코팅제, 고분자 에멀전, 페인트 배합, 피혁 마감제, 종이 코팅제, 바닥 광택

제를 생산하는데 사용되며, 치판, 인공치아, 정형외과용 시멘트 원료 제조에도 사용된다.¹⁶⁾ Acrylic acid의 국내 사용량은 약 16만 톤이며 260여개 사업장에서 취급한다.¹⁸⁾ 작업장 내에서 acrylic acid의 주요 노출경로는 흡입과 피부노출이며 노출경로와 상관없이 acrylic acid는 인체내에 빠르게 흡수되고 대사되어 반감기가 짧아 인체 내 축적되지 않는다. Acrylic acid는 대기 중 누출 시 증기 상으로 존재하며 광화학적으로 생성된 hydroxyl radical과 오존과의 반응으로 분해될 수 있다.¹⁹⁾

3.2. 아크릴산 및 반응생성물 분석

GC-MS를 이용하여 acrylic acid 정량분석을 수행한 결과 모든 지점에서 acrylic acid는 검출되지 않았다. Acrylic acid의 대기 중 누출 시 광화학반응에 의한 반감기는 약 40시간으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 사고 후 5시간 이내 시료포집 및 24시간 이내 분석이 수행된 점과 반감기 40시간을 고려할 때 acrylic acid가 직접적으로 누출되거나 반응이 완료되지 않은 상태로 확산되지는 않은 것으로 판단된다. 반응과정에서 acrylic acid가 사용되긴 하였으나, 반응이 완료되거나 이상고온반응에 의해 높은 온도에서 분해된 것으로 판단된다. 정량분석과 함께 열분해생성물 및 반응생성물의 정성확인을 위해 모든 시료포집 지점에 대하여 PTR-TOF-MS를 사용하여 정성분석을 수행하였다. 사고 지점이 소규모 공단지역인 것을 감안하여 공단 외부 지역을 field blank 지점으로 선정하였다. Fig. 1에는 3개 지점에 대한 PTR-TOF-MS 분석 결과를 비교 제시하였고, 많은 물질들이 검출된 것을 확인할 수 있다. 사고가 발생한 후 4시간 이상 소요된 이후에 시료포집이 이루어진 것을 감안하여 사고지점(A 지점)에 초점을 맞춰 물질들을 검색하였다. 사고지점(A 지점)과 풍하지점(D 지점)에서 확인된 대부분 물질들이 일부 response의 차이는 나타났으나 field blank에서 확인되었다. 확인한 response 차이가 나는 물질과 사고지점(A 지점)에서만 확인되는 대표적인 물질을 Fig. 2와 3에 제시하였다.

분석결과 proton mass 105.07 m/z, 106.07 m/z와 107.08 m/z에서 사고지점(A 지점)이 다른 지점보다 높게 나타났고(Fig. 2), 171.95 m/z와 173.95 m/z에서

Table 4. Properties of acrylic acid

Formular	M.W.	B.P.	V.D.	V.P. (Pv)	KOSHA TWA	NFPA code
C ₃ H ₄ O ₂	72.06	141	2.5	3.97 mmHg (25°C)	2 ppm 6 mg/m ³	3-2-2

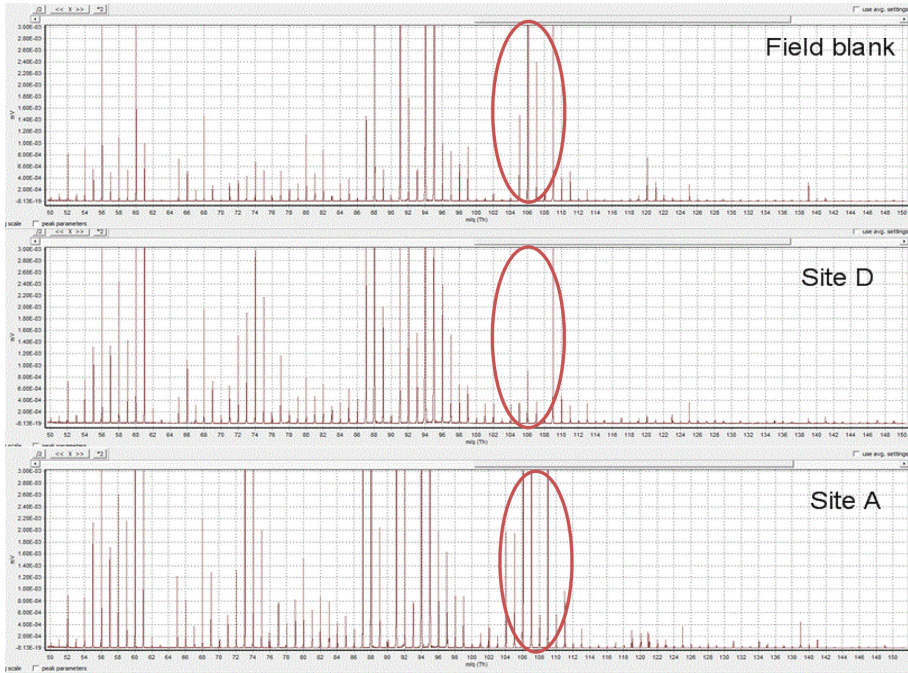


Fig. 1. PTR-TOF-MS data for site A, D and field blank.

field blank 및 풍하지점(D 지점)에서 나타나지 않은 피크가 확인되었다(Fig. 3). 이들 피크에 대한 라이브러리(library) 검색 결과 표 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 표 5에는 검출된 proton mass와 이들과 유사한 질량을 갖는 물질의 라이브러리 목록이 제시되어 있다. Proton mass 107.08 m/z의 경우 라이브러리 목록에 ethylbenzene, o-, m-, p-xylene 등으로 확인되었다. 이와 같이 이성질체의 경우 동일한 질량값을 나타내므로

PTR-TOF-MS에서는 구별하기가 쉽지 않다. Fig. 2와 Fig. 3에는 각각 질량 범위 100~150 m/z와 150~200 m/z 결과를 PTR-TOF-MS와 GC-MS의 결과를 비교하여 제시하였다.

PTR-TOF-MS의 한계점을 보완하기 위하여 동일 시료에 대하여 GC-MS를 이용하여 분석하였다. PTR-TOF-MS에서 검출된 질량에 대하여 GC-MS TIC에서 해당이온을 추출하여 검색하였고, 그 피크에 대한 GC-MS 라

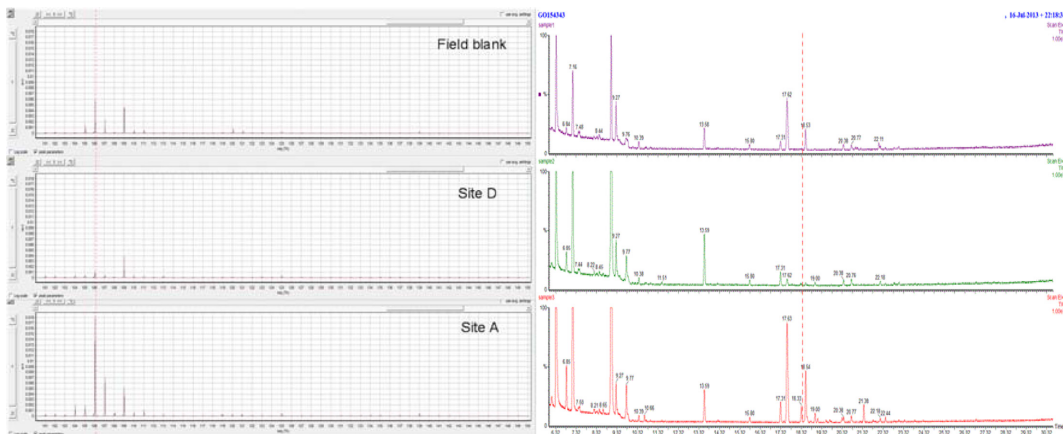


Fig. 2. Comparison between PTR-TOF-MS and GC-MS data (mass range 100~150 m/z).

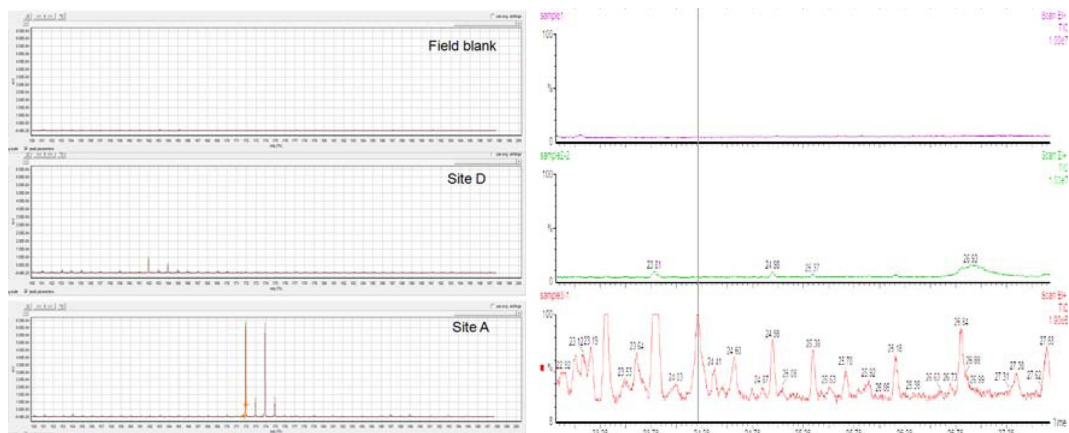


Fig. 3. Comparison between PTR-TOF-MS and GC-MS data (mass range 150~200 m/z).

Table 5. Library data of PTR-TOF-MS

Analyzed proton mass (m/z)	Chemicals	Formular	Library proton mass (m/z)
105.07	Styrene	C ₈ H ₈	105.07
	Cubane	C ₈ H ₈	105.07
	1,4-Cyclohexadiene,3,6-bis(methylene)	C ₈ H ₈	105.07
	Silane, methoxytrimethyl-	C ₄ H ₁₂ OSi	105.07
107.08	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	107.08
	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	107.08
	m-Xylene	C ₈ H ₁₀	107.08
	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	107.08
171.95	3-BrC ₆ H ₄ NH ₂	C ₆ H ₆ BrN	171.95
	2,3,5,6-tetrathiaheptane	C ₃ H ₈ S ₄	171.95
	2,3,4,6-tetrathiaheptane	C ₃ H ₈ S ₄	171.95
	2,3,4,5-tetrathiaheptane	C ₃ H ₈ S ₄	171.95
	Phenol, 4-bromo-	C ₆ H ₅ BrO	171.95
	Phenol, 3-bromo-	C ₆ H ₅ BrO	171.95
	Phenol, 2-bromo-	C ₆ H ₅ BrO	171.95
	Tellurium, methyl-ethenyl-	C ₃ H ₈ Te	171.95
173.95	(CH ₃) ₂ N-CH=N-(4-cyanophenyl)	C ₁₀ H ₁₁ N ₃	173.95
	Benzene, 1-bromo-2-fluoro	C ₆ H ₄ BrF	173.95
	Benzene, 1-bromo-3-fluoro	C ₆ H ₄ BrF	173.95
	p-Bromofluorobezene	C ₆ H ₄ BrF	173.95
	Germane, tetraethynyl-	C ₈ H ₄ Ge	173.95

이브러리 검색을 수행하였다. 그 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 RT(Retention Time) 17.63분과 18.54분에 xylene 화합물이 검출되었다. 사고지점(A 지점)에서만 검출된 18.33분 피크는 라이브러리 검색결과 styrene이 1순위로 검색되었다. Fig. 3에는 GC-MS 분석결과 사고지점(A 지점)에서 다른 지점에서 검출되지 않은 24.24분 피크가 나타났다. 이 피크는 PTR-TOF-MS에서

다른 지점에서 나타나지 않은 171~175 proton-m/z사이의 질량 정보를 토대로 GC-MS TIC에서 이온추출을 통해 검색된 결과이다. GC-MS 라이브러리 검색결과 24.24분 피크는 2-bromophenol이 1순위로 검색되었다. PTR-TOF-MS의 라이브러리 검색결과에서도 171.95 proton-m/z에서 2-bromophenol이 확인되었다. PTR-TOF-MS의 exact mass결과와 GC-MS의 질량 스펙트럼

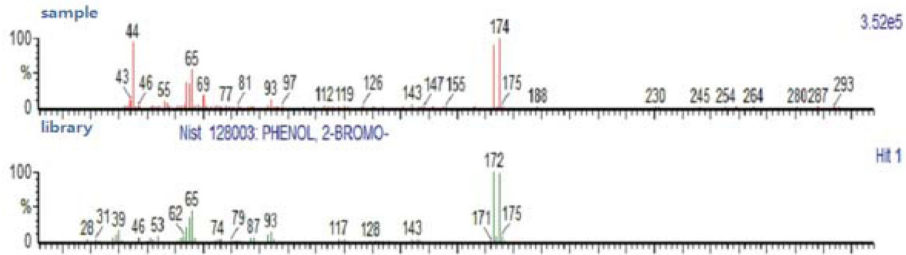


Fig. 4. Mass spectra of 2-bromophenol.

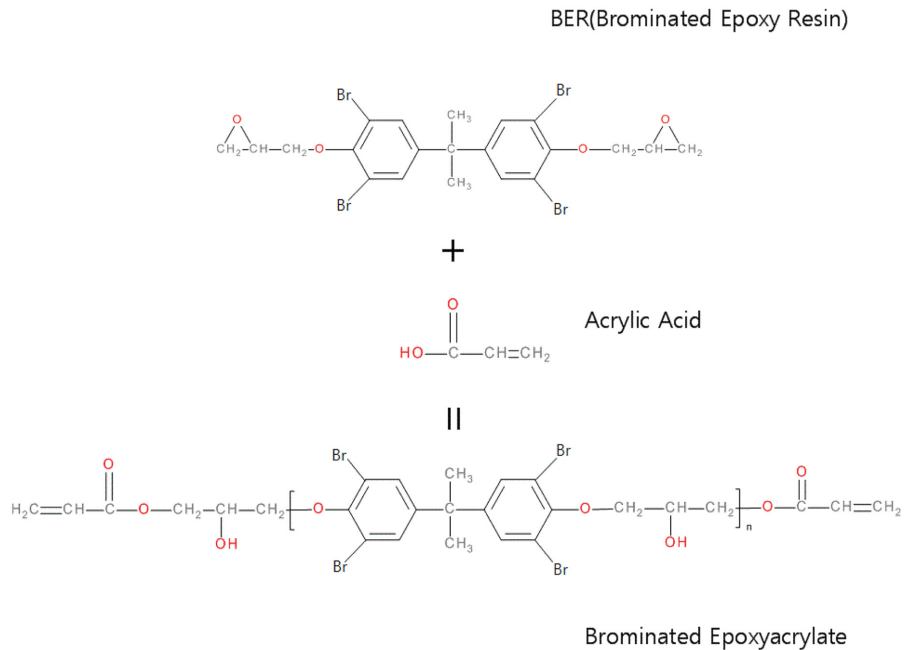


Fig. 5. Reaction process with brominated epoxy resin and acrylic acid.

(mass spectrum) 결과를 비교 분석한 결과 방향족 탄화수소류인 ethylbenzene, xylene, styrene이 확인되었다. Ethylbenzene, xylene, styrene의 경우에는 표준물질(PAMS Mix, SUPELCO, 41975-U) 분석을 통해 확인하였다. 2-Bromophenol의 경우에는 표준물질 분석을 통한 확인은 거치지 못하였고, PTR-TOF-MS의 질량 정보와 Fig. 4에 제시된 바와 같이 GC-MS의 질량 스펙트럼 결과를 비교하여 해석하였다. 정확한 정성확인을 위해서는 표준물질의 질량 스펙트럼과 RT를 비교 분석하는 것이 필요하나, 신속한 분석결과 제시가 필요한 화학사고 대응 측면에서 볼 때 표준물질 구매를 통해 확인하는 것은 매우 어려운 일이다. 본 연구 결과는 표준물질을 확인하지 않은 한계점은 있으나, 교차분석을 통해

이 한계점을 보완한데 의미가 있는 것으로 판단된다.

본 연구 사례의 반응공정에 이용된 epoxy resin은 표면코팅, 접착제, 전기제품 포장재, 광학렌즈재료 등 산업용으로 많이 사용되는 중요한 물질 중 하나이다.²⁰⁾ 재질의 특성에 따라서 수많은 종류의 epoxy resin은 존재한다.²¹⁾ 그 중에서 개질을 위해서 organic bromide와 organic chloride가 가장 많이 첨가되어 사용된다.¹⁹⁾ 이와 같이 산업용 재료로 많이 사용되는 brominated epoxy resins(BER)의 화학구조는 Fig. 4와 같다.²²⁾ Epoxy resin을 acrylic acid와 반응시켜 Fig. 5와 같은 epoxy acrylate를 생성한다.²³⁾ Epoxy acrylate는 일반적으로 bisacrylate-terminated epoxy acrylate의 형태로 제조 및 사용된다.^{20,24)} 경우에 따라서는 styrene을 포함시켜

resin의 중합특성(curing behavior)에 변화를 주기도 한다.²⁵⁾ 본 연구에서 검출된 방향족 화합물과 2-bromophenol은 이러한 물질의 반응과정에서 생성된 것으로 해석할 수 있다. Blazso 등²⁶⁾의 연구 보고에 따르면, BER의 열분해 과정에서 2-bromophenol 및 brominated polystyrene 등 많은 종류의 브롬계열 화합물이 형성되는 것으로 보고된 바 있다. 특히, 본 연구에서 검출된 2-bromophenol은 일반적인 취급 과정에서 발생하는 증기상 물질과 에어로졸을 흡입할 경우 유해할 수 있고, 호흡기도 자극성을 유발할 수 있다고 알려져 있는 물질로 BER과 acrylic acid의 비정상적인 반응과정 중 생성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 BER과 acrylic acid를 반응시켜 epoxy acrylate를 생성하는 공정에서 이상반응으로 발생한 화학물질 사고의 원인물질 분석을 수행하였다. 신속한 분석이 필요한 화학사고 관점에서 정성확인을 위해 표준물질을 구매하여 분석하는 것은 어려운 일이다. 본 연구에서는 PTR-TOF-MS와 GC-MS 교차 분석을 통해서 정성확인을 수행하였다. Acrylic acid 자체는 검출되지 않았으나, PTR-TOF-MS의 exact mass와 GC-MS의 질량스펙트럼에서 공통적으로 2-bromophenol이 확인되었다. 이처럼, 저장탱크 등의 단순 단일물질 누출사고가 아닌 반응공정 상의 사고는 배합물질 뿐 아니라 여러 가지 중간생성물 및 열분해생성물이 발생할 수 있다. 복합적인 화학사고일 경우에는 사고원인물질 분석 측면에서 신뢰성 있는 정성정보를 신속하게 얻기 위해 2가지 이상의 분석 기술을 이용한 교차분석 수행이 유용한 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. 관계부처합동, “(주)휴브글로벌 불산 누출사고 대응 백서”, 2013.
2. 이진선, 정미숙, 조문식, 안성용, 김기준, 윤영삼, 윤준현, 석광설, “질산누출 사고대응을 위한 탐지분석 및 환경영향에 관한 고찰”, *한국위험물학회지*, 2013, 1(2), 25-30.
3. 연합뉴스, “청원 렌즈원료 공장서 아크릴산 누출, 주민 대피”, 2013년 11월 5일.
4. 연합뉴스, “인천 서구 화학공장서 아크릴산 누출, 2명 부상”, 2013년 7월 12일.
5. F. I. Khan and S. A. Abbasi, “Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 1999, 12, 361-778.
6. V. Cozzani and S. Zanelli, “Precursors of dangerous substances formed in the loss of control of chemical systems”, *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 65, 93-108.
7. C. E. Kientz, “Chromatography and mass spectrometry of chemical warfare agents, toxins and related compounds: State of the art and future prospects”, *Journal of Chromatography A*, 1998, 814, 1-23.
8. E. W. J. Hooijschuur, A. G. Hulst, Ad L. de Jong, Leo P. de Reuver, S. van Krimpen, B. L. M. van Baar, E. R. J. Wils, and C. E. Kientz, “Identification of chemicals related to the chemical weapons convention during an interlaboratory proficiency test”, *Trends in analytical chemistry*, 2002, 21(2), 116-130.
9. 김기준, 이진선, 이수영, 황승률, 김영희, 석광설, “실협실 GC-MS를 이용한 사고대비물질 분석방법 연구”, *분석과학회지*, 2013, 26(1), 80-85.
10. A. Jordan, S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Märk, H. Seehauser, R. Schottkowsky, P. Sulzer, and T. D. Märk, “A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS)”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 286(2-3), 122-128.
11. L. Cappellin, F. Biasioli, P. M. Granitto, E. Schuhfried, C. Soukoulis, F. Costa, T. D. Märk, F. Gasperi, “On data analysis in PTR-TOF-MS: From raw spectra to data mining”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 155(1), 183-190.
12. J. de Gouw and C. Warneke, “Measurements of volatile organic compounds in the earth’s atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry”, *Mass Spectrometry Reviews*, 2006, 26, 223-257.
13. 김정호, 윤관훈, Lukas Mark, 이정주, 박종성, 안준영, 한진석, 김신도, “주류 및 지류 담배연기의 실시간 질량스펙트럼 비교에 관한 연구”, *한국도시환경학회지*, 2013, 13(2), 117-127.
14. R. S. Blake, C. Whyte, C. O. Hughes, A. M. Ellis, and P. S. Monks, “Demonstration of proton-transfer reaction time-of-flight mass spectrometry for real-time analysis of trace volatile organic compounds”, *Analytical Chemistry*, 2004, 76(13), 3841-3845.
15. M. Graus, M. Müller, and A. Hansel, “High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time”, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2010, 21(6), 1037-1044.
16. United states national library of medicine, “hazardous

- substances data bank”, **2010**.
17. McGraw Hill, “Genium’s Handbook of Safety, Health and Environmental Data for Common Hazardous Substances”, **1999**, Genium Publishing Corporation, USA.
 18. 국립환경과학원, “산업용 산 누출사고에 대한 환경영향 조사 방법 연구”, **2013**.
 19. WHO, “Environmental Health Criteria Monographs 191, International Programme on Chemical Safety”, **1997**.
 20. Y. C. Su, L. P. Cheng, K. C. Cheng, and T. M. Don, “Synthesis and characterization of UV-and thermocurable difunctional epoxyacrylates”, *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 132(2-3), 540-549.
 21. J. K. Fink, “Reactive polymers fundamentals and applications(second edition), A concise guide to industrial polymers, Chapter 3-Epoxy resins”, **2013**, 95-153, William Andrew.
 22. H. S. Patel and B. K. Patel, “Novel flame-retardant acrylated poly(ester-amide) resins based on brominated epoxy”, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **2009**, 58, 312-321.
 23. S. H. Mansour, N. Mostafa, and L. Abd-El-Messieh, “Electrical and positron annihilation study on epoxy and epoxy acrylate composites”, *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 4770-4782.
 24. 이재우, 김준영, 김태호, “고밀도 인쇄회로기판용 다관능 에폭시 아크릴레이트의 합성과 미세화로 형성에 관한 연구”, *한국화학학회지*, **2000**, 6(1), 39-46.
 25. S. Agrawal, R. Singhal, and J. S. P. Rai, “Curing and rheological behavior of vinyl ester resins prepared in the presence of tertiary amines”, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, **1999**, 36A(5-6), 741-757.
 26. M. Blazso, Z. Czegeny, and C. Csoma, “Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, 64(2), 249-261.