

## 수계 화학사고 물질의 신속한 측정을 위한 온라인 헤드스페이스-직접 질량분석법 개발

윤근석<sup>1</sup> · 이선홍<sup>2</sup> · 최재원<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>에이티프런티어, <sup>2</sup>K-water 수질연구센터

### Development of Online Headspace with Direct Mass Spectrometry for Online Monitoring of Chemicals in Water

Geun-seok Yoon<sup>1</sup>, Sun-hong Lee<sup>2</sup>, and Jae-won Choi<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>AT Frontier Co., Ltd, Gyeonggi-do, 431-836, Korea

<sup>2</sup>Water Quality & Analysis Center, K-water Convergence Institute, Daejeon 34350, Korea

Received September 14, 2018/Revised September 17, 2018/Accepted September 20, 2018

In the present study, real-time analytical method was developed to monitor the sudden chemical discharge or accident. Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry (SIFT-MS) coupled with online headspace technique was applied to evaluate the feasibility of 12 organic compounds in aqueous samples for the first time in Korea. Target compounds were calibrated at five points ranged from 0.5 to 5 mg/L. As a result, the correlation coefficients of calibration curves were in the range of 0.92-0.99. From the repeated measurements, the limit of quantification (LOQ) was ranged between 0.11 and 1.28 mg/L. In the fugacity approach (closed system, steady-state assumption) transport of chemicals into the headspace is highly correlated with the air-water partition coefficient ( $K_{AW}$ ). 1,1-dichloroethene and propylene oxide showed quadratic types of calibration curves due to relatively high  $K_{AW}$  values. These studies showed that the most organic compounds were clearly detected compared with Korean ambient water analytical guidelines. Thus, with further improvements in the increase of sensitivity and the number of detectable compounds could be a valuable online aquatic monitoring strategy.

**Key words:** SIFT-MS, Chemical accident, Analytical technique, Volatile organic compounds, Online headspace

### 1. 서 론

최근 지속적인 산업활동으로 화학물질의 사용량 증가에 따라 다양한 환경문제들이 야기되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이로 인한 환경오염 문제뿐만 아니라 불특정 시간과 장소에서 발생하는 화학사고의 문제가 발생하고 있다.<sup>3,4)</sup> 사례로 1991년 페놀오염 사건과 2012년 불산 유출사고, 2014년 암모니아 가스 누출사고와 같은 문제들이 발생하여 환경과 인체에 유해한 영향을 미쳤다.<sup>1,2)</sup> 화학사고 발생시에는 원인물질을 찾고 2차적인 오염을 막기 위한 신속

한 대응이 필요하다.<sup>1,5,6)</sup> 특히, 수계에서 발생하는 화학사고는 수생태계 및 인체 피해에 밀접한 관련이 있으며, 빠른 확산으로 인해 2차 오염으로 더 큰 문제들을 야기할 수 있다. 현재 수계의 사고 예방 및 대응을 위해 모니터링과 사고대비 모델링 등이 연구되고 있다.<sup>7)</sup> 하지만 실제로 수계 사고 발생 시 화학물질을 즉시 측정할 수 있는 방법이 없으므로 신속한 대응은 어렵다. 본 연구에서는 산업체에서 용매를 다량으로 사용중인 휘발성유기화합물(VOCs)을 대상으로 수계화학사고를 대비한 온라인 방식의 자동 측정 시스템을 개발하고자 하였다. VOCs

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

는 증기압이 높아 쉽게 휘발되는 물질로 다수의 물질이 강한 독성을 가진 발암물질로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 산업체에서 사용되는 VOCs는 높은 농도로 존재하여 상수원에 유출되어 먹는 물까지 영향을 미칠 수 있다.<sup>9)</sup> 따라서 화학물질로 인한 수계 화학사고발생 시 신속하게 원인물질을 분석하고 이에 대한 사업장 긴급 조치, 환경문제 및 2차 오염을 막기 위한 대응을 하는 것이 필요하다. 현재 대기(air quality)에서는 가스상 시료를 대상으로 화학사고 발생시 빠른 분석을 위한 직접 검출방식의 장비가 개발되어 사용 중에 있으며,<sup>10)</sup> 주로 가스크로마토그래프와

질량분석기의 단독 또는 결합형태로 출시된 제품들이다. 본 연구에서 직접 질량검출기로 검토한 모델인 SIFT-MS(Selected Ion Flow Tube Mass-Spectrometry)는 가스상 시료를 분석하는 장비로서 분석계로 시료를 도입하기 전에 사중극자(quadrupole) 방식의 제어기술을 적용하여 정제수에서 분석에 필요한 반응 이온인 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>를 선별한다. 선별된 반응 이온은 기체시료와 화학반응을 통해 고유의 질량값을 생성하고 SIFT-MS의 라이브러리 데이터를 통해 물질을 분석하게 된다.<sup>10,11)</sup> SIFT-MS는 전통적인 GC-MS 및 LC-MS와 다르게 물

▪ Water analysis method

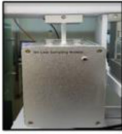





<p><b>Sampling</b></p>  <p>(1) Inflow and effluent from the treatment plant are introduced in real time</p>	<p><b>Pipette Sampling</b></p>  <p>(2) Sample injection using pipette module</p>	<p><b>Vial capper</b></p>  <p>(3) Use capper/decapper to hold sample and close cap to prevent volatilization</p>
<p><b>Agitator</b></p>  <p>(4) Heat the vial containing the sample.</p>	<p><b>Syringe/Change module of the pipette</b></p>  <p>(5) Switch to a gas injection module and inject the pretreated gas sample into the mass spectrometer</p>	<p><b>Analysis</b></p>  <p>(6) Analysis of SIFT-MS capable of real-time analysis.</p>



Fig. 1. Configuration of autosampler based online headspace and instrumentation with SIFT-MS.

질 특성별 크로마토그래피용 컬럼을 사용하지 않고 모든 물질을 대상으로 reagents와 반응에 따라 물질을 구별하기 때문에 컬럼과 같은 부가적인 분리 수단 없이 물질의 선택적인 스캔이 가능하다는 장점이 있다. SIFT-MS의 스캔 방식은 Mass scan과 SIM scan 모드가 있다.<sup>12,13)</sup> Mass scan은 미지의 시료 중에 어떠한 물질이 존재하는지 정성분석을 위한 full scan이며, SIM scan은 라이브러리에 탑재된 물질 DB(데이터베이스) 기반의 농도를 확인할 수 있는 정량용 스캔 방식이다. 수계 화학사고에는 Mass scan을 사용하여 미지 시료에 존재하는 물질을 정성 분석하거나 혹은 SIM scan을 사용하여 사고발생 물질의 농도를 정량 측정하는 두 가지 방식 모두 사용이 가능할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 수질 측정분야에서 신규 검출기로서 SIFT-MS와 수질시료의 자동 전처리 시스템으로 개발한 헤드스페이스 모듈을 연결하여 환경부에서 지정한 사고대비물질 키인포가이드(화학물질안전원) 내에서 VOCs 동시분석을 수행하였다. 자동 방식 헤드스페이스는 PAL(유로사이언스)과 협력하였으며, 이는 시료 샘플링 및 바이알 제어, 가열 진동 전처리와 시료 주입까지 일련의 과정을 모두 자동 수행하는 모듈로 구성하였다. 기화된 시료의 손실을 막기 위해 두 장비를 연결하는 transfer line에 주입온도와 동일한 조건을 주기 위한 온도제어장치를 설치하여 SIFT-MS와 연결하였다(Fig. 1). 따라서, 본 연구에서는 자동화된 온라인 헤드스페이스-직접 질량분석 시스템을 개발하여 수계의 화학사고를 대비, 1시간 이내의 신속한 분석과 낮은 mg/L 수준의 정성, 정량 성능을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 표준물질

대상 물질은 환경부에서 지정한 ‘사고대비물질 키인포 가이드(화학물질안전원)’에 의거하여 선정하였다. 세부 항목으로는 1,1-dichloroethene, acrolein, benzene, benzyl chloride, ethyl acetate, methyl acrylate, methyl chloride, methyl ethyl ketone, methyl vinyl ketone, propylene oxide, toluene, vinyl chloride로 12종을 선정하였다. 검토대상 물질들은 모두 정제수에 첨가하였으며, 물질 정보는 Table 1에 정리하였다.

### 2.2. 온라인 헤드스페이스 및 직접 질량분석장비

연구에 사용된 개발 장비는 SIFT-MS(Syft Technologies, New Zealand)와 헤드스페이스 방식의 시료자동 주입기(CTC PAL system, Switzerland)를 사용하였다. SIFT-MS는 주로 SIM scan으로 분석하였다. 실험 조건은 국내 헤드스페이스 공정시험방법과의 비교를 위해 전처리 온도는 80°C를 유지하도록 맞추었으며 세부 조건은 Table 2와 같다. 제조한 단일 또는 혼합 표준 시료는 시료교반부에서 헤드스페이스 전처리를 거쳐 검출기로 주입하였다. 헤드스페이스 전처리 - SIFT-MS의 수질 시료 적용 가능성 검토를 위해 본 연구결과와 장비 프로그램에 내장된 기존의 대기시료에 대한 라이브러리 DB를 비교하였다. 또한 대상 물질에 대한 정량성을 검토하기 위해 정제수, 0.5, 1, 2, 3, 5 mg/L의 농도별 실험을 진행하였으며, 각 농도별 7회 반복을 수행하였다. 실험을 위해 주입된 시료는 즉시 실시간으로 분석되며,

**Table 1.** Most likely substances when a chemical accident occurs in the water system (Key Info Guidebook, Ministry of Environment)

Substance	CAS	M.W. (g/mol)	B.P. (°C)	Solubility (mg/L)	V.P. (mmHg)	Log K <sub>ow</sub>
1,1-Dichloroethene	75-35-4	96.95	31.7	2,420	600	2.13
Acrolein	107-02-8	56.07	52.3	221,000	274	-0.01
Benzene	71-43-2	78.13	80.08	1,790	94.8	2.13
Benzyl chloride	100-44-7	126.6	174	525	1.23	2.30
Ethyl acetate	141-78-6	88.11	77.1	80,000	93.2	0.73
Methyl acrylate	96-33-3	86.09	80.7	49,000	86.6	0.80
Methyl chloride	74-87-3	50.5	-23.7	5,040	4300	0.91
Methyl ethyl ketone	78-93-3	72.11	79.59	223,000	90.6	0.29
Methyl vinyl ketone	78-94-4	70.09	81.4	≥ 100,000	152	0.41
Propylene oxide	75-56-9	58.08	34.23	590,000	538	0.03
Toluene	108-88-3	92.16	110.6	526	28.4	2.73
Vinyl chloride	75-01-4	62.51	-13.8	2,700	2980	1.62

Table 2. Conditions of headspace experiment

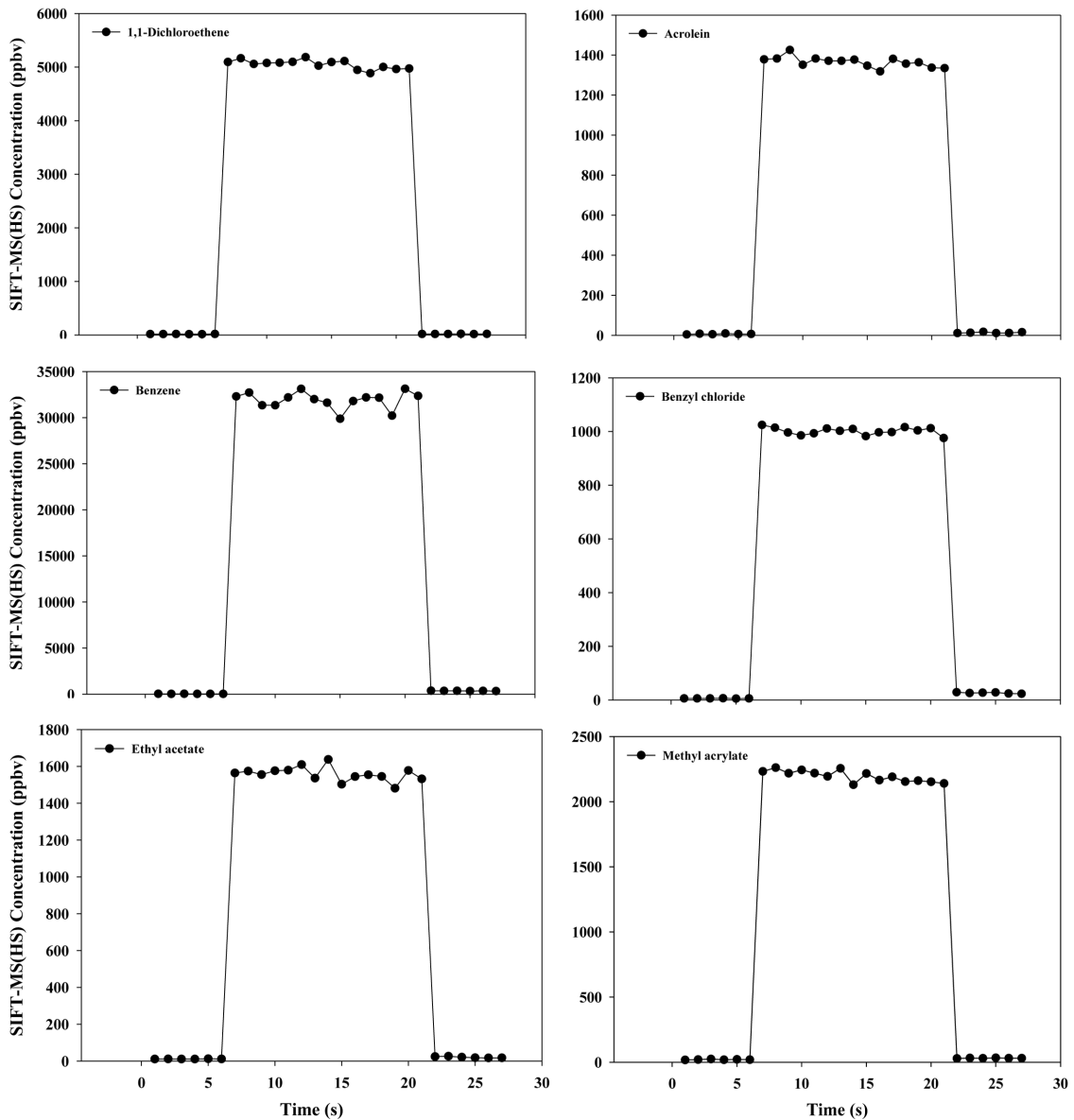
Condition
• Needle temperature: 90°C
• Agitator temperature: 80°C
• Transfer line temperature: 90°C
• Agitator RPM: 500
• Agitator time (Headspace): 15 min
• Carrier gas: N <sub>2</sub>

연속 측정 데이터는 최초 시그널이 감지된 후 안정되는 구간에서 데이터를 확보하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 질량분석장비 검출 성능 평가

실험에 사용된 사고물질 12종은 각각의 특성이 다르고 수용액 상에서 녹는 정도와 조건에 따라 기화되는 정도가 다르다. 하지만 본 연구에서는 일정한 조건에서 12종의 물질이 모두 검출되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 전처리 후 기화된 기체는 SIFT-MS로 이동하여 주입 후 바로 분석되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 대기 측정 장비로 사용되기 위해 제작된 SIFT-MS의 library data-



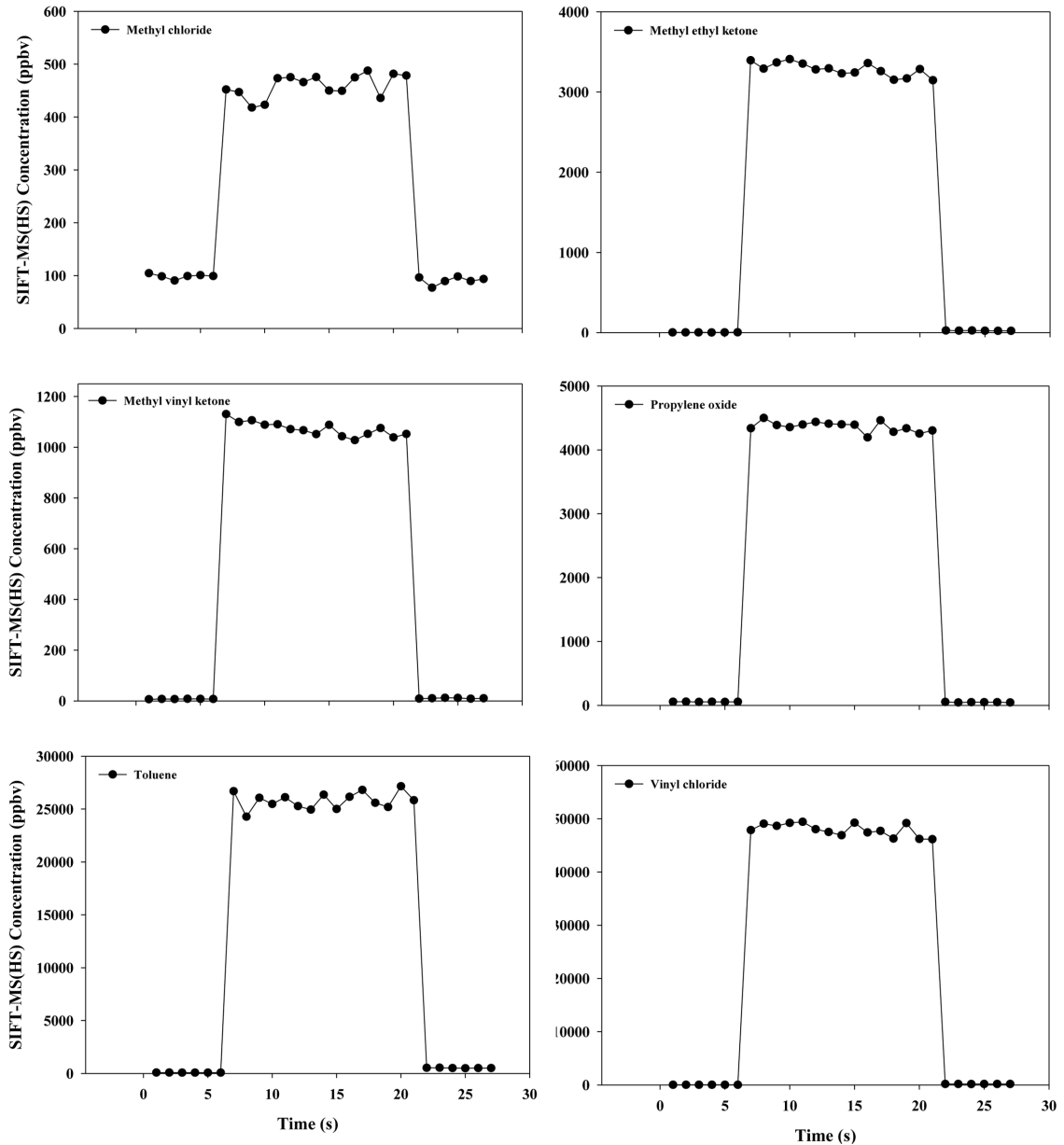


Fig. 2. Fast detection of target compounds in water by headspace with SIFT-MS.

base와 비교하여 일치하는 정도를 확인하였다(Table 3). 그 결과 methyl chloride, propylene oxide, vinyl chloride를 제외하고 실제 library의 값과 같거나 유사한 결과를 보였다. 이러한 비율의 차이는 시료 도입부로 대기 중에 있는 방해요소가 SIFT-MS로 유입되었거나 다성분 분석으로 인해 개별 화학물질의 기화율의 차이가 발생하며 이에 따른 한정된 반응이온 대비 분석 대상물의 발

생 분자수의 차이에 의한 간섭효과로 판단하였으며, 추가적인 실험을 통해 정확한 원인 분석이 필요하다. Table 3의 reaction ratio는 시중극자에서 분류된 reagent ion과 기화된 시료가 반응하는 비율로 대부분의 물질이 library와 10% 미만의 오차율로 비슷한 결과를 보이는 것은 개발 장비의 실용 가능성을 보여준다고 판단된다. 하지만 실험에서 사고물질을 증류수에 첨가하여 계산해준

**Table 3.** Reaction ratios between library database and experiment data

Substance	Reagent	m/z	Library Database (reaction ratio)	This study (reaction ratio)
1,1-Dichloroethene	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	97	0.61	0.59
		99	0.39	0.41
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	96	0.63	0.59
		98	0.37	0.41
Acrolein	NO <sup>+</sup>	55	0.8	0.7
		86	0.2	0.3
Benzene	NO <sup>+</sup>	78	0.76	0.68
		108	0.24	0.32
Benzyl chloride	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	91	0.6	0.7
		126	0.3	0.2
		128	0.1	0.1
Ethyl acetate	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	89	1	1
	NO <sup>+</sup>	118	1	1
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	88	1	1
Methyl acrylate	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	87	1	1
	NO <sup>+</sup>	116	1	1
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	85	1	1
Methyl chloride	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	49	0.75	0.48
		51	0.25	0.52
Methyl ethyl ketone	NO <sup>+</sup>	102	1	1
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	72	1	1
Methyl vinyl ketone	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	71	1	1
	NO <sup>+</sup>	100	1	1
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	70	1	1
Propylene oxide	NO <sup>+</sup>	57	0.35	0.90
		88	0.68	0.10
Toluene	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	93	1	1
	NO <sup>+</sup>	92	1	1
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	92	1	1
Vinyl chloride	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	63	0.75	0.07
		65	0.25	0.93
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	62	0.75	0.73
		64	0.25	0.27

이론 농도와 실제 분석 농도에서는 여러 차이를 보이는 것을 확인하였다. 이는 첨가한 물질은 수중에서의 농도로써 mg/L의 단위를 사용하고 있으며, SIFT-MS에서 검출되는 농도는 내장된 정량프로그램에서 ppbv를 지원하는 방식으로 제공하고 있다. 이는 실제 수중에서 기화되며 물질에 특성에 따른 화학적 반응으로 인해 대기 중의 농도와 다를 수 있으며, 일반 GC/MS와 LC/MS에서의 검정곡선을 사용하는 것과 같이 정량성을 검토하기 위한 물질별 농도 실험이 필요할 것으로 판단하였고 추가적인 실험을 진행하였다.

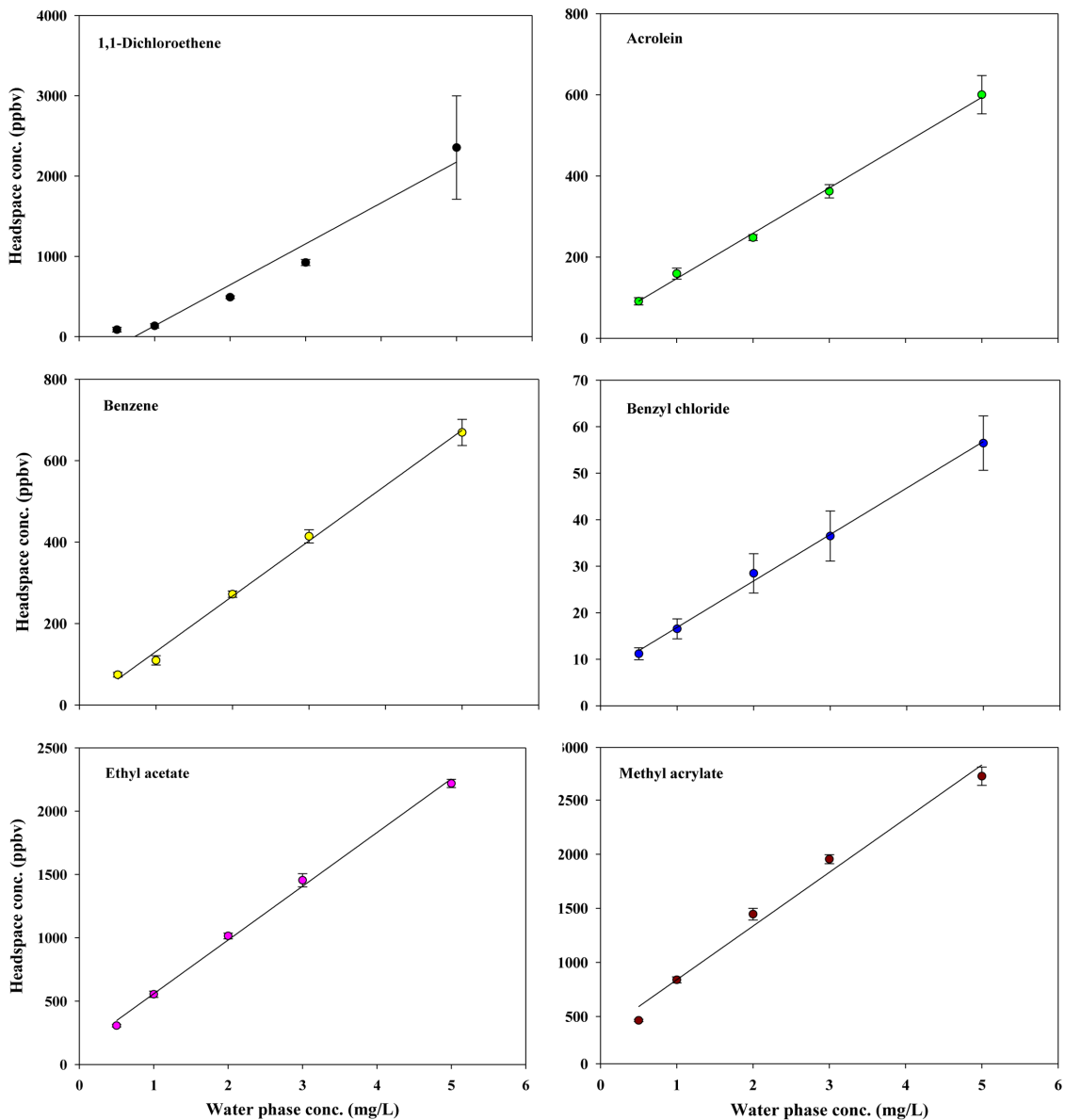
### 3.2. 농도별 정량 성능 평가

검정곡선 결과 도출 전 실험실 환경에서의 외부오염 정도를 검토하였다(Fig. 2). Methyl chloride의 경우 SIFT-MS에서 관찰되는 배경농도가 100 ppbv로 나타났다. 이 물질은 끓는점이 -23.7°C로 분석 대상 물질 중 가장 낮다. 이 물질은 시료 제조를 위한 전처리 시 노출이 일어나며 분석이 동일한 공간에서 이루어질 경우 교차오염의 가능성이 높다. 대기 중 헤드스페이스 오토 샘플러에 설치된 시료 주입부는 대기 중에 노출되어 있는 상태로 gas-tight syringe 내 시료가 주입될 때 대기가 같이 유입되는 구조이며, 오염된 대기의 유입에 따라 배경농도

가 100 ppbv로 검출된 것으로 판단된다. 정량성을 위한 검정곡선 분석결과는 일반 GC/MS와 LC/MS의 검정곡선에 비해 결정계수( $R^2$ )가 다소 낮은 경향을 나타내었으나, 국내 수질오염공정시험기준의 검정곡선 결정계수는 0.98 이상을 요구하므로 1,1-dichloroethene, benzyl chloride, propylene oxide를 제외하면 국내 공정시험방법과의 비교분석이 가능한 수준으로 평가된다(Fig. 3).

1,1-dichloroethene과 propylene oxide의 검정곡선은 2차 방정식 형태로 나타났다(Fig. 3). 시료 교반기 내 시료병 온도는 80°C로 유지가 되며 이 조건에서 두 가지

물질은 다른 물질에 비해 기화율이 높은 것으로 판단되며 이를 검증하고자 분석 대상항목에 대한 대기-물 분배계수( $K_{AW}$ )를 EPI SUITE으로 계산하였다.<sup>14)</sup> 1,1-dichloroethene와 propylene oxide의  $K_{AW}$ 는 각각 0.028과 2.55로 다른 물질의  $K_{AW}$  범위 -2.72~-0.44에 비해 높은 것을 확인하였다.  $K_{AW}$ 는 특정 조건하에서 대기와 물 사이의 평형, 예를 들어 습윤침적(wet deposition), 휘발성(volatilization) 등 대기와 물표면의 분획간 이동과 관련된 지표이다.<sup>15)</sup>  $K_{AW}$ 는 헨리상수(Henry's law constant)를 이용하여 fugacity model을 통해 계산되며, 개별 물질



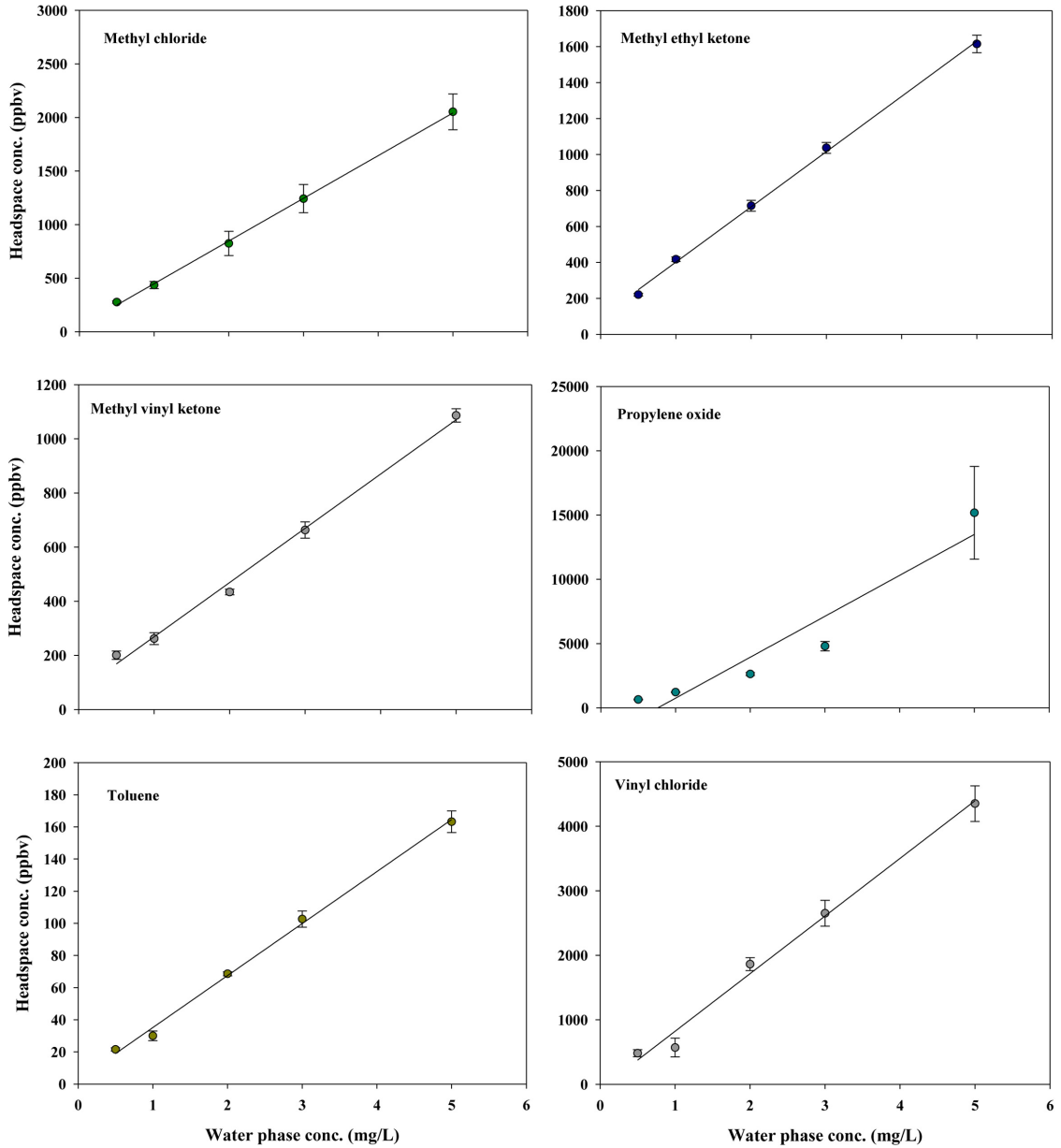


Fig. 3. Averaged calibration linearities of headspace with SIFT-MS (The x-axis represents spiked concentration in water, and the y-axis represents the ppbv concentration provided by the quantitation software of SIFT-MS).

의 기화율을 나타내는 지표이다.

혼합물로 존재하는 12개 분석물질에 대한 정량한계 (limit of quantification, LOQ)를 확인한 결과 0.11~1.28 mg/L 범위로 나타났으며, propylene oxide를 제외한 물질의 회수율은 80~120% 이내로 나타났다(Table 4). 앞서 언급한 검정곡선의 결정계수와 회수율 수준 모두는 국

내 수질오염고정시험기준의 정도관리 기준을 만족한다. 이 연구에서 사용된 휘발성유기화합물의 검출수준이 수 mg/L 이하이며, 80~120% 이내의 회수율 수준을 고려 하던 하천, 하수처리 배출수 등의 상시 모니터링 및 화학사고에 대한 활용 가능성을 확인할 수 있다.

**Table 4.** QA/QC (calibration curve, LOD, LOQ and recovery) of target compounds

Substance	Equation	R <sup>2</sup>	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Recovery (%)
1,1-Dichloroethene	$y = 509.9x - 374.9$	0.93	0.04	0.14	84.91
Acrolein	$y = 111.7x + 35.5$	0.99	0.25	0.80	95.24
Benzene	$y = 135.9x - 4.8$	0.99	0.13	0.41	101.83
Benzyl chloride	$y = 9.9x + 6.9$	0.97	0.40	1.28	108.20
Ethyl acetate	$y = 424.3x + 133.8$	0.99	0.08	0.25	103.79
Methyl acrylate	$y = 496.6x + 342.4$	0.99	0.07	0.21	111.08
Methyl chloride	$y = 398.4x + 49.9$	0.99	0.09	0.27	97.19
Methyl ethyl ketone	$y = 307.2x + 94.6$	0.99	0.07	0.24	100.99
Methyl vinyl ketone	$y = 200.4x + 68.2$	0.99	0.24	0.77	91.25
Propylene oxide	$y = 3184.9x - 2427.7$	0.92	0.03	0.11	79.45
Toluene	$y = 32.4x + 2.8$	0.99	0.10	0.32	101.72
Vinyl chloride	$y = 893.4x - 71.6$	0.99	0.19	0.61	108.25

#### 4. 결 론

#### 감사의 글

본 연구는 수계의 화학사고에 신속한 대응을 위해 자동화된 온라인 헤드스페이스 방식의 전처리 방법을 개발하고, 검출기로 직접 질량분석기인 SIFT-MS를 연결하여 새로운 방식의 수질측정 시스템을 구성하고 기초적인 성능과 적용성을 평가하였다.

자동화된 온라인 헤드스페이스 방법은 수조에서 시료의 샘플링, 바이알 관리, 헤드스페이스 전처리 및 검출기 도입까지의 일련의 과정을 자동으로 수행하도록 구성하였다. 직접 질량분석기는 헤드스페이스 전처리를 통해 도입된 시료의 이온화 및 검출 과정에서 기존 라이브리와 허용 범위 이내의 비율로 검출되어 수질시료에 대한 성분 확인 성능을 확인하였다. 정량성능 평가를 위해 정제수에 표준물질을 첨가 후 헤드스페이스 전처리를 실시하여 MS의 가스상 정량용 프로그램에서 자동 계산한 검출 농도는 상호 높은 상관 계수를 도출하였고 낮은 mg/L의 정량한계 성능을 제시하였다. 따라서 수질 농도 환산을 위한 향후 소프트웨어의 개선이 이뤄지면 수질 측정 시스템으로서 활용 가능성이 기대된다.

결론적으로 본 연구에서 개발한 분석 시스템을 물시료에 적용할 경우, 기존 질량분석장치가 갖춰야 할 필수적인 크로마토그래피 장비(LC, GC)를 연계하지 않고도 빠른 시간 내에 수 mg/L 이하 수준까지 측정이 가능하므로 실제 화학사고 대비를 위한 실용적인 방법이라고 판단된다. 하지만 측정가능 항목이 12개로 기존의 국내 공정시험방법에 비해 분석 가능한 화학물질의 개수가 작고 질량분석 시 방해요인 제거 및 중복되는 질량-대전하비 개선을 통해 분석항목의 확대가 필요하다.

This work was supported by Korea Environment Industry & Technology Institute (KEITI) through The Chemical Accident Prevention Technology Development Project, funded by Korea Ministry of Environment (MOE) (RE201704021).

#### 참고문헌

1. T. H. Lee, D. J. Lee and C. H. Shin, "Characteristic analysis of casualty accidents in chemical accidents", *Fire Science and Engineering*, **2017**, 31, 81-88.
2. H. G. Choi, J. H. Park and K. Y. Han, "Simulation of water pollution accident with water quality model", *Journal of Environmental Impact Assessment*, **2014**, 23, 177-186.
3. J. K. Lee, T. O. Kim and Y. J. Jung, "Analysis of domestic water pollution accident and response management", *Journal of Wetlands Research*, **2013**, 15, 529-533.
4. S. P. Kourmiotis, C. T. Kiranoudis and N. C. Markatos, "Statistical analysis of domino chemical accidents", *J. Hazard Mater.* **2000**, 71, 239-252.
5. K. J. Kim, Y. S. Yoon, J. S. Lee, H. J. Park, S. J. Seo, J. 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-", *J. Korean Soc. Environ. Analysis* **2014**, 1, 21-28.
6. G. He, L. Zhang, Y. Lu, A. P. Mol, "Managing major chemical accidents in China: Towards effective risk in-

- formation”, *J. Hazard Mater.* **2011**, 187, 171-181.
7. Lee, H. M. Kwon, S. Cho, J. Kim and I. Moon, “Improvements of safety management system in Korean chemical industry after a large chemical accident”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2016**, 42, 6-13.
  8. S. C. Lee, M. Y. Chiu, K. F. Ho, S. C. Zou and X. Wang, “Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong”, *Chemosphere*, **2002**, 48, 375-382.
  9. S. N. Heo, I. J. Lee, T. H. Lim, Y. K. Lim, S. U. Cheon and J. G. Lee, “Monitoring of volatile organic compounds in Nakdong river system and risk assessment”, *J. Korean Soc. Environ. Analysis*, **2012**, 3, 188-196.
  10. D. Smith and P. Spanel, “Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis”, *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, 24, 661-700.
  11. I. P. Spane, D. Smith, T. A. Holland, W. A. Singary and J. B. Elder, “Analysis of formaldehyde in the headspace of urine from bladder and prostate cancer patients using selected ion flow tube mass spectrometry”, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, 13, 1354-1359.
  12. R. A. Allardyce, V. S. Langford, A. L. Hill and D. R. Murdoch, “Detection of volatile metabolites produced by bacterial growth in blood culture media by selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS)”, *J. Microbiol. Methods* **2006**, 65, 361-365.
  13. D. Smith and P. Španěl, “Direct, rapid quantitative analyses of BVOCs using SIFT-MS and PTR-MS obviating sample collection”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2011**, 30, 945-959.
  14. EPA, “U. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.1”, United States Environmental Protection Agency, US EPA **2018**.
  15. S. Xu, and B. Kropscott, “Evaluation of the three-phase equilibrium method for measuring temperature dependence of internally consistent partition coefficients (K (OW), K(OA), and K(AW)) for volatile methylsiloxanes and trimethylsilanol”, *Environ. Toxicol. Chem.* **2014**, 33, 2702-2710.