



Agilent 7700x/7800 ICP-MS를 이용한 연도 가스 탈황화 폐수 분석

응용 자료

환경

저자

Richard Burrows
TestAmerica Laboratories, Inc.
USA

Steve Wilbur
Agilent Technologies
USA



서론

대기 오염 방지법 개정판 제2단계는 폐수 배출량을 증가시키기 때문에, 현재 미국 환경보호국(US EPA)은 증기 전력 발전 산업에 대한 배출 지침을 수정하고 있습니다. 이러한 규제는 대부분의 석탄연소 발전소에서 SO₂ 세척을 요구하며, 이는 '연도 가스 탈황화'(FGD) 폐수를 생성합니다. 수정된 폐수 지침은 '주로 화석형 연료(석탄, 석유 또는 가스) 또는 핵연료를 이용하는 공정과 수증기를 열역학적 매체로 사용하는 열순환을 결합하는 배전 및 판매를 위한 전기 생성에 주로 종사하는' 발전소에 적용됩니다[1]. 여기에는 미국의 대부분 대규모 발전소가 포함되어 있습니다. 이러한 발전소, 특히 석탄연소 발전소에서 배출하는 폐수에는 수백에서 수천 ppm의 칼슘, 마그네슘, 망간, 나트륨, 붕소, 염화물, 질산염 및 황산염을 함유할 수 있습니다. 매우 높은 용존 고형물 레벨과 매트릭스 기반 다원자 이온의 잠재적 간섭 때문에, 이 매트릭스에서 독성 금속(As, Cd, Cr, Cu, Pb, Se, Tl, V 및 Zn 포함)의 낮은 ppb 레벨의 측정에는 ICP-MS에 대해 까다로운 문제를 제기하였습니다. 또한, 보일러와 세정장치 (scrubber)의 종류 및 용량, 사용된 FGD 공정의 유형, 사용된 석탄,

7800 ICP-MS에
대해 검증됨



Agilent Technologies

석회석 및 보충수의 성분에 따라 FGD 폐수는 공장마다 크게 다를 수 있습니다. 때문에, ICP-MS에 대해 FGD 폐수는 가장 까다로운 시료이며, 매트릭스 간섭을 일으킬 수 있는 원소의 함량이 매우 높고 가변성도 높습니다. 이러한 까다로운 분석 문제를 해결하기 위해, EPA는 2009년에 FGD 폐수를 위해 ICP-MS 분석법을 위탁하여 개발하였습니다. 이 분석법은 Agilent ISIS-DS 불연속 샘플링 시스템이 장착된 Agilent 7700x ICP-MS를 사용하여 TestAmerica Laboratories, Inc에서 개발 및 밸리데이션되었습니다.

분석법 및 재료

기기

ISIS-DS를 갖춘 Agilent 7700x ICP-MS는 특성이 규명되지 않은 고 매트릭스 FGD 폐수에서 규제 금속의 분석을 위한 간단하고 견고한 분석법을 개발해야 하는 과제에 특히 적합합니다. 7700x 시스템의 세 가지 속성은 특히 중요하며, 그들의 조화를 통해 대규모 배치의 가변 고 매트릭스 시료를 신뢰할 수 있는 일상적인 분석을 진행할 수 있습니다.

- 애질런트의 고유한 HMI(High Matrix Information) 시스템은 제어 및 재현 가능한 에어로졸 희석을 가능하게 함으로써, 플라즈마 견고성을 높이고 인터페이스와 이온 렌즈가 해리되지 않은 시료 매트릭스에 노출되는 가능성을 크게 감소하였습니다.
- 헬륨 충돌 모드에서 작동하는 Octopole Reaction System(ORS³)은 시간을 소모하는 시료별 또는 분석물질별 최적화의 필요 없이, 또한 시료 성분과 관계없이 매트릭스 기반 다원자 간섭을 제거할 수 있습니다.
- ISIS-DS 불연속 샘플링 시스템 옵션은 분석 시간을 크게 단축하는 동시에 매트릭스 노출과 캐리오버를 진일보 감소할 수 있습니다.

시료 전처리

시료는 HDPE 용기에 수집되어 극미량 금속 등급 질산을 pH 2이하로 산성화하였습니다. 시료 전처리는 EPA 1638, 섹션 12.2에 따라, 핫 플레이트 위의 덮개를 갖춘 Griffin 비커 내에 질산 및 염산으로 총 회수 가능 분석물질을 소화하는 것을 통해 수행하였습니다. 모든 검량 물질은 분석법에 기술된 대로, 2% HNO₃/0.5% HCl v/v로 전처리되었습니다.

분석법

Micromist nebulizer 및 ISIS-DS 옵션을 갖춘 표준 Agilent 7700x ICP-MS를 사용하였습니다. HMI 에어로졸 희석을 매질로 설정하고 MassHunter ICP-MS 소프트웨어를 사용하여 플라즈마 파라미터와 견고성(CeO⁺/Ce⁺ 비율 ~0.2%)을 자동으로 최적화하였습니다. MassHunter는 분석 간 및 기기 간의 재현 가능한 조건을 보증하기 위해 사용되는 nebulizer의 유형을 고려한 HMI 최적화 알고리즘을 사용합니다. 분석 파라미터는 표 1과 같습니다.

표 1. 모든 분석물질 및 모든 시료 매트릭스에 사용되는 간단하고 일관된 기기 설정을 보여주는 기기 파라미터

파라미터	헬륨 모드	수소 모드
기기 조건		
HMI 모드	견고한 플라즈마, 매질 에어로졸 희석	
순방향 RF 출력(W)	1550	
운반 가스 유속(L/분)	0.56	
희석 가스 유속(L/분)	0.33	
추출 렌즈 1(V)	0	
운동 에너지 판별(V)	4	
셀 가스 유속(mL/분)	4(He)	4(H ₂)
수집 조건		
동위원소 수(ISTD 포함)	25	3
반복 횟수	3	
총 수집 시간(초)	80(두 ORS 모드에서의 총 시간)	
ISIS 파라미터		
시료 루프 부피(μL)	600	
온라인 희석 인자	1:2	

ORS³은 두 가지 모드로 작동했습니다. 셀레늄을 제외한 모든 분석물질은 헬륨 충돌 모드(He 모드)에서 분석되고, 셀레늄은 수소 반응 모드(H₂ 모드)에서 분석되었습니다. 내부 표준물질을 포함한 25개의 질량을 수집하였고, 반복 분석당 일반적인 통합 시간은 50ms이며, 시료당 3회 반복 분석하였습니다. 기기 검출 한계(IDL)는 검량 바탕 측정의 정밀도와 검량 플롯의 기울기에 기반하여, MassHunter 소프트웨어에 의해 자동으로 계산되었습니다(표 2). 분석법 검출 한계(MDL)(3σ)는 합성 FGD 매트릭스 용액의 저농도 스파이크에 대한 7회 반복 분석을 통해 계산되었습니다.

표 2. 분석물질 및 분석 수치

원소	질량	통합 시간 (초)	ORS 모드	ISTD	IDPL (ppb)	3σ MDL* (µg/L)
V	51	0.05	He	Sc	0.08	0.42
Cr	52	0.05	He	Sc	0.17	-
Mn	55	0.05	He	Sc	0.44	0.68
Ni	60	0.05	He	Sc	0.17	0.45
Cu	63	0.05	He	Sc	0.15	0.48
Zn	66	0.05	He	Ge	0.94	2.04
As	75	0.1	He	Ge	0.49	0.61
Se	78	0.05	H ₂	Ge	0.08	0.31
Ag	107	0.05	He	In	0.02	0.29
Cd	111	0.05	He	In	0.19	0.59
Sb	121	0.05	He	In	0.05	0.36
Tl	205	0.05	He	Ho	0.02	0.23
Pb	208	0.05	He	Ho	0.03	0.36

* MDL은 합성 FGD 매트릭스 시료에 대한 3σ의 저농도 스파이크로 계산됨 (n=7). 합성 FGD 매트릭스 용액의 심각한 오염으로 인해 크롬에 대해 MDL이 계산되지 않음. 내부 확인을 위해 추가 동위원소를 수집하였지만 보고되지 않았음.

품질 관리

새로운 FGD 폐수 분석법에 사용된 품질 관리는 기타 EPA 분석법에 사용된 일반적인 프로토콜에 기반하였습니다. 일상 분석작업을 시운전하기 전에, 초기 분석법 밸리데이션은 분석법에 사용된 충돌/반응 셀 조건 하에서 다원자 간섭 제거의 효과를 평가하기 위해, 분석법의 검출 한계, 선형 범위 및 다원소, 단일 원소 간섭 확인 용액에 대한 확정을 요구합니다.

일상적으로 사용할 때, 일반적인 분석 시퀀스의 일일 품질 관리에는 표 3에 나온 분석을 포함합니다.

FGD 폐수 분석법에서는 두 가지 새로운 QC 시료, 즉 합성 FGD 매트릭스 시료와 강화 FGD 매트릭스 시료를 분석해야 합니다.

합성 FGD 매트릭스 시료를 전처리하기 전에, 잠재적 오염물질의 출처와 수준 및 He 모드의 매트릭스 기반 간섭 제거 효과를 측정하기 위해, 각 잠재적 매트릭스 성분을 개별 단일 원소 표준으로 분석하였습니다. 결과는 표 4과 같습니다. 거의 모든 오염물질과 간섭 물질은 sub-ppb이었습니다. 가장 중요한 오염물질은 10,000ppm Ca 용액에서의 Cr, Ni 및 Zn이었으며, 이것은 분석물질의 2차 또는 정성 동위원소를 측정하여 확인되었습니다. 10% HCl 용액에서 약 2ppb의 V가 검출되었습니다. 이는 오염, ³⁵Cl¹⁶O의 작은 잔류 간섭 또는 양자의 결합 때문에 발생되었으나, 2ppb이하 시 분석에 문제가 되지 않습니다.

각 매트릭스 성분을 개별적으로 특성 규명한 후, 표 5에 나온 성분으로 혼합 합성 FGD 용액을 전처리하고, 매트릭스 성분이 동일하지만 40ppb에서 모든 분석 원소를 추가적으로 스파이킹한 두 번째 용액도 전처리하였습니다. 이러한 새로운 FGD 매트릭스 시료는 EPA 분석법 6020에서 요구하는 간섭 확인 용액 ICS-A 및 ICS-AB와 유사하며, 합성 FGD 시료는 ICS-A 및 AB 용액보다 총 용존 고형물(TDS)이 훨씬 높고, 또한 실제 FGD 시료에서 일반적으로 높은 매트릭스 원소를 포함하고 있습니다. 총 TDS가 1% 이상(10,000ppm)인 FGD 매트릭스 시료의 세부 성분은 표 5에 나와있으며, 합성 FGD 매트릭스 바탕 및 합성 FGD 매트릭스 스파이크의 분석 결과는 표 6에 기재되어 있습니다.

표 3. 모든 필요한 품질 관리를 포함하는 일반적인 FGD 분석 시퀀스.

ICV: 초기 검량 검증, ICB: 초기 검량 바탕,
CCV: 지속적인 검량 검증, CCB: 지속적인 검량 바탕, LCS: 실험실 제어
시료, MS/MSD: 매트릭스 스파이크/매트릭스 스파이크의 반복 분석

분석 시퀀스
예열
기기 튜닝
질량 검량 확인 수행
분해능 확인 수행
튜닝 기준 밸리데이션
검량 바탕
검량 표준물질 1
검량 표준물질 2
검량 표준물질 3
ICV
ICB
분석법 (시약) 바탕
합성 FGD 매트릭스 간섭 확인
실험실 강화 합성 FGD 매트릭스
보고 한계 검증 기준
CCV
CCB
10개 시료(모든 시료 유형을 포함할 수 있음)
1개 LCS와 1개 MS/MSD 쌍을 포함해야 함
CCV
CCB

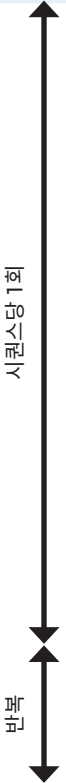


표 4. 단일 원소 매트릭스 용액 내의 간섭 제거의 초기 입증. 각 매트릭스의 분석물질 농도(ppb)(분석물질 불순물 및 잔류 스펙트럼 간섭의 총합)

질량 및 분석물질	10,000ppm Ca	10,000ppm S	10% HCl / 2% HNO ₃
51 V	-0.631	0.236	1.934
52 Cr	0.771	0.000	0.171
55 Mn	0.019	0.137	0.647
60 Ni	1.115	0.740	0.078
63 Cu	-0.095	0.187	0.178
66 Zn	2.706	0.160	-0.126
75 As	0.689	-0.154	0.271
78 Se	0.029	0.213	0.320
107 Ag	0.012	0.040	0.002
111 Cd	-0.005	-0.031	-0.044
121 Sb	0.656	0.028	0.542
205 Tl	0.062	0.013	-0.003
208 Pb	0.058	0.135	0.037

표 5. 합성 FGD 매트릭스 시료 성분. 실험실 강화 합성 FGD 시료에 40ppb의 각 표적 원소 스파이킹(아연 400ppb, 알루미늄 4000ppb).

매트릭스 성분	농도
Chloride	5000mg/L
Calcium	2000mg/L
Magnesium	1000mg/L
Sulfate	2000mg/L
Sodium	1000mg/L
Butanol	2mL/L

표 6. 혼합 매트릭스 FGD 간섭 체크 시료 및 스파이킹된 FGD 매트릭스 용액 분석. CCV 예상 값: 50ppb

질량/ 분석물질	FGD 매트릭스 확인	강화 FGD 회수율	캐리오버 확인	CCV (ppb)	CCB (ppb)
51 V	-0.187	102.2%	-0.068	48.885	0.101
52 Cr	12.699*	96.6%	0.015	48.851	0.117
55 Mn	-0.101	94.3%	-0.328	48.435	0.100
60 Ni	0.247	88.4%	-0.009	48.535	0.154
63 Cu	0.094	91.6%	0.096	47.316	0.115
66 Zn	3.181	86.1%	-0.302	49.804	0.100
75 As	0.107	110.0%	-0.043	48.205	0.009
78 Se	0.538	120.2%	-0.144	49.605	0.186
107 Ag	0.145	94.3%	0.010	47.632	0.003
111 Cd	0.039	98.9%	-0.017	48.695	0.017
121 Sb	0.181	98.4%	0.015	50.806	0.031
205 Tl	0.021	90.3%	0.000	48.108	0.008
208 Pb	0.436	92.1%	0.003	48.381	0.008

* 2차 동위원소에 의해 검증된 Cr 오염

결과

초기 성능 검증 결과는 HMI를 갖춘 7700x는 매트릭스가 매우 높은 시료를 분석할 수 있고, He 모드는 매트릭스 기반 분광 간섭을 성공적으로 제거하였으며, ISIS-DS를 사용하면 메모리 이펙트를 최소화하는 데 도움이 되었다는 것을 보여줍니다(표 6). 검량 안정성(CCV)과 매트릭스(스파이킹된 FGD 용액) 내 스파이크 회수율의 정확도는 표준 작동 절차(SOP) 요건(CCV ± 15%, 매트릭스 스파이크 회수율 ± 30%)에 부합하였습니다.

실제 FGD 시료를 장기 시퀀스로 분석할 경우, 일반적인 EPA 기준에 따라 기기 성능을 지속적으로 모니터링해야 합니다. 각 그룹의 10개 시료는 1개 알려진 농도의 실험실 제어 시료(LCS), 1개 매트릭스 스파이크/매트릭스 스파이크 반복(MS/MSD) 쌍 및 7개 미지의 시료가 포함되어야 합니다.

매 10개 시료의 블록 후에 CCV와 CCB 표준의 분석을 통해 검량 및 바탕 레벨을 검증하였습니다(그림 1). 또한 모든 시료의 내부 표준물질을 모니터링하고 검량 바탕에서 측정된 강도의 60~125% 이내여야 하는 요건을 쉽게 충족하였습니다(그림 2). 내부 표준물질 회수율은 장기적인 기기 드리프트 뿐만 아니라 시료별 매트릭스 효과에 대한 정보도 제공합니다.

그림 2는 88개 시료 밸리데이션 시퀀스의 내부 표준물질 회수율을 보여줍니다. 모든 시료는 60~125%의 회수율에 대한 ISTD QC 요건을 충족했으며, 시퀀스 과정에서의 총 기기 드리프트는 최종 CCV 시료에 대한 ISTD 감응에서 표시한 대로 10%이하이었습니다.

전체 시퀀스에서 총 6개의 MS/MSD 쌍이 분석되었으며, 각 쌍에 대해 계산된 상대 퍼센트 차이(RPD)는 표 7에 기재되어 있습니다. RPD의 분석법 한계는 측정 및 시료 전처리 오류를 모두 포함하여 20% 이하입니다. 고농도 및 다양한 농도의 염화물을 함유한 시료의 화학적 안정성/용해도 문제 때문에, 시퀀스 후기에 오직 은만이 문제가 있는 것으로 입증되었습니다.

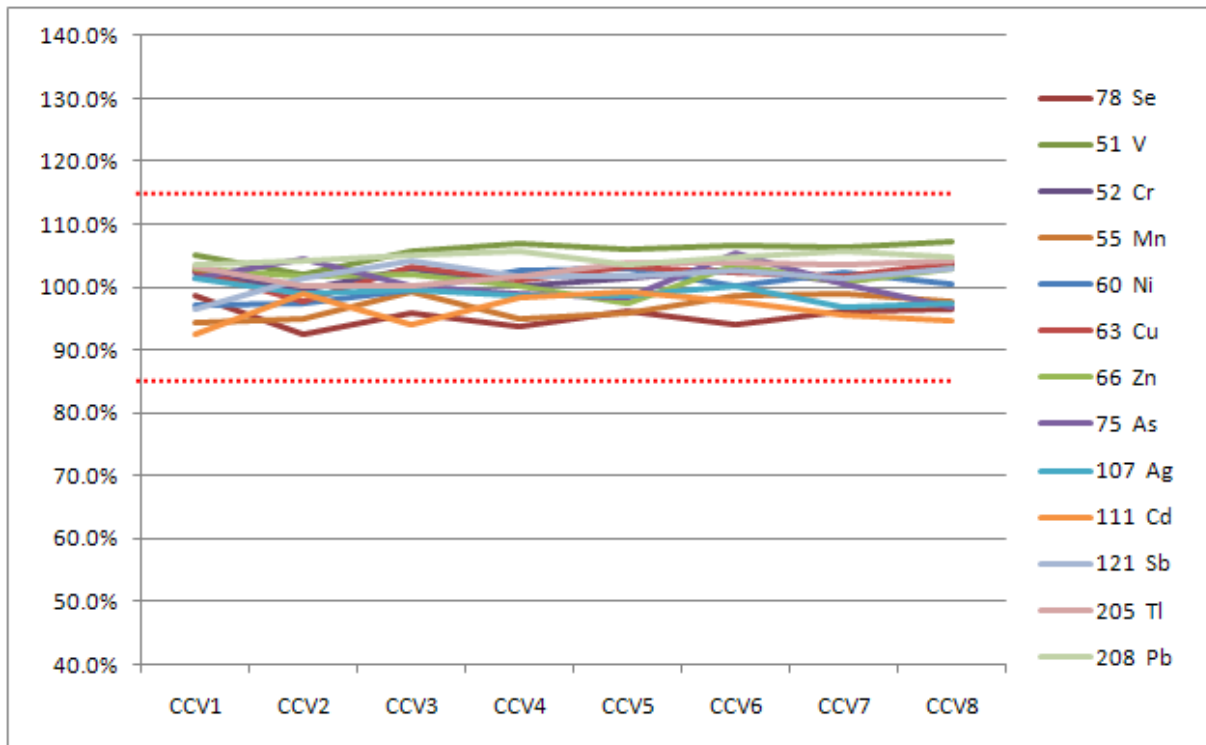


그림 1. 실제 FGD 시료, 필요한 모든 QC 시료 및 합성 FGD 매트릭스 시료를 포함한 88개 분석 시퀀스의 CCV 회수율. 제어 한계(85~115%)는 빨간색으로 표시

결론

연도 가스 탈황화(FGD) 폐수 시료는 높고 다양한 매트릭스 성분과 필요한 대부분 분석물질이 매트릭스 기반 다원자 간섭 중첩이 있기 때문에 분석하기가 매우 어렵습니다. 그러나 새로운 EPA 분석법 개발 및 밸리데이션은 ISIS-DS 불연속 샘플링 액세서리 옵션을 갖춘 Agilent 7700x ICP-MS를 사용하면, 이러한 까다로운 시료 매트릭스 내의 극미량 금속 오염물을 일상적으로 분석할 수 있음을 입증하였습니다.

광범위한 초기 밸리데이션과 엄격하게 진행 중인 EPA에서 규정한 품질 관리에 기반하여, 새로운 분석법은 간단하고 견고하며 신뢰할 수 있는 것으로 증명되었습니다. 이 분석법은 고도로 견고한 플라즈마, HMI 에어로졸 희석, 간섭을 제거하기 위한 헬륨 충돌 모드 및 불연속 샘플링의 장점을 결합하여, 물 및 토양 분해물과 같은 훨씬 단순한 시료를 분석할 때, 일반적으로 예상되는 것과 유사한 성능을 달성하였습니다.

참고문헌

1. Technical Support Document for the Preliminary 2010 Effluent Guidelines Program Plan, 40 CFR Part 423.10, www.epa.gov

참고

본 자료에 제시된 결과는 7700x ICP-MS를 사용하여 얻었지만, 7800 ICP-MS에도 적용 가능합니다.

**7800 ICP-MS에
대해 검증됨**



www.agilent.com

애질런트는 이 문서에 포함된 오류나 이 문서의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2015

2015년 6월 1일 발행
발행물 번호: 5990-8114KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr



Agilent Technologies