

# DETERMINAÇÃO DE NÍVEIS TRAÇO DE FÓSFORO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E DESLOCAMENTO ISOTÓPICO (MASS-SHIFT) (ICP-QQQ)

## DETERMINATION OF PHOSPHORUS AT TRACE LEVELS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY AND ISOTOPIC DISPLACEMENT (MASS-SHIFT) (ICP-QQQ)

**Ana Letícia da Silva Espindola**

Aluna de graduação de Química 5º período  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2021 a julho de 2022  
leticiasilesp@gmail.com

**Manuel Castro Carneiro**

Orientador, Doutor em Química  
mcarneiro@cetem.gov.br

**Lívia Gonçalves Leida Soares**

Coorientadora, Doutora em Química  
liviagleida@gmail.com

### RESUMO

A quantificação de fósforo (P) é importante do ponto de vista ambiental e nutricional. Devido a sua sensibilidade, seletividade, precisão e produtividade, o ICP-MS é a técnica preferida para quantificação de P (monoisotópico, m/z 31). Porém, essa análise sofre interferência de íons poliatômicos, como  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^+\text{H}^+$  e  $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$ . A reação de P com  $\text{O}_2$  em uma célula de reação/colisão (CRC) tem sido utilizada para a formação do íon óxido  $\text{PO}^+$  (análise no modo *mass-shift*, Q1 = m/z 31 e Q2 = m/z 47), permitindo a separação dos íons interferentes. Entretanto, os íons poliatômicos provenientes do  $\text{HNO}_3$  são observados nas análises de soluções de P, podendo gerar íons produto imprevisíveis e formar novas interferências na CRC. Uma vez estabelecidas as condições ideais de análise, de forma a otimizar a geração do íon  $\text{PO}^+$ , foi possível construir uma curva de calibração para P no modo *mass-shift* com boa sensibilidade ( $\text{LD} = 0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e baixa concentração equivalente do ruído ( $\text{BEC} = 1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Assim, o ICP-QQQ Agilent 8900 provou ser adequado para determinação de P em concentrações baixas, desde que em baixas concentrações de  $\text{HNO}_3$ .

**Palavras-chave:** ICP-QQQ; célula de reação/colisão, fósforo.

### ABSTRACT

The quantification of phosphorus (P) is important from an environmental and nutritional point of view. Due to its sensitivity, selectivity, precision and productivity, the ICP-MS is the preferred technique for P quantification (monoisotopic, m/z 31). However, this analysis suffers interference from polyatomic ions, such as  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^+\text{H}^+$  and  $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$ . The reaction of P with  $\text{O}_2$  in a reaction/collision cell (CRC) has been used for the formation of the oxide ion  $\text{PO}^+$  (mass-shift analysis, Q1 = m/z 31 and Q2 = m/z 47), allowing the separation of interfering ions. However, polyatomic ions from  $\text{HNO}_3$  are observed in the analysis of P solutions, which can generate unpredictable product ions and form new interferences in the CRC. Once the ideal analysis conditions were established in order to optimize the generation of  $\text{PO}^+$  ion, it was possible to construct a calibration curve for P in mass-shift mode with good sensitivity ( $\text{DL} = 0.11 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and low background equivalent concentration ( $\text{BEC} = 1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Thus, the Agilent 8900 ICP-QQQ proved to be suitable for P determination at low concentrations, provided that at low  $\text{HNO}_3$  concentrations.

**Keywords:** ICP-QQQ; reaction/collision cell, phosphorus.

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um componente essencial para os organismos vivos, porém, em excesso, torna-se um importante poluente no meio ambiente, resultando na eutrofização de ambientes aquáticos (FOWDAR et al., 2017; XU et al., 2018). Sua quantificação é de extrema importância e os métodos analíticos mais utilizados são os espectrofotométricos baseados na detecção direta da espécie azul de fosfomolibdênio (PMB) (WORSFOLD et al., 2016) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (XU et al., 2018; ZHANG et al., 2021).

Devido a sua sensibilidade, seletividade, precisão e produtividade, o ICP-MS é a técnica preferida para quantificação de P dissolvido. Porém, o fósforo é um elemento que apresenta obstáculos quando determinado por ICP-QMS baseado em um mono quadrupolo devido à sua elevada energia de ionização, que diminui a sensibilidade analítica, e à grave interferência dos íons poliatômicos  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+\text{H}^+$  os quais afetam seu único isótopo ( $^{31}\text{P}$ ) (DONATI et al., 2012; XU et al., 2018). Alguns autores estudaram a viabilidade da determinação do íon óxido do P, já que a espécie  $\text{PO}^+$  é fruto de uma reação exotérmica com  $\text{O}_2$  em uma célula de reação/colisão (CRC), cuja entalpia de reação é negativa ( $\Delta H_r = -3,17 \text{ eV}$ ) e relativamente estável (YANG et al., 2004).

A introdução de um segundo quadrupolo (ICP-QQQ) permite controlar, não apenas os íons que saem, mas também os íons que entram na CRC, resultando em reações muito mais previsíveis na célula. Tipicamente, o primeiro quadrupolo (Q1) é definido para a relação massa/carga ( $m/z$ ) do íon analito alvo ( $\text{M}^+$ ), permitindo que ele chegue à CRC. Um gás de reação, como o  $\text{O}_2$ , pode ser introduzido na CRC, onde reage com íons alvo formando íons óxido ( $\text{MO}^+$ ). O segundo quadrupolo (Q2) é definido para o  $m/z$  do  $\text{MO}^+$ , permitindo que apenas os íons óxido passem para o detector. As interferências no  $m/z$  original são, portanto, removidas pelo Q2 (a menos que eles também formem óxidos na CRC), enquanto os íons que interferem no  $m/z$  do  $\text{MO}^+$  são impedidos pelo Q1. A técnica descrita usando diferentes razões  $m/z$  para Q1 e Q2 é chamada de modo “*mass shift*”, em oposição ao modo “*on-mass*” que utiliza a mesma razão  $m/z$  para Q1 e Q2. O ICP-QQQ já foi aplicado com sucesso à determinação de P, S, Ti, As e Se em matrizes desafiadoras (AMAIIS et al., 2014; BALCAEN et al., 2015; FERNÁNDEZ et al., 2012;).

Dessa forma, espera-se que o íon  $^{31}\text{P}^+$  forme o íon produto  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$  e que apenas a espécie de massa mais alta atinja o detector, sendo separada dos íons interferentes com  $m/z$  31, como  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}$  e  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+\text{H}$ . Porém, como íons produto imprevisíveis podem formar novas interferências no modo de reação, estudar e entender o processo de reação e controlar com precisão os produtos de reação são meios cruciais para utilizar todo o potencial do modo de reação (FU et al., 2021).

## 2. OBJETIVOS

Estudar os parâmetros analíticos a fim de estabelecer os valores ideais de análise para a quantificação de P por ICP-QQQ e avaliar e identificar os possíveis interferentes formados na CRC quando utilizado  $\text{O}_2$  como gás de reação.

## 3. METODOLOGIA

Um espectrômetro ICP-QQQ 8900 da Agilent (Singapore), equipado com um sistema octapolo de reação/colisão de terceira geração (CRC) posicionado entre dois quadrupolos (Q1 e Q2), foi utilizado neste trabalho. Para avaliar os parâmetros analíticos, o Q1 foi configurado para que apenas íons com  $m/z$  31 entrem na CRC pressurizada com  $\text{O}_2$ , enquanto o Q2 foi definido como  $m/z$  47 (MS/MS). As condições de operação do instrumento estão listadas na Tabela 1.

Para investigar a origem do sinal de P em soluções de  $\text{HNO}_3$ , usamos o recurso do ICP-MS/MS 8900 “*product ion scan*”, fixando Q1 na  $m/z$  31 e Q2 variando de  $m/z$  2 até  $m/z$  191. Dessa forma, foi possível avaliar todos os íons que passaram por Q1 com  $m/z$  31, entraram na CRC (reagindo ou colidindo com  $\text{O}_2$ ), e foram detectados com contagem por segundo (cps)  $>1000$ .

Foram analisadas soluções padrão de P, preparadas a partir de padrão certificado de P de 1000 mg L<sup>-1</sup> da QMC em HNO<sub>3</sub> 5% v/v, e soluções de HNO<sub>3</sub> 3%, 5% e 10% v/v, preparadas a partir de HNO<sub>3</sub> Merck subdestilado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Otimização dos Parâmetros Instrumentais

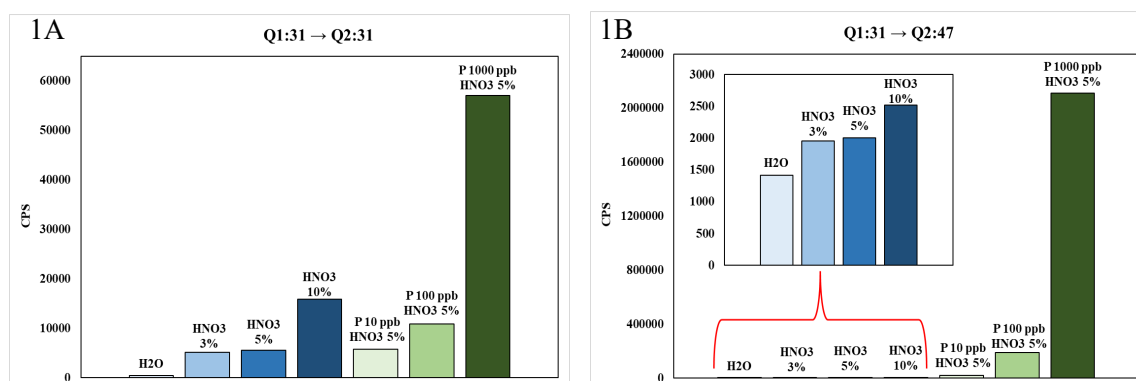
Diversos parâmetros instrumentais foram estudados para avaliação das condições ótimas a fim de prover a máxima intensidade (cps) de fósforo no ICP-QQQ. Os parâmetros estudados foram a potência do plasma, a profundidade de amostragem, a vazão do gás transportador, a vazão de O<sub>2</sub>, a voltagem do defletor e a voltagem do octapolo. As tensões da lente de extração foram otimizadas para máxima sensibilidade usando uma solução de ajuste Agilent de 1 µg L<sup>-1</sup> contendo Li, Y, Ce e Tl. A faixa e os valores ideais são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros otimizados do ICP-QQQ para a determinação de P.

Parâmetro	Avaliado	Ideal
Potência da radiofrequência - RF (W)	800 a 1600	1600
Profundidade de amostragem (mm)	8 a 16	8
Vazão do gás transportador (L min <sup>-1</sup> )	0,6 a 1,1	1,05
Voltagem do defletor (V)	-80 a 0	-15
Vazão de O <sub>2</sub> (mL min <sup>-1</sup> )	0,15 a 0,60	0,35
Voltagem do octapolo Bias (V)	-26 a 0	-22

### 4.2. Determinação de Fósforo no Modo *on-mass* e *mass-shift* com Oxigênio

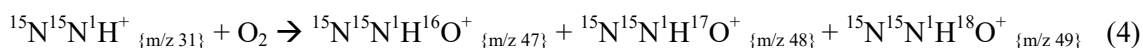
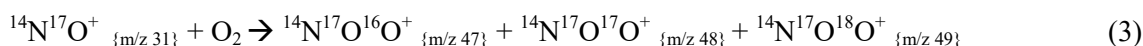
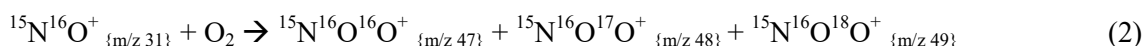
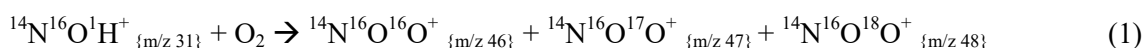
Na análise no modo *on-mass* em m/z 31 foi observado um aumento da intensidade na solução de HNO<sub>3</sub> de acordo com o aumento de sua concentração, confirmando a presença de íons poliatômicos derivados do HNO<sub>3</sub>, como <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>15</sup>N<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>15</sup>N<sup>15</sup>N<sup>1</sup>H<sup>+</sup> e <sup>14</sup>N<sup>17</sup>O<sup>+</sup>, que provocam interferência na análise de fósforo. Na solução de P 10 µg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5%, a matriz contribui com 96% do sinal, enquanto na solução de 1000 µg L<sup>-1</sup>, a contribuição é de 10% (Fig. 1A).



**Figura 1:** Resultado da análise de H<sub>2</sub>O, soluções de HNO<sub>3</sub> 3%, 5% e 10% e soluções de P 10, 100 e 1000 µg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5%, nos modos *on-mass* (Q1 e Q2 = m/z 31) (1A) e *mass-shift* (Q1 = m/z 31 e Q2 = m/z 47) (1B).

Idealmente, os íons poliatômicos com  $m/z$  31 seriam evitados reagindo  $P^+$  com  $O_2$  na célula de reação, deslocando a  $m/z$  original do  $P^+$  para longe dos íons interferentes e medindo o íon produto  $PO^+$  em  $m/z$  47 (*mass-shift*). Entretanto, na análise de P em matriz de  $HNO_3$ , altas cps foram observadas na análise do branco na  $m/z$  47 (inserção Fig. 1B), correspondendo a 10% do sinal na análise de uma solução de P  $10 \mu g L^{-1}$ , o que interfere na quantificação de baixas concentrações deste elemento (Fig. 1B). Igualmente ao observado no modo *on-mass*, o sinal dos interferentes varia com a concentração de  $HNO_3$ . Tal resultado indica que os íons interferentes com  $m/z$  31 reagem com  $O_2$  na CRC e formam novos poliatômicos, entre eles o de  $m/z$  47, que contribui para o sinal de  $PO^+$ .

A reação íon-molécula mais frequente é a reação exotérmica de transferência de O ( $\Delta H_r < 0$ ), *i.e.*,  $M^+ + O_2 \rightarrow MO^+ + O$ . Assim, as possíveis espécies formadas na célula de reação/colisão com  $O_2$  fixando  $Q1 = m/z$  31 são:

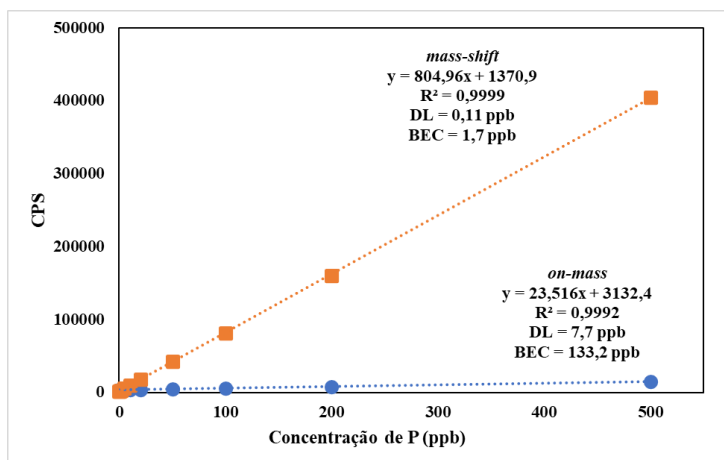


Após ionização no plasma, além do analito,  $P^+$ , espécies poliatômicas com  $m/z$  31 atravessam o Q1. Uma vez na CRC, estas espécies podem sofrer:

- colisão elástica com  $O_2$ , tendo sua trajetória desviada e colidindo com o octapolo;
- colisão inelástica com  $O_2$ , ocorrendo reação e geração de uma nova espécie com massa maior que a inicial. As espécies com  $m/z$  47, passam pelo Q2 e chegam ao detector;
- nenhuma colisão, mantendo  $m/z$  31, e chegando ao Q2, sendo excluído.

### 4.3. Calibração Externa

Gráficos de calibração para o P medido no modo *on-mass* ( $Q1$  e  $Q2 = m/z$  31) e no modo *mass-shift* ( $Q1 = m/z$  31 e  $Q2 = m/z$  47) em soluções aquosas contendo  $HNO_3$  5%, são apresentados na Figura 2. No modo *mass-shift* fica evidente a maior sensibilidade ( $LD = 0,11 \mu g L^{-1}$ ) e o menor ruído ( $BEC = 1,7 \mu g L^{-1}$ ) quando comparado com o modo *on-mass*, devido à diminuição significativa dos íons interferentes.



**Figura 2:** Curvas de calibração para P em solução aquosa contendo  $HNO_3$  5% nos modos *on-mass* e *mass-shift*.

## 5. CONCLUSÕES

Interferentes poliatômicos provenientes do HNO<sub>3</sub> são observados nas análises de soluções de P. Análises no modo *mass-shift* diminuem a intensidade (cps) dos interferentes, embora ainda provoquem interferência na análise de P em baixas concentrações.

A curva de calibração para P no modo *mass-shift* exibiu boa sensibilidade (LD = 0,11 µg L<sup>-1</sup>) e baixo BEC (1,7 µg L<sup>-1</sup>). Assim, o ICP-QQQ Agilent 8900, operando no modo MS/MS com O<sub>2</sub> na célula de reação/colisão, é mais adequado para determinação de P em concentrações baixas, desde que a concentração de HNO<sub>3</sub> não seja elevada.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço à Livia Gonçalves Leida Soares e ao Manuel Castro Carneiro pela oportunidade e orientação, ao CETEM e toda equipe da COAMI e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMAI, R.S.; AMARAL, C.D.B.; FIALHO, L.L.; SCHIAVO, D.; NOBREGA, J.A. Determination of P, S and Si in biodiesel, diesel and lubricating oil using ICP-MS/MS. *Anal. Methods*, v. 6, p. 4516-4520, 2014.

BALCAEN, L.; BOLEA-FERNANDEZ, E.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Inductively coupled plasma e Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements e A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, v. 894, p. 7-19, 2015.

DONATI, G.L.; AMAIS, R.S.; NÓBREGA, J.A. Interference standard and oxide ion detection as strategies to determine phosphorus and sulfur in fuel samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 27, p. 1274-1279, 2012.

FERNÁNDEZ, S.D.; SUGISHAMA, N.; ENCINAR, J.R.; SANZ-MEDEL, A. *Anal. Chem.*, 84(14): 5851-5867, 2012.

FOWDAR, H. S.; HATT, B. E.; CRESSWELL, T.; HARRISON, J.J.; MCOOK, P.L.; DELETIC, A. *Environ. Sci. Technol.*, v.51, n. 4, p. 2280-2287, 2017.

FU, L.; XIE, H.; HUANG, J.; CHEN, L. Determination of the Non-metallic Elements in Herbal Tea by Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry. *Biological Trace Element Research*, v. 199, p. 769-778, 2021.

WORSFOLD, P.; MCKELVIE, I.; MONBET, P. Determination of phosphorus in natural waters: A historical review. *Analytica Chimica Acta*, v. 918, p. 8-20, 2016.

XU, M.; NING, L.; JIAN-QIAO, X.; PENG, G.; DE-HAI, M.; PENG-RAN, G., GANG-FEG O. Rapid Determination of Dissolved Phosphorus in Environmental Waters Using Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, v. 46, n. 8, e1863-e1867, 2018.

YANG, CHIAO-HUI; JIANG, SHIUH-JEN. Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 59, p. 1389-1394, 2004.

ZHANG, Y.; QU, J.; CHANG, Y.; YUE, L. Highly sensitive determination of dissolved ultra-trace phosphorus by ICP-MS with methane mixed plasma. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 36, p. 429-438, 2021.