



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Aplicação da geração fotoquímica de vapor para a detecção de elementos traço por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Aluno: Richard Macedo de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

Florianópolis, 2021

Aplicação da geração fotoquímica de vapor para a detecção de elementos traço por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química (ênfase em Química Analítica).

Richard Macedo de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

Richard Macedo de Oliveira

Aplicação da geração fotoquímica de vapor para a detecção de elementos traço por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 09 de agosto de 2021.

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química - UFSC

Banca examinadora:

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges
Orientador – UFSC

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
DQ - UFSCar

Prof. Dra. Solange Cadore
UNICAMP

Prof. Dra. Gisele Simone Lopes
UFC

Prof. Dra. Adriana Passarella Gerola
UFSC

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as bênçãos concedidas e que me acompanha em toda a caminhada até aqui.

Agradeço a minha família, especialmente aos meus pais e irmãos, por estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges, pela confiança depositada em mim para a realização deste trabalho, pelo incentivo, pelos diversos ensinamentos transmitidos e amizade. Muito obrigado!

Aos professores Eduardo Chaves, Tatiane Maranhão e Vera Frescura pelos diversos ensinamentos transmitidos e amizade!

Ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela possibilidade de realização deste trabalho.

Agradeço a CAPES pela bolsa de doutorado, importante para a realização do trabalho.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de doutorado sanduíche.

Aos pesquisadores e demais funcionários do NRC/Canadá, pela receptividade, incentivo, oportunidade e pela disponibilização de todos os recursos para realização do estudo, no período de doutorado sanduíche. Um agradecimento especial ao Dr. Ralph Sturgeon e Dra. Patricia Grinberg por toda a ajuda, amizade, conversas, conselhos e diversos ensinamentos, durante minha estadia em Ottawa. Muito obrigado!

A minha grande companheira Ana Clara, pela grande ajuda na realização da parte experimental deste trabalho, pelo grande companheirismo em todos os momentos e incentivo para o progresso, muito obrigado!

Ao amigo e técnico do laboratório, Jairo Fontana, pelas conversas, manutenção dos equipamentos, ajuda, amizade e ensinamentos.

Aos colegas e ex-colegas de laboratório, Bárbara, Gilberto, Marcos, Bernardo, Victor, Thebny, Letícia Pereira, Juliano, Leticia Pires, Héryca, Graciany, Mateus, Klaiani, Fabi, Amauri e Salvino pela amizade e bons momentos vividos neste período.

Por fim, a todos as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meu eterno agradecimento.

Resumo

A geração fotoquímica de vapor (PVG) é uma das mais recentes técnicas para a introdução de espécies voláteis para a quantificação elementar utilizando técnicas espectrométricas, incluindo a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Com esse enfoque, o presente trabalho descreve, em sua primeira parte, a PVG aplicada a Au, Ir, Pd, Pt e Rh empregando amostras de água do mar como matriz teste. A fim de obter maior eficiência de geração das espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh, parâmetros como tempo de exposição à radiação UV, concentração de HCOOH, vazão de Ar, potência de radiofrequência e fator de diluição foram devidamente otimizados. Evidenciou-se o aumento da eficiência da reação fotoquímica para Rh e Ir na presença de Cu^{2+} . Limites de detecção (LOD) entre 0,02 e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os analitos, bem como recuperações que variaram de 81 até 113 % para todos os elementos nas amostras de água do mar foram obtidos.

A segunda parte dessa tese concentra os resultados de um método “dilute-and-shoot” para a determinação de iodo por PVG-ICP-MS em amostras de bebidas alcoólicas. Os parâmetros experimentais foram avaliados e foi possível detectar iodo a partir de PVG conduzida sem o uso de ácidos carboxílicos, já que o etanol naturalmente presente nas amostras foi suficiente para o processo fotoquímico. O método proposto mostrou ser eficiente e rápido, constituindo uma alternativa para a determinação de iodo em amostras de cachaça, whisky, conhaque e vodca.

A terceira parte concentra resultados oriundos da investigação de viabilidade da detecção de Br^- e BrO_3^- por PVG-ICP-MS, utilizando Cu^{2+} para potencializar a eficiência da PVG, em dois reatores distintos: i) com lâmpada germicida (emissão de fótons em 254 nm) e ii) do tipo “flow-through” (emissão de fótons em 185 e 254 nm). A presença de Cu^{2+} , resultou em aumento na eficiência de geração de Br^- e BrO_3^- e os resultados obtidos utilizando os dois reatores sugerem que os processos envolvendo a transferência de radical são predominantes para a PVG dos analitos.

Espécies voláteis de Os geradas por processos de fotorredução foram também investigadas. A adição de Fe^{2+} em meio contendo CH_3COOH resultou em aumento da eficácia da reação fotoquímica em

aproximadamente 60% em relação à solução sem a presença do metal de transição. Sugere-se que espécies carbonílicas e/ou alquiladas sejam formadas. Em comparação ao meio oxidante, que na presença de HNO_3 resulta na formação de OsO_4 , o método proposto mostrou-se maior rápido e com menores LOD e LOQ, além de efeito de memória reduzido. A aplicação do método foi realizada em amostras teste de água, sedimento e peixe, resultando em recuperações entre 94 e 109 %.

Por fim, foi avaliada a determinação de I e Br em amostras biológicas por PVG-ICP-MS, com a adição de Pt^{2+} . A presença de Pt^{2+} potencializou a geração fotoquímica de iodo, mesmo em meio de HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$. A partir dos resultados apresentados, sugere-se que processos de transferência de carga e radical estão relacionados à PVG para I e Br, em meio de Pt^{2+} e HNO_3 . Aplicações em amostra certificadas de matriz biológica digeridas com HNO_3 foram conduzidas. As concentrações determinadas para os analitos mostraram uma excelente concordância estatística com os valores certificados, comprovando a eficiência e exatidão do método proposto utilizando a PVG-ICP-MS.

Os estudos apresentados, trazem para a literatura, contribuições relevantes para o conhecimento da PVG, principalmente, em relação ao efeito dos metais de transição para o aumento dos processos fotoquímicos relacionados com os halogênios e metais da segunda e terceira série de transição, bem como, o uso da PVG para a aplicação em amostras com matrizes de maior complexidade.

Palavras-chaves: Geração fotoquímica de vapor; Metais de transição; Não metais; Reator fotoquímico; Elementos traço; Análise quantitativa.

Abstract

Photochemical vapor generation (PVG) is one of the novel strategies for elemental analyte introduction, as volatile species, for instrumental techniques, including inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Considering this particular focus, the present thesis contains the results of a series of investigations based on PVG with ICP-MS detection for trace metals and halogens. Initially, the application of PVG to Au, Ir, Pd, Pt and Rh in sea water samples was assessed. All experimental parameters, including UV exposure time, HCOOH concentration, Ar flow rate, radiofrequency power and dilution factor were optimized. The addition of Cu^{2+} to the sample solutions resulted in enhance efficiency of the photochemical reaction for Rh and Ir. Figures of merit include limits of detection (LOD) ranging from 0.02 to $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$. In addition, recoveries of 81 – 113 % for all analytes in the sea samples were obtained.

The second investigation was focused on the development of a dilute-and shoot method for the determination of I by PVG-ICP-MS in alcoholic beverages. All experimental parameters, including the gas/liquid separator (GLS) configuration. The method was proven efficient and fast, standing as an interesting alternative for the determination of iodine in cachaça, whisky, brand and vodka.

The viability of detecting Br^- and BrO_3^- by PVG-ICP-MS using Cu^{2+} for the vapor efficiency enhancement has also been investigated. Two different reactors were used, based either on a germicidal lamp (emission at 254 nm) or on a flow-through lamp (emission 185 and 254 nm). The PVG efficiency for Br^- and BrO_3^- was enhanced in the presence of Cu^{2+} and radical transfer was suggested as the predominant mechanism associated to the photochemical process.

The formation of volatile osmium compounds under photoreductive conditions has also been assessed using ICP-MS. The addition of Fe^{2+} to Os solutions containing CH_3COOH resulted in an enhancement in the PVG efficiency for Os of *ca.* 60% relative to the solution without iron. All experimental conditions have been critically assessed. The thermal stability of the Os volatile species suggests that carbonyl and/or alkyl species were generated. Better figures of merit, compared to the PVG under oxidizing

conditions in HNO_3 solutions, were obtained. The photoreductive method was proven fast, sensitive and unaffected by memory effect. Water, sediment and fish samples were used to attest the accuracy, resulting in recoveries ranging from 94 to 109% for spiked samples.

Finally, the determination of I and Br in biological samples by PVG-ICP-MS, using Pt^{2+} . In the presence of Pt^{2+} , the PVG of iodine was enhanced, even in the HNO_3 medium. Charge and radical transfer are suggested as the predominant processes for the PVG of I and Br under the optimized conditions. Certified reference biological samples were digested in HNO_3 and the analyte concentrations were in agreement with the certified values, attesting the accuracy of the developed method.

Literature contributions regarding PVG processes involving, particularly, the use of transition metals as photochemical sensitizers for halogens and metals from the second and third transition series were presents in the study, in addition, to the use of the PVG in applications to complex matrix samples.

Key words: Photochemical vapor generation, transition metals, non-metals, trace elements, quantitative analysis.

Lista de Figuras

Figura 1. Componentes básicos utilizados na PVG.	13
Figura 2. Representação esquemática e imagem ilustrativa do reator fotoquímico utilizado para geração das espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh.....	29
Figura 3. Avaliação de possíveis precursores para a geração fotoquímica de espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh, em seis diferentes soluções: 1) H ₂ O; 2) H ₂ O ₂ 1% (v/v); 3) HNO ₃ 1% (m/v); 4) HCOOH 5% (v/v); 5) CH ₃ COOH 5% (v/v); 6) HCOOH 2,5% (v/v) + CH ₃ COOH 2,5% (v/v). (A): solução aquosa e (B): solução da amostra; detecção por ICP-MS.	33
Figura 4 Intensidades de sinal obtidas por PVG-ICP-MS para Au, Ir, Pd, Pt e Rh a partir da variação da concentração de HCOOH de 5 a 60% (v/v), com adição de 20 µg L ⁻¹ de cada elemento: (A) solução aquosa; (B) solução da amostra com 0,5 mL de água do mar. Parâmetros operacionais: potência de RF em 1100 W, 1,0 L min ⁻¹ de Ar, irradiação das soluções por 60 s; n=3... .	35
Figura 5. Estudo da vazão de Ar como gás carreador das espécies voláteis para o plasma em PVG-ICP-MS: (A) solução aquosa; (B) solução da amostra de água do mar. As soluções foram enriquecidas com 20 µg L ⁻¹ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1100 W, 60 s de irradiação da amostra; n=3.....	37
Figura 6 Efeito da potência de radiofrequência no sinal obtido por PVG-ICP-MS para Au, Ir, Pd, Pt e Rh em: (A) solução aquosa; (B) solução de água do mar. As soluções foram enriquecidas com 20 µg L ⁻¹ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: 1,0 L min ⁻¹ de Ar, 60 s de irradiação da amostra; n=3.....	38
Figura 7. Efeito do fator de diluição da amostra de água do mar, sobre a supressão da PVG de Au, Ir, Pd, Pt e Rh. As soluções foram enriquecidas com 20 µg L ⁻¹ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: 1,0 L min ⁻¹ de Ar, 60 s de irradiação da amostra; n=3.....	39

- Figura 8.** Estudo do tempo de exposição das espécies voláteis dos metais nobres à radiação UV (entre 45 e 120s): (A) solução aquosa; (B) solução da amostra com 0,5 mL de água do mar. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, potência de RF em 1300 W; $n=3$41
- Figura 9.** Estudo do tempo de exposição da espécie volátil de Ir à radiação UV (entre 45 e 120s): solução aquosa; solução da amostra com 0,5 mL de água do mar. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar; $n=3$42
- Figura 10.** Estudo da adição de 2,5; 5,0 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ou mg L^{-1} de: (A) Lu^{3+} ; (B) Hf^{4+} ; (C) Y^{3+} e (D) SO_4^{2-} ao meio aquoso como possíveis interferentes na detecção das espécies voláteis dos metais nobres. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; $n=3$45
- Figura 11.** Estudo da adição de 2,5; 5,0 e 10 mg L^{-1} de: (A) Cu^{2+} ; (B) Sr^{2+} ; (C) Zr^{4+} e (D) Ca^{4+} ao meio aquoso como possíveis interferentes na detecção das espécies voláteis dos metais nobres. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; $n=3$46
- Figura 12.** Estudo da adição de 2,5; 5,0 e 10 mg L^{-1} de: (A) Cl^- ; (B) K^+ ; (C) Ni^{2+} e (D) Na^+ ao meio aquoso como possíveis interferentes na detecção das espécies voláteis dos metais nobres. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; $n=3$47
- Figura 13.** Efeito da adição de Cu^{2+} como potencializador fotoquímico de Ir (A) e Rh (B) em meio de HCOOH 20% (v/v) e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ir e Rh. Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; $n=3$48

- Figura 14** estratégia de calibração para Pt em meio aquoso e das amostras na presença de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, 45 s para exposição das espécies no ambiente UV; n=3.....51
- Figura 15.** Estratégia de calibração para Au (A) e Pd (B) em meio aquoso e das amostras na presença de HCOOH 20%. Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, 45 s para exposição das espécies no ambiente UV; n=3.....51
- Figura 16.** Estratégia de calibração para Ir (A) e Rh (B) em meio aquoso e das amostras na presença de HCOOH 20% (v/v) e 10 ou 25 µg L⁻¹ de Cu²⁺. Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, 120 ou 45 s para exposição das espécies no ambiente UV; n=3.....52
- Figura 17.** Representação dos dois separadores gás-líquido utilizados na determinação de iodo por PVG- ICP-MS.....58
- Figura 18.** Intensidade normalizada para ¹²⁷I produzida por PVG-ICP-MS em quatro diferentes meios de geração fotoquímica de vapor: 4 mL de cachaça (CH₃CH₂OH 2,7% (v/v)); HCOOH 7,5% (v/v); CH₃COOH 7,5% (v/v) e 7,5% (v/v) de HCOOH + 7,5% (v/v) CH₃COOH. As intensidades foram normalizadas a partir da intensidade máxima obtida para solução contendo CH₃COOH 7,5% (v/v). Condições experimentais: Vazão de amostra de 6,8 mL min⁻¹ vazão de Ar de 1 L min⁻¹.....61
- Figura 19.** Efeito do fator de diluição na intensidade de sinal obtida para ¹²⁷I por PVG-ICP-MS em amostra de cachaça. Condições experimentais: vazão de amostra - 6,8 mL min⁻¹ e vazão de Ar – 1,0 L min⁻¹.....63
- Figura 20.** Avaliação de parâmetros experimentais associados com a detecção de ¹²⁷I por PVG-ICP-MS em bebidas alcoólicas: (A) efeito da potência de radiofrequência; (B) efeito da vazão de Ar usado como gás carreador no GLS. Condições experimentais: 1,0 mL da amostra de cachaça diluída em 15 mL de água deionizada; vazão da amostra fixada em 6,8 mL min⁻¹.....65
- Figura 21** Efeito do tempo de irradiação e desempenho dos GLS sobre o sinal obtido para ¹²⁷I por PVG-ICP-MS a partir de amostra diluída de cachaça. As soluções foram continuamente introduzidas no reator fotoquímico com

auxílio da bomba peristáltica. Condições experimentais: vazão de Ar em 1,0 L min⁻¹; potência RF 1400 W; volume interno GLS (A) – 6,5 mL e GLS (B) – 3,1 mL.....67

Figura 22. Efeito de potenciais concomitantes sobre o sinal produzido por PVG-ICP-MS para I em solução de cachaça: (A) Cu(II), Na(I), Cr(III), Zn(II), Ca(II); (B) Cl⁻, Fe(II), Al(III), As(V) e (C) SO₄²⁻, Mg(II), Mo(III), Mn(II) e Li(I). As respostas foram normalizadas pela intensidade de sinal obtido para a solução sem a adição dos concomitantes. Condições experimentais: vazão de Ar em 1 L min⁻¹; potência RF 1400 W e vazão da amostra em 8,08 mL min⁻¹.....70

Figura 23. Curvas de calibração por simulação de matriz, adição de analito por PVG e externa por PN para a determinação de I em cachaça, etanol e meio aquoso. Condições experimentais: PVG - vazão de Ar em 1 L min⁻¹; potência RF 1400 W e vazão da amostra em 8,08 mL min; PN - vazão de Ar em 1 L min⁻¹; potência RF 1400 W e vazão da amostra em 1 mL min⁻¹.....72

Figura 24. Representação esquemática dos reatores fotoquímicos utilizados na geração fotoquímica de vapor de Br⁻ e BrO₃⁻. (A) Reator flow-through; (B) Reator com lâmpada germicida.....80

Figure 25 Resposta relativa, obtida por PVG-ICP-MS, em função do tempo de exposição à radiação UV para: (A) Br⁻ e BrO₃⁻ utilizando o reator “flow-through” e (B) Br⁻ utilizando a lâmpada germicida. Solução teste: CH₃COOH 2% (v/v), Cu²⁺ 10 mg L⁻¹ e 100 µg L⁻¹ para Br⁻ ou BrO₃⁻. A precisão foi verificada pelo desvio padrão (representado pelas barras de incerteza em cada ponto). Condição: Potência de RF: 1150 W, vazão de Ar: 300 mL min⁻¹; n = 3.....84

Figura 26. Efeito de diferentes metais de transição na PVG de (A) Br⁻ (coluna em preto) e BrO₃⁻ (coluna em vermelho), utilizando o reator “flow-through” e (B) Br⁻ (coluna em azul), utilizando a lâmpada germicida. Soluções: 100 ng mL⁻¹ de Br⁻ e BrO₃⁻, CH₃COOH 2% (v/v) e 10 mg L⁻¹ de Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ or Cd²⁺ ou NH₄Cl 3 mg mL⁻¹. Condição experimental: vazões da amostra de 3 ou 2 mL min⁻¹, potência de RF de 1150 W e vazão de Ar de 300 mL min⁻¹; n = 3.....87

- Figure 27.** Efeito da concentração de Cu^{2+} na resposta normalizada de Br^- e BrO_3^- utilizando o reator “flow-through” e Br^- , utilizando a lâmpada germicida. Soluções: CH_3COOH 2% (v/v) e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br^- e BrO_3^- . As medidas foram feitas em replicadas, $n=3$, e as barras de incerteza representam a precisão. Condição experimental: vazões da amostra de 3 ou 2 mL min^{-1} , potência de RF de 1150 W e vazão de Ar de 300 mL min^{-1}89
- Figure 28.** Espectros UV obtidos para soluções contendo Cu^{2+} 20 mg L^{-1} em CH_3COOH 2% (v/v) e Cu^{2+} 20 mg L^{-1} +, CH_3COOH 2% (v/v) e Br^- 50 mg L^{-1} 90
- Figura 29.** Espectros de emissão das lâmpadas utilizadas nos experimentos para a PVG de Br^-92
- Figura 30.** Avaliação do efeito de (A) NO_3^- e (B) NO_2^- na PVG de Br^- e BrO_3^- , na presença de 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} . $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br^- utilizando o reator “flow-through”; $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de BrO_3^- utilizando o reator “flow-through” e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br^- utilizando o reator com lâmpada germicida. Condição experimental: vazões da amostra de 3 ou 2 mL min^{-1} , potência de RF de 1150 W e vazão de Ar de 300 mL min^{-1}94
- Figura 31.** Efeito do meio oxidante ou redutor para a geração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Os, utilizando o reator fotoquímico “flow-through”. Fe, Ni, Co ou Cu foram adicionados em concentração de 50 mg L^{-1} . As respostas foram normalizadas a partir da intensidade máxima obtida na solução contendo CH_3COOH 1% (v/v) + Fe^{2+} . Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min^{-1} ; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min^{-1} 104
- Figura 32.** Avaliação do efeito de: (A) tempo de irradiação UV (vazão de amostra fixada em 2 mL min^{-1}) e (B) vazão de amostra no sinal obtido por PVG-ICP-MS para ^{192}Os . Composição da solução: CH_3COOH 1% (v/v), Fe^{2+} 50 mg L^{-1} e $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Os. As respostas foram normalizadas pelas intensidades máximas obtidas em 21 s (A) e 2 mL min^{-1} (B). A precisão está representada pela barra de erros ($n=3$). Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min^{-1} ; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min^{-1} 107
- Figura 33.** Efeito da temperatura no sinal obtido por PVG-ICP-MS para ^{192}Os

em partir de dois sistemas distintos: (A) meio redutor contendo $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$ e (B) meio oxidante contendo HNO_3 . As respostas foram normalizadas a partir da intensidade máxima obtida em 25°C , no painel (A) e 100°C no painel (B). Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min^{-1} ; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min^{-1}109

Figura 34. Otimização da concentração de (A) CH_3COOH (presença de 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} e (B) Fe^{2+} (presença de 1% (v/v) CH_3COOH) para PVG de Os. As respostas foram normalizadas pelas intensidades máximas obtidas pelo ponto $\text{CH}_3\text{COOH } 1\%$ (v/v), no painel (A) e 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} , no painel (B). Experimento: tempo de exposição em 21 s e vazão de Ar em 600 mL min^{-1}111

Figura 35. Efeito de NO_3^- e NO_2^- na PVG de Os na presença de $\text{CH}_3\text{COOH } 1\%$ (v/v) e $\text{Fe}^{2+} 50 \text{ mg L}^{-1}$. As respostas foram normalizadas pela intensidade máxima obtida pela solução teste sem a presença dos ânions. Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min^{-1} ; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min^{-1}113

Figura 36. Efeito do tempo de irradiação ao UV (A) e potência de RF (B) na eficiência da PVG de I e Br. Os resultados foram normalizados a partir das intensidades máximas obtidas para ^{127}I e ^{79}Br , em ambos estudos. Condição experimental: 1 mL min^{-1} de Ar; 5 e 15 ng mL^{-1} de I e Br, respectivamente; 10% (v/v) de CH_3COOH e 1 mg L^{-1} de Pt^{2+}123

Figura 37. Intensidades de sinal obtidas por PVG-ICP-MS para (A) ^{79}Br e (B) ^{127}I pela adição individual de 1 mg L^{-1} de Pt, Pd, Gd, Cu, Ir, Zn, Cd ou Ti em soluções contendo 10% (v/v) de CH_3COOH e/ou 1% (m/v) de HNO_3 . Condições experimentais: vazão de Ar de $1,0 \text{ L min}^{-1}$; 1400 W potência de RF; e irradiação da solução em 57 s ($7,7 \text{ mL min}^{-1}$).....125

Figura 38 Efeito da concentração de Pt^{2+} na PVG de Br e I. As soluções foram compostas pela adição de 5 mg L^{-1} de I, 15 mg L^{-1} de Br, $\text{CH}_3\text{COOH } 10\%$ (v/v) e $\text{HNO}_3 1\%$ (v/v). Condições experimentais: vazão de Ar de 1 L min^{-1} Ar; potência de RF 1400 W ; tempo de irradiação ao UV de 57 s . Os resultados foram normalizados a partir da intensidade máxima obtida por ^{127}I

e ^{79}Br para a solução contendo 0,5 e 2 mg L⁻¹ de Pt²⁺, respectivamente.....127

Figura 39. Efeito da concentração de HNO₃ no sinal obtido para solução contendo 15 mg L⁻¹ de bromo (A) ou 5 mg L⁻¹ de iodo (B). Soluções teste: 10% (v/v) de CH₃COOH; 0,5 mg L⁻¹ Pt²⁺; e 0,5 mg L⁻¹ de Pt²⁺ + 10% (v/v) de CH₃COOH. Condições experimentais: vazão de Ar de 1,0 L min⁻¹; potência de RF 1400 W e tempo de irradiação ao UV de 57 s.....130

Figura 40. Avaliação da concentração de CH₃COOH para a PVG de Br e I. Solução teste: 0,5 mg L⁻¹ de Pt²⁺, 0,6 mol L⁻¹ de HNO₃, 5 e 15 mg L⁻¹ de I⁻ e Br, respectivamente. Condições experimentais: vazão de Ar de 1,0 L min⁻¹; potência de RF de 1400 W, e tempo de irradiação ao UV de 57 s.....133

Lista de Tabelas

Tabela 1. Produtos principais de reações fotoquímicas entre espécies iônicas elementares e ácidos carboxílicos.....	11
Tabela 2. Principais aplicações da PVG para a determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas.....	23
Tabela 3. Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS adotadas para a determinação de Au, Pd, Pt, Ir e Rh após PVG... ..	30
Tabela 4. Possíveis interferentes isobáricos e poliatômicos dos metais nobres avaliados.....	44
Tabela 5. Parâmetros de mérito para a determinação de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em amostras de água do mar por PVG-ICP-MS.....	53
Tabela 6. Concentração dos elementos, em $\mu\text{g L}^{-1}$, nas amostras de água do mar por PVG-ICP-MS (n=3).....	54
Tabela 7. Parâmetros operacionais do ICP-MS para a determinação de I em bebidas alcoólicas após PVG.....	58
Tabela 8. Figuras de mérito para a determinação de ^{127}I em bebidas alcoólicas utilizando diferentes técnicas de introdução de amostra: geração fotoquímica de vapor (PVG) e nebulização pneumática (PN).....	73
Tabela 9: Concentrações de I, em $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidas por PVG-ICP-MS nas amostras de bebida alcoólica (n=3).....	75
Tabela 10. Comparação da concentração de I nas amostras de bebidas alcoólicas utilizando dois métodos de preparo de amostras distintos: diluição – PVG e digestão seguido por introdução por nebulização pneumática (n=3). A determinação de iodo foi realizada por ICP-MS, para ambos métodos.....	76
Tabela 11: Condições operacionais do ICP-MS para a determinação de ^{79}Br , ^{81}Br e ^{65}Cu	79
Tabela 12. Parâmetros de mérito para Br^- e BrO_3^- obtidas por PVG-ICP-MS na presença de Cu^{2+} 10 mg L^{-1}	96
Tabela 13. Condições do ICP-MS para a determinação de Os.....	100

Tabela 14. Parâmetros de mérito para a determinação de Os por PVG-ICP-MS.....	114
Tabela 15. Determinação de ^{192}Os em amostras com matrizes distintas utilizando a PVG-ICP-MS.....	116
Tabela 16. Condições operacionais do ICP-MS para a determinação de ^{127}I e ^{79}Br	120
Tabela 17. Parâmetros de mérito de Br e I utilizando a PVG-ICP-MS.....	134
Tabela 18. Concentração de Br e I determinada por PVG-ICP-MS em CRMs digeridas por HNO_3 . As soluções introduzidas ao reator fotoquímico foram compostas por $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt}^{2+}$, 10% CH_3COOH e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 (n = 3; n.i. = não informado).....	135

Lista de Siglas e Abreviações

- AAS - Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)
- AFS - Espectrometria de fluorescência atômica (*atomic fluorescence spectrometry*)
- CVG - Geração química de vapor (*chemical vapor generation*)
- DART-MS – Análise direta em tempo real com espectrometria de massa (*direct analysis in real time mass spectrometry*)
- DBD - Descarga de barreira dielétrica (*dielectric barrier discharge*)
- ET AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*electrothermal atomic absorption spectroscopy*)
- ETV - Vaporização eletrotérmica (*electrothermal vaporization*)
- GLS – Separador gás líquido (*gas-liquid separator*)
- ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)
- ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)
- IDMS – Diluição isotópica por diluição de massa (*isotope dilution mass spectrometry*)
- LA – Ablação a laser (*laser ablation*)
- LED - Diodo emissor de luz (*light emitting diode*)
- LOD - Limite de detecção (*limit of detection*)
- LOQ - Limite de quantificação (*limit of quantification*)
- PD-OES - Espectrometria de emissão óptica com descarga de pontos (*point discharge optical emission spectrometry*)
- PN – Nebulização pneumática (*pneumatic nebulization*)
- PVG – Geração fotoquímica de vapor (*photochemical vapor generation*)
- QT - Atomização em tubo de quartzo (*quartz tube atomization*)
- RSD – Desvio padrão relativo (*relative standard deviation*)
- HG – Geração de hidretos (*hydride generation*)
- US - Ultrassom (*ultrasound*)
- VG – Geração de vapor (*vapor generation*)

Sumário

Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Figuras	vii
Lista de tabelas	xiv
Lista de acrônimos e abreviações	xvi
1.Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Introdução de amostras em ICP-MS.....	3
2.2. Geração química de vapor (CVG).....	7
2.3. Geração fotoquímica de vapor (PVG).....	8
2.3.1. Instrumentação utilizada na PVG.....	12
2.3.2. Interferências em PVG.....	15
2.3.3. Aplicações analíticas da PVG.....	20
3. Objetivos	26
3.1. Objetivos específicos.....	26
Parte 1 - Viabilidade da geração de espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh por PVG-ICP-MS empregando água do mar como matriz teste	27
4. Objetivos específicos	28
4.1. Procedimento experimental	28
4.1.1. Instrumentação.....	28
4.1.2. Reagentes e amostra.....	30
4.1.3. Procedimento analítico.....	31
4.2. Resultados e Discussões	31

4.2.1. Avaliação da formação de compostos voláteis com HCOOH.....	32
4.2.2. Avaliação da vazão de argônio como gás de arraste.....	35
4.2.3. Avaliação da potência de Radiofrequência.....	37
4.2.4. Avaliação do efeito do fator de diluição para água do mar nos sinais analíticos.....	39
4.2.5. Avaliação do tempo de exposição das espécies à radiação UV...40	
4.2.6. Avaliação de potenciais interferências.....	43
4.2.7. Estratégia de calibração para a quantificação dos analitos.....	49
4.2.8. Parâmetros de mérito e aplicação do método.....	52
4.3. Conclusões parciais.....	55

Parte 2 - Aplicação de um método “dilute-and-shoot” para a geração fotoquímica de vapor de iodo em bebidas alcoólicas com subsequente determinação por ICP-MS.....56

5. Objetivos específicos.....	57
5.1. Procedimento experimental.....	57
5.1.1. Instrumentação.....	57
5.1.2. Reagentes e amostras.....	59
5.1.3. Procedimento analítico.....	59
5.2. Resultados e Discussões.....	60
5.2.1. Avaliação do precursor orgânico.....	60
5.2.2. Avaliação do fator de diluição.....	62
5.2.3. Avaliação da vazão de Ar e potência de RF.....	64
5.2.4. Avaliação do tempo de irradiação.....	66
5.2.5. Avaliação de interferências.....	68
5.2.6. Estratégias de calibração e parâmetros de mérito.....	70
5.2.7. Aplicação do método.....	74
5.3. Conclusões parciais.....	77

Parte 3 - Geração fotoquímica de vapor de brometo e bromato assistida por Cu²⁺.....78

6. Objetivos específicos.....	79
6.1. Procedimento experimental.....	79
6.1.1. Instrumentação.....	79

6.1.2. Reagentes e soluções.....	81
6.1.3. Procedimento experimental.....	81
6.2. Resultados e Discussões.....	82
6.2.1. Otimização das condições da PVG.....	82
6.2.2. Efeito de íons metálicos para a PVG de Br ⁻ e BrO ₃ ⁻	86
6.2.3. Mecanismos para a geração de CH ₃ Br.....	89
6.2.4. Estudo de interferências de NO ₃ ⁻ e NO ₂ ⁻ na geração fotoquímica de Br.....	93
6.2.5. Parâmetros de mérito.....	95
6.3. Conclusões parciais.....	98
Parte 4 - Geração de espécies voláteis de Os por processos de fotorredução.....	99
7. Objetivos específicos.....	100
7.1. Procedimento experimental.....	100
7.1.1. Instrumentação.....	100
7.1.2. Reagentes e soluções.....	101
7.1.3. Procedimento experimental.....	101
7.2. Resultados e Discussões.....	102
7.2.1. Avaliação do meio redutor para a PVG de Os.....	102
7.2.2. Otimização das condições da PVG.....	105
7.2.3. Avaliação do efeito oriundo da presença de NO ₃ ⁻ e NO ₂ ⁻	112
7.2.4. Parâmetros de mérito.....	113
7.2.5. Aplicação a amostras reais.....	115
7.3. Conclusões parciais.....	117
Parte 5 - Viabilidade da geração fotoquímica de vapor de Br e I em meio de HNO₃ utilizando Pt²⁺ como do processo potencializador fotoquímico.....	118
8. Procedimento experimental.....	119
8.1.1. Instrumentação.....	119
8.1.2. Reagentes, soluções e amostras.....	120
8.1.3. Procedimento experimental.....	121

8.2. Resultados e Discussões.....	121
8.2.1. Otimização das condições da PVG.....	121
8.2.2. Avaliação da eficiência da PVG mediante a adição de metais.....	124
8.2.3. Avaliação da concentração de Pt^{2+}	126
8.2.4. Avaliação da concentração de HNO_3	129
8.2.5. Avaliação da concentração de CH_3COOH	132
8.2.6. Parâmetros de mérito para a determinação de Br e I por PVG-ICP-MS.....	134
8.2.7. Aplicação analítica do método.....	134
8.3. Conclusões parciais.....	136
9. Conclusões finais.....	137
10. Referências bibliográficas.....	138

1. Introdução

Diversas atividades antropogênicas podem contribuir para a liberação de elementos traço no meio ambiente, levando a danos na biota, quando não há o devido controle dessas atividades. A concentração destes elementos é um fator relevante e deve ser levada em consideração. Elementos como I, Cl, Fe, Cu e Zn, trazem benefícios aos seres vivos quando em pequenas concentrações. Outros elementos, como Cd, Pb e Hg, são nocivos aos organismos vivos mesmo em níveis baixos de concentração; há ainda um terceiro grupo de elementos para os quais não há clareza em relação a potenciais efeitos benéficos. Nesse terceiro grupo, pode-se citar alguns elementos da segunda e terceira série de transição, como Au, Ir, Pd, Pt e Rh. Sendo assim, o monitoramento da concentração desses elementos em matrizes com elevada complexidade e heterogeneidade, como as amostras ambientais, biológicas e de origem petroquímica, se faz necessária. A combinação de técnicas espectrométricas de elevada sensibilidade com técnicas de introdução de amostras simples, rápidas, com mínima manipulação de amostra, inovadoras e eficientes é importante e pode trazer resultados com elevada confiança.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é considerada uma importante ferramenta para a análise elementar quantitativa em baixas concentrações (BECKER, 2007). Entre as vantagens associadas à ICP-MS, estão a detecção de elementos em baixas concentrações, quantificação multielementar, obtenção de informações isotópicas e a possibilidade de aplicação em amostras com variadas composições, como as ambientais, farmacêuticas, geológicas, petroquímicas ou biológicas (NELMS, 2005). Entretanto, grande parte dos equipamentos que utilizam um analisador quadrupolar para separação da razão massa/carga não possui resolução elevada e, assim, a quantificação pode ser afetada por interferências espectrais decorrentes de espécies isobáricas e/ou poliatômicas presentes na amostra ou do solvente utilizado (BECKER, 2007). Estes interferentes podem ser minimizados, por exemplo, pelo uso alternativo do meio de introdução de amostra no ICP-MS, tendo em vista que a nebulização pneumática é o modo padrão de introdução de soluções ao equipamento (ARAMENDÍA, 2009; SENGUPTA, 2009; STURGEON, 2017).

Entre estes meios alternativos e atuais para a introdução de amostras e analito, o uso da geração fotoquímica de vapor (PVG) vem ganhando destaque e está em crescente desenvolvimento dentro da química analítica, podendo ser acoplada a várias técnicas espectrométricas (LEONORI; STURGEON, 2019; STURGEON, 2017).

A PVG possibilita contornar problemas apresentados na geração química de vapor (CVG) “tradicional”, como a utilização de reagentes menos agressivos ao meio ambiente, a produção de compostos voláteis estáveis, a potencial minimização de interferências, o baixo custo e a eliminação da necessidade do uso de agentes redutores que produzem H₂ em excesso, que pode desestabilizar o plasma do ICP-MS (GAO, 2013; HE *et al.*, 2007). Além disso, a PVG vem demonstrando ser aplicável à formação de espécies voláteis de metais de transição, como Fe, Co, Ni, Cu e Cd (DE JESUS; GRINBERG; STURGEON, 2016; GAO *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010; NOVAKOVA *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2010a) e de não metais (I, Cl, Br e F) (GRINBERG; STURGEON, 2008; HU *et al.*, 2018; STURGEON, 2015; STURGEON; PAGLIANO, 2020), além dos elementos para os quais a CVG é tradicionalmente aplicada (HE *et al.*, 2007). Uma importante característica da PVG é a separação *in situ* entre espécies voláteis e a matriz da amostra em um separador gás/líquido (GLS), o que pode reduzir significativamente a contribuição dos interferentes no sinal obtido. O vapor contendo o analito pode chegar em sua totalidade ao plasma, em contraste com a nebulização pneumática, que introduz aproximadamente 2% das soluções aspiradas no equipamento (BECKER, 2007; HE *et al.*, 2007). Outro fator importante é a possibilidade de análise direta de amostras líquidas, sem a necessidade do preparo de amostras, que muitas vezes é dispendioso e pode acarretar na formação de espécies indesejáveis (ORESTE *et al.*, 2017). Esta característica permitiu a análise de amostras como água do mar e bebidas alcoólicas, por exemplo (GAO *et al.*, 2015a; OLIVEIRA; SOARES; BORGES, 2021).

Tendo em vista a relativa “imaturidade” da PVG, grande parte das aplicações utilizando a técnica visam a geração de espécies voláteis de Hg ou Se, deixando, assim, um livre espaço para expansão das aplicações. Investigações associadas à PVG se estendem desde a ampliação em

relação aos elementos que podem produzir espécies voláteis a partir das reações fotoquímicas até a investigação de fotorreatores para aprimorar a geração das espécies em um ambiente com radiação eletromagnética específica. Assim, a presente tese visou verificar a utilização da PVG-ICP-MS para a determinação de elementos pouco explorados, em nível traço, incluindo metais de transição da primeira, segunda e terceira séries, além dos não metais (I, Cl e Br) em amostras ambientais, biológicas e de origem petroquímica. Adicionalmente, foram investigados sistemas fotoquímicos que permitissem conduzir as reações com o emprego de espécies metálicas, com o objetivo de melhorar a eficácia da reação fotoquímica dos elementos de interesse.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Introdução de amostras em ICP-MS

A análise elementar quantitativa em nível traço pode ser definida, simplesmente, pela determinação em uma faixa de concentração abaixo de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (ORTNER, 1992). Nestes casos, de uma forma mais abrangente, devem ser considerados os cuidados e tratamentos com a amostra e/ou com os analitos que serão avaliados, efeitos de matriz, se a relação sinal ruído (S/N) adquirida pela técnica de determinação escolhida é suficientemente elevada e se há a quantidade necessária de amostra para as análises posteriores (ORTNER, 1992). Devido à necessidade de uma melhor qualidade de dados, rendimento e poder de detecção, as duas técnicas que utilizam plasma indutivamente acoplado (ICP) como fontes de excitação (ICP OES) ou ionização (ICP-MS) ganham destaque entre as demais técnicas para a determinação elementar (BECKER, 2007; BOSS, 1997). O destaque para estas duas técnicas baseia-se na capacidade de determinação multielementar, sensibilidade, relativa robustez, ampla faixa dinâmica, precisão e possibilidade de obtenção de informações isotópicas (no caso do ICP-MS), além dos sistemas simples e diversificados para a introdução de amostras (BINGS *et al.*, 2014; DARKE, 1994; SALIN, 1979).

Em ICP-MS, as amostras podem ser introduzidas na forma líquida, sólida ou gasosa, dependendo do dispositivo de introdução de amostra (BINGS *et al.*, 2014; DARKE, 1994; GAO, 2013; TODOLÍ, 2006). A utilização

de nebulizadores pneumáticos (PN) é a maneira mais simples e corriqueira de introdução de amostras, em forma líquida, nos equipamentos que utilizam ICP (BINGS *et al.*, 2014; SHARP, 1988). A solução da amostra é transformada em um aerossol fino, dentro de uma câmara de nebulização, passando por alguns processos antes de alcançar o plasma, que vão desde a geração de um aerossol rápido, com gotículas grandes e polidispersas; impacto com a superfície da câmara de nebulização e passagem através da câmara de nebulização que resulta em um aerossol com gotículas pequenas, lentas e relativamente homogêneas (BECKER, 2007; BINGS *et al.*, 2014; SHARP, 1988; NELMS, 2005). Embora a PN seja a forma mais comum de introdução de amostras em ICP-MS, apenas 1-3% de todo aerossol formado na câmara de nebulização tem a capacidade de alcançar o plasma, ou seja, mais de 95% da amostra introduzida ao equipamento é descartada (NELMS, 2005). Este fato é devido ao tamanho das gotículas que são geradas nos nebulizadores (NELMS, 2005). Para que haja uma elevada eficácia de introdução de amostras, o dispositivo de introdução de amostra deve ser capaz de gerar gotículas com predominância de diâmetros inferiores a 10 μm (BECKER, 2007). Esse tamanho de gotículas favorece os processos de dessolvatação e volatilização do líquido, atomização dos compostos em fase gasosa e ionização dos átomos. Há algumas desvantagens, apontadas por alguns autores, em relação ao uso dos PN, como por exemplo: (i) a ponta externa do nebulizador pode sofrer bloqueio quando aspiradas amostras com elevado teor de sólidos dissolvidos e/ou suspensões; (ii) podem ser verificados elevados efeitos de memória, o que pode comprometer a precisão e os valores de limite de detecção e quantificação; (iii) há uma grande limitação para a análise de baixos volumes de amostras líquidas (< 1 mL); (iv) a quantidade de solvente no plasma pode ser muito elevada para a determinação de alguns elementos específicos e (v) as interferências isobáricas e poliatômicas podem deteriorar a precisão dos resultados (BECKER, 2007).

Com o objetivo de contornar essas desvantagens, foram desenvolvidas diferentes câmaras de nebulização, com variações em suas dimensões, bem como nebulizadores (CANO *et al.*, 2002; SHARP, 1988). Algumas vantagens puderam ser alcançadas com essas pequenas modificações em alguns

nebulizadores, como a possibilidade de introdução de amostras com moderado teor de salinidade, suspensões com partículas sólidas de até 120 µm e a possibilidade de utilizar maiores vazões das soluções (SHARP, 1988). Outros dispositivos de introdução de amostras líquidas na forma de aerossol foram desenvolvidos, como, por exemplo, os nebulizadores ultrassônicos (USN) (GAMMELGAARD, 2000; NELMS, 2005), térmicos e micronebulizadores (KOROPCHAK, 1992; TODOLI *et al.*, 1999). O primeiro exemplo contém um transdutor feito de um cristal piezoelétrico, o qual transfere a energia acústica para a amostra, formando gotículas com diâmetro inferior a 10 µm (BECKER, 2007). Este tipo de nebulizador ainda conta com um sistema de dessolvatação para remoção do solvente antes da entrada no plasma (NELMS, 2005). O acoplamento fornece maior eficiência de transporte do analito para o equipamento, aumentando a sensibilidade e diminuindo valores de limites de detecção (LOD) (NELMS, 2005). As principais desvantagens da USN são os elevados efeitos de memória, os longos períodos de limpeza do sistema entre as replicatas, a elevada vazão de amostra necessária ($> 1 \text{ mL min}^{-1}$) e o seu alto custo (NELMS, 2005). Nos nebulizadores térmicos, a amostra passa através de um capilar aquecido, no qual uma fração do solvente é evaporado e o aerossol é gerado na medida em que o vapor se expande na saída do capilar (KOROPCHAK, 1992; NELMS, 2005). Melhoras nos parâmetros de mérito podem ser obtidas com a utilização deste aparato; no entanto, a quantidade de sólido dissolvido deve ser baixa, pois o capilar pode ser facilmente bloqueado (NELMS, 2005). Os micronebulizadores, por sua vez, possuem dimensões de capilares menores em relação aos PN convencionais, aumentando a interação entre o líquido e o gás nebulizador, gerando aerossóis com gotículas de diâmetro médio reduzido (NELMS, 2005).

As amostras sólidas ou em suspensão podem ser introduzidas de forma direta no ICP-MS com a utilização da vaporização eletrotérmica (ETV) ou por ablação a laser (LA) (ARAMENDÍA, 2009; LIMBECK *et al.*, 2015). Na ETV, alíquotas de 5-40 µL da solução da amostra são introduzidas em um forno de grafite, semelhante ao utilizado na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) (ARAMENDÍA, 2009). A solução da amostra é submetida a um programa de temperatura que se subdivide nas

etapas de secagem, pirólise, vaporização e limpeza (ARAMENDÍA, 2009). Na etapa de vaporização, há o transporte do aerossol seco, contendo os analitos, para o ICP, com o auxílio de Ar como gás carreador (ARAMENDÍA, 2009). Com a utilização do ETV, a eficiência de transporte dos analitos pode atingir 10-15%, o que representa um aumento substancial em relação à PN (ARAMENDÍA, 2009; NELMS, 2005). Além disso, as interferências espectrais e não espectrais podem ser drasticamente reduzidas, pois há a separação dos solventes, componentes da matriz e do analito nas etapas prévias à vaporização do programa de temperatura (ARAMENDÍA, 2009).

A ablação a laser (LA) é uma técnica de introdução de amostras utilizada em ICP-MS para a análise direta de amostras sólidas para determinação elementar ou composição isotópica (LIMBECK *et al.*, 2015; NELMS, 2005). Os fótons são gerados a partir do laser e são focalizados em um pico de elevada energia pulsada, que interage com a amostra (LIMBECK *et al.*, 2015). Esta interação remove pequenas partículas, átomos e íons da superfície da amostra, formando um aerossol induzido por laser (LIMBECK *et al.*, 2015).

A transformação dos analitos em espécies voláteis (geração de vapor) é outra forma de introdução de amostras e elementos no ICP (NELMS, 2005; GAO, 2013; SENGUPTA, 2009). Na geração de vapor (VG), as espécies voláteis ou semivoláteis dos analitos são sintetizadas a partir de um precursor não volátil, que permite a transferência das espécies voláteis geradas dos analitos de uma fase condensada para a fase gasosa (CHEN, 2006; WU *et al.*, 2010). Se os geradores de vapor operassem em 100% de eficiência de derivatização em uma taxa de 5 mL min⁻¹ da amostra, a vazão dos analitos para o plasma do ICP-MS, por exemplo, seria de 125 a 250 vezes maior do que com a utilização de PN convencional (GAO, 2013; NELMS, 2005). Assim, assume-se que os LODs possam ser melhorados em relação às técnicas que utilizam PN para introdução de amostras (GAO, 2013). Entre as principais vantagens da VG, podem ser citadas: (i) a separação entre os analitos e os componentes presentes na amostra, que pode chegar a valores próximos a 100%, fazendo com que espécies concomitantes da matriz não entrem em contato com as fontes de ionização, diminuindo significativamente as interferências espectrais; (ii) elevada

seletividade; (iii) podem ser acopladas com técnicas cromatográficas e (iv) pode ser utilizada com diversos sistemas de detecção. Como principais desvantagens estão a gama limitada de elementos para os quais a VG é aplicável, já que nem todos os elementos podem gerar espécies voláteis, e a ocorrência de interferências não espectrais ainda pouco compreendidas ou contornáveis com sistemas convencionais (D'ULIVO, 2016). A introdução dos analitos em forma de vapor pode ser realizada, por exemplo, com a geração química de vapor (CVG) e mais recentemente com a geração fotoquímica de vapor (PVG). Essas duas técnicas serão melhor abordadas nos itens subsequentes.

2.2. Geração química de vapor (CVG)

A CVG divide-se entre a geração de vapor frio (CV), restrita a Hg e Cd, e a geração de hidretos (HG), que inclui As, Se, Sn, Sb, Te, Pb, Ge e Bi (GAO, 2013; KENDUZLER *et al.*, 2012; LEI *et al.*, 2018). Além disso, podem ser citados os elementos que formam halogenetos (As, Si), óxidos (Os, Re, Ru), compostos carbonílicos (Fe, Ni, Co), quelatos voláteis (Cr, Be, Co, Fe, Mn, Zn, Cu, Al, Ni, Mn, Yb, La, Eu e Y) e espécies que podem ser geradas a partir de reações de oxidação (Cl, I e Br) (STURGEON, 2017). Nos últimos anos, alguns autores expandiram a quantidade de elementos que podem ser gerados pela CVG, como os metais nobres (Ag, Au, Pd, Pt, Ir e Rh) (POHL, 2007). No entanto, para os metais nobres, a eficiência de geração é relativamente baixa e a compreensão sobre as espécies geradas e mecanismos ainda está rasamente compreendida (POHL *et al.*, 2014).

Em CV, o meio reacional contendo Cd e/ou Hg necessita da adição de agentes redutores, em geral boroidreto de sódio (NaBH_4) para Cd e NaBH_4 ou cloreto estano (SnCl₂) para Hg, em meio ácido (POHL, 2004). As espécies voláteis formadas são carregadas para uma cela de quartzo (no caso da espectrometria de absorção atômica (AAS)) ou para o plasma (no caso das técnicas de ICP), por um fluxo controlado de gás (geralmente Ar) (BECKER, 2007; GAO, 2013). Em relação aos agentes redutores utilizados em CV, o SnCl₂ é um redutor moderado e amplamente utilizado para a determinação de Hg, enquanto o NaBH_4 promove uma redução mais rápida e efetiva (GAO, 2013). No entanto, os métodos utilizando SnCl₂ sofrem

menos interferências de metais de transição e não há produção excessiva de hidrogênio, o que torna mais compatível para determinações em ICP-MS (GAO, 2013). Uma série de técnicas podem ser utilizadas para a quantificação de Hg, como a AAS, espectrometria de fluorescência atômica (AFS), ICP-MS e ICP OES (POHL *et al.*, 2014).

A HG utiliza apenas NaBH_4 como agente redutor, em meio ácido, para a formação de hidretos voláteis dos diversos elementos citados anteriormente. Uma série de estudos sobre os possíveis mecanismos de reação são apresentados na literatura, para entender como os átomos de hidrogênio são transferidos do ambiente de reação (BH_4^- e solventes) para o substrato analítico (matriz da amostra e analito) e finalmente a formação do hidreto volátil (CAMPANELLA *et al.*, 2016; D'ULIVO, 2012, 2016; D'ULIVO *et al.*, 2004). O mecanismo atualmente aceito foi proposto após experimentos conduzidos em condições analíticas, ou seja, uma solução aquosa com o analito, em nível traço, NaBH_4 (em excesso), sem a presença de espécies interferentes e apenas com a adição de ácido para ajuste de pH (D'ULIVO, 2016). Assim, o mecanismo pode ser resumido da seguinte forma: (i) os hidretos voláteis são formados a partir da transferência direta de hidrogênio das espécies de BH_4^- , para o analito; (ii) a transferência de hidrogênio resulta na formação de intermediários analito-borano; (iii) os hidretos voláteis finais (EH_n) são formados por etapas e passam pela formação de complexos intermediários hidreto-metal (D'ULIVO, 2016).

Embora a CVG seja uma técnica consolidada para a introdução de amostras e geração de espécies voláteis, além de um bom campo para estudos voltados aos mecanismos de reação, tem-se buscado, atualmente, técnicas que utilizem menor quantidade de reagentes, que sejam mais simples, rápidas, compatíveis com diversas técnicas de detecção e que ao mesmo tempo produzam, de forma eficiente, compostos voláteis de diversos elementos. Entre as técnicas mais atuais e compatíveis com estes requisitos, está a PVG.

2.3. Geração fotoquímica de vapor (PVG)

A utilização de reações fotoquímicas como forma de gerar espécies voláteis é um campo de pesquisa em expansão e em constante

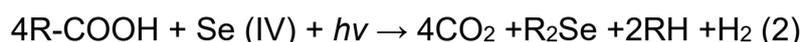
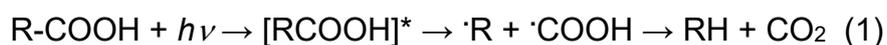
desenvolvimento dentro da química analítica (HE *et al.*, 2007). A PVG é uma técnica considerada como uma “evolução” da CVG, trazendo várias características e vantagens já citadas, como a separação entre analito e matriz, além da maior eficiência de introdução dos analitos no ICP-MS, frente à PN (HE *et al.*, 2007; POHL *et al.*, 2014). Adicionalmente, a PVG mostra ter algumas vantagens comprovadas experimentalmente em relação à CVG, como: (i) aplica alguns princípios da química verde, pela menor utilização de reagentes e geração de resíduos; (ii) elimina o uso de agentes redutores químicos instáveis; (iii) reduz a quantidade de H₂ produzido como subproduto da reação fotoquímica, aumentando a compatibilidade com fontes de plasma; (iv) alta eficiência para geração das espécies de interesse; (v) os LODs podem aprimorados e (vi) permite aplicação à análise de especiação. Diversos elementos podem gerar espécies voláteis através da PVG (YIN *et al.*, 2011; STURGEON, 2017). Entre as desvantagens da PVG, destaca-se a severa interferência oriunda da presença de espécies oxidantes, presentes ou geradas no ambiente fotoquímico e, em muitas ocasiões, apenas é possível a calibração por adição de padrão (STURGEON, 2017).

Uma das primeiras aplicações da fotoquímica foi o seu uso como um sistema de tratamento de águas residuais, em processos fotocatalíticos baseados na irradiação com uma fonte de energia ultravioleta (DOMENECH; PERAL, 1988), (GRATZEL *et al.*, 1987), (DOMENECH, 1986). Neste processo, um semicondutor, como o TiO₂, absorve os fótons provenientes de uma fonte UV, com energia superior ou igual ao seu gap de energia (KHALIL; MOURAD; ROPHAEL, 1998). Assim, há a promoção dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna de carga positiva (*hole*, h⁺) na BV (KHALIL; MOURAD; ROPHAEL, 1998). A superfície desses pares (BC e BV) é capaz de reduzir ou oxidar as espécies em solução que possuem potenciais redox adequados (KHALIL; MOURAD; ROPHAEL, 1998).

A PVG foi inspirada por esses processos, podendo, no entanto, ser utilizada sem a presença de um semicondutor. Akagi e colaboradores (1972), por exemplo, verificaram a possibilidade de volatilizar Hg quando era irradiada luz solar em um meio aquático na presença de ácidos de baixa massa molar, como ácido acético e propanóico (AKAGI, 1972). Hoje é sabido

que o Hg pode ser liberado de sedimentos intertidais, águas superficiais aeróbias de lagos pela exposição direta de luz solar na presença de matéria orgânica de massa molar relativamente baixa (<5 kDa) (SICILIANO *et al.*, 2005; CANÁRIO, 2004).

Além dessas aplicações citadas, um dos mais interessantes e emergentes estudos foi a possibilidade da determinação de metais a partir da geração de suas espécies voláteis através da interação da radiação UV em um meio no qual estivesse algum ácido carboxílico de baixa massa molar (HE *et al.*, 2007). Kikuchi e Sakamoto (2000), verificaram que em um sistema contendo energia UV, TiO₂ e HCOOH, o Se (VI) era reduzido a Se (IV) e depois a Se⁰, formando uma espécie volátil SeH₂ (KIKUCHI, 2000). Essa espécie volátil formada foi introduzida em um instrumento de ICP OES para monitoramento, mas nenhuma aplicação analítica foi explorada (KIKUCHI, 2000). Posteriormente, em meados de 2003, Guo e colaboradores (2003a), realizaram a primeira aplicação analítica da fotorredução de Se (VI) para geração de sua espécie volátil, e posterior determinação por AAS (GUO *et al.*, 2003a). Para este procedimento, foi utilizada uma lâmpada UV de mercúrio de baixa pressão de 15 W (GUO *et al.*, 2003a). Além disso, as soluções continham, em frascos separados, diferentes ácidos orgânicos de baixa massa molar (HCOOH, CH₃COOH e CH₃CH₂COOH) (GUO *et al.*, 2003a). As espécies voláteis geradas eram carregadas até uma cela de quartzo aquecida para a detecção de Se (GUO *et al.*, 2003a). Os mesmos autores, posteriormente, propuseram algumas explicações a respeito de como essas espécies eram geradas, conforme demonstrado nas reações 1 e 2 (GUO *et al.*, 2003a; GUO *et al.*, 2003b).



Num primeiro momento, é sabido que uma reação fotoquímica só irá acontecer se o composto de interesse absorver os fótons provenientes de uma fonte (STURGEON, 2012). Dessa forma, os ácidos carboxílicos utilizados nas soluções absorvem fótons UV, resultando na clivagem da

ligação do radical e o carbono alfa (R-C), dos compostos (R-CO₂H), formando espécies como H₂, CH₄, CO, CO₂, CH₃OH, C₂H₆ e radicais livres como intermediários da reação ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{R}$, CO e CO₂⁻), além de elétrons solvatados (e⁻_(aq)) (STURGEON, 2012). Embora o mecanismo das reações ainda não seja bem esclarecido, acredita-se que as espécies redutoras (e⁻_(aq)⁻, H[·] e CO₂⁻) promovem a redução dos elementos de interesse (M) e, posteriormente, os radicais (H₃C[·], H[·], CO ou $\cdot\text{R}$) ligam-se aos elementos reduzidos para formar espécies voláteis, na forma de hidretos (M(H)_x), complexos carbonílicos (M(CO)_x) e/ou compostos alquilados (R(M)_x) (STURGEON, 2017; STURGEON, 2012). O produto da reação fotoquímica pode ser dependente do ácido orgânico utilizado, conforme mostrado na **Tabela 1**. Além disso, as reações fotoquímicas são caracterizadas por terem baixas energias de ativação aparente (alguns kcal mol⁻¹) e os espectros de absorção na região UV das soluções diluídas de HCOOH e CH₃COOH mostram absorção significativa na região próxima a 250 nm (STURGEON, 2017), que é a região da principal linha de emissão de lâmpadas de Hg.

Tabela 1: Produtos principais de reações fotoquímicas entre espécies iônicas elementares e ácidos carboxílicos.

Analito	Produtos principais		
	Ác. fórmico	Ác. Acético	Ác. Propanóico
Hg (II)	Hg ⁰	Hg ⁰	Hg ⁰
CH ₃ HgCl	Hg ⁰	Hg ⁰	Hg ⁰
Se (IV)	SeH ₂ /SeCO	Se(CH ₃) ₂	Se(C ₂ H ₅) ₂
Se (VI)	SR	SR	SR
As (III/IV)	AsH ₃	As(CH ₃) ₃	As(C ₂ H ₅) ₃
I ⁻	HI	CH ₃ I	C ₂ H ₅ I
Br ⁻	HBr	CH ₃ Br	C ₂ H ₅ Br
Cl ⁻	HCl	CH ₃ Cl	
Ni (II)	Ni(CO) ₄	Ni(CO) ₄	-
Fe (II/III)	Fe(CO) ₅	Fe(CO) ₅	-
Co (II)	Co(CO) ₄ H ₂	-	-

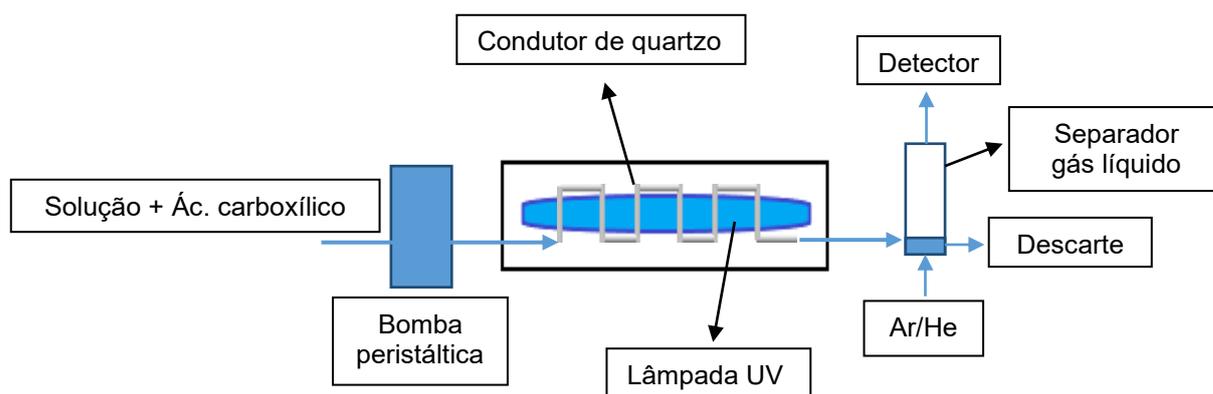
SR: sem reação e (-): não determinado. Identificação por injeção direta no GC-MS ou criotrapping/GC-MS. Radicais dominantes presentes: fórmico: ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CO}$); acético ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CO}$); propanoico: ($\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{CO}$). Tabela baseada no trabalho de Sturgeon, 2017 e 2019. (LEONORI; STURGEON, 2019; STURGEON, 2017).

Em termos de aplicações, a PVG foi utilizada com sucesso na geração e determinação de elementos tipicamente gerados em CVG (As, Sb, Sn, Bi, Se, Te, Hg e Pb), metais de transição (Cd, Fe, Co, Ni, W e Os) e não metais (Br, Cl, F e I) (STURGEON, 2017;2019). No entanto, a literatura é essencialmente desprovida de observações e discussões com respeito aos fenômenos da PVG com os metais e as aplicações ainda são consideravelmente restritas, particularmente pelo fato de existirem interferências significativas ainda de difícil resolução.

2.3.1. Instrumentação utilizada na PVG

Entre os principais componentes de um reator fotoquímico utilizado na química analítica, como introdução de amostras para subsequente quantificação elementar, estão a lâmpada com emissão de fótons na região UV e o GLS (STURGEON, 2017). Além desses citados, os demais componentes de um reator tipicamente utilizado na PVG estão apresentados na **Figura 1**. Na região onde está disposta a lâmpada UV, a solução, contendo o analito, amostra e algum composto orgânico para geração de radicais, irá absorver a radiação UV proveniente da lâmpada, derivatizando as espécies de interesse em compostos voláteis. No GLS há a separação efetiva de fases (condensada e gasosa) e as espécies voláteis são purgadas da solução e transportadas até o sistema de detecção (STURGEON, 2012). Para prover elevada eficiência de transporte, utiliza-se um gás carreador (geralmente Ar). A vazão na qual a solução atravessa a lâmpada UV em um capilar de quartzo (posicionado, por exemplo, sobre ou envolto na lâmpada) é também controlável.

Figura 1: Componentes básicos utilizados na PVG.



Fonte: o autor, 2018.

Os reatores empregados na PVG utilizam, em geral, lâmpadas de Hg de baixa pressão, pois possuem linhas de emissão melhor definidas. As lâmpadas, dependendo do fornecedor, variam em potências que vão de poucos watts (ex. 6 W) (STURGEON *et al.*, 2006) até, por exemplo, 40 W (QUADROS *et al.*, 2014), tendo a linha principal de emissão em aproximadamente 253,7 nm. Experimentalmente, lâmpadas de alta pressão de Hg (com elevada potência) foram avaliadas para a PVG (LI *et al.*, 2006). No entanto, por apresentar linhas de emissão sobrepostas, influenciavam, significativamente, no aquecimento da solução e muito pouco no processo de fotólise, ou seja, os ácidos carboxílicos utilizados absorviam pouco na principal linha de emissão de Hg desse tipo de lâmpada (365 nm), não gerando a quantidade necessária de radicais livres (LI *et al.*, 2006).

No reator, a solução percorre a lâmpada UV através de um condutor, que pode ser de quartzo ou de polímeros fluorados como perfluoroalcoxi (PFA) ou etilenopropileno fluorado (FEP) (STURGEON, 2017). No entanto, os condutores de quartzo são preferíveis, pois os demais possuem baixa transparência à radiação UV (STURGEON, 2017). Mesmo utilizando condutores de quartzo, deve-se ter cuidado com a espessura do material utilizado, pois como a profundidade de penetração de fótons na água a 185 nm está na ordem de 1 mm, acredita-se que em uma solução aquosa contendo ácidos carboxílicos esta penetração seja significativamente menor (STURGEON, 2017; ZOSCHKE *et al.*, 2014). Essa é uma das razões pela

qual é preferível utilizar sistemas em fluxo contínuo em relação aos sistemas em batelada (STURGEON, 2012).

Zheng e colaboradores (2010b), apresentaram um novo *design* de reator para PVG, no qual a solução inserida no reator forma um filme fino (*thin film*). Dentre as vantagens, frente aos reatores convencionais, os autores citam: (i) maior difusão das espécies voláteis através da fase condensada, promovendo separação mais rápida e eficiente; (ii) interferentes (inorgânicos e orgânicos) e potencial decomposição das espécies voláteis são reduzidos pela rápida separação de fases e transporte dos analitos; (iii) tempo de irradiação UV é flexível, proporcionando ampla aplicação; (iv) a radiação UV consegue ter maior penetração na solução inserida no reator e (v) o quartzo utilizado no reator pode ser revestido com nanopartículas de, por exemplo, TiO₂, podendo aumentar a eficiência de geração das espécies de interesse (ZHENG *et al.*, 2010b). Com a utilização desse reator houveram aumentos de sensibilidades de 1,3 até 250 vezes para As, Sb, Bi, Se, Te, Hg, Ni, Co, Fe e I, além de aprimoramentos de 2,7 até 270 vezes nos limites de detecção (LODs) para todos os elementos investigados (ZHENG *et al.*, 2010b). Os resultados obtidos foram comparados com a utilização de PN no ICP OES.

Na literatura, ainda é possível encontrar alguns outros arranjos de fotorreatores utilizados para a PVG, como o emprego de uma lâmpada UV com dimensões pequenas (*pen lamp*), inserida diretamente na câmara de nebulização (STURGEON *et al.*, 2006). Esse tipo de reator permite que o aerossol que é gerado na câmara de nebulização seja irradiado diretamente pela lâmpada UV. A combinação da *pen lamp* com a câmara de nebulização permite que a irradiação no aerossol diminua possíveis recombinações e ressolubilizações, dos compostos voláteis gerados e dos radicais livres (STURGEON *et al.*, 2006). Esses inconvenientes são comuns em reatores convencionais, como os que adotam configuração mostrada na **Figura 1**. Além disso, há a elevada difusão das espécies geradas, permitindo eficiente separação analito/matriz e a *pen lamp* emite fótons na região de 254 e 185 nm, o que pode auxiliar na geração de espécies voláteis de Br e Cl (STURGEON *et al.*, 2006; LEONORI; STURGEON, 2019). Dentre algumas limitações desse arranjo está o curto tempo de residência das espécies de

interesse com ambiente UV, bem como a baixa vazão de amostra que chega na câmara de nebulização (STURGEON, 2017; STURGEON *et al.*, 2006).

Há também um fotorreator conhecido como “*flow through*”, no qual o capilar de quartzo (condutor da solução) é inserido no interior da lâmpada UV, permitindo que a solução absorva o comprimento de onda tanto em 253,7 quanto em 184,9 nm, sem a formação de ozônio (QIN *et al.*, 2013). Esse tipo de reator é responsável pela maior quantidade de aplicações, entre 2013-2021, envolvendo PVG e sua vantagem está relacionada, principalmente, com a maior eficácia da interação entre os fótons da lâmpada com as soluções, permitindo eficiência de conversão fotoquímica próxima a 100%, com poucos segundos de irradiação (~5-30 s) (STURGEON, 2017). Além desses exemplos, há reatores que utilizam lâmpadas de diodo emissor de luz (LED), com potências em mW, emitindo comprimentos de ondas na faixa de 240-260 nm (HOU *et al.*, 2012; STURGEON, 2013). Pela baixa potência característica dessas lâmpadas, aplica-se esse tipo de reator apenas para a determinação de Hg (HOU *et al.*, 2012; STURGEON, 2017; STURGEON, 2013).

2.3.2. Interferências em PVG

Uma das desvantagens associadas à CVG e citadas anteriormente é a severa interferência que alguns metais de transição, em uma certa concentração, podem causar na geração da espécie de interesse (GAO *et al.*, 2013; LONG *et al.*, 2012). Na PVG, a geração da espécie volátil de Se(IV), por exemplo, pode ser tolerante a concentrações 100 vezes maiores de Cu(II), Co(II) e Ni(II), em relação à CVG (GUO *et al.*, 2003a). No entanto, alguns trabalhos na literatura vêm relatando severas interferências a partir de alguns metais de transição (Cu, Fe, Ni e Co) (DE JESUS, 2016; CAMPANELLA *et al.*, 2016), além de alguns ânions como Cl⁻, NO₃⁻ e NO₂⁻, e oxigênio dissolvido, (JORTNER *et al.*, 1964; GUO *et al.*, 2003a; HUG *et al.*, 2004; STURGEON, 2012; VIEIRA *et al.*, 2007; LOPES *et al.*, 2017). Esses dois grupos de interferentes podem suprimir completamente a geração das espécies de interesse mesmo em concentrações na faixa de mmol L⁻¹, como podem também aumentar a eficiência da geração fotoquímica, com

concentrações em mg L⁻¹ (principalmente as espécies metálicas citadas) (GAO *et al.*, 2015b; HE *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2016).

Um estudo mostrou que Cu(II) comportou-se como um agente oxidante, potencialmente inibindo a reação de redução da espécie de interesse pelo consumo de radicais, quando sua concentração excedeu em 50 vezes a concentração de Se(IV) (DAS; FERRAUDI, 1986; LOPES *et al.*, 2017).

Espécies aniônicas (Cl⁻, NO₃⁻ e NO₂⁻) e oxigênio dissolvido têm forte interação com e_(aq)⁻, ·H e ·R, diminuindo a reação desses radicais com os elementos de interesse (HUG *et al.*, 2004; JORTNER *et al.*, 1964), (MACHADO *et al.*, 2017), (MACK, 1999). Entre essas espécies, o NO₃⁻ tem grande destaque, pois é uma espécie derivada do HNO₃, comumente utilizado no processo de digestão de diversas amostras para determinação de metais (MACK, 1999; STURGEON, 2017). Assim, quando em solução, pode suprimir totalmente a geração de várias espécies voláteis de interesse, mesmo em pequenas faixas de concentração (em µmol L⁻¹) (LOPES *et al.*, 2017). Outra espécie que é pouco comentada, mas que tem um efeito de supressão da PVG muito mais drástico que o NO₃⁻, é o NO₂⁻ (LOPES *et al.*, 2017). O potencial de redução de NO₃⁻ a NO₂⁻ (~0,43 V) é facilmente atingido no meio reacional fotoquímico, e o efeito de supressão do NO₂⁻ frente a reações fotoquímicas envolvendo os analitos pode ser atingido em concentrações entre 10-20 vezes menores que o do NO₃⁻ (LOPES *et al.*, 2017; MACK, 1999). Estes inconvenientes fazem com que muitas determinações elementares tenham limitações para amostras sólidas, pela não possibilidade de realizar digestão ácida utilizando HNO₃ (STURGEON, 2017). Assim, a possibilidade de contornar o efeito dessas espécies oxidantes se torna interessante (STURGEON, 2017). Algumas alternativas podem ser empregadas, como a solubilização da amostra e extração dos elementos em HCOOH, sem a presença de HNO₃ (SCRIVER *et al.*, 2005), solubilização de amostras sólidas com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) (VIEIRA *et al.*, 2007) e digestão assistida por micro-ondas com uma solução diluída de HNO₃ (BIZZI *et al.*, 2011). No entanto, a aplicação mais utilizada para a PVG é a evaporação dos ácidos utilizados na digestão da amostra e ressolubilização do resíduo com um ácido alternativo (CAMPANELLA *et al.*,

2016; ZHENG *et al.*, 2010b; ZHENG; STURGEON, 2009; SHEN *et al.*, 2015). Embora utilizados, esses métodos podem levar a grandes erros associados a contaminações, perda dos elementos por volatilização, além do grande tempo utilizado nos procedimentos.

Recentemente, Lopes e colaboradores (2017), avaliaram algumas estratégias de eliminação de NO_3^- e NO_2^- na PVG para a determinação de Se(IV) em meio de CH_3COOH por ICP-MS. A metodologia baseou-se na redução de NO_3^- residual para NO_2^- , em uma solução contendo sulfato de hidrazina e a redução de NO_2^- para N_2 utilizando ácido sulfâmico. Os autores verificaram que quando uma solução contendo 2% de sulfato de hidrazina, 80 mmol L^{-1} de HNO_3 e 5% de CH_3COOH foi submetida a um reator UV, em um tempo de 130 segundos, a eficiência de redução de NO_3^- foi de aproximadamente 84%. A redução de NO_2^- para N_2 ocorreu rapidamente, com rendimento de 94%, em 10% (m/v) de ácido sulfâmico e 5% (v/v) de CH_3COOH . Os autores aplicaram esse procedimento em uma amostra de referência certificada SLRS-3 (água de rio) para a geração de Se(IV) em 80 mmol L^{-1} de HNO_3 , atingindo 83% de recuperação nas determinações (LOPES *et al.*, 2017).

Mollo e Knochen (2020), propuseram a eliminação de NO_3^- para a PVG de Se(IV), utilizando 1 mol L^{-1} de HCl , em soluções teste contendo $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e 1,5% de HCOOH . A eliminação total NO_3^- a partir de uma solução contendo HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ foi realizada com um tempo de irradiação de 3 s. Para concentrações superiores de HNO_3 , ex. $2,2 \text{ mol L}^{-1}$, foi necessária a evaporação da solução teste com a adição de 40% de formaldeído. Uma recuperação de 85% foi alcançada para uma amostra digerida de arroz.

Esses recentes estudos abrem oportunidades de investigação de novas formas de eliminar alguns supressores das reações fotoquímicas envolvendo as espécies de interesse, como, por exemplo, o uso de espécies metálicas utilizadas como redutoras em processos fotocatalíticos. Embora o mecanismo de ação destas espécies metálicas não seja conhecido, sugere-se que os metais de transição, em determinadas concentrações, aceleram a foto-oxidação dos ácidos carboxílicos, ou seja, promovem maior formação de radicais em menor tempo (BIDEAU *et al.*, 1987a; STURGEON, 2017). Como

exemplo, foi observado que o Fe(II) adicionado em solução aumentou a taxa de oxidação de HCOOH em aproximadamente 100 vezes em relação ao CH₃COOH (BIDEAU *et al.*, 1987a).

Recentemente, alguns autores vêm mostrando o aumento na eficiência da geração das espécies voláteis de Rh, Ir, W, Bi, Tl, Mo, Br, Cl, Pb, As, Cd e Te, adicionando Cu, Fe, Ni, Co, Cd e NH₄Cl (única espécie que não é metal de transição, mas que apresenta efeito positivo) na solução contendo HCOOH ou CH₃COOH (DE OLIVEIRA; BORGES, 2018; GAO *et al.*, 2015b; HE *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2018; JIA *et al.*, 2019; NOVAKOVA *et al.*, 2020; SOUKAL; STURGEON; MUSIL, 2018; STURGEON, 2015; VYHNANOVSKÝ; STURGEON; MUSIL, 2019; XU; HU; CHEN, 2019; ZHOU *et al.*, 2019). Sturgeon (2015), verificou que quando foram adicionados 3000 mg L⁻¹ de NH₄Cl em uma solução contendo 40 ng mL⁻¹ de Br⁻ e 2% de CH₃COOH, a eficiência na geração de vapor contendo Br aumentou aproximadamente 21 vezes em relação à solução sem NH₄Cl (STURGEON, 2015). Hu e colaboradores (2018), também mostraram que a sensibilidade de Cl foi aumentada em aproximadamente 100% com a adição de 7,5 µg g⁻¹ de Cu(II) em uma solução contendo 1% (v/v) de CH₃COOH, em relação com a solução sem a presença do metal de transição (HU *et al.*, 2018). He e colaboradores (2018), verificaram que 20 mg L⁻¹ de Fe(II) resultaram em aumento na eficiência da reação fotoquímica de Te(IV), em aproximadamente 100%, enquanto que Gao e colaboradores (2015b), verificaram que 3 µg g⁻¹ de Ni(II) aumentaram significativamente a geração de Pb volátil (GAO *et al.*, 2015b). Recentemente, observou-se que a adição de Cd²⁺ resultou em aumento na eficiência da PVG de W em 30000 vezes em relação à solução sem Cd²⁺ (VYHNANOVSKÝ; STURGEON; MUSIL, 2019), enquanto que a PVG de Mo foi aumentada em 75% na presença de 20 mg L⁻¹ de Fe³⁺ (SOUKAL; STURGEON; MUSIL, 2018). Uma aplicação interessante foi a PVG de flúor, na presença de Cu²⁺ (STURGEON; PAGLIANO, 2020). Embora a eficiência da geração tenha sido inferior a 2%, os autores demonstraram, pela primeira vez, a possibilidade de geração de vapor contendo halogênios em um reator fotoquímico com uma lâmpada germicida de Hg convencional com a irradiação em 254 nm (STURGEON; PAGLIANO, 2020). A geração fotoquímica de Cl e Br, por exemplo, sem a presença de Cu²⁺, só foi possível

em reatores fotoquímicos “*flow-through*”, relacionado com a irradiação em 185 e 254 nm (HU *et al.*, 2018; STURGEON, 2015).

Embora a ação da adição dos metais de transição para o aumento da eficiência da PVG seja desconhecida, acredita-se que processos envolvendo transferência de carga, como a transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) e transferência de radicais sejam importantes para catalisar as reações a fim de obter as espécies voláteis dos analitos no ambiente UV (LEONORI; STURGEON, 2019). As reações fotoquímicas de complexos entre Cu^{2+} e os ácidos carboxílicos são conhecidos na literatura (GLEBOV *et al.*, 2000; LONG *et al.*, 2009; MORIMOTO; DEGRAFF, 1972, 1975; SÝKORA, 1997). Em um sistema homogêneo, o complexo $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, por exemplo, absorve fótons na região UV, estimulando processos de LMCT (GLEBOV *et al.*, 2000; LONG *et al.*, 2009; MORIMOTO; DEGRAFF, 1972, 1975; SÝKORA, 1997). Assim, o íon acetato transfere um elétron ao metal central (Cu^{2+}), reduzindo o Cu^{2+} para Cu^+ . Paralelamente, o íon acetato é foto-oxidado, formando radicais $\text{H}_3\text{C}\cdot$; através de reações intermediárias (GLEBOV *et al.*, 2000; LONG *et al.*, 2009). O Cu^+ pode ser facilmente reoxidado para Cu^{2+} por espécies oxidantes no meio, como oxigênio dissolvido, estabelecendo, assim, um processo fotocatalítico (GLEBOV *et al.*, 2000; LONG *et al.*, 2009).

O radical $\text{H}_3\text{C}\cdot$, é indispensável para a formação de grande parte das espécies voláteis por PVG. No entanto, somente a formação de mais radicais na solução, não explica completamente o efeito de Cu^{2+} . Assim, Hu e colaboradores (2019), investigaram, recentemente, o efeito simultâneo de Co^{2+} e Cu^{2+} na PVG de Mo. Os autores demonstraram, experimentalmente, utilizando a ressonância paramagnética eletrônica (EPR), significativa produção de radicais $\text{CO}_2\cdot^-$ na presença de ambos metais de transição em meio de 20% (v/v) de HCOOH . O radical $\text{CO}_2\cdot^-$ é uma espécie com potencial de redução elevado (-1,9 V vs SHE), o qual pode promover a redução dos analitos (HART; ADAMS, 1962; MITTAL; MITTAL; HAYON, 1973; STURGEON, 2017; STURGEON; GRINBERG, 2012; ZECHNER; GETOFF, 1974).

Outro procedimento interessante foi proposto por Xu e colaboradores (2018), para a PVG de Se(IV) em meio de CH_3COOH , utilizando Cd^{2+} para

potencializar a eficiência da PVG de Se(IV). Segundo os autores, nanopartículas de CdSe eram formadas *in-situ*. As nanopartículas foram verificadas utilizando a microscopia de transmissão eletrônica (TEM). Aproximadamente 10% do Se (IV) era convertido em nano-CdSe, enquanto que 75% do analito era envolvido na formação da espécie volátil Se(CH₃)₂ (XU *et al.*, 2018). Teoricamente, a nanopartícula formada era responsável pela redução de Se(IV) em Se⁰ e geração de radicais H₃C· (XU *et al.*, 2018). Assim, outros metais de transição podem estar envolvidos na formação de espécies nanoestruturadas no ambiente UV, como, por exemplo, o Fe^{3/2+}, Co²⁺ e o Cu²⁺. Do ponto de vista fotoquímico, Cu²⁺ pode ser facilmente reduzido para Cu⁰ (nanopartícula) e a ação do metal pode ocorrer através de reações na superfície do mesmo (LEONORI; STURGEON, 2019).

A ação de Cu²⁺ para a geração de vapor de Cl e F pode estar relacionada com a transferência de átomos de halogênios (XAT) com os radicais H₃C· (HU *et al.*, 2018; LEONORI; STURGEON, 2019; STURGEON; PAGLIANO, 2020). Esses processos serão melhor discutidos na seção dos resultados.

2.3.3. Aplicações analíticas da PVG

Os primeiros estudos envolvendo aplicações analíticas da PVG datam de 2003, o que caracteriza a técnica como recente e, portanto, pouco explorada (GUO *et al.*, 2003b). Atualmente, há muitas lacunas de investigação em relação aos elementos que podem gerar alguma espécie volátil mensurável por técnicas analíticas, a atenuação dos efeitos de interferentes, amostras que podem ser analisadas, reatores e espécies químicas com potencial para melhorar a eficiência de gerações das espécies de interesse, sugestões de possíveis mecanismos e identificação das espécies voláteis formadas (STURGEON, 2017). Na literatura, a maioria das aplicações em amostras, propostas de mecanismos e estudos sobre eficiência de geração fotoquímica são focadas na determinação e análise de especiação de Hg e Se (CHEN *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2003a; LIU, 2010; SUZUKI *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2007). Pode-se considerar que houve grande atenção para o uso da PVG como estratégia alternativa de introdução

de amostras de águas naturais (GAO *et al.*, 2017), suplementos (NOVÁKOVÁ *et al.*, 2017), sedimentos (GRINBERG, 2009b), tecido biológico (ZHENG *et al.*, 2010c), álcool combustível (DA SILVA *et al.*, 2012), gasolina (DE JESUS *et al.*, 2014), petróleo (DE JESUS *et al.*, 2013), bebidas alcoólicas (DE QUADROS, 2014), urina (HU *et al.*, 2014), entre outras, para a determinação dos elementos citados anteriormente. As principais aplicações da PVG em relação às amostras aplicadas, bem como dos analitos que geram espécies voláteis estão apresentados na **Tabela 2**.

Devido aos possíveis interferentes encontrados nas amostras, diferentes estratégias de calibração são adotadas: curvas de calibração externa, por adição de solução padrão, simulação de matriz, bem como o uso de diluição isotópica (STURGEON, 2017). Entre as técnicas espectrométricas para as medições elementares destacam-se a AAS, ICP-MS, ICP OES e AFS (STURGEON, 2017). Muitas aplicações utilizando a PVG mostram vantagem em relação aos métodos utilizando a CVG e sistemas convencionais de introdução de amostras das técnicas citadas acima.

Francisco *et al.* (2016), determinaram Hg total por ICP OES em amostras de água com teor salino de 55% ou maior, provenientes de processos de exploração de petróleo, utilizando a PVG para introdução de amostras. A única manipulação de amostra foi sua filtragem em filtro de 0,45 μm para remoção de óleo e material suspenso. Os autores introduziram as amostras em um reator fotoquímico equipado com lâmpada de 17 W, com posterior separação entre o analito e amostra por dois GLS para minimizar o transporte de aerossol para o plasma. Entre as condições otimizadas estão 1,63 mol L⁻¹ de HCOOH, pH de 1,5 e tempo de irradiação no reator UV das soluções de 30 s. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 1,2 e 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que esses valores são 20 vezes melhores do que os valores encontrados na literatura, quando é utilizado CVG-ICP-OES (FRANCISCO *et al.*, 2016). Embora as concentrações de Hg nas amostras tenham sido inferiores ao LOD do método, foram obtidas recuperações de 79-121% em testes de adição e recuperação (FRANCISCO *et al.*, 2016).

Uma aplicação interessante utilizando a PVG para análise de especiação de Hg foi proposta por Chen e colaboradores (2017). Neste

trabalho, foram utilizadas duas lâmpadas UV com comprimentos de onda diferentes em um mesmo reator, uma de mercúrio de baixa pressão (UV-C, com emissão principal em 254nm) e outra de fluorescência (UV-B, com emissão principal em 311 nm) (CHEN *et al.*, 2017). Os autores verificaram que em uma solução contendo 0,4% de ácido antranílico, 20% de HCOOH, além de soluções padrão de Hg^{2+} e MeHg^+ , a razão de intensidade medida por AFS para as duas espécies eram diferentes, dependendo se houvesse uma ou as duas lâmpadas ligadas (CHEN *et al.*, 2017). Assim, foram aplicadas duas equações para determinar as concentrações das duas espécies em amostras de suplementos de óleo de peixe. As concentrações de Hg (II) e MeHg^+ , estiveram entre 0,63 e 5,07 ng mL^{-1} , enquanto os LODs obtidos foram de 0,5 e 0,63 ng mL^{-1} , respectivamente, para Hg (II) e MeHg^+ (CHEN *et al.*, 2017).

Zheng *et al.* (2010c), apresentaram um método para a determinação de Ni, Se e Fe nas amostras de referência certificadas TORT-2 (hepatopâncreas de lagosta) e DORM-3 (músculo de peixe) por ICP-MS, utilizando calibração por diluição isotópica e a PVG para introdução de amostra e geração das espécies voláteis dos analitos (ZHENG *et al.*, 2010c). O método apresentou sensibilidade de 27 até 355 vezes maior quando comparado à introdução das amostras por nebulização pneumática (ZHENG *et al.*, 2010c). Além das concentrações estarem dentro da faixa de concentração certificada estabelecida, os LODs foram de 0,18; 1,7 e 1,0 pg g^{-1} para Ni, Se e Fe, respectivamente, ou seja, chegaram a ser cerca de 150 vezes menores do que os valores encontrados por PN (ZHENG *et al.*, 2010c).

Romanovskiy e colaboradores (2018), desenvolveram um novo reator fotoquímico, no qual as soluções das amostras entram em “contato direto” com uma lâmpada UV de 15 W (ROMANOVSKIY *et al.*, 2018). Segundo os autores, há uma pequena película de quartzo que separa a lâmpada e as soluções e isso aumenta a superfície de contato para a maior eficiência de geração de espécies voláteis de As, Bi, Hg, Sb, Se e Te, em um processo muito similar ao de um reator UV de filme fino (ROMANOVSKIY *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2010b). Com a determinação dos analitos por ICP-MS, o método foi aplicado em CRM de água potável e tecido de peixe, além de água de rio. Todas as concentrações encontradas nas CRM estavam de

acordo com o valor estabelecido e recuperações entre 63-104% foram obtidas nas amostras de água de rio (ROMANOVSKIY *et al.*, 2018).

Tabela 2: Principais aplicações da PVG para a determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas.

Analito	Amostra	Técnica de detecção	Referência
As (III/IV)	Água de rio, potável e lago	AFS	(Wang <i>et al.</i> , 2016).
As (espécies)	Água do mar	ICP-MS	(Gao <i>et al.</i> , 2015a).
Au	Água do mar	ICP-MS	(De Oliveira; Borges, 2018).
Br-	Água subterrânea, farinha de arroz, carvão	ICP-MS	(Sturgeon, 2015);
Bi (III)	Liga metálica, sedimento, solo e águas naturais	ICP-MS	(Jia <i>et al.</i> , 2019)
Co (II)	Água potável, de rio, subterrânea e do mar Tecidos biológicos Produtos medicinais Bebidas alcoólicas	AFS ICP OES ICP-MS ICP-MS	(Deng <i>et al.</i> , 2010); (De Jesus, 2016); (Shen <i>et al.</i> , 2015); (De Quadros, 2014).
Cu (II)	Tecidos biológicos	ICP-MS	(Gao <i>et al.</i> , 2016).
Cl-	Farinha de arroz, Folhas de pomar	ICP-MS	(Hu <i>et al.</i> , 2018);
Fe (II/III)	Tecidos biológicos Tecidos biológicos Águas de rio e potável	ICP-MS ICP OES PD-OES	(Zheng <i>et al.</i> , 2010b); (Zheng <i>et al.</i> , 2010c); (Zhang <i>et al.</i> , 2015).
Hg (II)	Gasolina Etanol Glicerina Nafta, condensado de petróleo Etanol e tecidos biológicos Água de produção de petróleo Bebidas alcoólicas Cosméticos Vinagre Frutos do mar Peixe Vacinas Vacinas Amostras biológicas e de água Águas naturais Águas naturais e cabelo humano Águas residuais Águas naturais, cabelo humano e peixe Tecidos biológicos e águas naturais Tecidos biológicos e amostras ambientais Tecidos biológicos	GF AAS CV AAS CV AAS GF AAS CV AAS ICP OES AFS DI-ICP-MS AFS GF AAS CV AAS ICP OES DBD-OES AFS AFS GF AAS AFS AFS AFS DBD-OES ICP OES AAS	(De Jesus <i>et al.</i> , 2014); (Da Silva <i>et al.</i> , 2012); (Lisboa <i>et al.</i> , 2015); (De Jesus <i>et al.</i> , 2013); (Oreste <i>et al.</i> , 2017) (Francisco <i>et al.</i> , 2016); (Li <i>et al.</i> , 2006); (Gao <i>et al.</i> , 2014); (Liu, 2010); (Da Luz <i>et al.</i> , 2016); (Vieira <i>et al.</i> , 2007); (Dos Santos <i>et al.</i> , 2010); (He <i>et al.</i> , 2012); (Zhang <i>et al.</i> , 2016); (Zheng <i>et al.</i> , 2005); (He <i>et al.</i> , 2015); (Liu <i>et al.</i> , 2014); (Gao <i>et al.</i> , 2011); (Zhang <i>et al.</i> , 2015); (Matusiewicz <i>et al.</i> , 2015); (Matusiewicz, 2010).
I-	Sedimentos Tecidos biológicos	ICP-MS ICP-MS	(Grinberg; Sturgeon, 2009b); (Grinberg; Sturgeon 2009b);

	Água mineral e do mar Bebidas alcoólicas	ICP-MS ICP-MS	(Jankowski, 2014); (De Oliveira <i>et al.</i> , 2021).
Ir	Água do mar	ICP-MS	(De Oliveira; Borges, 2018).
Mo (VI)	Água mineral, do mar e águas naturais Água mineral, do mar, águas naturais e suplementos dietéticos	ICP-MS ICP-MS	(Hu <i>et al.</i> , 2019); (Soukal <i>et al.</i> , 2018).
Ni (II)	Sedimento, tecidos, água de rio Tecidos biológicos Nano tubos Produtos medicinais Bebidas alcoólicas Urina Lama oleosa Água potável e Solo	GF AAS PD-OES AFS ICP OES ICP-MS F AAS ICP-MS QT-AAS	(Zheng, 2009); (Zhang <i>et al.</i> , 2015); (Zeng <i>et al.</i> , 2014); (Shen <i>et al.</i> , 2015); (De Quadros, 2014); (Hu <i>et al.</i> , 2014); (Salvador, 2018); (Buyukpinar <i>et al.</i> , 2017).
Os (IV)	Água natural, potável, de rio, de lago e do mar Água natural, potável, de rio, de lago e do mar	ICP OES	(Gao <i>et al.</i> , 2017); (Zhu <i>et al.</i> , 2014).
Pb (II)	Água potável, de chuva e de lago Águas naturais e sedimento	ICP-MS ICP-MS	(Duan <i>et al.</i> , 2016); (Gao <i>et al.</i> , 2015b).
Pd	Água do mar	ICP-MS	(De Oliveira; Borges, 2018).
Pt	Água do mar	ICP-MS	(De Oliveira; Borges, 2018).
Rh	Água do mar	ICP-MS	(De Oliveira; Borges, 2018).
Sb	Água natural	ICP-MS	(Gao <i>et al.</i> , 2015c).
Se (IV)	Sal de cozinha, água mineral e residuais Tecidos biológicos, água potável de residuais Águas naturais Águas naturais Tecidos biológicos Suplementos dietéticos Suplementos dietéticos Trigo enriquecido Urina e água Água natural, arroz Água natural, de rio, do mar, de lago, potável e suplemento	AFS e ICP-MS AFS GF-AAS ICP-MS ICP-MS QT-AAS ET AAS AFS e ICP-MS AFS QT-AAS UV-Vis	(Zheng <i>et al.</i> , 2008); (Yang <i>et al.</i> , 2014); (Rybínová, 2015); (Sun, 2006); (Yang <i>et al.</i> , 2014) (Zheng <i>et al.</i> , 2010b); (Rybínová <i>et al.</i> , 2016); (Nováková <i>et al.</i> , 2017); (Campanella <i>et al.</i> , 2016); (Mollo; Knochen, 2020); (Ding <i>et al.</i> , 2019).
Sn (II)	Água de rio	ICP OES	(Duan, 2015).
Te (IV)	Bebidas alcoólicas Sedimento, água potável e de lago Águas naturais	ICP-MS ICP-MS AFS	(De Quadros; Borges, 2014); (He <i>et al.</i> , 2018); (Zeng <i>et al.</i> , 2020).
Tl	Água potável e naturais	ICP-MS	(Xu <i>et al.</i> , 2019).
W	Água potável, de rio e subterrânea	ICP-MS	(Musil <i>et al.</i> , 2019).

ID: calibração por diluição isotópica; DBD: descarga de barreira dielétrica; PD-OES: espectrometria de

emissão ótica com descarga pontual; QT: atomização em tubo de quartzo.

Tabela baseada de (STURGEON, 2017).

Embora a PVG tenha apresentado, em pouco tempo de estudo, relativo desenvolvimento, ainda há elementos, como os do grupo da platina e os halogênios, que foram escassamente investigados (HE *et al.*, 2007; STURGEON, 2017). Investigações mais aprofundadas voltadas às aplicações e mecanismos de ação dos metais de transição para o aumento da eficiência de geração fotoquímica, procedimentos para diminuição de interferentes e uma maior aplicação em amostras de composição complexa são necessárias, a fim de produzir métodos mais simples e acessíveis.

3. Objetivos

Desenvolver e investigar processos associados a métodos para a determinação, por ICP-MS, de elementos em níveis traço, incluindo metais de transição e halogênios, a partir da geração fotoquímica de vapor como uma estratégia alternativa de introdução de amostra.

3.1. Objetivos específicos

- Avaliar o uso e condições de compostos orgânicos precursores de espécies radicalares, como ácidos carboxílicos e etanol, para a geração fotoquímica de vapor;
- avaliar e otimizar os principais parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS, tais como, vazão de Ar (gás carreador), e potência de RF, a fim de obter a melhor resposta analítica dos elementos de interesse;
- desenvolver e avaliar reatores fotoquímicos e separadores gás-líquido com dimensões e *designs* distintos, avaliando o efeito do uso de catalisadores fotoquímicos nanoestruturados na eficiência do processo de PVG;
- avaliar o tempo de exposição das soluções (amostra, ácidos carboxílicos e espécies de interesse) sob irradiação UV, para obtenção da melhor resposta possível;
- investigar espécies potencialmente interferentes no processo de geração fotoquímica de vapor;
- investigar o uso e propor possíveis mecanismos de ação de espécies metálicas para potencializar o processo fotoquímico;
- avaliar diferentes estratégias de calibração e definir a mais adequada às determinações;
- verificar a exatidão do método proposto através de testes de adição e recuperação, da comparação com métodos alternativos e, quando possível, com uso de materiais de referência certificados.

Parte 1 – Investigação da viabilidade da geração de espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh por PVG-ICP-MS empregando água do mar como matriz teste

4. Objetivos específicos

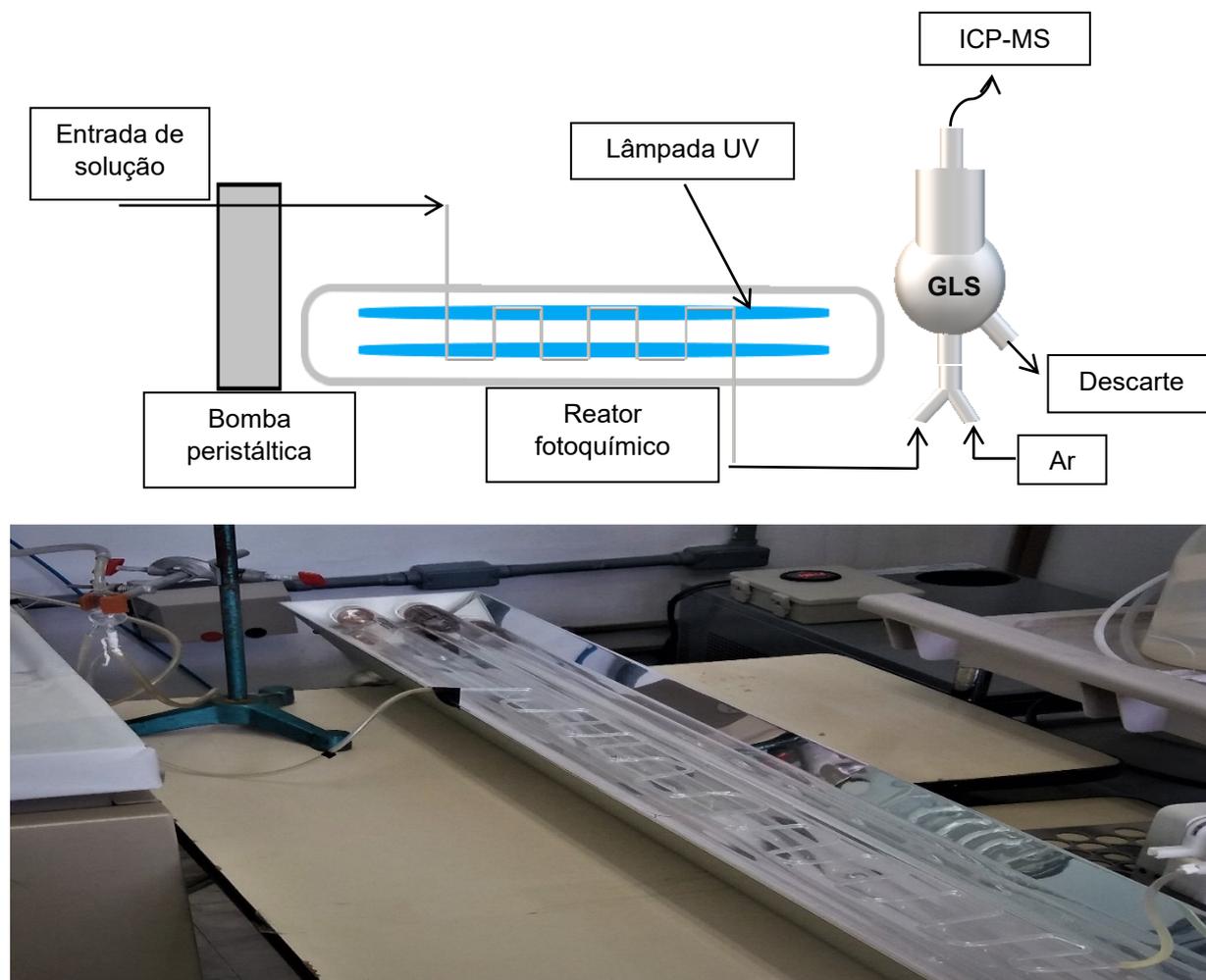
- Avaliar a possibilidade da aplicação da geração fotoquímica de vapor para Au, Ir, Pd, Pt e Rh na presença de ácidos carboxílicos;
- verificar as condições ótimas para a geração das espécies, tais como, tempo de exposição ao UV, vazão de Ar, concentração de HCOOH ou CH₃COOH e efeito da adição de Cu²⁺ para potencializar o processo fotoquímico;
- verificar possíveis interferências na geração das espécies de interesse;
- utilizar uma amostra teste para verificar a viabilidade de condução de uma análise quantitativa, além de avaliar os parâmetros de mérito para a determinação dos analitos.

4.1. Procedimento experimental

4.1.1. Instrumentação

Para todas as medições analíticas, foi utilizado um instrumento de ICP-MS Perkin Elmer - SCIEX ELAN 6000 (Thornhill, Canadá). O reator inicialmente utilizado para as investigações com PVG foi constituído por duas lâmpadas de Hg de baixa pressão de 40 W com emissão no UV (Cole Parmer, Vernon Hills, EUA), com a principal linha de emissão em 253,7 nm. Todas as amostras e soluções foram introduzidas no reator fotoquímico através de um capilar de quartzo com um volume interno de 6,6 mL, posicionado sobre as duas lâmpadas UV. As amostras foram inseridas no reator com o auxílio de uma bomba peristáltica. Uma representação esquemática do reator fotoquímico é mostrada na **Figura 2**.

Figura 2: representação esquemática e imagem ilustrativa do reator fotoquímico utilizado para geração das espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Argônio com uma pureza de 99,996% (White Martins, Brasil) foi utilizado como gás principal, auxiliar e transportador. As condições operacionais do ICP-MS utilizadas estão apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3: Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS adotadas para a determinação de Au, Pd, Pt, Ir e Rh após PVG.

Potência RF / W		1300
Vazão de gás / L min ⁻¹	Principal	15,0
	Secundário	1,0
	Nebulizador	1,0
Cones	Amostrador/ <i>skimmer</i>	Ni
Medida do sinal		Peak Hopping
Varreduras/leitura		30
Leitura/replicata		1
Replicatas		3
<i>Dwell Time</i>		50 ms
Modo <i>Auto lens</i>		On
Voltagem do detector / V	Pulso	1600
	Analógico	-2600
Modo de operação do detector		Dual

4.1.2. Reagentes e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada com uma resistividade de 18,2 MΩ cm produzida em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Como precursor orgânico, foi utilizado ácido fórmico de grau analítico 85% (v/v) (Vetec, Duque de Caxias, Brasil), sem purificação. Todas as soluções foram preparadas, diariamente, a partir de uma solução estoque de 10 mg L⁻¹ (SPEX, Metuchen, EUA) contendo Au, Ir, Pd, Pt e Rh. Para aplicação do método, foram utilizadas três amostras de água do mar coletadas nas praias da Barra da Lagoa (amostra 1), Sambaqui (amostra 2) e Jaguaruna (amostra 3), localizadas nas cidades de Florianópolis (amostras 1 e 2) e Jaguaruna/SC – Brasil (amostra 3). As amostras foram filtradas através de um filtro de membrana de 0,45 µm e armazenadas em frascos de polipropileno a 4°C. Todos os recipientes utilizados no estudo foram lavados e descontaminados pela imersão em HNO₃ 20% (v/v) por um período de 48h e posterior enxague total com água desionizada.

4.1.3. Procedimento analítico

Uma alíquota de 0,5 mL de cada amostra de água do mar foi misturada com 2,35 mL de ácido fórmico em frascos de polipropileno. Em seguida, o volume foi preenchido até 10 mL com água desionizada para posterior análise. A solução resultante foi inserida no reator fotoquímico usando uma bomba peristáltica em vazões otimizadas de 8,8 mL min⁻¹ para monitoramento dos isótopos ¹⁹⁷Au, ¹⁰⁶Pd, ¹⁹⁵Pt e ¹⁰³Rh ou 3,3 mL min⁻¹ para ¹⁹³Ir. A solução da amostra foi, então, irradiada por um período controlado de 45 ou 120 s e foi direcionado a um GLS, onde as espécies voláteis geradas foram carregadas ao instrumento ICP-MS, com auxílio de uma vazão constante de 1,0 L min⁻¹ de Ar. Para obter maior eficiência de geração fotoquímica das espécies voláteis de Ir e Rh, foram adicionados, respectivamente, em frascos separados, 25 e 10 mg L⁻¹ de Cu²⁺. Assim, a determinação dos elementos foi realizada em três soluções diferentes: a) Au, Pd, Pt; b) Ir e c) Rh. Todas as medições foram realizadas em triplicata e as soluções em branco foram analisadas em paralelo para cada amostra. Para todas as otimizações foi utilizada a amostra de água do mar, proveniente da praia de Jaguaruna, com a adição de 20 µg L⁻¹ de cada analito monitorado.

4.2. Resultados e Discussões

Os primeiros experimentos foram conduzidos para avaliar a viabilidade da geração de espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh a partir de reações fotoquímicas, utilizando água do mar como amostra teste. Para a avaliação, foram utilizadas soluções aquosas contendo 20 µg L⁻¹ dos elementos de interesse (Au, Ir, Pd, Pt e Rh) e 20% (v/v) de HCOOH e soluções contendo 0,5 mL de água do mar, a mesma concentração de cada analito, além de 20% (v/v) de HCOOH. As amostras de água do mar foram enriquecidas com os analitos, tendo em vista a baixa concentração “natural” dos elementos neste meio. Uma amostra coletada na cidade de Jaguaruna foi selecionada para as otimizações. Todas as soluções foram diluídas até 10 mL com água deionizada.

A primeira fase dos experimentos visou verificar quais eram os possíveis ácidos capazes de gerar espécies voláteis dos metais nobres sob a exposição à radiação UV inicialmente por 60 s. Em seguida, foram avaliados

os parâmetros experimentais e instrumentais, a influência de possíveis interferentes e a estratégia de calibração.

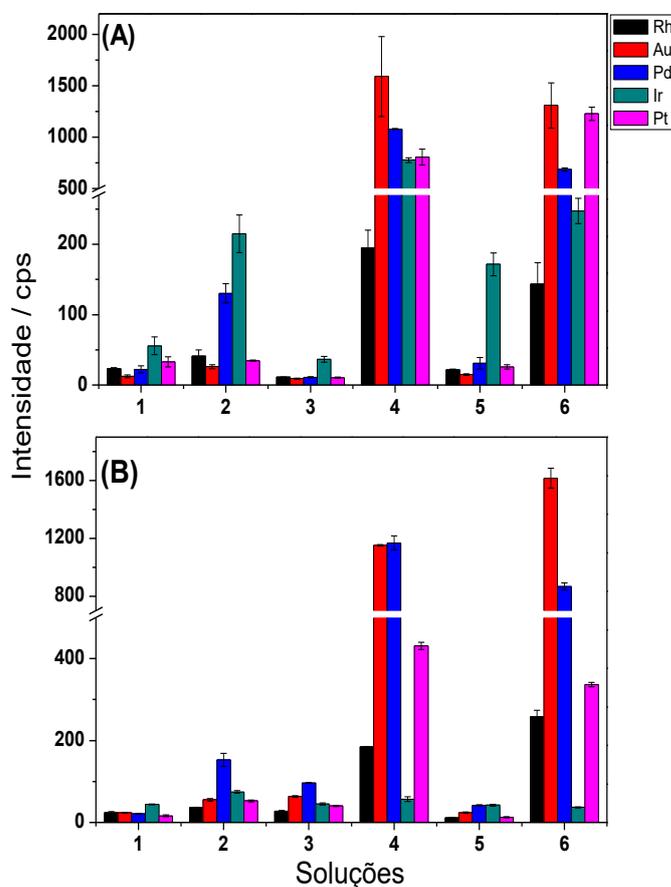
4.2.1. Avaliação da formação de compostos voláteis com HCOOH

A geração fotoquímica dos compostos metálicos voláteis pode ser realizada mediante a formação de radicais livres provenientes de ácidos carboxílicos de baixa massa molar, tais como HCOOH, CH₃COOH e CH₃CH₂CHOOH, sob a ação da radiação UV. Assim, para este estudo foram verificadas seis soluções distintas, contendo 20 µg L⁻¹ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh: 1) com apenas água deionizada; 2) com H₂O₂ 1% (v/v); 3) com HNO₃ 1% (m/v); 4) com apenas HCOOH 5% (v/v); 5) CH₃COOH 5% (v/v) e 6) com a mistura de HCOOH 2,5% (v/v) com CH₃COOH 2,5% (v/v). Como pode-se observar na **Figura 3**, as três primeiras soluções não produziram nenhum sinal mensurável, provavelmente devido à ineficácia do processo de geração das espécies voláteis dos elementos monitorados. Por se tratar de elementos para os quais não se tem informação sobre a geração de espécies voláteis pela PVG, a tentativa de obter um meio oxidante nas soluções 2 e 3 revela que as espécies voláteis avaliadas necessitam de um ambiente redutor para sua geração. Essa observação contrasta com a geração de Os (não está sendo avaliado), encontrado na literatura, o qual necessita de um meio oxidante (HNO₃ ou apenas água), para a geração de OsO₄ por PVG (GAO *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2014).

Nas soluções contendo os ácidos carboxílicos, pôde-se observar a geração das espécies voláteis dos elementos, considerando-se as intensidades de sinal observadas. As soluções contendo HCOOH 5% (v/v) e a mistura de HCOOH 2,5% (v/v) e CH₃COOH resultaram nos maiores sinais oriundos da geração das espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh. A diferença entre as respostas obtidas nas duas soluções é oriunda do fato de que a PVG de Pd e Au na solução aquosa e na amostra, respectivamente, foram maiores (1,5 vezes para Pd e 1,4 vezes para Au) na solução contendo mistura de HCOOH e CH₃COOH 2,5% (v/v). No entanto, como a solução contendo apenas HCOOH 5% resultou em detecção de sinal para maior quantidade de elementos simultaneamente, esta condição foi adotada para

os estudos posteriores. Sturgeon e Grinberg (2012), revelaram que a absorção de fótons em 254 nm por HCOOH ocorre em um maior grau do que para CH₃COOH, o que sugere maior eficiência no processo de cisão homolítica em HCOOH. Com isto, favorece-se a geração de radicais livres que, por sua vez, irão se combinar com os elementos de interesse para o maior rendimento na formação de espécies voláteis. Alguns autores também mostraram que a mistura de HCOOH e CH₃COOH pode aumentar o rendimento da PVG para As (WANG *et al.*, 2016), Sb (GAO *et al.*, 2015c) e Ni, Co e Te (DE QUADROS; BORGES, 2014). A explicação para esse aumento de rendimento fotoquímico pela mistura dos ácidos carboxílicos não é conhecida (STURGEON, 2017).

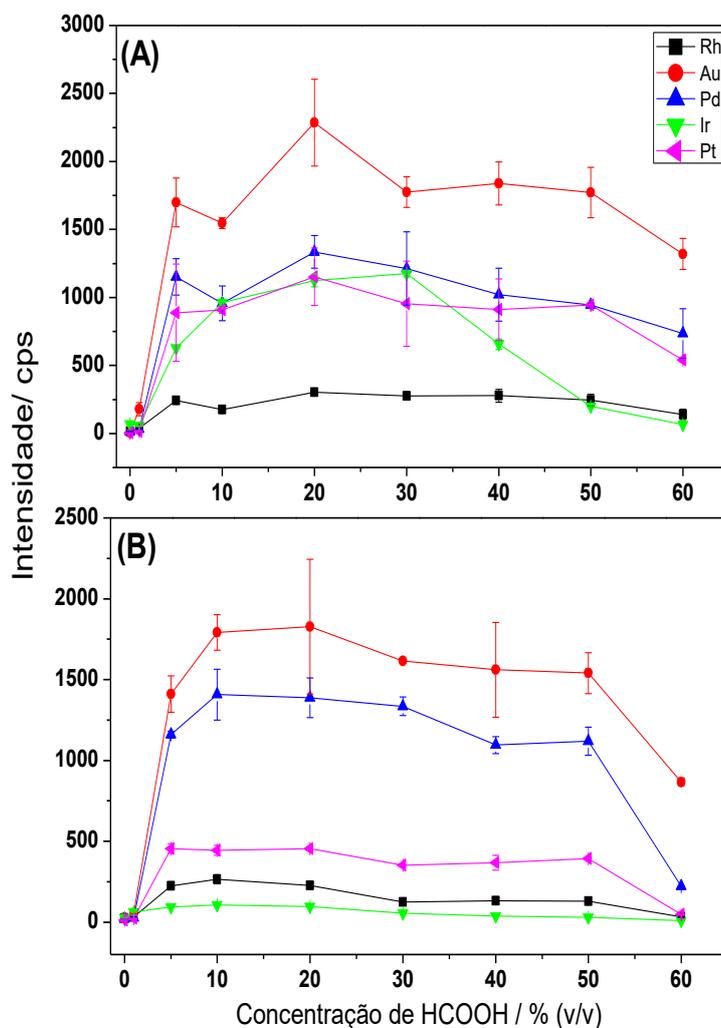
Figura 3: Avaliação de possíveis precursores para a geração fotoquímica de espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh, em seis diferentes soluções: 1) H₂O; 2) H₂O₂ 1% (v/v); 3) HNO₃ 1% (m/v); 4) HCOOH 5 % (v/v); 5) CH₃COOH 5% (v/v); 6) HCOOH 2,5% (v/v) + CH₃COOH 2,5 % (v/v). (A): solução aquosa e (B): solução da amostra; detecção por ICP-MS.



Desta forma, foram realizadas otimizações da concentração de HCOOH, variando de 5 até 60% (v/v), a fim de obter a melhor geração das espécies voláteis dos metais de interesse. Conforme observa-se na **Figura 4**, as respostas de intensidade de todos os elementos começaram a ser consideráveis a partir de 5% (v/v) de HCOOH, tendo um máximo de resposta em 20% (v/v), em ambos os meios (aumento de aproximadamente 100% em relação à solução sem HCOOH). Com concentrações compreendidas na faixa entre 30 a 50% de HCOOH, as intensidades de sinal para os elementos, com exceção do Ir, permaneceram praticamente constantes e diminuíram consideravelmente com o uso de HCOOH 60% (v/v) (aproximadamente 1,84 vezes para todos os elementos). Esta diminuição de sinal observada em concentrações elevadas de HCOOH pode ter relação com a baixa penetração da radiação UV no meio concentrado (*efeito sombra*), diminuindo o processo de cisão homolítica do ácido. Cogita-se também que as espécies voláteis geradas não consigam se difundir a partir da solução teste, diminuindo a eficiência de separação fase condensada-fase gasosa no GLS (STURGEON, 2017). Assim, a concentração ótima de HCOOH para a geração das espécies voláteis dos metais nobres foi estabelecida em 20% (v/v).

A menor intensidade obtida usando-se uma amostra de água do mar em relação ao meio aquoso foi significativa, notando-se que há efeito da matriz em fase condensada, que pode estar diminuindo a eficiência do processo de geração das espécies voláteis destes elementos.

Figura 4: Intensidades de sinal obtidas por PVG-ICP-MS para Au, Ir, Pd, Pt e Rh a partir da variação da concentração de HCOOH de 5 a 60% (v/v), com adição de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada elemento: (A) solução aquosa; (B) solução da amostra com 0,5 mL de água do mar. Parâmetros operacionais: potência de RF em 1100 W, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, irradiação das soluções por 60 s; n=3.



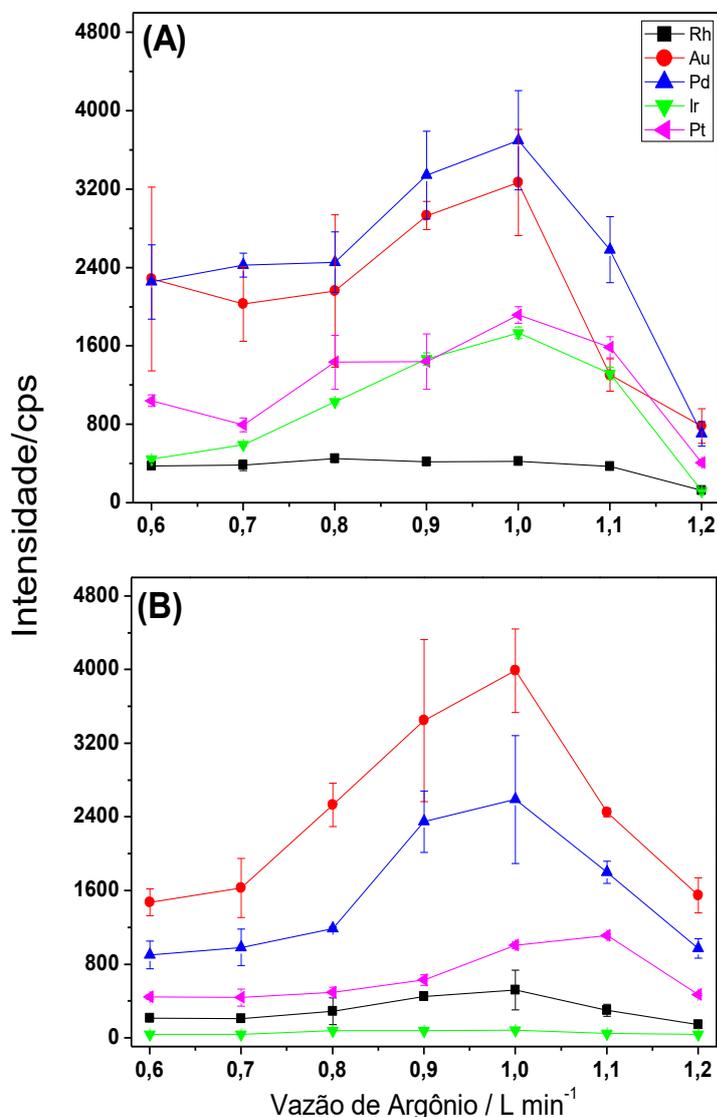
Fonte: figura adaptada por De Oliveira e Borges (2018).

4.2.2. Avaliação da vazão de argônio como gás de arraste

O transporte das espécies voláteis da solução para o plasma foi realizado com a Ar como gás carreador. Assim, foram avaliadas vazões de $0,6 - 1,2 \text{ L min}^{-1}$ de Ar e os resultados estão apresentados na **Figura 5**. Independente do meio avaliado, pode-se observar o mesmo padrão de intensidade de sinal para todos os elementos. As menores intensidades

foram observadas em vazões de 0,6 até 0,8 L min⁻¹ de Ar, indicando baixa eficiência de transporte das espécies voláteis no GLS para o plasma, bem como a baixa eficiência de separação da fase condensada da fase de vapor dos elementos. A partir de vazões moderadas de Ar (0,9 a 1,0 L min⁻¹), as intensidades de sinal aumentaram, aproximadamente, 2,6 e 1,5 vezes, na solução aquosa e na amostra, respectivamente. Nessas vazões de Ar, há um transporte mais eficaz das espécies voláteis do GLS para o plasma. A partir de 1,0 – 1,2 L min⁻¹ a intensidade de sinal para os analitos diminuiu significativamente, provavelmente pela diluição da nuvem iônica das espécies e/ou pelo baixo tempo de residência dos elementos no plasma, além da instabilidade observada no plasma. Assim, foi escolhida a vazão de Ar de 1,0 L min⁻¹ para os estudos posteriores.

Figura 5: Estudo da vazão de Ar como gás carreador das espécies voláteis para o plasma em PVG-ICP-MS: (A) solução aquosa; (B) solução da amostra de água do mar. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1100 W, 60 s de irradiação da amostra; n=3.



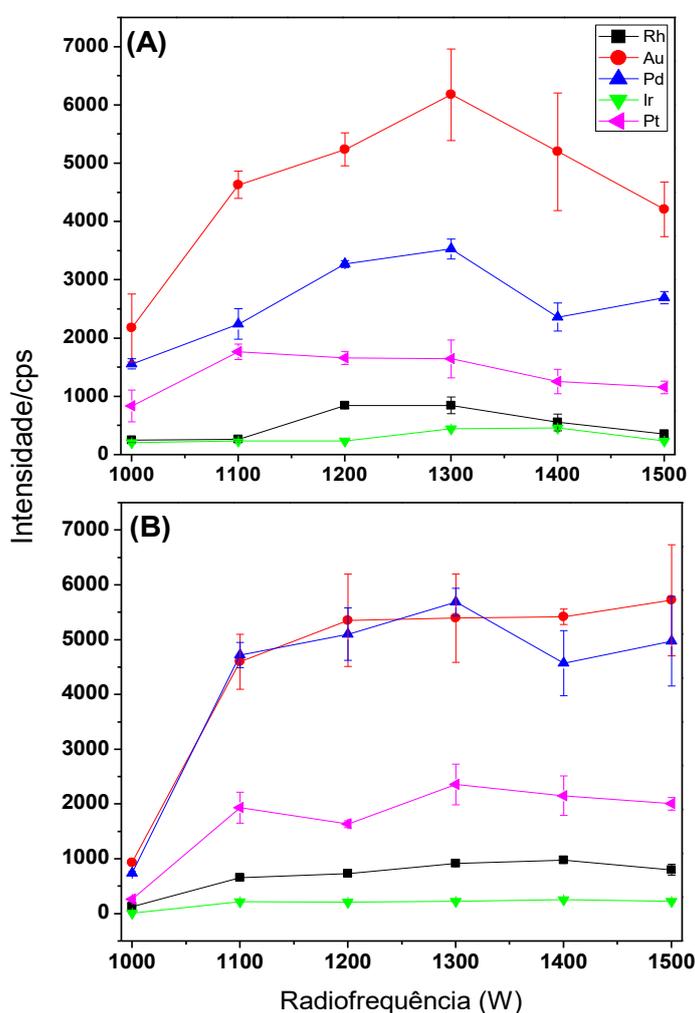
Fonte: figura adaptada por De Oliveira e Borges (2018)

4.2.3. Avaliação da potência de radiofrequência

O estudo de potência de radiofrequência foi efetuado para identificar a melhor condição do plasma para ionização dos elementos de interesse. Para este estudo, foi avaliada a faixa de 1000 a 1500 W. Como pode-se observar na **Figura 6**, houve baixa intensidade para todos os elementos em 1000 W e grande parte dos elementos necessita de 1300-1500 W para ionização. Isso

se deve, principalmente, ao fato de que as energias de ionização para os analitos situam-se na faixa intermediária de 7,48-9,26 eV. Assim, como a intensidade de sinal dos elementos se mostrou constante entre 1300-1500 W, a potência de 1300 W foi escolhida para ser utilizada no estudo.

Figura 6: Efeito da potência de radiofrequência no sinal obtido por PVG-ICP-MS para Au, Ir, Pd, Pt e Rh em: (A) solução aquosa; (B) solução de água do mar. As soluções foram enriquecidas com 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: 1,0 L min^{-1} de Ar, 60 s de irradiação da amostra; n=3.

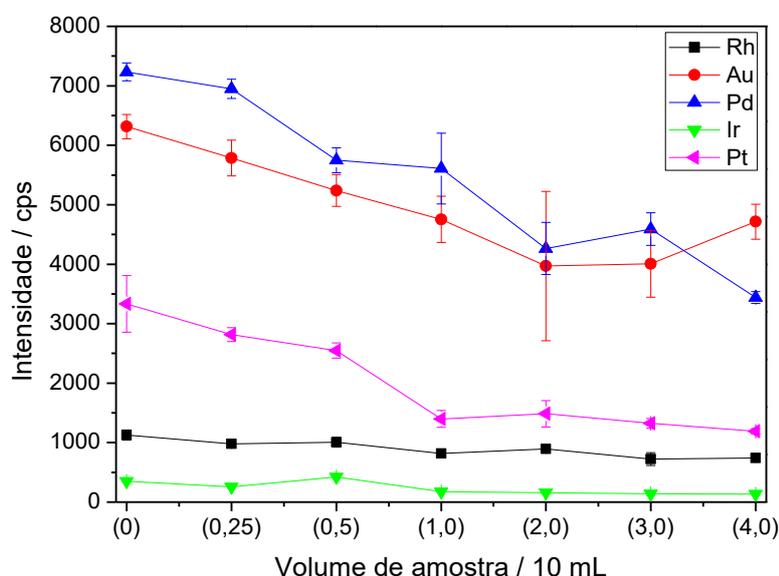


Fonte: figura adaptada por De Oliveira e Borges (2018).

4.2.4. Avaliação do efeito do fator de diluição para água do mar nos sinais analíticos

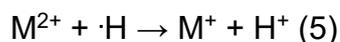
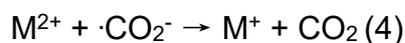
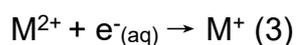
O volume de água do mar usado para diluição até o volume final de 10 mL foi avaliado de 0,25 até 4,0 mL, conforme apresentado na **Figura 7**. A amostra proveniente da praia de Jaguaruna foi utilizada neste estudo.

Figura 7: Efeito do fator de diluição da amostra de água do mar, sobre a supressão da PVG de Au, Ir, Pd, Pt e Rh. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, 60 s de irradiação da amostra; $n=3$.



Conforme mostrado na **Figura 7**, pode-se observar a supressão de sinal para Au, Pd e Pt com o mínimo de volume de água do mar adicionado (0,25 mL). Com a adição de 1 mL de amostra, a diminuição da intensidade de sinal para Au, Pd e Pt foi de 25; 22 e 58%, respectivamente, comparando-se com a solução sem água do mar. Para Rh e Ir, a supressão do sinal analítico foi mais drástica a partir de 0,5 mL. As intensidades de sinal para Rh e Ir diminuíram, respectivamente, 58 e 50% com volume de 1,0 mL de amostra, em relação à solução sem a presença da matriz. Como a amostra de água do mar contém uma grande quantidade de cátions e ânions, há uma alteração na atividade da solução, em comparação com o meio aquoso.

Entre as principais espécies encontradas na água do mar, estão Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , F^- , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} e Mg^{2+} (BREZONIK; ARNOLD, 2011). Dependendo da concentração em que essas espécies se encontram na amostra, pode haver interação com os radicais livres, tais como $\cdot\text{CO}_2^-$, $\cdot\text{H}$ e com $e^-_{(\text{aq})}$, no meio reacional da PVG, havendo uma competição pela reação com os elementos de interesse, como foi sugerido por Lopes e colaboradores (2017) e mostrado nas reações 3-5:



Outras espécies oxidantes, como, NO_3^- , NO_2^- e Cl^- são conhecidas por causar forte supressão no processo fotoquímico, mesmo em baixas concentrações. Essas espécies possuem elevada afinidade por radicais livres ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{R}$) e $e^-_{(\text{aq})}$ (STURGEON, 2017). Assim, para minimizar a supressão de sinal, foi utilizado para estudos posteriores, 0,5 mL da amostra de água do mar diluída para o volume final de 10 mL. Nessas condições, a supressão foi de aproximadamente 1,2 vezes, em relação à solução sem a presença de amostra.

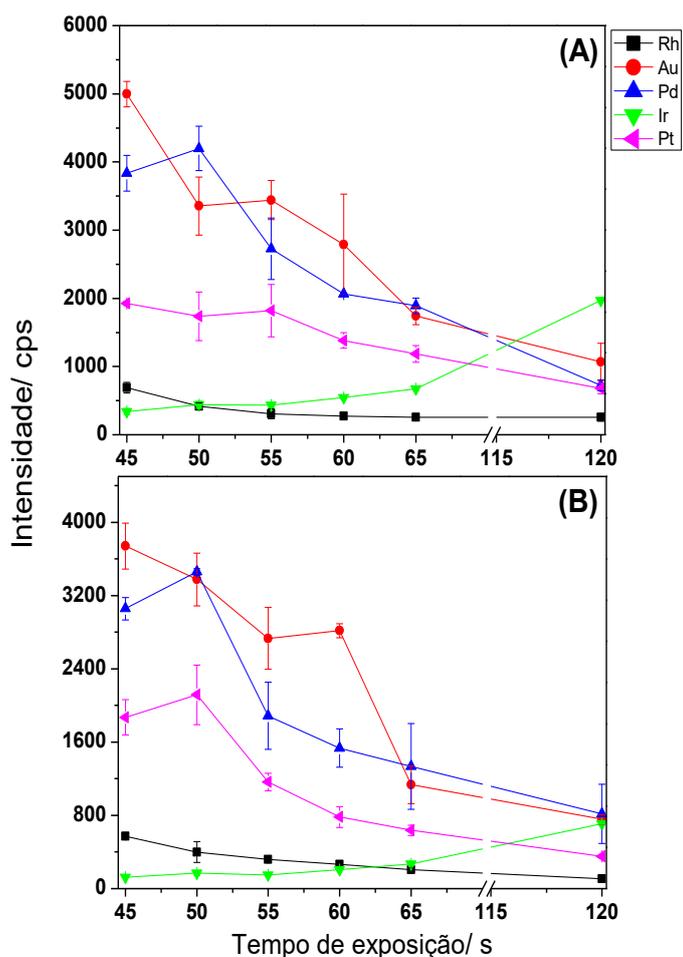
4.2.5. Avaliação do tempo de exposição das espécies à radiação UV

Para o estudo de exposição das soluções à radiação UV, um intervalo de 45 até 120 s foi avaliado para os meios aquoso e da amostra. Os resultados estão expostos na **Figura 8**. As soluções foram introduzidas no capilar de quartzo no tempo zero (lâmpada desligada); no entanto, esses dados não estão apresentados no gráfico, já que a intensidade de sinal foi compatível com o branco analítico. Os estudos de exposição foram efetivamente iniciados em 45 s, pois é associado à menor rotação possível da bomba peristáltica utilizada no estudo.

De maneira geral, Au, Pd, Pt e Rh tiveram o mesmo comportamento frente à variação no tempo de exposição à radiação UV, ou seja, as maiores

intensidades de sinal foram observadas com menor tempo de irradiação. Isso mostra que os compostos voláteis dos metais estudados se formam rapidamente e de certa maneira são instáveis, pois possivelmente em maior tempo de exposição há a decomposição das espécies voláteis e/ou a recombinação dos radicais formados. Guo e colaboradores (2004), verificaram que as espécies voláteis de metais nobres geradas por PVG eram instáveis, apresentando sinais com elevado nível de ruído (GUO *et al.*, 2004).

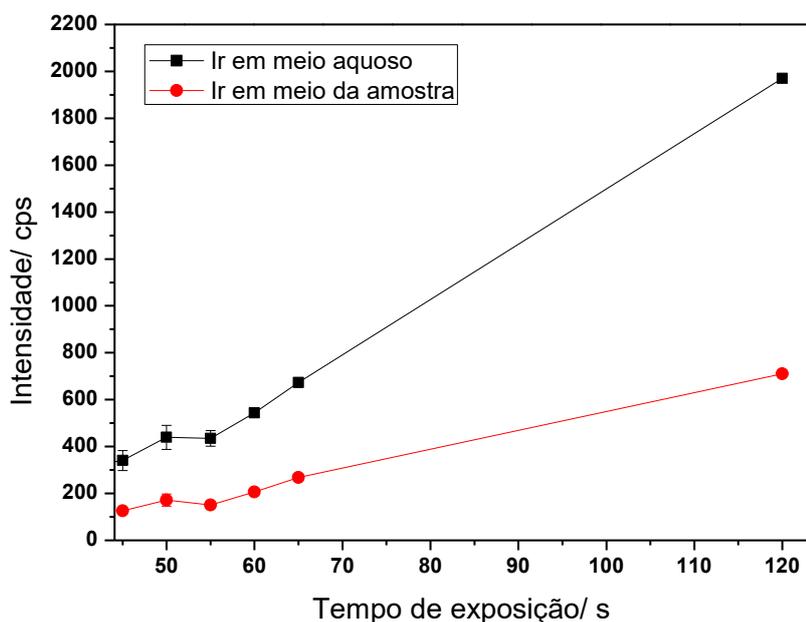
Figura 8: Estudo do tempo de exposição das espécies voláteis dos metais nobres à radiação UV (entre 45 e 120s): (A) solução aquosa; (B) solução da amostra com 0,5 mL de água do mar. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20 % (v/v). Parâmetros operacionais: $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, potência de RF em 1300 W; $n=3$.



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e Borges (2018).

Uma notória exceção neste estudo foi o fato de Ir ter requerido maior tempo (120 s) para que a sua espécie volátil fosse eficientemente gerada, tanto em solução aquosa quanto na amostra diluída de água do mar. Assim, pode-se supor que o composto de Ir apresenta maior estabilidade ou que a reação é cineticamente desfavorecida em comparação com os outros elementos. Esta exceção pode indicar que a espécie volátil contendo Ir não é análoga à dos demais metais nobres, mas esta hipótese necessita de investigações mais aprofundadas.

Figura 9: Estudo do tempo de exposição da espécie volátil de Ir à radiação UV (entre 45 e 120s): (■) solução aquosa; (●) solução da amostra com 0,5 mL de água do mar. As soluções foram enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20 % (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar; n=3.



Fonte: figura inspirada por De Oliveira e Borges (2018)

O tempo de irradiação influencia na eficiência com a qual os compostos voláteis serão formados. Para o HCOOH, o tempo de irradiação é um fator importante para determinar a quantidade de energia absorvida pelo ácido,

para formar radicais livres. Além disso, o tempo de exposição define a vazão de solução que é transferida do reator fotoquímico para o GLS e a transferência de massa das espécies voláteis do GLS para o ICP. Essa transferência é induzida pelo gás de arraste, para a separação de fases (DE JESUS; GRINBERG; STURGEON, 2016).

Um período de irradiação de 45 s foi selecionado para a geração fotoquímica de Au, Pd, Pt e Rh (vazão de amostra de $8,8 \text{ mL min}^{-1}$), ao passo que a irradiação de 120 s (vazão de amostra de $3,3 \text{ mL min}^{-1}$) foi considerada ideal para a geração fotoquímica de Ir. Como consequência, Ir foi avaliado separadamente dos demais elementos.

4.2.6. Avaliação de potenciais interferências

Diversos íons que, possivelmente, estão presentes na amostra da água do mar podem causar interferências no processo de formação de compostos voláteis dos metais de interesse, levando inclusive à supressão completa do processo. Os radicais provenientes da homólise de HCOOH podem interagir com as diversas espécies presentes na solução, formando, por exemplo, óxidos com elementos concomitantes. Se forem formados óxidos voláteis de ^{181}Ta , ^{177}Hf , ^{175}Lu , ^{89}Y , ^{90}Zr e ^{88}Sr , apresentados na **Tabela 4**, podem ser gerados interferentes poliatômicos para ^{197}Au , ^{193}Ir , ^{106}Pd , ^{195}Pt e ^{103}Rh . Assim, foram adicionados (em frascos separados) concentrações crescentes de 2,5; 5,0 e $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hf^{+4} , Lu^{+3} , Y^{+3} e 2,5; 5,0 e 10 mg L^{-1} de Zr^{+4} , Sr^{+2} , K^{+} , Na^{+} , Cl^{-} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} e SO_4^{-2} . Mesmo não estando entre os possíveis interferentes isobáricos e poliatômicos, K^{+} , Na^{+} , Cl^{-} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} e SO_4^{-2} , podem estar em elevadas concentrações na amostra de água do mar e causar competição por radicais livres com os elementos de interesse. Todos os resultados estão apresentados nas **Figuras 10- 12**.

Tabela 4: Possíveis interferentes isobáricos e poliatômicos dos metais nobres avaliados.

Isótopo	Abundância relativa	Interferentes (abundância)	Interferentes poliatômicos
^{197}Au	100	-	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}$
^{195}Pt	33,8	-	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{193}Ir	61,5	-	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{176}\text{Lu}^{17}\text{O}$
^{106}Pd	27,3	^{106}Cd (1,2)	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$
^{103}Rh	100	-	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$, $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$

De maneira geral, todos os possíveis interferentes avaliados reduziram a intensidade de sinal para os analitos em aproximadamente 1,5 vezes. No entanto, quando Cu^{+2} foi adicionado na solução da amostra, as intensidades de sinal para Ir e Rh se intensificaram de forma significativa e proporcional, ou seja, quanto maior a concentração de Cu^{+2} adicionada, maior foi a intensidade observada. Ressalta-se que a ação dos concomitantes que resultou na diminuição do sinal analítico ocorreu na fase condensada, não havendo a formação de espécies voláteis de nenhum concomitante avaliado. Para verificação do efeito de aumento da eficiência da geração fotoquímica de vapor de Rh e Ir, foi realizado um estudo com a adição de 2,5, 5,0, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1} de Cu^{2+} em soluções aquosas contendo HCOOH 20% (v/v) e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Rh e Ir. Em paralelo, o mesmo estudo foi realizado em uma solução com mesma composição, mas sem a adição de Cu^{2+} , a fim de verificar possíveis interferências poliatômicas. O estudo está apresentado na **Figura 13**. Como pode ser observado, as maiores intensidades de sinal para Ir e Rh foram encontradas, respectivamente, com a adição de 25 e 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} . A intensidade de sinal para Ir aumentou aproximadamente 67 vezes, enquanto que para Rh o aumento foi de 52 vezes. Para concentrações maiores de Cu^{2+} observou-se uma diminuição de sinal. Soluções branco, sem a presença de Ir e Rh, foram avaliadas em paralelo, para verificação da possível formação de espécies interferentes, como por exemplo $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$. No

entanto, os sinais obtidos nas soluções branco foram próximas de zero, atestando a ausência de espécie volátil de cobre no sistema fotoquímico avaliado.

Figura 10: Estudo da adição de 2,5; 5,0 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ ou mg L^{-1} de: (A) Lu^{3+} ; (B) Hf^{4+} ; (C) Y^{3+} e (D) SO_4^{2-} ao meio aquoso como possíveis interferentes na detecção das espécies voláteis dos metais nobres. As soluções foram enriquecidas com 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20 % (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min^{-1} de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; n=3.

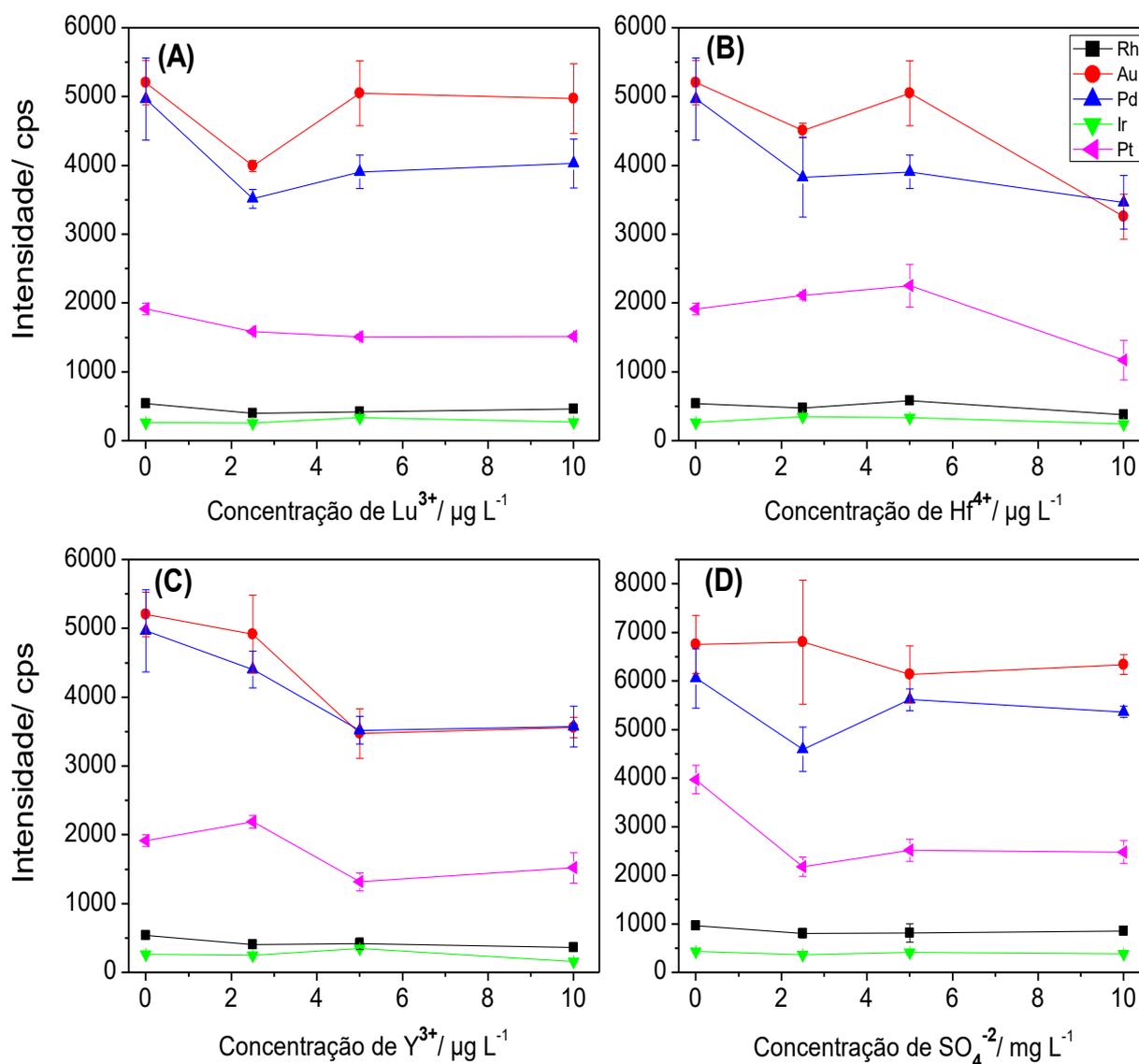


Figura 11: Estudo da adição de 2,5; 5,0 e 10 mg L⁻¹ de: (A) Cu²⁺; (B) Sr²⁺; (C) Zr⁴⁺ e (D) Ca⁴⁺ ao meio aquoso como possíveis interferentes na detecção das espécies voláteis dos metais nobres. As soluções foram enriquecidas com 20 µg L⁻¹ de Ar, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20 % (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; n=3.

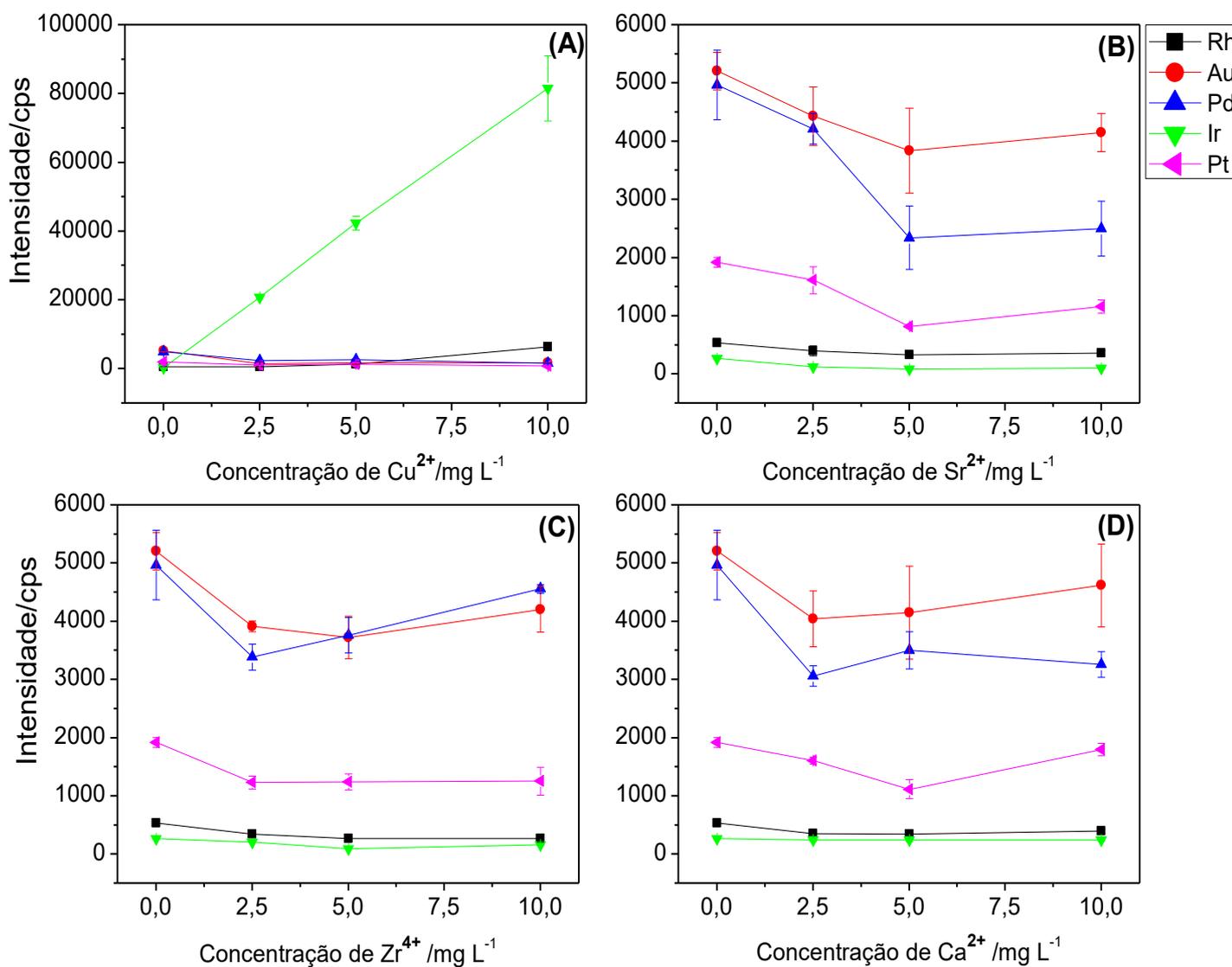


Figura 12: Estudo da adição de 2,5; 5,0 e 10 mg L⁻¹ de: (A) Cl⁻; (B) K⁺; (C) Ni²⁺ e (D) Na⁺ ao meio aquoso como possíveis interferentes na detecção das espécies voláteis dos metais nobres. As soluções foram enriquecidas com 20 µg L⁻¹ de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH 20 % (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; n=3.

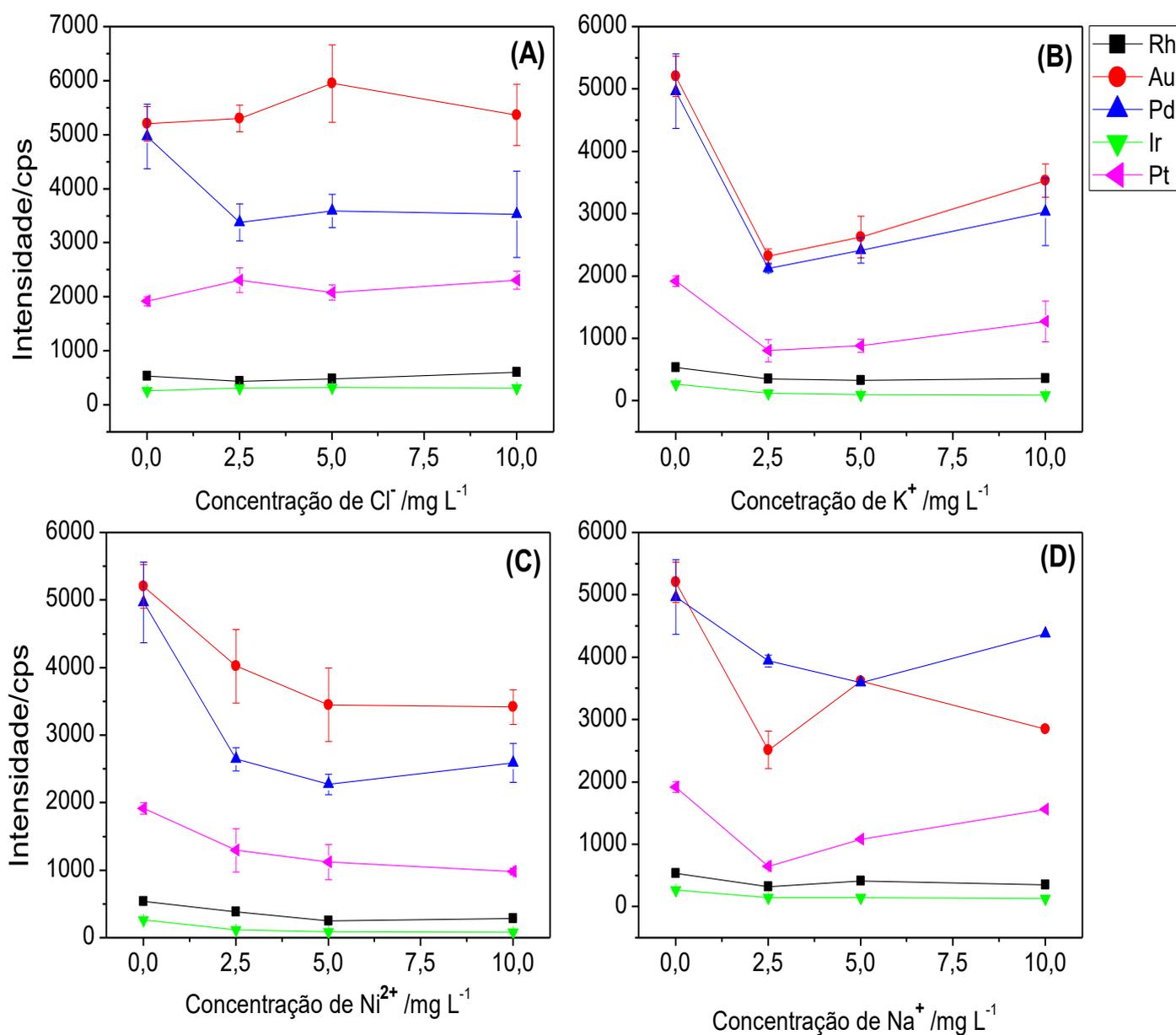
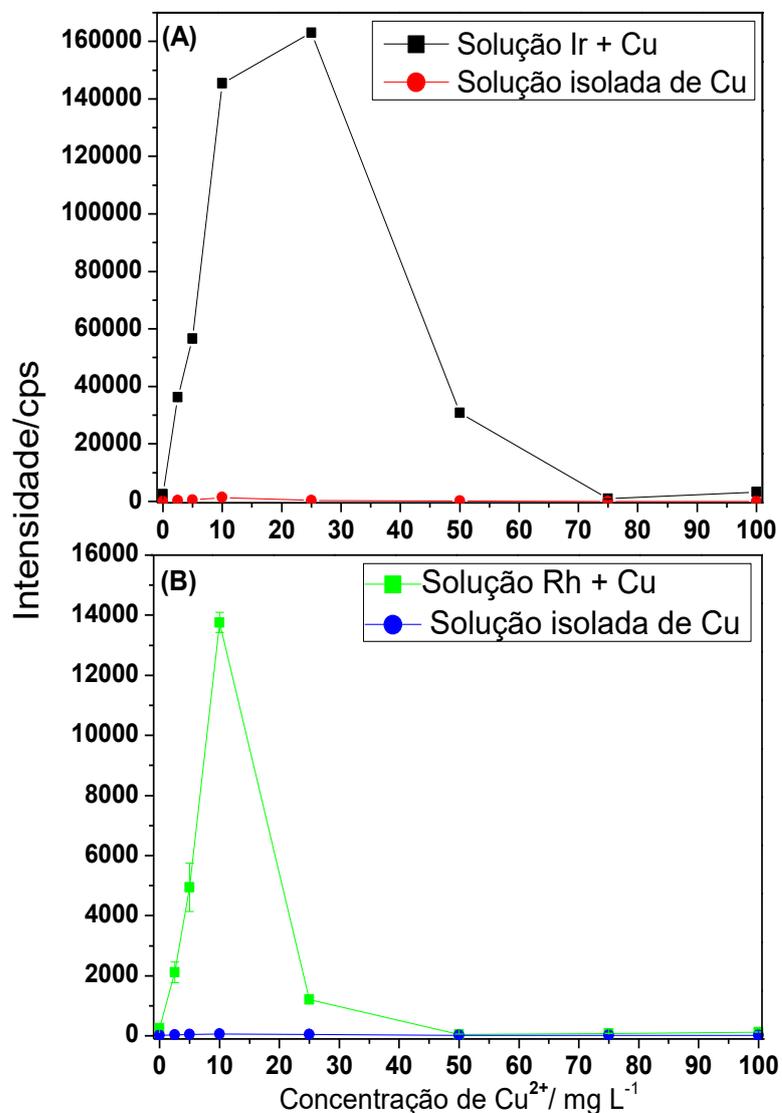


Figura 13: Efeito da adição de Cu^{2+} como potencializador do processo fotoquímico de Ir (A) e Rh (B) em meio de HCOOH 20% (v/v) e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ir e Rh. Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W , $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de Ar, tempo de exposição de 45 ou 120 s; $n=3$.



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e Borges (2018).

Como já mencionado na revisão bibliográfica (item 2.3.2.), alguns autores vêm observando um melhoramento na eficiência da geração fotoquímica de vapor para alguns elementos, com a adição de alguns metais de transição, em determinada concentração. Hu *et al.* (2018) e Sturgeon (2015), observaram um aumento de 100% na geração de Cl, pela adição de 7,5 ppm de Cu^{2+} . Gao *et al.* (2015), relataram que Ni^{2+} e Co^{2+} aumentaram a

eficiência da PVG para a determinação de Pb, denominando esses íons estrangeiros como “modificadores fotoquímicos” (GAO *et al.*, 2015b). He e colaboradores (2018), mostraram que a adição de 20 mg L⁻¹ de Fe²⁺ na solução aumentou em aproximadamente 5 vezes o sinal para a geração da espécie volátil de Te(IV) por PVG. Embora o efeito causado por esses íons não seja conhecido, acredita-se que essa maior eficiência de PVG estaria relacionada a algum processo paralelo como consequência de uma reação de transferência de carga, por exemplo, a LMCT pela formação de complexos Cu-ácido acético ou transferência de radicais entre os radicais formados na fotólise dos ácidos carboxílicos com possíveis complexos analito-cobre. Assim, acredita-se que o Cu²⁺ potencializa a foto-oxidação de ácidos carboxílicos (ex. HCOOH), aumentando a produção de radicais livres em menor tempo (STURGEON, 2017). Embora os analitos avaliados nesse estudo pertençam ao mesmo grupo na tabela periódica, o efeito positivo de Cu²⁺ só foi observado para Rh e Ir. Infelizmente, não há nenhuma explicação, na literatura corrente, sobre a diferença de comportamento para esses dois analitos em particular em relação aos demais metais nobres.

Para a calibração e quantificação de Ir e Rh foram adicionadas, respectivamente, 25 e 10 mg L⁻¹ de Cu²⁺. Devido à necessidade de adição de cobre na solução, as determinações de Rh e Ir foram feitas separadamente dos demais elementos (Au, Pd e Pt). Assim, três grupos foram estabelecidos: 1) determinação simultânea Au, Pd, Pt; 2) determinação de Rh e 3) determinação de Ir.

4.2.7. Estratégia de calibração para a quantificação dos analitos

Após a realização de todas as otimizações para alcançar as melhores condições de PVG e determinação de Au, Ir, Pd, Pt e Rh, foi realizado um estudo com curva de calibração externa e com adição de analito. O estudo de estratégia de calibração se faz necessário pelo fato de que na PVG a presença da amostra reduz a sensibilidade do processo, com claro impacto sobre a eficácia da quantificação.

Todas as curvas de calibração foram construídas pela de quantidades crescentes de solução padrão de Au, Ir, Pd, Pt e Rh. Assim, duas faixas de

trabalho foram estabelecidas para todo o estudo: de 4-20 ou 2,5-40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Au, Pd, Pt e Rh; 1-5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ir.

A primeira estratégia foi a calibração externa, ou seja, as soluções continham apenas os elementos e HCOOH 20% (v/v). A segunda estratégia consistiu na adição das mesmas concentrações citadas anteriormente a soluções contendo HCOOH 20% (v/v) e 0,5 mL de cada amostra de água do mar. Cada ponto da curva de calibração foi analisado, em pelo menos, três vezes.

As curvas de calibração para todos os elementos estão apresentadas nas **Figuras 14-16**. Quando se compara as duas estratégias de calibração estudadas, pode-se observar uma diferença maior que 5% no coeficiente angular da curva (sensibilidade) da curva por calibração externa e com adição de padrão, para todos os analitos. Em relação às três amostras de água do mar, os valores de sensibilidade das curvas obtidas por adição de padrão foram 34, 16, 17 e 71 % maiores do que os obtidos para curvas de calibração externa para Pt, Au, Pd e Rh, respectivamente. Diferentemente dos demais elementos, a curva de calibração externa para Ir resultou em sensibilidade maior em comparação com a calibração em meio das amostras. A diferença de sensibilidade foi de aproximadamente 78%. Desta forma, verifica-se que há efeito de matriz sobre a PVG dos elementos na construção das curvas de calibração e para todos os elementos, foi adotada a calibração por adição de padrão para a quantificação nas amostras de água do mar.

Figura 14: estratégia de calibração para Pt em meio aquoso e das amostras na presença de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, 45 s para exposição das espécies no ambiente UV; n=3.

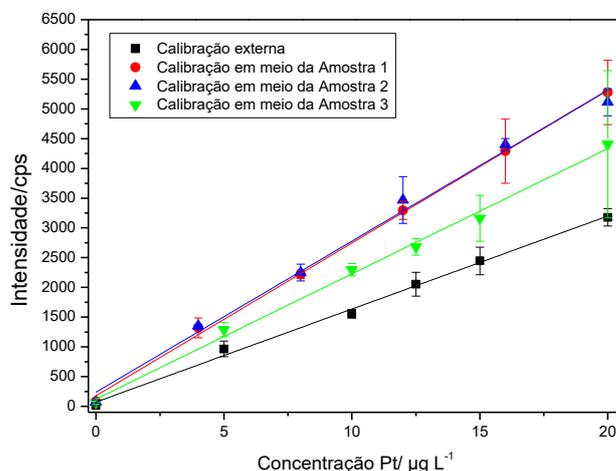
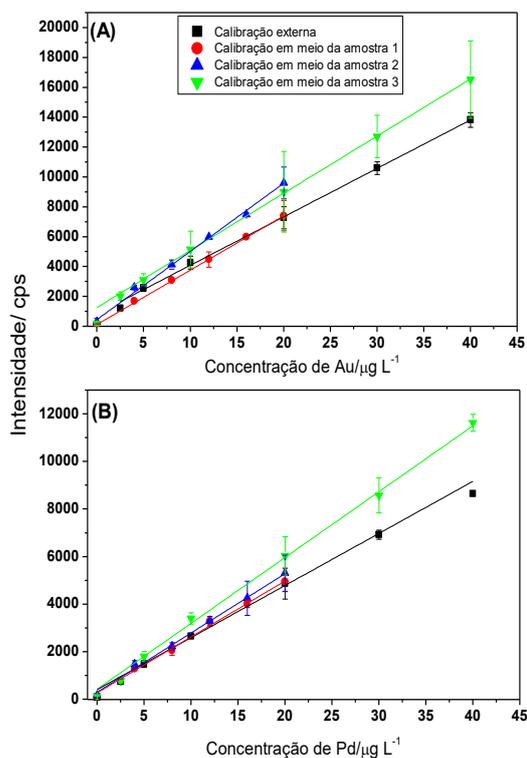
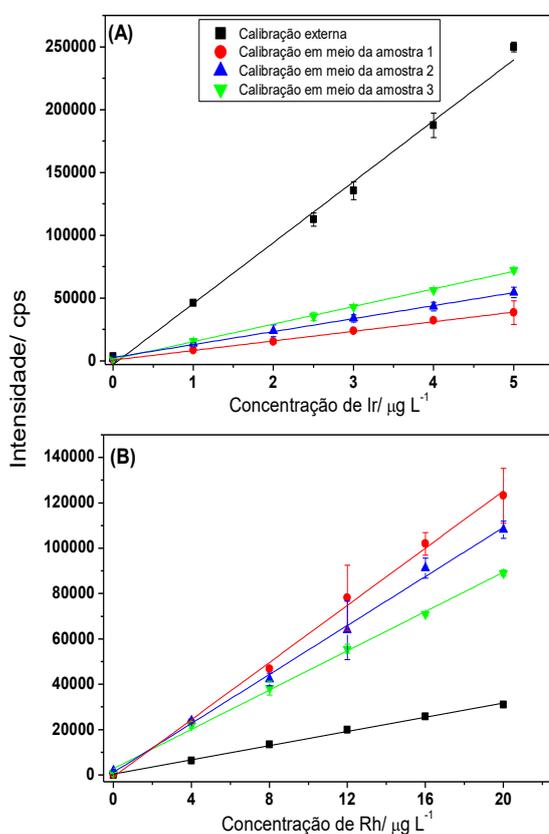


Figura 15: Estratégia de calibração para Au (A) e Pd (B) em meio aquoso e das amostras na presença de HCOOH 20% (v/v). Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, 45 s para exposição das espécies no ambiente UV; n=3.



Nas curvas de calibração para Rh e Ir (**Figura 16**), foram adicionados, respectivamente, 10 e 25 mg L⁻¹ de Cu²⁺ em todas as soluções. Para esses dois analitos fez-se a comparação das curvas de calibração sem a presença de Cu²⁺. Percebe-se que a presença de cobre aumenta a sensibilidade da curva em meio das amostras em até 105 e 67 vezes para Rh e Ir, respectivamente.

Figura 16: Estratégia de calibração para Ir (A) e Rh (B) em meio aquoso e das amostras na presença de HCOOH 20% (v/v) e 10 ou 25 µg L⁻¹ de Cu²⁺. Parâmetros operacionais: potência de RF em 1300 W, 1,0 L min⁻¹ de Ar, 120 ou 45 s para exposição das espécies no ambiente UV; n=3.



4.2.8. Parâmetros de mérito e aplicação do método

Os parâmetros de mérito estão apresentados na **Tabela 5**. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados a partir da multiplicação de 3 e 10 vezes, respectivamente, do desvio padrão de 10 medições consecutivas do branco das amostras, dividido pela sensibilidade.

Os valores obtidos para o LOD encontram-se entre 0,02 e 0,07 ng mL⁻¹, e 0,07 e 0,5 ng mL⁻¹ para o LOQ.

Tabela 5: Parâmetros de mérito para a determinação de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em amostras de água do mar por PVG-ICP-MS.

Elemento	R	a/L µg ⁻¹	LOD /µg L ⁻¹	LOQ /µg L ⁻¹	RSD/%
¹⁹⁷ Au	0,9982	450	0,07	0,2	0,5-1,8
¹⁹³ Ir	0,9995	14002	0,02	0,07	1,0-12,5
¹⁰⁶ Pd	0,9993	257	0,1	0,5	0,7-1,4
¹⁹⁵ Pt	0,9979	210	0,08	0,3	1,8-5,1
¹⁰³ Rh	0,9987	6304	0,02	0,1	0,5-4,8

a: sensibilidade.

Pode-se perceber baixas sensibilidades para Au, Pd e Pt, o que pode estar relacionado com baixa eficiência de geração fotoquímica para esses elementos. Paralelamente, a presença de Cu²⁺ proporcionou um aumento significativo na inclinação da curva para Ir e Rh, o que pode representar elevadas eficiências de geração fotoquímica. Os RSDs, representam a precisão do método e os cálculos foram relacionados com as replicatas obtidas na aplicação do método, utilizando água do mar como amostra teste. Os valores foram menores que 13%.

Três amostras de água do mar foram utilizadas como teste para uma possível aplicação do método. Como já esperado, a concentração dos elementos estava abaixo do LOQ, indicando que esses elementos se encontram em concentrações muito baixas e não detectáveis pelo equipamento. Os resultados da análise quantitativa estão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6: Concentração dos elementos, em $\mu\text{g L}^{-1}$, nas amostras de água do mar por PVG-ICP-MS (n=3).

Analito	CA*	Concentração / média \pm SD			Recuperações /%		
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	AM1	AM2	AM3
Au	0	< 0,2	< 0,2	< 0,2	101	89	89
	10	10,1 \pm 0,4	8,9 \pm 0,6	8,9 \pm 1,7			
Ir	0	< 0,07	< 0,07	< 0,07	110	113	87
	3	3,3 \pm 0,3	3,4 \pm 0,3	2,6 \pm 0,1			
Pd	0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	91	81	91
	10	9,1 \pm 0,8	8,1 \pm 1,3	9,1 \pm 0,5			
Pt	0	< 0,3	< 0,3	< 0,3	106	90	97
	10	10,6 \pm 0,4	9,0 \pm 0,4	9,7 \pm 0,9			
Rh	0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	88	82	103
	10	8,8 \pm 0,6	8,2 \pm 0,2	10,3 \pm 0,2			

*CA = Concentração adicionada em $\mu\text{g L}^{-1}$.

AM = amostra.

A verificação da exatidão do método e a avaliação da capacidade de contornar o efeito de supressão de sinal pela matriz foram avaliados por testes de adição e recuperação, que incluíram a adição de Au, Pd, Pt e Rh a 3,0 ou 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas três amostras de água do mar (**Tabela 6**).

As recuperações para todos os elementos variaram de 81 a 113%, atestando que os efeitos de matriz puderam ser satisfatoriamente contornados com o emprego de calibração por adição de padrão. Devido à ausência de amostras certificadas de água do mar com valores certificados para metais nobres, os testes de recuperação foram considerados a única opção viável para verificar a exatidão. É importante, todavia, enfatizar que o propósito principal deste estudo em particular consistiu em avaliar a viabilidade de aplicação da PVG aos metais nobres, de modo que o desenvolvimento de um método analítico quantitativo não se enquadra nas metas relevantes desta investigação.

4.3. Conclusões parciais

As investigações permitiram atestar a viabilidade da geração fotoquímica de espécies voláteis de Au, Ir, Pd, Pt e Rh em meio de HCOOH. A presença de Cu^{2+} potencializou a geração fotoquímica de Rh e Ir, minimizando os efeitos de interferentes presentes em solução. Os parâmetros de mérito mostraram-se satisfatórios, com baixos níveis de LOD e LOQ, além de ótimas precisões nas determinações. O presente método apresenta-se como uma excelente alternativa para a introdução de amostras com elevado teor salino ao ICP-MS e possível precursor de outras investigações que visem, por exemplo, elucidar os mecanismos envolvidos no processo fotoquímico.

**Parte 2 - Aplicação de um método “dilute-and-shoot” para a
geração fotoquímica de vapor de iodo em bebidas alcoólicas
com subsequente determinação por ICP-MS**

5. Objetivos específicos

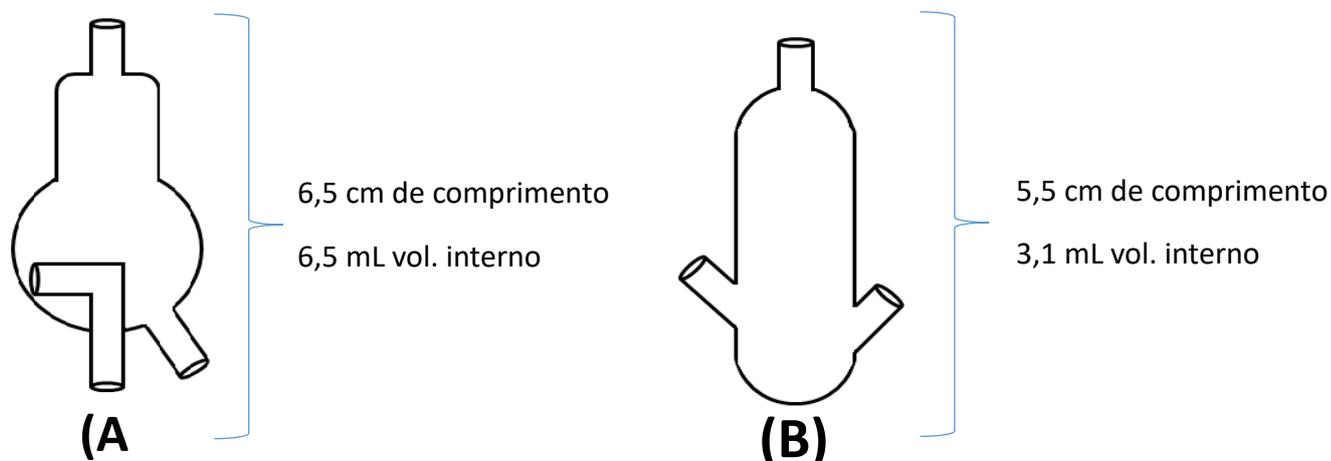
- Verificar a viabilidade da geração de espécie volátil de iodo, utilizando a própria amostra como fonte de radicais;
- avaliar os parâmetros relacionados com a PVG;
- avaliar os efeitos de separação da espécie volátil de iodo, a partir do uso de separadores gás-líquido, com dimensões diferentes;
- verificar os parâmetros de mérito para a determinação de iodo por PVG-ICP-MS;
- aplicar o método para a determinação de iodo em amostras de bebidas alcoólicas distintas, tais como, cachaça, whisky, vodca, conhaque e gin.

5.1. Procedimento experimental

5.1.1. Instrumentação

As medições foram realizadas em um equipamento de ICP-MS Perkin Elmer – SCIEX ELAN 6000 (Thornhill, Canada). A geração fotoquímica de vapor do analito foi realizada em reator, apresentado na **Figura 2** (seção 4.1.1.) e descrito na seção correspondente. Todas as soluções foram introduzidas no reator através de um capilar de quartzo (6,6 mL de volume interno) com o auxílio de uma bomba peristáltica. A fim de obter melhor separação entre espécies voláteis e fase condensada, dois GLSs foram avaliados: (A) com volume interno de 6,5 mL e 6,5 cm de comprimento (Analytik Jena) e (B) com volume interno de 3,1 mL e 5,5 cm de comprimento (Perkin Elmer). Ambos GLSs estão representados na **Figura 17**.

Figura 17: Representação dos dois separadores gás-líquido utilizados na determinação de iodo por PVG-ICP-MS.



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

Para auxiliar no carregamento das espécies voláteis ao ICP-MS foi utilizado argônio com 99,996% de pureza (White Martins, Brazil). Paralelamente, o Ar foi utilizado como gás principal e auxiliar. As condições operacionais do ICP-MS utilizadas para presente método estão apresentadas na **Tabela 7**.

Tabela 7: Parâmetros operacionais do ICP-MS para a determinação de I em bebidas alcoólicas após PVG.

Potência RF / W		1400
Vazão de gás / L min ⁻¹	Principal	15,0
	Secundário	1,0
	Nebulizador	1,0
Cones	Amostrador/ <i>skimmer</i>	Ni
Medida do sinal		Peak Hopping
Varreduras/leitura		30
Leitura/replicata		1
Replicatas		3
<i>Dwell Time</i>		50 ms
Modo <i>Auto lens</i>		On
Voltagem do detector / V	Pulso	1200
	Analógico	-1800
Modo de operação do detector		Dual

5.1.2. Reagentes e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada com resistividade de 18,2 M Ω cm, produzida pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA). Para o preparo das soluções e curvas de calibração foi utilizada uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de iodo (Quimlab, São Paulo, Brasil). O método foi aplicado para a quantificação de iodo em nove amostras de bebidas alcoólicas (cachaça, whisky, vodca e conhaque; contendo aproximadamente 40% (v/v) de etanol), adquiridas em comércio local. As amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno a 4°C antes de serem analisadas. Todas as vidrarias e frascos utilizados foram previamente descontaminados por imersão em HNO₃ 20% (v/v) por 48 h e posterior enxague com água deionizada.

5.1.3. Procedimento analítico

O procedimento de tratamento das amostras constituiu na simples diluição de 1,0 mL de cada amostra com 14 mL de água deionizada para o volume final de 15 mL. Com o auxílio de uma bomba peristáltica, cada solução de amostra foi introduzida no reator fotoquímico com vazão controlada de 8,08 mL min⁻¹, equivalente a 49 s de exposição à radiação UV. Posteriormente, cada solução irradiada foi conduzida para o GLS onde, com o auxílio da vazão controlada 1,0 L min⁻¹ de Ar, as espécies voláteis de iodo foram carregadas ao instrumento de ICP-MS para o monitoramento de ¹²⁷I. Todas as medições foram realizadas, no mínimo, em triplicata e, em paralelo, soluções sem a presença do analito (branco) foram analisadas, a fim de verificar possíveis efeitos de memória. A amostra cachaça 1 foi escolhida para as otimizações de parâmetros da PVG.

Para fins de comparação, um método alternativo, proposto e adaptado por Frankowisky *et al.* (2017), foi realizado. O método consistiu, primeiramente, na pré-digestão de 2 mL de cada amostra de bebida alcoólica na presença de 5,0 mL de HNO₃ 65% (m/m) em frascos fechados de PTFE, por um período “overnight” em temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram digeridas com utilização de um bloco digestor por 2 horas em temperatura de 60°C e a solução resultante foi diluída com 50 mL de água deionizada em frascos de polipropileno.

5.2. Resultados e Discussões

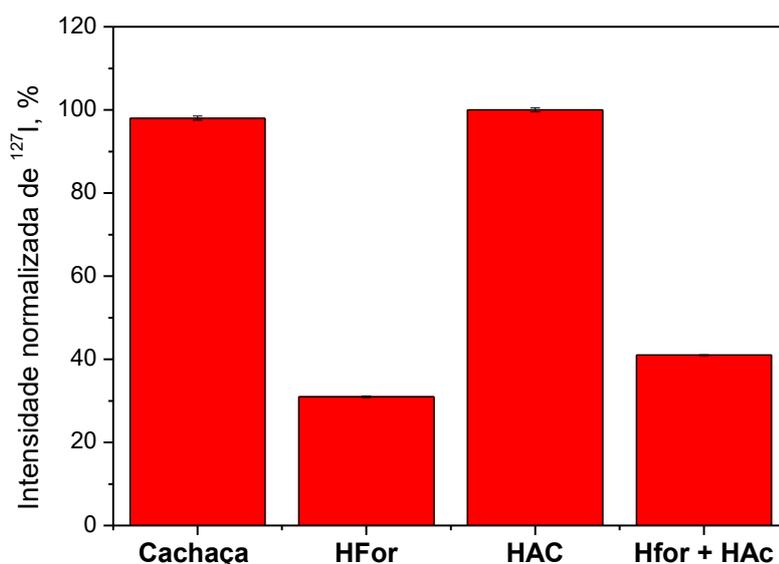
5.2.1. Avaliação do precursor orgânico

Assim como apresentado na literatura, espécies voláteis de iodo são facilmente geradas fotoquimicamente na presença de CH_3COOH , pela abundante presença de radicais $\text{H}_3\text{C}\cdot$ (produto da fotólise do CH_3COOH) (GRINBERG; STURGEON, 2009). A potencial interação entre álcoois de cadeia curta, especificamente $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, com os fótons na região UV, pode gerar, através de reações intermediárias, radicais alquilados (ex. $\text{H}_3\text{C}\cdot$ e $\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2$) a partir da cisão de ligações C-C. Assim, espécies voláteis de iodo podem, possivelmente, ser diretamente geradas através da irradiação UV na presença de amostras contendo etanol. A tentativa da geração fotoquímica de iodo, de maneira direta, foi avaliada em quatro soluções distintas: a) 4,0 mL da amostra de cachaça (~2,7% (v/v) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); b) 4,0 mL de cachaça + HCOOH 15% (v/v); c) 4,0 mL de cachaça + CH_3COOH 15% (v/v) e d) 4,0 mL de cachaça + solução contendo a mistura de 7,5% (v/v) de HCOOH e CH_3COOH . Todas as soluções foram diluídas até 15 mL com água deionizada para posterior introdução ao reator fotoquímico e detecção de ^{127}I por ICP-MS.

Conforme é apresentado na **Figura 18**, espécies voláteis de iodo podem ser geradas diretamente a partir da amostra de cachaça diluída com água, possibilitando a determinação de iodo a partir do procedimento “dilute-and-shoot”. A solução contendo ácido fórmico apresentou eficiência de geração 68% menor quando comparado com a solução contendo apenas cachaça e água. Da mesma maneira, a mistura de 7,5% (v/v) de HCOOH e CH_3COOH apresentou baixa eficiência de geração do analito em relação à solução de cachaça e água, calculada em 58%. Como já esperado, a solução contendo CH_3COOH 15% (v/v) resultou em elevada eficácia na reação fotoquímica com iodo; no entanto, forneceu intensidade de sinal apenas 2% maior do que para a solução (a). Esses resultados iniciais revelam um procedimento de fácil execução com a direta geração fotoquímica de iodo em soluções diluídas de bebidas alcoólicas, reduzindo de forma drástica os procedimentos de manuseio e tratamento da amostra, que na maioria dos casos, são dispendiosos e trazem risco de contaminação,

além da possível perda de iodo por volatilização. Evidenciou-se, portanto, que a produção de radicais a partir da cisão de ligações no etanol seria suficiente para garantir a eficácia do processo de PVG envolvendo iodo, sem a necessidade de adicionar ácidos carboxílicos ao meio.

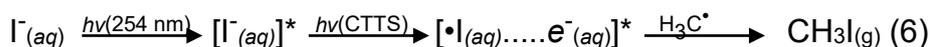
Figura 18: Intensidade normalizada para ^{127}I produzida por PVG-ICP-MS em quatro diferentes meios de geração fotoquímica de vapor: 4 mL de cachaça ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 2,7% (v/v)); HCOOH 7,5% (v/v); CH_3COOH 7,5% (v/v) e 7,5% (v/v) de HCOOH + 7,5% (v/v) CH_3COOH . As intensidades foram normalizadas a partir da intensidade máxima obtida para solução contendo CH_3COOH 7,5% (v/v). Condições experimentais: Vazão de amostra de 6,8 mL min^{-1} vazão de Ar de 1 L min^{-1} .



Grinberg e colaboradores (2009), verificaram através da cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) que a espécie volátil de iodo predominante proveniente do processo da PVG em meio de ácido acético é CH_3I , ou seja, acredita-se que o produto volátil seja formado pela combinação entre os radicais I^\bullet e CH_3^\bullet (GRINBERG *et al.*, 2009). Os dois radicais são formados através de reações intermediárias no ambiente contendo fótons na região de 254 nm. Assim como o ácido acético, radicais metila também podem ser gerados em soluções diluídas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, em

menor proporção em relação ao CH₃COOH, através da quebra das ligações C-C após a absorção da radiação UV em 254 nm, gerando CH₃I (STURGEON, 2017).

A geração de iodo radicalar pode ser formado através de processos envolvendo transferência de elétrons para o solvente (CTTS) (solvente: ácido acético ou etanol) em 254 nm, conforme relatado por Jortner *et al.* (1964). Nesse processo, I_(aq) absorveria fótons UV na região de 254 nm, originando a separação entre iodo radicalar e elétrons solvatados em um complexo (I[•]_(aq) + e⁻_(aq)), denominado como “complexo gaiola”, conforme está sendo apresentado na Reação 6. Os elétrons solvatados podem ser capturados por espécies presentes no meio (ex. H⁺), prevenindo a recombinação (I[•]_(aq) + e⁻_(aq)), e disponibilizando o radical I[•] para reagir com os demais radicais presentes no meio aquoso, como o H₃C[•].



A reação 6 sugere que a espécie volátil seja gerada por meio da ligação de iodo radicalar com o radical metil; no entanto, nenhuma avaliação utilizando o GC-MS foi realizada a fim de verificar a identidade do composto volátil de iodo em meio de CH₃CH₂OH, podendo ser CH₃I ou CH₃CH₂I. Outras espécies voláteis de iodo, tais como I₂ e HI, podem também ser formadas como resultado de processos fotoquímicos. No entanto, o presente trabalho está baseado em estudos anteriores da geração de I utilizando a PVG, os quais sugerem que CH₃I seria a forma volátil mais provável de ser gerada.

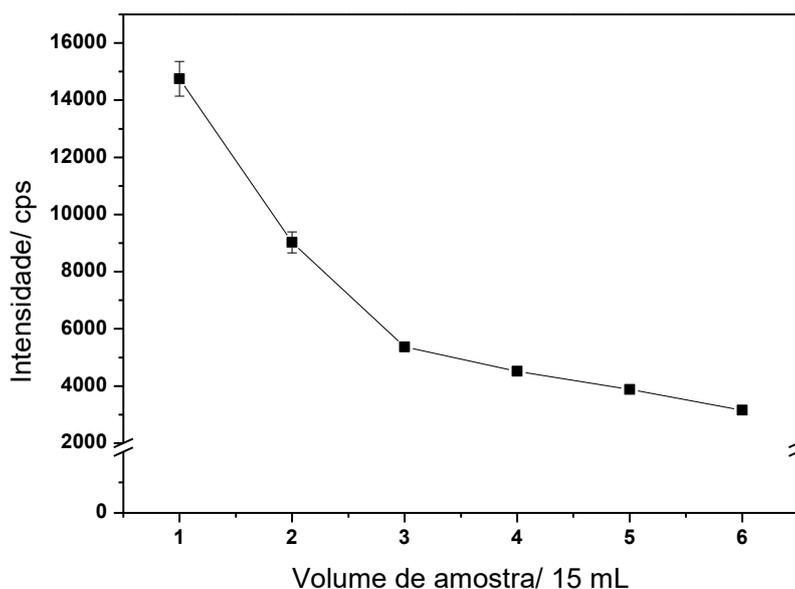
5.2.2. Avaliação do fator de diluição

A quantidade de amostra utilizada para a geração de iodo pela PVG foi otimizada, utilizando volumes entre 1,0 e 6,0 mL de cachaça diluídos para um volume final de 15 mL, utilizando água deionizada. A avaliação do volume da amostra tem como objetivo verificar possíveis competições por fótons entre o iodo, CH₃CH₂OH e outros compostos presentes na amostra de

cachaça (ex. ácidos orgânicos, aldeídos e metais). O aumento da quantidade de amostra também pode alterar a viscosidade da solução, dificultando a difusão dos produtos voláteis e a posterior separação dos mesmos no GLS.

Conforme apresentado na **Figura 19**, o fator de diluição mostrou-se um fator importante para a eficiência geral do processo PVG. Na solução contendo a maior diluição da amostra, ou seja, 1,0 mL de amostra para 14,0 mL de água, a sensibilidade foi de 39 até 78% maior quando comparado com as soluções contendo 2 até 6 mL de amostra, respectivamente, para 14 mL de água.

Figura 19: Efeito do fator de diluição na intensidade de sinal obtida para ^{127}I por PVG-ICP-MS em amostra de cachaça. Condições experimentais: vazão de amostra - $6,8 \text{ mL min}^{-1}$ e vazão de Ar - $1,0 \text{ L min}^{-1}$.



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

Assim como anteriormente mencionado, a cachaça é uma bebida com composição diversificada de álcoois (etanol, metanol, isobutanol, propanol, etc.), aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos orgânicos (acético, láctico, glicólico, pirúvico, etc.), metais (Cu, Fe, etc.) e açúcares (ALCARDE; MONTEIRO; BELLUCO, 2012). Todos esses compostos e metais são potenciais interferentes no processo fotoquímico, seja por competição por fótons,

combinação e recombinações de radicais, além de alteração na viscosidade da solução. A presença de metais, como Fe(III) e Cu(II), pode originar competição por radicais em reações paralelas, extensivamente relatadas em estudos envolvendo a PVG (HE *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2018; STURGEON, 2017).

Como condição ótima, um fator de diluição de 1:14 (1 mL de amostra para o volume final de solução de 15 mL) foi selecionado para ser aplicado na geração fotoquímica de vapor de iodo no presente estudo.

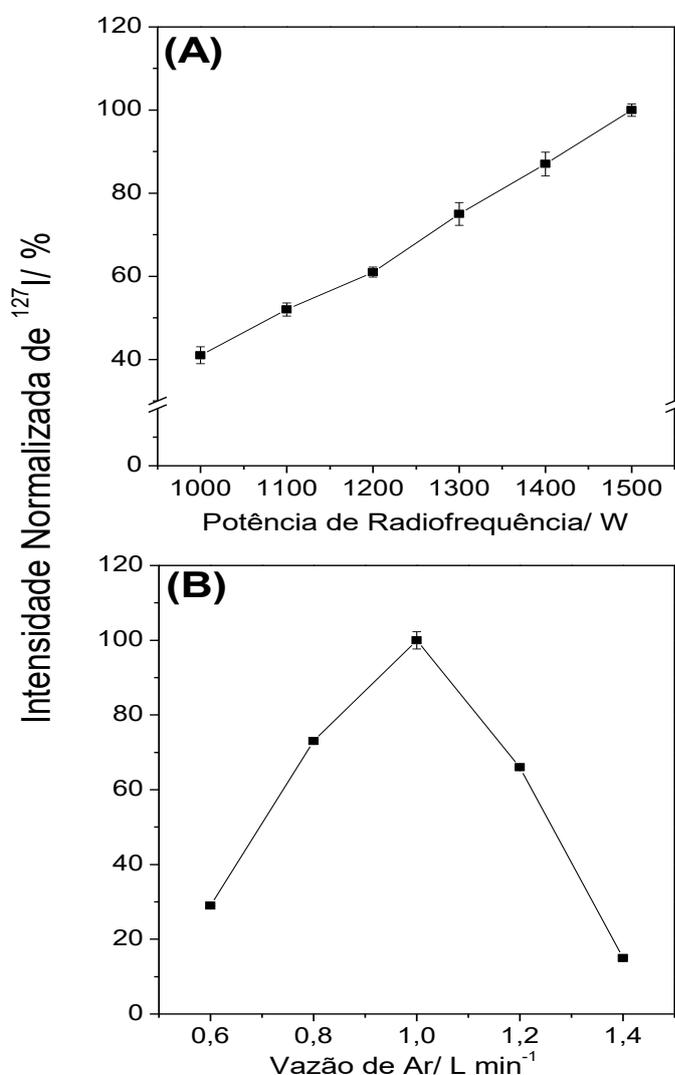
5.2.3. Avaliação da vazão de Ar e potência de RF

A avaliação da potência de radiofrequência (RF) foi conduzida na faixa 1000-1500 W. Os resultados estão apresentados na **Figura 20(A)**. A elevada energia de ionização do iodo (aproximadamente 10,4 eV) (NELMS, 2005), impossibilita reduzir a eficácia de ionização de iodo no plasma em RF de 1000 W, o que resultou em sensibilidade 2,4 vezes menor se comparada à obtida em 1500 W. O aumento da energia do plasma entre 1200-1500 W, proporcionou maior sensibilidade para iodo pela maior eficácia de formação de iodo positivamente ionizado em fase gasosa. Embora a potência de 1500 W tenha resultado em maior sinal para iodo, 1400 W foi selecionado para as medições subsequentes, para evitar um superaquecimento na parte externa do equipamento.

A vazão de argônio, utilizada com a finalidade de a separação e carreamento do produto volátil, além de influenciar o tempo de residência dos íons no plasma, foi avaliada em uma faixa de 0,6 até 1,4 L min⁻¹. Conforme apresentado na **Figura 20(B)**, em vazões baixas de Ar (0,6-0,8 L min⁻¹), a ineficiente separação entre as fases condensada e de vapor no GLS foi o principal fator para baixa sensibilidade para o halogênio no ICP-MS. Esse fato contribuiu para que uma significativa fração do produto formado no reator fotoquímico tenha permanecido na fase condensada, sendo carregado para descarte. Em 1,0 L min⁻¹, condições ótimas de separação do composto volátil, carreamento e tempo de residência no plasma foram encontradas, e nessa vazão específica a sensibilidade mostrou-se 70% superior ao sinal adquirido em 0,6 L min⁻¹ de Ar. Vazões superiores a 1,0 L min⁻¹ resultaram em supressão do sinal de ¹²⁷I, provavelmente pela diminuição do tempo de

residência do analito no plasma e diluição das espécies no GLS. Em $1,4 \text{ L min}^{-1}$ o sinal de iodo teve diminuição de 84% em relação ao ponto ótimo ($1,0 \text{ L min}^{-1}$). Assim, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ foi selecionado para ser aplicado no presente estudo.

Figura 20: Avaliação de parâmetros experimentais associados com a detecção de ^{127}I por PVG-ICP-MS em bebidas alcoólicas: (A) efeito da potência de radiofrequência; (B) efeito da vazão de Ar usado como gás carreador no GLS. Condições experimentais: 1,0 mL da amostra de cachaça diluída e volume final de 15 mL com água deionizada; vazão da amostra fixada em $6,8 \text{ mL min}^{-1}$.



Fonte: figura adaptada por De Oliveira *et al.* (2021).

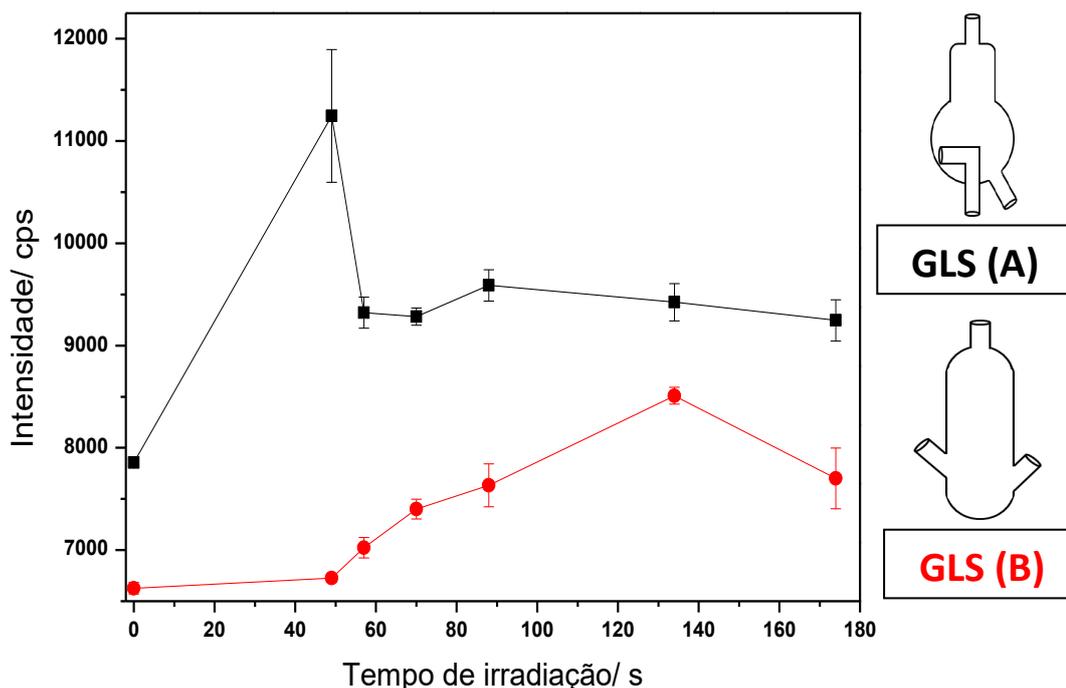
5.2.4. Avaliação do tempo de irradiação

A solução diluída de cachaça foi submetida à avaliação do tempo de exposição à radiação UV, ou seja, o tempo em que a solução percorre o capilar de quartzo posicionado na parte superior da lâmpada UV (254 nm). Diferentes soluções foram irradiadas em tempos de 49 até 174 s, ajustados através da rotação da bomba peristáltica. O tempo mínimo avaliado (49 s) é limitado pela máxima velocidade de rotação alcançada pela bomba peristáltica utilizada nos experimentos. Além disso, dois diferentes GLS foram avaliadas, o GLS (A) com volume interno de 6,5 mL; e o GLS (B) com volume interno de 3,1 mL (ambos estão apresentados na **Figura 17**).

Conforme os resultados apresentados na **Figura 21**, pode-se perceber que a reação para a geração fotoquímica de iodo utilizando o GLS (A) ocorreu de rapidamente, em 49 s, condição na qual o sinal obtido foi aproximadamente 30% maior que para a solução não irradiada (lâmpada desligada). Em tempos maiores de exposição (57 até 174 s), a intensidade de sinal diminuiu em 18%, sendo resultado, principalmente, de decomposição do produto gerado, possíveis recombinações entre radicais, além das diversas reações paralelas que podem ocorrer com os diferentes compostos orgânicos e inorgânicos presentes na amostra (GRINBERG; STURGEON, 2009). Sturgeon e Grinberg (2008), verificaram que a geração da espécie volátil de iodo por PVG era detectada com apenas 3 s de irradiação em um sistema composto por lâmpada com 50 mm (*“pen lamp”*) inserida na câmara de nebulização ciclônica.

A avaliação do GLS (B) não interfere no tempo de exposição da solução contendo iodo aos fótons UV, mas sim na eficiência de separação entre as fases condensada e vapor. A separação da espécie volátil de iodo ocorreu de forma lenta, quando comparado com o GLS (A), com volume interno maior. A maior intensidade de sinal detectada com o GLS (B), em 134 s de irradiação, foi 22% inferior ao valor obtido após 49 s de irradiação utilizando o GLS (A).

Figura 21: Efeito do tempo de irradiação e desempenho dos GLS sobre o sinal obtido para ^{127}I por PVG-ICP-MS a partir de amostra diluída de cachaça. As soluções foram continuamente introduzidas no reator fotoquímico com auxílio da bomba peristáltica. Condições experimentais: vazão de Ar em $1,0 \text{ L min}^{-1}$; potência RF 1400 W ; volume interno GLS (A) – $6,5 \text{ mL}$ e GLS (B) – $3,1 \text{ mL}$.



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

Além da diferença da dimensão interna, o GLS (A) possui um pequeno capilar interno o que possibilita que a solução, purgada por Ar, entre em contato com as paredes do GLS ao sair do capilar. Esse contato entre a solução e a parede interna do GLS forma pequenas bolhas, o que resulta em um gás/liquido mais “ativo”, ou seja, o GLS + Ar atuam de forma mais eficiente na separação dos produtos voláteis formados no reator fotoquímico que entraram em contato com o plasma posteriormente. Em contrapartida, ao entrar em contato com o GLS (B), nenhum efeito físico que possa auxiliar a separação das fases é observado além da purga convencional, e a solução da amostra é rapidamente descartada. A menor “atividade” do GLS (B), resultou em separações mais lentas, conforme observado na **Figura 21**. De

Jesus e colaboradores (2016), verificaram o mesmo comportamento em termos de eficiência de separação da espécie volátil de Co, em GLS com volumes internos e “atividades” distintos. No estudo referenciado, o GLS com maior volume interno (30 mL) possibilitava um contato entre a solução e a parede interna, melhorando a estabilidade do sinal da espécie volátil de Co em relação aos GLS com menores volumes internos (4 e 10 mL).

Dessa forma, a condição ótima para geração fotoquímica de iodo e eficiência de separação na amostra diluída de cachaça foi estabelecida em 49 s para irradiação da solução da amostra, utilizando o GLS (A), com volume interno de 6,5 mL. Em 49 s a vazão da solução da amostra era de 8,08 mL min⁻¹.

5.2.5. Avaliação de interferentes

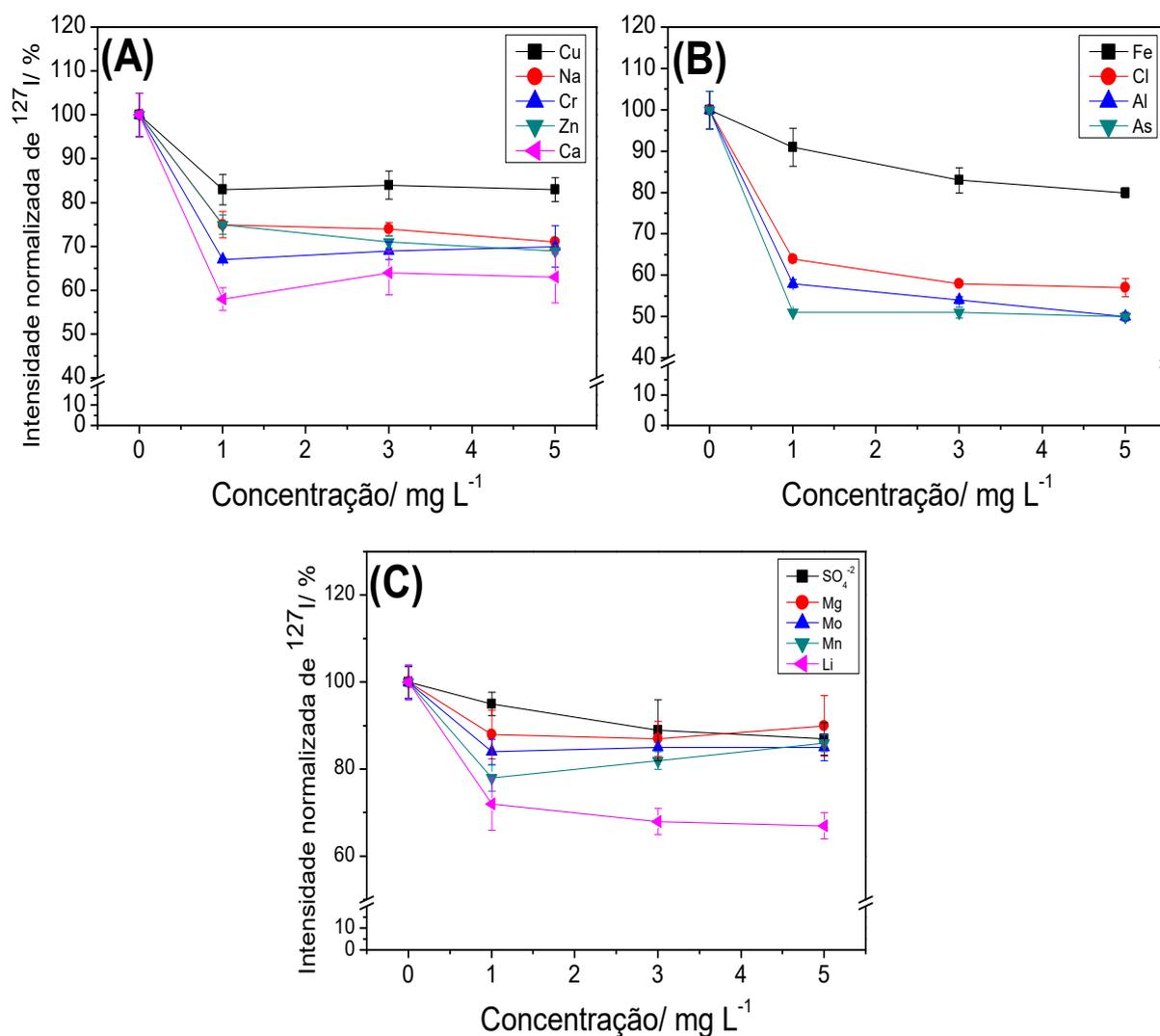
A complexidade das bebidas alcoólicas, apresentando em sua composição compostos orgânicos e inorgânicos (IBANEZ; BARCENA-SOTO; CASILLAS, 2008; SAVCHUK; KOLESOV; NUZHNYI, 2007), potencializa a ocorrência de reações paralelas entre as espécies concomitantes no ambiente UV. Essas reações paralelas envolvendo concomitantes da matriz podem contribuir para a menor disponibilidade de fótons para interação com etanol, bem como o sequestro de radicais essenciais para a formação da espécie volátil de iodo pela PVG.

A redução da eficiência de geração de espécies voláteis é bastante conhecida em PVG, principalmente pelas espécies NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻ e oxigênio dissolvido, mesmo em baixas concentrações (LOPES *et al.*, 2017; STURGEON, 2017; STURGEON; GRINBERG, 2012). Por sua vez, a depender da concentração, alguns metais, quando disponíveis na solução, podem gerar redução significativa na eficácia da geração da espécie volátil de interesse. Embora diferentes metais possam interferir na eficiência de geração de espécies voláteis de iodo por PVG, poucos estudos foram descritos a fim de verificar estes efeitos. Assim, foram adicionados em soluções individuais da amostra diluída de cachaça Cu(II), Na(I), Cr(III), Zn(II), Ca(II), Cl⁻, Fe(II), Al(III), As(V), SO₄⁻², Mg(II), Mo(III), Mn(II) e Li(I), em três níveis de concentração: 1, 3 e 5 mg L⁻¹. Os efeitos sobre o sinal para iodo

foram avaliados comparando-se com o sinal gerado na solução sem a adição de nenhuma espécie concomitante.

Conforme apresentado na **Figura 22**, a supressão da PVG para iodo pode ser separada em três níveis, conforme a presença das espécies interferentes. As espécies iônicas Cu(II), Fe(II), Mg(II), SO₄²⁻, Mo(III), e Mn(II) promoveram as menores supressões de sinal, calculadas entre 4 e 17%. Supressão de 20 a 27% foi verificada na presença das espécies iônicas de Na, Cr, Zn e Li. As supressões mais significativas ocorreram na presença de Cl⁻, Al(III) e As(V), para os quais o sinal para ¹²⁷I foi reduzido em 30-50%. A elevada supressão causada por essas espécies pode ser resultado de uma forte interação entre H₃C· e Cl⁻, Al(III) e As, além de reações paralelas que podem ocorrer entre as espécies concomitantes da matriz. Reações envolvendo CH₃CH₂OH e Al foram recentemente estudadas por Sharipov e Starik (2015), indicando a formação de um complexo Al(CH₃CH₂OH) e posterior formação de AlOH e C₂H₅ ou AlO e C₂H₅OH. Esse resultado enfatiza a hipótese das diferentes reações paralelas e competições que ocorrem no ambiente fotoquímico, prevenindo a geração eficiente de CH₃I.

Figura 22: Efeito de potenciais concomitantes sobre o sinal produzido por PVG-ICP-MS para I em solução de cachaça: (A) Cu (II), Na (I), Cr(III), Zn(II), Ca(II); (B) Cl⁻, Fe(II), Al(III), As(V) e (C) SO₄²⁻, Mg(II), Mo(III), Mn(II) e Li(I). As respostas foram normalizadas pela intensidade de sinal obtido para a solução sem a adição dos concomitantes. Condições experimentais: vazão de Ar em 1 L min⁻¹; potência RF 1400 W e vazão da amostra em 8,08 mL min⁻¹.



5.2.6. Estratégias de calibração e parâmetros de mérito

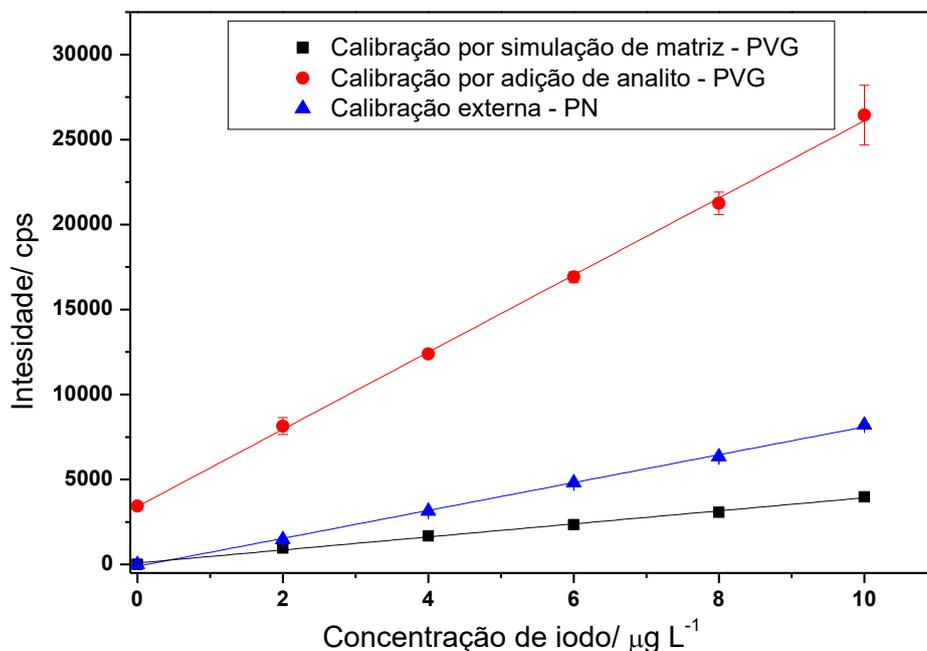
Para verificação dos parâmetros de mérito duas estratégias de calibração foram avaliadas: (i) calibração por adição de analito, utilizando a amostra de cachaça e (ii) calibração por semelhança de matriz. A curva de calibração por semelhança de matriz foi conduzida utilizando soluções de calibração contendo etanol 2,7% (v/v) (mesma concentração de etanol presente nas soluções diluídas de cachaça) em água deionizada. A faixa de trabalho empregada nas curvas de calibração foi de 2 até 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de iodo. Curvas de calibração externa utilizando a PVG e PN também foram avaliadas; no entanto, observou-se a ineficiente geração de iodo por PVG em um meio contendo apenas água.

Todas as curvas de calibração estão apresentadas na **Figura 23**. As sensibilidades (inclinação da curva) obtidas para a calibração por adição de analito e por simulação de matriz foram, respectivamente, de 4538 e 383 cps $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$, ou seja, a diferença de sensibilidade foi de 91%. A sensibilidade de ^{127}I na curva de calibração externa por PN foi de 1640 cps $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$, ou seja, aproximadamente 2,8 vezes menor do que a sensibilidade obtida para calibração por adição de analito utilizando a PVG, indicando maior eficiência de introdução do iodo no ICP-MS quando o mesmo é transformado em uma espécie gasosa. A diferença observada entre as duas curvas de calibração por PVG indica que a eficiência da PVG para iodo não é dependente apenas da presença de etanol no meio, ou seja, a matriz da amostra com os diferentes constituintes presentes favorece o processo fotoquímico para a geração de CH_3I .

Desta forma, curvas de calibração por adição de analito foram avaliadas em amostras distintas de bebidas alcoólicas, tais como, vodca, whisky, conhaque e gin. Conforme esperado, as diferentes amostras avaliadas resultaram em diferentes inclinações de curva, sendo observadas sensibilidades de 843, 421 e 223 cps $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ para a amostra de conhaque, vodca e whisky, respectivamente. As sensibilidades observadas nas amostras de conhaque, vodca e whisky foram inferiores em relação às observadas na calibração por semelhança de matriz e para a cachaça 1. Essa observação sugere que diferentes constituintes da matriz de cada amostra (orgânicos e inorgânicos) podem afetar a eficácia do processo de

PVG para iodo (IBANEZ *et al.*, 2008). O ácido acético é um dos possíveis constituintes presentes na cachaça após o processo de destilação, o que pode ter auxiliado na PVG do iodo neste meio (IBANEZ *et al.*, 2008). Não foi possível obter uma curva de calibração para a amostra de gin. Os constituintes antioxidantes presentes no gin, provenientes do zimbro (“juniper berry” – um dos principais constituintes da bebida alcoólica) (VICHI *et al.*, 2005), podem resultar em ineficiência de geração de iodo por PVG, incluindo reações paralelas envolvendo o radical de interesse para a geração de iodo ($H_3C\cdot$). Deve-se ressaltar que a geração fotoquímica de iodo foi apenas eficiente em bebidas alcoólicas que continham o mínimo de 40% (v/v) CH_3CH_2OH . Não foi possível gerar iodo de forma eficiente em amostras com concentração de etanol menor que 20% (v/v), como o vinho.

Figura 23: Curvas de calibração por simulação de matriz, adição de analito por PVG e externa por PN para a determinação de I em cachaça, etanol e meio aquoso. Condições experimentais: PVG - vazão de Ar em 1 L min^{-1} ; potência RF 1400 W e vazão da amostra em $8,08\text{ mL min}^{-1}$; PN - vazão de Ar em 1 L min^{-1} ; potência RF 1400 W e vazão da amostra em 1 mL min^{-1} .



Em contrapartida, a elevada concentração de sacarose na amostra de cachaça pode aumentar a presença de radicais metil no meio reacional,

resultando em uma maior eficiência para a PVG de iodo, quando comparada com as demais bebidas alcoólicas estudadas. Assim, para a determinação de iodo em bebidas alcoólicas por PVG-ICP-MS, deve-se construir curvas individuais para cada amostra aplicada. A inconveniência da calibração por adição de analito é compensada pela mínima manipulação das amostras necessária para a determinação de iodo, necessitando apenas de uma simples diluição 1:15 e introdução no reator fotoquímico, o que pode ser realizado em poucos minutos.

Os parâmetros de mérito obtidos no presente estudo estão apresentados na **Tabela 8**. Os LODs e LOQs foram calculados pela multiplicação de 3 e 10 vezes, respectivamente, do desvio padrão de 10 medições da solução do branco, dividido pela inclinação de cada curva. Comparações entre os parâmetros de mérito obtidos pela PVG-ICP-MS e PN-ICP-MS foram estabelecidas. Os menores níveis do LOD e LOQ encontrados quando aplicada a PVG (50% menor) resultam da maior sensibilidade verificada na curva de calibração por adição de analito na amostra de cachaça 1. Nas demais amostras os LODs e LOQs foram semelhantes ao encontrado com a PN. A precisão, utilizando a PVG, foi estabelecida pelo RSD, a partir da medição de 5 replicatas da solução de iodo contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$, calculado em 9%. A medição da mesma solução de iodo ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) também foi realizada em quatro dias diferentes, resultando em RSD de 13%.

Tabela 8: Figuras de mérito para a determinação de ^{127}I em bebidas alcoólicas utilizando diferentes técnicas de introdução de amostra: geração fotoquímica de vapor (PVG) e nebulização pneumática (PN).

	PVG ^a	PN ^b
R	0,9996	0,9991
Sensibilidade / $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	4538	1640
LOD / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,1	0,2
LOQ / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,4	0,5

^a Baseado na calibração por adição de analito na amostra de cachaça.

^b Baseado na calibração externa em meio aquoso.

5.2.7. Aplicação do método

Para aplicação do método foram utilizadas cinco amostras de cachaça, vodca, whisky e conhaque. As concentrações obtidas para I nas amostras estão apresentadas na **Tabela 9**. As concentrações de iodo nas amostras de cachaça foram de 21,5 até 233 $\mu\text{g L}^{-1}$; enquanto que a concentração de iodo no whisky, vodca e conhaque foi de 101 até 386 $\mu\text{g L}^{-1}$. A presença de iodo nas amostras avaliadas de bebidas alcoólicas pode ser relacionada com os processos de destilação, produção e estocagem (IBANEZ *et al.*, 2008), além da absorção de iodo pelas plantas (matéria prima) das bebidas, tais como cana de açúcar (cachaça), batata, milho, trigo e centeio (vodca e whisky) (IBANEZ *et al.*, 2008; RASMUSSEN; LARSEN; OVESEN, 2000). A contaminação por iodo nas bebidas alcoólicas também pode ser proveniente de pesticidas, fungicidas e/ou poluição ambiental (IBANEZ *et al.*, 2008). Além disso, a água utilizada na produção das bebidas, o processo de engarrafamento, os equipamentos utilizados e o processo de envelhecimento das bebidas pode ser fonte de contaminação por iodo (IBANEZ *et al.*, 2008; RASMUSSEN; LARSEN; OVESEN, 2000).

A determinação de iodo por ICP-MS em bebidas de cerveja, vinho branco e tinto foi realizada por Rasmussen e colaboradores (2000). As concentrações nas bebidas avaliadas foram de 0,9 até 28,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, sugerindo que possivelmente o processo de destilação nas bebidas analisadas nesse trabalho (cachaça, vodca, whisky e conhaque), possa favorecer a pré-concentração de iodo ou os processos industriais e ambientais relacionados anteriormente são grandes fontes de contaminação por esse elemento nas amostras avaliadas pelo nosso grupo de pesquisa.

Testes de adição e recuperação foram realizados nas amostras de bebidas alcoólicas pela adição de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ de iodo. A concentração adicionada é relacionada com a quantidade de amostra adicionada no método, 1 mL de cada amostra para diluição de 15 vezes. Os resultados das recuperações, apresentadas na **Tabela 9**, indicam ótimas recuperações em uma faixa de 98 até 105%.

Tabela 9: Concentrações de I, em $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidas por PVG-ICP-MS nas amostras de bebida alcoólica (n=3).

Amostra	Concentração de iodo/ (média \pm SD)		
	Sem adição	Adição = $90 \mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação/%
Cachaça 1	$21,5 \pm 0,2$	115 ± 4	104
Cachaça 2	104 ± 8	198 ± 18	104
Cachaça 3	$40,9 \pm 0,4$	129 ± 4	98
Cachaça 4	44 ± 2	136 ± 12	103
Cachaça 5	233 ± 4	327 ± 6	105
Conhaque	101 ± 3	194 ± 13	104
Vodca	386 ± 22	476 ± 30	100
Whisky	149 ± 4	247 ± 8	108

Sabendo que o teste de adição e recuperação não é a maneira mais adequada para atestar a exatidão, um método comparativo, a partir da digestão das amostras, foi aplicado para a quantificação de iodo por PN-ICP-MS. Os resultados apresentados na **Tabela 10**, atestam a exatidão do método pela concordância entre as concentrações obtidas pela PVG e pelo método de digestão. Assim, o teste *t* de student pareado com 95% de confiança foi aplicado, mostrando que não houve diferença significativa entre os métodos.

Tabela 10: Comparação da concentração de I nas amostras de bebidas alcoólicas utilizando dois métodos de preparo de amostras distintos: diluição – PVG e digestão seguido por introdução por nebulização pneumática (n=3). A determinação de iodo foi realizada por ICP-MS, para ambos métodos.

Amostra	Concentração de iodo/ $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm SD)		
	PVG-ICP-MS	PN-ICP-MS	t calculado
Cachaça 1	21,5 \pm 0,2	22 \pm 2	-0,13
Cachaça 2	104 \pm 8	104 \pm 2	0,02
Cachaça 3	40,9 \pm 0,4	40 \pm 3	0,35
Cachaça 4	44 \pm 2	45 \pm 2	-0,34
Cachaça 5	233 \pm 4	237 \pm 15	-0,41
Conhaque	101 \pm 3	101 \pm 14	0,06
Vodca	386 \pm 22	408 \pm 33	-0,95
Whisky	149 \pm 4	154 \pm 19	-0,53

*Valor crítico do teste-t de student no experimento foi de 2,77.

Algumas desvantagens foram verificadas para a determinação de iodo por ICP-MS, utilizando o método de digestão. Para evitar o risco de perda de iodo por volatilização, as amostras foram pré-digeridas em período de “overnight” para posterior digestão por 2h em temperatura de 60°C. As amostras digeridas foram resfriadas por 30-40 min antes das diluições e posterior determinação do elemento, ou seja, o método mostrou-se moroso em relação ao procedimento de simples diluição aplicada para a PVG. Além disso, feitos de memória, provenientes de HI e I₂ na câmara de nebulização (MESKO *et al.*, 2016), também puderam ser observados. O efeito de memória foi reduzido após a utilização de uma solução 0,01% de TMAH (m/v) entre as replicatas. Baixa deposição de carbono foi observada nos cones quando foi utilizado o método da PVG, pois grande parte dos concomitantes é separada no GLS. Além disso, nenhum efeito de memória foi observado pela PVG, algo que pode ser ao menos parcialmente atribuído à ausência de ácidos nas soluções utilizadas.

A vantagem da utilização da nebulização pneumática é a rapidez nas determinações, das amostras já digeridas e diluídas. A taxa de amostragem calculada para o método utilizando a PVG foi de 15 amostras por hora e mesmo com a calibração por adição de analito, o método se mostrou mais rápido quando comparado com a PN-ICP-MS, principalmente pelos diversos inconvenientes relatados anteriormente.

5.3. Conclusões Parciais

O método proposto de “dilute-and-shoot” para a determinação de I por PVG-ICP-MS mostrou ser simples e rápido em amostras diversificadas de bebidas alcoólicas. O preparo de amostra foi realizado pela simples diluição de cada amostra em água deionizada e o método apresentou níveis baixos de LOD e LOQ, além de RSDs <9%. A comparação com o método convencional de introdução de soluções no ICP-MS mostrou maior eficiência de introdução do analito por PVG em alguns casos, algo vantajoso para a determinação de halogênios. Além do etanol, os concomitantes das amostras das bebidas aplicadas têm grande influência na eficiência de geração do iodo e, devido a esse fato, curvas de calibração por adição de analito foram empregadas. A exatidão do método foi atestada pela ótima recuperação de iodo nas amostras, bem como utilizando o método de digestão para fins comparativos.

**Parte 3 - Geração fotoquímica de vapor de brometo e bromato
assistida por Cu²⁺**

6. Objetivos específicos

- Viabilizar a geração fotoquímica de Br^- e BrO_3^- , utilizando Cu^{2+} para potencializar os processos fotoquímicos;
- utilizar um reator com lâmpada germicida convencional de Hg (emissão em 254 nm) para gerar CH_3Br ;
- verificar as condições ótimas para a geração das espécies, tais como vazão de amostra e de Ar, tempo de exposição ao UV e concentração de Cu^{2+} ;
- verificar possíveis interferências provenientes de NO_3^- e NO_2^- na PVG de Br^- e BrO_3^- ;
- sugerir possíveis mecanismos para as reações fotoquímicas com e sem o uso de Cu^{2+} ;
- determinar os parâmetros de mérito dos métodos.

6.1. Procedimento experimental

6.1.1. Instrumentação

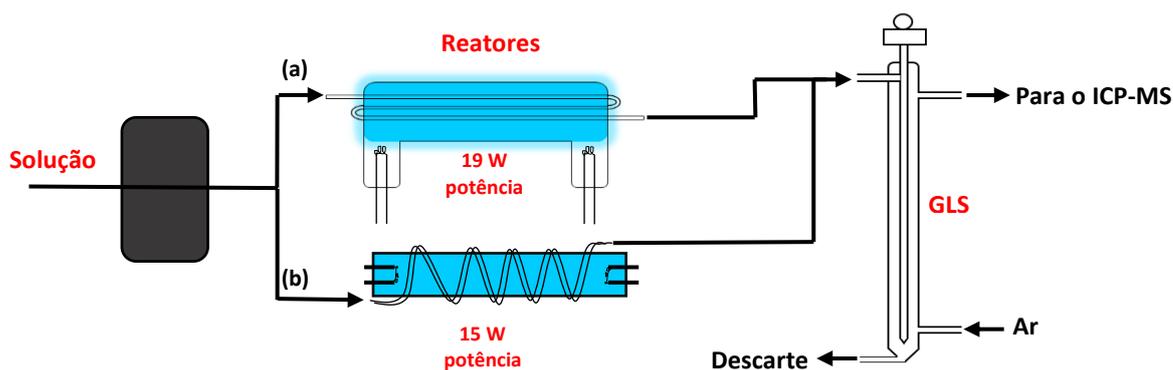
A detecção das espécies voláteis de brometo e bromato foi realizada utilizando um ICP-MS ELAN DRC II (Perkin-Elmer Sciex, EUA). Nenhum gás de colisão foi adicionado na célula de reação. Os isótopos ^{79}Br , ^{81}Br e ^{65}Cu foram monitorados continuamente. As demais condições operacionais do equipamento estão apresentadas na **Tabela 11**.

Tabela 11: Condições operacionais do ICP-MS para a determinação de ^{79}Br , ^{81}Br e ^{65}Cu .

Potência RF / W		1150
Vazão de Ar / L min ⁻¹	Principal	15,0
	auxiliar	1,2
	nebulização	0,6
Medida do sinal		<i>Peak hopping</i>
Varridas /leituras		3
Leituras/replicatas		140
Replicatas		1
Dwell Time		30 ms
Auto lens		On
Isótopos monitorados (<i>m/z</i>)		^{79}Br , ^{81}Br , and ^{65}Cu

A geração fotoquímica de vapor para Br^- e BrO_3^- foi realizada com a utilização de dois reatores fotoquímicos, os quais foram utilizados separadamente. Um dos reatores era formado por uma lâmpada de Hg de baixa pressão do tipo “*flow-through*”, com potência nominal de 19 W (Beijing Titan Instrument Co. Ltd., Beijing, China). As soluções foram introduzidas no reator através de um capilar de quartzo inserido no caminho central da lâmpada (volume interno de 0,72 mL), promovendo a irradiação com fótons na região do UV (em 254 nm) e VUV (185 nm). O segundo reator foi montado com uma lâmpada germicida de Hg de baixa pressão, com potência nominal de 15 W (Spectroline, USA). Soluções teste foram introduzidas no reator através de um capilar de PTFE com 1,1 mm de diâmetro, o qual foi envolto na região externa da lâmpada. O volume interno total do capilar de PTFE no qual a solução foi carregada era de 2 mL e a lâmpada germicida propiciou a irradiação com fótons na região do UV, em 254 nm. A representação esquemática dos reatores fotoquímicos está apresentada na **Figura 24**.

Figura 24: Representação esquemática dos reatores fotoquímicos utilizados para a geração fotoquímica de vapor de Br^- e BrO_3^- . (A) reator “*flow-through*”; (B) reator com lâmpada germicida.



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

As soluções-teste foram introduzidas nos reatores, em experimentos separados, em uma vazão inicial de 3 mL min^{-1} , através de uma bomba peristáltica Gilson Minipuls (Mandel Scientific, Villiers, Le Bel, France). A

vazão das soluções em 3 mL min^{-1} corresponde aos tempos de exposição à radiação UV de 14 e 60 s, respectivamente, no reator “flow-through” e no reator com lâmpada germicida. As soluções irradiadas foram carregadas para posterior separação das fases condensada e vapor em um GLS de filme fino de vidro, modelo 2600 (33 cm de comprimento e 30 mL de volume interno), fabricado pela Tekran Instruments Corporation (Toronto, Canada).

A fim de verificar possíveis processos de transferência de carga e formação dos complexos Br-Cu e Cu-acetato gerados *in situ* por reações fotoquímicas, espectros UV-vis foram obtidos utilizando um espectrômetro UV-vis-NIR Cary 500 (Varian Australia Pty Ltd., Mulgrave, Victoria). Soluções fotolisadas e não fotolisadas contendo CH_3COOH , Cu^{2+} , Br^- e BrO_3^- , além de solução branco (utilizada como referência), contendo apenas CH_3COOH e/ou Cu^{2+} foram avaliadas. Varreduras foram realizadas em comprimentos de onda entre 190 e 600 nm.

6.1.2. Reagentes e soluções

Soluções padrão de 1000 mg L^{-1} de Br^- e BrO_3^- foram preparadas a partir de NaBr e NaBrO_3 (Anachemia Chemicals Ltd., Quebec, Canada). Ambos sais foram previamente secos em um forno de convecção em temperatura de 105°C por 2 horas. Como precursor orgânico, foi utilizado ácido acético 99,7 % (v/v) (Anachemia Chemicals, Quebec, Canada). Soluções estoque de 5000 mg L^{-1} de CuSO_4 (BDH Inc., Toronto), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Baker Chemical Co., Philadelphia), $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Ag_2SO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), foram preparadas individualmente. Uma solução de cloreto de amônio foi preparada conforme descrito por Sturgeon *et al.* (2015). Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) produzida em um sistema Milli-Q (Millipore Sigma, EUA).

6.1.3. Procedimento experimento

Soluções teste contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Br^- ou BrO_3^- , CH_3COOH 2% (v/v) e Cu^{2+} 10 mg L^{-1} foram introduzidas manualmente em triplicata ($300 \mu\text{L}$ cada replicata) em ambos reatores a partir de uma bomba peristáltica. O tempo de exposição das amostras foi controlado pelo desligamento da bomba

peristáltica por tempos determinadas para posterior carreamento das soluções irradiadas ao GLS. O sinal para ^{79}Br foi obtido por altura de pico e por área de pico. No entanto, a altura de pico foi escolhida para os experimentos, por resultar em melhor sensibilidade e precisão para os analitos. O efeito de Cu^{2+} para melhorar a eficiência da PVG com Br^- e BrO_3^- foi avaliado em concentrações de 10 até 100 mg L^{-1} . As condições experimentais da PVG foram avaliadas, incluindo a vazão das soluções, tempo de exposição, vazão de Ar para carrear as espécies voláteis do GLS ao ICP e a supressão da reação na presença de NO_3^- e NO_2^- . A concentração de CH_3COOH foi baseada em estudos prévios (STURGEON, 2015).

Um controlador de fluxo de massa Brooks, modelo 5850 (Emerson Electric Co., Hatfield, PA) foi utilizado para controlar a vazão e introduzir Ar no GLS, a fim de separar e transportar as espécies voláteis geradas pela PVG para o instrumento de ICP-MS.

6.2. Resultados e Discussões

6.2.1. Otimização das condições da PVG

Conforme descrito anteriormente, a concentração de CH_3COOH foi estabelecida a partir de um estudo anterior para a PVG de Br^- , utilizando NH_4Cl para potencializar o processo fotoquímico (STURGEON, 2015). No presente trabalho, a PVG de Br^- e BrO_3^- foi verificada na presença de CH_3COOH 1% (v/v) e Cu^{2+} 10 mg L^{-1} ; no entanto, a sensibilidade foi 10% maior na solução contendo CH_3COOH 2% (v/v) e Cu^{2+} 10 mg L^{-1} . A verificação do sinal de fundo oriundo de íons poliatômicos ($^{38}\text{Ar}_2\text{H}^+$ ou $^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$) foi avaliada em soluções branco contendo 1 e 2% (v/v) de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cu}^{2+}$ 10 mg L^{-1} . Nenhuma diferença na intensidade de sinal de fundo foi observada.

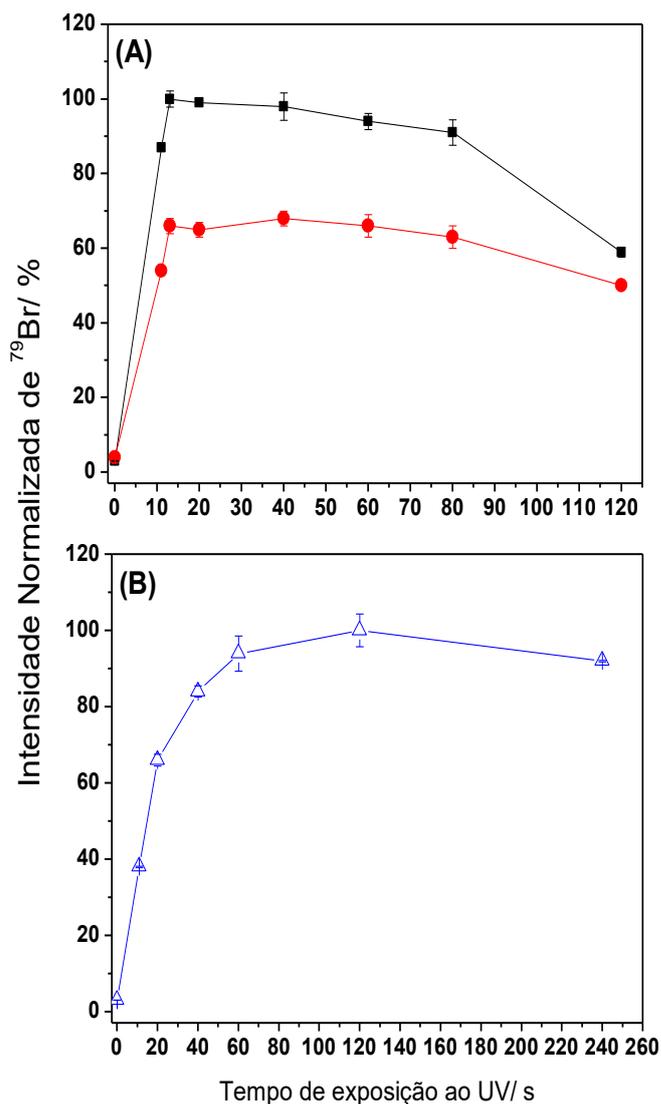
A avaliação da vazão de Ar para a separação das fases vapor e condensada foi verificada em uma faixa de 300-500 mL min^{-1} e as amostras foram expostas à radiação UV por um período inicial de 13 e 40 s, utilizando o reator “flow-through” e o com lâmpada germicida, respectivamente. Para ambos reatores, a separação e transporte da espécie volátil, CH_3Br , foi favorecida com a vazão de Ar fixada em 300 mL min^{-1} , para a qual a

sensibilidade foi aproximadamente 42% maior quando comparada com a vazão de Ar em 500 mL min^{-1} . Em maiores vazões de Ar, fatores como a diluição do vapor contendo as espécies e menor tempo de residência no plasma podem ter contribuído para a diminuição do sinal de ^{79}Br .

O tempo de exposição à radiação UV foi avaliado em soluções separadas, contendo 100 ng mL^{-1} de Br^- e BrO_3^- , na presença de 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} , utilizando ambos fotorreatores. As soluções foram inseridas nos reatores em alíquotas de $300 \text{ }\mu\text{L}$ com uma micropipeta. No momento em que a solução entrava em contato com o interior de cada reator, a vazão da bomba peristáltica era interrompida e o tempo de residência da solução nos reatores era cuidadosamente cronometrado por 11-120 s para o reator “flow-through” e 11-240 s para o reator com lâmpada germicida. Após atingir o tempo desejado, a bomba peristáltica era reativada e a solução irradiada era transferida ao GLS em uma vazão de amostra de 1 mL min^{-1} . O tempo 0 s é referente ao desligamento das lâmpadas, ou seja, sem a irradiação.

Conforme apresentado na **Figura 25**, a geração fotoquímica de vapor de Br^- e BrO_3^- foi favorecida no menor tempo de exposição (11 s), em ambos reatores. A maior eficiência de geração utilizando a lâmpadas “flow-through” foi alcançada em 14 s, condição na qual os valores foram 100 e 68% maiores em relação ao tempo “zero”, para Br^- e BrO_3^- , respectivamente. Embora a PVG para Br^- e BrO_3^- tenha ocorrido no menor tempo de exposição, a eficiência de geração nesse no período de 11 s foi aproximadamente 13 e 20% menor do que em 14 s, para Br^- e BrO_3^- , respectivamente. Esse resultado indica que houve baixa fotólise do CH_3COOH para a formação de H_3C^\cdot e/ou insuficiente tempo para a formação de complexos e processos de transferência de carga, que serão discutidos nas seções seguintes. A menor eficiência da PVG para os analitos em tempos entre 80-120 s pode ser resultado da decomposição fotoquímica e/ou térmica do produto volátil.

Figure 25: Resposta relativa, obtida por PVG-ICP-MS, em função do tempo de exposição à radiação UV para: (A) Br⁻ (-■-) e BrO₃⁻ (-●-) utilizando o reator “flow-through” e (B) Br⁻ (-△-) utilizando a lâmpada germicida. Solução teste: CH₃COOH 2% (v/v), Cu²⁺ 10 mg L⁻¹ e 100 µg L⁻¹ para Br⁻ ou BrO₃⁻. A precisão foi verificada pelo desvio padrão (representado pelas barras de incerteza em cada ponto). Condição: Potência de RF: 1150 W, vazão de Ar: 300 mL min⁻¹; n = 3



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

A diferença na eficiência da PVG para Br⁻ e BrO₃⁻ é similar à encontrada por Sturgeon (2015), na presença de NH₄Cl (potencializador do processo fotoquímico) e utilizando o reator “flow-through”. O autor determinou

eficiências de geração de 95 e 66% para Br^- e BrO_3^- , respectivamente. A menor eficiência de geração de BrO_3^- pode estar relacionada com os diferentes processos em cascata de redução do BrO_3^- para Br^- , o que limita cineticamente a reação do radical $\text{H}_3\text{C}\cdot$ com o analito (LEONORI; STURGEON, 2019).

O resultado apresentado com uso da lâmpada germicida mostra que a solução contendo Br^- necessitou de um maior tempo de irradiação para a formação do produto volátil. A eficácia da interação entre os fótons provenientes da lâmpada e a solução é diretamente afetada pelo capilar de PTFE, o qual absorve parte da radiação da fonte, diminuindo a transmissão de fótons em 254 nm para a solução. Em contrapartida, o capilar de quartzo sintético presente no reator “flow-through” permite elevada eficácia de irradiação com fótons em 254 e 185 nm para a solução de Br^- e BrO_3^- , resultando na formação da espécie volátil em menor tempo de exposição.

Evidencia-se pela **Figura 25** que o tempo ótimo para PVG com Br^- utilizando a lâmpada germicida foi de 60-120 s, no qual os resultados foram, respectivamente, 94 e 100% maiores que os obtidos sem irradiação (tempo “zero”). A utilização da lâmpada germicida também resultou em menor decomposição da espécie volátil em 240 s, sendo resultado da menor transmissão de fótons para a solução.

A vazão da amostra também foi avaliada para Br^- e BrO_3^- na presença de 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} , utilizando os dois reatores fotoquímicos. A vazão da amostra foi avaliada entre $0,4$ e 6 mL min^{-1} para o reator “flow-through” e $0,5$ até $6,6 \text{ mL min}^{-1}$ para o reator com lâmpada germicida. Dois efeitos foram concomitantemente avaliados por esse experimento: o tempo de irradiação das soluções e a eficiência de separação das fases no GLS. Nesse experimento, a vazão da solução desejada é selecionada através velocidade da bomba peristáltica.

As intensidades relativas de Br^- e BrO_3^- mostram que o GLS teve maior capacidade de separação da espécie volátil em vazões de 3 e 2 mL min^{-1} utilizando o reator “flow-through” e com lâmpada germicida, respectivamente. Em vazões mais elevadas, o sinal do analito decresceu como resultado da ineficiência de separação das fases no GLS, ou seja, em vazões maiores as

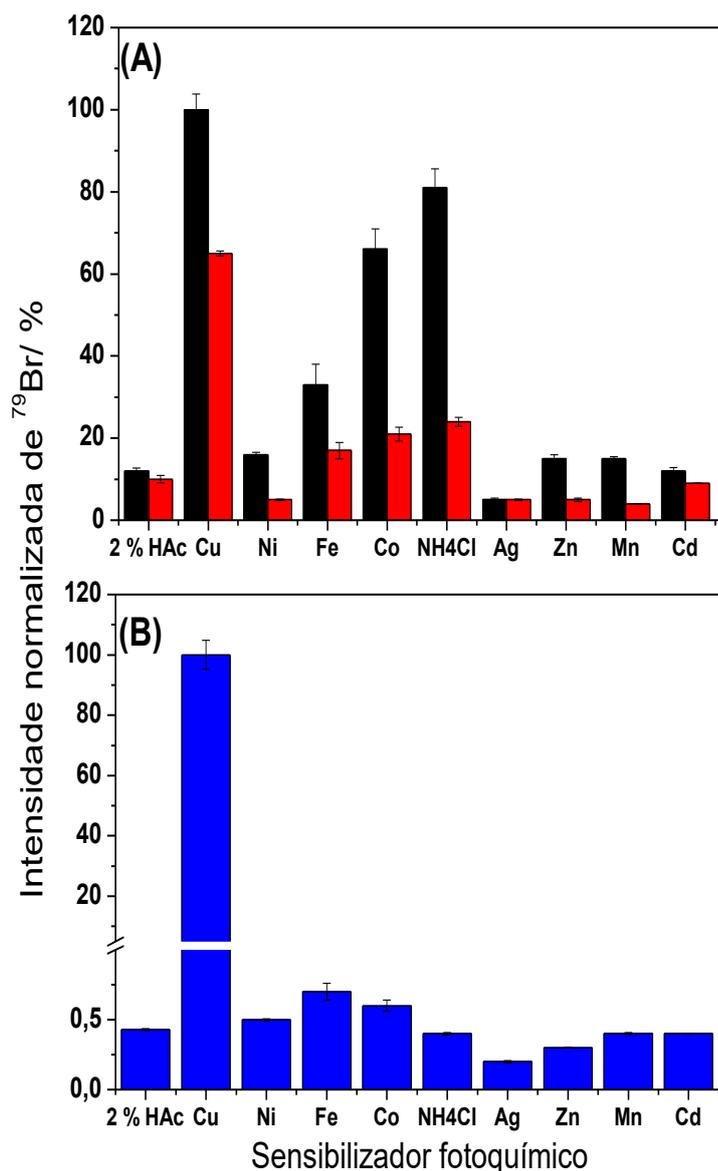
soluções chegam muito rapidamente ao GLS, deteriorando a capacidade do mesmo em separar as espécies voláteis de Br⁻ e BrO₃⁻.

6.2.2. Efeito de íons metálicos para a PVG de Br⁻ e BrO₃⁻

Sturgeon (2015), verificou que a eficiência da PVG de Br⁻ foi melhorada em 21 vezes na presença de NH₄Cl 3 mg mL⁻¹ em CH₃COOH 2% (v/v), utilizando o reator do tipo “flow-through”. A PVG para halogênios, como Cl⁻ e F⁻, foi favorecida na presença de Cu²⁺ (HU *et al.*, 2018; STURGEON; PAGLIANO, 2020). O efeito fotocatalítico observado na presença de Cu²⁺ para os demais halogênios pode aumentar a eficiência de geração fotoquímica de Br⁻ e BrO₃⁻, em ambos fotorreatores. Assim, o impacto da presença de Cu²⁺, assim como diversos metais de transição, foi avaliado para a PVG dos analitos, adicionando 10 mg L⁻¹ de Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ ou Cd²⁺, em soluções separadas contendo CH₃COOH 2% (v/v). O sinal para ⁷⁹Br em cada solução contendo os metais foi comparado com o sinal de uma solução contendo NH₄Cl 3 mg mL⁻¹ e uma solução contendo apenas os analitos em meio de CH₃COOH 2% (v/v).

Os resultados, apresentados na **Figura 26**, mostram que a geração fotoquímica de Br⁻ não ocorre utilizando apenas CH₃COOH no reator com lâmpada germicida, pois nenhum sinal de ⁷⁹Br foi detectado nessas condições. Esse resultado é consistente com o encontrado por Sturgeon (2015). A adição de Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, NH₄Cl, Ag⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ ou Cd²⁺ não foi efetiva para a PVG com Br⁻, utilizando a lâmpada germicida. Na presença de Cu²⁺, todavia, observou-se um sinal 230 vezes maior do que o obtido com a solução contendo apenas CH₃COOH 2% (v/v) e Br⁻. A PVG para BrO₃⁻ não foi possível utilizando a lâmpada germicida em soluções contendo apenas CH₃COOH ou mesmo na presença de Cu²⁺.

Figura 26: Efeito de diferentes metais de transição na PVG de (A) Br^- (coluna em preto) e BrO_3^- (coluna em vermelho), utilizando o reator “flow-through” e (B) Br^- (coluna em azul), utilizando a lâmpada germicida. Soluções: 100 ng mL^{-1} de Br^- e BrO_3^- , CH_3COOH 2% (v/v) e 10 mg L^{-1} de Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Cd^{2+} ou NH_4Cl 3 mg mL^{-1} . Condição experimental: vazões da amostra de 3 ou 2 mL min^{-1} , potência de RF de 1150 W e vazão de Ar de 300 mL min^{-1} ; $n = 3$.



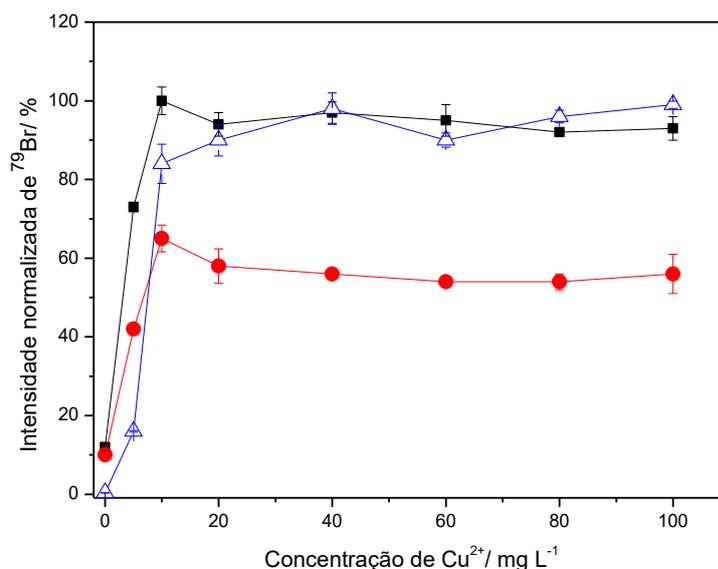
Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

O maior fluxo de fótons propiciado pelo reator “flow-through”, principalmente pela irradiação no vácuo, em 185 nm , possibilitou a reação

fotoquímica a partir de Br^- e BrO_3^- na presença de CH_3COOH 2% (v/v), corroborando com os resultados reportados por Sturgeon (2015). A adição de Cu^{2+} favoreceu o aumento da eficiência da geração fotoquímica de Br^- e BrO_3^- em 10 e 6,5 vezes, respectivamente, em relação à solução contendo apenas CH_3COOH 2% (v/v). A adição de Co^{2+} e Fe^{2+} propiciou aumento na sensibilidade de Br^- e BrO_3^- em 6 e 3 vezes, respectivamente, comparando com a solução de CH_3COOH 2% (v/v). Paralelamente, a adição de NH_4Cl resultou em intensidades de 2,6 e 1,2 vezes menores do que os sinais encontrados para Br^- e BrO_3^- , respectivamente, na presença de Cu^{2+} , ou seja, os processos fotoquímicos foram favorecidos na presença do metal. Não foi observado nenhum aumento na eficiência da PVG de Br^- e BrO_3^- na presença de Ag^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Cd^{2+} .

Posteriormente, a concentração de Cu^{2+} foi avaliada, adicionando em soluções separadas concentrações entre 5-100 mg L^{-1} de Cu^{2+} , utilizando ambos fotorreatores, em experimentos separados. Conforme apresentado na **Figura 27**, a presença da mínima concentração de Cu^{2+} mostrou favorecer os processos fotoquímicos para a geração de CH_3Br . A eficiência máxima para a PVG com Br^- e BrO_3^- foi alcançada com a adição de 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} utilizando o reator “flow-through” e 40 mg L^{-1} do metal para Br^- com a lâmpada germicida. Pode-se observar que após os pontos máximos o sinal se mostrou estável.

Figure 27: Efeito da concentração de Cu^{2+} na resposta normalizada de (-■-) Br^- e (-●-) BrO_3^- utilizando o reator “flow-through” e (-△-) Br^- , utilizando a lâmpada germicida. Soluções: CH_3COOH 2% (v/v) e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br^- e BrO_3^- . As medidas foram feitas em replicadas, $n=3$, e as barras de incerteza representam a precisão. Condição experimental: vazões da amostra de 3 ou 2 mL min^{-1} , potência de RF de 1150 W e vazão de Ar de 300 mL min^{-1} .



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

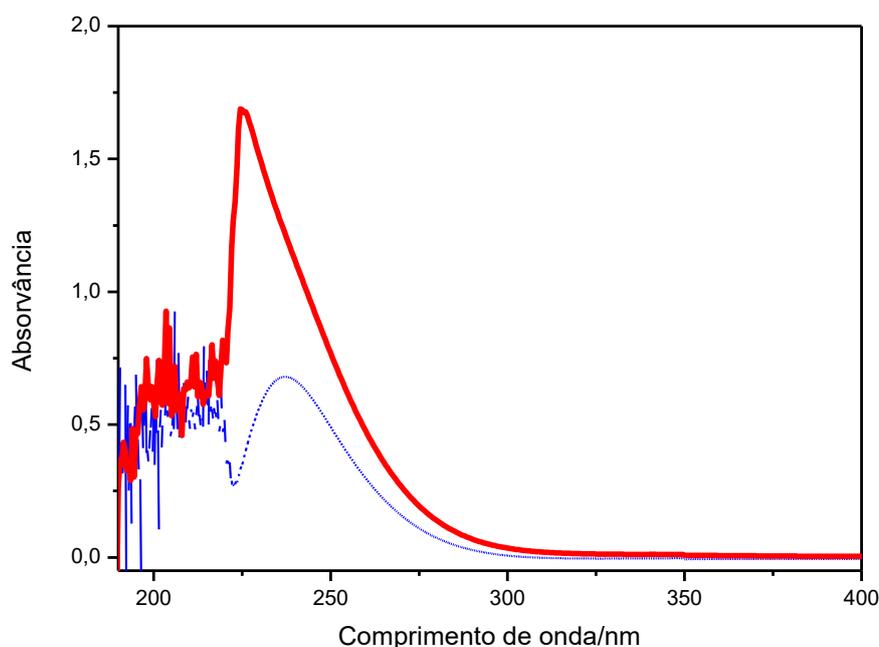
6.2.3. Mecanismos para a geração de CH_3Br

Sugere-se que o processo de fotólise na presença de halogênios em soluções aquosas, envolva CTTS (em 185-254 nm), apresentado nas seções anteriores para a PVG de iodo em bebidas alcoólicas. No entanto, o processo fotoquímico para a obtenção da espécie volátil de Br^- , por exemplo, parece ser distinta na presença de Cu^{2+} . Uma possibilidade inclui a transferência de carga ligante-metal (LMCT) em 254 nm pela formação de complexos Cu(II) -acetato, bem como $[\text{CuBr}_n]^{(2-n)+}$, nos quais os ligantes Br^- e CH_3COO^- transferem um elétron para o metal central, Cu^{2+} , promovendo na redução do metal central para Cu^+ e oxidação de CH_3COO^- e Br^- , formando, por exemplo, os radicais H_3C^\cdot , $\text{CO}_2^{\cdot-}$ e Br^\cdot .

A formação de complexos entre Cu-Br e Cu-OOCCH_3 foi verificada por espectros UV na região entre 220-400 nm, em soluções distintas contendo CH_3COOH 2 % (v/v) + Cu^{2+} 20 mg L^{-1} e CH_3COOH 2 % (v/v) + Cu^{2+} 20 mg L^{-1} .

$1 + \text{Br} 50 \text{ mg L}^{-1}$. Conforme apresentado na **Figura 28**, há uma banda intensa na região de 225-300 nm, sugestiva de um processo de transferência de carga a partir dos complexos Cu^{2+} , na solução contendo CH_3COOH e Cu^{2+} . Quando Br foi adicionado à solução, houve um importante aumento na intensidade da banda de absorção na mesma região (225-300 nm), indicando que os íons Br^- possivelmente estão coordenados ao Cu^{2+} . Ambos os reatores utilizados no experimento, os quais emitem grande quantidade de fótons na região de 254 nm, podem provocar processos de transferência de carga a partir dos complexos contendo Cu^{2+} .

Figure 28: Espectros UV obtidos para soluções contendo $\text{Cu}^{2+} 20 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{CH}_3\text{COOH} 2\% \text{ (v/v)}$ (----) e $\text{Cu}^{2+} 20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{CH}_3\text{COOH} 2\% \text{ (v/v)}$ e $\text{Br}^- 50 \text{ mg L}^{-1}$ (—).



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

A possível presença de complexos $[\text{CuBr}_n]^{(2-n)+}$ resulta na absorção de radiação entre $\sim 220\text{-}300 \text{ nm}$, promovendo a direta dissociação do complexo concomitante ao processo de LMCT, ejetando Br^- para a posterior ligação com o radical H_3C^\cdot . Mereshchenko e colaboradores (2012, 2014), verificaram os processos de transferência de carga, principalmente a LMCT, em

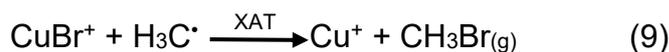
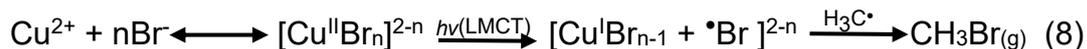
complexos $[\text{CuCl}_n]^n$. Nos estudos, os autores evidenciaram forte absorção dos complexos Cu-Cl em comprimentos de onda entre 212-384 nm e direta ejeção do radical Cl^\cdot do complexo e redução de Cu^{2+} para Cu^+ . Embora não haja relatos na literatura em relação a complexos Cu-Br, acredita-se que processos semelhantes aos descritos por Mereshchenko (2012, 2014) possam ocorrer.

Conforme já descrito, dois reatores fotoquímicos distintos foram utilizados nos experimentos: (i) reator do tipo “flow-through” que permite a emissão de linhas em 185 e 254 nm e (ii) reator com lâmpada germicida permitindo a emissão de fótons em 254 nm. Além disso, o segundo reator permite menor interação entre a solução teste e os fótons provenientes da lâmpada de Hg pelo capilar de teflon (carreador da amostra), que absorve grande parte dos fótons. A linha auxiliar emitida pela lâmpada de Hg no reator “flow-through” permite reações fotoquímicas distintas em relação às reações no reator com lâmpada germicida, sem a presença de Cu^{2+} .

Em meio aquoso, Br^- absorve radiação em comprimentos de onda menores que 200 nm, promovendo a transferência de carga do elemento para a solução pelo processo de CTTS, conforme exemplificado na reação (7). A transferência de carga promove a formação de um complexo $[\cdot\text{Br}_{(\text{aq})}\dots\text{e}^-_{(\text{aq})}]$ (JORTNER, OTTOLENGHI, 1964). As duas espécies podem recombinar-se ou espécies como H^+ podem capturar os elétrons solvatados, disponibilizando o radical $\cdot\text{Br}$ para interação com as demais espécies radicalares presentes no meio aquoso, tal como o H_3C^\cdot , resultando na formação de CH_3Br (JORTNER; OTTOLENGHI, 1964; LEONORI; STURGEON, 2019). O processo descrito não ocorre no reator com lâmpada germicida, por não emitir fótons em comprimentos de ondas menores que 200 nm.

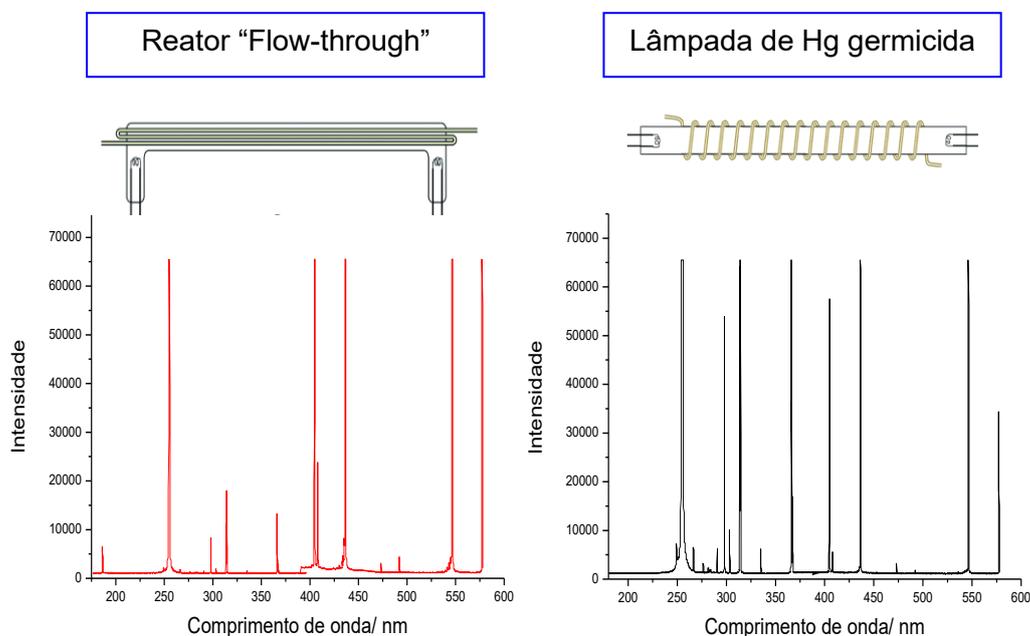


Com a adição de Cu^{2+} , duas possíveis reações (8 e 9) podem ocorrer:



É importante relatar que os processos para a geração de $\cdot\text{Br}$ apresentados nas reações 7 e 8 ocorrem em comprimentos de ondas diferentes. No primeiro caso, a reação ocorre em comprimentos de onda inferiores a 200 nm e na segunda reação, pode ocorrer entre ~220-300 nm, o que é aplicável aos dois reatores. Além de 254 e 185 nm, as lâmpadas dos dois fotorreatores emitem linhas de mercúrio em 313, 365, 405, 436, 546 e 577 nm, conforme apresentado na **Figura 29**. A reação 9 demonstra o processo de transferência do radical de halogênio (XAT) para a formação de CH_3Br (CARRAHER; PESTOVSKY; BAKAC, 2012). O mesmo processo de transferência de radical de halogênio foi reportado por Hu *et al.*, (2018) e Sturgeon e Pagliano (2020), na PVG envolvendo Cl e F com a presença de Cu^{2+} nas soluções teste.

Figura 29: Espectros de emissão das lâmpadas utilizadas nos experimentos para a PVG de Br.



O cobre reduzido pode ser facilmente reoxidado para Cu^{2+} por uma espécie oxidante, tal como oxigênio dissolvido (reação 10), o que reforça a hipótese de um efeito catalítico.



É importante ressaltar que o Cu^{2+} pode ser facilmente reduzido para Cu^0 pela presença de espécies redutoras, como, CO_2^- e $e_{(\text{aq})}^-$ (LEONORI; STURGEON, 2019). Assim, reações na superfície das nanopartículas de cobre poderiam ocorrer para a obtenção dos radicais necessários para a formação da espécie volátil de Br. No entanto, não foi possível detectar a formação de nanopartículas de Cu no presente trabalho.

6.2.4. Estudo da interferência de NO_3^- e NO_2^- na geração fotoquímica de Br

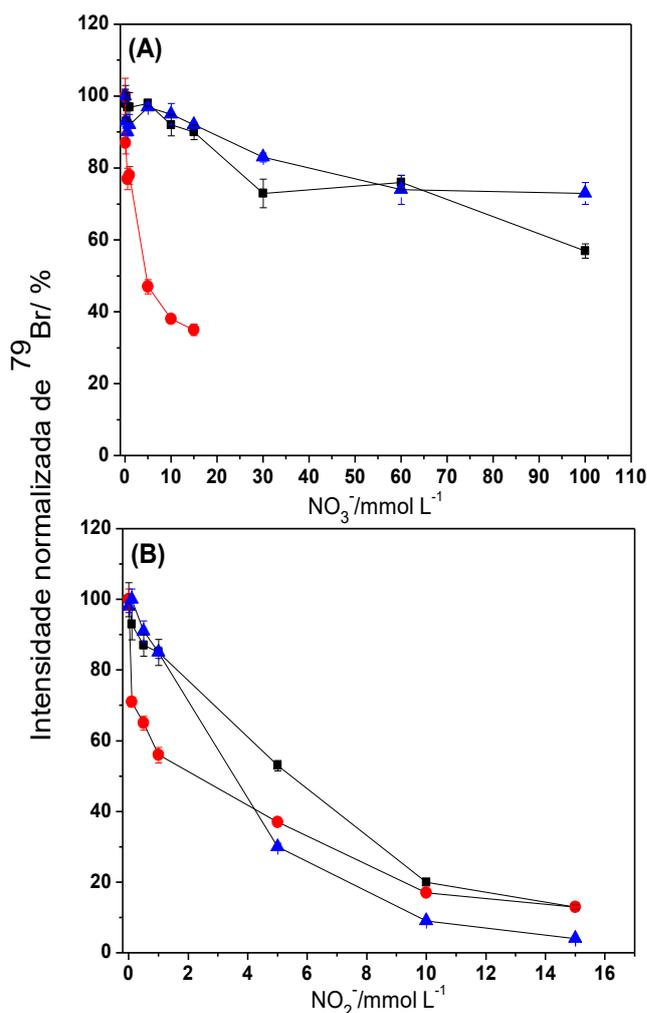
Diferentemente dos metais de transição, o efeito supressor oriundo de espécies oxidantes, tais como, NO_3^- e NO_2^- , na PVG de halogênios é menos significativo (LEONORI; STURGEON, 2019; STURGEON, 2017). As duas espécies provenientes do HNO_3 , por exemplo, têm elevada interação com elétrons solvatados e H^\cdot no ambiente fotoquímico, causando supressão na geração de diversos elementos (LOPES *et al.*, 2017; MACK; BOLTON, 1999; STURGEON, 2017). Essas espécies redutoras ($e_{(\text{aq})}^-$ e H^\cdot) são indispensáveis para a geração de espécies voláteis de metais de transição (STURGEON, 2017).

A possível supressão de sinal causada por NO_3^- e NO_2^- foi avaliada pela adição de sais de sódio contendo ambas espécies em concentrações de 0,1 – 100 mmol L^{-1} para NO_3^- e 0,1 – 15 mmol L^{-1} para NO_2^- em soluções contendo CH_3COOH 2% (v/v), 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} e 100 ng mL^{-1} de Br $^-$ ou BrO_3^- . Ambos reatores fotoquímicos foram avaliados, em experimentos separados.

Conforme apresentado na **Figura 30**, a PVG para Br $^-$ foi mais tolerante à presença de NO_3^- em relação ao NO_2^- , independente do reator utilizado. A supressão observada com a adição de 100 mmol L^{-1} de NO_3^- para Br $^-$ foi de

42 e 27% em relação com as soluções sem a presença do interferente, quando utilizado o reator “flow-through” e com a lâmpada germicida, respectivamente. A supressão da PVG para BrO_3^- foi superior à encontrada para o Br^- , independentemente do íon interferente. O sinal teve diminuição de 64 e 83% na presença de 15 mmol L^{-1} de NO_3^- e NO_2^- , respectivamente, em relação à solução sem a adição dos interferentes.

Figura 30: Avaliação do efeito de (A) NO_3^- e (B) NO_2^- na PVG de Br^- e BrO_3^- , na presença de 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} . (-■-) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br^- utilizando o reator “flow-through”; (-●-) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de BrO_3^- utilizando o reator “flow-through” e (-▲-) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br^- utilizando o reator com lâmpada germicida. Condição experimental: vazões da amostra de 3 ou 2 mL min^{-1} , potência de RF de 1150 W e vazão de Ar de 300 mL min^{-1} .



Fonte: figura adaptada por De Oliveira e colaboradores (2021).

Teoricamente, a adição de nitrato aumentaria a eficiência da PVG para Br⁻, pois o NO₃⁻ conseguiria capturar elétrons solvatados do complexo formado pela fotólise de Br⁻ no meio aquoso [[·]Br + e_(aq)⁻] (demonstrado na reação 7), permitindo a liberação de [·]Br para interagir com H₃C[·]. No entanto, nenhum efeito de melhora na eficiência do processo fotoquímico foi observado com a adição de NO₃⁻. Por sua vez, a causa para a maior magnitude do efeito supressivo observado para a PVG com BrO₃⁻ na presença de NO₃⁻ e NO₂⁻ ainda é desconhecida. Sturgeon (2019) sugeriu que o íon BrO₃⁻ é envolvido em diversas reações cascata com CO₂^{·-} e e_(aq)⁻ para ser reduzido à Br⁻ e, posteriormente formar [·]Br, como descrito na reação 7. Assim, o íon nitrato pode competir com o BrO₃⁻ pelas espécies redutoras, inibindo a redução do analito e posterior geração da espécie volátil CH₃Br. Ambos íons, nitrato e nitrito absorvem fortemente fótons na região UV-C, havendo, ainda, competição pelos fótons em 254 nm com os analitos, ácido acético e complexo (MACK; BOLTON, 1999; LOPES *et al.*, 2017).

6.2.5. Parâmetros de mérito

Curvas de calibração foram avaliadas para Br⁻ e BrO₃⁻, em concentrações entre 2 até 100 ng mL⁻¹, em soluções contendo CH₃COOH 2% (v/v) e Cu²⁺ 10 mg L⁻¹. Os dois reatores foram utilizados para a obtenção dos parâmetros de mérito, em vazões de solução distintas: para o reator “flow-through” foi utilizado 3 mL min⁻¹ e para o reator com lâmpada germicida foi utilizado 2 mL min⁻¹. Os resultados estão apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12: Parâmetros de mérito para Br⁻ e BrO₃⁻ obtidas por PVG-ICP-MS na presença de Cu²⁺ 10 mg L⁻¹.

	Br (Flow-through) ^a	Br (Lâmpada germicida) ^b	BrO ₃ ⁻ (Flow-through) ^a
Eficiência da PVG / %	94 ± 5	92 ± 5	76 ± 5
LOD / ng mL⁻¹	0,01	0,03	0,04
Precisão (%RSD @ 10 ng mL⁻¹)	2,5	4,0	3,2
Sensibilidade / cps mL ng⁻¹	5100	3000	3860
Branco / ng mL⁻¹	0,3	0,3	0,3

a – vazão das soluções em 3 mL min⁻¹;

b - vazão das soluções em 2 mL min⁻¹.

Equações da reta para cada analito foram estabelecidas como: $y = 5100x - 72$ ($R^2 = 0,9999$) e $y = 3860x - 2217$ ($R^2 = 0,9993$) para Br⁻ e BrO₃⁻, respectivamente, utilizando o reator “flow-through” e $y = 3000x - 1656$ ($R^2 = 0,9998$) para Br⁻ utilizando o reator com lâmpada germicida. As sensibilidades obtidas a partir de soluções de Br⁻ e BrO₃⁻ com introdução por PN foram aproximadamente 20 vezes menores do que as obtidas por PVG-ICP-MS, independente do reator fotoquímico.

A avaliação da eficiência de introdução dos analitos no ICP-MS foi realizada pela coleta da solução residual de 100 ng mL⁻¹ de Br⁻ ou BrO₃⁻, 10 mg L⁻¹ de Cu²⁺ e 2% (v/v) de CH₃COOH, após a mesma ser irradiada e separada pelo GLS, em ambos reatores fotoquímicos. As soluções coletadas foram posteriormente introduzidas no ICP-MS por PN para a determinação de Br. A determinação de Br também foi realizada em uma solução sem ser fotolisada, a fim de estabelecer um método de comparação entre as soluções fotolisadas e não fotolisadas. Após as determinações, eficiências de 94 ± 5 e 92 ± 5% foram determinadas para Br⁻, utilizando o reator “flow-through” e com lâmpada germicida, respectivamente. A eficiência de 76 ± 5% foi estimada para BrO₃⁻, utilizando o reator “flow-through”.

Embora as eficiências da PVG para Br⁻ para os dois reatores sejam similares, a sensibilidade quando utilizado o reator “flow-through” foi 1,7 vezes maior em relação ao reator com lâmpada germicida. A maior

sensibilidade encontrada pelo reator “flow-through” pode estar relacionada com a maior temperatura das soluções irradiadas, em relação ao reator com lâmpada germicida. A maior temperatura das soluções irradiadas pode aumentar a introdução de vapor ao ICP-MS, melhorando a eficiência de ionização do íon Br.

As temperaturas das soluções irradiadas por vazões de 2 e 3 mL min⁻¹ foram medidas para ambos reatores. Nas soluções provenientes do reator “flow-through”, temperaturas de ~53°C foram verificadas (em 3 mL min⁻¹), enquanto que 25 °C foi a temperatura medida nas soluções provenientes do reator com a lâmpada germicida (em 2 mL min⁻¹). A avaliação do aumento da sensibilidade em relação com a temperatura foi realizada pela determinação de Br por PVG-ICP-MS (utilizando o reator com a lâmpada germicida) em soluções de 100 ng mL⁻¹, 10 mg L⁻¹ de Cu²⁺ e 2% (v/v) de CH₃COOH, após as mesmas serem introduzidas em um banho de água com temperatura controlada entre 25 até 95°C. Em temperaturas de 44 até 53°C a intensidade de ⁷⁹Br aumentou aproximadamente 9%, em relação à solução mantida em temperatura de 25°C. Em 95°C, a intensidade foi 27% maior, em comparação com a solução mantida a 25°C. Levando em consideração o aumento de 9% e normalizando a sensibilidade para a vazão de amostra para 3 mL min⁻¹, estima-se que a sensibilidade de Br⁻ utilizando o reator com lâmpada germicida seja de 4910 cps mL/ng, ou seja, similar à obtida para Br⁻ utilizando o reator “flow-through”.

O aumento da sensibilidade em relação ao maior transporte de vapor d’água ao ICP foi verificada por Hu e colaboradores (2014). Os autores observaram aumento na sensibilidade para 60 elementos na ordem de 1,5 até 3 vezes quando foi introduzido ao plasma vapor d’água em medidas utilizando o LA-ICP-MS. Segundo os autores, o aumento da concentração de hidrogênio no eixo central do plasma aumenta pontualmente a temperatura do plasma, favorecendo a ionização de elementos como o Br (energia de ionização de 11,8 eV).

Os LODs avaliados pela presença de Cu²⁺ foram de 0,01 e 0,03 ng mL⁻¹ para Br⁻ utilizando o reator “flow-through” e com lâmpada germicida, respectivamente; e 0,04 ng mL⁻¹ para BrO₃⁻. Os LODs foram calculados multiplicando 3 vezes o desvio padrão gerado pela medida de 10 replicatas

da solução do branco. Em comparação com estudo prévio da PVG para Br⁻ e determinação por ICP-ToF-MS, o LOD encontrado no presente estudo foi 14 vezes menor (STURGEON, 2015). A precisão foi estabelecida pelo RSD (em %), a partir da medida de 10 replicatas da solução contendo 10 ng mL⁻¹ de Br⁻ e BrO₃⁻. O RSD estabelecido foi menor que 4%, independente do reator fotoquímico. O branco foi estimado em 0,3 ng mL⁻¹ Br, sendo sete vezes menor do que o determinado por Sturgeon (2015), para a PVG de Br⁻, utilizando o NH₄Cl. Estudos para a identificação dos níveis do branco foram realizados com soluções contendo 10 e 20 mg L⁻¹ de Cu²⁺, em meio de CH₃COOH 1 ou 2% (v/v). Não houve influência do meio no aumento das contagens para ⁷⁹Br na solução branco, causadas por ³⁸Ar⁴⁰Ar¹H⁺ ou ⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H⁺.

6.3. Conclusões parciais

O estudo demonstrou aumento na eficiência da PVG para Br⁻ e BrO₃⁻ pelo uso de Cu²⁺. A geração de Br⁻ foi viabilizada pelo uso de um reator fotoquímico simples e de baixo custo, constituído por uma lâmpada germicida convencional. O uso do reator “flow-through” possibilitou a geração fotoquímica de ambas espécies Br⁻ e BrO₃⁻. Os resultados obtidos pela lâmpada germicida (sem a irradiação de fótons em 185 nm) sugerem que os processos envolvendo a transferência de radical são os mais importantes para a geração de CH₃Br, na presença de Cu²⁺. Adicionalmente, a presença do metal de transição resultou em LODs em níveis inferiores aos alcançados em trabalhos anteriores para a PVG de Br⁻, utilizando o NH₄Cl como potencializador do processo fotoquímico. Procedimentos envolvendo aplicações em amostras reais, bem como para a análise de especiação de Br⁻ e BrO₃⁻ necessitam de maiores investigações em estudos futuros.

Parte 4 - Geração de espécies voláteis de Os por processos de fotorredução

7. Objetivos específicos

- Viabilizar a geração fotoquímica de espécies voláteis de Os a partir de processos de fotorredução, em meio de CH₃COOH;
- avaliar o efeito oriundo da presença de metais de transição, na eficiência da PVG para Os;
- verificar as condições ótimas para a PVG, tais como, vazão de amostra e de Ar, tempo de exposição ao UV e concentração de Co²⁺, Cu²⁺ ou Fe^{3/2+} e de CH₃COOH.
- avaliar a geração fotoquímica de Os a partir de métodos disponíveis na literatura, com a presença de HNO₃, para fins comparativos;
- verificar os parâmetros de mérito para a determinação de Os por PVG-ICP-MS;
- realizar a determinação de Os em amostras reais.

7.1. Procedimento experimental

7.1.1. Instrumentação

A detecção das espécies voláteis de ósmio foi realizada utilizando um ICP-MS ELAN DRC II (Perkin-Elmer Sciex, EUA). Nenhum gás de colisão foi adicionado na célula de reação. Os isótopos ¹⁹²Os, ¹⁹⁰Os, ⁵⁷Fe e ⁵⁶Fe foram monitorados continuamente. As demais condições operacionais do equipamento estão apresentadas na **Tabela 13**.

Tabela 13: Condições do ICP-MS para a determinação de Os.

Potência RF / W		1150
Vazão de Ar / (L min ⁻¹)	plasma	15,0
	auxiliar	1,2
	nebulizador	0,9
Modo de medição		<i>peak hopping</i>
Varreduras /leituras		30
Leituras/replicata		1
Replicatas		3
“Dwell Time”		30 ms
Auto lens mode		On
Isótopos monitorados (<i>m/z</i>)		¹⁹² Os, ¹⁹⁰ Os, ⁵⁷ Fe e ⁵⁶ Fe

A geração fotoquímica de vapor de Os foi realizada com a utilização do reator do tipo “flow-through”, contendo uma lâmpada de Hg de baixa pressão, com potência nominal de 19 W (Beijing Titan Instrument Co. Ltd., Beijing, China). A descrição completa, bem como a representação esquemática do reator “flow through”, estão descritas e apresentadas na seção 6.1.1. O reator com lâmpada germicida foi utilizado nesse estudo, para fins de comparação da eficiência da PVG de Os e o mesmo está descrito na seção 6.1.1.

7.1.2. Reagentes e Soluções

Soluções teste contendo Os 100 ng mL^{-1} foram preparadas a partir da diluição de uma solução padrão de $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ 1000 mg L^{-1} (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA). Como precursor orgânico, foi utilizado ácido acético 99,7 % (v/v) e ácido fórmico $\geq 88\%$ (v/v) (Anachemia Chemicals, Quebec, Canada). Para viabilizar reações de foto-oxidação, foram utilizados HNO_3 (65 %) bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo e H_2O_2 (37%) (Anachemia Chemicals, Quebec, Canada). Soluções estoque de 5000 mg L^{-1} de CuSO_4 (BDH Inc., Toronto), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Baker Chemical Co., Filadélfia, EUA), $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) foram preparadas individualmente e utilizadas como potencializadores dos processos fotoquímicos. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) produzida em um sistema Milli-Q (Millipore Sigma, EUA).

7.1.3. Procedimento experimental

Soluções teste contendo $1 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Os, CH_3COOH 1% (v/v) e $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ foram inseridas, em alíquotas de $300 \text{ }\mu\text{L}$ (por replicata) no reator “flow-through” a partir de uma bomba peristáltica, em uma vazão de 2 mL min^{-1} (corresponde a 21 s de exposição à radiação UV). O tempo de irradiação das soluções foi controlado pelo desligamento da bomba peristáltica por tempos determinados para o posterior transporte das soluções irradiadas ao GLS. A obtenção do sinal de ^{192}Os foi obtido pela altura do sinal e pelo sinal transiente. No entanto, a altura do sinal foi escolhida para os experimentos,

por resultar em melhor sensibilidade do analito e precisão das medidas. O efeito de Fe^{2+} na eficiência da PVG para Os foi avaliado em concentrações de 5 até 100 mg L^{-1} . As condições experimentais da PVG foram avaliadas, incluindo, a vazão das soluções, tempo de irradiação, vazão de Ar para carrear as espécies voláteis do GLS ao ICP e o efeito da presença de NO_3^- e NO_2^- . A concentração de CH_3COOH foi avaliada em concentrações entre 0,5 até 30% (v/v).

7.2. Resultados e Discussões

7.2.1. Avaliação do meio redutor para a PVG de Os

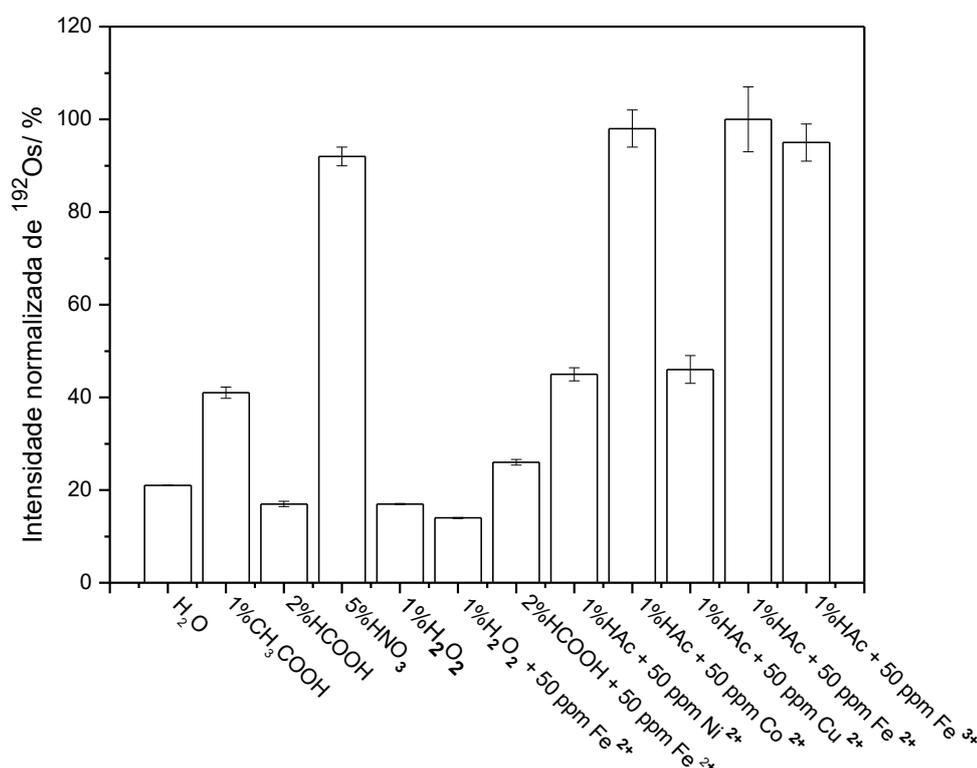
A PVG para Os a partir de um meio oxidante foi investigada por Zhu *et al.* (2014), utilizando apenas H_2O , e por Gao e colaboradores (2017), em soluções de 5% (m/v) de HNO_3 . Em ambos os estudos, os autores relataram grande eficiência da geração de OsO_4 a partir de reações de foto-oxidação, além da necessidade de utilizar banhos aquecidos, posterior à irradiação das soluções, a fim de melhorar a separação da espécie volátil. Como exemplo, Zhu *et al.*, (2014) utilizaram um recipiente com óleo, em temperatura controlada de 100°C , em uma etapa anterior à entrada da solução irradiada ao GLS, enquanto que Gao *et al.*, (2017) irradiaram a solução teste no reator fotoquímico por 150 s, com o objetivo de provocar aquecimento na solução, além de utilizar um banho de água com temperatura de 90°C após a saída do reator fotoquímico. Em nenhum dos estudos foi investigada a possibilidade de conduzir a PVG em um ambiente redutor, a fim de promover a formação de diferentes espécies voláteis de Os e eliminando a necessidade da etapa de aquecimento.

As investigações para a geração de espécies voláteis de Os a partir de reações de fotorredução foram realizadas utilizando soluções contendo 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Os, CH_3COOH ou HCOOH , em concentrações de 1 e 2% (v/v), respectivamente. A utilização de metais de transição, tais como, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} para aumentar a eficiência de geração da espécie volátil também foi investigada, em concentração de 50 mg L^{-1} . Para fins de comparação, soluções com meio oxidante, para a geração de OsO_4 , também foram investigadas. Para isso, utilizou-se 1% (v/v) de H_2O_2 , apenas H_2O , 5% (m/v) de HNO_3 , e 1% (v/v) de H_2O_2 com a adição de 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} . As

soluções foram inseridas no reator “flow-through” em uma vazão de 2 mL min⁻¹ (21 s tempo de exposição), enquanto que para o reator contendo uma lâmpada germicida convencional a vazão das soluções foi de 1,0 mL min⁻¹ (120 s de tempo de exposição).

Os resultados apresentados na **Figura 31** mostram a elevada eficiência da PVG para Os em soluções contendo HNO₃ 5% (m/v); no entanto, o mesmo não foi observado em soluções contendo apenas H₂O, evidenciado por Zhu e colaboradores (2014). Surpreendentemente, a irradiação das soluções contendo CH₃COOH 1% (v/v), na presença de Fe²⁺, Fe³⁺ ou Co²⁺, resultou em eficiência de geração equivalente à encontrada utilizando HNO₃ 5% (m/v). Em relação à solução contendo apenas 1% (v/v) de CH₃COOH, a presença dos metais de transição nas soluções aumentou a intensidade de sinal para Os em 2,4 vezes. A adição de Cu²⁺ resultou em aumento na eficiência da PVG para Os, embora tenha sido duas vezes inferior ao resultado encontrado na presença dos demais metais citados.

Figura 31: Efeito do meio oxidante ou redutor para a geração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Os, utilizando o reator fotoquímico “flow-through”. Fe, Ni, Co ou Cu foram adicionados em concentração de 50 mg L^{-1} . As respostas foram normalizadas a partir da intensidade máxima obtida na solução contendo CH_3COOH 1% (v/v) + Fe^{2+} . Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min^{-1} ; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min^{-1} .



A utilização de HCOOH , mesmo com a adição de Cu^{2+} ou Fe^{2+} , não resultou no aumento da deficiência da PVG para Os em relação às soluções de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} , Co^{2+} ou HNO_3 5% (m/v). A mesma ineficiência foi observada nas soluções contendo H_2O_2 1% (v/v) com/sem a presença de Fe^{2+} . A PVG para Os em soluções de CH_3COOH 1% (v/v) na presença de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} e HNO_3 5% (m/v), utilizando o reator convencional composto pela lâmpada germicida forneceu resultados 50% inferiores em relação às mesmas soluções utilizando o reator “flow-through”. Assim, experimentos subsequentes utilizando o reator convencional não foram realizados.

As PVG conduzida em soluções contendo apenas H_2O foi avaliada com maior detalhe, a fim de aumentar a eficiência da PVG para Os, conforme reportado por Zhu *et al.*, (2014). Para isso, a solução foi submetida a temperaturas de 100°C , em um banho de água, após a irradiação no reator

“flow-through”. No entanto, a eficiência da reação permaneceu inferior à encontrada no presente estudo na presença dos metais de transição em meio de CH_3COOH 1% (v/v) (aproximadamente 5 vezes), bem como como a relatada pelos autores.

Embora Co^{2+} e Fe^{3+} tenham propiciado efeitos equivalentes na PVG, Fe^{2+} foi escolhido para as otimizações posteriores.

7.2.2. Otimização das condições da PVG

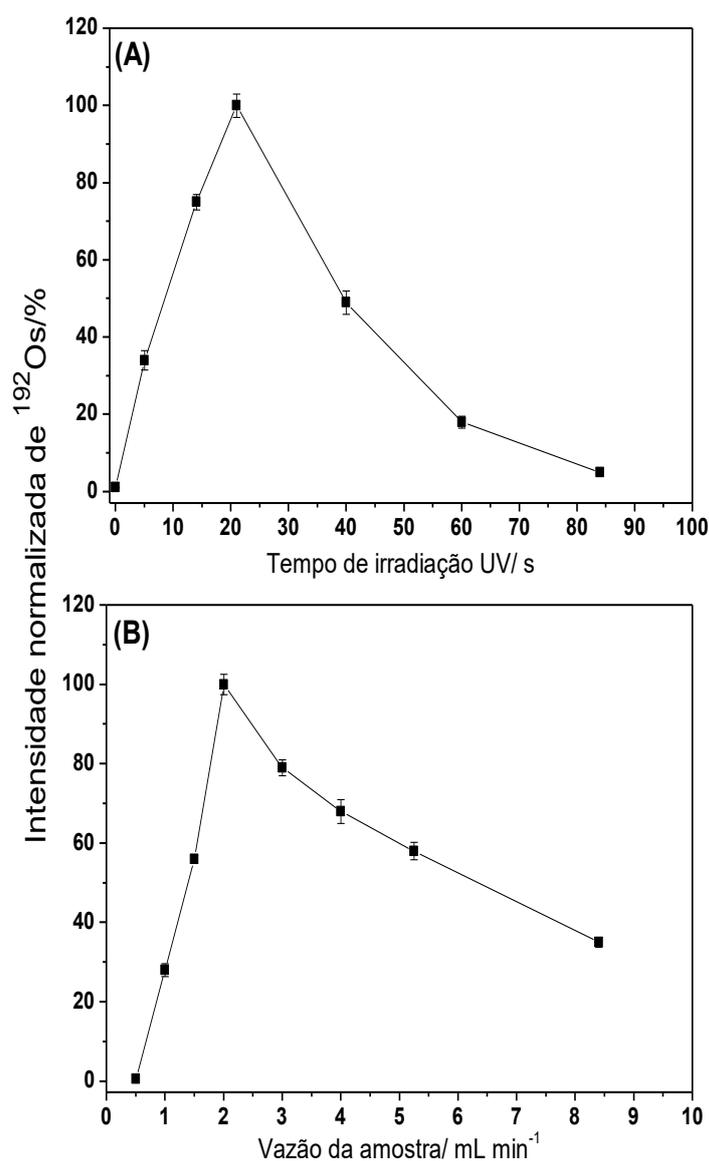
A vazão de Ar, responsável pelo transporte das espécies voláteis de Os ao ICP-MS e auxiliar na separação de fases no GLS, foi avaliada. Os experimentos foram realizados com uma vazão de amostra de 2 mL min^{-1} . Vazões de Ar de 150 a 800 mL min^{-1} foram utilizadas para a otimização. Baixa separação e transporte da espécie volátil de Os foi observada em vazões entre $150\text{-}400 \text{ mL min}^{-1}$ e a melhor condição que estabelece a eficiência de transporte/separação foi encontrada com 600 mL min^{-1} de Ar. Nessa condição, a intensidade de sinal foi aumentada em 96% em relação à vazão de 150 mL min^{-1} . Em vazões superiores a 600 mL min^{-1} , a intensidade do sinal para ^{192}Os foi diminuída em 54%, o que pode estar relacionado com a diluição do produto volátil.

O tempo de exposição, ou seja, o período no qual as soluções são irradiadas para que ocorra a fotólise do CH_3COOH e os demais compostos presentes em solução foi avaliado de 5 até 84 s (correspondente a vazões da amostra de 0,5 até $8,4 \text{ mL min}^{-1}$). Para selecionar o período desejado, a solução teste era inserida no reator fotoquímico e assim que a mesma era transportada ao caminho central do reator, a bomba peristáltica era interrompida e o tempo era cronometrado. A solução teste foi composta por CH_3COOH 1% (v/v), Fe^{2+} 50 mg L^{-1} e 1 ng mL^{-1} de Os, e a introdução manual consistiu em $300 \mu\text{L}$ de cada replicata ($n=3$). A etapa subsequente era o transporte da solução irradiada para o GLS em uma vazão constante de 2 mL min^{-1} . É importante ressaltar que a vazão da solução foi a mesma utilizada em todos os tempos de irradiação. Dessa forma, conseguiu-se avaliar possíveis processos de decomposições do produto volátil, estes sendo térmico ou fotoquímico. O tempo de irradiação em 0 s foi avaliado com a lâmpada do reator desligada.

A partir da **Figura 32A** é possível observar uma relação linear entre o tempo de exposição e o sinal analítico de ^{192}Os , entre 5 e 21 s. Essa relação indica uma elevada eficiência de geração da espécie volátil do analito. Em 21 s, a máxima resposta foi encontrada, ou seja, uma ótima condição entre interação dos fótons com a solução foi estabelecida. A partir desse período de exposição, percebe-se uma diminuição de sinal, que pode estar relacionada com a decomposição (térmica ou fotoquímica) do composto de interesse. Nas condições ótimas de tempo de exposição, a resposta em 21 s foi 3 e 20 vezes superior ao sinal encontrado em 5 e 84 s, respectivamente. A mesma otimização do tempo de exposição foi realizada utilizando a solução de HNO_3 5% (m/v), como parâmetro de comparação. Diferente ao resultado encontrado por Gao *et al.*, (2017) (150 s), o tempo de exposição ótimo para a geração de Os foi de 21 s, utilizando o mesmo reator fotoquímico. Quando a solução de HNO_3 5% (m/v) foi exposta por 150 s à radiação UV, o sinal diminuiu 170 vezes em relação ao resultado obtido em 21 s. Esse resultado antagônico verificado entre os dois estudos revela que a elevada eficiência da geração de Os, encontrado por Gao *et al.*, (2017), está relacionada com a etapa de aquecimento da solução em banho de água e não com os processos fotoquímicos.

A influência dos processos conjuntos de tempo de irradiação e capacidade de separação do GLS foi verificada através da avaliação da vazão das soluções entre 0,5 até 8,4 mL min^{-1} . Nesse experimento, a vazão das soluções era correspondente à velocidade da bomba peristáltica, sem o interrompimento da mesma. A **Figura 32B** apresenta, igualmente, uma relação linear entre o sinal do analito e as vazões de 0,5 até 2 mL min^{-1} . A menor vazão de amostra, em 0,5 mL min^{-1} , resultou em baixa capacidade do GLS em separar adequadamente as fases vapor e condensada, bem como na possível decomposição do produto volátil. Em 2 mL min^{-1} (correspondente ao tempo de exposição de 21 s), a melhor condição de separação foi obtida, sendo que o sinal foi 167 vezes maior em relação à vazão de 0,5 mL min^{-1} . Em vazões superiores a 2 mL min^{-1} o sinal para Os decaiu, demonstrando novamente a ineficiência de separação do GLS quando as soluções são inseridas rapidamente no mesmo e a menor taxa de interação da irradiação proveniente da lâmpada de Hg com a solução teste.

Figura 32: Avaliação do efeito de: (A) tempo de irradiação UV (vazão de amostra fixada em 2 mL min⁻¹) e (B) vazão de amostra no sinal obtido por PVG-ICP-MS para ¹⁹²Os. Composição da solução: CH₃COOH 1% (v/v), Fe²⁺ 50 mg L⁻¹ e 1 µg L⁻¹ de Os. As respostas foram normalizadas pelas intensidades máximas obtidas em 21 s (A) e 2 mL min⁻¹ (B). A precisão está representada pela barra de erros (n=3). Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min⁻¹; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min⁻¹.



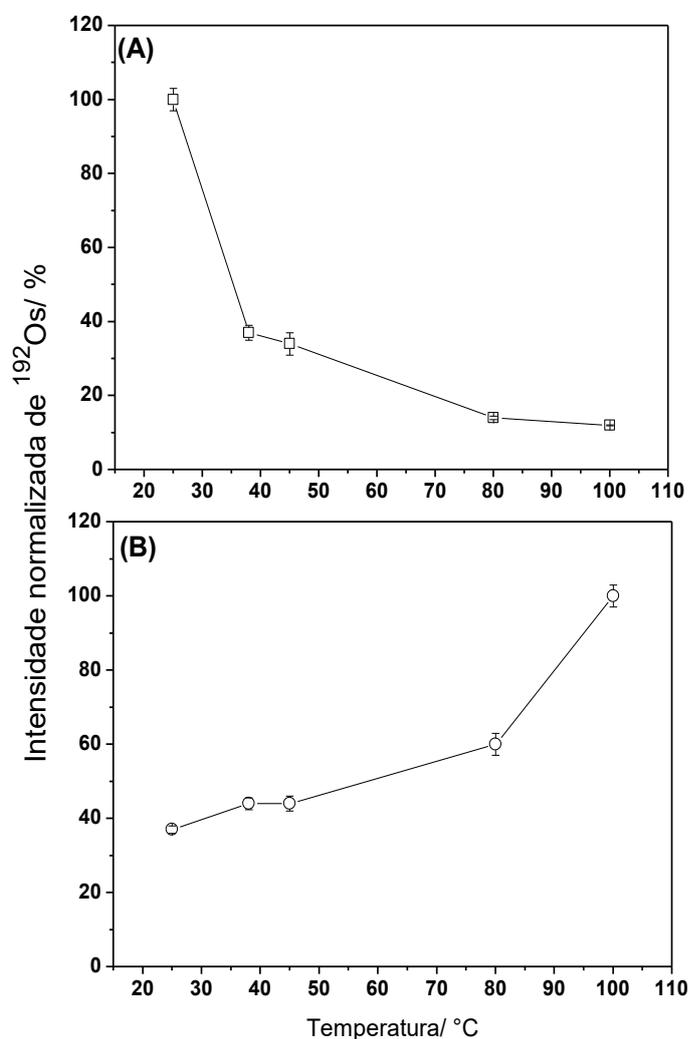
Pelos resultados obtidos nos experimentos de tempo de exposição e vazão da amostra, a temperatura demonstrou ter uma influência significativa na geração eficiente do produto volátil de Os. Para verificar a influência da

temperatura sobre a solução irradiada, experimentos utilizando um banho de água com temperatura controlada foram realizados. As soluções irradiadas foram submetidas a temperaturas de 25 até 100°C em um banho de água, posicionado entre o reator fotoquímico e o GLS. Um capilar de quartzo foi imerso no banho de água, permitindo a passagem da solução. Comparações entre os sistemas $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$ e HNO_3 foram conduzidos e os resultados estão apresentados na **Figura 33**. A maior facilidade de liberação de OsO_4 em maiores temperaturas foi observada no sistema contendo HNO_3 5% (m/v) e está em concordância com o resultado relatado por (GAO *et al.*, 2017). Um aumento de 60% foi verificado no sinal para Os nas soluções aquecidas a 100°C, em relação às soluções em temperatura ambiente (~25°C). Um efeito completamente oposto foi verificado com a solução contendo CH_3COOH 1% (v/v) e 50 mg L⁻¹ de Fe^{2+} , para a qual houve provável decomposição do produto volátil de Os com o aumento da temperatura. Em 100 °C, por exemplo, houve redução de 90% do sinal analítico. Claramente, diferentes produtos voláteis de Os estão sendo formados a partir de reações de foto-oxidação (HNO_3) e fotorredução ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$), com comportamentos térmicos distintos.

A síntese de espécies voláteis de Os utilizando as condições “convencionais” da PVG, ou seja, com o emprego de ácidos carboxílicos (reações de fotorredução), não foi reportada, até então, na literatura. Baseado nas reações mais aceitas para a obtenção das espécies voláteis dos metais de transição utilizando a PVG, acredita-se que produtos alquilados e/ou carbonílicos podem estar sendo gerados. O processo não fotoquímico para a síntese de compostos carbonílicos, por exemplo, envolve a redução do metal central e é, geralmente, realizada em temperaturas e pressões elevadas, em um ambiente contendo CO (processo de Hieber) (ABEL; STONE, 1969; LEADBEATER; SHOEMAKER, 2008). Carter *et al.*, (1982), verificaram e discutiram a síntese de diversos complexos de Os, na forma de hidretos, alquilados e carbonílicos, incluindo espécies como, $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2$ e $\text{Os}(\text{CO})_4\text{H}_2$. Espécies análogas, envolvendo ósmio e radicais CO, $\text{H}_3\text{C}\cdot$ e $\text{H}\cdot$, podem estar sendo geradas na presença de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$. A caracterização das diferentes espécies de Os produzidas

nos diferentes sistemas poderia ser conduzida, por exemplo, através da cromatografia gasosa acoplada com a espectrometria de massa (GC-MS). No entanto, não foi possível a realização desse experimento.

Figura 33: Efeito da temperatura no sinal obtido por PVG-ICP-MS para ^{192}Os em partir de dois sistemas distintos: (A) meio redutor contendo $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$ e (B) meio oxidante contendo HNO_3 . As respostas foram normalizadas a partir da intensidade máxima obtida em 25°C , no painel (A) e 100°C no painel (B). Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min^{-1} ; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min^{-1} .

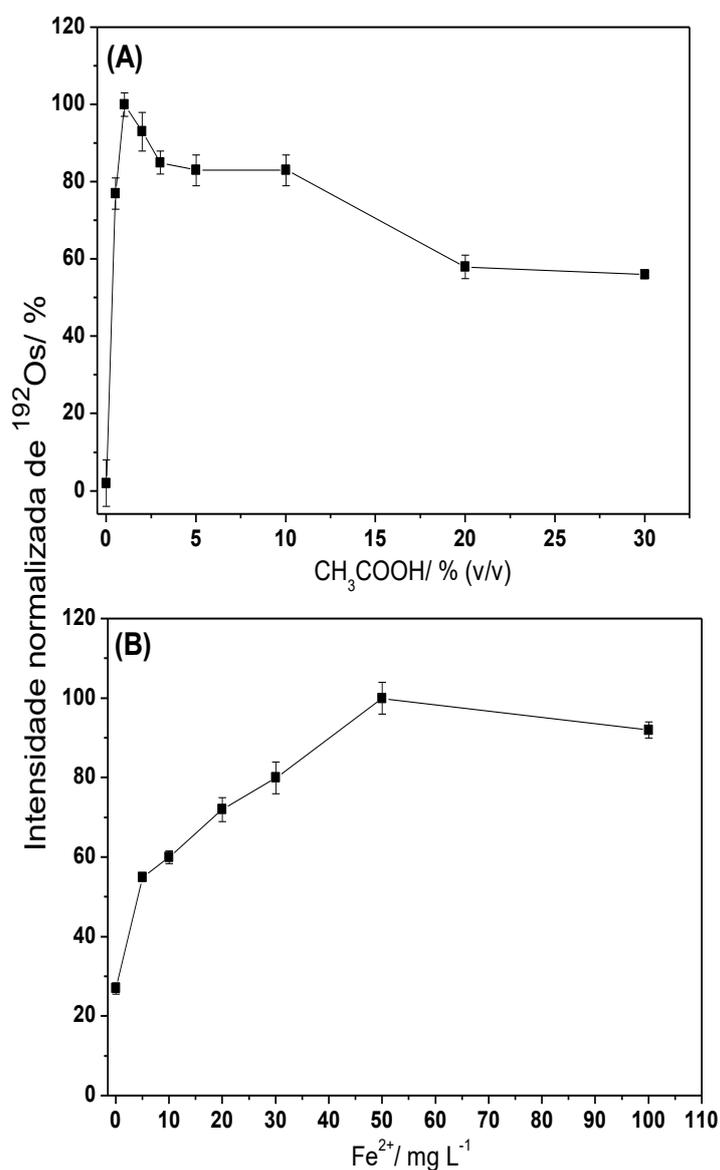


A otimização da concentração de ácido acético, responsável pela produção de radicais ($\text{H}_3\text{C}\cdot$, $\text{CO}_2\cdot^-$, $\text{H}\cdot$, $\text{CO}\cdot$) e elétrons solvatados, foi realizada pela adição de 0,5 até 30 % (v/v) do ácido carboxílico. A avaliação

da concentração ótima de Fe^{2+} também foi realizada em uma faixa de 5-100 mg L^{-1} . A partir da **Figura 34** percebe-se a imediata geração da espécie volátil de Os na presença de 0,5% (v/v) de CH_3COOH e uma condição ótima foi estabelecida com 1% (v/v) do ácido. Nessa condição, o sinal foi 50 vezes maior em relação à solução sem a presença de CH_3COOH . Concentrações de CH_3COOH superiores a 1% (v/v) resultaram na diminuição da eficiência da PVG para Os, como consequência da menor penetração do fótons na solução ou por reações envolvendo radicais CO e H_3C^\cdot , resultando na formação de radicais acetil e alterando o mecanismo para a geração do produto desejado (HUNTER, 1953).

O resultado do impacto da concentração de Fe^{2+} na PVG para Os, apresentado na **Figura 34B**, mostra grande eficiência na geração do analito entre 30 e 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} . A resposta máxima foi obtida para 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} , sendo 3,7 vezes maior em relação à solução sem a presença de Fe^{2+} .

Figura 34: Otimização da concentração de (A) CH_3COOH (presença de 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} e (B) Fe^{2+} (presença de 1% (v/v) CH_3COOH) para PVG de Os. As respostas foram normalizadas pelas intensidades máximas obtidas pelo ponto CH_3COOH 1% (v/v), no painel (A) e 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} , no painel (B). Experimento: tempo de exposição em 21 s e vazão de Ar em 600 mL min^{-1} .



Embora diversos metais de transição tenham sido utilizados na PVG, aumentando a eficiência de geração de diversos analitos, pouco é conhecido a respeito do mecanismo de ação (HU *et al.*, 2019; VYHNANOVSKÝ; STURGEON; MUSIL, 2019; ZENG *et al.*, 2020). Maiores evidências e esclarecimentos sobre a ação dos metais de transição na PVG são

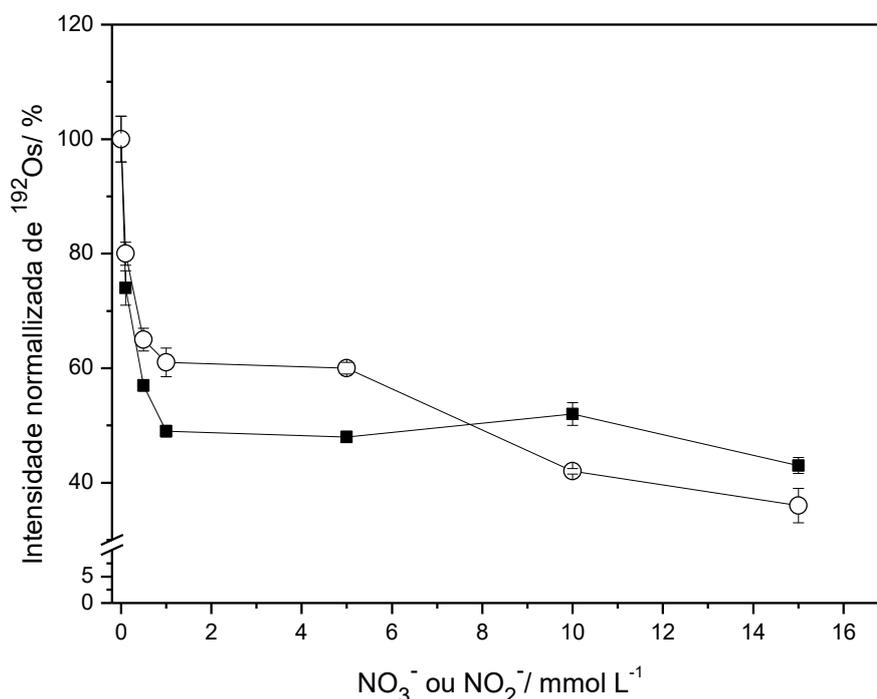
abordadas para halogênios (LEONORI; STURGEON, 2019). O efeito de ação de Fe^{2+} ou Fe^{3+} para no aumento da eficiência da PVG de Os é completamente desconhecido. O que se sugere é que processos fotoquímicos entre os íons de ferro e os complexos formados com os ácidos carboxílicos contribuem para as reações envolvendo os analitos na PVG (LEONORI; STURGEON, 2019). Reações fotoquímicas envolvendo complexos de Fe^{2+} e Fe^{3+} e ácidos carboxílicos são conhecidos na literatura (ABRAHAMSON; REZVANI; GEORGE, 1994; ZHANG *et al.*, 2009; ZUO; DENG, 1997). Outra hipótese é baseada nos processos de transferência de carga dos complexos de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} com os ácidos carboxílicos após irradiação na região do UV-C. Este processo resultaria na liberação de elétrons solvatados para a solução contendo o analito, facilitando a redução do mesmo (ZUO; DENG, 1997). Adicionalmente, as lâmpadas de Hg utilizadas para a PVG emitem, também, fótons na região UV-B, e muitos processos de transferência de carga dos complexos metais-ácidos carboxílicos podem promover a produção de $\text{CO}_2^{\cdot-}$, outro agente com grande potencial de redução (HU *et al.*, 2019; ZENG *et al.*, 2020; ABRAHAMSON; REZVANI; GEORGE, 1994; BIDEAU *et al.*, 1987; CARRAHER; PESTOVSKY; BAKAC, 2012; GLEBOV *et al.*, 2011; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996; YUEGANG; HOLGNÉ, 1992; YUENGANG; HOIGNÉ, 1994). No presente estudo, o Os(IV) poderia ser reduzido a Os(0) reagindo com radicais provenientes da fotólise do CH_3COOH , tais como, $\text{H}_3\text{C}^{\cdot}$, H^{\cdot} e CO^{\cdot} , formando uma espécie volátil organometálica.

7.2.3. Avaliação do efeito oriundo da presença de NO_3^- e NO_2^-

O efeito da presença de NO_3^- e NO_2^- na PVG de Os foi verificada em concentrações na faixa de 0,1 a 15 mmol L^{-1} dos ânions, em uma solução de CH_3COOH 1 %, Fe^{2+} 50 mg L^{-1} e 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Os. Os resultados mostrados na **Figura 35** mostram elevada supressão da PVG de Os já com a menor concentração avaliada de NO_3^- e NO_2^- (0,1 mmol L^{-1}). Com 1,0 mmol L^{-1} de ambos interferentes, a eficácia da reação fotoquímica diminuiu ~40-50% e ~60% com 15 mmol L^{-1} de NO_3^- e NO_2^- . Além da elevada interação com radicais e elétrons solvatados, ambos ânions tem a capacidade de absorver

fótons em 254 nm, impactando nas reações de redução importantes para a geração da espécie volátil de Os e causando competição por fótons, diminuindo os possíveis processos de transferência de carga (MACK; BOLTON, 1999; LOPES *et al.*, 2017). O presente resultado suporta a hipótese de que um diferente composto volátil tenha sido sintetizado a partir da reação fotoquímica conduzida em $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$, pois ambos os ânions não seriam interferentes para a geração de OsO_4 a partir de HNO_3 5% (m/v) (GAO *et al.*, 2017).

Figura 35: Efeito de NO_3^- (-■-) e NO_2^- (-○-) na PVG de Os na presença de CH_3COOH 1% (v/v) e Fe^{2+} 50 mg L⁻¹. As respostas foram normalizadas pela intensidade máxima obtida pela solução teste sem a presença dos ânions. Condição experimental: vazão de Ar 600 mL min⁻¹; potência de RF de 1150 W e vazão da solução de 2 mL min⁻¹.



7.2.4. Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito foram avaliados, nas condições otimizadas para a PVG de Os em soluções com CH_3COOH 1% (v/v) e 50 mg L⁻¹ de Fe^{2+} , utilizando o reator “flow-through”. Os parâmetros de mérito foram

igualmente avaliados em meio oxidante, com soluções de HNO₃ 5% (m/v), para fins de comparação. Todos os resultados estão apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14: Parâmetros de mérito para a determinação de Os por PVG-ICP-MS.

	Os (CH ₃ COOH + Fe ²⁺)	Os (HNO ₃ 5% (m/v))
Eficiência da PVG / %	91 ± 5	-
LOD / pg mL ⁻¹	0,16	1,6
Precisão (% RSD @ 10 ng mL ⁻¹)	4,0	4,0
Sensibilidade / cps mL ng ⁻¹	1,83 x 10 ⁵	2,00 x 10 ⁵
Branco / pg mL ⁻¹	2	10

Curvas de calibração para ambos os meios foram avaliadas em uma faixa de concentração de 0,2 a 3 ng mL⁻¹ de Os. As equações da reta foram estimadas em $y=183400x - 2100$ ($R^2 = 0,9993$) para o meio redutor (CH₃COOH/Fe²⁺) e $y=200100x - 9800$ ($R^2 = 0,9988$) para o meio oxidante (HNO₃ 5% (m/v)), sendo que a diferença de sensibilidade foi de aproximadamente 8% entre as curvas. O sinal obtido a partir da solução de Os 1 ng mL⁻¹, utilizando a PVG foi 25 e 27 vezes superior ao obtido pela introdução utilizando a PN, em meio de CH₃COOH/Fe²⁺ e HNO₃, respectivamente. Evidencia-se, portanto, a maior eficácia do processo de introdução do analito em forma de vapor no canal axial do plasma do ICP-MS. As curvas de calibração em meio de CH₃COOH/Fe²⁺ e HNO₃ também foram avaliadas utilizando a lâmpada germicida. No entanto, as sensibilidades obtidas em ambos os meios foram 2,3 vezes menores em relação às obtidas pelo reator “flow-through”.

Os LODs e os LOQs foram calculados, respectivamente, multiplicando 3 e 10 vezes o desvio padrão obtido a partir da medição de 10 replicatas das soluções do branco. Para a solução contendo CH₃COOH/Fe²⁺ e HNO₃, os LODs foram de 0,2 e 2 pg mL⁻¹, respectivamente, e os LOQs foram de 0,6 e 6 pg mL⁻¹. O LOD encontrado por Gao *et al.*, (2017), foi 40 vezes maior do que o encontrado no presente trabalho utilizando o sistema CH₃COOH/Fe²⁺.

Embora as sensibilidades encontradas nas duas curvas de calibração tenham sido relativamente próximas, o valor do branco obtido a partir do meio redutor foi cinco vezes menor em relação ao meio oxidante. A intensidade de sinal para ^{192}Os na solução branco contendo $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$ foi 5,5 vezes menor do que o encontrado na solução contendo HNO_3 . Para minimizar contaminação observada para a PVG em meio de HNO_3 , o mesmo foi bidestilado; no entanto, a contaminação permaneceu. A hipótese mais óbvia é de um efeito de memória associado à produção de OsO_4 . A precisão foi obtida através do RSD (%) de 10 replicatas da solução contendo 1 ng mL^{-1} de Os, resultando em 4% para ambos meios.

A avaliação da eficiência de introdução dos analitos no ICP-MS foi realizada pela coleta da solução residual de 1 ng mL^{-1} de Os, 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 1 % (v/v) de CH_3COOH , após a mesma ser fotolisada e separada pelo GLS. A solução coletada foi posteriormente introduzida no ICP-MS por PN para a determinação de Os. A determinação de Os também foi realizada em uma solução não fotolisada, a fim de estabelecer um método de comparação entre as soluções fotolisadas e não fotolisadas. Após as determinações, eficiência de $91 \pm 5\%$ foi encontrada para Os. Tentativas de estimar a eficiência da PVG de Os no meio de HNO_3 5% (m/v) não foram bem sucedidas, pelo elevado efeito de memória causado pelo meio oxidante. Gao *et al.*, (2017) relataram o mesmo efeito de memória ao utilizar HNO_3 e os mesmos autores não estimaram a eficiência da PVG de Os, possivelmente pela elevada contaminação. Conforme sugerido pelos autores, foi utilizada uma solução de limpeza contendo NH_3 5% (m/v), inseridas no reator após cada replicata. No entanto, não foi possível estabelecer a eficiência de geração de Os a partir de soluções preparadas em meio de HNO_3 .

7.2.5. Aplicação a amostras reais

A aplicação do método desenvolvido para a determinação de Os foi avaliada em amostras com matrizes distintas: (i) água mineral, água potável de torneira e neve fresca, coletadas na cidade de Ottawa-Canadá; e (ii) três materiais de referência certificados (CRMs - disponíveis e produzidas pelo NRC), DORM-3 (músculo de peixe), MESS-4 (sedimento do rio Miramishi) e PACS-3 (sedimento da costeira do pacífico). O preparo de amostra para os

CRMs consistiu na digestão ácida em forno micro-ondas. Para isso, foram pesados cerca de 0,25 g de cada amostra e adicionada uma mistura de HNO₃, HF e HCl. As amostras digeridas foram diluídas com 25 mL de água deionizada e a concentração de HNO₃ residual foi de 0,5 %.

Para aplicação na PVG, cada solução contendo os CRMs foi diluída 10 vezes, em soluções contendo CH₃COOH 1% (v/v) e Fe²⁺ 50 mg L⁻¹. Uma vez que nenhuma informação sobre a concentração de Os foi encontrada para os CRMs, as amostras foram enriquecidas para conter 1 ng mL⁻¹ do analito. Para as amostras de água, nenhuma diluição foi realizada pela sabida ausência de Os nas mesmas e o mesmo procedimento de enriquecimento para 1 ng mL⁻¹ do analito foi realizado.

Conforme apresentado na **Tabela 15**, as concentrações de Os nas amostras teste ficaram abaixo do LOQ, de acordo com as expectativas. Recuperações entre 94-109% em todas as amostras, a partir da calibração externa, comprovam a aplicabilidade do método proposto utilizando a PVG.

Tabela 15: Determinação de ¹⁹²Os em amostras com matrizes distintas utilizando a PVG-ICP-MS.

Amostra	Adicionado, ng mL ⁻¹	Determinado	Recuperação, %
Água mineral	0	<0,6 ^a	94 ± 3
	1	0,94 ± 0,03 ^b	
Água potável	0	<0,6 ^a	103 ± 7
	1	1,03 ± 0,07 ^b	
Neve	0	<0,6 ^a	95 ± 5
	1	0,95 ± 0,05 ^b	
MESS-4	0	<0,6 ^c	94 ± 2
	1	0,94 ± 0,02 ^d	
DORM-3	0	<0,6 ^c	109 ± 9
	1	1,09 ± 0,09 ^d	
PAC-3	0	<0,6 ^c	94 ± 1
	1	0,94 ± 0,01 ^d	

a – Limite de quantificação em ng mL⁻¹;

b – Concentração de Os em ng mL⁻¹;

c - Limite de quantificação, em ng g⁻¹, relativo à quantidade de amostra (0,25 g) e a diluição de 10 vezes;

d – Concentração de Os, em ng g⁻¹, relativa à quantidade de amostra (0,25 g) e a diluição de 10 vezes.

7.3. Conclusões parciais

Pela primeira vez, a PVG de Os foi relatada através de reações de fotorredução, na presença de CH_3COOH e Fe^{2+} . A estabilidade térmica dos produtos formados a partir das soluções contendo HNO_3 e $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Fe}^{2+}$, sugerem que uma espécie carbonílica e/ou alquilada pode ser gerada pelo ambiente redutor. Em relação aos estudos anteriores da PVG de Os, o presente trabalho mostrou algumas vantagens: menor tempo de geração (menor tempo de irradiação), geração do produto volátil em temperatura ambiente (sem a necessidade de uma etapa extra de aquecimento da solução irradiada), menores valores de LOD e LOQ e efeito de memória reduzido. Além disso, ótimas recuperações foram verificadas nas amostras teste com diferentes composições (água, biológica e de sedimento), utilizando calibração com padrões externos.

**Parte 5 - Geração fotoquímica de vapor para Br e I utilizando Pt^{2+}
como potencializador do processo fotoquímico**

8. Objetivos específicos

- Avaliar a geração fotoquímica de Br⁻ e I⁻, em meio de HNO₃;
- avaliar a PVG dos analitos na presença de Pt²⁺ para aumentar a eficiência de geração e reduzir interferências;
 - verificar as condições ótimas para a geração das espécies, tais como vazão de amostra e de Ar, tempo de exposição ao UV, concentração de Pt²⁺, de CH₃COOH e HNO₃.
 - sugerir possíveis mecanismos para a geração das espécies com e sem o uso de Pt²⁺, em meio de HNO₃;
 - verificar os parâmetros de mérito para a determinação de Br e I por PVG-ICP-MS;
 - realizar a aplicação do método em amostras digeridas por HNO₃.

8.1. Procedimento experimental

8.1.1. Instrumentação

Para todas as medições analíticas, foi utilizado um instrumento de ICP-MS Perkin Elmer - SCIEX ELAN 6000 (Thornhill, Canadá). O reator utilizado nas investigações da PVG foi constituído por duas lâmpadas UV de Hg de 40 W de baixa pressão (Cole Parmer, Vernon Hills, EUA), com a principal linha de emissão em 253,7 nm (apresentado na **Figura 2**). Todas as amostras e soluções foram introduzidas no reator fotoquímico através de um capilar de quartzo com um volume interno de 6,6 mL, posicionado sobre as duas lâmpadas UV. Argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, Brasil), foi utilizada como gás carreador. As amostras foram inseridas no reator com o auxílio de uma bomba peristáltica. Todas as amostras foram digeridas utilizando um forno micro-ondas da Milestone modelo MLS 1200 (Sorisole, Itália) e as condições operacionais utilizadas pelo ICP-MS, estão apresentadas na **Tabela 16**.

Tabela 16: Condições operacionais do ICP-MS para a determinação de ^{127}I e ^{79}Br .

Potência de RF / W		1400
	Principal	15,0
Vazão de Ar / L min ⁻¹	Secundário	1,0
	Carreador	1,0
Cones	sampler/skimmer	Ni
Modo de medição		Peak Hopping
Replicatas/leituras		30
Leituras/replicatas		1
Replicatas		3
Dwell Time		50 ms
Auto lens		On
Voltagem do detector / V	Pulso	1300
	Analógico	-1925

Para a determinação de NO_3^- e NO_2^- foi utilizado um cromatógrafo iônico ICS-5000 (Dionex/Thermo Fisher Scientific, EUA) com uma coluna de troca aniônica AS11-HC (4 μm , 2 \times 250 mm).

8.1.2. Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada com resistividade de 18,2 M Ω cm, produzida por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Soluções contendo os analitos foram diariamente preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de Br⁻ e I⁻ (Quimlab, São Paulo, Brasil) e Pt (Fluka, Buchs, Suíça). O ácido nítrico utilizado para o preparo das amostras foi bidestilado abaixo do ponto de ebulição em um sistema de quartzo (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha). Para a geração das espécies voláteis, foi utilizado ácido acético 98% (v/v) (Vetec, Brasil). A aplicação do método foi realizada pela determinação dos analitos nas CRMs MURST-ISS-A2 (“Antarctic krill”), NIST 1549 (“Non-fat milk powder”), e NIST 1566a (“oyster tissue”).

8.1.3. Procedimento experimental

Para a digestão das CRMs, foram pesados 0,25 – 0,5 g de amostras em frascos de Teflon, para posterior adição de 5 e 2 mL de HNO₃ e H₂O, respectivamente. As soluções das amostras foram submetidas à digestão em forno micro-ondas pelo seguinte programa de potência: 250 W por 2 min.,; 450 W por 4 min.; 650 W por 3 min., e 250 W por 2 min. As amostras digeridas foram transferidas para tubos de polipropileno para aferição até 50 mL com água deionizada.

Para a aplicação na PVG, as soluções das amostras foram diluídas para resultar em 0,6 mol L⁻¹ de HNO₃, em soluções contendo 10% (v/v) de CH₃COOH e 0,5 mg L⁻¹ de Pt²⁺. A mistura contendo a solução da amostra foi diluída até 15 mL com água deionizada. As soluções foram introduzidas continuamente no reator fotoquímico a partir de uma bomba peristáltica em uma vazão de 7,7 mL min⁻¹ (tempo de exposição de 57 s). Após a irradiação das amostras, as mesmas eram transportadas para o GLS, (6,5 cm comprimento e 6,5 mL volume interno) fabricado pela Analytik Jena (Jena, Germany), para a separação das espécies voláteis e a matriz das amostras. Uma vazão otimizada de Ar de 1 mL min⁻¹ foi utilizada para carrear as espécies voláteis para o instrumento de ICP-MS para o monitoramento dos isótopos ¹²⁷I e ⁷⁹Br. As medições foram feitas em replicatas, pelo menos 3 vezes.

A determinação de NO₃⁻ e NO₂⁻ foi realizada a partir das soluções contendo 0,6 mol L⁻¹ de HNO₃, 10% (v/v) de CH₃COOH e 0,5 mg L⁻¹ de Pt²⁺ irradiadas pelo reator fotoquímico. Para cada replicata da solução teste eram injetados 20 µL. A fase móvel foi constituída de 3,2 mmol L⁻¹ de Na₂CO₃ e 1,0 mmol L⁻¹ de NaHCO₃ em uma vazão de 0,7 mL min⁻¹.

8.2. Resultados e Discussões

8.2.1. Otimização das condições da PVG

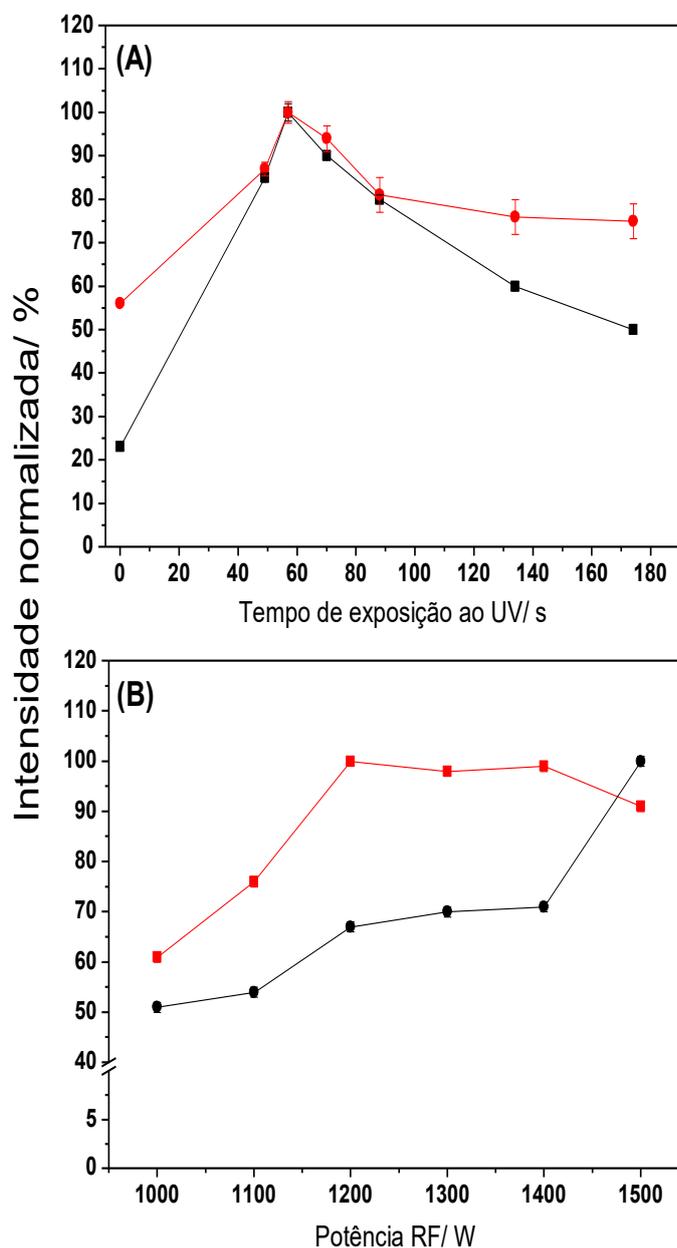
Os estudos iniciais foram realizados com soluções na presença de CH₃COOH 10% (v/v) e Pt²⁺ 1 mg L⁻¹. A primeira otimização envolveu a vazão de Ar, responsável por auxiliar a separação das fases no GLS e transportar as espécies voláteis ao ICP-MS. A vazão de Ar foi avaliada entre 0,8 até 1,4

mL min⁻¹. Conforme observado nos estudos anteriores, vazões baixas de Ar resultam no transporte insuficiente das espécies ao plasma, em razão da ineficiência de separação das fases condensada e de vapor. A melhor condição de resposta foi encontrada em 1,0 mL min⁻¹ de Ar, tendo em vista o aumento de sinal de 60 e 50% para I e Br, respectivamente, em relação ao sinal obtido em 0,8 mL min⁻¹.

A avaliação do tempo de irradiação UV das soluções foi realizada de 49 a 174 s. Assim como nos estudos anteriores, o efeito da irradiação das soluções foi realizado a fim de verificar a eficiência de geração das espécies voláteis de Br e I, além de possíveis processos de decomposição dos produtos. As amostras foram introduzidas continuamente no reator fotoquímico e o tempo desejado era ajustado pela rotação da bomba peristáltica. O sinal obtido em 0 s corresponde ao desligamento da lâmpada do reator. Conforme observado na **Figura 36A**, a espécie volátil de iodo foi instantaneamente gerada em 49 s, alcançando a máxima eficiência de geração em 57 s. Nesse período de tempo, a intensidade de sinal para iodo foi 4 vezes maior em relação à resposta gerada em 0 s. Paralelamente, Br obteve máxima eficiência de geração em 57 s, sendo 1,8 vezes superior ao valor obtido no tempo zero. Em tempos de exposição maiores, a eficiência da PVG de ambas espécies decaiu, decorrente, principalmente, da decomposição térmica ou fotoquímica das espécies geradas. Processos de decomposições dos produtos voláteis são menos prováveis, conforme discutido na seção 6.2.5.

Ambos analitos possuem baixa eficiência de ionização em plasma de Ar (~5 e 27% para Br e I, respectivamente) (BECKER, 2007). Assim, a otimização da energia do plasma, por meio da potência de RF, se faz necessária. A otimização foi realizada de 1000 a 1500 W. A potência foi selecionada em 1400 W, na qual a intensidade foi 28 e 40% superior para I e Br, respectivamente, em relação ao sinal obtido em 1000 W. Embora a máxima intensidade de sinal para I tenha sido obtida em 1500 W (**Figura 36B**), 1400 W foi selecionado para evitar aquecimento excessivo na parte externa do equipamento.

Figura 36: Efeito do tempo de irradiação ao UV (A) e potência de RF (B) na eficiência da PVG de I (-■-) e Br (-●-). Os resultados foram normalizados a partir das intensidades máximas obtidas para ^{127}I e ^{79}Br , em ambos estudos. Condição experimental: 1 mL min^{-1} de Ar; 5 e 15 ng mL^{-1} de I e Br, respectivamente; 10% (v/v) de CH_3COOH e 1 mg L^{-1} de Pt^{2+} .



Os resultados apresentados na **Figura 36**, foram normalizadas pelas respostas máximas obtidas nos tempos de exposição em 57 s, para ambos os analitos, e em 1200 e 1500 W para I e Br, respectivamente. No entanto, deve-se ressaltar que a PVG de iodo foi aproximadamente 40 vezes superior, nesse período do experimento, em relação com a geração de bromo.

8.2.2. Avaliação da eficiência da PVG mediante a adição de metais

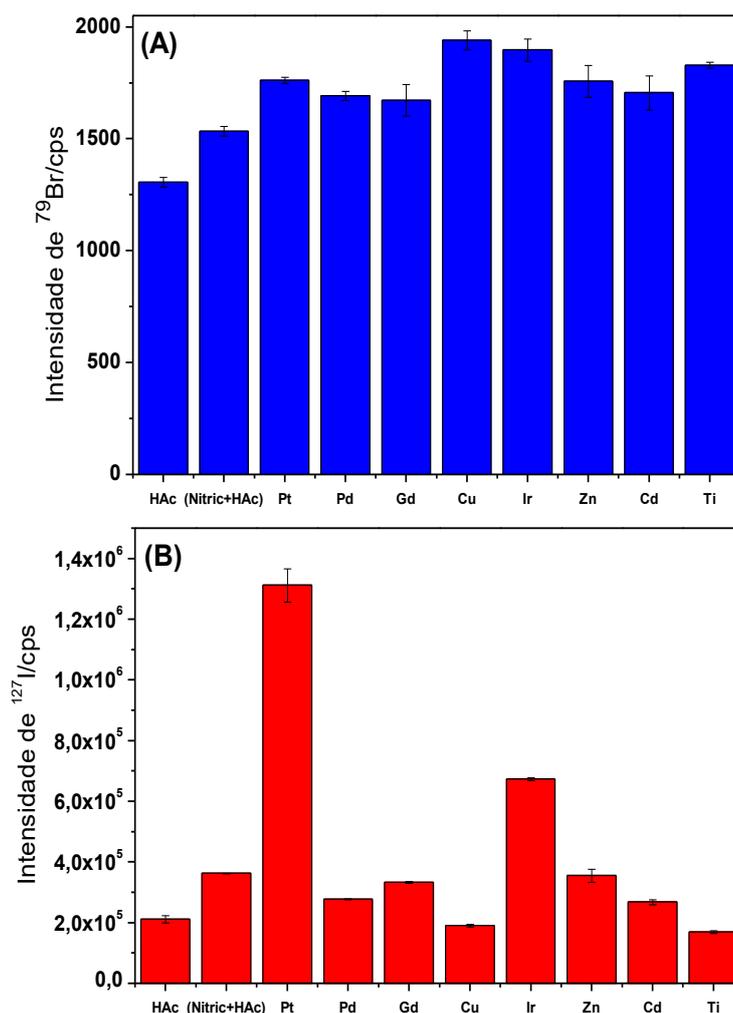
Conforme discutido nas seções anteriores, o uso de íons metálicos para aumentar a eficiência de geração fotoquímica de vapor dos analitos vem sendo estudado (HU *et al.*, 2019; STURGEON; PAGLIANO, 2020; VYHNANOVSKÝ; STURGEON; MUSIL, 2019; XU *et al.*, 2018). No entanto, pouco é sabido em relação à ação, em termos de mecanismo, associado a esses íons metálicos. Atualmente, o mais aceito é a ação de Cu^{2+} na geração de halogênios (CH_3X ; X= Br, Cl e F), que está associado a processos envolvendo de transferência de carga e transferência de átomos de halogênios para a geração de espécies voláteis dos analitos (HU *et al.*, 2018; STURGEON, 2015; STURGEON; PAGLIANO, 2020). A seção 6 mostra a elevada eficiência de geração de Br^- e BrO_3^- na presença de Cu^{2+} . No entanto, até o presente momento nenhum estudo relacionado com o efeito de íons metálicos para a geração de iodo havia sido descrito.

Assim, a verificação do possível aumento da eficiência da PVG de I e Br foi avaliada pela adição de diferentes metais. Para a avaliação, foram adicionados em soluções contendo 5 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ de I e Br, respectivamente, 1 mg L^{-1} de Pt, Pd, Gd, Cu, Ir, Zn, Cd e Ti. Dois meios foram paralelamente avaliados: i) contendo CH_3COOH 20%; ii) contendo CH_3COOH 10% (v/v) e HNO_3 1% (m/v). Nenhum outro ácido carboxílico, por exemplo HCOOH , foi utilizado para a PVG de Br e I, pela conhecida eficiência de geração de ambos analitos na presença de ácido acético (GRINBERG; STURGEON, 2009; STURGEON, 2015). A tentativa de geração adicionando HNO_3 nas soluções teve como objetivo verificar possíveis efeitos de supressão da PVG de Br e I, causada por NO_3^- e NO_2^- , e sua relação com a presença dos íons metálicos.

Como apresentado na **Figura 37**, as soluções contendo ambos reagentes, CH_3COOH e HNO_3 , resultaram em respostas 1,2 e 1,7 vezes maiores para Br e I, respectivamente, em relação às soluções sem a presença de HNO_3 . O resultado inesperado na presença de HNO_3 não é totalmente claro, pela conhecida supressão da geração de diversos analitos na presença dos ânions provenientes do ácido nítrico. Pode-se sugerir que

haja uma maior formação de radicais $\text{H}_3\text{C}\cdot$ a partir do ácido acético completamente protonado.

Figura 37: Intensidades de sinal obtidas por PVG-ICP-MS para (A) ^{79}Br e (B) ^{127}I pela adição individual de 1 mg L^{-1} de Pt, Pd, Gd, Cu, Ir, Zn, Cd ou Ti em soluções contendo 10% (v/v) de CH_3COOH e/ou 1% (m/v) de HNO_3 . Condições experimentais: vazão de Ar de $1,0 \text{ L min}^{-1}$; 1400 W potência de RF; e irradiação da solução em 57 s ($7,7 \text{ mL min}^{-1}$).



Para a PVG de Br, metais como Cu, Pt, Ir e Ti promoveram aumento na eficiência da PVG de 23, 13, 19 e 16% em relação à solução sem a presença dos metais. Platina e Ir aumentaram a eficiência da reação para em 72 e 46%, respectivamente, em relação à solução sem os metais. Com o objetivo

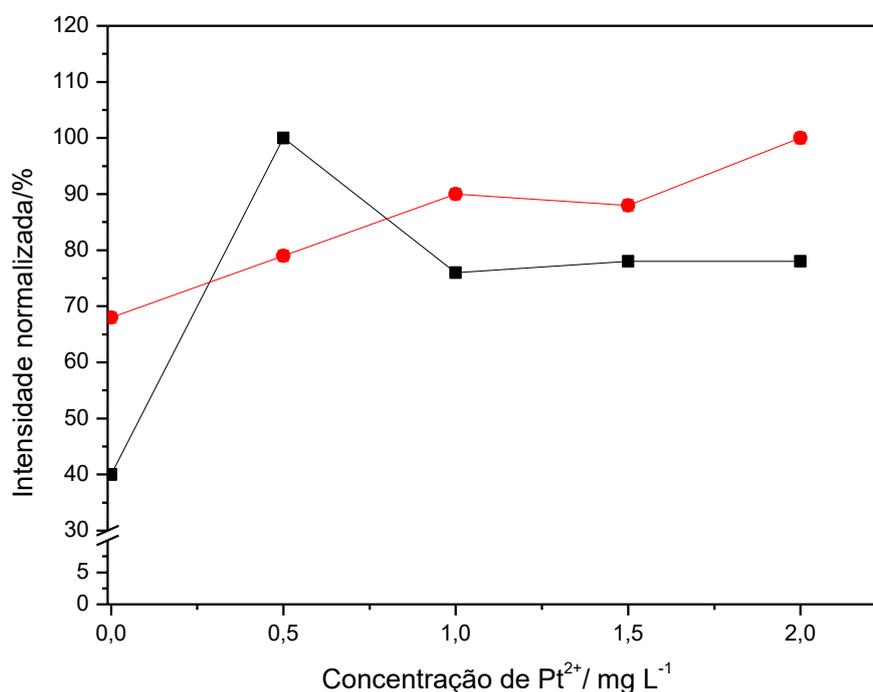
de realizar uma determinação simultânea dos analitos, escolheu-se a Pt^{2+} para ser utilizada nas soluções para aumentar a eficiência da geração de ambos analitos na presença de HNO_3 e CH_3COOH .

Sturgeon (2015), demonstrou a ineficiência da geração fotoquímica de Br utilizando reatores com lâmpadas germicidas (emissão de fótons em 254 nm). Os resultados apresentados estão em concordância com o evidenciado pelo autor. No entanto, a adição de HNO_3 tornou possível a PVG de Br, mesmo com baixo rendimento, com a utilização de um reator com lâmpada germicida. Os processos para o aumento da eficiência do analito são atualmente desconhecidos. Deve-se ressaltar que o reator utilizado no presente trabalho possui uma lâmpada de Hg com potência de 40 W e capilar de quartzo, o qual permite maior transmissão dos fótons. A ineficiência do processo PVG para Br observado por Sturgeon (2015) pode estar relacionado com a menor potência da lâmpada germicida utilizada pelo autor (15 W), além do fato de ter sido utilizado um reator com capilar de PTFE, que impacta de maneira significativa a eficiência de transmissão dos fótons (STURGEON, 2015).

8.2.3. Avaliação da concentração de Pt^{2+}

A concentração de Pt^{2+} usada para aumentar a eficiência da PVG de Br e I foi avaliada de 0,5 a 2 mg L^{-1} . Conforme apresentado na **Figura 38**, a presença de Pt^{2+} resultou em aumento mais pronunciado da PVG de Iodo do que para o Br. Com a presença de 0,5 e 2 mg L^{-1} Pt^{2+} , a eficiência de I e Br foi aumentada em 2,5 e 1,5, em comparação com a solução sem a presença do metal. Em concentrações maiores de Pt^{2+} não foi observado nenhum aumento importante no sinal analítico. A queda do sinal, principalmente para iodo, pode estar relacionada com competições por fótons e radicais, já discutido nas seções anteriores. Os resultados apresentados na **Figura 38**, foram normalizados pelas respostas máximas obtidas nas concentrações de Pt^{2+} em 0,5 e 2 mg L^{-1} , para ^{127}I e ^{79}Br , respectivamente. No entanto, deve-se ressaltar que a PVG de iodo foi 40 vezes superior, nesse período do experimento, em relação com a geração de bromo.

Figura 38: Efeito da concentração de Pt^{2+} na PVG de Br (-●-) e I (-■-). As soluções foram compostas pela adição de 5 mg L^{-1} de I^- , 15 mg L^{-1} de Br^- , CH_3COOH 10% (v/v) e HNO_3 1% (v/v). Condições experimentais: vazão de Ar de 1 L min^{-1} Ar; potência de RF 1400 W; tempo de irradiação ao UV de 57 s. Os resultados foram normalizados a partir da intensidade máxima obtida por ^{127}I e ^{79}Br para a solução contendo $0,5$ e 2 mg L^{-1} de Pt^{2+} , respectivamente.



O mecanismo para a obtenção dos produtos voláteis pela presença de Pt^{2+} é desconhecido. Tendo como base o mecanismo proposto por Sturgeon e Leonori (2019), processos envolvendo a LMCT a partir de complexos Pt-acetato podem produzir de forma eficiente radicais H_3C^\cdot para a formação de CH_3I e CH_3Br , ou seja, o mesmo mecanismo proposto pela adição de Cu(II) e Fe(III) (GLEBOV *et al.*, 2011; SÝKORA, 1997). O íon acetato pode transferir um elétron para o orbital d vazio de Pt^{2+} , reduzindo o metal e promovendo, paralelamente, a oxidação do ligante para a formação de H_3C^\cdot e CO_2 . Recentemente, Glebov *et al.*, (2019) reportaram processos de LMCT a partir de complexos de $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ em 400 nm, que é uma linha de emissão da lâmpada germicida utilizada no presente estudo (**Figura 29**). Os autores

evidenciaram a formação de espécies H^+ e CH_3COO^- , que é facilmente oxidado para formar $H_3C\cdot$. O mesmo grupo de pesquisa estudou processos de transferência de carga pela fotólise de complexos Pt-Br, tais como, $[PtBr_6]^{2-}$ e $[PtBr_4]^{2-}$, em meio de CH_3OH e H_2O . Ambos os complexos absorviam fótons na região de 210-270 nm, formando H^+ e $H_3C\cdot$ (GLEBOV; BRANCH; PLYUSNIN, 2003). Embora, nenhum processo de transferência de carga tenha sido avaliado no presente estudo, acredita-se que haja a formação de complexos Pt-acetato e/ou Pt-halogênios para a formação de radicais, como $H_3C\cdot$.

O aumento da eficiência da PVG de ambos analitos na presença de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 é de certa forma, inesperado, tendo em vista o efeito supressor da PVG observado para diversos metais de transição na presença de NO_3^- e NO_2^- . Nitrato e NO_2^- têm elevada afinidade com $e_{(aq)}^-$, $H\cdot$, e $R\cdot$ (ex. $H_3C\cdot$, $\cdot C_2H_5$) (STURGEON, 2017).

A maior tolerância da PVG de halogênios na presença de HNO_3 pode estar relacionada com os processos reacionais distintos para a obtenção das espécies voláteis em relação aos metais de transição. Atualmente, o processo mais aceito para a PVG de I e Br, sem a presença de espécies metálicas para potencializar o processo fotoquímico, é a geração direta de radicais $I\cdot$ e $Br\cdot$ a partir da fotólise de ambos halogênios em soluções aquosas (JORTNER, OTTOLENGHI, 1964; LEONORI; STURGEON, 2019). Jortner *et al.*, (1964), verificaram que transferências de elétrons dos halogênios para a solução ocorriam em 254 nm para I e 185 nm para Br a partir da formação de um complexo “gaiola” entre o radical do halogênio e o elétron solvatado $[X\cdot_{(aq)} + e_{(aq)}^-]$, conforme apresentado nas reações 6 e 7, nas seções anteriores. Nitrato ou nitrito poderiam, teoricamente, capturar os elétrons solvatados no complexo “gaiola” liberando o $I\cdot$ para ligar-se com o radical $H_3C\cdot$, e formar CH_3I . O mesmo processo não ocorre com Br, pois o reator fotoquímico utilizado não permite a emissão de fótons na região VUV, $<200 \text{ nm}$.

Outras possibilidades de ação da Pt^{2+} para a geração das espécies voláteis de Br e I são os processos de transferência de átomos de halogênios,

proposto por (STURGEON; PAGLIANO, 2020) e (LEONORI; STURGEON, 2019). Os autores enfatizam que a PVG de CH₃F e CH₃Cl na presença de Cu²⁺ foi possível pela direta transferência dos radicais dos halogênios a partir dos complexos [Cu-F]^x e [Cu-Cl]^x com os radicais H₃C[·]. O mesmo processo foi proposto na Seção 6, para a PVG de Br⁻ e BrO₃⁻ na presença de Cu²⁺. Complexos análogos de PtI₂ e PtBr₂ ou outro complexo Pt-Br/I pode ser formado a partir da absorção de fótons emitidos pela lâmpada utilizado no reator, conforme sugerido nas reações 11 e 12.



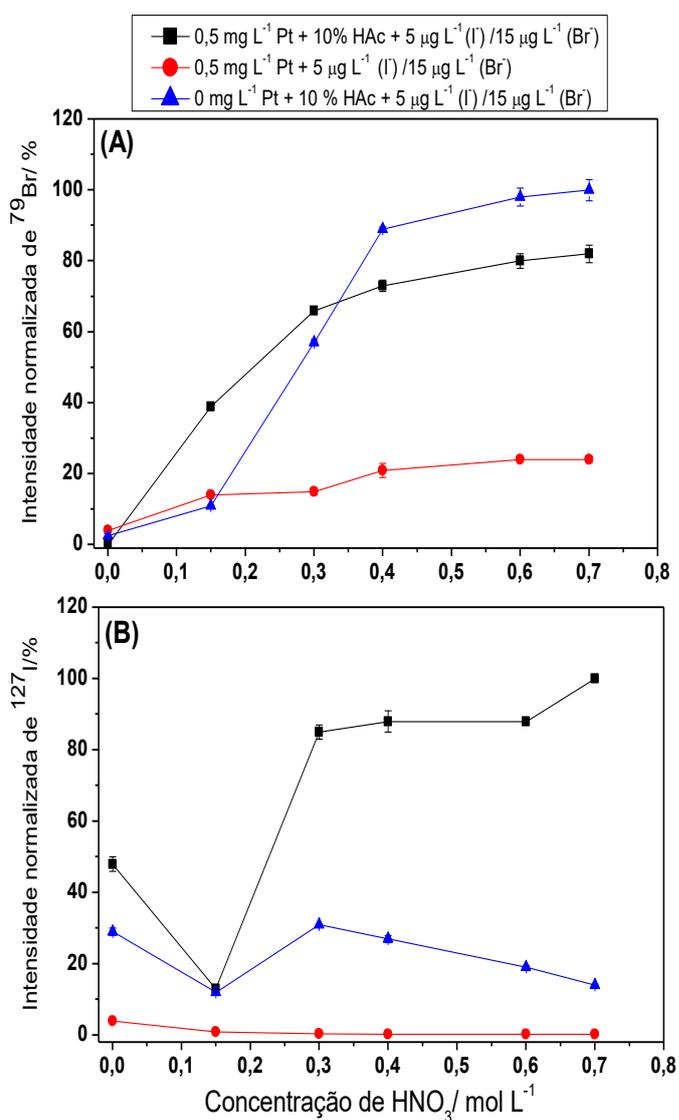
As reações 11 e 12 não envolvem a presença de e_(aq)⁻ e H[·], o que pode explicar a maior tolerância dos halogênios em relação aos ânions NO₃⁻ e NO₂⁻ para a geração dos produtos voláteis.

8.2.4. Avaliação da concentração de HNO₃

O efeito inerte da presença de HNO₃ na PVG de Br e I pode possibilitar aplicações em amostras digeridas pelo ácido nítrico. Assim, foi verificado o efeito da concentração de HNO₃ na PVG de Br e I em concentrações de 0,15 até 0,7 mol L⁻¹. Para fins de comparação, foram avaliadas soluções com e sem a adição de CH₃COOH e Pt²⁺.

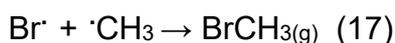
Conforme apresentado na **Figura 39**, a linha azul, representando o resultado obtido para a solução sem Pt²⁺, evidencia a ineficiência da PVG de iodo, ou seja, em 0,7 mol L⁻¹ de HNO₃ aproximadamente 50% do sinal foi suprimido. Esse resultado ressalta a importância da presença de Pt para a formação do produto volátil de iodo. Diferentemente, a presença de 0,7 mol L⁻¹ de HNO₃ aumentou a eficiência de geração de Br em aproximadamente 97%, em relação à solução sem o ácido nítrico.

Figura 39: Efeito da concentração de HNO_3 no sinal obtido para solução contendo 15 mg L^{-1} de bromo (A) ou 5 mg L^{-1} de iodo (B). Soluções teste: 10% (v/v) de CH_3COOH (\blacktriangle); $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt}^{2+}$ (\bullet); e (\blacksquare) $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Pt^{2+} + 10% (v/v) de CH_3COOH . Condições experimentais: vazão de Ar de $1,0 \text{ L min}^{-1}$; potência de RF 1400 W e tempo de irradiação ao UV de 57 s.



O aumento da eficiência da PVG de Br na presença de HNO_3 pode estar relacionado com a direta formação de Br^\cdot pela reação com HO^\cdot , formado pela fotólise da água com NO_3^- e NO_2^- (Reações 7 e 8) (MACK; BOLTON, 1999). A reação entre halogênio e HO^\cdot foi proposto por Parsons *et al.*, (1973) pela formação de Cl^\cdot e Cl_2^\cdot . O mesmo processo pode ocorrer com

o Br⁻ para a formação do radical Br·, para posterior interação com H₃C·, formando o produto volátil (CH₃Br) (reações 13 até 17).



A ausência de CH₃COOH (**Figura 39** – linha vermelha), responsável pela presença de H₃C·, resulta na ineficiência da geração das espécies voláteis. O sinal apresentado para Br em concentrações elevadas de HNO₃ pode ser resultado da formação, mesmo que em baixa quantidade, de HBr. O resultado enfatiza que as espécies metiladas de ambos analitos são os produtos mais prováveis formados pela PVG. É importante ressaltar que soluções do branco foram analisadas em cada ponto de estudo, não revelando a presença de efeito de memória. A geração de iodo nessas condições foi ineficiente.

A terceira situação avaliada foi com a presença de Pt²⁺ na solução (**Figura 39** – linha preta). Para iodo, verificou-se o impacto da presença do metal pelo aumento da eficiência da PVG, mesmo na presença de 0,7 mol L⁻¹ de HNO₃. Nessa concentração de HNO₃ o aumento de sinal foi de 85% ao obtido na ausência de Pt²⁺. Conforme comentado anteriormente, processos envolvendo a LMCT e XAT podem ser os mais importantes para o aumento da eficiência do processo envolvendo o metal de transição. Pode-se perceber a Pt²⁺ não influenciou o sinal para Br, em relação ao I. Outra hipótese é a possível redução “*in-situ*” dos ânions NO₃⁻ e NO₂⁻ para amônio ou nitrogênio pela presença de Pt. Pereira *et al.*, (2008), relataram a redução imediata de NO₂⁻ para amônio pela presença de Pt²⁺. É sabido que em um ambiente fotoquímico, NO₃⁻ é rapidamente reduzido para NO₂⁻ pela captura de elétron solvatado e, teoricamente, a presença de Pt²⁺ poderia reduzir NO₂⁻

para outras espécies de nitrogênio com menor potencial supressor para a PVG.

O efeito redutor de Pt^{2+} sobre NO_3^- e NO_2^- foi avaliado por experimentos utilizando a cromatografia iônica. Assim, as soluções contendo $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e 10% (v/v) de CH_3COOH foram introduzidas ao reator fotoquímico e após o processo de irradiação, as mesmas foram cuidadosamente coletadas e injetadas ao IC. O estudo foi realizado adicionando, em soluções separadas, Pt^{2+} em concentrações de 0,5 até 2 mg L^{-1} .

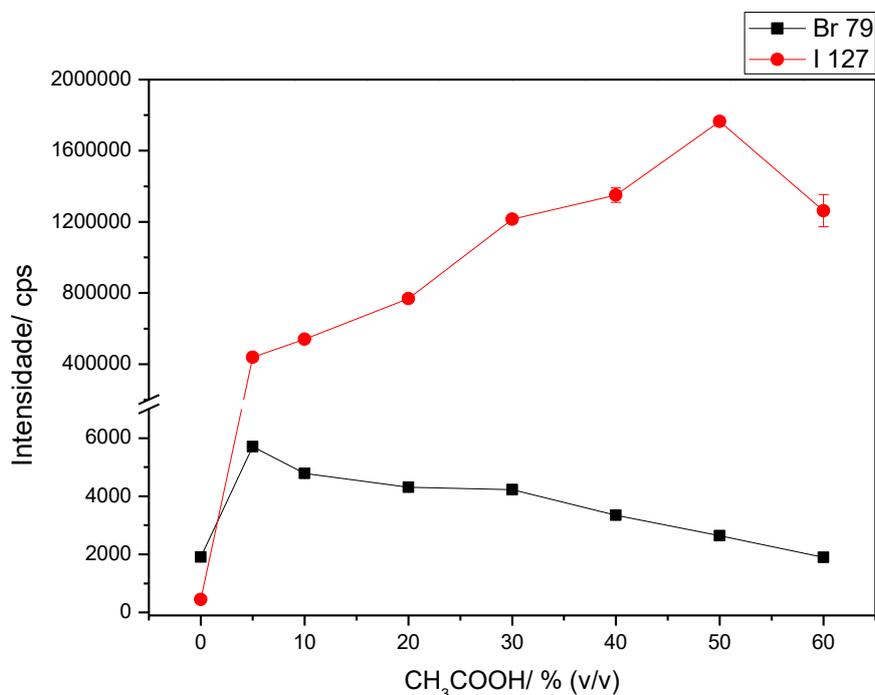
Os resultados adquiridos pela IC não mostraram modificação nas concentrações de NO_3^- e NO_2^- após a irradiação, independente da concentração de Pt^{2+} . Assim, nenhum processo de redução dos ânions foi observado. Isso reforça a hipótese de que o aumento da eficiência da PVG, principalmente de iodo, possa estar relacionado aos processos de LMCT e/ou XAT no ambiente fotoquímico, relatados anteriormente.

8.2.5. Avaliação da concentração de CH_3COOH

A concentração de CH_3COOH foi otimizada em concentrações de 5 até 60% (v/v), em soluções contendo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Pt^{2+} e HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. A fotólise do ácido acético em 254 nm e os possíveis processos envolvendo a LMCT são responsáveis para a formação de H_3C^\cdot na solução.

Os resultados apresentados na **Figura 40** mostram o direto efeito da presença de CH_3COOH na geração das espécies voláteis de Br e I. Mesmo em baixas concentrações de ácido acético, é possível observar o aumento do sinal de ambos analitos. Nas soluções contendo CH_3COOH 5% (v/v), a PVG de Br e I aumentou em 66 e 99%, em relação à solução sem o ácido. Embora a melhor condição para iodo tenha sido obtida na presença de CH_3COOH 50% (v/v), a condição favorável para a determinação simultânea de Br e I foi estabelecida em 10% (v/v) de ácido acético.

Figura 40: Avaliação da concentração de CH_3COOH para a PVG de Br (■) e I (●). Solução teste: $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Pt^{2+} , $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , 5 e 15 mg L^{-1} de I^- e Br^- , respectivamente. Condições experimentais: vazão de Ar de $1,0 \text{ L min}^{-1}$; potência de RF de 1400 W , e tempo de irradiação ao UV de 57 s .



Estudos anteriores relacionados com a PVG de I e Br sugerem que concentrações menores que 5% (v/v) de CH_3COOH seriam ótimas para a formação do produto volátil de ambos analitos (GRINBERG; STURGEON, 2008, 2009; STURGEON, 2015). A PVG de Br utilizando Cu^{2+} para potencializar o processo fotoquímico, discutida na Seção 6, também contradiz o resultado encontrado para a PVG de I e Br no meio de Pt^{2+} e HNO_3 . Como previamente discutido, os mecanismos de geração de I e Br no ambiente complexo, envolvendo diversas espécies, pode alterar a ação para a formação de radicais H_3C^\cdot necessários para a formação dos compostos voláteis.

8.2.6. Parâmetros de mérito para a determinação de Br e I por PVG-ICP-MS

Curvas de calibração foram avaliadas em soluções contendo CH₃COOH 10% (v/v), HNO₃ 0,6 mol L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹ de Pt²⁺ e concentrações de I e Br na faixa de 2 até 10 µg L⁻¹. Todos os parâmetros de mérito avaliados estão apresentados na **Tabela 17**. Os LODs e os LOQs foram calculados, respectivamente, multiplicando 3 e 10 vezes o desvio padrão obtido a partir da medição de 10 replicatas das soluções do branco. O LOD e LOQ para I foi de 0,05 e 0,2 µg g⁻¹, respectivamente, e de 0,3 e 1,0 µg g⁻¹ para Br, respectivamente. Os LODs e LOQs foram ajustados pela quantidade de amostra pesada das CRMs (~0,25 g). A precisão foi obtida através do RSD (%) de 10 replicatas da solução contendo 2 ng mL⁻¹ de I e Br, resultando em 1,0 e 5,7% para I e Br, respectivamente.

Tabela 17: Parâmetros de mérito de Br e I utilizando a PVG-ICP-MS.

	Iodo	Bromo
R	0,9994	0,9996
Sensibilidade / L µg ⁻¹	5,3 x 10 ⁵	2,5 x 10 ³
LOD / µg g ⁻¹	0,05	0,3
LOQ / µg g ⁻¹	0,2	1,0
RSD / % (n=10)	1,0	5,7

8.2.7. Aplicação analítica do método

A aplicação do método foi demonstrada pela determinação de Br e I em três CRMs de diferentes origens (MURST-ISS-A2 “antarctic krill”, NIST 1549 “non-fat milk powder” e 1566a “oyster tissue”). As amostras digeridas com HNO₃ foram diluídas 2,5 vezes para a obtenção de 0,6 mol L⁻¹ de HNO₃ residual na solução contendo CH₃COOH 10% (v/v) e Pt²⁺ 0,5 mg L⁻¹ antes da introdução no reator fotoquímico. A concentração de HNO₃ calculada para a diluição das amostras foi relacionada com a quantidade inicial do ácido, não levando em consideração a quantidade de ácido consumida no processo de digestão das amostras. As concentrações determinadas para os analitos, apresentados na **Tabela 18**, mostram uma boa concordância estatística com

os valores certificados, comprovando a eficiência e exatidão do método proposto utilizando a PVG-ICP-MS. Ressalta-se que a determinação de I e Br foi conduzida a partir da calibração com padrões externos, contendo HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COOH 10% (v/v), em uma faixa de concentração de 2 até $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ambos analitos. Esse resultado é de extrema relevância, pois a maioria das aplicações envolvendo a PVG demandam calibração por adição de padrão, em função da notória influência de concomitantes no processo fotoquímico (STURGEON, 2017).

O resultado mais importante é a possibilidade de determinação de ambos analitos em um meio com elevada concentração de HNO_3 , algo incomum nos estudos aplicando a PVG. Grande parte dos trabalhos presentes na literatura aplica a PVG em amostras sem complexidade (ex. amostras de água). Como mostrado no presente estudo, a presença de Pt^{2+} possibilitou, principalmente para I, a possibilidade de utilização de HNO_3 , sem supressão de sinal para o analito. A utilização de diferentes íons metálicos, como potencializadores dos processos fotoquímicos, pode, em trabalhos futuros, diminuir as interferências causadas a partir NO_3^- e/ou NO_2^- na PVG, permitindo a aplicação em amostras com matrizes mais complexas.

Tabela 18: Concentração de Br e I determinada por PVG-ICP-MS em CRMs digeridas por HNO_3 . As soluções introduzidas no reator fotoquímico foram compostas por Pt^{2+} $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, CH_3COOH 10% (v/v) e HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (n = 3; n.i. = não informado).

Amostra	Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm SD)			
	Iodo		Bromo	
	V.C ^a	V.D ^b	V.C ^a	V.D ^b
Antarctic krill	$7,4 \pm 1$	$7,6 \pm 0,2$	$266 \pm 1,1$	$266 \pm 6,2$
Non-fat milk powder	$3,38 \pm 0,02$	$3,40 \pm 0,04$	12	$11,2 \pm 1,3$
Oyster tissue	$4,46 \pm 0,42$	$4,54 \pm 0,1$	n.i.	$31,5 \pm 0,4$

^aV.C – Valor Certificado;

^bV.D – Valor Determinado.

8.3. Conclusões parciais

A determinação de Br e I por PVG-ICP-MS em soluções contendo HNO_3 mostrou ser possível pela presença de Pt. A ação do metal de transição como potencializadores dos processos fotoquímicos foi observada, particularmente, para a PVG de iodo. Embora o mecanismo de ação para a PVG dos halogênios ainda seja desconhecido, acredita-se que na presença de Pt e HNO_3 os processos envolvendo LMCT e XAT sejam predominantes. A possível redução de NO_3^- e NO_2^- para outras espécies de nitrogênio, pela ação da Pt^{2+} , não foi comprovada pelos experimentos envolvendo a IC. O método mostrou-se eficiente e com exatidão para ser aplicado em amostras sólidas digeridas, pelos ótimos resultados de recuperação nos CRMs.

9. Conclusões finais

Os métodos apresentados utilizando a geração fotoquímica de vapor mostram ser rápidos, de baixo custo, precisos e com resultados confiáveis. Diversos processos fotoquímicos foram demonstrados pela primeira vez na literatura científica, como a PVG de metais nobres, de Os a partir de reações de fotorredução, de iodo sem uso de ácidos carboxílicos, de bromato e o uso de espécies metálicas para aumento da eficácia geral do processo fotoquímico. Adicionalmente, foi possível verificar a viabilidade da PVG de Br⁻ utilizando um fotorreator de baixo custo e do tipo “flow-through”, além do uso de Cu²⁺ para aumentar a eficiência de geração de Br⁻ e BrO₃⁻ e propor sugestões de mecanismos para a geração fotoquímica dos halogênios.

Descobertas pelo uso de metais de transição, tema com maior relevância na literatura atual para PVG, foram devidamente estudadas e diversas aplicações foram realizadas. Cobre e ferro mostram ser os metais com maior aplicação; no entanto, resultados surpreendentes foram verificados pelo nosso grupo de pesquisa, com o uso de Pt²⁺ para a PVG de I⁻ em amostras contendo elevada concentração de HNO₃. Embora o efeito de ação das espécies metálicas como potencializadores da eficácia geral da PVG ainda esteja sob investigação, há indícios, reforçados pelos resultados apresentados no presente trabalho, de que os processos fotoquímicos envolvendo transferência de carga e radical tenham grande participação na potencialização da PVG para espécies metálicas e de halogênios. A utilização da PVG para a aplicação em amostras com matrizes complexas, além da descoberta de novos compostos voláteis, espécies que possam aumentar os processos fotoquímicos e reatores fotoquímicos com maiores potencialidades serão certamente foco de estudos futuros.

10. Referências Bibliográficas

- ABEL, B. E. W.; STONE, F. G. A. The Chemistry of Transition-metal Carbonyls: Synthesis and Reactivity. **Quarterly Review, Chemical Society**, v. 24, p. 498–552, 1969.
- ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; GEORGE, B. J. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, p. 117–127, 1994.
- AKAGI, H.; SAKAGAMI, Y. Studies on Alkylation of Inorganic Mercury. II. Alkylation of Inorganic in Water by Irradiation with Sunlight or Blacklight. **Journal of hygienic chemistry**, v. 8, p. 358–362, 1972.
- ALCARDE, A. R.; MONTEIRO, B. M.; BELLUCO, A. E. Composição química de aguardentes de cana-de-açúcar fermentadas por diferentes cepas de levedura *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 35, p. 1612–1618, 2012.
- ARAMENDÍA, M.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A versatile tool for tackling challenging samples. A critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 648, p. 23–44, 2009.
- BECKER, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
- BIDEAU, M.; CLAUDEL, B.; FAURE, L.; RACHIMOELLAH, M. Homogeneous and Heterogeneous Photoreactions of. **Journal of Photochemistry**, v. 39, p. 107–128, 1987a.
- BINGS, N. H.; ORLANDINI VON NIESSEN, J. O.; SCHAPER, J. N. Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry - Critical review. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 100, p. 14–37, 2014.
- BIZZI, C. A. FLORES, M. M. E.; BARIN, J.; GARCIA, E.; NÓBREGA, J. Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 193–196, 2011.
- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Perkin-Elmer, 1997.

- BREZONIK, P. L.; ARNOLD, W. A. Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems. Oxford University, 2011.
- BUYUKPINAR, Ç.; MALTEP, E.; CHORMEY, D.; SAN, N.; BEKIRDERE, S. Determination of nickel in water and soil samples at trace levels using photochemical vapor generation-batch type ultrasonication assisted gas liquid separator-atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 132, p. 167–171, 2017.
- CAMPANELLA, B.; MENCIASSI, A.; ONOR, M.; FERRARI, C.; BRAMANTI, E.; D'ULIVO, A. Studies on photochemical vapor generation of selenium with germicidal low power ultraviolet mercury lamp. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 126, p. 11–16, 2016.
- CANÁRIO, J.; VALE, C. Rapid release of mercury from intertidal sediments exposed to solar radiation: A field experiment. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 3901–3907, 2004.
- CANO, J. M.; TODOLI, J.; HERNANDES, V.; MORA, J. The role of the nebulizer on the sodium interferent effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 57–63, 2002.
- CARRAHER, J. M.; PESTOVSKY, O.; BAKAC, A. Transition metal ion-assisted photochemical generation of alkyl halides and hydrocarbons from carboxylic acids. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 5974–5980, 2012.
- CARTER, W. J.; KELLAND S.; OKRASINSKI, S.; WARNER, K.; NORTON, J. Mononuclear Hydrido Alkyl Carbonyl Complexes of Osmium and Their Polynuclear Derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 3955–3960, 1982.
- CHEN, G.; LAI, B.; MEI, N.; LIU, J.; MAO, X. Mercury speciation by differential photochemical vapor generation at UV-B vs. UV-C wavelength. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 137, p. 1–7, 2017.
- CHEN, Z. C.; JIANG, S. J. Determination of Ge, As and Se in nickel-based alloys by flow injection hydride generation dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 566–573, 2006.
- D'ULIVO, A.; BAIOCCHI, C.; PIZALIS, E.; ONOR, M.; ZAMBONI, R. Chemical vapor generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides

using borane complexes. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 59, p. 471–486, 2004.

D'ULIVO, A. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report) [©2011 IUPAC].

Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, v. 69, p. 67–68, 2012.

D'ULIVO, A. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 119, p. 91–107, 2016.

DA LUZ POTES, M.; KOLLING, L.; DE JESUS, A.; DESSUY, M.; VALE, M. G. R.; DA SILVA, M.M. Determination of mercury in fish by photochemical vapor generation graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 8, p. 8165–8172, 2016.

DA SILVA, C. S.; ORESTE, E.Q.; NUNES, A.M.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S. Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 689–694, 2012.

DARKE, S.; TYSON, J. Review of Solid Sample Introduction for Plasma Spectrometry and a Comparison of Results for Laser Ablation, Electrothermal Vaporization, and Slurry Nebulization. **Microchemical Journal**, v. 50, p. 310–336, 1994.

DAS, S.; FERRAUDI, G. Photochemistry of copper(II)-poly(acrylic acid) complexes: Photogeneration and photolysis of an alkyl-copper intermediate. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 1066–1068, 1986.

DE JESUS, A.; STURGEON, R.; LIU, J.; SILVA, M.M. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 227–232, 2013.

DE JESUS, A.; ZMOZINSKI, A.V.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; DA SILVA, M.M. Determination of mercury in gasoline by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 100–105, 2014.

DE JESUS, H. C.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. System optimization for determination of cobalt in biological samples by ICP-OES using

photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, p. 1590–1604, 2016.

DE OLIVEIRA, R. M.; BORGES, D. L. G. UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, p. 1700–1706, 2018.

DE QUADROS, D. P. C.; BORGES, D. L. G. Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 244–248, 2014.

DENG, H.; ZHENG, C.; LIU, L.; WU, L.; HOU, X.; LV, Y. Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 277–282, 2010.

DING, Y.; LIU, Y.; CHEN, Y.; HUANG, Y.; GAO, Y. Photochemical Vapor Generation for Colorimetric Speciation of Inorganic Selenium. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 3508–3515, 2019.

DOMENECH, J.; COSTA, J. Photoelectrochemical Oxidation of Oxalate Ion in Aqueous Dispersions Of Zinc Oxide. **Photochemistry and Photobiology**, v. 44, p. 675–677, 1986.

DOMENECH, J.; PERAL, J. Removal of toxic cyanide from water by Heterogeneous Photocatalytic Oxidation. **Solar energy**, v. 41, p. 55–59, 1988.

DOS SANTOS, E. J.; HERMANN, A.B.; DOS SANTOS, A.B.; BAIKA, L.M.; SATO, C.S.; TORMEN, L.; STURGEON, R.; CURTIUS, A.J. Determination of thimerosal in human and veterinarian vaccines by photochemical vapor generation coupled to ICP-OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 1627–1632, 2010.

DUAN, H.; ZHANG, N.; GONG, Z.; LI, W.; HANG, W. Photochemical vapor generation of lead for inductively coupled plasma mass spectrometric detection. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 120, p. 63–68, 2016.

DUAN, H.; GONG, Z.; YANG, S. Online photochemical vapour generation of inorganic tin for inductively coupled plasma mass spectrometric detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 410–416, 2015.

FRANCISCO, B. B. A.; ROCHA, A.; GRINBERG, P.; STURGEON, R.;

CASSELLA, R. Determination of inorganic mercury in petroleum production water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, p. 751–758, 2016.

GAMMELGAARD, B.; JØS, O. Comparison of an ultrasonic nebulizer with a cross-flow nebulizer for selenium speciation by ion-chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 15, p. 499–505, 2000.

GAO, Y.; YANG, W.; ZHENG, C.; HOU, X.; WU, L. On-line preconcentration and in situ photochemical vapor generation in coiled reactor for speciation analysis of mercury and methylmercury by atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 126–132, 2011.

GAO, Y.; SHI, Z.; ZONG, Q.; WU, P.; SU, J.; LIU, R. Direct determination of mercury in cosmetic samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after dissolution with formic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 812, p. 6–11, 2014.

GAO, Y.; STURGEON, R.; MESTER, Z.; HOU, X.; YANG, L. Multivariate optimization of photochemical vapor generation for direct determination of arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 901, p. 34–40, 2015a.

GAO, Y.; XU, M.; STURGEON, R.; MESTER, Z.; SHI, Z.; GALEA, R.; SAULL, P.; YANG, L. Metal ion-assisted photochemical vapor generation for the determination of lead in environmental samples by multicollector-icpms. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 4495–4502, 2015b.

GAO, Y.; STURGEON, R.; MESTER, Z.; HOU, X.; ZHENG, C.; YANG, L. Direct Determination of Trace Antimony in Natural Waters by Photochemical Vapor Generation ICP-MS: Method Optimization and Comparison of Quantitation Strategies. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 7996–8004, 2015c.

GAO, Y.; STURGEON, R.; MESTER, Z.; PAGLIANO, E.; GALEA, R.; SAULL, P.; HOU, X.; YANG, L. On-line UV photochemical generation of volatile copper species and its analytical application. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 344–349, 2016.

GAO, Y.; LI, S.; HE, H.; LI, T.; YU, T.; NI, S.; SHI, Z. Sensitive determination of osmium in natural waters by inductively coupled plasma mass

spectrometry after photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 281–286, 2017.

GAO, Y.; LIU, R.; YANG, L. Application of chemical vapor generation in ICP-MS: A review. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 17, p. 1980–1991, 2013.

GLEBOV, E. M.; PLYUSNIN, V.F.; GRIVIN, V.P.; KRUPODER, S.A.; LISKOVSKAYA, T.I.; DANILOVICH, V.S. Photochemistry of copper (II) polyfluorocarboxylates and copper (II) acetate as their hydrocarbon analogues. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, p. 177–183, 2000.

GLEBOV, E. M.; POZDNYAKOV, I.; GRIVIN, V.; PLYUSNIN, V.; ZHANG, X.; WU, F.; DENG, N. Intermediates in photochemistry of Fe (III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions. **Photochemistry and Photobiological Sciences**, v. 10, p. 425–430, 2011.

GLEBOV, E. M.; POZDNYAKOV, I.; MAGIN, I.; GRIVIN, V.; PLYUSNIN, V.; VASIL'CHENKO, D.; ZADESENETS, A.; MEL'NIKOV, A.; CHEKALIN, S. Photochemistry of cis,trans-[PtIV(en)(I)₂(CH₃COOH)₂] complex in aqueous solutions. **Russian Chemical Bulletin**, v. 68, p. 1532–1541, 2019.

GLEBOV, E. M.; BRANCH, S.; PLYUSNIN, V. F. Photolysis of [PtBr₆]²⁻ complex in frozen methanol matrix. **Russian Chemical Bulletin**, v. 52, p. 1–7, 2003.

GRATZEL, C.; JIROUSEK, M.; GRATZEL, M. Accelerated decomposition of active phosphate on TiO₂ surfaces. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 39, p. 347–353, 1987.

GRINBERG, P.; MESTER, Z.; D'ULIVO, A.; STURGEON, R. Gas chromatography-mass spectrometric identification of iodine species arising from photo-chemical vapor generation. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, p. 714–716, 2009.

GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. Photochemical vapor generation of iodine for detection by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 508–514, 2008.

GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. Ultra-trace determination of iodine in sediments and biological material using UV photochemical generation-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, p. 235–241, 2009.

GUO, X.; STURGEON, R.; MESTER, Z.; GARDNER, G. UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 2092–2099, 2003a.

GUO, X. M.; STURGEON, R.; MESTER, Z.; GARDNER, G. Photochemical alkylation of inorganic selenium in the presence of low molecular weight organic acids. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 5645–5650, 2003b.

GUO, X. M.; STURGEON, R.; MESTER, Z.; GARDNER, G. Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 8, p. 2401–2405, 2004.

HART, E. J.; ADAMS, G. E. Radiolysis and Photolysis of Aqueous Formic Acid. Carbon Monoxide Formation. **Journal of American Chemical Society**, v. 37, p. 3994–3999, 1962.

HE, C.; CHENG, G.; ZHENG, C.; WU, L.; LEE, Y.; HOU, X. Photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of mercury by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 7, p. 3015–3021, 2015.

HE, H.; ZHU, Z.; ZHENG, H.; XIAO, Q.; JIN, L.; HU, S. Dielectric barrier discharge micro-plasma emission source for the determination of thimerosal in vaccines by photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, v. 104, p. 7–11, 2012.

HE, H.; PENG, Y.; YU, Y.; SHI, Z.; XU, M.; NI, S.; GAO, Y. Photochemical Vapor Generation of Tellurium: Synergistic Effect from Ferric Ion and Nano-TiO₂. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 5737–5743, 2018.

HE, Y.; HOU, X.; ZHENG, C.; STURGEON, R. Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 769–774, 2007.

HOU, X.; AI, X.; JIANG, X.; DENG, P.; XHENG, C.; LV, Y. UV light-emitting-diode photochemical mercury vapor generation for atomic fluorescence spectrometry. **The Analyst**, v. 137, p. 686–690, 2012.

HOUK, R. S. Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements. **Analytical Chemistry**, v. 52, p. 2283–2289, 1980.

HU, J.; STURGEON, R.; NADEAU, K.; HOU, X.; ZHENG, C.; YANG, L. Copper Ion Assisted Photochemical Vapor Generation of Chlorine for Its Sensitive Determination by Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 4112–4118, 2018.

HU, J.; CHEN, H.; HOU, X.; JIANG, X. Cobalt and Copper Ions Synergistically Enhanced Photochemical Vapor Generation of Molybdenum: Mechanism Study and Analysis of Water Samples. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 5938–5944, 2019.

HU, Y.; WANG, Q.; ZHENG, C.; WU, L.; HOU, X.; LV, Y. Recyclable decoration of amine-functionalized magnetic nanoparticles with Ni²⁺ for determination of histidine by photochemical vapor generation atomic spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 86, p. 842–848, 2014.

HUG, G. L.; CAMAIONI, D. M.; CARMICHAEL, I. EPR Detection of HNO₂⁻ in the Radiolysis of Aqueous Nitrite and Quantum Chemical Calculation of Its Stability and Hyperfine Parameters. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p. 6599–6604, 2004.

HUNTER, H. L. The Reaction of Carbon Monoxide with Free Radicals. **Journal of American Chemical Society**, v. 75, p. 2773–2774, 1953.

IBANEZ, J. G.; CARREON-ALVAREZ, A.; BARCENA-SOTO, M.; CASILLAS, N. Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 672–683, 2008.

IBANEZ, J. G.; BARCENA-SOTO, M.; CASILLAS, N. Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 672–683, 2008.

JANKOWSKI, K.; GIERSZ, J.; PAPROCKA, M. Improved determination of iodine by sequential (photo)chemical vapor generation and pneumatic nebulization in the programmable temperature spray chamber and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 113, p. 17–22, 2014.

JIA, Y.; MOU, Q.; YU, Y.; SHI, Z.; HUANG, Y.; NI, S.; WANG, R.; GAO, Y. Reduction of Interferences Using Fe-Containing Metal – Organic Frameworks for Matrix Separation and Enhanced Photochemical Vapor Generation of

- Trace Bismuth. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 5217–5224, 2019.
- JOSHUA JORTNER, MICHAEL OTTOLENGHI, G. S. On the Photochemistry of Aqueous Solutions of Chloride, Bromide, and Iodide Ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 6, p. 247–255, 1964.
- KENDUZLER, E.; ATES, M.; ARSLAN, Z.; MCHENRY, M.; TCHOUNWOU, P. Determination of mercury in fish otoliths by cold vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry (CVG-ICP-MS). **Talanta**, v. 93, p. 404–410, 2012.
- KHALIL, L. B.; MOURAD, W. E.; ROPHAEL, M. W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. **Applied Catalysis**, v. 17, p. 267–273, 1998.
- KIKUCHI, E.; SAKAMOTO, H. Kinetics of the Reduction Reaction of Selenate Ions by TiO₂ Photocatalyst. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, p. 4589–4593, 2000.
- KOROPCHAK, J. A.; VEBER, M.; BROWNER, R. F. Thermospray Sample Introduction to Atomic Spectrometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 113–141, 1992.
- LEADBEATER, N. E.; SHOEMAKER, K. M. Preparation of Ruthenium and Osmium Carbonyl Complexes Using Microwave Heating: Demonstrating the Use of a Gas-Loading Accessory and Real-Time Reaction Monitoring by Means of a Digital Camera. **Organometallics**, p. 1254–1258, 2008.
- LEI, Z.; CHEN, L.; HU, K.; YANG, S.; WEN, X. Non-aqueous phase cold vapor generation and determination of trace cadmium by atomic fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 203, p. 522–527, 2018.
- LEONORI, D.; STURGEON, R. E. A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, p. 636–654, 2019.
- LI, H.; LUO, Y.; LI, Z.; YANG, L.; WANG, Q. Nanosemiconductor-based photocatalytic vapor generation systems for subsequent selenium determination and speciation with atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 2974–2981, 2012.
- LI, Y.; ZHENG, C.; MA, Q.; WU, L.; HU, C.; HOU, X. Sample matrix-assisted

photo-induced chemical vapor generation: A reagent free green analytical method for ultrasensitive detection of mercury in wine or liquor samples.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 21, p. 82–85, 2006.

LIMBECK, A.; GALLER, P.; BONTA, M.; BAUER, G.; NISCHAUER, W.; VANHAECKE, F. Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: Challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry ABC Highlights: Authored by Rising Stars and Top Experts. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, p. 6593–6617, 2015.

LISBOA, M. T.; CLASEN, C.; ORESTE, E.; RIBEIRO, A.; VIEIRA, M. Comparison between vapor generation methods coupled to atomic absorption spectrometry for determination of Hg in glycerin samples. **Energy and Fuels**, v. 29, p. 1635–1640, 2015.

LIU, L.; DENG, H.; WU, L.; ZHENG, C.; HOU, X. UV-induced carbonyl generation with formic acid for sensitive determination of nickel by atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 80, p. 1239–1244, 2010.

LIU, L.; ZHENG, H.; YANG, C.; XIAO, L.; ZHANG, Y.; MA, J. Matrix-assisted photochemical vapor generation for the direct determination of mercury in domestic wastewater by atomic fluorescence spectrometry. **Spectroscopy Letters**, v. 47, p. 604–610, 2014a.

LIU, Q. Direct determination of mercury in white vinegar by matrix assisted photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry detection. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 65, p. 587–590, 2010.

LIU, S.; HU, Z.; GUNTHER, D.; YE, Y.; LIU, Y.; GAO, S.; HU, S. Signal enhancement in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry using water and/or ethanol vapor in combination with a shielded torch. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 536–544, 2014b.

LONG, J.; DONG, J.; WANG, X.; DING, Z.; ZHANG, Z.; WU, L.; LI, Z.; FU, X. Photochemical synthesis of submicron- and nano-scale Cu₂O particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 791–799, 2009.

LONG, Z.; CHEN, C.; HOU, X.; ZHENG, C. Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part II-analysis of real samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 47, n. 7, p. 495–517, 2012.

LOPES, G. S.; STURGEON, R.; GRINBERG, P.; PAGLIANO, E. Evaluation

of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 2378–2390, 2017.

MACHADO, A.; MARSHALL, G.; BORDALO, A.; MESQUITA, R. A greener alternative for inline nitrate reduction in the sequential injection determination of NO_x in natural waters: replacement of cadmium reduction by UV radiation. **Analytical Methods**, v. 9, p. 1876–1884, 2017.

MACK, J.; BOLTON, J. R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 128, p. 26–38, 1999.

MATUSIEWICZ, H.; SLACHCINSKI, M.; PAWLOWSKI, P.; PORTALSKI, M. Evaluation of Five Phase Digitally Controlled Rotating Field Plasma Source for Photochemical Mercury Vapor Generation Optical Emission Spectrometry. **Analytical Methods**, v. 31, p. 987–995, 2015.

MATUSIEWICZ, H.; STANISZ, E. Evaluation of high pressure oxygen microwave-assisted wet decomposition for the determination of mercury by CVAAS utilizing UV-induced reduction. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 268–273, 2010.

MERESHCHENKO, A. S.; PAL, S.; KARABAEVA, K.; EL-KHOURY, P.; TARNOVSKY, A. Photochemistry of Monochloro Complexes of Copper (II) in Methanol Probed by Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, p. 2791–2799, 2012.

MERESHCHENKO, A. S.; OLSHIN, P.; KARIMOV, A.; SKRIPKIN, M.; BURKOV, K.; TVERYANOVICH, Y.; TARNOVSKY, A. Photochemistry of copper (II) chlorocomplexes in acetonitrile: Trapping the ligand-to-metal charge transfer excited state relaxations pathways. **Chemical Physics Letters**, v. 615, p. 105–110, 2014.

MESKO, M. F.; COSTA, V.; PICOLATO, R.; BIZZI, C.; MELLO, P. Halogen determination in food and biological materials using plasma-based techniques: Challenges and trends of sample preparation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, p. 1243–1261, 2016.

MITTAL, L. J.; MITTAL, J. P.; HAYON, E. Photo-Induced Decarboxylation of Aliphatic Acids and Esters in Solution. Dependence upon State of Protonation of the Carboxyl Group. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 1482–1487,

1973.

MOLLO, A.; KNOCHEN, M. Towards the abatement of nitrate interference on selenium determination by photochemical vapor generation. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 169, p. 105875, 2020.

MORIMOTO, J. Y.; DEGRAFF, B. A. Photochemistry of the Copper (II)-Malonate system. A "Sensitized" Reaction. **Journal of Physical Chemistry**, v. 76, p. 1387–1388, 1972.

MORIMOTO, J. Y.; DEGRAFF, B. A. Photochemistry of Copper Complexes. The Copper (II) Malonate System. **Journal of Physical Chemistry**, v. 79, p. 326–331, 1975.

NOVAKOVA, E.; HOROVÁ, K.; CERVENY, V.; HRANÍČEK, J.; MUSIL S. UV photochemical vapor generation of Cd from a formic acid based medium: optimization, efficiency and interferences. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 1380–1388, 2020.

NOVÁKOVÁ, E.; LINHART, O.; CERVENY, V.; RYCHLOVSKY, P.; HRANÍČEK, J. Flow injection determination of Se in dietary supplements using TiO₂ mediated ultraviolet-photochemical volatile species generation. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 134, p. 98–104, 2017.

OLIVEIRA, R. M.; BORGES, D.; GRINBERG, P.; MESTER, Z.; STURGEON, R. Copper-ion assisted photochemical vapor generation of bromide and bromate. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 36, p. 1235–1243, 2021.

OLIVEIRA, R. M.; SOARES, B. S.; BORGES, D. L. G. A simple dilute-and-shoot approach using UV photochemical vapor generation for the determination of iodine in alcoholic beverages by ICP-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 95, p. 103655, 2021.

ORESTE, E. Q.; OLIVEIRA, R.; RIBEIRO, A.; MAHAMOUD, T.; VIEIRA, M. Determination of Hg in biological samples and ethanol fuel by photochemical vapor generation after pre-concentration in a gold trap. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1779–1787, 2017.

ORTNER, H. Ultratrace analysis — Facts and fiction. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 343, p. 695–704, 1992.

PARSONS, B. J.; SWALLOW, A. J. Some Simple, highly Reactive, inorganic

chlorine derivatives in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 69, p. 1597–1607, 1973.

PEREIRA, M. F.; ÓRFÃO, J.; SOARES, O. Activated Carbon Supported Metal Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water. **Catalysis Letters**, v. 126, p. 253–260, 2008.

POHL, P. Hydride generation - Recent advances in atomic emission spectrometry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 87–101, 2004.

POHL, P.; JAMROZ, P.; WELMA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; GREDA, K. Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 59, p. 144–155, 2014.

POHL, P.; PRUSISZ, B. Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 753–762, 2007.

QIN, D.; GAO, F.; ZHANG, Z.; ZHAO, L.; LIU, J.; YE, J.; LI, J.; ZHENG, F. Ultraviolet vapor generation atomic fluorescence spectrometric determination of mercury in natural water with enrichment by on-line solid phase extraction. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 10–14, 2013.

RASMUSSEN, L. B.; LARSEN, E. H.; OVESEN, L. Iodine content in drinking water and other beverages in Denmark. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, p. 57–60, 2000.

ROMANOVSKIY, K. A.; BOLSHOV, M.; MUNZ, A.; TEMERDASHV, Z.; BURYLIN, M.; SIROTA, K. A novel photochemical vapor generator for ICP-MS determination of As, Bi, Hg, Sb, Se and Te. **Talanta**, v. 187, p. 370–378, 2018.

RYBÍNOVÁ, M.; CERVERÝ, V.; HRANICEK, J.; RYCHLOVSKY, P. UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive determination of selenium in dietary supplements. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 584–593, 2016.

RYBÍNOVÁ, M.; CERVENÝ, V.; RYCHLOVSKÝ, P. UV-photochemical vapour generation with in situ trapping in a graphite tube atomizer for ultratrace determination of selenium. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 1752–1763, 2015.

- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-Mediated Solar Degradation of Organic Contaminants in Water. **Solar Energy**, v. 56, p. 439–443, 1996.
- SALIN, E. D.; HORLICK, G. Direct Sample Insertion Device for Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 2284–2286, 1979.
- SALVADOR, G.; SOARES, B. S.; BORGES, D. L. G. Nickel determination in oily sludge leachates using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation: A feasibility study. **Microchemical Journal**, v. 141, p. 301–307, 2018.
- SAVCHUK, S. A.; KOLESOV, G. M.; NUZHNYI, V. P. Chromatographic Study of the Chemical Composition and Toxicity of Spirits and Alcoholic Beverages. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 62, p. 575–582, 2007.
- SCRIVER, C.; KAN, M.; WILLIE, S.; SOO, C.; BIRNBOIM, H. Formic acid solubilization of marine biological tissues for multi-element determination by ETAAS and ICP – AES. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 1460–1466, 2005.
- SENGUPTA, M. K.; DASGUPTA, P. K. An automated hydride generation interface to ICPMS for measuring total arsenic in environmental samples. **Analytical Chemistry**, v. 81, p. 9737–9743, 2009.
- SHARIPOV, A. S.; STARIK, A. M. Theoretical Study of the Reactions of Ethanol with Aluminum and Aluminum Oxide. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, p. 3897–3904, 2015.
- SHARP, B. L. Pneumatic Nebulizers and Spray Chambers for Inductively Coupled Plasma Spectrometry - a Review .1. Nebulizers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p. 613–652, 1988.
- SHEN, Y.; ZHENG, C.; JIANG, X.; WU, X.; HOU, X. Integration of hydride generation and photochemical vapor generation for multi-element analysis of traditional Chinese medicine by ICP-OES. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 164–169, 2015.
- SICILIANO, S. D.; O'DRISCOLL, N.; TORDON, R.; HILL, J.; BEAUCHAMP, S.; LEAN, D. Abiotic production of methylmercury by solar radiation. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 1071–1077, 2005.
- SIMON M. NELMS. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Handbook. Oxford: Blackwell, 2005.

SOUKAL, J.; STURGEON, R. E.; MUSIL, S. Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection. **Analytical Chemistry**, v. 19, p. 11688–11695, 2018.

STURGEON, R. E. Detection of bromine by ICP- oa -ToF-MS following photochemical vapor generation. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 3072–3079, 2015.

STURGEON, R. E. Photochemical vapor generation: A radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 2319–2340, 2017.

STURGEON, R. E.; GRINBERG, P. Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 222–231, 2012.

STURGEON, R. E.; LUONG, V. Photo- and thermo-chemical vapor generation of mercury. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 1610–1619, 2013.

STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N.; MESTER, Z. UV/spray chamber for generation of volatile photo-induced products having enhanced sample introduction efficiency. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 263–265, 2006.

STURGEON, R.; PAGLIANO, E. Evidence for Photochemical Synthesis of Fluoromethane. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 1720–1726, 2020.

SUN, Y. C.; CHANG, Y. C.; SU, C. K. On-line HPLC-UV/nano-TiO₂-ICPMS system for the determination of inorganic selenium species. **Analytical Chemistry**, v. 78, p. 2640–2645, 2006.

SUZUKI, T.; STURGEON, R.; ZHENG, C.; HIOKI, A.; NAKAZATO, T.; TAO, H. Influence of Speciation on the Response from Selenium to UV-Photochemical Vapor Generation. **Analytical Sciences**, v. 28, p. 807–811, 2012.

SÝKORA, J. Photochemistry of copper complexes an their environmental aspects. **coordination Chemistry Reviews**, v. 159, p. 95–108, 1997.

TODOLI, J. L.; HERNANDIS, V.; CANALS, A.; MERMET, J. Comparison of characteristics and limits of detection of pneumatic micronebulizers and a

conventional nebulizer operating at low uptake rates in ICP-AES. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 14, p. 1289–1295, 1999.

TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, p. 239–283, 2006.

ULIVO, A. D.; ONOR, M.; PITZALIS, E. The mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic media . The fundamental role played by hydroboron intermediates. **Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures**, v. 76, p. 6342–6352, 2004.

VICHI, S.; RIU-AUMATELL, M.; MORA-PONS, M.; BUXADERAS, S.; LÓPES-TAMARES, E. Characterization of Volatiles in Different Dry Gins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 10154–10160, 2005.

VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A.; CURTIUS, A.; STURGEON, R. Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, p. 837–847, 2007.

VYHNANOVSKÝ, J.; STURGEON, R. E.; MUSIL, S. Cadmium Assisted Photochemical Vapor Generation of Tungsten for Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 13306–13312, 2019.

WANG, Y.; LIN, L.; LIU, J.; MAO, X.; WANG, J.; QIN, D. Ferric ion induced enhancement of ultraviolet vapour generation coupled with atomic fluorescence spectrometry for the determination of ultratrace inorganic arsenic in surface water. **Analyst**, v. 141, p. 1530–1536, 2016.

WU, P.; HE, L.; ZHENG, C.; HOU, X.; STURGEON, R. Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 1217–1246, 2010.

XU, F.; ZOU, Z.; HE, J.; LI, M.; XU, M.; HOU, X. In situ formation of nano-CdSe as a photocatalyst: Cadmium ion-enhanced photochemical vapour generation directly from Se(VI). **Chemical Communication**, v. 54, p. 4874–4877, 2018.

XU, T.; HU, J.; CHEN, H. Transition metal ion Co (II)-assisted photochemical vapor generation of thallium for its sensitive determination by inductively

coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 1–5, 2019.

YANG, W.; GAO, Y.; WU, L.; HOU, X.; ZHENG, C.; ZHU, X. Preconcentration and in-situ photoreduction of trace selenium using TiO₂ nanoparticles, followed by its determination by slurry photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 181, p. 197–204, 2014.

YIN, Y.; LIU, J.; JIANG, G. Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 10, p. 1672–1684, 2011.

YUEGANG, Z.; HOIGNÉ, J. Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes. **Environmental Science & Technology**, v. 26, p. 1014–1022, 1992.

YUENGANG, Z.; HOIGNÉ, J. Photochemical Decomposition of Oxalic, Glyoxalic and Pyruvic Acid Catalysed by Iron in Atmospheric Waters. **Atmospheric Environment**, v. 28, p. 1231–1239, 1994.

ZECHNER, J.; GETOFF, N. Photoproduction of hydrated electrons from formate ions at 184.9 nm. **International Journal for Radiation Physics and Chemistry**, v. 6, p. 215–218, 1974.

ZENG, W.; HU, J.; CHEN, H.; ZOU, Z.; HOU, X.; JIANG, X. Cobalt ion-enhanced photochemical vapor generation in a mixed acid medium for sensitive detection of tellurium (IV) by atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 1405–1411, 2020.

ZENG, Y.; ZHENG, C.; HOU, X.; WANG, S. Photochemical vapor generation for removing nickel impurities from carbon nanotubes and its real-time monitoring by atomic fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 83–88, 2014.

ZHANG, R.; SHEN, B.; LI, C.; ZHENG, C.; HOU, X. Integrating photochemical vapor generation with photo-oxidation trapping for effective mercury removal from polluted water and its on-line monitoring. **Microchemical Journal**, v. 129, p. 98–103, 2016.

ZHANG, S.; LUO, H.; PENG, M.; TIAN, Y.; HOU, X.; JIANG, X.; ZHENG, C. Determination of Hg, Fe, Ni, and Co by Miniaturized Optical Emission Spectrometry Integrated with Flow Injection Photochemical Vapor Generation

- and Point Discharge. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 10712–10718, 2015.
- ZHANG, X.; GONG, Y.; DENG, N.; POZDNYAKOV, I.; GLEBOV, E.; GRIVIN, V.; PLYUSNIN, V.; BAZHIN, N. Photochemistry of the iron (III) complex with pyruvic acid in aqueous solutions. **Russian Chemical Bulletin**, v. 58, p. 1828–1836, 2009.
- ZHENG, C.; LI, Y.; HE, Y.; MA, Q.; HOU, X. Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: Potential application to mercury speciation in water. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, p. 746–750, 2005.
- ZHENG, C.; WU, L.; MA, Q.; LV, Y.; HOU, X. Temperature and nano-TiO₂ controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, p. 514–520, 2008.
- ZHENG, C.; STURGEON, R.; BROPHY, C.; HE, S.; HOU, X et al. High-yield UV-photochemical vapor generation of iron for sample introduction with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 2996–3001, 2010a.
- ZHENG, C.; STURGEON, R.; BROPHY, C.; HOU, X. Versatile thin-film reactor for photochemical vapor generation. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 3086–3093, 2010b.
- ZHENG, C.; YANG, L.; STURGEON, R.; HOU, X. UV photochemical vapor generation sample introduction for determination of Ni, Fe, and Se in biological tissue by isotope dilution ICPMS. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 3899–3904, 2010c.
- ZHENG, C.; STURGEON, R. E.; HOU, X. UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 1452–1458, 2009.
- ZHOU, J.; DENG, D.; SU, Y.; Lv, Y. Determination of total inorganic arsenic in water samples by cadmium ion assisted photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 359–365, 2019.
- ZHU, Z.; HE, D.; HUANG, C.; ZHENG, H.; ZHANG, S.; HU, S. High-efficiency

photooxidation vapor generation of osmium for determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 506–511, 2014.

ZIOŁA-FRANKOWSKA, A.; FRANKOWSKI, M. Determination of Metals and Metalloids in Wine Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Mini-torch. **Food Analytical Methods**, v. 10, p. 180–190, 2017.

ZOSCHKE, K.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. Vacuum-UV radiation at 185nm in water treatment - A review. **Water Research**, v. 52, p. 131–145, 2014.

ZUO, Y.; DENG, Y. Iron(II)-Catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H₂O₂ in atmospheric liquid phases. **Chemosphere**, v. 35, p. 2051–2058, 1997.