

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE IODO POR ESPECTROMETRIA DE
EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO
INDUTIVAMENTE COM CONFIGURAÇÃO AXIAL**

Adriana Alice de Oliveira*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** Bolsista FAPESP**

São Carlos - SP
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O482di

Oliveira, Adriana Alice de.

Determinação de iodo por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial / Adriana Alice de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
78 f.

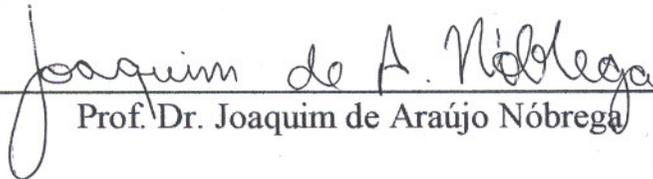
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

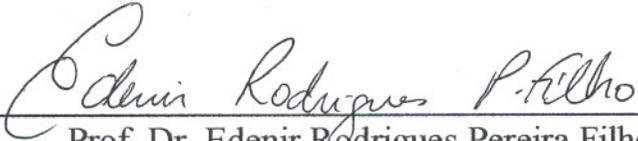
1. ICP-OES. 2. Iodo. 3. Sal. 4. Frutos do mar. I. Título.

CDD: 543.0858 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata Adriana Alice de Oliveira, realizada em 23 de janeiro de 2009:


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Prof. Dr. Edenír Rodrigues Pereira Filho


Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

*"...Carry on my sons forever
Carry on when I am gone
Carry on when the day is long
Forever carry on
For as long as we're together
Then forever carry on*

*Darkness all around us
We don't close our eyes
No one's gonna ground us
We were born to fly
Comin' at us no stopping
Born to amplify ..."
(Carry on - Manowar)*

Dedico este trabalho aos meus queridos:

*Pais António e Ana Alice pela estrutura familiar
sólida, amor, dedicação e renúncias;*

Irmão Vítor pelo companheirismo e amor;

Avó Maria Francisca pelo amor e preocupação.

*Obrigada pela força e torcida.
Esse é o fruto de um sonho batalhado por nós.*

AGRADECIMENTOS

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização do trabalho.

À Dra. Lilian por ser a idealizadora desse trabalho. Pela amizade, ajuda, incentivo, dedicação, conselhos e por sempre ser solícita.

Ao Prof. Dr. Joaquim pela orientação, apoio e amizade. Pelas valiosas sugestões e conselhos dispensados nesses quatro anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Edenir pelo apoio, ajuda e valiosas sugestões durante o trabalho.

À Dra. Ana Rita por permitir que parte desse trabalho fosse realizada nas dependências de seu laboratório na Embrapa Pecuária Sudeste e também pelas sugestões.

Aos meus pais e ao meu irmão pelo amor incondicional, carinho, incentivo, dedicação e pela força oferecida em todos os momentos.

À minha avó Maria Francisca, meu exemplo de força e luta, pelo amor, carinho e por sempre esperar ansiosamente a minha chegada a São Paulo.

Ao Fábio pela amizade, dedicação, ajuda, incentivo e por sempre me fazer acreditar em meu potencial.

Aos meus queridos amigos Fábio, Daysinha, Aninha, Dé, Carlinha, Brunão, Fozzy, Fabrício, Felippão, Shini, Cepacol e Buda pelas risadas, brigas, conselhos, refeições comunitárias e de alguma forma por terem feito parte da minha família em São Carlos.

Ao Andrade pela amizade, apoio e conselhos dispensados desde a época do cursinho.

À Simone pela amizade, dedicação e por me levar refeições no laboratório em finais de semana.

Aos Guto, Andrey e Silvéria pela amizade, risadas e por compartilharem momentos de azedume.

Às minhas vizinhas Gi e Vivi pelas companhias em finais de semana, empréstimos da máquina de lavar e risadas.

A todos os colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA) e aos ex-GAIA pela convivência, sugestões e apoio.

À Andréa e Daniela por me ajudarem em fases importantes desse trabalho.

Ao Marcelo pelas valiosas sugestões, companhia de finais de semana no laboratório e por sempre estar à disposição em me ajudar.

Ao Dr. Gilberto e ao técnico Victor, da Embrapa Pecuária Sudeste, pela ajuda e sugestões no trabalho.

À Dra. Solange Cadore do Instituto de Química da Universidade de Campinas, por ceder gentilmente o CRM tecido de ostra (NIST 1566b).

À Dra. Telma, Rose, Juninho e Fernando do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar-UNESP) pela colaboração.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida (Processo 06/59535-7).

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina, Luciane e Caroline pelo atendimento e ajuda.

LISTA DE ABREVIATURAS

BEC	Concentração equivalente ao sinal de fundo
CFA-C	Solução de aminas terciárias solúveis em água
GC	Cromatografia gasosa
CRM	Material de referência certificado
HPA	Sistema de decomposição sob alta pressão (High-pressure asher)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
ICP-CC-QMS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente com célula de colisão hexapolo e analisador quadrupolo.
ICP-TOF-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente com analisador por tempo de voo.
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LMW	Composto com baixa massa molecular
PC-NAA	Análise por ativação neutrônica com combustão por pré-irradiação
RNAA	Análise por ativação radioquímica de nêutrons
SBR	Razão sinal analítico / sinal de fundo
TMAH	Hidróxido de tetrametilamônio
TXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total
VUV	Ultravioleta no vácuo
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.2.1. Aplicações de ICP OES e ICP-MS para a determinação de iodo.	10
TABELA 4.1.1.1. Condições operacionais do ICP OES com configuração axial e com configuração radial para a avaliação da determinação de iodo.....	36
TABELA 4.2.3.1. Planejamento fatorial efetuado para avaliação das condições operacionais do ICP OES com configuração axial e configuração radial.....	39
TABELA 4.2.3.2. Níveis das variáveis do planejamento fatorial para ICP OES com configuração axial.	40
TABELA 4.2.3.3. Níveis das variáveis do planejamento fatorial para ICP OES com configuração radial.....	40
TABELA 5.2.1. Condições de operação selecionadas a partir dos planejamentos fatoriais.....	51
TABELA 5.3.1. Intensidades relativas das linhas de emissão de iodo.	52
TABELA 5.3.2. Valores de SBR, BEC e LOD para as linhas de emissão de iodo para configurações axial e radial.	52
TABELA 5.3.3. Valores de RMSEP para as linhas de emissão de iodo.....	54
TABELA 5.5.1: Teores médios e desvios padrão de iodo, obtidos por ICP OES com configuração axial em amostras de sal de cozinha utilizando compatibilização de matriz e método das adições de padrão.	62
TABELA 5.5.2. Experimentos de adição e recuperação.....	64
TABELA 5.6.1. Teores médios e desvios padrão de iodo em amostras de frutos do mar.	65
TABELA 5.6.2. Teor médio e desvio padrão de iodo na amostra de referência certificada.....	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1.1. Mapa representativo do estado nutricional mundial relativo ao iodo baseado no teor médio de iodo na urina.	6
FIGURA 5.1.1. Intensidades de emissão de iodo em função do tempo nos meios de CFA-C 10% v v-1 e de HNO ₃ 1% v v-1	46
FIGURA 5.2.1. Gráfico de contorno obtido com planejamento fatorial em equipamento com configuração axial.....	49
FIGURA 5.2.2. Gráfico de contorno obtido com planejamento fatorial em equipamento com configuração radial. Variáveis: altura de observação <i>versus</i> vazão do gás de nebulização.	49
FIGURA 5.2.3. Gráfico de contorno obtido com planejamento fatorial em equipamento com configuração radial. Variáveis: potência aplicada <i>versus</i> vazão do gás de nebulização.	50
FIGURA 5.4.1. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 178,215 nm .	55
FIGURA 5.4.2. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 179,847 nm .	56
FIGURA 5.4.3. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 182,976 nm	57
FIGURA 5.4.4. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 184,382 nm	58
FIGURA 5.4.5. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 206,163 nm	59
FIGURA 5.5.1. Retas de regressão para comparação entre os métodos das adições de padrão e de compatibilização de matriz.	63

RESUMO

DETERMINAÇÃO DE IODO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE COM CONFIGURAÇÃO AXIAL

Neste trabalho avaliou-se um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial para a determinação de iodo em amostras de frutos do mar e sal de cozinha. As possíveis linhas de emissão de iodo foram avaliadas considerando-se parâmetros como razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR), concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e limite de detecção (LOD). As possíveis interferências dos cátions Na^+ e K^+ e de P nos sinais de emissão de iodo e a ocorrência de efeito de memória em meio de HNO_3 e em solução de amins terciárias solúveis em água (CFA-C) também foram estudados. Planejamento fatorial 2^3 + Ponto Central + Estrela foi realizado para a avaliação das condições operacionais do ICP OES com configuração axial e de outro equipamento com configuração radial na determinação de iodo, obtendo-se uma região ótima de trabalho para a configuração axial e duas condições ótimas para a configuração radial. A configuração axial mostrou-se cinco vezes mais sensível do que a configuração radial. A possibilidade de utilização do ICP OES com configuração axial para determinação de iodo em sal de cozinha foi investigada. Empregou-se compatibilização de matriz e o método das adições de padrão para a quantificação de iodo. Para a maioria das amostras obteve-se boa concordância entre ambas as estratégias de quantificação. Recuperações na faixa de 104 a 114 % foram obtidas mesmo para amostras nas quais não houve concordância entre os resultados obtidos empregando quantificação por compatibilização de matriz ou o método das adições de padrão. A determinação de iodo em frutos do mar por ICP OES com configuração axial também foi investigada. Como estratégia para preparo de amostra, empregou-se extração alcalina (CFA-C 10% v v⁻¹ pH 8) com banho de ultrassom durante 3 h a 80°C. As recuperações obtidas para os materiais de referência certificados tecido de ostra (NIST 1566b) e leite em pó desnatado (NIST 1549) foram de 113 e 102 %, respectivamente.

ABSTRACT

DETERMINATION OF IODINE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY WITH AXIAL VIEWING

In this work it was evaluated the performance of an inductively coupled plasma spectrometer with axial viewed configuration for determining iodine in seafood and table salts. The emission lines of iodine were evaluated based on parameters such as signal-to-background ratio (SBR), background equivalent concentration (BEC) and limit of detection (LOD). Interference effects caused by Na^+ , K^+ , and P in the emission signals of iodine and the occurrence of memory effects in nitric acid and in water-soluble tertiary-amines (CFA-C) media were also evaluated. Factorial design 2^3 + Central Point + Star, was applied for evaluating the operational conditions of the ICP OES with axial configuration and also for an other equipment with radial configuration both applied for iodine determination. An optimum instrument operational condition was established for axial configuration and two optimum conditions for radial configuration. The axial configuration was five fold more sensitive than the radial configuration. The applicability of ICP OES with axial configuration for iodine determination was investigated. Both matrix matching and standard additions method were used for iodine quantification. For most samples, it was obtained a good agreement between both methods. Recoveries at 104 to 114 % range were reached even for samples that did not show values in agreement when applying matrix matching or the standard additions method. Iodine determination in seafood using ICP OES with axial configuration was also investigated. Sample preparation was based on alkaline extraction (CFA-C 10% v v⁻¹ pH 8) with ultrasound bath for 3 h at a temperature of 80 °C. Recoveries for oyster tissue (NIST 1566b) and non-fat milk powder (NIST 1549) certified reference materials were 113 and 102 %, respectively.

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Alguns Aspectos sobre iodo	5
2.2. Determinação de iodo	8
2.2.1. Preparo de Amostras.....	27
2.2.2. Estratégias para aperfeiçoamento da sensibilidade.....	29
3. Objetivo	33
4. Materiais e Métodos	35
4.1. Materiais	35
4.1.1. Instrumentação	35
4.1.2. Reagentes, soluções e amostras.....	36
4.1.3. Descontaminação dos materiais	37
4.2. Métodos	37
4.2.1. Padronização da solução de referência de iodo.....	37
4.2.2. Avaliação do efeito de memória	38
4.2.3. Avaliação das condições operacionais de ICP OES´s com configuração axial e com configuração radial.....	38
4.2.4. Avaliação das linhas de emissão de iodo.....	40
4.2.5. Avaliação de interferentes.....	41
4.2.6. Determinação de iodo em sal de cozinha	42
4.2.7. Determinação de iodo em frutos do mar	43
5. Resultados e Discussão	46

5.1. Avaliação do efeito de memória	46
5.2. Avaliação das condições operacionais de ICP OES´s com configuração axial e com configuração radial.....	47
5.3. Avaliação das linhas de emissão de iodo.....	51
5.4. Avaliação de interferentes.....	54
5.5. Determinação de iodo em sal de cozinha.....	61
5.6. Determinação de iodo em frutos do mar	64
6. Conclusão	68
7. Referências Bibliográficas.....	71

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma técnica multielementar que possibilita a determinação simultânea de elementos inorgânicos em curto período de tempo. Robustez e ampla faixa linear de calibração são características da técnica. Os primeiros equipamentos de ICP OES foram introduzidos comercialmente em 1974 e tornaram-se amplamente usados em análises de rotina^{1,2}. No entanto, ainda há uma grande demanda por parte dos usuários de ICP OES para aumentar a confiabilidade e facilidade de uso dos instrumentos, para melhorar o desempenho analítico, para extrair mais informações do espectro de emissão e para aumentar a eficiência do processamento de dados³.

Comercialmente, os equipamentos estão disponíveis nas configurações axial e radial que apresentam, respectivamente, a tocha na posição horizontal e vertical em relação ao sistema óptico. A configuração radial foi até recentemente considerada a configuração convencional para operação do ICP OES, apesar da idéia do posicionamento da tocha na posição horizontal ter surgido em meados de 70 e proporcionar melhores limites de detecção⁴. Sistemas axiais tinham seu desempenho reduzido devido ao aumento da ocorrência de interferências em comparação aos radiais. Com o desenvolvimento nas últimas décadas de detectores de estado sólido e de dispositivos ópticos, um avanço significativo na resolução espectral e na faixa de resposta linear dos sistemas axiais pode ser alcançado, além da possibilidade de leitura simultânea de uma ampla região do espectro eletromagnético⁵. Além disso, interfaces adequadas para remoção da zona fria do plasma foram desenvolvidas e proporcionaram uma diminuição significativa das interferências observadas nessa configuração, diminuindo processos de auto-absorção, protegendo a interface de danos térmicos, prevenindo a deposição de sais nos componentes ópticos e tornando a configuração axial competitiva no início da década de 90⁵.

A otimização adequada das condições de operação do ICP OES com configuração axial diminui drasticamente efeitos de matriz e processos de auto-absorção^{6,7} e a considerável melhora na sensibilidade faz com que essa configuração apresente vantagens significativas comparativamente aos sistemas radiais⁶.

Equipamentos axiais têm sido utilizados com sucesso para análise de amostras complexas, mesmo para aquelas introduzidas na forma de suspensões⁸⁻¹⁰.

Medidas na região do vácuo ultravioleta (VUV), que corresponde a comprimentos de onda abaixo de 190 nm, possibilitam a determinação de não-metals, *i.e.* C, Cl, Br, I, P e S, com adequada sensibilidade¹¹⁻¹⁴. Em sistemas axiais é possível determinar concentrações menores desses elementos devido à maior sensibilidade. A absorção da radiação emitida na região VUV por componentes do ar, como oxigênio e vapor de água, e a disponibilidade de um detector sensível a essa região são alguns dos problemas enfrentados nessas análises. Entretanto, o desenvolvimento de sistemas ópticos purgados com gases como Ar ou N₂ possibilita a remoção de espécies que absorvem a radiação e viabilizam a análise. Dessa forma, a avaliação de equipamentos para análise de não-metals torna-se relevante para ampliar a capacidade analítica da técnica.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Revisão Bibliográfica

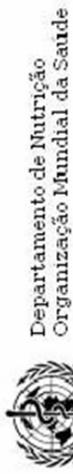
2.1. Alguns Aspectos sobre iodo

O iodo é um elemento essencial para a formação de tiroxina (T_4) e de triiodotironina (T_3), dois hormônios da tireóide, correspondendo a 65 e 59% de suas massas, respectivamente. Esses hormônios são importantes para o controle do metabolismo celular, da temperatura corporal, da reprodução e do crescimento. A quantidade de iodo requerida pelo organismo humano varia de acordo com a idade e estado fisiológico, assim a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda a ingestão de 90 $\mu\text{g}/\text{dia}$ de iodo para crianças de 0 a 7 anos; 120 $\mu\text{g}/\text{dia}$ de 7 a 12 anos, 150 $\mu\text{g}/\text{dia}$ para adultos e 200 $\mu\text{g}/\text{dia}$ para grávidas ou lactantes¹⁵.

A deficiência de iodo é um dos maiores problemas de saúde pública em todo o mundo, principalmente entre grávidas e crianças. Os esforços para sua erradicação são incentivados por órgãos internacionais com a Organização Mundial de Saúde (OMS), Fundo para Crianças das Nações Unidas (UNICEF) e Conselho Internacional para o Controle de Doenças Associadas à Deficiência de Iodo (ICCIDD). De acordo com a OMS, aproximadamente 31 % da população mundial apresenta deficiência desse elemento, sendo a África (41,5 %) e Europa (52 %) os continentes mais afetados e a América o menos afetado (11 %)¹⁶.

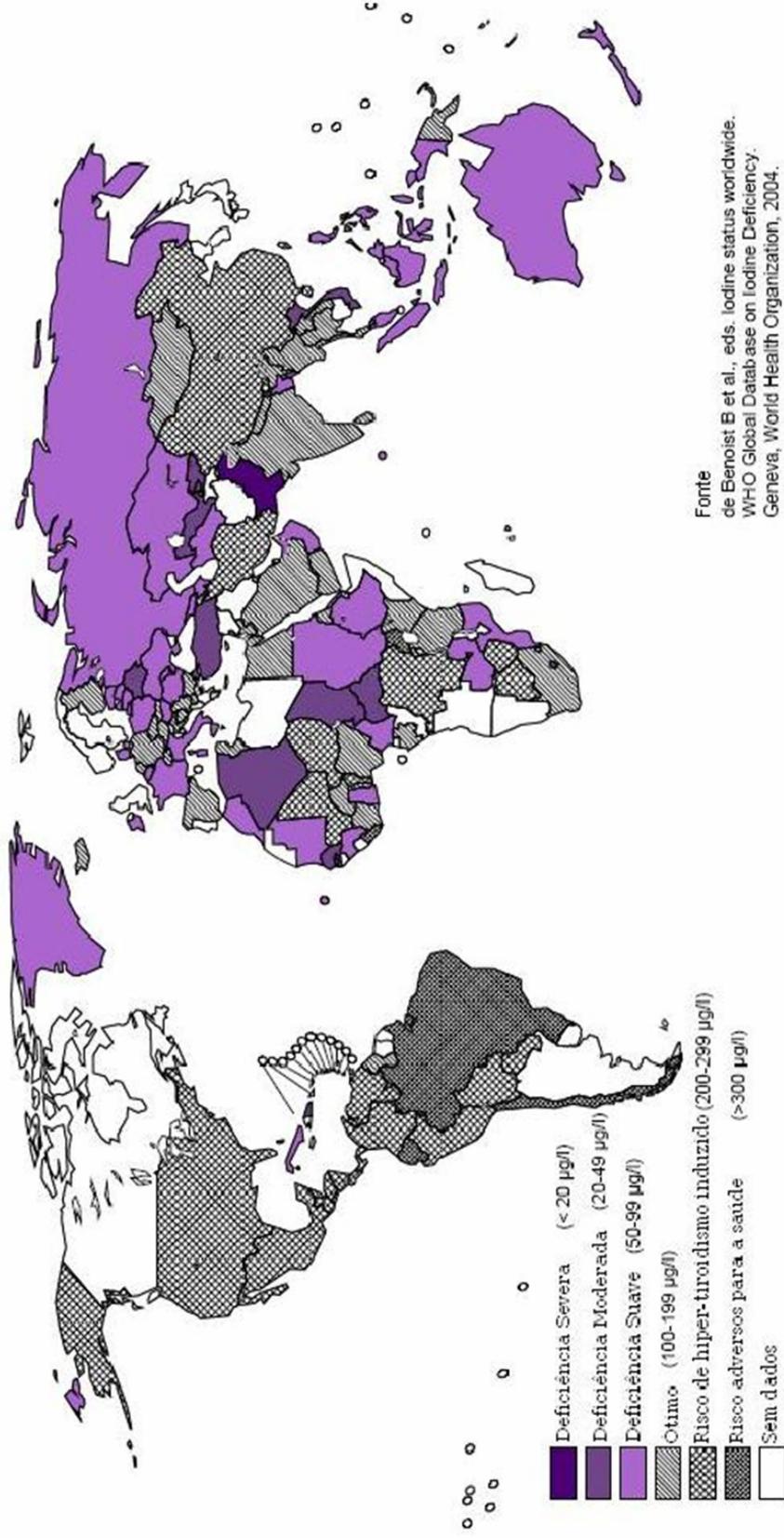
Na Figura 2.1.1. encontra-se um panorama do estado nutricional mundial relativo ao iodo baseado no teor de iodo na urina elaborado pela OMS¹⁷. Esses dados são referentes ao ano de 2004 e são similares, para a maioria dos casos, aos fornecidos pela própria OMS em 2007, com ressalvo que eles não correspondem necessariamente às estatísticas oficiais dos países membros.

No Brasil, o quadro é de excesso de iodo na população jovem. Segundo pesquisadores de Universidade de São Paulo, esse fato pode estar relacionado à ingestão de quantidades elevadas de alimentos industrializados, que apresentam altos teores de sal¹⁸.



Departamento de Nutrição
Organização Mundial da Saúde

Grau de Significância da Nutrição de Iodo na Saúde Pública Baseado na Média de Iodo na Urina



Os dados foram produzidos pela OMS, usando as melhores evidências possíveis, e não correspondem necessariamente às estatísticas oficiais dos Países Membros.

Fonte
de Benoist B et al., eds. Iodine status worldwide.
WHO Global Database on Iodine Deficiency.
Geneva, World Health Organization, 2004.

The boundaries and names shown and the designations used on this map do not imply the expression of any opinion, whatsoever, on the part of the World Health Organization concerning the legal status of any country, territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries. Data from all the represented geographical areas that do not fulfil the criteria for the registration.

© WHO 2003. All rights reserved.

FIGURA 2.1.1. Mapa representativo do estado nutricional mundial relativo ao iodo baseado no teor médio de iodo na urina.
Fonte: Referência 17.

As doenças associadas à deficiência de iodo (IDD) são o mau funcionamento (hipotireoidismo) ou doenças da glândula tireóide (bócio), cretinismo, retardo mental, aumento de mortalidade perinatal e desenvolvimento de anomalias¹⁹. Entretanto, o consumo exagerado pode levar ao aumento das doenças auto-imunes da tireóide, que surgem quando o próprio organismo passa a fabricar anticorpos que destroem a glândula, e ao hipertireoidismo¹⁸.

A avaliação do estado nutricional relativo ao iodo pode ser feita pela medida do teor desse elemento na urina, verificação do tamanho da tireóide usando ultrassom ou exame de toque e pela dosagem hormonal monitorando-se os hormônios TSH e T₄¹⁹.

Elevadas quantidades de iodo são encontradas nos oceanos e em alimentos de origem marinha, sendo distribuído irregularmente na crosta terrestre²⁰. A concentração de iodo é extremamente variável em alimentos e água potável. Exceto para populações que vivem em regiões litorâneas, os alimentos marinhos são consumidos em pequenas quantidades, sendo assim, ovos e leites são as principais fontes de iodo. No entanto, o teor de iodo encontrado nesses alimentos ainda não é suficiente para suprir as necessidades diárias.

Uma das maneiras de supri-las na alimentação da população é a adição desse elemento aos alimentos. Em 1994 a OMS recomendou a adição universal de iodo ao sal de cozinha, como forma segura, rentável e sustentável de garantir a ingestão adequada de iodo pela população mundial¹⁶.

A escolha do sal de cozinha como fonte de iodo deve-se, entre outros fatores, a sua ingestão em pequenas quantidades diárias por grande parte da população mundial e também por ser um alimento no qual o iodo pode ser adicionado por meio de tecnologia simples e de baixo custo²¹. A adição desse elemento pode ser feita na forma de KI ou KIO₃, sendo recomendada a utilização de KIO₃ em países com clima tropical, devido a sua maior estabilidade quando comparado ao KI²².

O iodo é adicionado ao sal após o refino e secagem, podendo estar ligado à linha de produção e/ou linha de refino existente. O método pode compreender a adição de solução de KI ou KIO₃ ao sal (método úmido) ou a adição de pó de KI ou KIO₃ (método seco). No método úmido, a solução de KI ou KIO₃ pode ser tanto borrifada quanto gotejada no sal em uma razão uniforme. No método seco, o KI ou KIO₃

é primeiramente misturado com um agente coagulante (e.g. CaCO_3) e depois polvilhado sobre o sal seco²³

Organizações como OMS/UNICEF/ICCIDD recomendam que o sal de cozinha deve conter uma concentração de iodo de 20 a 40 mg kg^{-1} , podendo variar de região para região. Nos EUA e Canadá são adicionados 77 mg, Alemanha 25 mg e China 40 mg de iodo por quilograma de sal²³.

No Brasil, em março de 2003, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu que o sal destinado ao consumo humano deve conter uma concentração de iodo igual ou superior a 20 mg kg^{-1} até o limite máximo de 60 mg kg^{-1} ²⁴. Ainda segundo a ANVISA, o iodo deve ser adicionado na forma de KIO_3 ²⁵.

Outra maneira de suprir as necessidades diárias de iodo, em regiões nas quais o acesso ao sal iodado é insuficiente, é o uso de suplementação dietética para os grupos mais vulneráveis à carência desse elemento, tais como gestantes e crianças.

2.2. Determinação de iodo

Métodos espectrofotométricos clássicos para determinação de iodo envolvem o complexo colorido formado entre iodo e amido²⁶ e também reações catalíticas nas quais o iodeto age como catalisador na reação redox entre Ce^{4+} (amarelo) e As^{3+} formando os íons incolores Ce^{3+} e As^{5+} . Essa reação catalítica é conhecida como reação de Sandell-Kolthoff e por muito tempo foi o estado da arte para a determinação de iodo em materiais biológicos^{27,28}.

Algumas técnicas têm sido aplicadas para a determinação de iodo em várias amostras, incluindo espectrometria de absorção atômica na chama (AAS)²⁹, análise por ativação de nêutrons (NAA)³⁰, espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF)³¹, espectrometria de massa associada ao plasma indutivo (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

O desenvolvimento de métodos para a determinação de iodo em alimentos e no sal de cozinha, aliado à robustez do ICP OES é importante para análises

de rotina. Entretanto, poucos trabalhos na literatura relatam a determinação de não-metals por ICP OES.

Uma pesquisa realizada em novembro de 2008, utilizando o portal Scopus³² na rede mundial de computadores, possibilitou a seleção de 72 artigos que envolviam determinação de iodo, em diversos tipos de amostras, por espectrometria de emissão óptica e de massas entre 1987 e 2008. Dentre esses artigos, 15 utilizavam ICP OES, sendo apenas 6 os que empregavam ICP OES com configuração axial para a determinação de iodo.

Na Tabela 2.2.1. são apresentados os trabalhos selecionados que envolvem o uso de espectrometria de emissão óptica e de massa ambas associadas ao plasma acoplado indutivamente para a determinação de iodo em diversos tipos de amostras.

TABELA 2.2.1. Aplicações de ICP OES e ICP-MS para a determinação de iodo.

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP OES Radial	Algas marinhas, suplementos dietéticos e água mineral	I	Extração ácida (HNO ₃ conc.) e alcalina (NH ₃ 25% v v ⁻¹) para algas e suplementos dietéticos. Precipitação de AgI (AgNO ₃ 150 mg L ⁻¹) para água mineral.	Técnica de comparação: TXRF. Ocorreu interferência espectral na linha de I 178,276 nm causada pela linha de P I 178,2829 nm. LOD: 0,37 mg L ⁻¹	31
ICP OES Radial	Leite	I	Decomposição alcalina por via seca (KOH 2 mol L ⁻¹ e Ca(NO ₃) ₂ 0,4 mol L ⁻¹). As cinzas foram tratadas com HCl 5 mol L ⁻¹ e Na ₂ SO ₃ 1 mol L ⁻¹ .	Utilizou sistema de geração de vapor acoplado ao ICP OES. Gerou compostos voláteis de I com a mistura oxidante: H ₂ O ₂ e H ₂ SO ₄ 5 mol L ⁻¹ . LOD: 20 µg L ⁻¹ .	33
ICP OES Radial	Algas enriquecidas com iodo	I	Extração alcalina (TMAH 10% v v ⁻¹) por 3 h a 90 °C.	Observou interferência espectral de C nas linhas de I 178,218 e 182,980 nm e de P I178,218 nm. Interferência não-espectral para P e S. LOD: 3 mg kg ⁻¹ .	34
ICP OES Radial	Solução padrão e CRM's de plantas	Br, I, P e S	Digestão ácida com forno de microondas (HNO ₃ conc. e H ₂ O ₂ 30 % m m ⁻¹).	Utilizou geração de hidretos. Na geração de I gasoso empregou-se H ₂ O ₂ 30 % m m ⁻¹ , HNO ₃ e KMnO ₄ . Aplicou-se vaporização eletrotérmica para micro-amostragem. Verificou-se interferência não espectral de Ca ²⁺ , Na ⁺ e K ⁺ . LOD: 6 ng L ⁻¹ (I).	35

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP OES Radial	Solução padrão de As, Hg, I e Se	As, Hg, I e Se	Soluções padrão preparadas a partir de NH_4I , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ em HNO_3 conc., As_2O_3 em HCl e Na_2SeO_3 em água destilada.	Houve interferência espectral de P (I 178,29 nm) na linha I 178,28 nm e de metais de transição na I 206,16 nm. Na linha I 183,04 nm não foi observada interferência. LOD: 1,0 mg L^{-1} (I).	36
ICP OES Radial	Solução padrão de I^- e IO_3^-	IO_3^- e I^-	Soluções preparadas em água desionizada. Utilizou-se 8:1 H_2SO_4 5 % v v ⁻¹ e H_2O_2 30 % m m ⁻¹ para oxidação e HNO_3 4 mol L^{-1} para pré-concentração.	Utilizou sistema em fluxo com membrana contendo resina de troca aniônica para pré-concentrar e oxidar IO_3^- e I^- . LOD: 0,75 ng mL^{-1} (I^-) e 31 ng mL^{-1} (IO_3^-).	37
ICP OES Radial	Solução padrão de I e salmoura	I	Soluções preparadas em água desionizada. Salmoura: amostras diluídas 5 vezes em água desionizada e filtradas em papel de filtro.	Utilizou análise por injeção em fluxo. Na geração de I_2 gasoso empregou-se NaNO_2 5 mmol L^{-1} em H_2SO_4 8 mol L^{-1} . Observou-se interferência negativa de Ag, Au, Hg, Pd e Pt. LOD: 0,39 ng mL^{-1} .	38
ICP OES Radial	Solução padrão de I	I	Soluções preparadas em água desionizada.	Utilizou um procedimento prévio de oxidação. Os melhores oxidantes foram: HNO_3 2,5 mol L^{-1} , HClO_4 3,5 mol L^{-1} , H_2O_2 0,2 mol L^{-1} , KBrO_3 0,0001 mol L^{-1} e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,02 mol L^{-1} . LOD: 2 ng mL^{-1} (Linha I 183,04 nm) e 13,9 ng mL^{-1} (Linha I 206,16 nm).	39

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP OES Radial	Água	I ₂ e I ⁻	Amostras que apresentavam teor salino superior a 1 % foram diluídas 10 vezes e filtradas (filtro 0,45 µm).	Utilizou análise por injeção em fluxo. Na geração de I ₂ gasoso empregou-se H ₂ SO ₄ 5 mol L ⁻¹ e NaNO ₂ 0,1 mol L ⁻¹ . LOD: 0,04 µg mL ⁻¹ . Utilizou ácido oxálico 0,1 mol L ⁻¹ como solução de limpeza.	40
ICP OES Axial	Óleos lubrificantes usados	Cl, I, Br, S e P	Amostras diluídas com querosene (1 + 4 m m ⁻¹).	Adição de oxigênio ao gás de formação do plasma para evitar depósitos de carbono na tocha. LOD: 0,47 mg kg ⁻¹ (l).	13
ICP OES Axial	Solução padrão de Al, Br, Cl, Ga, Ge, I, In, N, P, Pb, Pt, S e Te	Al, Br, Cl, Ga, Ge, I, In, N, P, Pb, Pt, S e Te	Soluções preparadas em água desionizada e em meio de HNO ₃ 2% v v ⁻¹ .	Linha de emissão I I 183,038 nm sofreu interferências por Al, Ca e Fe. LOD: 5 µg L ⁻¹ (Linha I I 178,276 nm)	14
ICP OES Axial	Leite	Br, Cl e I	Precipitação dos analitos com AgNO ₃ 1 mol L ⁻¹ . Posterior decomposição com forno de microondas com cavidade e focalizado (HNO ₃ conc e H ₂ O ₂). Precipitado resultante dissolvido em solução de NH ₃ .	Ocorreu aumento no sinal de fundo apenas para I. A linha I I 183,038 nm não apresentou interferência. Somente foi possível utilizar o forno de microondas com cavidade para a determinação de I. LOD: 40 µg g ⁻¹ (forno focalizado) e 280 µg g ⁻¹ (forno com cavidade), ambos para I.	41

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP OES Axial	Gasolina, óleo, salmoura, Pd e Pt ultra-puros	Al, Br, Cl, Ga, I, In, P, Pb, S e Sn.	Gasolina e óleo: Diluição com querosene. Salmoura: NaCl dissolvido em água desionizada. Pd e Pt ultra-puros: Dissolvida em água régia e posterior aquecimento.	Adição de oxigênio ao gás de formação do plasma para as amostras de gasolina e óleo. Salmoura: Carregador de Ar umidificado antes da nebulização para prevenir depósitos de sais no tubo injetor e no tubo do nebulizador. LOD: 3,5 µg L ⁻¹ (I)	42
ICP OES Axial	Solução padrão de Br, Cl e I	Br, Cl, e I	Soluções preparadas em água desionizada	Gerou espécies voláteis dos analitos por oxidação dos mesmos. Para o I utilizou-se NaNO ₂ e para Br e Cl, o KMnO ₄ . A geração de voláteis foi realizada em fluxo. LOD: 0,4µg L ⁻¹ (I).	43
ICP OES Axial	CRM's de leite, farelo de milho, tecidos bovino e de peixe	Ca, Cr, Fe, Cu, I, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S e Zn.	Combustão por bomba calorimétrica e produtos da combustão recolhidos em CFA-C 10 % v v ⁻¹ .	Os elementos, exceto I, foram determinados em ICP-OES Radial. Adicionou concentrações conhecidas de I à amostra de leite. Apenas o leite foi investigado para I.	44
ICP-MS	Plantas	Br, Cl e I	Lixiviação com TMAH 25 % v v ⁻¹ por 12 h a 60 °C.	Técnica de comparação: NAA. Houve interferências de H, C do TMAH ou O, nos isótopos ³⁵ Cl, ³⁹ Br e ¹²⁷ I. Padrão interno: Cs. LOD: 7 µg kg ⁻¹ (I).	30

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	CRM's Biológicos	I	Digestão ácida com forno de microondas Multiwave (HNO ₃ conc, 75 atm e 220 - 240 °C) e com PMD (HNO ₃ conc, H ₂ SO ₄ conc e 80 atm). Digestão ácida por HPA (HNO ₃ conc, H ₂ SO ₄ conc, 320 °C e 120 atm). Combustão por método de Schöniger (solução coletora de TMAH 0,5 % v v ⁻¹). Extração alcalina (TMAH 25 % v v ⁻¹) por 3 h a 90 °C.	Técnica de comparação: método catalítico (reação de Sandell-Kolthoff). Padrão interno: Te.	27
ICP-MS	Matrizes sólidas e líquidas	I	Fusão com KNO ₃ 3 % e KOH 30 % durante 60 min a 550 °C, com posterior diluição em H ₂ SO ₄ conc. e NaHSO ₃ 1 mol L ⁻¹ (1:1). Volume ajustado com CFA-C 1 % v v ⁻¹ .	Para evitar efeito de memória utilizou CFA-C 1 % v v ⁻¹ como solução de limpeza. Padrão interno: Sb	45
ICP-MS	Urina	I	Diluição 1:10 v v ⁻¹ com água destilada	Emprego do método de adição de padrão para compatibilização de matriz. LOD: 0,38 nmol L ⁻¹ .	46
ICP-MS	Leite	Al, Ba, Ca, Cu, K, I, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Rb, Se, Sr e Zn	Solubilização em solução CFA-C 10 % v v ⁻¹ pH 8 (ICP OES) e 5 % v v ⁻¹ (ICP-MS). Digestão ácida por HPA (HNO ₃), exceto para I.	Utilizaram ICP OES para Ca, K, Mg, Na, P e Zn. Sistema de introdução de amostra mantido alcalino com solução de NH ₃ 0,5 % v v ⁻¹ . Padrão interno: Y	47

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Solução padrão de Th e I. CRM's de dietas típicas	I e Th	Soluções de Th e I em HNO ₃ 2 % v v ⁻¹ . Digestão ácida sob alta temperatura e pressão (HNO ₃). Digerido neutralizado com solução de NH ₃ 0,5 % v v ⁻¹ .	Testes feitos com introdução contínua de gás de NH ₃ (20 mL min ⁻¹) na câmara de nebulização e de solução de NH ₃ 2 % v v ⁻¹ . Caracterizou efeito de memória de I pela adsorção de seus compostos nas superfícies do tubo do nebulizador e nas paredes da câmara de nebulização.	48
ICP-MS	CRM's nutricionais e biológicos.	I	Combustão por Trace-O-Mat e resíduo tratado por refluxo de CFA-C 5 % v v ⁻¹ durante 30 min. Combustão por método de Schöniger e produtos da combustão recolhidos em solução de CFA-C. Extração alcalina (CFA-C pH 8) à temperatura ambiente.	Técnica de comparação: PC-NAA. Emprego de diluição isotópica. Sistema de introdução de amostra mantido alcalino com solução de NH ₃ 1 % v v ⁻¹ . Extração por CFA-C à temperatura ambiente obtive baixas recuperações para materiais biológicos. LOD: 14,8 ng L ⁻¹ .	49
ICP-MS	CRM's nutricionais e biológicos.	Cd, Co, Cu, I, Mn, Ni, Pb, Rb e Zn.	Combustão por Trace-O-Mat e produtos da combustão coletados em solução NaOH 0,05 mol L ⁻¹ ou CFA-C 5 % v v ⁻¹ pH 8.	Padrão interno: Rh e Te. Sistema de introdução de amostra mantido em meio alcalino (NaOH 0,05 mol L ⁻¹ ou CFA-C 5 % v v ⁻¹). Menores LOD e LOQ foram obtidos em meio de CFA-C. LOD: 10 µg kg ⁻¹ (I).	50

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Sal de cozinha enriquecido com Fe e I	I	Solubilização em solução de NH ₃ 0,14 % v v ⁻¹ .	Técnica de comparação: método catalítico (reação de Sandell-Kolthoff). Emprego de diluição isotópica.	51
ICP-MS	Materiais biológicos (soro, leite em pó, plantas e tecidos)	I	Soro: Diluição 1:10 com TMAH 2,5 % v v ⁻¹ . Amostras sólidas: Combustão por método de Schöninger e produtos da combustão recolhidos em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ .	Padrão interno: Rh. LOD: 0,01 µg L ⁻¹ .	52
ICP-MS	Leite	I	Amostra diluída em solução de NH ₃ 0,5 % v v ⁻¹ .	Técnica de comparação: TXRF e método catalítico (reação de Sandell-Kolthoff). Padrão interno: Te. LOD: 4 ng mL ⁻¹ .	53
ICP-MS	Produtos de algas marinhas	As, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, I, Mg, Mn, Na, P, Pb, Se e Zn	Extração alcalina (TMAH 25 % v v ⁻¹) por 3 h a 90°C (l).	Padrão interno: Te (l).	54

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Alimentos marinhos	I	Digestão ácida com forno de microondas e posterior diluição com NH_3 (HNO_3 , H_2O_2 , NH_3 3 % v v ⁻¹). Extração alcalina (TMAH 25 % v v ⁻¹) por 3 h a 90 °C.	Severos efeitos de memórias foram observados em meio ácido. Padrão interno: Te. LOD: 0,1 ng mL ⁻¹ .	55
ICP-MS	CRM's nutricionais e biológicos	I	Decomposição ácida por HPA (HNO_3 conc., 100 bar, 30 min a 80-110 °C e 90 min a 230 °C).	Técnica de comparação: NAA. Testes com câmara de nebulização ciclônica em miniatura e nebulizador concêntrico utilizado para baixas vazões. Emprego de diluição isotópica. LOD: 0,6 ng mL ⁻¹ .	56
ICP-MS	Materiais geológicos e biológicos	Br, Cl, F e I	Pirohidrólise: Aquecimento a 1100 °C sob fluxo de oxigênio. Produtos recolhidos em solução de Na_2SO_3 50 mg L ⁻¹ . Adição de V_2O_5 nas amostras geológicas.	Cromatografia iônica acoplada ao ICP-MS para determinação de F, Cl e Br. Padrão interno: Cs. LOD: 0,5 ng mL ⁻¹ (l).	57
ICP-MS	Plasma e urina	Br e I	Amostras diluídas em HNO_3 1 % v v ⁻¹	Padrão interno: Eu. LOD: 1,6 µg L ⁻¹ (l).	58

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Leite em pó e fígado bovino	I	Extração alcalina (TMAH 25 % m v ⁻¹) por 3 h a 90 °C. Digestão ácida por forno de microondas (HClO ₄ 70 % v v ⁻¹ e HNO ₃ 65 % v v ⁻¹).	Emprego de diluição isotópica. Extração com TMAH não garantiu 100 % de extração de I. LOD: 8 ng g ⁻¹ .	59
ICP-MS	Leite, ovo e cabelo em pó e tecido animal	I	Extração alcalina (TMAH 25 % m v ⁻¹) por 3 h a 90 °C. Digestão ácida por HPA (HNO ₃ conc e HClO ₄).	Padrão interno: Te. O I associado a partículas grandes não foi extraído por TMAH. LOD: 30 ng g ⁻¹ .	60
ICP-MS	Cabelo	Cu, Zn, Se, Mn, Cr, Mo, Co e I	Amostras lavadas com acetona, Triton-X 100 0,01 % e água desionizada. Adição de 2,5 mL de TMAH a 15 µL de solução padrão multielementar. Agitação por 2h a 75 °C.	Padrão interno: In.	61
ICP-MS	Leite	I e Mo	Digestão alcalina (TMAH 25 % v v ⁻¹ , Triton X-100 5 % m v ⁻¹ e H ₂ O ₂ 20 % v v ⁻¹) a 70 °C por 2 h em banho-maria. Separação e pré-concentração de I com coluna de troca catiônica carregada com Pd ²⁺ e Ca ²⁺ e tiosulfato de amônia como eluente.	Padrão interno: Sb. Utilizou mistura gasosa He + O ₂ na célula de colisão para remover interferência de ¹²⁹ Xe. Para algumas amostras o método de separação e pré-concentração não teve sucesso. LOD: 0,1 µg g ⁻¹ (I).	62

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Solos	I	Extração alcalina (TMAH 10 % v v ⁻¹) por 6 h a 80°C.	Técnica de comparação: XRF. Padrão Interno: Sb. LOD: 0,027 mg kg ⁻¹ .	63
ICP-MS	Vegetais	I	Cinzas das amostras tratadas com H ₂ SO ₄ e destiladas em solução NaHSO ₃ 0,1 % m v ⁻¹ por 30 min.	Geraram-se espécies voláteis de I adicionando NaNO ₂ antes da introdução no ICP-MS. LOD: 1,4 ng kg ⁻¹ .	64
ICP-MS	Ácido acético glacial	I	Diluição 1:3 com água desionizada	Padrão interno: I. Utilizou análise por injeção em fluxo com NH ₄ OH 3,7 e 7,4 mol L ⁻¹ como carregador.	65
ICP-MS	CRM's de solos e sedimentos de rios	As, Br, I e Se	Sinterização com Na ₂ CO ₃ e ZnO 3:2 m m ⁻¹ , por 40 min a 650 °C, com posterior diluição em água quente. Adicionou-se resina de troca catiônica para separar componentes interferentes na matriz.	Observou que não há efeito de memória em meio aquoso ou em amônia. Utilizou solução de amônia 0,5 % v v ⁻¹ como solução de limpeza. LOD: 0,0049 ng mL ⁻¹ (I).	66
ICP-MS	CRM de leite em pó e de metais tóxicos em urina	I e Pt	Leite desnatado em pó: diluição em KOH 10 mmol L ⁻¹ (12 h). Metais tóxicos em urina: diluição 1 + 24 em KOH 10 mmol L ⁻¹ .	Efeito de memória eliminado completamente após 7 min de limpeza com KOH. Padrão Interno: Te. LOD: 23 ng L ⁻¹ (I).	67

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Leite e soro humano	I	Leite: Digestão alcalina com forno de microondas doméstico (NH_3 0,5% v v ⁻¹). Soro Humano: Diluição 5 e 10 vezes com HNO_3 0,14 mol L ⁻¹ e NH_3 0,5 % v v ⁻¹ .	Sistema de introdução de amostra mantido em meio básico com NH_3 0,5 % v v ⁻¹ . Observou que para o soro humano não é necessário o uso de NH_3 . Padrão interno: Te e In. LOD: 10 ng g ⁻¹ (leite).	68
ICP-MS	Águas subterrâneas	I	Diluição 1,02 vezes.	Emprego do método de célula de reações dinâmica, sendo O_2 o gás de reação. Utilizou CFA-C 1 % v v ⁻¹ como solução de limpeza. Padrão interno: Sb. LOQ: 0,0051 ng mL ⁻¹ .	69
ICP-MS	Ambientais	I	Fusão alcalina com NaOH, seguida por uma extração líquido-líquido com CCl_4 e remoção do soluto com Na_2SO_3 .	Técnica de comparação: Espectrometria de Raio-X. Observou interferência molecular de IH_2 acima de 100 mg L ⁻¹ de I. Padrão interno: Cs. LOD: 15 ng L ⁻¹ .	70
ICP-MS	CRM's geoquímicos	Br e I	Pirohidrólise: Adição de V_2O_5 e aquecimento a 1000 °C por 20 min sob fluxo de oxigênio. Produtos recolhidos em solução de TMAH 0,5 % m v ⁻¹ e Na_2SO_3 0,005 % m v ⁻¹ .	Para evitar efeito de memória utilizou TMAH 25 % v v ⁻¹ como solução de limpeza. Padrão Interno: Cs. LOD: 0,13 ng g ⁻¹ (I).	71

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Ar atmosférico	I	Adição de ^{127}I e de Pd^{2+} para precipitar PdI_2 . Dissolução aquosa: Filtração, lavagem do precipitado com água desionizada e dissolução com NH_4OH 0,05 mol L^{-1} . Decomposição térmica: Filtração à vácuo, inserção da membrana com o precipitado em um tubo de quartzo envolto por uma resistência, sob aquecimento a 700 °C por 40 s.	Observou interferência isobárica de ^{129}Xe e ^{131}Xe . LOD: 30 fg g^{-1}	72
ICP-MS	Leite humano e fórmulas infantis	I	Leite humano: Digestão alcalina com forno de microondas focalizado (NH_3 0,5% v v^{-1}). Fórmulas infantis: reconstituição com água deionizada de acordo indicação no rótulo e ultracentrifugação.	Padrão interno: Rh. Emprego do método de adição de padrão para quantificar I. Avaliou teor de I nas frações: soro, caseína e gordura. LOD: 0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$.	73
ICP-MS	CRM's biológicos	I	Digestão ácida com forno de microondas (HNO_3 conc. e H_2O_2 30 % v v^{-1}). Volume ajustado com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 mol L^{-1} ou ácido ascórbico 1 mol L^{-1} .	Utilizou análise por injeção em fluxo. Na geração de I_2 gasoso empregou-se HClO_4 70 % v v^{-1} . Emprego de diluição isotópica e método de adição de padrão. LOD: 100 pg mL^{-1} (^{127}I) e 50 pg mL^{-1} (^{129}I).	74

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	CRM's biológicos e de alimentos	I	Digestão ácida em bombas de aço revestidas com PTFE (HNO ₃ conc. e HClO ₄ conc.) por 4 h a 160 °C.	Emprego do método de adição de padrão. A adição de metanol 3 % v v ⁻¹ diminuiu o LOD em 50 % e o SBR. LOD: 30 ng g ⁻¹ .	75
ICP-MS	Alimentação humana e animal	I	Alimentação humana e animal: Digestão alcalina com forno de microondas (TMAH 25 %). Alimento Humano: Digestão alcalina com HPA (TMAH 25 %). Sai: Diluição com TMAH 25 %.	Técnica de comparação: método catalítico (reação de Sandell-Kolthoff), CG e NAA. Padrão interno: Ge. LOD: 0,04 µg L ⁻¹ .	76
ICP-MS	Leite	Cu e I	Diluição em KOH 0,05 mol L ⁻¹ e TMAH 0,07 mol L ⁻¹ .	Utilizou análise por injeção em fluxo. Emprego do método de adição de padrão para quantificar I. LOD: 90 µg L ⁻¹ (I).	77
ICP-MS	Solução padrão de I e água de chuva.	I	Soluções padrão preparadas em água desionizada.	Utilizou NAA para determinação de I em solos. LOD: 0,5 mBq mL ⁻¹ (¹²⁹ I) e 0,1 ng mL ⁻¹ (¹²⁷ I). Observou interferência de ¹²⁹ Xe.	78
ICP-MS	Alimentos	I	Digestão ácida com forno de microondas e posterior diluição com NH ₃ 3 % v v ⁻¹ (HNO ₃ 65 % v v ⁻¹ e H ₂ O ₂ 30 % v v ⁻¹).	Padrão interno: Te. LOD: 16,2 µg kg ⁻¹ .	79

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Alimentos	Br e I	Extração alcalina (TMAH 25 % v v ⁻¹) por 4 h a 75 – 80 °C. Pão e cereal foram previamente aquecidos durante 12 h com solução enzimática (pancreatina 1,5 % m v ⁻¹) a 37 °C.	Padrão interno: Sb. LOD: 0,03 – 0,2 mg kg ⁻¹ (l).	80
ICP-MS	Urina	I	Diluição (20 vezes) com Triton X-100 0,5 mol L ⁻¹ e HCl 1,5 % v v ⁻¹ .	Técnica de comparação: método catalítico (reação de Sandell-Kolthoff). Utilizou solução de Triton X-100 0,2 mol L ⁻¹ e HNO ₃ 5 mol L ⁻¹ como solução de limpeza. Padrão interno: Rh. LOD: 4 µg mL ⁻¹ .	81
ICP-MS	Alimentos	Br e I	Pirohidrólise: Adição de V ₂ O ₅ e aquecimento a 1100 °C sob fluxo de oxigênio. Produtos recolhidos em solução de TMAH.	LOD: 0,2 µg L ⁻¹ (l).	82
ICP-MS	Tireóide, vísceras, sangue, osso, músculo e gordura de porco.	I	Extração alcalina (TMAH) por 3 h a 90 °C.	Emprego do método das adições de padrão. Padrão interno: Te.	83
ICP-MS	Alimentos	I	Decomposição ácida por HPA (HNO ₃ conc., 130 bar, 90 min a 230 °C).	Emprego de diluição isotópica.	84

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	Água	I	Filtração com filtro de membrana de celulose 0,45 µm e adição de TMAH 1 % v v ⁻¹ .	Emprego do método das adições de padrão. Verificou instabilidade no sinal de I e efeito de memória em meio ácido. LOD: 10 pg mL ⁻¹ .	85
ICP-MS	Solos, sedimentos e biológicas	I	Extração alcalina (NH ₃ 10% v v ⁻¹) por 18 h a 185 °C.	Técnica de comparação: INAA e método de sinterização. Padrão interno: Te. LOD: 0,003 ng mL ⁻¹ .	86
ICP-MS	Carvão e coque	As, Br e I	Digestão ácida com forno de microondas com posterior adição de H ₃ BO ₃ (HNO ₃ 5 % v v ⁻¹ , HF 2 % v v ⁻¹ e H ₂ O ₂ 2 % v v ⁻¹).	Utilizou Na ₂ S ₂ O ₈ 20 % m m ⁻¹ como oxidante e AgNO ₃ 0,1 % m m ⁻¹ como catalisador. Padrão interno: In. LOD: 0,15 µg L ⁻¹ (I).	87
ICP-MS	Derivados do leite	I	Leite: Diluição em solução de TMAH 0,07 mol L ⁻¹ e KOH 0,05 mol L ⁻¹ . Nata e queijo: Digestão ácida em bombas de aço revestidas com PTFE (HNO ₃ conc. e HClO ₄ conc.) por 4 h a 160 °C.	Utilizou análise por injeção em fluxo para amostras de leite. Emprego do método de adição de padrão. LOD: 0,62 ng mL ⁻¹ (nata e queijo) e 0,45 ng mL ⁻¹ (leite).	88
ICP-MS	Solo e água	I	Água: Filtração e adição de TMAH 25 % v v ⁻¹ . Solos: Extração alcalina (TMAH 5 % v v ⁻¹) por 3 h a 70 °C.	Padrão interno: Re.	89

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-MS	CRM's nutricionais e biológicos	I	Amostragem direta de sólido	Utilizou vaporização eletrotérmica com forno de grafite. Padrão interno e modificador químico (exceto para solos): Pd. LOD: 8 ng g ⁻¹ (nutricionais e biológicos) e 30 ng g ⁻¹ (solo).	90
ICP-MS	Rochas	I	Pirohidrólise: Adição de V ₂ O ₅ e aquecimento a 1100 °C por 15 min, sob fluxo de oxigênio. Produtos recolhidos em solução de TMAH 25 % v v ⁻¹ e Na ₂ SO ₃ 5000 mg L ⁻¹ .	Técnica de comparação: RNAA. LOD: 1 µg kg ⁻¹ .	91
ICP-MS	Urina	I	Diluição com TMAH 10 mL L ⁻¹ . Adicionou Na ₂ SO ₃ .	Técnica de comparação: método catalítico (reação de Sandell-Kolthoff). Utilizou Triton X-100 e TMAH 10 mol L ⁻¹ como solução de limpeza. Padrão interno: Te. LOD: 1 µg L ⁻¹ .	92
ICP-MS	CRM de partículas urbanas	Br, Cl e I	Digestão ácida em chapa aquecedora (HNO ₃ , HF e H ₂ O ₂). Lixiviação com HNO ₃ 1 % v v ⁻¹ ou H ₂ SO ₄ 1 % v v ⁻¹ com 30 min de aquecimento. Fusão com Na ₂ CO ₃ e ZnO 10 % m m ⁻¹ . Fusão com Na ₂ CO ₃ e Zn (1 + 2 m m ⁻¹).	Observou perda de I na fusão com Na ₂ CO ₃ – Zn. LOD: 0,7 µg g ⁻¹ (Na ₂ CO ₃ – ZnO) e 4,0 µg g ⁻¹ (Na ₂ CO ₃ – Zn), ambos para I.	93

TABELA 2.2.1. Continuação

Técnica	Amostra	Elemento(s) Determinado(s)	Preparo de Amostra	Observações	Ref
ICP-CC-QMS	Soluções aquosas e solos	I	Soluções aquosas: diluição em água desionizada e adição de concentrações conhecidas de NaI e de ¹²⁹ I. Solos: Análise direta	Nas amostras de solos gerou-se I ₂ gasoso por aquecimento em forno (1000 °C por 20 min) e utilização de O ₂ como oxidante e carregador. A introdução foi feita on-line. LOD: 30 pg g ⁻¹ (solos) e 0,8 pg g ⁻¹ (soluções aquosas). Utilizou o mesmo sistema de introdução de amostra empregado na ref 56, com a inserção de um condensador entre o forno e o ICP-MS. LOD: 0,4 pg g ⁻¹ (75 vezes melhor que a ref 56)	94
ICP-CC-QMS	Sedimentos e solos	I	Análise direta		95
ICP-TOF-MS	Solução padrão de Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, I, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, S, Sb, Se, Sn e Te	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, I, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, S, Sb, Se, Sn e Te	Soluções preparadas em meio ácido (HNO ₃ , HCl ou ácidos orgânicos LMW) a partir de soluções estoque dos analitos.	Utilizou ICP OES para Fe e S. Gerou espécies voláteis dos elementos por irradiação UV, a partir de soluções dos mesmos contendo ácidos orgânicos (ácido fórmico, acético e propiônico).	96
ICP-TOF-MS	Solução padrão de Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cu, Pb, Hg, I, Sb, In, Ni, Sn e Se	Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cu, Pb, Hg, I, Sb, In, Ni, Sn e Se	Soluções preparadas em meio ácido (HNO ₃ ou ácidos orgânicos LMW) a partir de soluções estoque dos analitos.	Gerou espécies voláteis dos analitos com a combinação câmara de nebulização / fotólise por UV.	97

2.2.1. Preparo de Amostras

Outro aspecto crítico na determinação de iodo é o preparo de amostra, pois pode haver perda desse elemento por volatilização, principalmente quando é empregada a decomposição ácida. Pode ocorrer formação de compostos voláteis de iodo, como I_2 e HI, que além de provocar perda do analito também causam efeito de memória quando a solução é introduzida no atomizador por nebulização pneumática. Uma alternativa para tal problema é a aplicação de meios alcalinos, como NaOH, hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) ou soluções de aminas terciárias solúveis em água (CFA-C)⁹⁹. Essa mistura de aminas contém trietanolamina e trietilenotetraamina.

AL-AMMAR *et al.*⁴⁸ avaliaram o efeito de memória de tório e iodo em ICP-MS, através da introdução contínua de gás de NH_3 na câmara de nebulização e de solução de NH_3 . Os autores verificaram que o efeito de memória de I ocorre pela adsorção de seus compostos nas superfícies do tubo do nebulizador e nas paredes da câmara de nebulização e que o uso de NH_3 (gasosa ou em solução) eliminou esse efeito.

HALDIMANN *et al.*⁵⁶ determinaram iodo em amostras de alimentos por ICP-MS, utilizando mini-câmara de nebulização ciclônica e nebulizador concêntrico projetado para baixas vazões. Os autores relataram que os principais fatores que determinam a velocidade de decaimento do sinal para a linha de base são o volume e a área superficial da câmara de nebulização. Assim, quanto menores esses fatores, menos provável a ocorrência de efeito de memória. Esses autores propuseram, em outro trabalho, o emprego de preparo de amostra em meio ácido desde que o sistema de introdução de amostra consuma volumes mínimos, da ordem de 200 μL ⁸⁴.

Um dos métodos de preparo de amostra comumente empregado é a extração alcalina com TMAH ou NH_3 , com ou sem aquecimento, para o qual a maioria dos autores encontraram boas recuperações^{30,31,34,36,49,54,55,63,80,83,86,89}. KNAPP *et al.*²⁷ descreveram alguns métodos de preparo de amostras para a determinação de iodo por ICP-MS em amostras biológicas, como por exemplo a decomposição ácida por radiação microondas e por HPA, a extração alcalina com TMAH (3 h a 90°C) e a combustão empregando o método de Schöniger. Nesse caso a extração alcalina apresentou boas recuperações.

RADLINGER *et al.*⁵⁹ e FECHER *et al.*⁶⁰ determinaram iodo por ICP-MS em amostras de alimentos e utilizaram o método de extração alcalina com TMAH por 3 h a 90 °C. Os autores não obtiveram boas recuperações de iodo, principalmente quando associado a partículas maiores.

Outros métodos empregados correspondem à decomposição por combustão pelo método de Schöniger^{49,52}, por Trace-O-Mat^{49,50} ou por bomba calorimétrica⁴⁴. Em todos os casos os produtos da combustão são recolhidos em solução alcalina. GÉLINAS *et al.*⁵⁰ utilizaram combustão em sistema Trace-o-Mat para decomposição de CRMs nutricionais e biológicos e posterior determinação de Cd, Co, Cu, I, Mn, Ni, Pb, Rb e Zn por ICP-MS. Os autores avaliaram dois tipos de soluções absorvedoras (CFA-C e NaOH) e observaram menores LOD e LOQ em meio de CFA-C.

Diluição ou formação de suspensões em meio alcalino ou aquoso^{46,47,51,53,61,65,67,69,77,78,84,88,92}, pirohidrólise com recolhimento dos produtos em meio alcalino^{57,66,82,91}, decomposição alcalina por radiação microondas^{62,68,73,76} e fusão alcalina^{45,70,71,93}, também são métodos de preparo de amostras encontrados na literatura para a determinação de iodo por ICP-MS.

O emprego de meio ácido no preparo das amostras não é recomendado, conforme discutido anteriormente, no entanto para a determinação em urina e plasma esse meio ainda é utilizado^{58,81}. Alguns autores adotaram estratégias para a viabilização do emprego de meio ácido na determinação de iodo. LARSEN *et al.*⁷⁵ utilizaram uma mistura ácida de HClO₄ e HNO₃ para a decomposição de CRMs biológicos e de alimentos e posterior determinação de iodo por ICP-MS. Essa mistura de ácidos foi empregada com o intuito de que as espécies voláteis de iodo fossem convertidas em espécies não voláteis, como IO₃⁻. Visando melhorar o LOD, eles adicionaram metanol 3 % v v⁻¹ às soluções e observaram diminuição de 50 % dos valores de LOD e o SBR.

ECKHOFF *et al.*⁷⁹ empregaram decomposição ácida por radiação microondas em amostras de alimentos, principalmente peixes, e posterior determinação de iodo por ICP-MS. Para evitar efeitos de memória e instabilidade no sinal de iodo, os digeridos foram diluídos com solução de NH₃ 3 % v v⁻¹.

NAOZUKA *et al.*⁴¹ propuseram um procedimento para determinação de cloro, bromo e iodo em amostras de leite por ICP OES com configuração axial. Para

evitar perdas de espécies voláteis dos analitos durante a etapa de decomposição ácida das amostras, a precipitação na forma de sais de baixa solubilidade (AgCl, AgBr e AgI) foi utilizada durante o processo de mineralização em fornos de microondas com cavidade e com radiação focalizada. Após separação, os sais precipitados foram dissolvidos em NH₃. Não foram observadas severas interferências espectrais para as medidas por ICP OES.

2.2.2. Estratégias para aperfeiçoamento da sensibilidade

As medidas na região do VUV, principalmente dos halogênios, apresentam algumas dificuldades devido à elevada energia de ionização dos mesmos (e.g. I 10,45 eV) comparada à maioria dos elementos. Conseqüentemente, a ionização desses elementos, no plasma de argônio, será incompleta, levando à formação de um plasma relativamente pobre em átomos excitados e, conseqüentemente altos limites de detecção (LOD). No caso do I, aproximadamente 29 % dos átomos estarão na forma ionizada⁹⁸. Outros problemas são a absorção da radiação emitida na região VUV por componentes do ar, como oxigênio e vapor de água, e também a disponibilidade de um detector sensível nessa região.

Entretanto, o desenvolvimento de sistemas ópticos purgados com gases como Ar ou N₂ possibilita a remoção de espécies que absorvem a radiação e viabilizam a medida. Interfaces adequadas para a remoção da região mais fria possibilitam uma diminuição significativa de interferências no sistema axial e a determinação na região do VUV do espectro eletromagnético.

Visando melhorar a eficiência de nebulização, a atomização do analito e, conseqüentemente, o limite de detecção, algumas estratégias têm sido adotadas, como a geração de espécies voláteis desses elementos usando agentes oxidantes (H₂O₂, KMnO₄, NaNO₂, H₂SO₄, HNO₃ etc)^{35,37,38,40,64,74,87}.

NIEDOBOVÁ *et al.*³³ determinaram iodo em leite através do acoplamento de geração de vapor ao ICP OES com configuração radial. Nesse caso, as amostras foram digeridas em meio de KOH e Ca(NO₃)₂ e, em seguida, tratadas com HCl e Na₂SO₃. O vapor de iodo foi gerado através da oxidação com H₂O₂ em meio de H₂SO₄. O acoplamento de nebulização pneumática e a geração de gases contendo iodo devido

à introdução de agentes oxidantes possibilitou limite de detecção para iodo de 6 ng L^{-1} para medidas no comprimento de onda de 178,280 nm.

NAKAHARA *et al.*³⁹ empregou um procedimento de oxidação prévia para determinação de iodo em baixas concentrações por ICP OES com configuração radial. Esse procedimento foi realizado em soluções padrão de iodo e os agentes oxidantes foram misturados a essas soluções. O emprego de HClO_4 e H_2O_2 como agentes oxidantes possibilitou limite de detecção para iodo de 2 ng mL^{-1} para medidas no comprimento de onda 183,04 nm.

VTORUSHINA *et al.*⁴³ otimizaram as condições de oxidação para a geração de vapor de cloro, bromo e iodo em soluções aquosas em sistema de fluxo acoplado ao ICP OES com configuração axial. No caso do iodo, o agente oxidante foi o NaNO_2 e possibilitou um limite de detecção de $0,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para medidas no comprimento de onda 178,276 nm.

GUO *et al.*⁹⁶ geraram compostos gasosos contendo iodo empregando radiação ultravioleta acoplada ao ICP-MS, a partir de soluções padrão contendo ácidos orgânicos (ácido fórmico, acético e propiônico). STURGEON *et al.*⁹⁷ geraram compostos gasosos contendo iodo através da combinação de uma câmara de nebulização e fotólise por ultravioleta e soluções padrão contendo ácidos orgânicos (ácido fórmico, acético e propiônico). A eficiência no sistema de introdução de amostra apresentou melhora de 2 a 40 vezes.

A análise direta de sólidos também tem sido utilizada como alternativa para melhorar o limite de detecção dos halogênios. RESANO *et al.*⁹⁰ utilizaram vaporização eletrotérmica com forno de grafite acoplada ao ICP-MS para determinar diretamente iodo em CRMs nutricionais e biológicos. Paládio foi utilizado como modificador químico e o limite de detecção encontrado foi de 8 ng g^{-1} .

IZMER *et al.*⁹⁴ desenvolveram um dispositivo de introdução de amostra para a dessorção térmica de iodo em amostras de solo e introdução on-line de iodo no ICP-MS via fase vapor. Oxigênio foi utilizado como oxidante e gás de arraste. O limite de detecção encontrado para as amostras de solo foi de 30 pg g^{-1} . Em outro trabalho IZMER *et al.*⁹⁵ adaptaram um condensador entre o dispositivo anteriormente desenvolvido e o ICP-MS. Essa adaptação possibilitou uma pré-concentração do vapor

de iodo e aperfeiçoamento de até 75 vezes no limite de detecção para amostras de sedimentos e de solos.

Para algumas matrizes complexas a determinação de halogênios pode ser viabilizada ajustando-se as condições operacionais do ICP OES. KRENGEL-ROTHENSEE *et al.*¹³ e WIEBERNEIT *et al.*⁴² propuseram a determinação de bromo, cloro, enxofre, fósforo e iodo em amostras de óleo diluídas em querosene por ICP OES com configuração axial através da adição de oxigênio ao gás de formação do plasma. Condições adequadas para determinação quantitativa foram obtidas utilizando-se baixa vazão do gás de nebulização e elevada potência aplicada de rádio-freqüência. No mesmo trabalho, WIEBERNEIT *et al.*⁴² determinaram iodo em salmouras e para evitar deposição de sais no tubo central da tocha, aumentaram-se as vazões do gás de nebulização e do gás externo para 0,8 e 15 L min⁻¹, respectivamente.

O emprego de ICP-MS para a determinação do isótopo ¹²⁹I é importante para verificar a existência de atividade nuclear na região em estudo. No entanto, pode ocorrer interferência isobárica de ¹²⁹Xe, impureza encontrada no argônio^{72,78}. Essa interferência pode ser eliminada com o uso da mistura gasosa hélio e oxigênio na célula de colisão⁶².

Dos 72 trabalhos encontrados na literatura que envolviam determinação de iodo por espectrometria de emissão óptica e de massas ambos associados ao plasma acoplado indutivamente, apenas seis utilizavam ICP OES com configuração axial. Assim, torna-se importante a investigação do ICP OES com configuração axial a fim de melhorar sua capacidade analítica para a determinação de iodo.

CAPÍTULO 3

OBJETIVO

3. Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste na avaliação sistemática do desempenho de um ICP OES com configuração axial para a medida de iodo e também na avaliação da viabilidade de aplicação desse equipamento para a determinação de iodo em amostras de frutos do mar e sal de cozinha, sem a necessidade de recorrer a etapas prévias de pré-concentração do analito ou separação de matriz.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Instrumentação

Os experimentos foram realizados em um ICP OES com configuração axial (Vista AX, Varian), equipado com interface *end-on* (*i.e.* fluxo de argônio introduzido frontalmente ao plasma) para remoção da zona fria do plasma, detector de estado sólido CCD refrigerado a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para possibilitar medidas de 167 a 785 nm e sistema pré-óptico purgado com vazão de argônio de 3 L min^{-1} . Também utilizou-se um ICP OES com configuração radial (Vista PRO Radial, Varian), equipado com detector de estado sólido CCD refrigerado a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sistema pré-óptico purgado com vazão de argônio de $0,2\text{ L min}^{-1}$. Os parâmetros instrumentais e os comprimentos de onda utilizados para determinação de iodo encontram-se na Tabela 4.1.1.1.

Na etapa de preparo das amostras de frutos do mar foram utilizados banho de ultrassom Aqua Wave, modelo 9374 (Barnstead/Lab-line, Alemanha) e centrífuga Hermle Z, modelo 200A (Labnet, Alemanha).

TABELA 4.1.1.1. Condições operacionais do ICP OES com configuração axial e com configuração radial para a avaliação da determinação de iodo.

Parâmetros Operacionais	Radial	Axial
Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40	40
Potência aplicada (kW)	0,7- 1,4	0,7 - 1,4
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,5 – 1,4	0,5 – 1,4
Vazão de introdução de amostra (mL min ⁻¹)	2,8	0,5 – 4,5
Altura de observação (mm)	4 – 20	–
Diâmetro interno do tubo central (mm)	1,4	2,3
Câmara de nebulização	Sturman-Masters	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V	Ranhura em V
Comprimentos de onda de I (nm)	I 178,215*	
	I 179,847	
	I 182,977	
	I 184,385	
	I 206,165	

*I Linha Atômica

4.1.2. Reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico; água destilada-desionizada purificada em sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA, resistividade 18,2 MΩ.cm) foi empregada.

A solução analítica de referência foi preparada a partir de HI concentrado (Vetec) em meio de CFA-C (mistura de amins terciárias solúveis em água, composta por trietanolamina e trietilenotetraamina – Spectrasol, Warwick, NY, EUA) 10 % v v⁻¹ pH 8 e alguns testes também foram realizados em meio de HNO₃ (Merck) 1 % v v⁻¹.

As amostras de sal de cozinha foram adquiridas em um supermercado da cidade de São Carlos-SP, sendo que as marcas foram escolhidas aleatoriamente. As

amostras de frutos de mar foram gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Carlos G. Bruhn do Departamento de Análise Instrumental da Faculdade de Farmácia da Universidade de Concepción, Chile. A exatidão do preparo das amostras de frutos do mar foi avaliada empregando o CRM tecido de ostra (NIST 1566b) e o CRM leite em pó desnatado (NIST 1549).

4.1.3. Descontaminação dos materiais

Todos os frascos, vidrarias e ponteiras das micropipetas, foram previamente lavados com detergente neutro, água corrente e depois com água destilada e desionizada e, em seguida, foram imersos em um banho com solução de HCl 10 % v v⁻¹ por 24 h. Posteriormente, esses materiais foram lavados abundantemente com água destilada e desionizada e depois secos em capela de fluxo laminar.

4.2. Métodos

4.2.1. Padronização da solução de referência de iodo

A solução de referência de iodo foi preparada a partir de HI concentrado. A verificação da concentração dessa solução foi feita por titulação iodométrica. Nessa titulação o H₂O₂ reage com íons I⁻ em meio ácido, gerando I₂ gasoso e H₂O (equação 1). Essa reação é lenta e por esse motivo utilizam-se íons MoO₄²⁻ como catalisador. O I₂ gerado reage com íons S₂O₃²⁻, formando íons I⁻ e S₄O₆²⁻ (equação 2). Essas reações estão representadas abaixo¹⁰⁰:



Na titulação utilizou-se uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, previamente padronizada, como titulante. A um erlenmeyer adicionou-se 20 mL de H_2O_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 10 mL de HI $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de CFA-C e cristais de Na_2MoO_4 . Para que seja possível a ocorrência da reação (1) o pH do meio deve estar por volta de 3, então o pH da solução de HI foi ajustado em 3 com solução de HNO_3 50 % v v⁻¹.

O indicador de amido foi adicionado à solução quando a mesma apresentou coloração amarela clara. Continuou-se a titulação com a solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até que a solução titulada tornou-se incolor. A titulação foi efetuada em duplicata e com o volume médio gasto de titulante encontrou-se a concentração real da solução de HI.

As concentrações finais das soluções encontravam-se na faixa de 0,07 a 0,09 mol L^{-1} . A solução de referência padronizada foi estocada em frasco de vidro cor âmbar, cuidadosamente selado e protegido da luz, e mantida sob refrigeração.

Optou-se por utilizar HI, ao invés de KI, como solução de referência, porque, em testes prévios, o LOD encontrado para a solução de HI foi cerca de 10 vezes menor, quando comparado ao obtido para a solução de KI. Esses valores de LOD são correspondentes a linha I 178,215 nm para a configuração axial.

4.2.2. Avaliação do efeito de memória

Na avaliação da ocorrência de efeito de memória utilizou-se solução de KI (Merck) como padrão de iodo (100 mg L^{-1}) em meio de HNO_3 1 % v v⁻¹ e de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8. Monitorou-se a intensidade de emissão de iodo em função do tempo nesses meios.

4.2.3. Avaliação das condições operacionais de ICP OES's com configuração axial e com configuração radial

Para a avaliação das condições operacionais de ICP OES's com configuração axial e com configuração radial, na determinação de iodo, foram realizados dois planejamentos experimentais. No caso do ICP OES com configuração

axial, três variáveis foram estudadas: (1) vazão do gás de nebulização, (2) potência aplicada de rádio-freqüência e (3) vazão de introdução da amostra. Já para a configuração radial, a variável vazão de introdução de amostra foi substituída pela variável altura de observação. Dois planejamentos 2^3 + Ponto Central + Estrela foram efetuados totalizando 17 experimentos cada, conforme descrito na Tabela 4.2.3.1.¹⁰¹. Todos os experimentos foram realizados em 5 níveis utilizando-se solução de HI como padrão de iodo (100 mg L^{-1}) em meio de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8. Os níveis avaliados tiveram como base os limites operacionais típicos dos equipamentos¹⁰² e são mostrados nas Tabelas 4.2.3.2. e 4.2.3.3.

TABELA 4.2.3.1. Planejamento fatorial efetuado para avaliação das condições operacionais do ICP OES com configuração axial e configuração radial.

Experimento	Vazão do gás de nebulização (1)	Potência aplicada de rádio-freqüência (2)	Vazão de introdução de amostra / Altura de observação (3)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	-1,68	0	0
13	+1,68	0	0
14	0	-1,68	0
15	0	+1,68	0
16	0	0	-1,68
17	0	0	+1,68

TABELA 4.2.3.2. Níveis das variáveis do planejamento fatorial para ICP OES com configuração axial.

Níveis	Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	Potência aplicada de rádio-freqüência (kW)	Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)
-1,68	0,5	0,7	0,5
-1	0,7	0,9	1,4
0	1,0	1,0	2,8
+1	1,2	1,3	3,6
+1,68	1,4	1,4	4,5

TABELA 4.2.3.3. Níveis das variáveis do planejamento fatorial para ICP OES com configuração radial.

Níveis	Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	Potência aplicada de rádio-freqüência (kW)	Altura de observação (mm)
-1,68	0,5	0,7	4
-1	0,7	0,9	8
0	1,0	1,0	12
+1	1,2	1,3	17
+1,68	1,4	1,4	20

Os cálculos dos planejamentos fatoriais foram realizados utilizando o programa computacional Microsoft Excel (versão 2003). O programa computacional Surfer 5.0 foi utilizado para a obtenção dos gráficos de contorno após realização de todos os experimentos propostos nos planejamentos experimentais.

4.2.4. Avaliação das linhas de emissão de iodo

A avaliação das linhas de emissão de iodo em equipamentos com configurações axial e radial foi efetuada por medidas da razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR), da concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e da determinação do limite de detecção (LOD).

Os cálculos de SBR, BEC e LOD foram realizados a partir das seguintes equações¹⁰³:

$$SBR = \frac{I_{sr} - I_{branco}}{I_{branco}}, \quad BEC = \frac{C_{sr}}{SBR}, \quad LOD = \frac{3BEC \times RSD}{100}$$

sendo: I_{sr} e I_{branco} são as intensidades de emissão da solução de referência e do branco analítico, respectivamente; C_{sr} é a concentração da solução de referência de iodo; e RSD é o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico.

Recomenda-se utilizar o conceito de BEC, definido como sendo a concentração do analito que produz sinal equivalente à intensidade de emissão do fundo na linha medida, para o cálculo de LOD em ICP OES. Esse parâmetro possibilita visualizar, principalmente para meios complexos, qualquer mudança no espectro de fundo devido a alterações nas condições operacionais em comparação ao LOD calculado da maneira convencional^{104,105}.

Soluções de HI como padrão de iodo (100 mg L^{-1}) em meio de CFA-C foram medidas em triplicata. Dez medidas das soluções de branco no meio de CFA-C $10 \% \text{ v v}^{-1}$ pH 8 foram efetuadas. O corretor de fundo foi desativado durante o procedimento e obtiveram-se os valores das intensidades das linhas de emissão de iodo.

Avaliou-se também a faixa linear de calibração para as duas configurações. Na configuração axial a faixa de concentração estudada foi de $0,3$ a 10.000 mg L^{-1} e na configuração radial a faixa foi de $1,8$ a 10.000 mg L^{-1} de iodo. As soluções analisadas foram preparadas em meio de CFA-C $10 \% \text{ v v}^{-1}$ pH 8.

4.2.5. Avaliação de interferentes

Para a avaliação de interferentes, adicionaram-se os sais NaCl (Merck), KCl (Merck) e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck) em soluções de HI como padrão de iodo (100 mg L^{-1}), em meio de CFA-C $10 \% \text{ v v}^{-1}$ pH 8, para verificar os eventuais efeitos dos cátions Na^+ e K^+ , mistura Na^+ e K^+ , e de P na determinação de iodo. As concentrações estudadas

dos interferentes foram 100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 e 10000 mg L⁻¹. Para a mistura Na⁺ e K⁺, a concentração dos cátions encontrava-se na proporção 1:1 m m⁻¹ em relação à concentração final estudada.

4.2.6. Determinação de iodo em sal de cozinha

Foram analisadas nove amostras de sal de cozinha iodado, dentre elas três sais comuns, dois sais como teor de Na reduzido (denominados comercialmente como light) e quatro sais marinhos.

O preparo da solução de sal de cozinha iodado foi baseado na quantidade mínima de iodo a ser adicionado, estipulada pela ANVISA, ou seja, 20 mg kg⁻¹ e no LOQ calculado com base no LOD obtido na avaliação das linhas de emissão de iodo (*i.e.* 0,1 mg L⁻¹).

Assim, dissolveu-se 500 mg de sal de cozinha iodado em 25 mL de solução de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8, para que a solução final tivesse concentração próxima ao LOQ, ou seja, 0,3 mg L⁻¹ de iodo, supondo-se que o produto atenda a legislação.

Foram preparadas soluções analíticas de calibração em dois meios, uma em meio de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8 + NaCl (8000 mg L⁻¹ de Na⁺) de grau analítico e outra em meio de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8 + NaCl (4000 mg L⁻¹ de Na⁺) + KCl (4000 mg L⁻¹ de K⁺) de grau analítico. As concentrações de iodo nas soluções analíticas de calibração foram: 0,1; 0,3; 0,5; 1e 3 mg L⁻¹.

Para a quantificação das amostras, também adotou-se o método de calibração por adições de padrão. Nesse método quantidades conhecidas do analito (*i.e.* iodo) são adicionadas à amostra, obtendo assim uma curva analítica de calibração na qual o meio é a própria amostra e a concentração do analito é obtida a partir da extrapolação de curva de calibração. O método das adições de padrão é recomendado em casos nos quais a amostra é complexa e, conseqüentemente, a probabilidade de ocorrência de efeitos matriciais é alta¹⁰⁰.

Nesse estudo, 8 g de sal de cozinha iodado foram dissolvidos em 200 mL de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8, retirou-se uma alíquota de 25 mL dessa solução e transferiu-

se para um balão volumétrico de 50 mL. A cada balão volumétrico adicionaram-se concentrações crescentes de iodo (i.e. 2, 4, 6 e 8 mg L⁻¹), sendo que o analito não foi adicionado na primeira solução. Após a adição de iodo o volume foi completado para 50 mL com CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8.

A exatidão do método foi avaliada por experimentos de adição e recuperação. Assim, para a realização do experimento, 4 amostras foram escolhidas, priorizando aquelas que não apresentaram resultados concordantes entre o método de adições de padrão e o método de compatibilização de matriz. Para isso 8 g de amostra foram dissolvidos em 200 mL de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8, retirou-se uma alíquota de 25 mL e transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL. A esses balões volumétricos, 2 mg L⁻¹ de iodo foram adicionados, totalizando três replicatas para cada amostra. O branco foi considerado como a amostra diluída sem a adição do analito. Após a adição de iodo completou-se o volume para 50 mL com CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8.

4.2.7. Determinação de iodo em frutos do mar

Foram analisadas quatro amostras de frutos do mar provenientes de diferentes regiões do Chile. As amostras foram compostas por Navajuela (*Tagelus dombeii*) de Tubul, Almeja (*Venerupis rhomboides*) de Cerro Verde e de Tubul e Cholgas (*Aulacomya ater*) de San Vicente. Essas amostras já estavam liofilizadas e moídas.

Para a escolha do procedimento de preparo de amostra mais adequado realizaram-se testes preliminares, nos quais algumas etapas do procedimento de extração alcalina proposto por Knapp *et al.*²⁷ foram adaptadas (i.e agitação das amostras com vórtex a cada 30 min e substituição da estufa por banho de ultrassom) e também testou-se o procedimento de combustão por bomba calorimétrica proposto por Souza *et al.*⁴⁴. A avaliação da exatidão dos procedimentos foi feita com o emprego do CRM leite em pó desnatado (NIST 1549).

Após selecionado o procedimento, pesou-se 1 g de amostra em frascos de polietileno (Falcon) e adicionou-se 2 mL de CFA-C 50 % v v⁻¹ e 5 mL de água destilada e desionizada. Os frascos foram fechados e selados com filme de PTFE, para evitar

perda de iodo por volatilização durante o aquecimento, e levados ao banho de ultrassom por 3 h a 80 °C. Após 3 h, as amostras foram resfriadas em banho de gelo durante 1 h. Ajustou-se o pH para 8 com HNO₃ 50 % v v⁻¹ e o volume final foi aferido para 10 mL com água destilada e deionizada.

Para separar as partículas não dissolvidas os extratos foram centrifugados a 3000 rpm por 15 min e transferiu-se o sobrenadante para outro frasco, que foi fechado e devidamente selado com filme de PTFE. Os extratos foram armazenados sob refrigeração e protegidos da luz com papel alumínio até o momento da medida.

Por se tratarem de amostras de origem marinha o teor de Na é elevado, assim efetuou-se uma análise semi-quantitativa preliminar dos extratos para verificar a necessidade do uso de compatibilização de matriz. Na quantificação das amostras utilizou-se soluções analíticas de calibração preparadas em meio de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8 + NaCl (2000 mg L⁻¹ de Na⁺) de grau analítico. As concentrações de iodo nas soluções analíticas de calibração foram: 0,1; 0,3; 0,5; 1 e 3 mg L⁻¹.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

5.1. Avaliação do efeito de memória

A ocorrência de efeitos de memória durante a aspiração de solução contendo iodeto em ICP OES com configuração axial foi avaliada pelo monitoramento das intensidades de emissão das linhas de iodo em função do tempo nos meios de CFA-C 10 % v v⁻¹ pH 8 e de HNO₃ 1 % v v⁻¹. A Figura 5.1.1. apresenta o comportamento das duas linhas de emissão mais intensas de iodo (*i.e.* 178,215 e 182,976 nm). Procurou-se manter o pH igual a 8 na solução de CFA-C para evitar a deterioração da tocha de quartzo, que comumente ocorre em pH acima de 9.

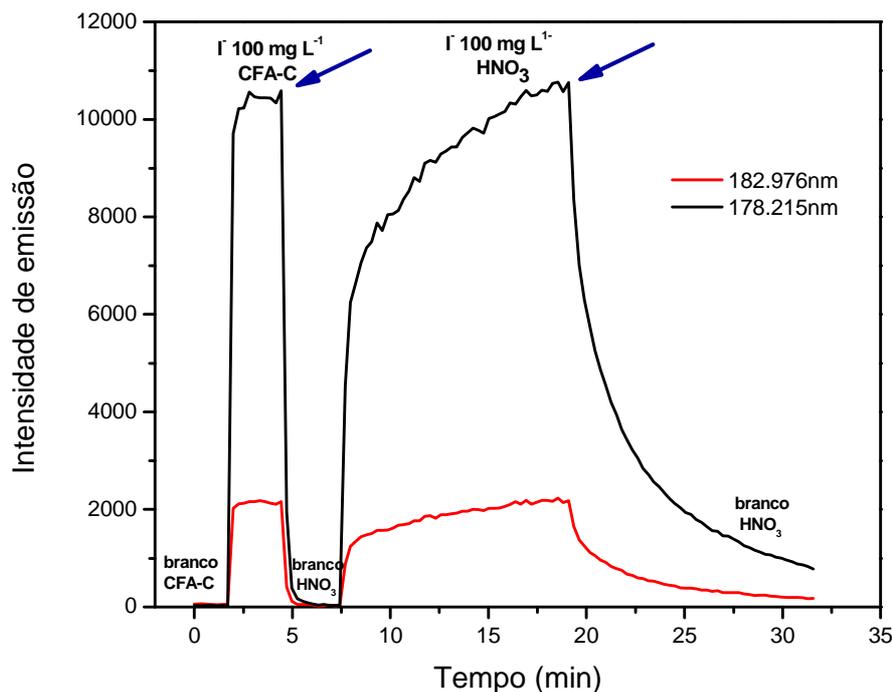


FIGURA 5.1.1. Intensidades de emissão de iodo em função do tempo nos meios de CFA-C 10% v v⁻¹ e de HNO₃ 1% v v⁻¹ (a seta em cada ponto representa o instante no qual a aspiração da solução analítica foi interrompida).

Na Figura 5.1.1. nota-se que no momento em que a solução em meio de CFA-C é aspirada há um pico na intensidade de emissão de iodo e a mesma mantém-se estabilizada até o momento em que a aspiração da solução é cessada. Nesse momento, a intensidade cai bruscamente até a linha de base.

Por outro lado, quando a solução em meio de HNO₃ é aspirada observa-se gradual ascensão do sinal e lenta tendência para estabilização; ao cessar a aspiração da solução, o sinal cai lentamente sem retornar completamente até a linha de base. Esse comportamento é típico da ocorrência de efeito de memória que pode ser atribuído à formação dos compostos voláteis de iodo em meio ácido (*i.e.* HI e I₂). Tais compostos podem ser retidos na superfície da câmara de nebulização e tubulação de transporte, gerando instabilidades de sinais em medidas posteriores e, conseqüentemente, sucessivos erros nas medidas⁴⁸.

Portanto, para evitar a formação dos compostos voláteis de iodo e por conseqüência o efeito de memória, devem ser utilizadas soluções alcalinas preparadas em meios contendo NaOH, TMAH ou CFA-C nos sistemas de introdução de amostra e no preparo das mesmas⁹⁹.

O mecanismo de reação do CFA-C com o iodo ainda não é conhecido, porém alguns estudos demonstraram a eficiência desse reagente comparativamente a outros meios alcalinos. Gélinas *et al.*⁵⁰ determinaram iodo em amostras nutricionais e biológicas por ICP-MS e usaram soluções de NaOH e de CFA-C para coletar os produtos de combustão. Os autores observaram menores limites de detecção e quantificação, efeito de memória nulo devido à estabilização de iodo dissolvido na fase líquida e melhores resultados ao utilizar CFA-C. Desse modo, optou-se por desenvolver os experimentos posteriores em meio de CFA-C.

5.2. Avaliação das condições operacionais de ICP OES's com configuração axial e com configuração radial

Os resultados obtidos a partir dos planejamentos 2³ + Ponto Central + Estrela indicaram que para a configuração axial as variáveis mais significativas foram a vazão do gás de nebulização (Gas) e a potência aplicada de rádio-freqüência (Pot). Já

para a configuração radial, além das variáveis citadas anteriormente, a altura de observação também mostrou-se como um parâmetro relevante. Ao aplicar um teste *t* ao nível de confiança de 95 % pode-se chegar aos seguintes modelos matemáticos referentes às configurações axial (1) e radial (2):

$$(1) \quad y = \underset{\pm 1,12}{3,60} - \underset{\pm 0,53}{1,49}Gas + \underset{\pm 0,53}{0,57}Pot - \underset{\pm 0,58}{0,81}Gas^2 - \underset{\pm 0,58}{0,64}Pot^2$$

$$(2) \quad y = \underset{\pm 0,05}{1,58} - \underset{\pm 0,023}{0,38}Gas + \underset{\pm 0,023}{0,32}Pot - \underset{\pm 0,023}{0,23}Alt + \underset{\pm 0,026}{0,19}Gas^2 + \underset{\pm 0,026}{0,10}Alt^2$$

Nesses modelos, pode-se observar que as variáveis mostraram-se independentes, pois os coeficientes de interação (GasPot, GasVazao e PotVazao) não foram significativos. No modelo (1) a vazão do gás de nebulização e a potência aplicada de rádio-freqüência foram as variáveis mais significativas, e no modelo (2) além das variáveis citadas no modelo (1), a altura de observação também se mostrou significativa ao nível de confiança de 95 %. O intervalo estudado para a vazão de introdução da amostra não se mostrou importante para os experimentos realizados.

Com as equações mostradas anteriormente foram construídos os gráficos de contorno mostrados nas Figuras 5.2.1., 5.2.2. e 5.2.3. Os valores indicados no interior da figura correspondem às intensidades de emissão da linha mais intensa de iodo, normalizadas pelo logaritmo na base 10. Este artifício matemático foi efetuado, pois as respostas das variáveis apresentaram valores com magnitudes muito discrepantes (variando de, por exemplo, 0,01 a 10.000). Assim, utilizando o logaritmo na base 10 como resposta, foi possível obter um bom ajuste do modelo matemático (mostrado nas equações dos modelos 1 e 2).

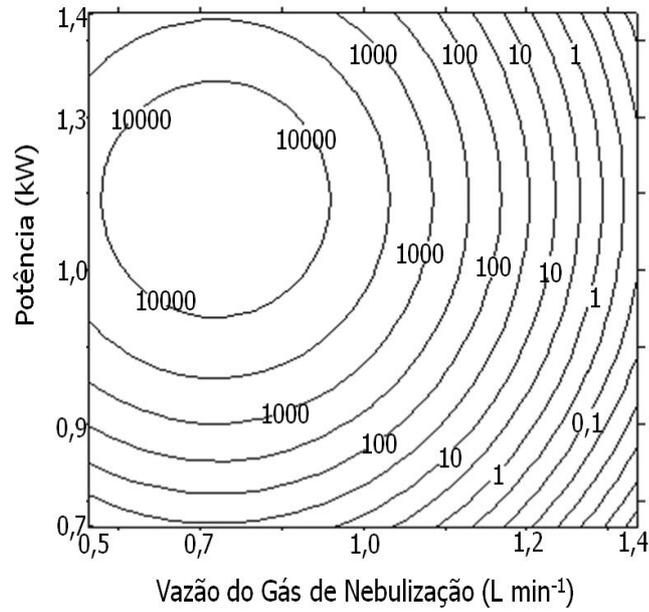


FIGURA 5.2.1. Gráfico de contorno obtido com planejamento fatorial em equipamento com configuração axial.

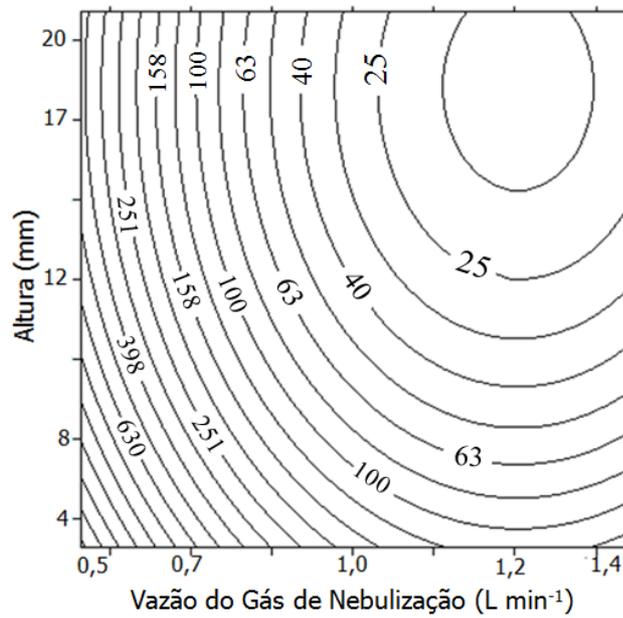


FIGURA 5.2.2. Gráfico de contorno obtido com planejamento fatorial em equipamento com configuração radial. Variáveis: altura de observação versus vazão do gás de nebulização.

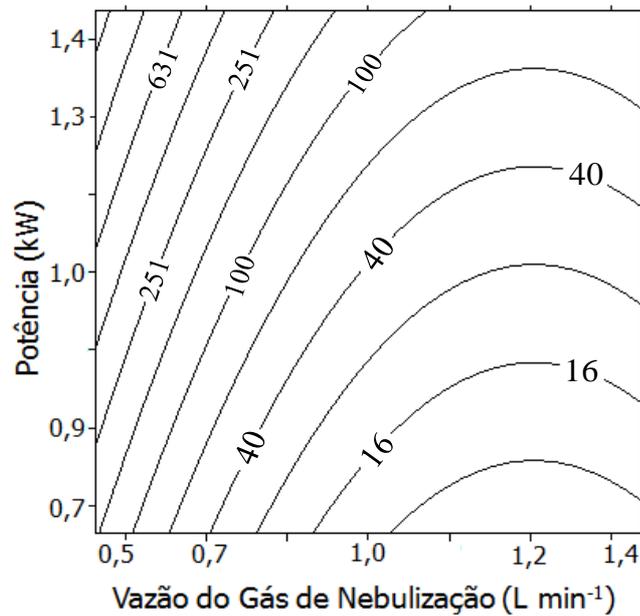


FIGURA 5.2.3. Gráfico de contorno obtido com planejamento fatorial em equipamento com configuração radial. Variáveis: potência aplicada *versus* vazão do gás de nebulização.

No gráfico de contorno da Figura 5.2.1. observa-se que há uma região ótima de trabalho, com intensidade de emissão do iodo da ordem de 10000. Essa região abrange potência aplicada de rádio-freqüência de 1,0 a 1,3 kW e vazão do gás de nebulização de 0,6 a 0,8 L min⁻¹.

Nos gráficos de contorno das Figuras 5.2.2. e 5.2.3., observa-se que os maiores valores de intensidade de iodo foram obtidos quando foram utilizadas menor vazão do gás de nebulização, maior potência aplicada de rádio freqüência e menor altura de observação.

Assim, de acordo com valores reportados na literatura^{106,107} e com os experimentos efetuados, as condições de operação para máxima sensibilidade para o ICP OES com configuração axial e para a configuração radial estão apresentadas na Tabela 5.2.1.

TABELA 5.2.1. Condições de operação selecionadas a partir dos planejamentos fatoriais.

<i>Variável</i>	<i>Axial</i>	<i>Radial</i>
Potência aplicada (kW)	1,3	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,8	0,6
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	2,8	2,8
Altura de observação (mm)	-	8

Optou-se por utilizar a vazão de introdução de amostra de 2,8 mL min⁻¹ porque, apesar do intervalo estudado dessa variável não ser significativo, o planejamento indicava a aplicação de uma vazão maior.

Esse fato observado pode ser proveniente do uso de nebulizador com ranhura em V. Esse nebulizador é indicado para análise de suspensões porque é menos susceptível a entupimentos, porém sua geometria não é adequada para a geração do aerossol e para superar essa ineficiência recomenda-se maior vazão de introdução de amostra¹⁰⁵.

5.3. Avaliação das linhas de emissão de iodo

Para avaliar as linhas de emissão de iodo é importante verificar suas intensidades relativas, porém esse não é o único parâmetro que determina qual é a linha mais recomendável para determinações analíticas. Na Tabela 5.3.1 estão apresentadas as intensidades relativas para cada comprimento de onda avaliado¹⁰².

TABELA 5.3.1. Intensidades relativas das linhas de emissão de iodo¹⁰².

<i>Comprimento de onda (nm)</i>	<i>Intensidade relativa</i>
I* 178,215	188,0
I 179,847	25,7
I 182,976	45,6
I 184,382	7,5
I 206,163	16,0

*I Linha atômica

A linha mais intensa encontra-se em 178,215 nm, sendo seguida pela linha em 182,976 nm. Considerando-se esse aspecto e as medidas efetuadas dos brancos analíticos e da solução padrão contendo iodo 100 mg L⁻¹ no meio de CFA-C, foram calculados os valores de SBR, BEC e LOD para as configurações axial e radial (Tabela 5.3.2.).

TABELA 5.3.2. Valores de SBR, BEC e LOD para as linhas de emissão de iodo para configurações axial e radial.

Comprimento de onda (nm)	Axial			Radial		
	SBR	BEC (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	SBR	BEC (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)
I* 178,215	311,2	0,32	0,10	40,2	2,49	0,62
I 179,847	23,5	4,25	0,67	10,6	9,42	4,23
I 182,976	48,5	2,06	0,68	9,77	10,2	3,24
I 184,382	8,38	11,9	1,56	1,92	52,1	14,1
I 206,163	9,09	11,0	1,17	2,27	44,0	8,31

*I Linha atômica

Ao avaliar os limites de detecção de cada configuração, verifica-se que aqueles obtidos no equipamento axial foram aproximadamente 5 vezes melhores que

aqueles observados na configuração radial. Portanto, tal como esperado, a configuração axial mostrou-se mais sensível que a radial e pode ser indicada para a determinação de iodo principalmente em amostras com menor concentração desse elemento.

Além do menor limite de detecção, nota-se também que a linha mais intensa (*i.e.* 178,215 nm) apresentou maior valor de SBR do que a menos intensa (*i.e.* 184,382 nm) para ambas as configurações. Quanto maior o valor de SBR, menor a contribuição do sinal de fundo para a análise.

Menores LOD's foram estabelecidos para as duas linhas mais intensas, ou seja, 178,215 e 182,976 nm. Na configuração axial, foram obtidos valores próximos para a segunda e terceira linhas mais intensas (*i.e.* 182,976 e 179,847 nm). Apesar de suas intensidades relativas serem diferentes, os desvios padrão relativos utilizados para o cálculo do limite de detecção foram de 11,05 % e de 5,28 % respectivamente para as linhas 182,976 nm e 179,847 nm.

Ainda para comparar o desempenho das linhas para o iodo, curvas analíticas de calibração foram obtidas para cada um dos comprimentos de onda na configuração axial. Os parâmetros das curvas de calibração (inclinação e intercepto) foram utilizados para calcular as concentrações previstas de iodo. Essas concentrações previstas foram comparadas com as concentrações reais por meio do cálculo do RMSEP (Raiz Quadrada da Soma dos Quadrados dos Resíduos de Previsão), sendo esse um parâmetro que avalia o ajuste da curva de calibração (equação 5.3.1)¹⁰⁸.

$$\sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{ii})^2}{n}} \quad (\text{equação 5.3.1.})$$

onde: y_i e y_{ii} são os valores reais e previstos, respectivamente e n é o número de amostra do conjunto de calibração.

Os valores de RMSEP obtidos para as linhas de emissão de iodo encontram-se na Tabela 5.3.3.

TABELA 5.3.3. Valores de RMSEP para as linhas de emissão de iodo.

Comprimento de onda (nm)	RMSEP (mg L ⁻¹)
I* 178,215	0,0943
I 179,847	0,254
I 182,976	0,238
I 184,382	0,407
I 206,163	0,460

*I Linha atômica

O valor de RMSEP obtido para a linha 178,215 nm foi de 0,0943 mg L⁻¹, indicando que concentrações inferiores a esse valor provavelmente serão difíceis de serem determinadas. Para a linha menos intensa, ou seja, a 184,382 nm, o valor de RMSEP foi 0,407 mg L⁻¹.

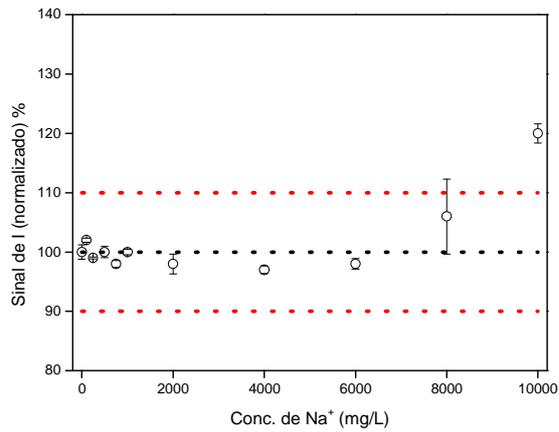
A faixa linear de calibração encontrada para a linha 178,215 nm na configuração axial correspondeu à região de concentração entre 0,3 a 600 mg L⁻¹, apresentando coeficiente de correlação (R²) igual a 0,991. Já para a configuração radial, a faixa linear de calibração foi de 1,8 a 1000 mg L⁻¹, apresentando R² igual a 0,999.

5.4. Avaliação de interferentes

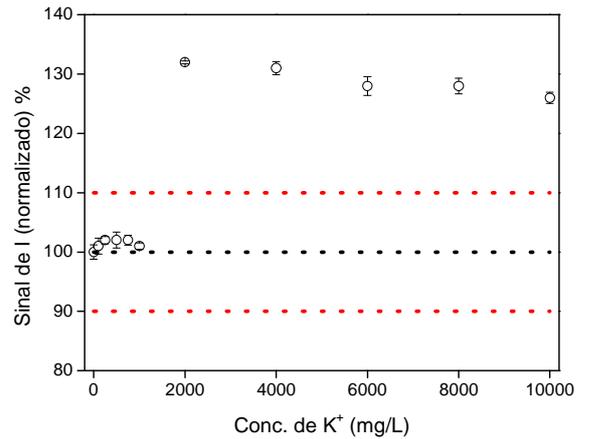
Os cátions Na⁺ e K⁺ foram avaliados como possíveis interferentes, pois as amostras de sal investigadas apresentavam elevados teores de Na⁺ e a adição de iodo ao sal de cozinha pode ser feita por meio de KI ou KIO₃. Outra amostra investigada foi o sal conhecido como *light*. Esse sal é especialmente interessante, pois é rico em K⁺, totalizando até 50 % da composição. O P foi escolhido como possível interferente porque amostras de frutos do mar também foram investigadas e em trabalhos publicados na literatura, a linha P I 178,222 nm apresentou interferência espectral sobre a linha mais intensa de iodo (178,215 nm)^{31,34,36}.

As Figuras 5.4.1., 5.4.2., 5.4.3., 5.4.4. e 5.4.5. representam os efeitos causados por Na⁺, K⁺, P e da mistura Na⁺ e K⁺, sob a intensidade das cinco linhas de

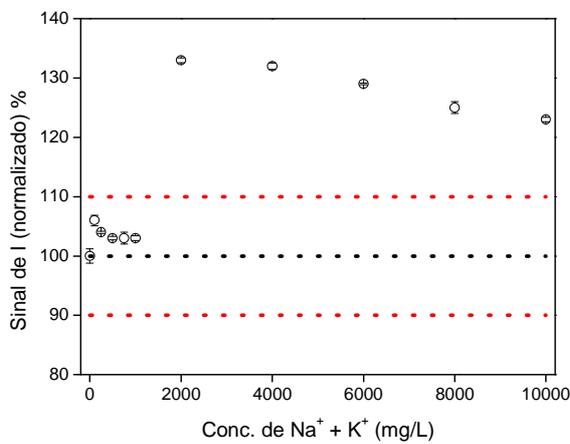
iodo, *i. e.* 178,215, 179,847, 182,976, 184,382 e 206,163 nm. A linha tracejada em preto é a média normalizada em 100 da intensidade de iodo na ausência de concomitantes e as linhas tracejadas em vermelho correspondem à média normalizada da intensidade de iodo $\pm 10\%$.



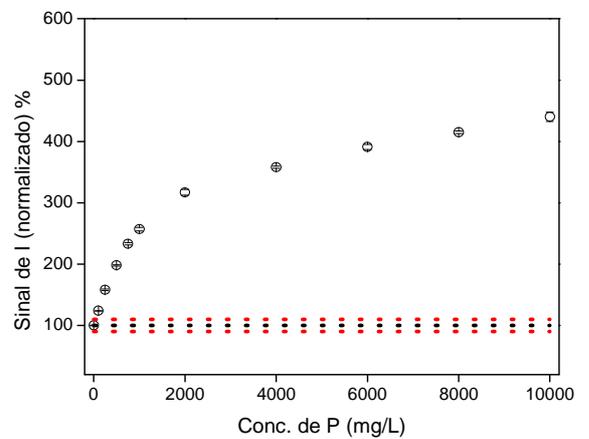
(a)



(b)

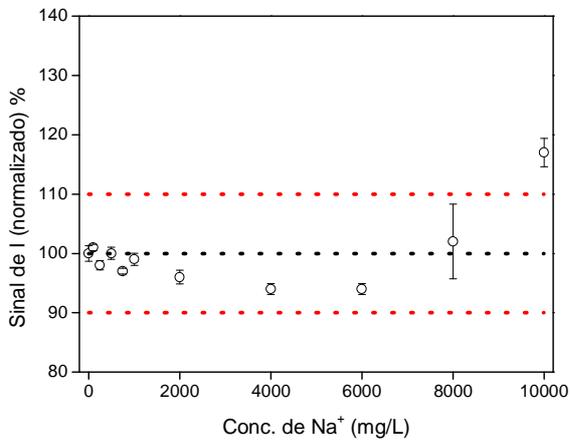


(c)

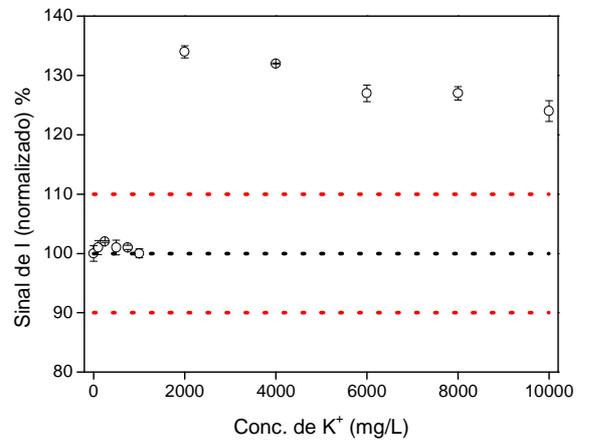


(d)

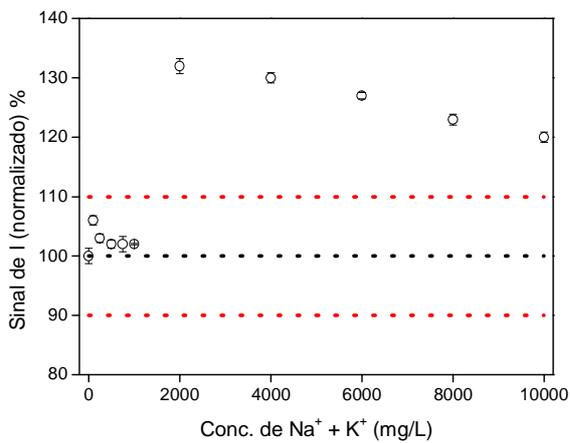
FIGURA 5.4.1. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 178,215 nm: (a) Na⁺, (b) K⁺, (c) Na⁺ + K⁺ (1:1) e (d) P.



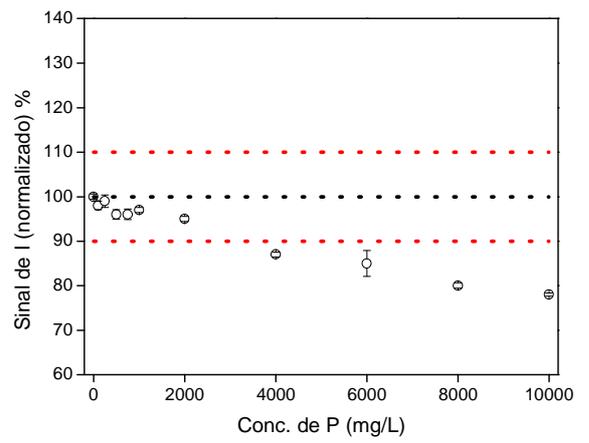
(a)



(b)

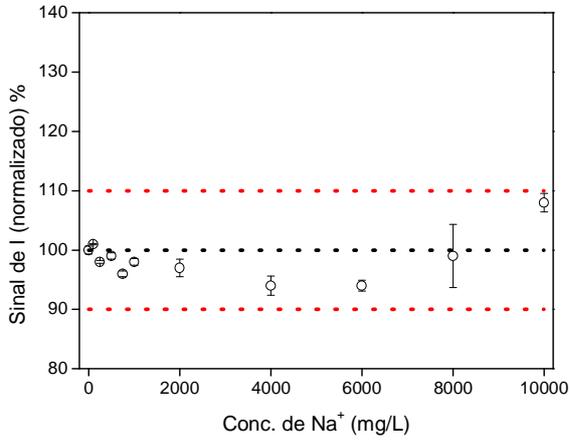


(c)

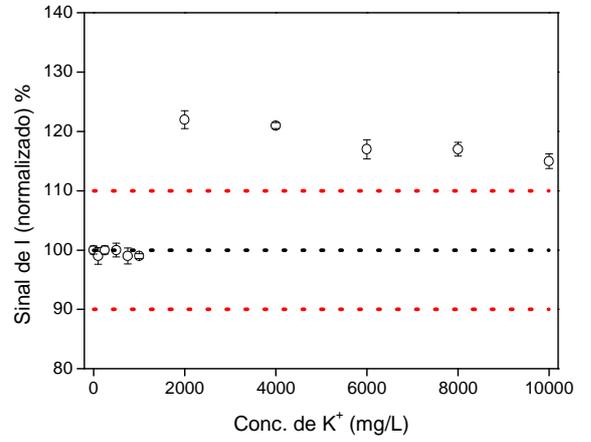


(d)

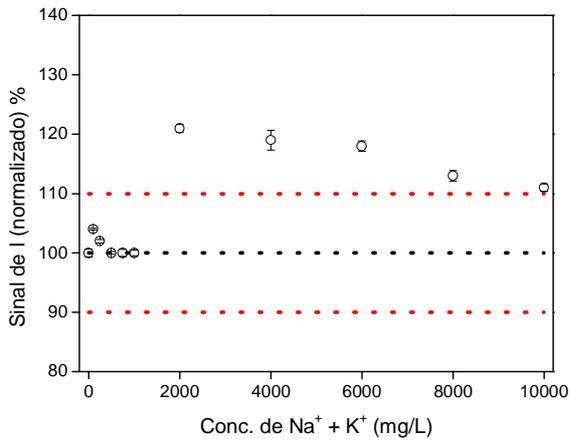
FIGURA 5.4.2. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 179,847 nm: (a) Na⁺, (b) K⁺, (c) Na⁺ + K⁺ (1:1) e (d) P.



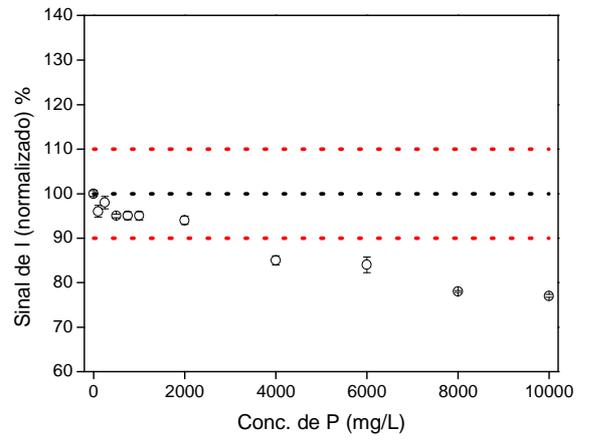
(a)



(b)

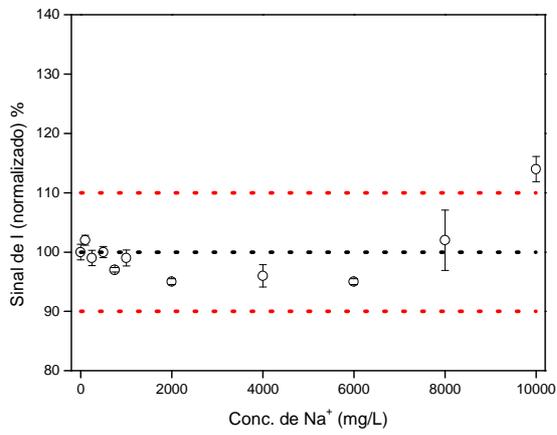


(c)

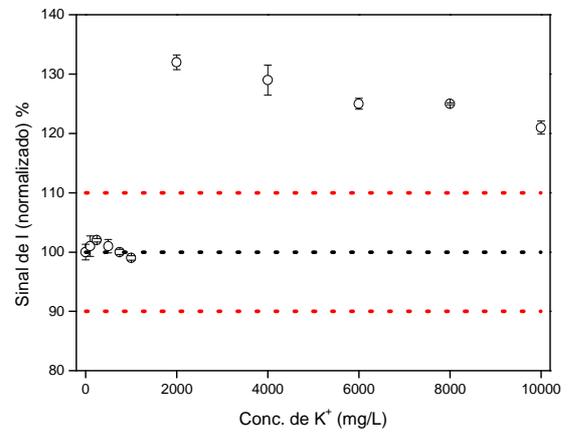


(d)

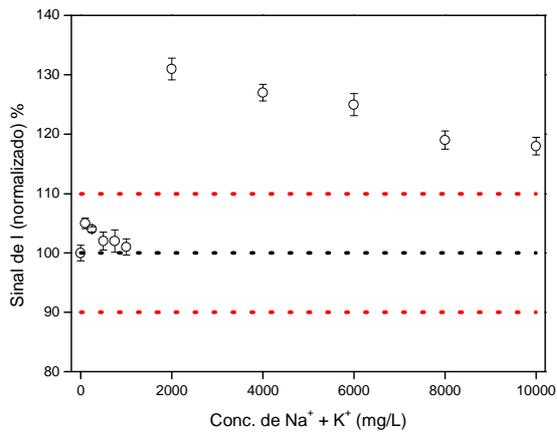
FIGURA 5.4.3. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 182,976 nm: (a) Na⁺, (b) K⁺, (c) Na⁺ + K⁺ (1:1) e (d) P.



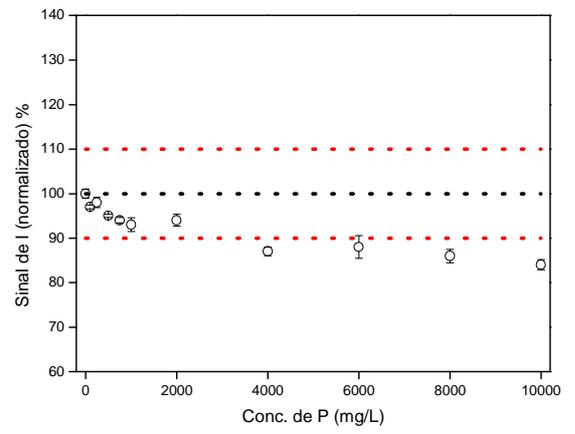
(a)



(b)

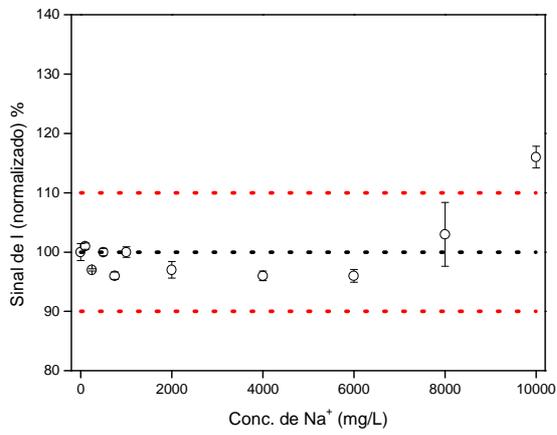


(c)

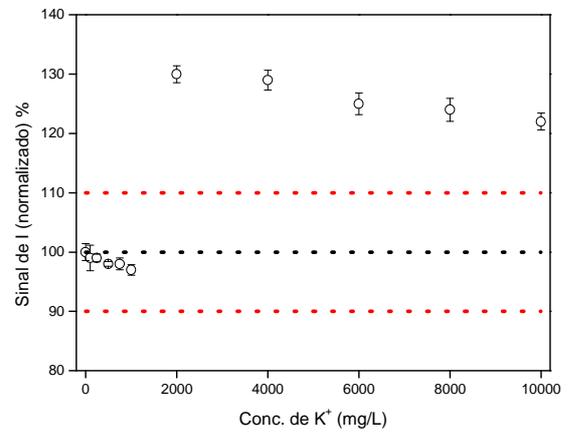


(d)

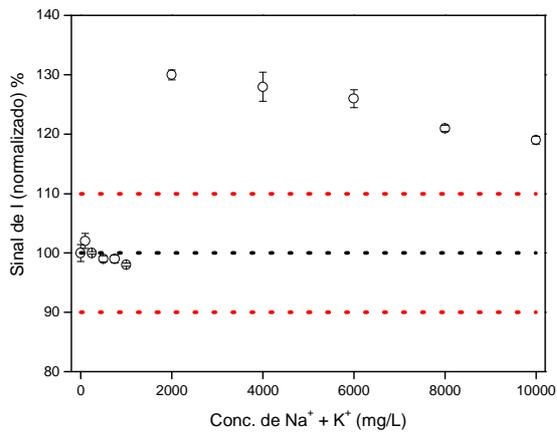
FIGURA 5.4.4. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 184,382 nm: (a) Na⁺, (b) K⁺, (c) Na⁺ + K⁺ (1:1) e (d) P.



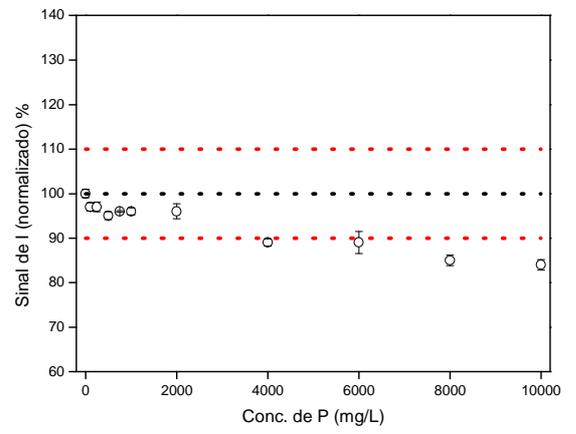
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 5.4.5. Efeitos da presença de interferentes na linha de iodo em 206,163 nm: (a) Na⁺, (b) K⁺, (c) Na⁺ + K⁺ (1:1) e (d) P.

Nas Figuras 5.4.1 a 5.4.5 pode-se observar a ocorrência de interferência positiva sobre iodo para os interferentes Na^+ e K^+ . No entanto, a interferência de Na^+ começa a ser pronunciada a partir de 10000 mg L^{-1} , a de K^+ e da mistura Na^+ e K^+ começaram em 2000 mg L^{-1} , o que demonstra que a interferência de K^+ foi a mais pronunciada.

Ao analisar o comportamento das linhas de emissão para as situações em que os cátions Na^+ e/ou K^+ estavam presentes, verifica-se o mesmo perfil para todas as linhas, exceto para a linha $182,976 \text{ nm}$ que apresentou interferência mínima (*i.e.* aproximadamente 8 %) de Na^+ para o intervalo de concentrações estudado.

Esse tipo de interferência pode estar associado a efeitos de matriz relacionados às etapas de nebulização, transporte e efeitos energéticos no plasma. Ácidos utilizados no preparo da amostra e elementos facilmente ionizáveis são freqüentemente os responsáveis pelos efeitos de matriz em ICP OES^{105,109}.

Elementos facilmente ionizáveis geralmente encontram-se em elevadas concentrações em vários tipos de amostras e no caso do sal de cozinha o Na^+ é o elemento majoritário.

A fim de contornar essas interferências não-espectrais algumas alternativas podem ser adotadas, tais como, a compatibilização de matriz, que consiste na utilização de soluções analíticas de calibração preparadas em meio semelhante ao meio no qual o analito se encontra. Caso essa estratégia não seja eficiente, o método das adições de padrão pode ser utilizado.

No caso do P, pode-se observar nas figuras que houve interferência positiva pronunciada na linha $178,215 \text{ nm}$ mesmo para as soluções contendo menores concentrações do interferente. Para as outras linhas a interferência foi negativa, por volta de 14 %, a partir de 4000 mg L^{-1} de P. A interferência pronunciada de P sob a linha $178,215 \text{ nm}$ de iodo, confirma dados da literatura^{31,34,36}. Esse tipo de interferência é caracterizado como espectral, na qual a linha $178,222 \text{ nm}$ de P sobrepõe à linha $178,215 \text{ nm}$ de iodo. No caso de amostras que apresentam altos teores de P, como frutos do mar, a estratégia a ser adotada para evitar esse tipo de interferência é a utilização de linhas de emissão alternativas de iodo.

5.5. Determinação de iodo em sal de cozinha

Frente à importância nutricional e ao quadro mundial de deficiência de iodo, cada vez mais se faz necessário o aperfeiçoamento de técnicas analíticas para a determinação desse elemento em alimentos, principalmente em sal de cozinha por ser a principal fonte de iodo para a população. O teor de iodo adicionado ao sal de cozinha é baixo em relação à concentração de Na^+ no mesmo. Para atingir a concentração mínima de iodo quantificável (*i.e.* LOQ = $0,3 \text{ mg L}^{-1}$) em ICP OES com configuração axial, o teor de Na^+ na solução é elevado (*i.e.* 8000 mg L^{-1}).

Sistemas axiais apresentam geralmente limitações na análise de amostras com elevados teores de sólidos dissolvidos devido à deposição de sais no tubo central da tocha e conseqüente entupimento e diminuição de sua vida útil. O desgaste da tocha de quartzo ocorre porque o Na^+ acelera a mudança de fase do quartzo, tornando-o quebradiço. Assim, para prolongar a vida útil da tocha de quartzo aumentou-se a vazão do gás auxiliar para $2,25 \text{ L min}^{-1}$, desabilitou-se no programa de controle do instrumento a aceleração da bomba peristáltica e solução de limpeza de CFA-C 10 % v v⁻¹ foi utilizada durante 1 min entre as leituras¹¹⁰.

Na determinação de iodo nas amostras de sal de cozinha foi adotada a estratégia de compatibilização de matriz devido à interferência positiva causada pelos íons Na^+ e K^+ conforme anteriormente observado. A linha de iodo utilizada foi a I 178,215 nm. Visando corrigir o efeito de matriz observado mesmo quando utilizou-se compatibilização de matriz, optou-se por quantificar iodo nas amostras pelo método de calibração por adições de padrão. Deve-se ressaltar que a compatibilização de matriz implica em uma maior similaridade entre os meios das soluções de calibração e das amostras, entretanto essa similaridade pode ainda não implicar em comportamento idêntico particularmente quando se trabalha com amostras complexas. Os teores médios de iodo determinados nas nove amostras de sal de cozinha por compatibilização de matriz e pelo método das adições de padrão encontram-se na Tabela 5.5.1.

TABELA 5.5.1: Teores médios e desvios padrão de iodo, obtidos por ICP OES com configuração axial em amostras de sal de cozinha utilizando compatibilização de matriz (n = 3) e método das adições de padrão (n = 3)*.

Amostra	Iodo (mg kg ⁻¹)	
	Compatibilização de Matriz	Método das Adições de Padrão
Sal comum 1	19,82 ± 4,91	21,80 ± 5,52
Sal comum 2	17,29 ± 2,74	17,79 ± 3,55
Sal comum 3	32,50 ± 4,55	25,91 ± 1,99
Sal <i>light</i> 1	30,89 ± 6,23	28,20 ± 3,61
Sal <i>light</i> 2	19,67 ± 2,57	21,10 ± 1,75
Sal marinho 1	34,72 ± 3,71	12,36 ± 2,65
Sal marinho 2	14,33 ± 2,61	15,65 ± 2,37
Sal marinho 3	26,33 ± 3,80	19,06 ± 2,91
Sal marinho 4	13,15 ± 1,56	14,72 ± 2,74

As denominações sal comum 1, 2 e 3 e assim por diante, foram usadas para diferenciar as marcas analisadas pertencentes ao mesmo tipo de sal.

Na Tabela 5.5.1. nota-se que para as duas estratégias de quantificação adotadas, a maioria das amostras apresentaram teores de iodo acima do valor mínimo exigido pela ANVISA (*i.e.* 20 mg kg⁻¹). Algumas amostras apresentaram valores abaixo da legislação, dentre elas as mais discrepantes foram duas marcas de sal marinho, e outra relativamente baixa foi uma marca de sal comum. Na quantificação por compatibilização de matriz o LOD encontrado foi de 3,55 mg kg⁻¹.

Em ambos os métodos, algumas amostras apresentaram valores altos de desvio padrão relativo. Esse fato pode ser causado pelo alto teor de Na⁺ encontrado na matriz, que dificulta os processos de nebulização e transporte e também pela alta energia de ionização do iodo quando comparada ao sódio.

*O desvio nesse caso foi calculado para medidas sucessivas da mesma solução e, portanto, reflete o desempenho instrumental.

Ao comparar os resultados encontrados nos dois métodos (*i.e.* compatibilização de matriz e adições de padrão) utilizados para a quantificação de iodo nas amostras de sal de cozinha, nota-se que os teores médios para a maioria das amostras ficaram próximos, exceto para as amostras sal marinho 1 e 3 e sal comum 3, que apresentaram diferenças significativas. Esse aspecto provavelmente decorre do fato que a compatibilização de matriz não foi efetuada de maneira totalmente eficaz, já que o sal marinho é composto por outros sais além do NaCl. Para comprovar a concordância entre os valores obtidos pela compatibilização de matriz e pelo método das adições de padrão, uma reta de regressão¹¹¹ foi obtida (Figura 5.5.1). As amostras que apresentaram resultados claramente discrepantes não foram incluídas na reta de regressão.

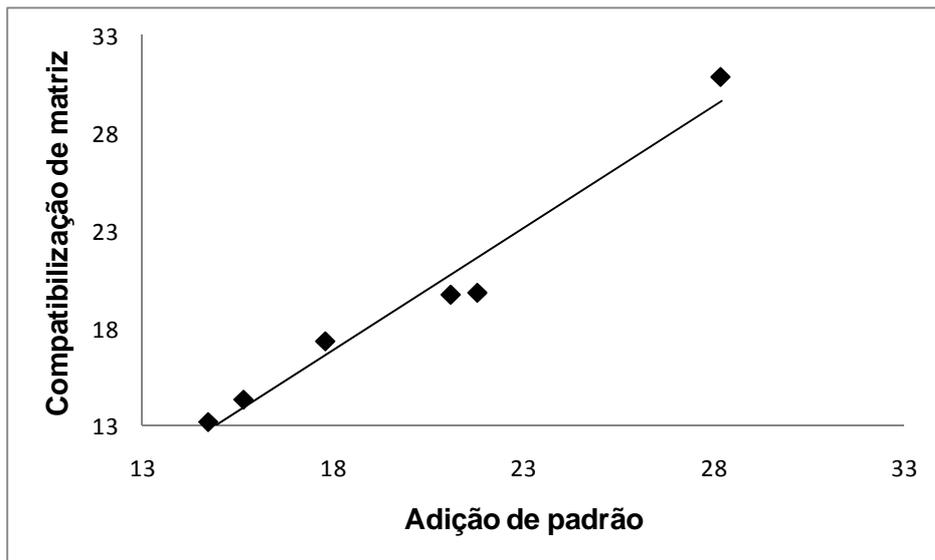


FIGURA 5.5.1. Reta de regressão para comparação entre os métodos das adições de padrão e de compatibilização de matriz.

A reta de regressão obtida apresentou R^2 igual a 0,9664 e quanto mais próximo de 1, melhor será a correlação entre os valores. Assim, os métodos apresentaram boa correlação e pode-se dizer que há uma boa concordância entre os resultados.

A exatidão do método foi avaliada por experimentos de adição e recuperação empregando-se as amostras que não apresentaram resultados concordantes entre o método das adições de padrão e o método de compatibilização de matriz. Assim, as amostras estudadas foram sal comum 3, sal *light* 1, sal marinho 1 e 3. As porcentagens de recuperação obtidas são apresentadas na Tabela 5.5.2.

TABELA 5.5.2. Experimentos de adição e recuperação.

Amostra	Iodo recuperado (%)
Sal comum 3	104,9
Sal <i>light</i> 1	114,1
Sal marinho 1	106,7
Sal marinho 3	112,6

As recuperações apresentadas na Tabela 5.5.2. estão acima de 100 %, o que indica a possibilidade de ocorrência de erros sistemáticos positivos. Pode-se afirmar que o método de compatibilização de matriz apresentou boa exatidão e confiabilidade, já que os valores de recuperação encontraram-se na margem de 120 % de tolerância. Considerando-se os baixos teores de iodo envolvidos, adotou-se a faixa de tolerância de 80 a 120%.

5.6. Determinação de iodo em frutos do mar

Os procedimentos de combustão e extração alcalina empregando agitação por ultrassom foram os que apresentaram melhores valores de recuperação, ou seja, 112 e 113 %, respectivamente, quando aplicados para o CRM leite em pó desnatado. Ao realizar um teste *t* não pareado ao nível de 95 % de confiança, os valores não apresentaram diferença significativa. Assim, escolheu-se o procedimento com banho de ultrassom, por se tratar de um procedimento mais simples e que possibilita o tratamento simultâneo de um maior número de amostras quando comparado à combustão.

A quantificação das amostras foi realizada com compatibilização de matriz, porque os extratos apresentavam teores relativamente altos de Na⁺ (i.e. 2000 mg L⁻¹). A linha de iodo utilizada foi a I 182,976 nm. Na Tabela 5.6.1. são apresentados os teores médios de iodo encontrados nas amostras de frutos do mar.

TABELA 5.6.1. Teores médios e desvios padrão (n = 3) de iodo em amostras de frutos do mar.

Amostra	Iodo (mg kg ⁻¹)
Navajuela de Tubul	10,71 ± 1,73
Almeja de Cerro Verde	8,43 ± 2,16
Cholga de San Vicente	7,36 ± 2,28
Almeja de Tubul	12,03 ± 0,68

Os valores de LOD e LOQ determinados foram de 5,85 e 19,3 mg kg⁻¹, respectivamente. A avaliação do modelo de calibração foi realizada por meio de parâmetros, como PRESS (Soma dos Quadrados dos Resíduos de Previsão) e RMSEP (Raiz Quadrada da Soma dos Quadrados dos Resíduos de Previsão), que estão representados pelas equações 5.6.1 e 5.3.1, respectivamente¹⁰⁸:

$$\sum (y_i - y_{ii})^2 \quad (\text{equação 5.6.1.})$$

onde: y_i e y_{ii} são os valores reais e previstos, respectivamente.

Como qualquer ajuste de uma equação matemática é feito pelo método dos quadrados mínimos, menor valor de RMSEP implica em melhor linearidade, ou seja, esse parâmetro avalia o ajuste da curva de calibração. Assim, os valores de PRESS e RMSEP obtidos foram 0,0575 e 0,1199, respectivamente.

A exatidão do método utilizado para a determinação de iodo em frutos do mar foi avaliada empregando o CRM tecido de ostra (NIST 1566b). A concentração e a percentagem de recuperação de iodo no CRM são apresentadas na Tabela 5.6.2.

TABELA 5.6.2. Teor médio e desvio padrão ($n = 2$) de iodo na amostra de referência certificada.

Amostra	Iodo (mg kg^{-1})		Recuperação percentual
	Certificado	Determinado	
Tecido de ostra (NIST 1566b)	$4,46 \pm 0,42$	$4,59 \pm 0,49$	102

Ao realizar um teste t não pareado ao nível de 95 % de confiança não houve diferença significativa entre a concentração determinada e a certificada de iodo.

No material de referência certificado, nota-se que as concentrações determinadas de iodo encontraram-se abaixo do LOD. Porém, foi possível obter recuperação de 102 % e R.S.D. de aproximadamente 10 %. Vale ressaltar que a região abaixo do LOD não é recomendada para a obtenção de dados quantitativos, porém ambos os parâmetros (RMSEP e LOD) avaliam diferentes aspectos analíticos, ou seja, RMSEP indica a linha de emissão que oferece melhor precisão durante as determinações e LOD está correlacionado somente com a variação da intensidade do branco analítico e coeficiente angular. Portanto, de acordo com o valor de RMSEP obtido é possível determinar iodo nas amostras de frutos do mar.

Esse comportamento observado na determinação de iodo por ICP OES com configuração axial é decorrente de um conjunto de fatores que prejudicam a obtenção de sinais mais estáveis. Medidas na região do VUV apresentam muitas dificuldades, principalmente quando o analito de interesse apresenta alta energia de ionização e encontra-se em baixas concentrações. Essas interferências provocam elevada flutuação do sinal e assim pode-se obter diferentes LOD's a cada leitura realizada.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

6. Conclusão

A determinação de iodo em alimentos e principalmente no sal iodado é importante frente aos severos problemas que sua deficiência e excesso acarretam e também à abrangência mundial.

São poucos os estudos que enfocam a determinação de iodo por ICP OES com configuração axial e torná-lo viável para este fim aumenta sua capacidade analítica, além de ser mais uma alternativa para a determinação de iodo.

Este estudo demonstrou que o iodo pode ser determinado por ICP OES com configuração axial utilizando as condições operacionais otimizadas, *i.e.* vazão do gás de nebulização de $0,8 \text{ L min}^{-1}$, potência aplicada de rádio-freqüência de $1,3 \text{ kW}$ e vazão de introdução de amostra de $2,8 \text{ mL min}^{-1}$. Salieta-se que esses valores são para o sistema de introdução de amostra composto por câmara Sturman-Masters e nebulizador com ranhura em V, indicados para a análise de sal de cozinha devido ao alto teor de sólidos dissolvidos das soluções que são inseridas no equipamento e também para análise de soluções obtidas por extração, como no caso de frutos do mar.

O meio de CFA-C mostrou-se mais eficiente do que HNO_3 para evitar efeitos de memória, o que é compatível com trabalhos prévios na literatura, assim adotou-se o meio em CFA-C para a execução de todo o trabalho.

Os limites de detecção obtidos para as configurações axiais e radiais mostraram que a configuração axial apresentou sensibilidade aproximadamente cinco vezes melhor do que a configuração radial. A linha de emissão de iodo mais sensível, *i.e.* $178,215 \text{ nm}$, mostrou ser a linha mais significativa e com um dos menores valores de LOD ($0,10 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, essa linha apresentou interferências causadas por Na^+ , K^+ e P. A segunda linha mais intensa ($182,976 \text{ nm}$) apresentou LOD igual a $0,68 \text{ mg L}^{-1}$, valor similar ao da terceira linha mais intensa, e interferência pouco pronunciada de Na^+ e de P em concentração de até 10000 e 4000 mg L^{-1} , respectivamente.

A utilização de soluções analíticas de calibração contendo Na^+ mostrou-se uma boa alternativa para corrigir a interferência de Na^+ nos sinais de iodo. Os valores foram similares, para a maioria das amostras, quando comparou-se com o método das adições de padrão. O método de compatibilização de matriz apresentou boa exatidão e

confiança nos experimentos de adição e recuperação, obtendo-se valores de recuperação de até 120 %.

Na determinação de iodo em amostras de frutos do mar não foi possível utilizar a linha mais intensa (*i.e.* 178,215 nm) devido a severa interferência causada por P e como alternativa empregou-se a segunda linha mais intensa (*i.e.* 182,976 nm). O método de extração alcalina com agitação por ultrassom mostrou-se eficiente, com 102 % de recuperação para amostra de CRM tecido de ostra (NIST 1566b). Embora os teores de iodo obtidos encontraram-se, abaixo do LOQ, foi possível quantificá-los e o valor de RMSEP demonstrou essa viabilidade.

As medidas na região do VUV podem apresentar flutuações no sinal por causa das várias dificuldades apresentadas, porém testes de exatidão mostraram a viabilidade de se determinar iodo por ICP OES com configuração axial.

Pode-se concluir que ICP OES com configuração axial pode ser usado para a determinação de iodo em amostras complexas, porém mesmo apresentando melhor sensibilidade que o ICP OES com configuração radial, ainda há dificuldades para amostras contendo menores teores de analito.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências Bibliográficas

1. MONTASER, A. & GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasmas In Analytical Atomic Spectroscopy*. New York, VCH Publisher, 1992.
2. MERMET, J. M. & POUSSEL, E. "ICP emission spectrometers: analytical figures of merit". *Appl. Spectrosc.*, **49**(10): 1, 1995.
3. MERMET, J. M. "Trends in instrumentation and data processing in ICP-AES" *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 1065, 2002.
4. ABDALLAH, M. H.; DIEMIASZONEK, R.; JAROSZ, J.; MERMET, J. M.; ROBIN, J. & TRASSY, C. "Spectrometric study on radio-frequency induced plasma. 1. Analytical performance". *Anal. Chim. Acta*, **84**: 271, 1976.
5. BRENNER, I. B. & ZANDER, A. T. "Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review". *Spectrochim. Acta B*, **55**: 1195, 2000.
6. SILVA, F. V.; TREVISAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations". *Spectrochim. Acta B*, **57**: 1905, 2002.
7. CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E. & MERMET, J. M. "Self-absorption effects in radially and axially viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry – the key role of the operating conditions". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**: 341, 2001.
8. MARJANOVIC, L.; McCRINDLE, R. I.; BOTHA, B. M. & POTGIETER, H. J. "Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 983, 2000.
9. SILVA, C. S.; BLANCO, T. & NÓBREGA, J. A. "Analysis of cement slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing". *Spectrochim. Acta B*, **57**: 29, 2002.
10. WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; CHEN, T.; TAO, G. & YANG, P. "Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **60**: 361, 2005.
11. GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Determination of residual carbon content by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configuration". *Anal. Chim. Acta*, **445**, 269, 2001.
12. HOUSEAUX, J. & MERMET, J. M. "Use of a charge-coupled device detector in the 120-190 nm range in axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 979, 2000.
13. KRENGEL-ROTHENSEE, K.; RICHTER, U.; HEITLAND, P. "Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 699, 1999.
14. SCHULZ, O. & HEITLAND, P. "Application of prominent spectral lines in the 125-180nm range for inductively coupled plasma optical emission

- spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**: 1070, 2001.
15. *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc*, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academy Press, Washington, D. C., 2000.
 16. World Health Organization/International Council for the Control of the Iodine Deficiency Disorders/United Nations Childrens Fund (WHO/ICCIDD/UNICEF). Assessment of the iodine deficiency disorders and monitoring their elimination, 3rd edition, Geneva, 2007.
 17. BENOIST, B., ANDERSSON, A., EGLI, I., TAKKOUICHE, B., ALLEN, H. *Iodine Status worldwide: WHO Global Database on Iodine Deficiency*, Department of Nutrition for Health and Development World Health Organization, Geneva, 2004.
 18. PEREIRA, A. *Sal em excesso*, Revista Pesquisa FAPESP, fevereiro, 2005.
 19. COZZOLINO, S. M. F. *Biodisponibilidade de nutrientes*, 1^a ed., Manole, Barueri, SP, 2005.
 20. BERGNER, P. *The healing power of minerals, special nutrients, and trace elements*, Rocklin, Prima Publishing, 1997.
 21. ANVISA "Programa nacional garante qualidade do sal consumido no país". *Rev. Saúde Pública*, **38** (4): 611, 2004.
 22. ZIMMERMANN, M. B. "Iodine requirements and the risks and benefits of correcting iodine deficiency in populations". *J. Trace Elem. Med. Bio.*, **22**: 81, 2008.
 23. <http://www.iccidd.org>, acessado em dezembro de 2008.
 24. Ministério da Saúde, Resolução ANVISA RDC n°32, 25 de fevereiro 2003.
 25. Ministério da Saúde, Resolução ANVISA RDC n°28, 28 de março 2000.
 26. MARCZENKO, Z. *Separations and Spectrophotometric Determination of Elements*, Chichester, Ellis Horwood, 1986.
 27. KNAPP, G.; MAICHIN, B.; FECHER, P. & HASSE, S. "Iodine determination in biological materials: Options for sample preparation and final determination". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**: 508, 1998.
 28. AMOUNT, G. & TRESSOL, J. C. "Improved routine method for the determination of total iodine in urine and milk". *Analyst*, **111**: 841, 1986.
 29. BERMEJO-BARRERA, P.; ABOAL-SOMOZA, M. & BERMEJO-BARRERA, A. "Atomic absorption spectrometry as an alternate technique for iodine determination (1968-1998)". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 1009, 1999.
 30. TAGAMI, K.; UCHIDA, S.; HIRAI, I.; TSUKADA, H. & TAKEDA, H. "Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition". *Anal. Chim. Acta*, **570**: 88, 2006.
 31. VARGA, I. "Iodine determination in dietary supplement products by TXRF and ICP-AES spectrometry". *Microchim. J.*, **85**: 127, 2007.
 32. <http://www.scopus.com>, acessado em novembro de 2008.
 33. NIEDOBOVÁ, E.; MACHÁT, J.; OTRUBA, V. & KANICHY, V. "Vapour generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry in determination of total iodine in milk". *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 945, 2005.

34. NIEDOBOVÁ, E.; MARCHÁT, J.; KANICKÝ, V. & OTRUBA, V. "Determination of iodine in enriched *Chlorella* by ICP-OES in the VUV region". *Microchim. Acta*, **150**: 103, 2005.
35. WENNRICH, R.; MROCZEK, A.; DITTRICH, K. & WERNER, G. "Determination of nonmetals using ICP-AES-techniques". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**: 461, 1995.
36. KIRKBRIGHT, G. F.; WARD, A. F. & WEST, T. S. "Atomic emission spectrometry with an induction-coupled high-frequency plasma source: The determination of iodine, mercury, arsenic and selenium". *Anal. Chim. Acta*, **64**: 353, 1973.
37. DOLAN, S. P.; SINEX, S. A.; CAPAR, S. G.; MONTASER, A. & CLIFFORD, R. H. "On-line preconcentration and volatilization of iodine for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chem.*, **63**: 2539, 1991.
38. NAKAHARA, T. & MORI, T. "Analyte volatilization procedure for the determination of low concentrations of iodine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**: 159, 1994.
39. NAKAHARA, T. & WASA, T. "Use of a prior-oxidation procedure for the determination of iodine by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Appl. Spectrosc.*, **41**(7): 1238, 1987.
40. ANDERSON, K. A.; CASEY, B.; DIAZ, E.; MARKOWSKI, P. & WRIGHT, B. "Speciation and determination of dissolved iodide and iodine in environmental aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. AOAC Int.*, **79**(3): 751, 1996.
41. NAOZUKA, J., VEIGA, M. A. M. S.; OLIVEIRA, P. V. & OLIVEIRA, E. "Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 917, 2003.
42. WIEBERNEIT, N. & HEITLAND, P. "Applications of ICP-OES with a new argon-filled CCD spectrometer using spectral lines in the vacuum ultraviolet spectral range". *Appl. Spectrosc.*, **55** (5): 598, 2001.
43. VTORUSHINA, E. A.; SAPRYKIN, A. I. & KNAPP, G. "Optimization of the conditions of oxidation vapor generation for determining chlorine, bromine, and iodine in aqueous solutions by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **63**(7): 643, 2008.
44. SOUZA, G. B.; CARRILHO, E. N. V. M.; OLIVEIRA, C. V.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 2195, 2002.
45. BROWN, C. F.; GEISZLER, K. N. & VICKERMAN, T. S. "Extraction and quantitative analysis of iodine in solid and solution matrixes". *Anal. Chem.*, **77**:7062, 2005.
46. WARDLEY, C. J.; COX, A.; McCLEOD, C. & MORRIS, B. W. "A longitudinal study of iodine excretion in normal pregnancy determined by inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 1709, 1999.
47. NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A. & BARNES, R. "Direct determination of major and trace elements in milk by inductively coupled

- plasma atomic emission and mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 1243, 1997.
48. AL-AMMAR, A.; REITZNEROVÁ, E. & BARNES, R. M. "Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**: 479, 2001.
 49. GÉLINAS, Y.; IYENGAR, G. V. & BARNES, R. M. "Total iodine in nutritional and biological reference materials using neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**: 483, 1998.
 50. GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A. & BARNES, R. M. "Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream". *Anal. Chem.*, **70**: 1021, 1998.
 51. HALDIMANN, M.; WEGMÜLLER, R. & ZIMMERMANN, M. "Determination of iodine concentration in salt dual fortified with iron and iodine". *Eur. Food Res. Technol.*, **218**: 96, 2003.
 52. SCHRAMEL, P. & HASSE, S. "Iodine determination in biological materials by ICP-MS". *Mikrochim. Acta*, **116**: 205, 1994.
 53. BAUMANN, H. "Rapid and sensitive determination of iodine in fresh milk and milk powder by ICP-MS". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338**: 809, 1990.
 54. DAWCZYNSKI, C.; SCHÄFER, U.; LEITERER, M. & JAHREIS, G. "Nutritional and toxicological importance of macro, trace, and ultra-trace elements in algae food products". *J. Agric. Food Chem.*, **55**: 10470, 2007.
 55. JULSHAMN, K.; DAHL, L. & ECKHOFF, K. "Determination of iodine in seafood by ICP-MS". *J. AOAC International*, **84**(6): 1976, 2001.
 56. HALDIMANN, M.; EASTGATE, A. & ZIMMERLI, B. "Improved measurement of iodine in food samples using inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry". *Analyst*, **125**: 1977, 2000.
 57. SCHNETGER, B. & MURAMATSU, Y. "Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement". *Analyst*, **121**: 1627, 1996.
 58. ALLAIN, P.; MAURAS, Y.; DOUGE, C. & JAUNAUULT, L. "Determination of iodine and bromine in plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry". *Analyst*, **115**: 813, 1990.
 59. RADLINGER, G. & HEUMANN, K. G. "Iodine determination in food samples using inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry". *Anal. Chem.*, **70**: 2221, 1998.
 60. FECHER, P. A.; GOLDMANNAND, I. & NAGENGAST, A. "Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 977, 1998.
 61. MUNAKATA, M.; ONUMA, A.; KOBAYASHI, Y.; HAGINOYA, K.; YOKOYAMA, H.; FUJIWARA, I.; YASUDA, H.; TSUTSUI, T. & IINUMA, K. "A preliminary analysis of trace elements in the scalp hair of patients with severe motor disabilities receiving enteral nutrition". *Brain & Development*, **28**: 521, 2006.
 62. REID, H. J.; BASHAMMAKH, A. A.; GOODALL, P. S.; LANDON, M. R.;

- O'CONNOR, C. & SHARP, B. L. "Determination of iodine and molybdenum in milk by quadrupole ICP-MS". *Talanta*, **75**: 189, 2008.
63. MANI, D.; RAO, T. G.; BALARAM, V.; DAYAL, A. M. & KUMAR, B. "Rapid determination of iodine in soils using inductively coupled plasma mass spectrometry", *Current Science*, **93**(9): 1219, 2007.
64. COX, R. J. & PICKFORD, C. J. "Determination of iodine-129 in vegetable samples by inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**: 635, 1992.
65. ACKLEY, K. L.; DAY, J. A.; SUTTON, K. L. & CARUSO, J. A. "Investigation of problems associated with the determination of iodine in glacial acetic acid samples using flow injection analysis-inductively coupled plasma-mass spectrometry". *Anal. Commun.*, **36**: 295, 1999.
66. BING, L.; HONGLIAO, H.; SHIYUN, S.; XINRONG, M.; HONGLI, W. & CAIFEN, L. "Simultaneous determination of iodine, bromine, selenium and arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 371, 2002.
67. PATRIARCA, M.; KRATOCHWILL, N. A. & SADLER, P. J. "Simultaneous determination of Pt and I by ICP-MS for studies of the mechanism of reaction of diiodoplatinum anticancer complexes". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 633, 1999.
68. VANHOE, H.; ALLEMEERSCH, F. V.; VERSIECK, J. & DAMS, R. "Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry". *Analyst*, **118**: 1015, 1993.
69. BROWN, C. F.; GEISZLER, K. N. & LINDBERG, M. J. "Analysis of ¹²⁹I in groundwater samples: Direct and quantitative results below the drinking water standard". *Appl. Geochem.*, **22**: 648, 2007.
70. BIENVENU, P.; BROCHARD, E.; EXCOFFIER, E. & PICCIONE, M. "Determination of iodine 129 by ICP-QMS in environmental samples". *Can. J. Anal. Sci. Spect.*, **49**(6): 423, 2004.
71. CHAI, J. Y. & MURAMATSU, Y. "Determination of bromine and iodine in twenty-three geochemical reference materials by ICP-MS". *Geostand. Geoanal. Res.*, **31**(2): 143, 2007.
72. FARMER, O. T.; BARINAGA, C. J. & KOPPENAAL, D. W. "Determination of ¹²⁹I in ambient air by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS)". *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, **234**(1-2): 153, 1998.
73. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, L. M.; BERMEJO-BARRERA, P.; FRAGA-BERMUDEZ, J. M.; SZPUNAR, J. & LOBINSKI, R. "Determination of iodine in human milk and infant formulas". *J. Trace Elem. Med. Bio.*, **21**(S1): 10, 2007.
74. KERL, W.; BECKER, J. S.; DIETZE, H.-J. & DANNECKER, W. "Determination of iodine using a special sample introduction system coupled to a Double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometer". *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**: 723, 1996.
75. LARSEN, E. H. & LUDWIGSEN, M. B. "Determination of iodine in food-related certified reference materials using wet ashing and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**:

- 435, 1997.
76. ANDREY, D.; ZBINDEN, P.; WAH, M. K. & LEE, W. "A routine quality control method for the determination of iodine in human and pet food by ICP-MS". *At. Spectrosc.*, **22**(3): 299, 2001.
 77. STÜRUP, S & BÜCHERT, A. "Direct determination of copper and iodine in Milk and Milk powder in alkaline solution by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**: 323, 1996.
 78. MURAMATSU, Y. & YOSHIDA, S. "Determination of ¹²⁹I and ¹²⁷I in environmental samples by neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **197**(1): 149, 1995.
 79. ECKHOFF, K. M. & MAAGE, A. "Iodine content in fish and other food products from East Africa analyzed by ICP-MS". *J. Food Compos. Anal.*, **10**: 270, 1997.
 80. ROSE, M.; MILLER, P.; BAXTER, M.; APPLETON, G.; CREWS, H. & CROASDALE, M. "Bromine and iodine in 1997 UK total diet study samples". *J. Environ. Monit.*, **3**: 361, 2001.
 81. MACOURS, P.; AUBRY, J. C.; HAUQUIER, B.; BOEYNAEMS, J. M., GOLDMAN, S. & MORENO-REYES, R. "Determination of urinary iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Trace Elem. Med. Bio.*, **22**: 162, 2008.
 82. SHIRAIISHI, K.; MURAMATSU, Y.; LOS, I. P.; KORZUN, V. N.; TSIGANKOV, N. Y. & ZAMOSTYAN, P. V. "Estimation of dietary iodine and bromine intakes of Ukrainians". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242**(1): 199, 1999.
 83. FRANKE, K.; SCHÖNE, F.; BERK, A.; LEITERER, M. & FLACHOWSKY, G. "Influence of dietary iodine on the iodine content of pork and the distribution of the trace element in the body". *Eur. J. Nutr.*, **47**: 40, 2008.
 84. HALDIMANN, M.; ALT, A.; BLANC, A. & BLONDEAU, K. "Iodine content of food groups". *J. Food Compos. Anal.*, **18**: 461, 2005.
 85. TAKAKU, Y.; SHIMAMURA, T.; MASUDA, K. & IGARASHI, Y. "Iodine determination in natural and tap water using inductively coupled plasma mass spectrometry". *Anal. Sci.*, **11**: 823, 1995.
 86. BING, L.; XINRONG, M.; LIRONG, H. & HONGXIA, Y. "Pressurised extraction using dilute ammonia: a simple method for determination of iodine in soil, sediment and biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry". *Geostand. Geoanal. Res.*, **28**(2): 317, 2004.
 87. YUN-CHUAN, G.; QIN-FEN, G.; MING-XING, S.; ZHI-XIU, Z. & ZONG-HONG, C. "Simultaneous measurements of arsenic, bromine, and iodine in coal and coke by inductively coupled plasma-mass spectrometer". *Chin. J. Anal. Chem.*, **35**(8): 1175, 2007.
 88. LARSEN, E. H.; KNUTHSEN, P. & HANSEN, M. "Seasonal and regional variations of iodine in Danish dairy products determined by inductively coupled plasma mass spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 41, 1999.
 89. WATTS, M. J. & MITCHELL, C. J. "A pilot study on iodine in soils of Greater Kabul and Nangarhar provinces of Afghanistan". *Environ. Geochem. Health*,

- 2008.
90. RESANO, M.; GARCIA-RUIZ, E.; MOENS, L. & VANHAECKE, F. "Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of iodine". *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 81, 2005.
 91. MURAMATSU, Y. & WEDEPOHL, K. H. "The distribution of iodine in the earth's crust". *Chem. Geol.*, **147**: 201, 1998.
 92. MAXWELL, B.; MAKHMUDOV, A.; PINO, S.; BRAVERMAN, L. E.; JONES, R. L. & HOLLOWELL, J. G. "Use of inductively coupled plasma mass spectrometry to measure urinary iodine in NHANES 2000: comparison with previous method". *Clin. Chem.*, **49** (6): 1019, 2003.
 93. DATE, A. LR. & STUART, M. E. "Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the simultaneous determination of chlorine, bromine and iodine in the national bureau of standard reference material 1648 urban particulate". *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 659, 1988.
 94. IZMER, A. V.; BOULYGA, S. F. & BECKER, J. S. "Determination of $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ isotope ratios in liquid solutions and environmental soil samples by ICP-MS with hexapole collision cell". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 1339, 2003.
 95. IZMER, A. V.; BOULYGA, S. F.; ZORIY, M. V. & BECKER, J. S. "Improvement of the detection limit for determination of ^{129}I in sediments by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer with collision cell". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**: 1278, 2004.
 96. GUO, X.; STURGEON, R. E.; MESTER, Z. & GARDNER, G. J. "Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry". *Anal. Chem.*, **76**: 2401, 2004.
 97. STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N. & MESTER, Z. "UV/spray chamber for generation of volatile photo- induce products having enhanced sample introduction efficiency". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 263, 2006.
 98. MONTASER, A., Ed., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York, Wiley-VCH, 1998.
 99. NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A. & CADORE, S. "Review – Sample preparation in alkaline media". *Spectrochim. Acta B*, **61**: 465, 2005.
 100. HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6ª. ed. LTC editora, Rio de Janeiro, 2005, p. 90 e 355.
 101. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., *Como Fazer Experimentos*. Editora da UNICAMP, Campinas, 2003, p. 401.
 102. Manual de controle do ICP OES com configuração axial (ICP Expert versão 1.2).
 103. THOMSEN, V.; ROBERTS, G.; BURGESS K. "The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry". *Spectrosc.*, **15**: 33, 2000.
 104. MONTASER, A. & GOLIGHTLY, D. W., Eds., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*. New York, VCH Publisher, 1992.
 105. TREVIZAN, L. C. *Avaliação das Condições Operacionais de Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente com Configuração Axial*, São Carlos, Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007, Tese de Doutorado, 134p.

106. SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations". *Spectrochim. Acta B*, **57**: 1905, 2002.
107. TREVIZAN, L. C.; VIEIRA, E. C.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer". *Spectrochim. Acta B*, **60**: 575, 2005.
108. SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R.; *Chemometrics*, Nova York: John Wiley & Sons, 1986.
109. GINÉ-ROSIAS, M.F. *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)*, Piracicaba, CENA, 1998.
110. MATIAS, T. B. *Análise Química de Materiais Cerâmicos: Digestão por Fusão e Medidas por ICP OES com Configuração Axial*, São Carlos, Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007, Tese de Doutorado, 110p.
111. MILLER, J. C. & MILLER, J. N. *Estadística para Química Analítica*. Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, EUA, 1993.