

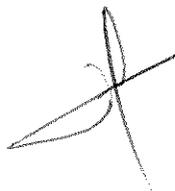
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

este exemplar corresponde a redação final da  
tese defendida por Maria Izabel Maretti Sil-  
veira Bueno e aprovado pela comissão  
julgadora.

05/11/90

out.



BCQ1101044  
"Determinação de Traços de Mercúrio em Fluxo  
Contínuo, por Emissão Atômica em Plasma  
de Hélio de Baixa Potência"

TESE DE DOUTORADO

Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade

Campinas

1990

UNICAMP  
BIBLIOTECA GERAL

*Dedico este trabalho  
a Márcio e Caio,  
meus amores.*

## AGRADECIMENTOS

- À Direção do Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan pelas críticas e sugestões.
- À Solange pela amizade demonstrada sempre.
- Ao Dr. Matatoshi Morita e sua equipe do " *National Institute for Environmental Studies* " da " *Japan Environment Agency* " por ter fornecido prontamente, após solicitação, a amostra de referência certificada para a verificação da exatidão do método desenvolvido.
- Ao Prof. Dr. João Carlos de Andrade pela orientação constante e principalmente pelo estímulo na fase final do trabalho.

*"O mais quente e o mais frio;  
um fortificante verdadeiro, um assassino cruel;  
um remédio precioso e um veneno mortal  
- um amigo que pode encorajar e então matar".*

Descrição para o mercúrio, Woodwall, 1639  
(citado na Ref. 6)

## CONTEÚDO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
 <b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUÇÃO.....	01
I.1 - O Mercúrio e o ambiente.....	01
I.2 - Métodos de determinação de mercúrio.....	07
 <b>CAPÍTULO II</b>	
PARTE EXPERIMENTAL.....	17
II.1 - Reagentes e soluções usadas.....	17
II.2 - Tratamento das amostras.....	18
II.2.a - Tratamento da amostra de material de referência certificado ("CRM").....	18
II.2.b - Tratamento das amostras de água e de sedimento de garimpos.....	18
II.3 - Procedimento Experimental.....	19
II.4 - Estudo dos Interferentes.....	24
 <b>CAPÍTULO III</b>	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
III.1 - Características Físicas do Plasma.....	27
III.2 - Condições Experimentais.....	34
III.2.a - Sistema óptico.....	34

III.2.b - Avaliação das variáveis do sistema de injeção em fluxo, usando cloreto estanoso como redutor.....	39
III.2.c - Avaliação das variáveis do sistema de injeção em fluxo, usando borohidreto de sódio como redutor..	53
III.2.d - Verificação da exatidão do método.....	62
III.2.e - Estudo dos interferentes.....	62
III.3 - Aplicação do Método a Amostras de Garimpo.....	67

#### CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES.....	76
IV.1 - Quanto ao Método Analítico Desenvolvido.....	76
IV.2 - Quanto à Aplicação do Método a Amostras de Garimpo..	78

#### APÊNDICE

Soluções-Estoque dos Interferentes.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura I.1 - Correlação entre as concentrações de elementos-traço em fluxos de águas naturais e as concentrações toleráveis para consumo.....	02
Figura I.2 - Relação entre a forma química, propriedades características e os diversos usos do mercúrio.....	03
Figura I.3 - Ciclo do mercúrio no ambiente e seus mecanismos naturais de oxidação, redução e metilação	05
Figura II.1 - Configuração de análise por injeção de reagente utilizada na determinação de mercúrio.....	20
Figura II.2 - Detalhes dos separadores consecutivos do sistema (S1, S2 e S3).....	21
Figura II.3 - Esquema da fonte de corrente contínua usada para o aquecimento resistivo da câmara do ouro	23
Figura II.4 - Modificação no sistema de bombeamento para o estudo dos interferentes.....	25
Figura III.1 - Câmara e eletrodos usados na geração do plasma de hélio de corrente contínua de baixa po-	

	Página
tência.....	28
Figura III.2 - Versão melhorada da câmara do plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência, proposta neste trabalho.....	29
Figura III.3 - Curva corrente-tensão para um arco-elétrico..	30
Figura III.4 - Configuração física do plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência.....	32
Figura III.5 - Influência do resistor de lastro, $R_L$ , na potência do plasma usando eletrodos de platina.	33
Figura III.6 - Espectro do plasma de hélio usando platina como ânodo e níquel-crômio como cátodo na região de 200 a 350 nm.....	36
Figura III.7 - Variação da intensidade do sinal analítico em função da largura da fenda do monocromados...	37
Figura III.8 - Variação da intensidade do sinal analítico em função da voltagem aplicada na fotomultiplicadora.....	38
Figura III.9 - Influência da concentração do redutor $\text{SnCl}_2$ na intensidade do sinal analítico.....	40

	Página
Figura III.10- Influência do volume da solução do redutor $\text{SnCl}_2$ na intensidade do sinal.....	41
Figura III.11- Influência da acidez da solução de mercúrio (II) na intensidade do sinal.....	42
Figura III.12- Influência da acidez da solução redutora de $\text{SnCl}_2$ na intensidade do sinal.....	43
Figura III.13- Influência da vazão da solução de $\text{Hg}^{2+}$ na intensidade do sinal.....	45
Figura III.14- Influência do tempo de análise na intensidade do sinal.....	46
Figura III.15- Influência do comprimento da bobina de reação na intensidade do sinal.....	48
Figura III.16- Influência da vazão de hélio na intensidade do sinal.....	49
Figura III.17- Influência do uso da câmara S1 do sistema de análise por injeção em fluxo na sensibilidade	52
Figura III.18- Perfil da curva de calibração para a determinação de mercúrio em água, usando o sistema de injeção de reagente acoplado ao plasma de hélio de corrente contínua, usando $\text{SnCl}_2$ como	

	Página
reductor.....	55
Figura III.19- Influência da acidez da solução de $\text{Hg}^{2+}$ na intensidade do sinal analítico usando $\text{NaBH}_4$ como reductor.....	58
Figura III.20- Influência do comprimento da bobina de reação na intensidade do sinal analítico usando $\text{NaBH}_4$ como reductor.....	59
Figura III.21- Perfil da curva de calibração para a determinação de mercúrio em água, usando o sistema de injeção de reagente acoplado ao plasma de hélio de corrente contínua, usando $\text{NaBH}_4$ como reductor.....	61
Figura III.22- Geologia do Cinturão da Pedra Verde de Crixás (" <i>Crixás Greenstone Belt</i> ").....	68
Figura III.23- Detalhes das áreas de garimpo, ilustrando a geologia e os sítios de amostragem.....	69
Figura III.24- Eficiência da adsorção do mercúrio metálico no sedimento como função da granulometria....	71
Figura III.25- Perfil de concentração de mercúrio no sistema formado pelo Córrego Dois Irmãos e o Rio Vermelho.....	72

Figura III.26- Perfil de concentração de mercúrio no Córrego Frio.....	73
Figura III.27- Perfil de concentração de mercúrio no Córrego Amâncio.....	74

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela I.1 - Métodos de determinação de determinação de mercúrio com suas características.....	08
Tabela III.1 - Condições experimentais usadas na obtenção do espectro do plasma de hélio.....	35
Tabela III.2 - Variação da intensidade do sinal em função da porosidade da membrana de PTFE usada no separador S2.....	51
Tabela III.3 - Condições de rotina usadas para a determinação de mercúrio usando plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência, acoplado a um sistema de análise por injeção de reagente, usando SnCl <sub>2</sub> como redutor.....	54
Tabela III.4 - Variação da intensidade do sinal analítico em função da concentração do redutor NaBH <sub>4</sub> em KOH 0,05 M.....	56
Tabela III.5 - Condições de rotina usadas para a determinação de mercúrio usando plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência, acoplado a um sistema de análise por injeção de reagente usando NaBH <sub>4</sub> como redutor.....	60
Tabela III.6 - Valores dos fatores de interferência (FI) no estudo de 24 íons testados como interferen-	

	Página
tes, usando o método desenvolvido.....	63
Tabela III.7 - Valores dos fatores de interferência (FI) para o interferente $I^-$ , em concentrações variáveis.....	65
Tabela III.8 - Valores dos fatores de interferência (FI) para o interferente $S^{2-}$ , em concentrações variáveis.....	66
Tabela III.9 - Comparação do conteúdo do mercúrio em água e em sedimento.....	75

## RESUMO

Com a crescente constatação dos males causados pela contaminação por mercúrio, surge a necessidade de métodos analíticos cada vez mais sensíveis e confiáveis para a determinação quantitativa deste elemento, presente em uma grande variedade de matrizes. Este trabalho demonstra a possibilidade de se determinar traços de mercúrio, por meio de um sistema de fluxo (operado na configuração de injeção de reagente) acoplado a um plasma de Hélio de corrente contínua de baixa potência.

O procedimento desenvolvido é baseado na redução de  $\text{Hg}^{2+}$ , através da injeção de 40  $\mu\text{l}$  de uma solução de  $\text{SnCl}_2$  a 2% em  $\text{HCl}$  4 M na linha da amostra. O vapor de mercúrio gerado na redução é separado da mistura de reação por arraste com hélio (vazão = 100  $\text{ml min}^{-1}$ ) através de um separador gás-líquido conectado a um sistema de permeação contendo uma membrana de PTFE. O  $\text{Hg}^0$  permeado é concentrado em 0,3 g de ouro contidas num tubo de quartzo de 65 mm de extensão com 2,0 mm de diâmetro interno, que está diretamente ligado à câmara onde o plasma de hélio é gerado ( $P = 11$  watts). O mercúrio retido no ouro é liberado por aquecimento resistivo ( $P = 300$  watts), e a intensidade da emissão é observada em 253,65 nm. O sistema de injeção é controlado por um temporizador seqüencial. Nas condições experimentais de rotina, a curva de calibração é linear até 70  $\text{ng ml}^{-1}$  ( $H = 2,956 + 2,926 C_{\text{Hg}}$ ;  $r = 0,9993$ , onde  $H$  é a altura do sinal registrado em milímetros,  $C_{\text{Hg}}$  é a concentração analítica de Hg em  $\text{ng ml}^{-1}$  e  $r$  é o coeficiente de correlação da reta). Nestas condições experimentais, obtém-se um limite de detecção de 30  $\text{pg ml}^{-1}$  (calculado segundo convenção da IUPAC) e uma frequência de injeção de até 180  $\text{h}^{-1}$ . Dos 24 elementos testados como interfe-

rentes, somente  $S^{2-}$ ,  $I^{-}$  e  $Se^{4+}$  alteram significativamente o sinal analítico do mercúrio. A exatidão do método foi verificada usando uma amostra padrão certificada. Amostras reais de água e sedimento foram analisadas para monitorar o mercúrio metálico liberado em garimpos do Estado de Goiás.

## ABSTRACT

The development of sensitive and reliable quantitative analytical methods for the determination of mercury is important due to the health aspects of mercury in the environment. Thus, this work reports a procedure in which traces of mercury are determined by means of a flow system operated in the reagent injection configuration coupled to a low power, direct current helium plasma.

The method is based on  $\text{Hg}^{2+}$  - reduction by injection of 40  $\mu\text{l}$  of 2%  $\text{SnCl}_2$  in 4 M HCl in the sample line. The generated mercury vapour is separated from the reaction mixture by helium gas (flow rate = 100  $\text{ml min}^{-1}$ ) which passes through a gas-liquid separator which in turn is connected to a permeation system ( PTFE membrane). The  $\text{Hg}^0$  is concentrated on 0,3 g of gold foil inside of a 65 mm x 2 mm (i.d.) quartz tube, connected to the helium plasma chamber (P = 11 watt). The mercury retained on the gold surface is liberated by resistive heating (300 watt) and the emission intensity is observed at 253,65 nm. The injection system is controlled by a sequential timer. Under routine conditions, the calibration curve is linear up to 70  $\text{ng ml}^{-1}$  ( $H = 2,956 + 2,926 C_{\text{Hg}}$ ;  $r = 0,9993$ , where H is the signal height in mm,  $C_{\text{Hg}}$  is the Hg analytical concentration in  $\text{ng ml}^{-1}$  and r is the correlation coefficient). The detection limit is 30  $\text{pg ml}^{-1}$  (calculated under IUPAC convention) with an injection frequency of up to 180  $\text{h}^{-1}$ . Among the 24 elements tested as interferences, only  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{Se}^{4+}$  modify severely the mercury analytical response. The accuracy was checked by a certified reference sample. Water and sediment samples were used to monitor the fate of metallic mercury released in prospecting areas of the State of Goias.

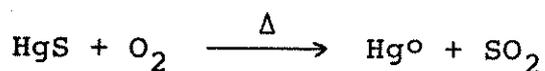
## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1) O Mercúrio e o Ambiente

A agressão antropogênica ao ambiente tem sido considerada sob diversas formas, e o uso indiscriminado do mercúrio é comumente mostrado como um dos exemplos mais representativos do que o homem pode causar aos ciclos naturais. Esta afirmação pode ser avaliada observando-se a correlação entre as concentrações de elementos-traço em fluxos naturais de água e as concentrações toleráveis para consumo, como mostra a Figura I.1. O mercúrio é o elemento que primeiro produz perturbações no ambiente ao ser desviado desta correlação, já que sua tolerância é a menor (1).

O mercúrio metálico é obtido do minério cinábrio (sulfeto de mercúrio vermelho) o qual é aquecido em fluxo de oxigênio:



Os gases e vapores produzidos na reação passam através de condensadores onde o mercúrio líquido é coletado e então purificado submetendo-o à uma coluna de  $\text{HNO}_3$  5% que contém nitrato mercurioso. Para instrumentos científicos onde se requer trabalho com exatidão, o mercúrio é destilado sob vácuo (2).

A vasta utilização do elemento é mostrada na Figura I.2, que relaciona a forma química do elemento com sua propriedade característica e o uso correspondente (1).

A introdução de mercúrio no ambiente pode, sem dúvida,

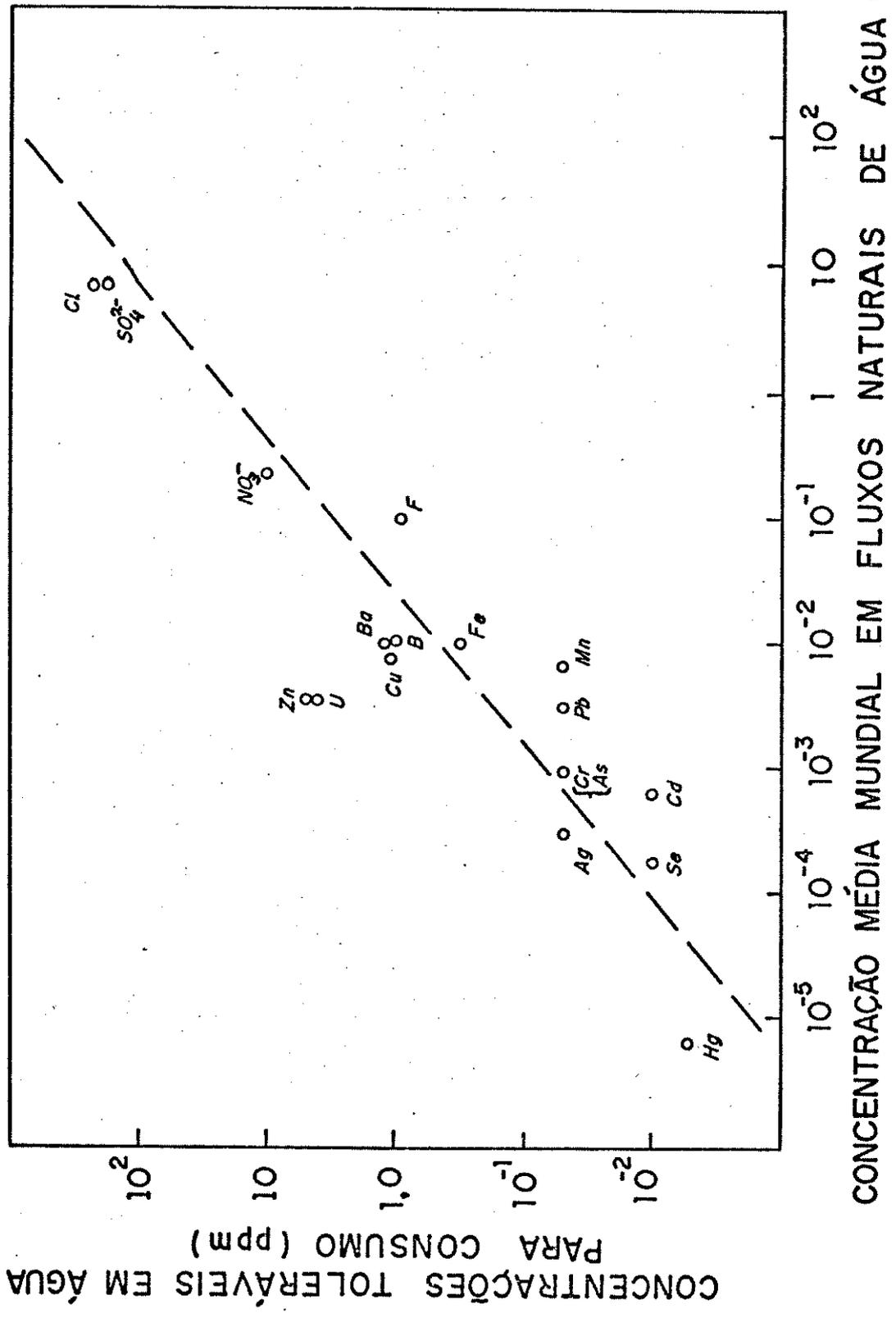


Figura I.1 - Correlação entre as concentrações de elementos-traço em fluxos de água naturais e as concentrações toleráveis para consumo (1).

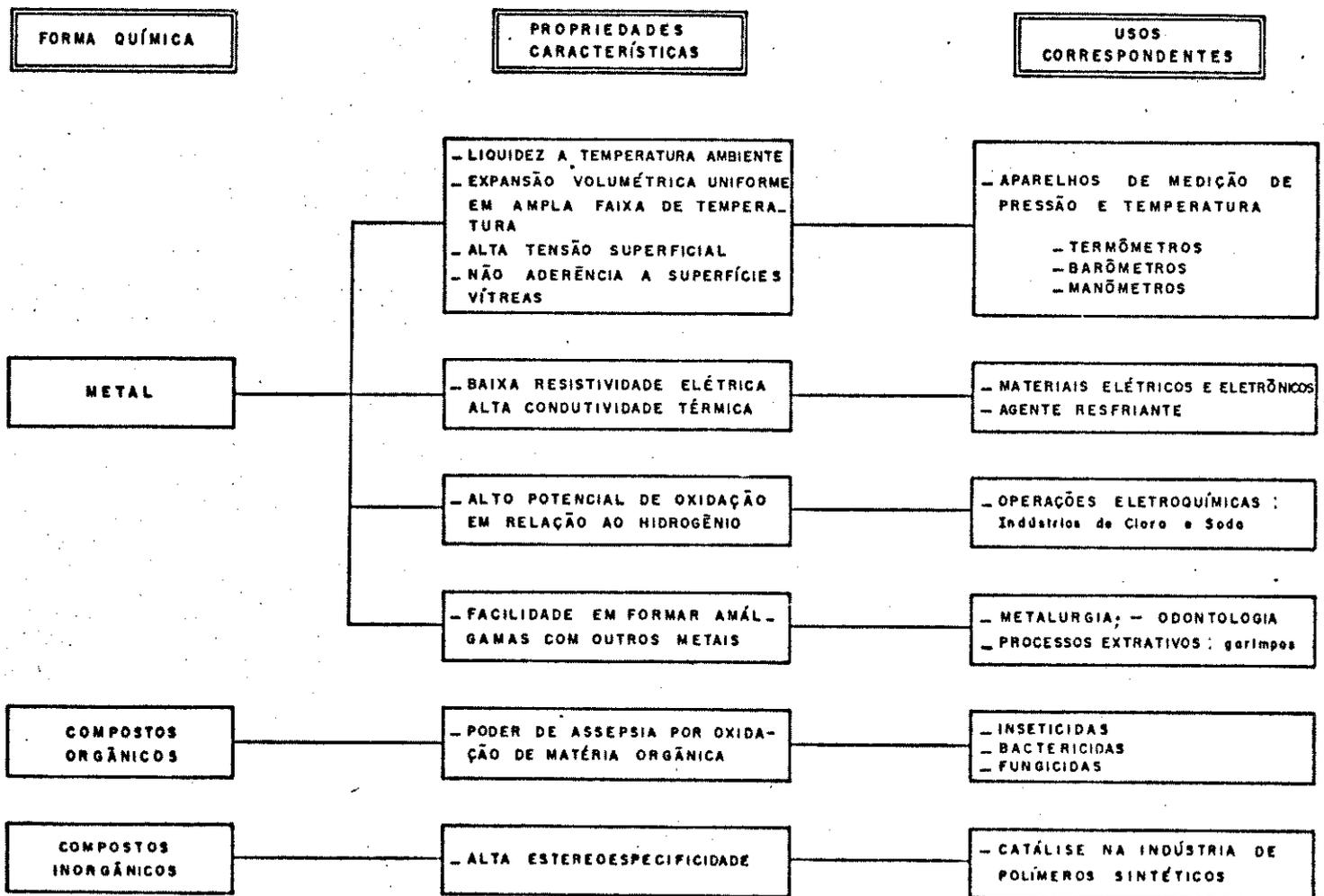


Figura I.2 - Relação entre a forma química, propriedades características e os diversos usos do mercúrio (3).

levar a acidentes ecológicos graves, dependendo da forma química e dos níveis de concentração deste elemento. Este ponto é importante, já que há possibilidade de interconversão de espécies de mercúrio com toxicidade variável. A Figura I.3 mostra algumas destas conversões (3).

Apesar de todas as evidências do perigo de assimilação de compostos de mercúrio, as formas inorgânicas são comprovadamente muito menos tóxicas. O mercúrio metálico, por exemplo, é empregado na fabricação de amálgamas para uso odontológico e soluções de  $Hg^{2+}$  são usadas na conservação de lentes de contato gelatinosas, susceptíveis a ataques de fungos.

O primeiro desastre ambiental de repercussão mundial causado por contaminação por mercúrio aconteceu em 1953, na Baía de Minamata, sudoeste do Japão (1). Os indivíduos daquela região foram progressivamente acometidos de enfraquecimento muscular, perda de visão, danos das funções cerebrais e paralisias eventuais que, em inúmeros casos, resultaram em coma e óbito. Esta doença ficou conhecida como "Doença de Minamata" e, somente em 1959, após muitos estudos, verificou-se que sua causa estava no consumo de peixes e crustáceos contaminados com metilmercúrio, oriundos de efluentes da indústria Chisso Co., fabricante de plásticos de P.V.C.

Outros registros de envenenamento por compostos deste metal constam da literatura, incluindo os causados pela ingestão de sementes de trigo e milho tratadas com fungicidas mercuriais. Em 1972, no Iraque, um desastre deste tipo provocou a morte de pelo menos 500 pessoas.

Contudo, além da introdução do mercúrio no ambiente sob a forma antropogênica, há também que se considerar o seu aporte natural, que sozinho contribui com cerca de 10% do total. As fontes não antropogênicas mais importantes são o intemperismo químico das

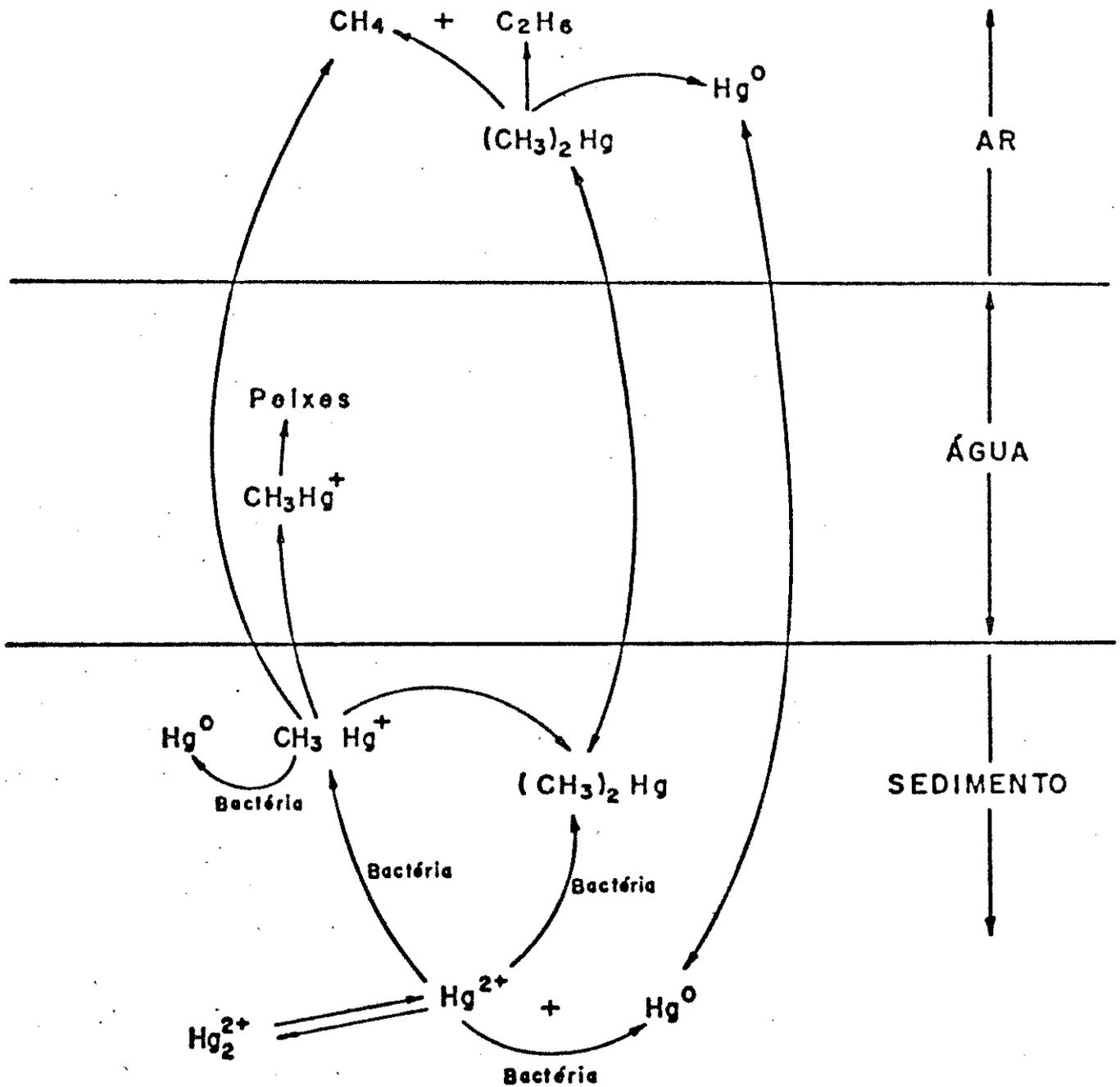


Figura I.3 - Ciclo do mercúrio no ambiente e seus mecanismos naturais de oxidação, redução e metilação (3).

rochas, as erupções vulcânicas e hidrotérmicas, e a combustão natural. Em certas áreas, como no Havaí ou na Islândia, a atividade vulcânica pode dar origem a níveis de Hg no ar cerca de 100.000 vezes maiores que em áreas contaminadas apenas por ação antropogênica (4).

O ciclo biológico e químico do mercúrio em ambientes aquáticos é um processo em que estão envolvidas muitas etapas (5). As reações de competição dependerão da introdução de mercúrio no ambiente, da composição físico-química do mesmo e do estado metabólico dos vários tipos de biota.

A toxicologia química dos vários compostos de mercúrio varia muito com sua forma química e com o tipo de ingestão pelo organismo. Por exemplo, a mucosa gástrica absorve muito pouco o mercúrio metálico, mas muito o mercúrio vapor (6). Um trabalho recente indica que pequenas quantidades de mercúrio elementar introduzidos acidentalmente em água de poço não provoca danos à saúde humana (7).

No ambiente, o mercúrio pode formar grupos de compostos denominados mercuriais orgânicos, dos quais o metilmercúrio é o mais tóxico como também o mais importante dos contaminantes ambientais. Em água contaminadas, quase todo o mercúrio contido em peixes está na forma de metilmercúrio (1). Entretanto, para ser prejudicial à saúde humana, o mercúrio tem que ser primeiramente metilado, então bioconcentrado por organismos aquáticos que, por sua vez, serão consumidos pelo Homem (7).

Há evidências substanciais para a produção biológica e não-biológica de metilmercúrio. Em ambos os casos, este processo requer moléculas doadoras de grupos metila e de íons  $\text{Hg}^{2+}$ , o que depende do pH e do Eh da água, e da presença de agentes complexantes orgânicos (7).

A metilação biológica que pode ser enzimática ou não-enzimática (1), é controlada pela presença de bactérias metilantes e substrato, em quantidade suficiente, além dos íons  $Hg^{2+}$ .

No Brasil, além das preocupações quanto ao seu emprego industrial, o aporte do mercúrio no ambiente, através do seu uso cada vez mais crescente e indiscriminado no processo de amalgamação com ouro nas áreas de garimpo, tem sido uma preocupação constante dos ambientalistas, já que vêm neste processo extrativo uma fonte muito grave de contaminação por mercúrio.

Desta forma, a procura de métodos de determinação de mercúrio cada vez mais sensíveis e confiáveis tornou-se uma constante em vários laboratórios do mundo. Este trabalho busca preencher estes requisitos, além de proporcionar uma forma de obter dados rápidos, com baixo custo operacional.

## I.2) Métodos de Determinação de Mercúrio

Existem descritas na literatura inúmeras formas de determinação de mercúrio, incluindo colorimetria, análise por ativação com nêutrons, diluição isotópica, métodos cromatográficos, fluorescência atômica, espectrofotometria de absorção atômica (convencional e sem chama), métodos catalíticos, fluorescência de Raio-X, espectrometria de emissão atômica, métodos volumétricos, espectrometria de massa, eletrogravimetria, polarografia e outros métodos não tradicionais (Tabela I.1).

Dos métodos espectrofotométricos existentes, aquele usando a ditizona como agente colorimétrico foi por muito tempo o mais popular, já que exibe uma alta sensibilidade (21). No entanto, muitos elementos interferem e são necessárias várias separações e agen

Tabela I.1 - Métodos de Determinação de Mercúrio com suas Características.

<u>MÉTODO</u>	<u>MATRIZ</u>	<u>PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</u>	<u>LIMITE DE DETECÇÃO</u> (Tamanho da Amostra)	<u>REFERENCIA</u>
Cromatografia Gasosa	Água	Derivatização a difenil-mercúrio e extração com tolueno	45 pg (1 ul do extrato)	(8)
	Material Biológico	Dependente da amostra	1 ng ml <sup>-1</sup>	(9)
	Sangue	Várias	1 ng	(10)
Cromatografia Gás-Líquido	Várias	Digestão ácida, derivação e extração com benzeno	10-30 ng ml <sup>-1</sup>	(11)
	Peixe e Sedimento	Digestão ácida, derivação e extração com benzeno	2,5 ng ml <sup>-1</sup> (5 ml do extrato)	(12)
Cromatografia Gasosa/ Absorção Atômica	Ar	Coleta as amostras diretamente na coluna	2 ng <sub>3</sub> ( 20 m <sup>3</sup> )	(13)
Cromatografia Gasosa/ Plasma de Corrente Alternada	Gasolina	Nenhuma	3,5 pg (1 ul )	(14)

Tabela I.1 - (Continuação)

<u>MÉTODO</u>	<u>MATRIZ</u>	<u>PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</u>	<u>LIMITE DE DETECÇÃO</u> (Tamanho da Amostra)	<u>REFERÊNCIA</u>
Cromatografia Gasosa / Plasma em Microonda	Várias	Dependente da amostra	0,5 pg ( 2 g ou 75 ml)	(15)
	Água	Derivatização com ami- na e extração com ben- zeno	1 - 2,5 ng ml <sup>-1</sup>	(16)
	Água do mar	Extração com benzeno	0,09 ng ml <sup>-1</sup> ( 4 ul)	(17)
Cromatografia Gasosa / Absorção Atômica Eletro- têrmica	Materiais Biológicos	Derivatização e extra- ção com benzeno	3 ng ml <sup>-1</sup> ( 1 ul do extrato )	(18)
Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa	Peixe	Vários	---	(19)
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência/Absorção Atômica de Vapor Frio	Água	Nenhuma	---	(20)

Tabela I.1 - (Continuação)

<u>MÉTODO</u>	<u>MATRIZ</u>	<u>PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</u>	<u>LIMITE DE DETECÇÃO</u> (Tamanho da Amostra)	<u>REFERÊNCIA</u>
Colorimetria	Alimentos	Extração do complexo Hg-ditizona	50 ng ml <sup>-1</sup> (4 ml do extrato)	(21)
	Peixe	Digestão ácida e complexação com derivado de carbazona	20 ng ml <sup>-1</sup> (12 ml do digerido)	(22)
Titulação Fotométrica com Ditizona	Água	Tamponamento e adição de etanol	15 ug (10 ml)	(23)
Deteção Eletroquímica	Água	Acidificação com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M	---	(24)
Deposição eletrolítica/ Absorção Atômica Eletro-térmica	Água	Nenhuma	0,04 ng ml <sup>-1</sup> (60 ml)	(25)
Deposição Eletrolítica/ Absorção Atômica de Vapor Frio	Água	Acidificação com HNO <sub>3</sub> 0,03 M	0,08 ng ml <sup>-1</sup>	(26)

Tabela I.1 - (Continuação)

<u>MÉTODO</u>	<u>MATRIZ</u>	<u>PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</u>	<u>LIMITE DE DETECÇÃO</u> (Tamanho da Amostra)	<u>REFERÊNCIA</u>
Absorção Atômica de Vapor Frio	Água e Sedimento	Dependente da amostra	0,01 ng ml <sup>-1</sup> (10 ml)	(27)
	Água	Nenhuma	0,03 ng ml <sup>-1</sup> (12 ml)	(28)
	Efluentes Industriais	Digestão ácida e oxidação com permanganato	0,2 ng ml <sup>-1</sup> (600 ul)	(29)
	Água	Nenhuma	1 ng ml <sup>-1</sup>	(30)
	Materiais Geológicos	Digestão com permanganato	1 ng	(31)
	Peixe	Digestão ácida e oxidação com permanganato	---	(32)
	Água	Digestão ácida, redução e extração em fluxo	0,1 ng ml <sup>-1</sup>	(33)
	Material Biológico	Mistura com areia, combustão e amalgamação com prata	---	(34)

Tabela I.1 - (Continuação)

<u>MÉTODO</u>	<u>MATRIZ</u>	<u>PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</u>	<u>LIMITE DE DETECÇÃO</u> (Tamanho da Amostra)	<u>REFERENCIA</u>
Absorção Atômica de Vapor Frio (Continuação)	Ar	Adsorção em ouro, prata e carvão ativado	1 ng	(35)
	Água	Deposição Eletrolítica em fio de cobre	0,2 ng	(36)
	Ar	Amalgamação com ouro	0,06 ng	(37)
	Ar	Amalgamação com ouro	---	(38)
	Água	Nenhuma	1,4 ng ml <sup>-1</sup>	(39)
	Água	Nenhuma	0,2 ng ml <sup>-1</sup>	(40)
	Várias	Oxidação em fluxo de ar	0,001 ug	(41)
	Ar	Adsorção em ouro, prata e carvão ativado	0,1 ng	(42)
	Combustíveis Sólidos	Combustão a alta temperatura e adsorção em permanganato	0,006 ug	(43)

Tabela I.1 - (Continuação)

<u>MÉTODO</u>	<u>MATRIZ</u>	<u>PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</u>	<u>LIMITE DE DETECÇÃO</u> (Tamanho da Amostra)	<u>REFERENCIA</u>
Absorção Atômica Eletro térmica	Água	Digestão com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e oxidação com permanga nato	10 pg ml <sup>-1</sup> (100 ul)	(44)
Absorção Atômica com pré concentração	Água	Derivatização e extra ção com xileno	---	(45)
Plasma Induzido em Micro onda	Água de Lago	Adição de HNO <sub>3</sub> para preservação	0,01 pg ml <sup>-1</sup> (50 ml)	(46)
	Fígado de boi	Digestão com HNO <sub>3</sub>	4 pg ml <sup>-1</sup> (2 ml do digerido)	(47)
Plasma Induzido em Rádio Frequência (ICP)	Água	Nenhuma	2 ng ml <sup>-1</sup> (2ml)	(48)
Plasma de Corrente Contí nua	Água	Nenhuma	4 pg ml <sup>-1</sup> (200 ml)	(49)
	Água	Nenhuma	0,5 pg ml <sup>-1</sup> (20 ml)	(50)

tes complexantes na análise de materiais contendo metais pesados. Além disso, o complexo formado com mercúrio é muito sensível à exposição à luz(51).

Por outro lado, a técnica de absorção atômica convencional usando chama não apresenta a sensibilidade suficiente requerida para determinações a nível de traço. O limite de detecção cai muito ao se gerar o vapor do mercúrio (por redução do mercúrio inorgânico em solução), que é então arrastado ao caminho óptico do aparelho. Esta técnica foi desenvolvida por Hatch e Ott (52) e, devido à inexistência da chama, foi denominada Análise por Absorção Atômica com geração de Vapor Frio.

A técnica de Hatch e Ott tem o inconveniente do arraste, juntamente com o Hg<sup>0</sup> gerado, de vapor d'água que, após sucessivas determinações, pode vir a obstruir a radiação incidente no caminho óptico de absorção. Este problema pode ser eliminado usando-se agentes secantes (52), como também separadores de membrana de PTFE, permeável a Hg<sup>0</sup> (39).

Uma outra alternativa compreendida entre os métodos espectrofotométricos para determinação de mercúrio é o emprego dos detectores de emissão, nos quais pode-se encontrar o plasma induzido capacitivamente (48), o plasma induzido por microondas (46,47), o plasma de hélio em corrente alternada (14), e o plasma de hélio gerado em corrente contínua (49,50,53).

Entre os detectores mencionados acima, o plasma gerado em atmosfera de gás nobre por descarga elétrica em corrente contínua foi descrito por Braman e Dynako e usado em estudos cromatográficos de compostos orgânicos (53) e na determinação de mercúrio (49). Baseando-se nestes trabalhos, verificou-se que o uso deste plasma de baixa potência poderia substituir o método tradicional de absorção atômica com vantagens. Entretanto, era inadequado para

trabalhos de rotina ou monitoração, já que havia a necessidade de maior eficiência na frequência de análises. Assim, optou-se pelo acoplamento do detector de mercúrio desenvolvido por Braman (49, 53) com as técnicas e conceitos de análise por injeção em fluxo já estabelecidos (54).

A utilização do sistema contínuo em linha única seria funcional, mas as vantagens apresentadas pela técnica de injeção de reagente (55) foram mais atraentes, já que, invertendo-se as posições da amostra e do reagente, a relação entre a dispersão e a sensibilidade também fica invertida. Em outras palavras, se a amostra é usada como carregador e os reagentes são injetados nesta linha, então a quantidade de amostra processada na zona do reagente aumentará conforme aumentar a dispersão, proporcionando uma sensibilidade maior.

Após ser gerado em linha, o vapor de mercúrio poderia ser levado diretamente ao detector, de maneira contínua. No entanto, a possibilidade de ser momentaneamente retido e concentrado e depois liberado na forma de um pulso aumenta muito a sensibilidade do método. Este artifício foi usado neste trabalho colocando-se, no caminho percorrido pelo vapor, um concentrador de ouro baseado na propriedade do mercúrio de formar amálgamas com metais nobres, as quais podem ser prontamente destruídas por aquecimento (56-60).

Nestes termos, ou seja, usando-se a versatilidade e rapidez da técnica de injeção em fluxo, em conjunto com a separação baseada na permeabilidade do mercúrio através de uma membrana de PTFE, com a formação de amálgama com ouro e com a emissão em plasma de corrente contínua, foi configurada a possibilidade de obtenção de uma metodologia rápida, precisa, sensível e de baixo custo operacional para a análise de mercúrio.

O método desenvolvido foi aplicado para monitorar o destino do mercúrio liberado em regiões de garimpo do Estado de Goiás.

## CAPÍTULO II

## PARTE EXPERIMENTAL

## II.1) Reagentes e Soluções Usadas

Todas as experiências foram realizadas com reagentes de grau analítico, dissolvidos em água destilada em destilador de vidro e posteriormente desionizadas a uma resistividade de  $18 \text{ M } \Omega \text{ cm}^{-1}$ . O armazenamento das soluções foi feito sempre em frascos de polietileno de alta densidade, lavados previamente com solução sulfonítrica.

A solução-padrão estoque de  $\text{Hg}^{2+}$  na concentração de  $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$  foi preparada dissolvendo-se 1,3535 g do sal anidro  $\text{HgCl}_2$  (Fischer - PA) em 1000 ml de HCl (Carlo Erba - RPE) 10% v/v. As soluções de trabalho de  $\text{Hg}^{2+}$  foram preparadas quando necessário, por diluição apropriada da solução-estoque, usando uma microbureta Metrohm. As soluções de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck - PA) foram preparadas sempre na concentração de 2% em HCl 4 M, e as de  $\text{NaBH}_4$  (Carlo Erba - R) 0,5% em solução de KOH (Carlo Erba - R) 0,05 M.

Nos estudos de interferência, as soluções de trabalho contendo os interferentes a serem testados (concentração =  $100 \mu\text{gml}^{-1}$ ), obtidas a partir de diluições das soluções-estoque correspondentes, foram preparadas conforme descrito no Apêndice.

## II.2) Tratamento das Amostras

### II.2.a) Tratamento da amostra de material de referência certificado ("CRM")

Uma amostra certificada de cabelo humano ("CRM - *Certified Reference Material*"), do NIES ("*National Institute for Environmental Studies*"), órgão filiado a JEA ("*Japan Environment Agency*") foi usada para o teste de exatidão do método analítico desenvolvido (61).

As porções usadas foram sempre de 0,2000 g, pesadas por diferença e, conforme instruções de secagem dadas pelo fornecedor, deixadas em estufa, a 85°C, por 4 horas. A perda de umidade, observadas para cada porção de amostra, foi de 6 a 9% em peso, valores dentro dos limites aceitáveis (61). A abertura consistiu na secagem do material, aquecimento de cada porção com 3 ml de ácido nítrico (Merck - PA) por 2 horas em estufa a 140°C, acondicionada em bomba selada de PTFE. Após o resfriamento a temperatura ambiente, o digerido foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 50 ml e completou-se o volume com água. As soluções-padrão de mercúrio para a curva de calibração foram preparadas em HNO<sub>3</sub> 1,3 M, já que esta é a concentração final na solução da amostra.

### II.2.b) Tratamento das amostras de água e sedimento de garimpos

As amostras de água foram filtradas "*in situ*", usando papel de filtro Whatman nº 41 para remover partículas de grãos maiores. A estocagem foi feita em frascos de polietileno de alta densidade a pH 2 (HNO<sub>3</sub>, Merck - PA) e a preservação em banho de água e gelo, de acordo com o procedimento usual para este tipo de amostra (62).

Antes de serem analisadas, estas amostras foram filtradas com membrana de celulose de porosidade  $0,45 \mu\text{m}$  ("Millipore Type HA").

As amostras de sedimento, com peso de cerca de 3 kg cada, foram estocadas em sacos duplos de polietileno e preservados em banho de água e gelo. No laboratório, realizou-se o quarteamento dos sedimentos, secagem a  $50 - 60^\circ\text{C}$  e peneiramento. Usaram-se porções de  $0,2000 \text{ g}$  de cada amostra seca, com grãos menores que  $0,106 \text{ mm}$  (150 mesh) para análise. A digestão destas amostras foi feita conforme o recomendado (62), usando água-régia sob aquecimento em banho-maria, oxidação com permanganato ou persulfato e redução do excesso de oxidante com cloreto de hidroxilamina. As soluções-padrão para as curvas de calibração sofreram o mesmo tratamento dado às amostras.

### II.3) Procedimento Experimental

O sistema de geração do  $\text{Hg}^0$ , baseado na redução do  $\text{Hg}^{2+}$  em linha, usado no decorrer do trabalho está descrito nas Figuras II.1 e II.2. Como pode ser observado, ele é composto de uma unidade de bombeamento (Bomba peristáltica Gilson, modelo Miniplus 8) que impulsiona os fluidos em direção de um injetor tipo proporcional (63), construído em acrílico. O reagente, no caso a solução de  $\text{SnCl}_2$  ou de  $\text{NaBH}_4$ , ao preencher um determinado volume conhecido de uma alça de amostragem feita com tubo de polietileno ("loop"), é transferida para a linha da amostra através de um movimento da parte central do injetor. Tanto o tempo de carregamento da alça de amostragem como o tempo de injeção são controlados por um temporizador digital, o qual aciona um sistema de solenóides que movimen-

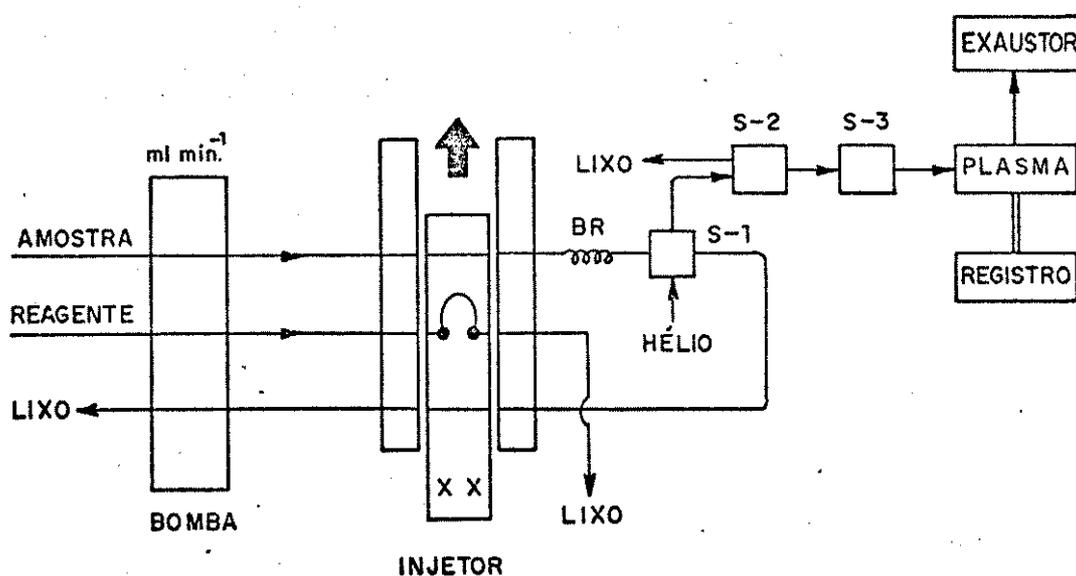


Figura II.1 - Configuração de Análise por Injeção de Reagente utilizada na determinação de mercúrio.

BR: bobina de reação  
 S1: separador gás-líquido 1  
 S2: separador gás-líquido 2  
 S3: coletor de Hg<sup>0</sup>

Condições Experimentais de Rotina (ver texto)

Vazão da amostra: 4,0 ml min<sup>-1</sup>  
 Vazão do reagente: 1,8 ml min<sup>-1</sup>  
 Vazão de limpeza de S1: 10,0 ml min<sup>-1</sup>  
 Vazão de hélio: 100 ml min<sup>-1</sup>  
 Volume da alça de amostragem: 40 µl  
 BR = 17 cm

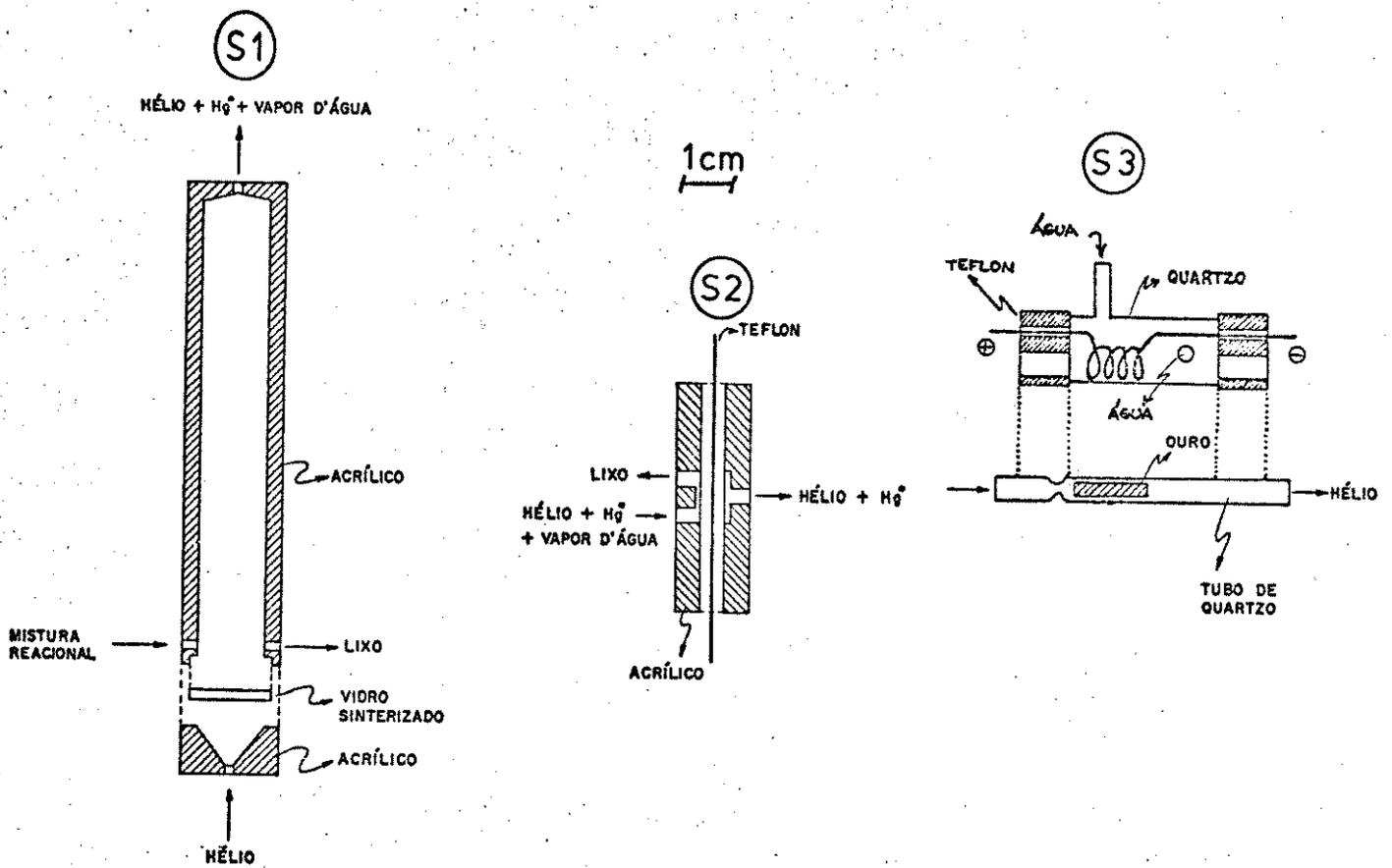


Figura II.2 - Detalhes dos separadores consecutivos do sistema (S1, S2 e S3).

ta o injetor em suas duas posições (injeção e carregamento).

A partir do momento em que o reagente é injetado, começa a ocorrer a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$ , o qual é apropriadamente separado da mistura reacional através de uma câmara de separação construída em acrílico nas oficinas do Instituto de Química da Unicamp (separador S1 da Figura II.2). A separação é propiciada através do arraste por um fluxo intermitente de hélio (White Martins, grau AP). Neste ponto, a saída para líquido da câmara S1, que está continuamente ligada ao injetor, fica interrompida. Como vapor d'água também é arrastado no processo de separação gás-líquido, e pode extinguir o plasma, colocou-se, após o ponto de saída da mistura  $\text{He}/\text{Hg}^0/\text{vapor d'água}$ , uma cela de separação auxiliar (S2) baseada na permeação seletiva do  $\text{Hg}^0$  e  $\text{He}$ , através de uma membrana de PTFE (39). A mistura permeada é então arrastada até um cilindro de quartzo S3 (de 65 mm de extensão e 2 mm de diâmetro interno) contendo em seu interior 0,3 g de ouro laminado em forma cilíndrica, onde o mercúrio é concentrado por amalgamação. Todo este processo, até a amalgamação, ocorre com o injetor na posição de injeção do reagente, período em que o cilindro de quartzo contendo o ouro é continuamente resfriado com um jato de água fria.

Após a amalgamação, o injetor é levado para a posição de carregamento do amostrador e de limpeza do separador S1; ao mesmo tempo, a amálgama é destruída, liberando o mercúrio.

A destruição da amálgama é propiciada pelo aquecimento resistivo ( $P = 300$  watts) de um fio de Ni - Cr de cerca de  $2 \Omega$ , enrolado no tubo que contém o ouro. Este aquecimento é iniciado quando o injetor, na nova posição, aciona uma microchave de uma fonte de tensão variável de 10 a 25 V, e de corrente contínua máxima de 10A (esquemmatizada na Figura II.3).

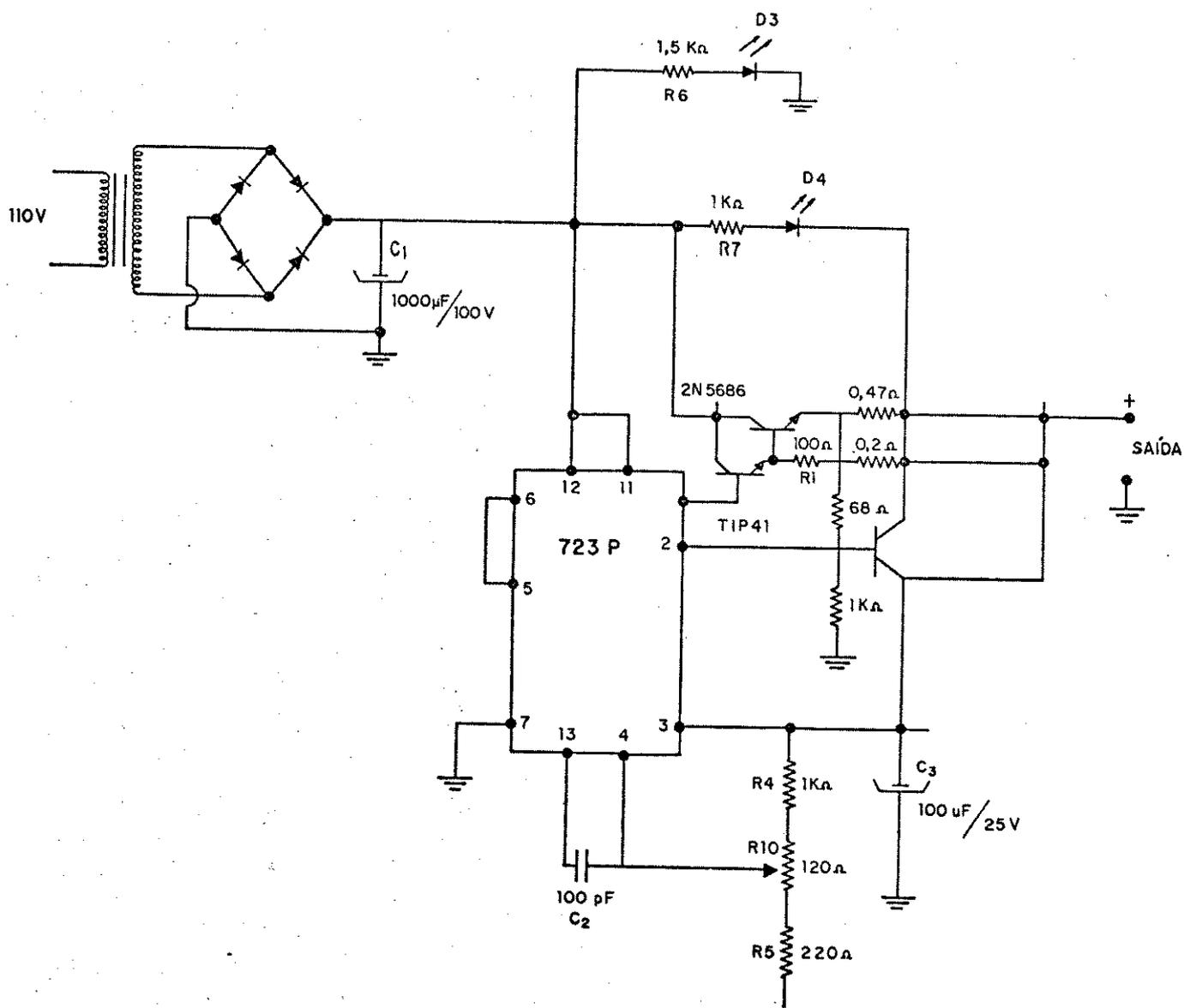


Figura II.3 - Esquema da fonte de corrente contínua usada para o aquecimento resistivo da câmara do ouro. (Detalhes no texto).

Com a rápida elevação da temperatura ( $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ), o mercúrio é liberado rapidamente em direção ao plasma.

A radiação emitida pelo mercúrio em cada injeção é observada a 253,65 nm, através de um monocromador (McPherson, modelo 270) e detectada por uma fotomultiplicadora a ele acoplada (McPherson, modelo EU-701-30). Os sinais são então amplificados e convertidos em voltagem em um Eletrometro Keithley, modelo 614, e registrados em um registrador potenciométrico CG. Nestas condições, observou-se que a altura de pico registrado é proporcional à concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  da solução de trabalho.

#### II.4) Estudo dos Interferentes

Usando uma ligeira modificação no sistema de bombeamento, mostrada na Figura II.4, realizou-se um extensivo estudo de interferentes, buscando avaliar a aplicabilidade do método em questão. Com esta modificação, as soluções-padrão e interferente confluem entre si através de um conector acrílico (64). Esta mudança foi feita para facilitar o preparo das soluções interferente e padrão. As linhas do interferente e do padrão foram bombeadas com a mesma vazão. Procurou-se manter a vazão total resultante (soma de ambas as vazões individuais) correspondendo exatamente ao valor da vazão de sucção da amostra mencionada na Figura II.1. Com isto evitou-se alteração nas condições experimentais originais.

Para a determinação precisa da diluição entre as soluções interferente e padrão, utilizou-se o conceito de fator de diluição (29,64), calculado através da chamada razão de vazão,  $R_f$ , definida pela seguinte equação (65):

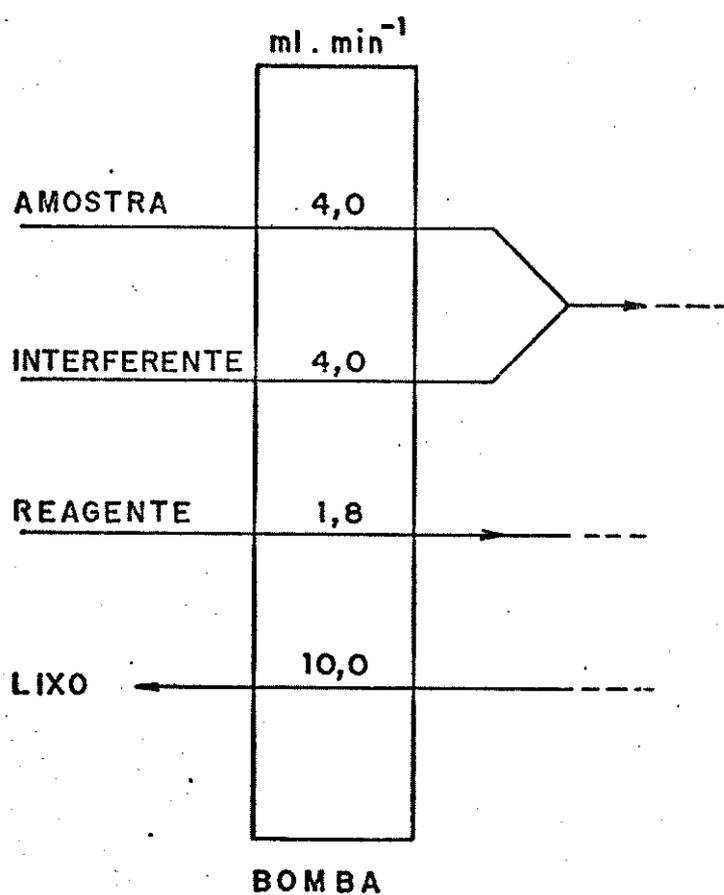


Figura II.4 - Modificação no sistema de bombeamento para o estudo dos interferentes, baseada na Figura II.1.

$$R_f = \frac{H_T}{H_D}$$

onde  $H_T$  é a altura de pico da solução da amostra e  $H_D$  é a altura de pico com diluição da amostra pela linha auxiliar. A altura de pico  $H_T$  foi obtida empregando-se uma solução de  $Hg^{2+}$  a  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  fluindo pelas duas linhas e  $H_D$  pela medida da altura de pico com a mesma solução de  $Hg^{2+}$  na linha da amostra e água na linha do interferente. As medidas foram realizadas diariamente, antes do início de cada estudo de interferência, podendo ser repetida sempre que for necessário verificar o funcionamento do sistema e/ou a real dilução da amostra em confluência com a linha auxiliar.

A avaliação de interferência foi realizada para um total de 24 íons, num nível de concentração de  $100 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$  e usando-se soluções padrão de mercúrio de 20 e  $50 \text{ ng ml}^{-1}$ . Para cada solução de  $Hg^{2+}$  + solução de interferente, os sinais eram obtidos em triplicata. Para verificar o fator de interferência em cada teste feito, calculou-se o termo:

$$FI = \frac{H_I}{H_D}$$

onde  $H_I$  é a altura de pico da solução de mercúrio com o interferente e  $H_D$  é a altura de pico da solução de mercúrio somente diluída com água. Para  $FI = 1,0$ , considera-se interferência nula; para  $FI > 1,0$ , o íon provoca uma intensificação de sinal e  $FI < 1,0$  um de-créscimo no sinal (65).

Para aqueles íons interferentes em potencial, os quais provocaram um valor de interferência muito distante da unidade, foi realizado um estudo mais detalhado, variando-se as concentrações dos interferentes, mantendo-se a concentração da solução de  $Hg^{2+}$ . Os resultados estão indicados no item III.2.e.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.1) Características Físicas do Plasma

No presente trabalho, a geração do plasma foi inicialmente produzida com uma câmara como a ilustrada na Figura III.1, adotando basicamente a proposta feita por Braman e Dynako (53), com algumas modificações técnicas para maior operacionalidade no seu acoplamento com o sistema de injeção em fluxo. Um outro modelo foi construído nas oficinas do Instituto de Química, com base neste primeiro protótipo e está descrito na Figura III.2.

A avaliação física do sistema foi feita usando este novo modelo de câmara. Considerando que descargas em corrente contínua auto-sustentadas operam em uma região de corrente-voltagem instável (66), deve-se colocar, em série aos eletrodos, um resistor externo, denominado "resistor de lastro". Se isso não for feito, a corrente aumentará muito rapidamente (em milisegundos), até romper o arco. O sistema é tido como tendo uma "resistência negativa característica", já que um aumento na corrente causa a queda da voltagem. A razão para isso é que uma corrente maior leva a uma ionização maior e a uma condução mais facilitada. A Figura III.3 ilustra este tipo de comportamento de variação de voltagem em função da corrente. Um conjunto de eletrodos acoplado a um "lastro" manterá através de si uma queda de voltagem quase constante, apesar das variações de corrente.

Para se operar com este sistema de emissão, foi necessário inicialmente avaliar o valor da resistência ótima nas condições de trabalho, através da medida da potência real do plasma,

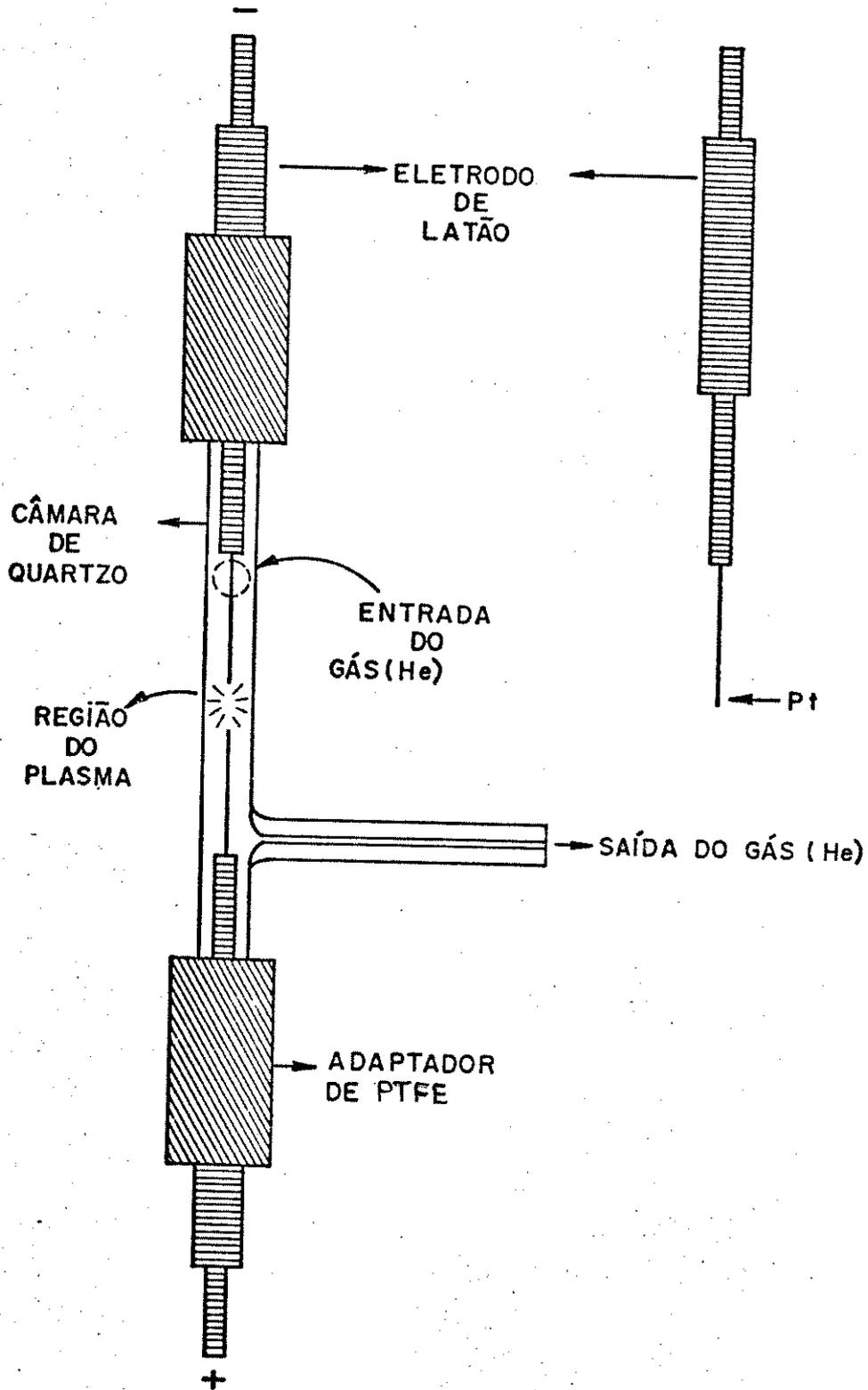


Figura III.1 - Câmara e eletrodos usados na geração do plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência. Adaptado do trabalho original de Braman e Dynako (53).

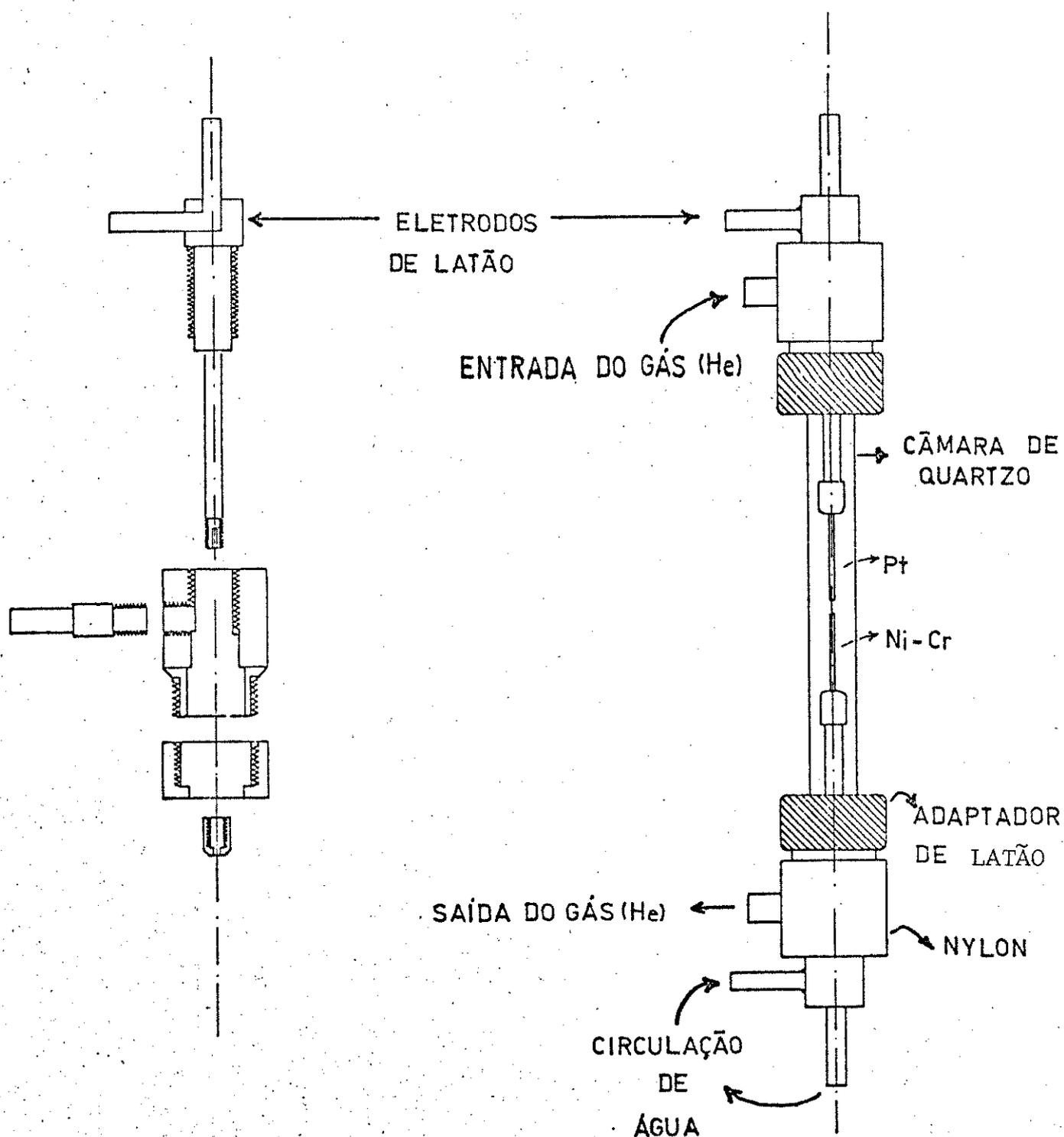


Figura III.2 - Versão melhorada da câmara do plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência, proposta neste trabalho.

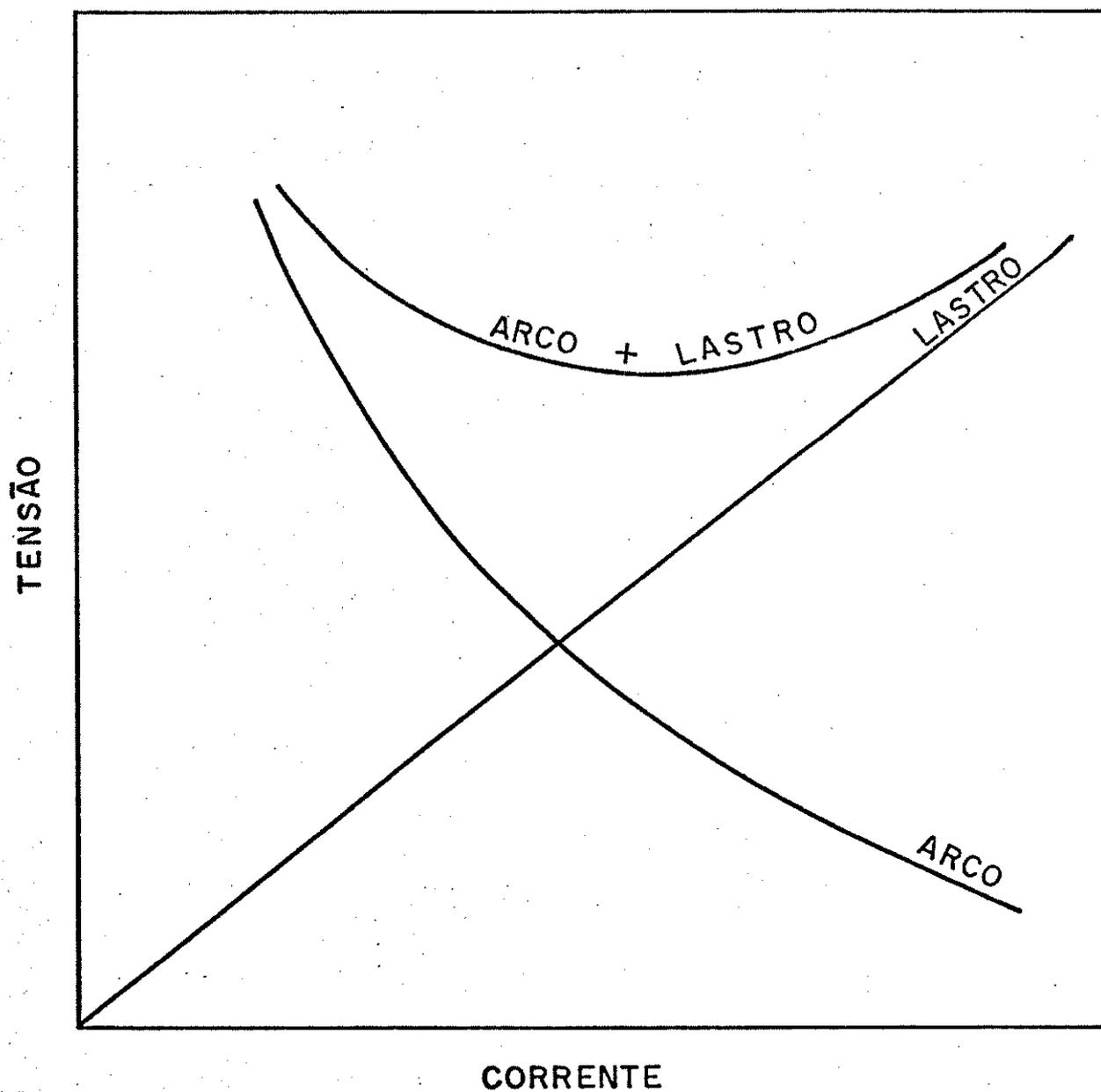


Figura III.3 - Curva corrente-tensão para um arco elétrico (66).

usando o esquema ilustrado na Figura III.4. Os resultados obtidos para o plasma operando com eletrodos de platina estão mostrados na Figura III.5. Deles, conclui-se que um espaçamento ("*gap*") de 5 mm entre os eletrodos, operando com uma corrente de 40 mA e com um resistor de lastro da ordem de 11 a 12 k $\Omega$  seriam os mais adequados para a operação contínua do sistema. Estas conclusões foram tiradas a partir da constatação da queda de potência com o uso de resistores de lastro maiores e do superaquecimento dos eletrodos com um resistor de lastro menor. Estes valores confirmam os encontrados no trabalho original de Braman e Dynako (53), mas os valores de potência calculados por aqueles autores estão superestimados. No presente trabalho, o plasma opera rotineiramente com uma potência nominal de 11 watts.

A alteração da câmara onde o plasma é gerado, conforme a Figura III.2, proporcionou vantagens para o sistema. Evitou-se, através do resfriamento dos eletrodos com água corrente, o seu superaquecimento e o conseqüente espelhamento da câmara de quartzo, efeito este causado por "*sputtering*" de átomos de platina (deslocamento físico provocado pelo bombardeamento por íons excitados de hélio). O sistema de roscas adotado facilitou a troca dos eletrodos e nesta nova configuração, o uso de quartzo ficou reduzido a somente um cilindro de 90 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno. Este último fator torna o sistema muito mais versátil em relação a limpeza e troca do tubo em caso de quebra.

A substituição do eletrodo de platina positivo, em direção ao qual é orientada a corrente elétrica, por um de Ni - Cr, proporcionou o barateamento da operação e redução do "*sputtering*". Dois eletrodos de Ni - Cr também podem ser usados, com o mesmo resultado, assim como eletrodos de tungstênio. Neste último caso, o aquecimento do sistema é maior.

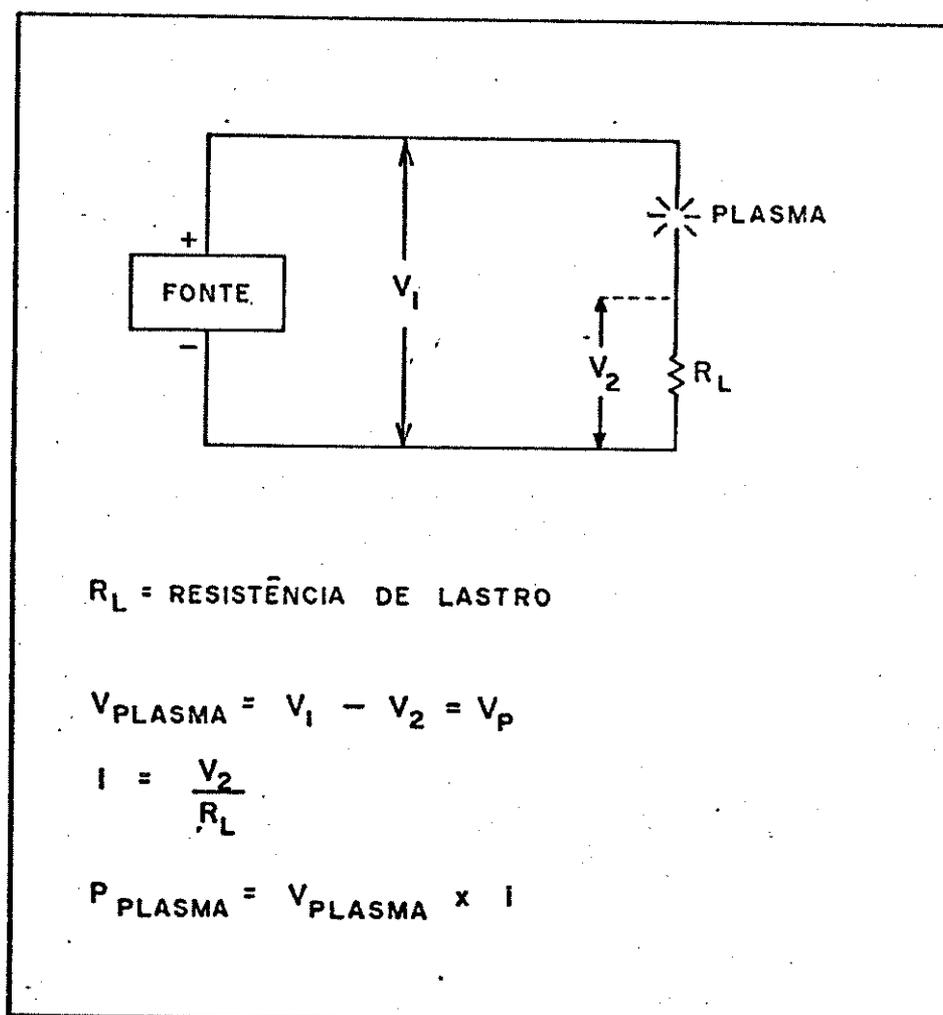


Figura III.4 - Configuração física do plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência.

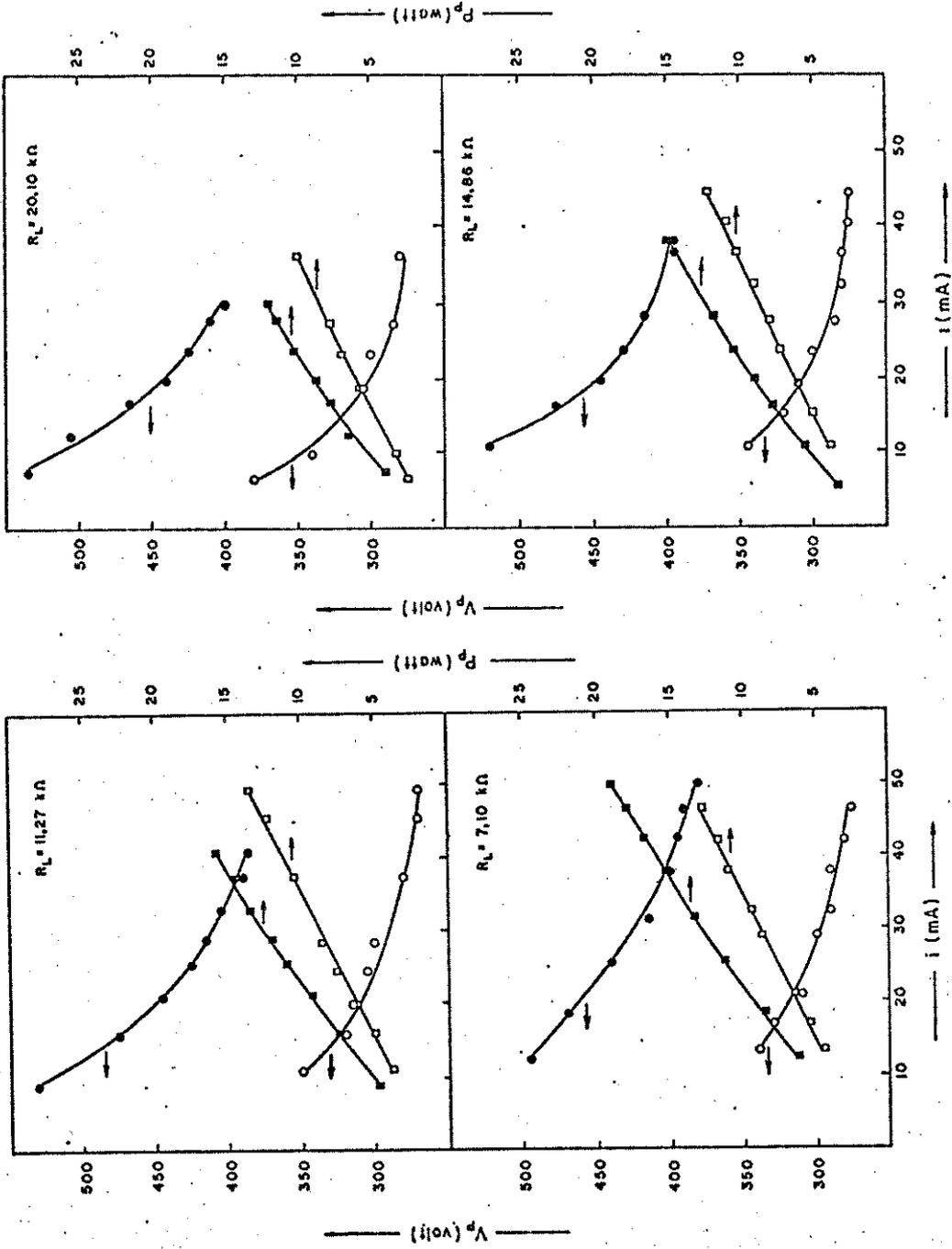


Figura III.5 - Influência do resistor de lastro,  $R_L$ , na potência do plasma usando eletrodos de platina. Vazão de Hélio =  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

■, □ = Valores de potência  
●, ○ = Valores de voltagem

Pontos vazados: 5 mm entre os eletrodos. Pontos cheios: 10 mm entre os eletrodos.

Como a fonte de emissão usada foi obtida a partir de um plasma de hélio produzido pela descarga elétrica entre os dois eletrodos, houve a necessidade de se averiguar a viabilidade de trabalho a 253,65 nm, que é a linha de emissão usada do mercúrio. Assim, foi obtido o registro do espectro do plasma, usando um controlador de varredura (McPherson, modelo 700-51) e o sistema de detecção da radiação já descrito no item II.3. As condições usadas na obtenção do espectro constam da Tabela III.1 e o registro da Figura III.6. Verifica-se que na região de trabalho (253,65 nm) não ocorrem emissões interferentes que poderiam encobrir os sinais da emissão atômica do mercúrio.

### III.2) Condições Experimentais

#### III.2.a) Sistema Óptico

Com o sistema de injeção em fluxo em operação, os sinais referentes à emissão do mercúrio foram analisados quanto à abertura da fenda do monocromador e da voltagem aplicada na fotomultiplicadora. As Figuras III.7 e III.8 mostram os resultados obtidos. Uma resposta linear foi observada para a variação da abertura da fenda do monocromador, até o limite testado de 250  $\mu\text{m}$ . Como os sinais obtidos são livres de outras interferências (ver Figura III.6) e apresentaram menor variação relativa nesta região, este valor de 250  $\mu\text{m}$  foi adotado para os trabalhos de otimização operacional. Como esperado, as alturas de pico crescem exponencialmente com a variação da voltagem aplicada na fotomultiplicadora, mantendo o desvio dos sinais em um mesmo nível até o valor de 600 V, usando como abertura de fenda 250  $\mu\text{m}$ . Estes valores foram mantidos nos experimentos de avaliação do sistema.

Tabela III.1 - Condições experimentais usadas na obtenção do espectro do plasma de hélio.

---

Vazão de hélio	90 ml min <sup>-1</sup>
Monocromador	Largura da fenda: 250 μm Velocidade de varredura: 0,2 nm s <sup>-1</sup> Faixa observada: 200 - 350 nm
Fonte de Alta Tensão	Voltagem aplicada: 900 V Resistência de lastro: 11,27 k Ω
Eletrômetro	Fundo de escala: 2000 nA
Fotomultiplicadora	Voltagem aplicada: 600 V
Registrador	Fundo de escala: 100 mV Velocidade do papel: 12 mm min <sup>-1</sup>

---

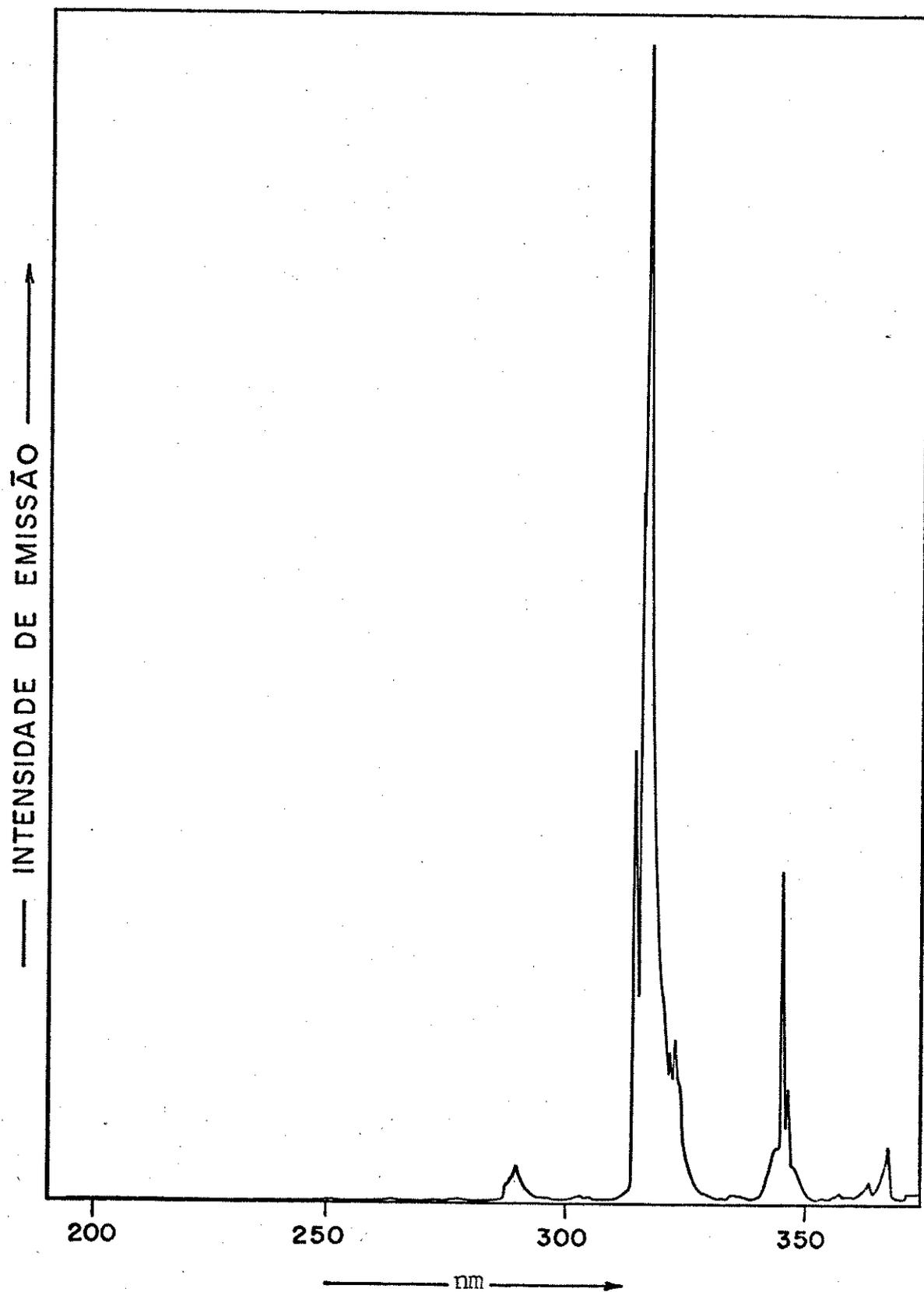


Figura III.6 - Espectro do plasma de hélio usando platina como ânodo e níquel-crômio como cátodo na região de 200 a 350 nm.

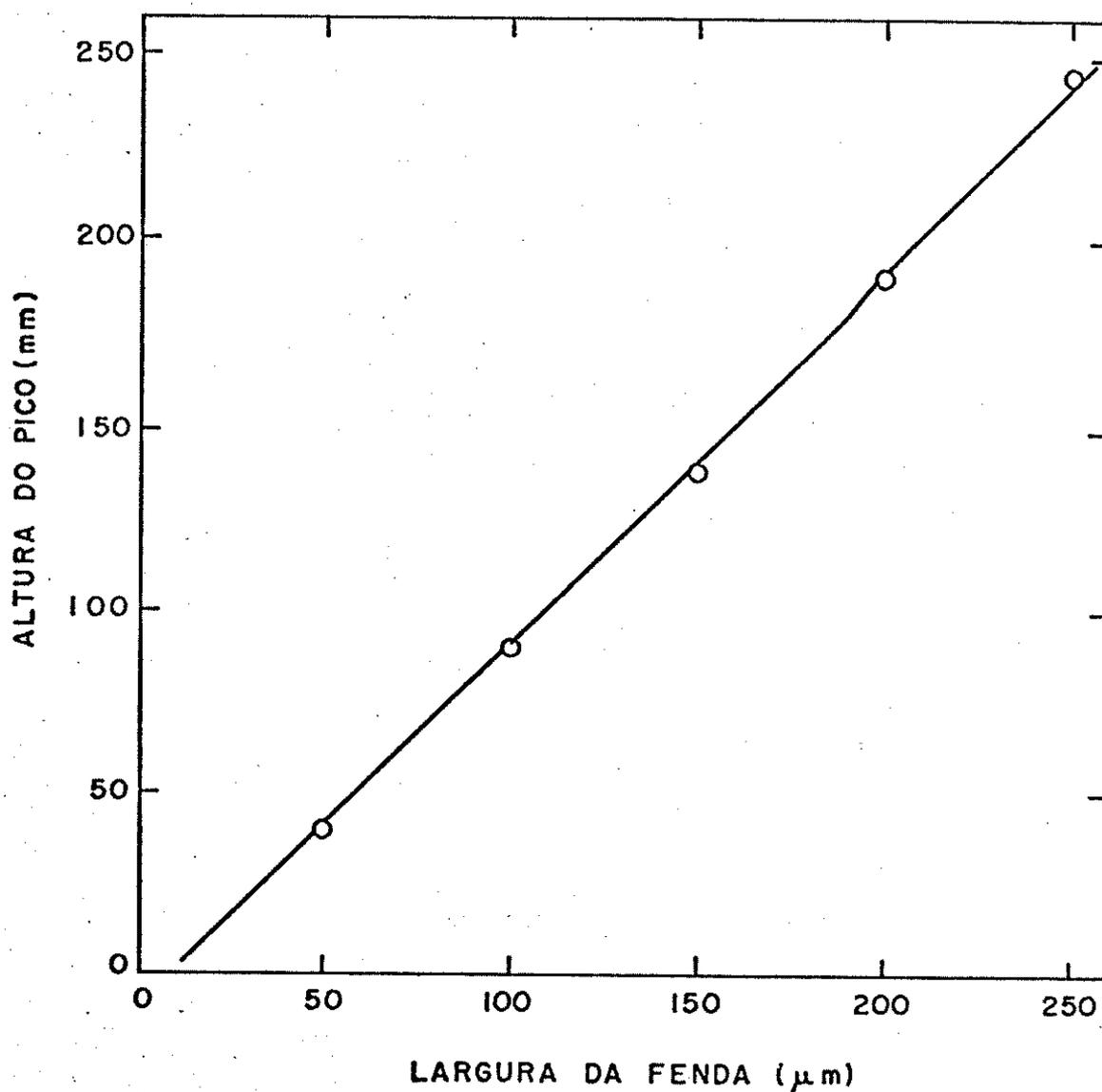


Figura III.7 - Variação da intensidade do sinal analítico em função da largura da fenda do monocromador.

$C_{\text{Hg}^{2+}} = 50 \text{ ng ml}^{-1}$  em HCl 0,4 M

$C_{\text{Sn}^{2+}} = 2\%$  em HCl 4,0 M

Demais condições, como na Figura II.1.

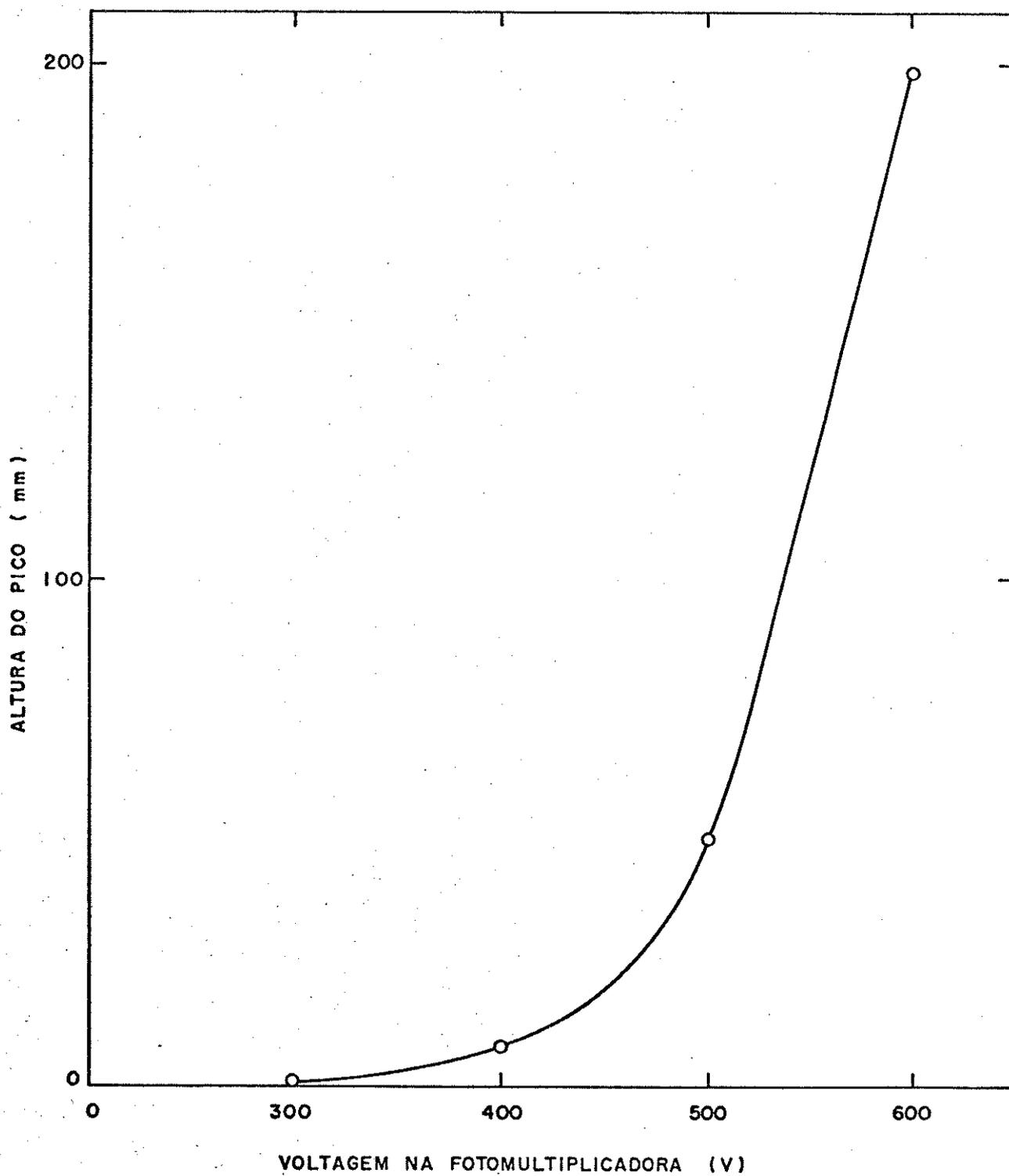


Figura III.8 - Variação da intensidade do sinal analítico em função da voltagem aplicada à fotomultiplicadora. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

### III.2.b) Avaliação das variáveis do sistema de injeção em fluxo, usando cloreto estânico como redutor de mercúrio

Em geral, os trabalhos analíticos usando redução de mercúrio com  $\text{SnCl}_2$  (67) mencionam o uso deste reagente na concentração de 10% em solução ácida. Entretanto, verificou-se que, para o sistema de análise em estudo, este valor está em excesso, pois como pode ser observado pela Figura III.9, uma concentração de 2,0% de  $\text{SnCl}_2$  já é suficiente para a redução quantitativa dos íons  $\text{Hg}^{2+}$ .

Mantendo as outras condições operacionais já avaliadas, estudou-se também o efeito da variação do volume injetado do reagente na intensidade do sinal. Os resultados mostrados na Figura III.10 indicam que este fator do sistema praticamente não altera a sensibilidade. Este fator permitiu o uso de volumes reduzidos do reagente, em concentração mais baixa que a usual, proporcionando a possibilidade de uma maior velocidade analítica e reduzindo muito o custo operacional do sistema. Optou-se por um volume de 40  $\mu\text{l}$  da alça de amostragem, que corresponde a um tubo de polietileno de 65 mm de comprimento com 0,90 mm de diâmetro interno (calibrado).

Soube-se de antemão (7) que, para a melhor preservação de mercúrio em amostras de água, a mesma deve ser acidificada a pH 2. Um estudo dos melhores valores de acidez na amostra mostrou-se então oportuno. Por outro lado, como a solubilidade de  $\text{SnCl}_2$  é maior em soluções ácidas, efetuou-se igualmente um estudo semelhante para a acidez da solução do reagente. As Figuras III.11 e III.12 mostram os resultados obtidos. No caso da acidez da solução da amostra (Figura III.11) observou-se um patamar na região de concentração de  $\text{HCl}$  a 0,2 M; portanto, este valor foi considerado ideal, pois evitaria variações de sinais (menor precisão) devidas a este fator. Pequenos valores de acidez da solução de  $\text{SnCl}_2$  proporcionam

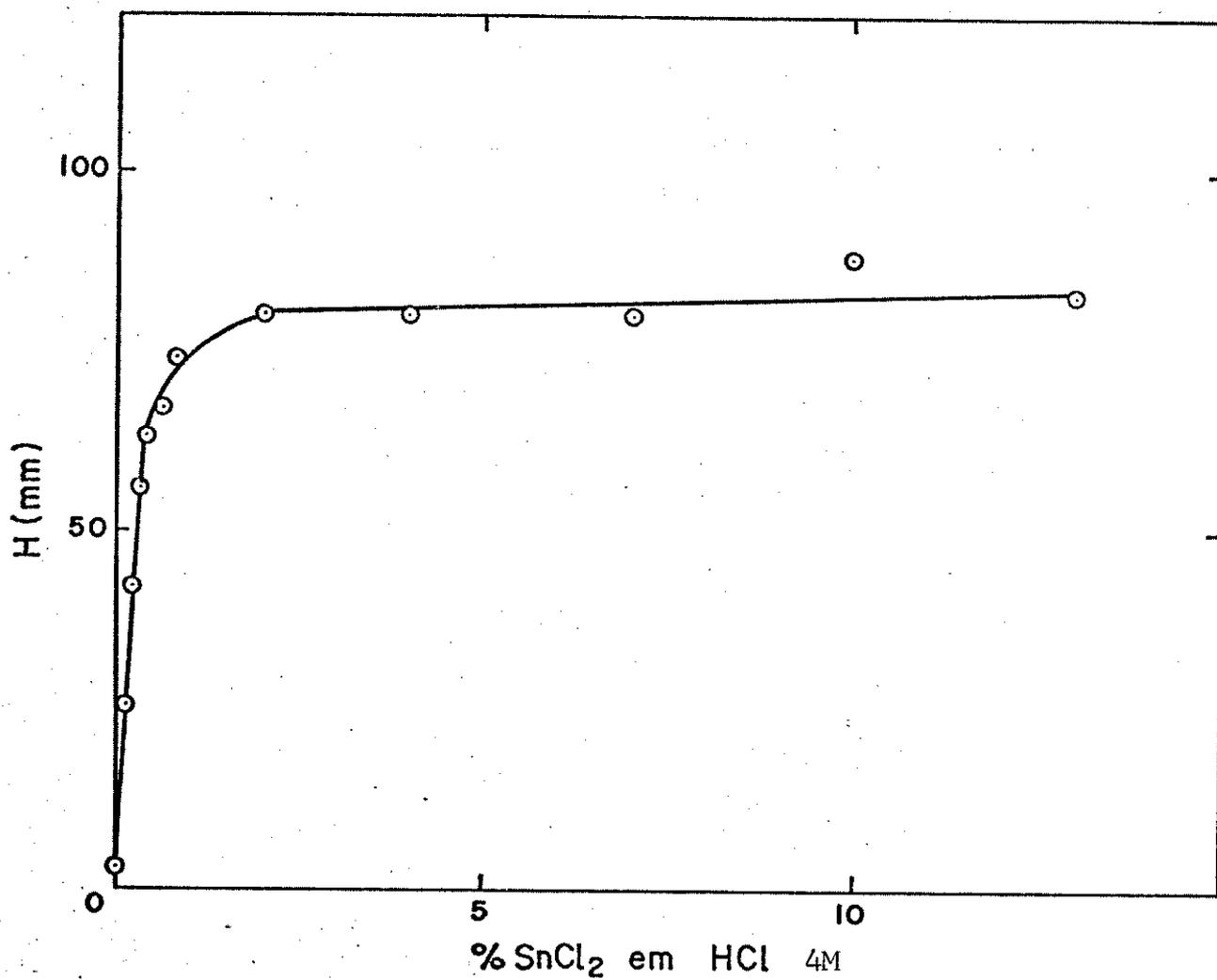


Figura III.9 - Influência da concentração do redutor SnCl<sub>2</sub> na intensidade do sinal analítico. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

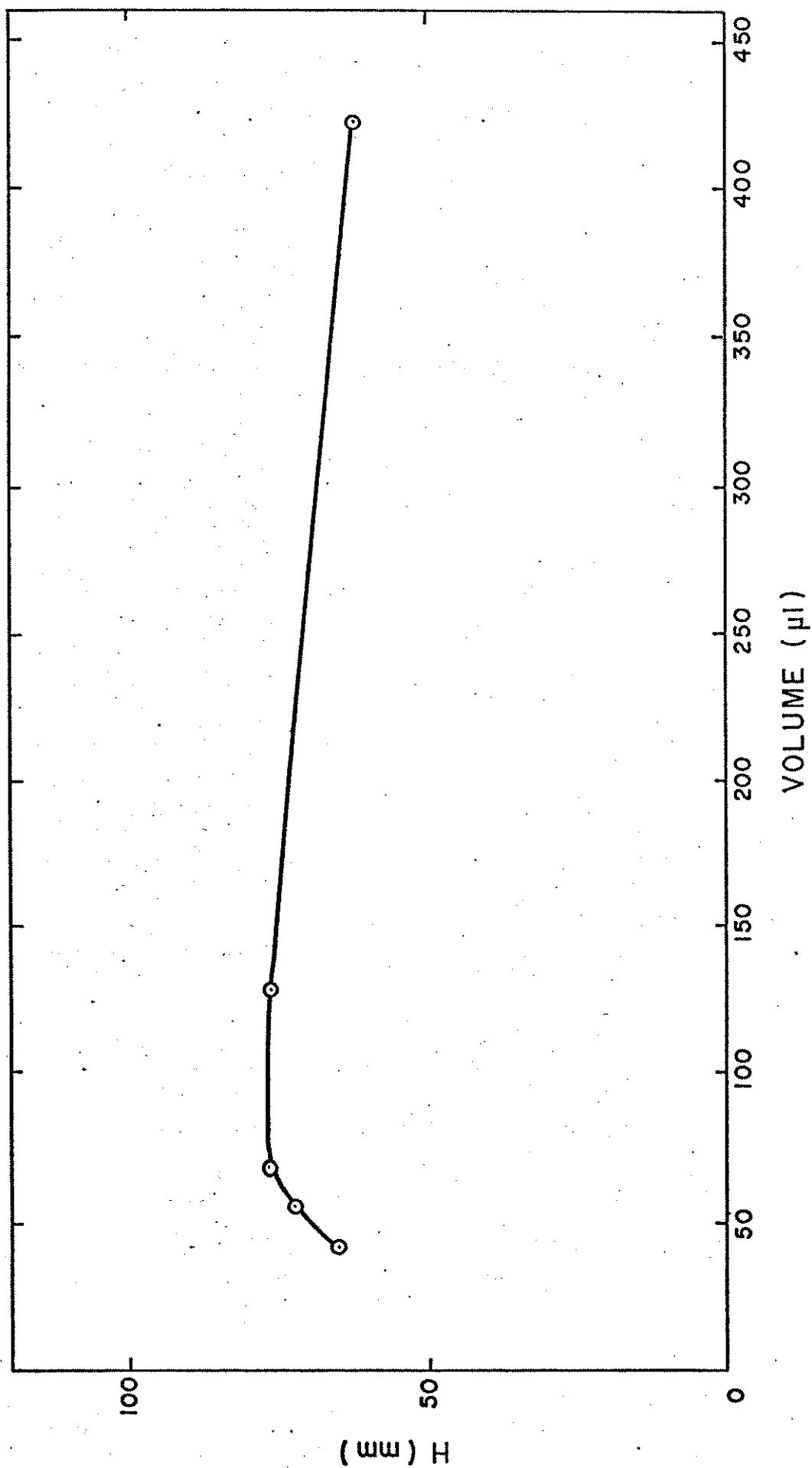


Figura III.10 - Influência do volume da solução do redutor  $\text{SnCl}_2$  na intensidade do sinal. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

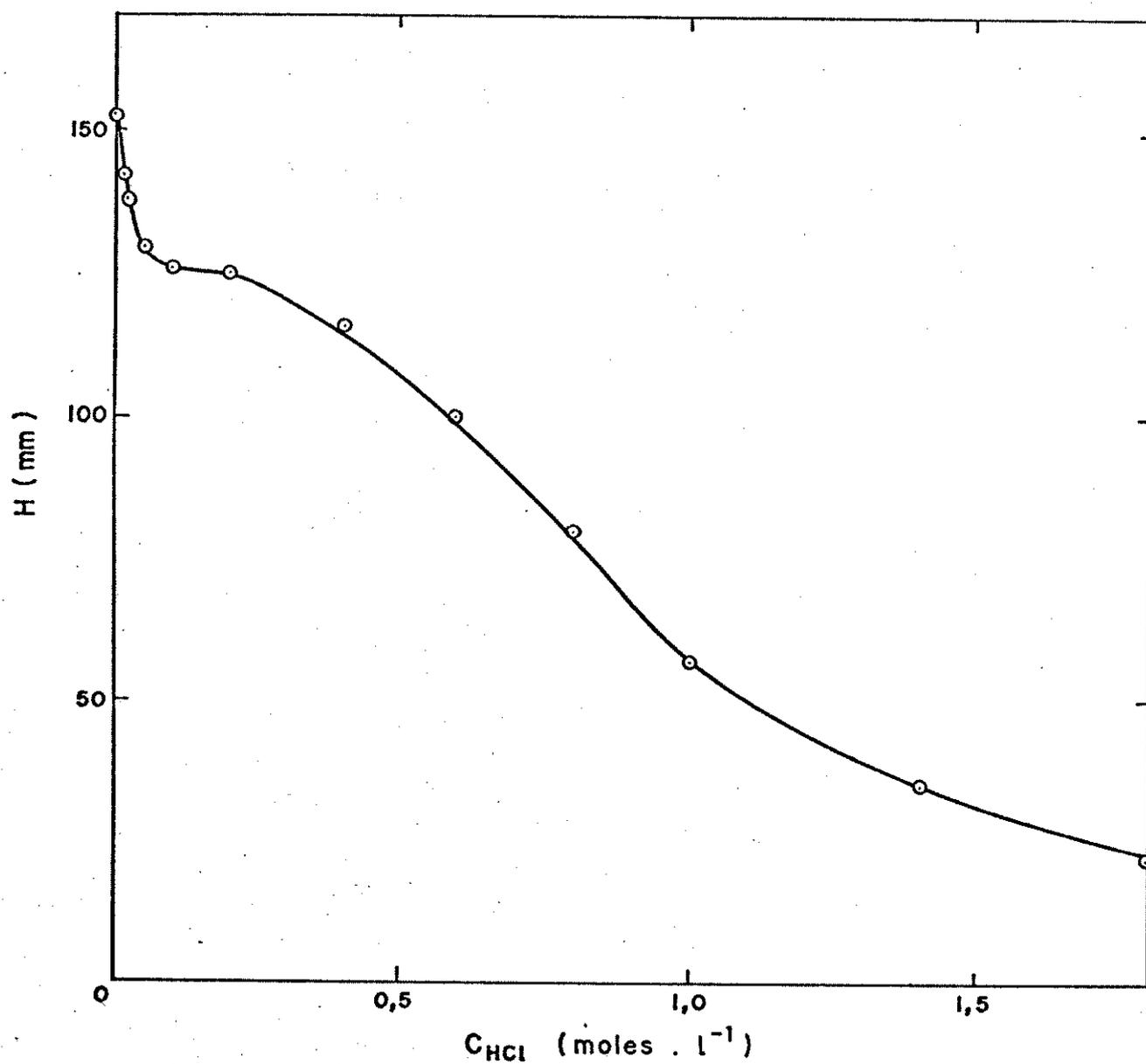


Figura III.11 - Influência da acidez da solução de mercúrio (II) na intensidade do sinal. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

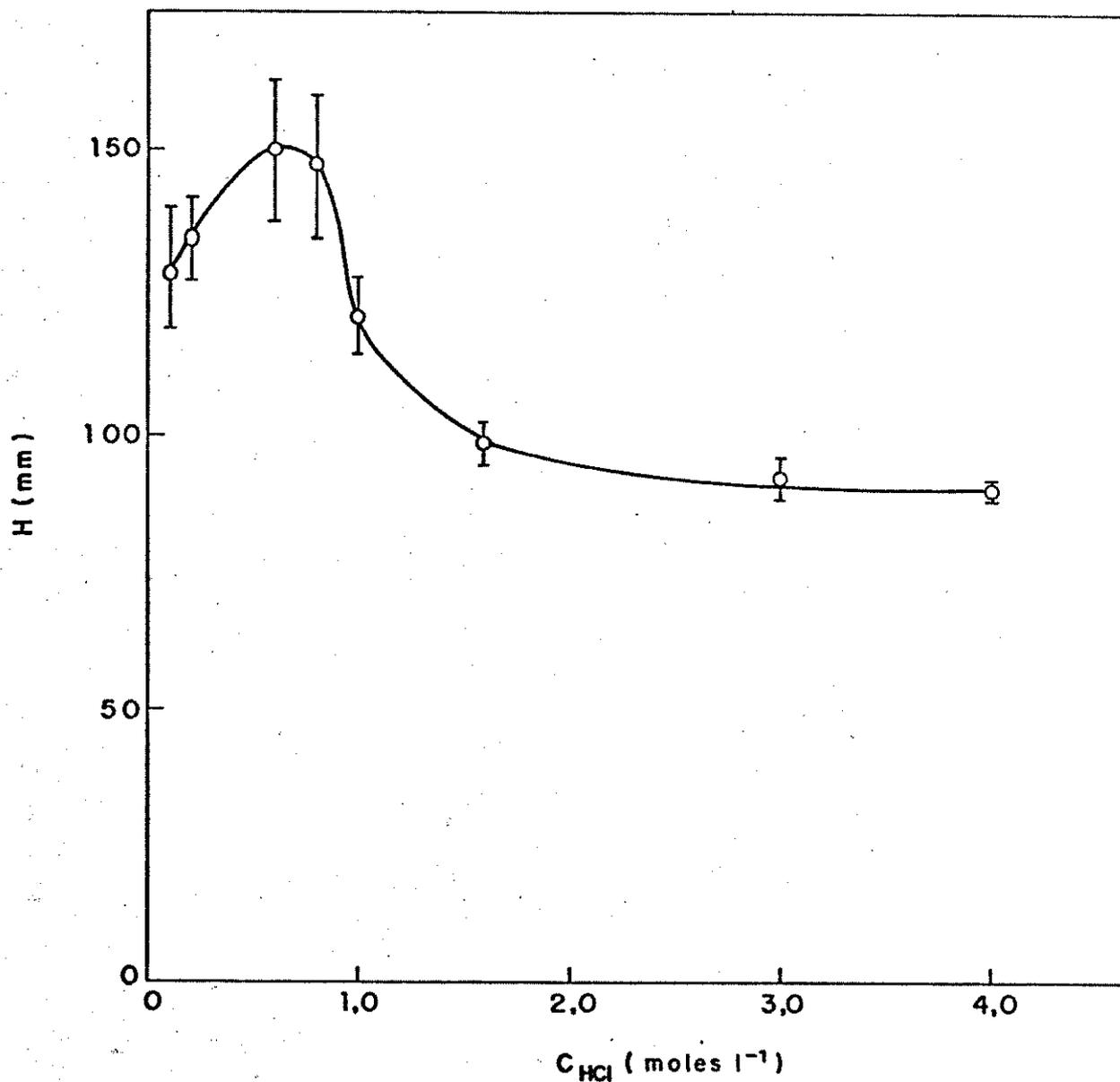


Figura III.12 - Influência da acidez da solução redutora de  $SnCl_2$  na intensidade do sinal. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

resultados mais intensos, porém menos repetitíveis (ver Figura III.12), possivelmente devido à solubilização parcial deste reagente com zonas de concentração variadas. Perdendo em sensibilidade, mas obtendo resultados mais confiáveis, passou-se a trabalhar com soluções do reagente usando HCl 4 M como meio para a solução de  $\text{SnCl}_2$ .

No sistema reverso usado, verificou-se também o efeito da variação da vazão da amostra no sinal analítico, já que diferentes vazões alteram a quantidade de íons mercúrio introduzidos na câmara de separação S1 (Figura III.1). A Figura III.13 mostra que a resposta intensifica-se muito com o aumento desta variável, significando que o reagente está sendo injetado ainda em excesso na linha da amostra, pelo menos até os limites testados. Em vista disso, quanto maior a vazão da amostra, maior a quantidade de íons  $\text{Hg}^{2+}$  que chegam à câmara de separação, e maior será a quantidade de  $\text{Hg}^0$  gerado, enquanto houver reagente suficiente para tal. Pela Figura III.13, pode-se notar a ocorrência de um pequeno patamar na região de  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ , que resulta em uma estabilização maior do sinal analítico. Em vista disso e procurando-se operar o sistema com um baixo consumo de amostra e nas condições mais estáveis possíveis, optou-se por este valor de vazão da amostra para dar continuidade aos estudos.

Um comportamento parecido ao descrito acima foi observado quando os tempos de injeção e de carregamento do amostrador foram variados, mantendo-se inalterada a vazão da solução de  $\text{Hg}^{2+}$  em  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$  (Figura III.14). Estes tempos determinam a frequência de injeção do sistema de fluxo. A fim de manter baixos os consumos de amostra, de reagente e de gás, um tempo total de análise de apenas 20 segundos mostrou-se aplicável (10 segundos para cada função do injetor). A frequência de injeção neste caso foi da ordem de

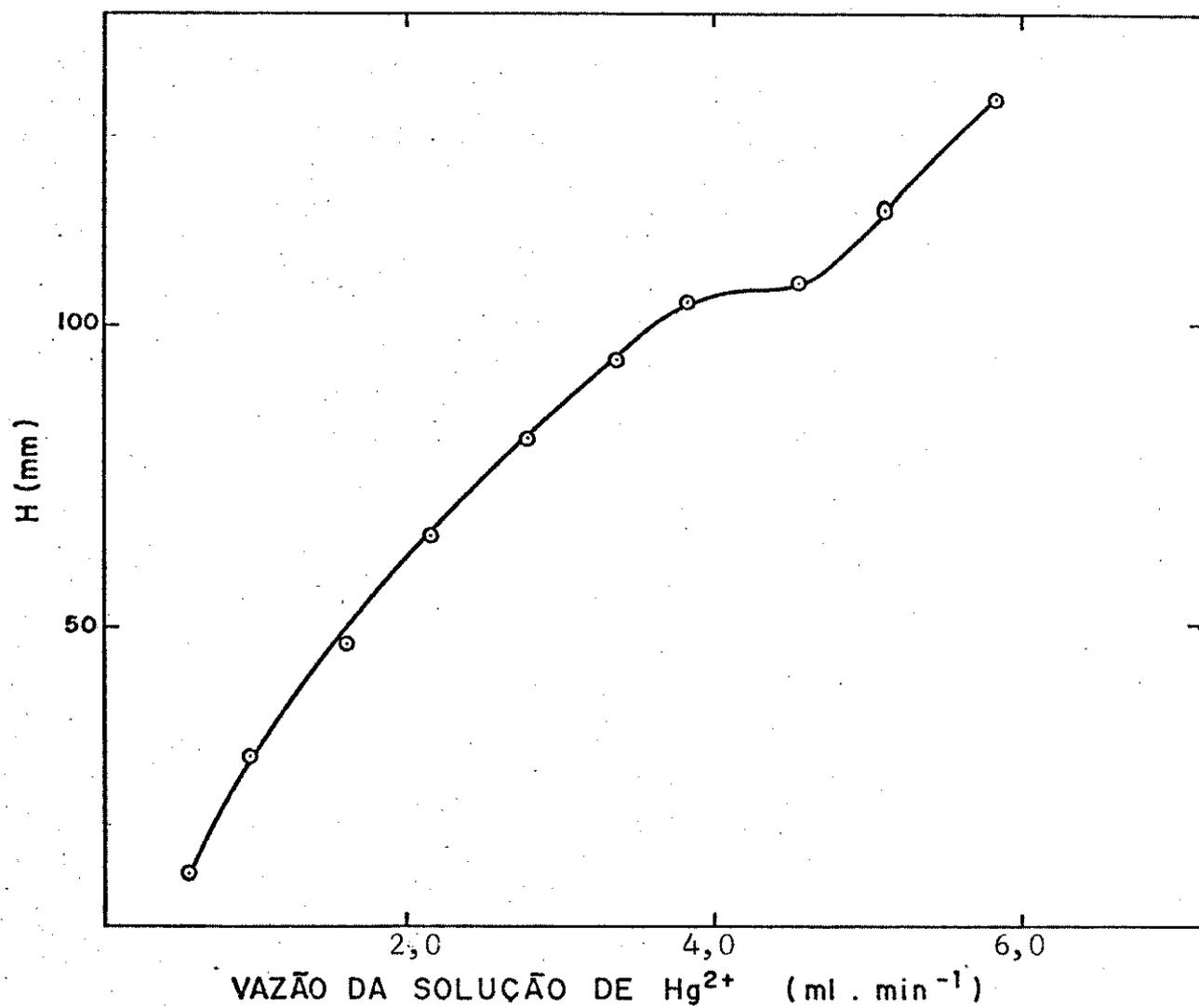


Figura III.13 - Influência da vazão da solução de  $\text{Hg}^{2+}$  na intensidade do sinal. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

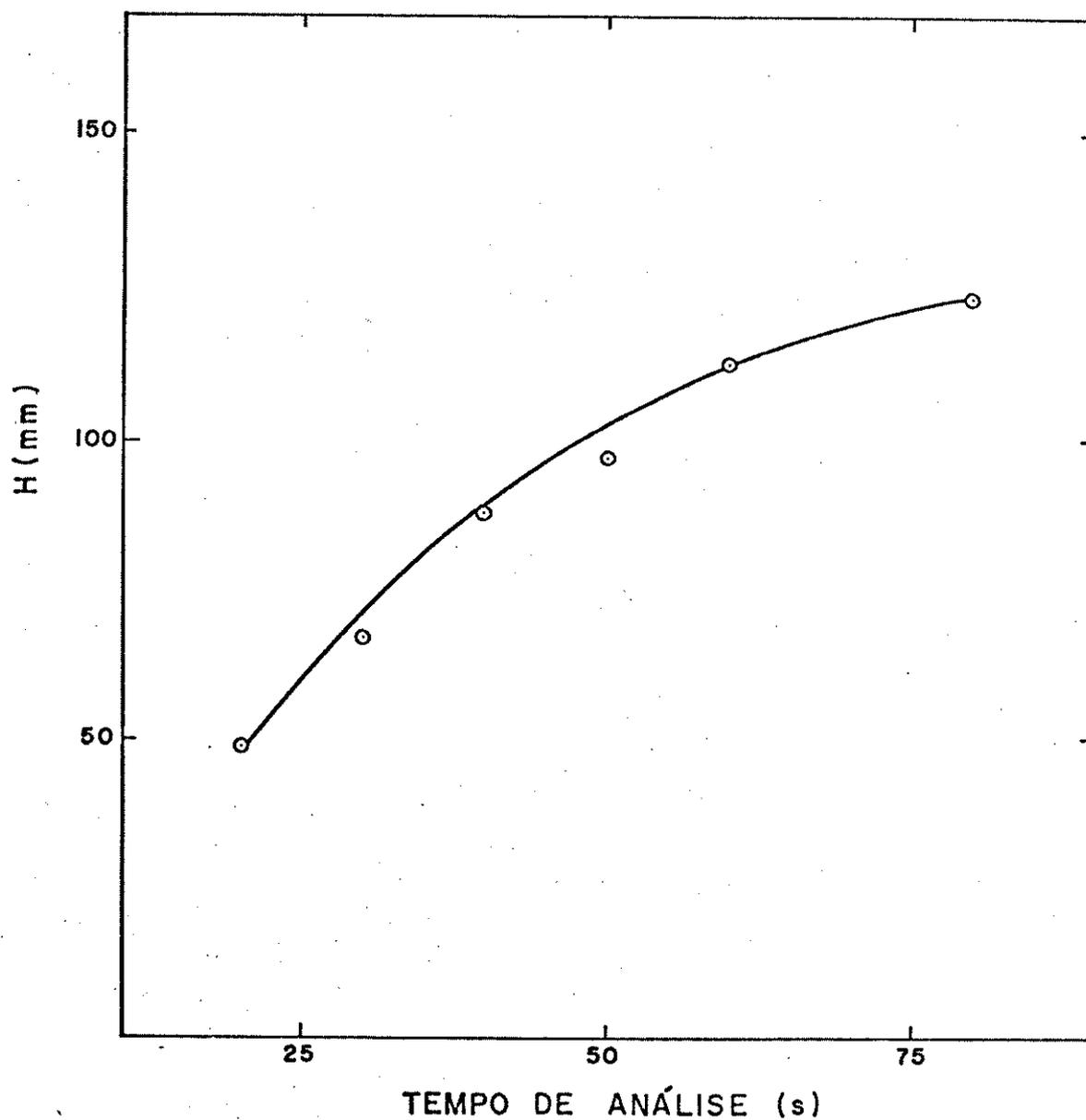


Figura III.14 - Influência do tempo de análise na intensidade do sinal analítico. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

180 h<sup>-1</sup>; no entanto, para trabalhos de rotina, recomendou-se uma frequência menor ou igual a 120 h<sup>-1</sup>, ou seja, 15 segundos para cada função do injetor, de modo a facilitar o trabalho do operador.

Em estudos tradicionais de Análise por Injeção em Fluxo (54), é comum avaliar a variação da sensibilidade em função do caminho percorrido pela mistura reacional, desde o ponto de encontro entre a amostra e o reagente, até o ponto de detecção. Em nosso caso, como a mistura reacional não fica sempre confinada a um tubo de diâmetro reduzido, mas passa a ocupar a câmara S1 de separação gás-líquido onde a mistura fica retida durante todo o tempo de injeção, a variação do comprimento da chamada "bobina de reação" não deve alterar significativamente a intensidade do sinal. Isto pode ser comprovado pela Figura III.15. Passou-se então a usar um comprimento de 17 cm, somente em função da disposição física do sistema.

Como pode ser observado pela Figura II.1, a vazão de hélio tem duas funções simultâneas: a de alimentar continuamente o plasma de corrente contínua e a de arrastar o vapor de mercúrio, gerado na redução, até o detector. A variação na vazão do gás é, portanto, de suma importância, já que seu valor pode provocar uma maior ou menor separação do Hg<sup>0</sup> gerado, assim como pode alterar a potência do plasma. Para esta avaliação, a vazão de hélio foi variada através de uma válvula de agulha colocada na linha, após o manômetro do cilindro, e medida logo depois do tubo de saída da câmara do plasma, usando um medidor convencional de bolhas. Os resultados estão agregados na Figura III.16. Apesar da melhor sensibilidade situar-se ao redor de 80 ml He min<sup>-1</sup>, a melhor reprodutibilidade é observada na faixa de 100 a 280 ml He min<sup>-1</sup>. Por economia, o limite inferior desta faixa foi adotado para os estudos de varredura posteriores.

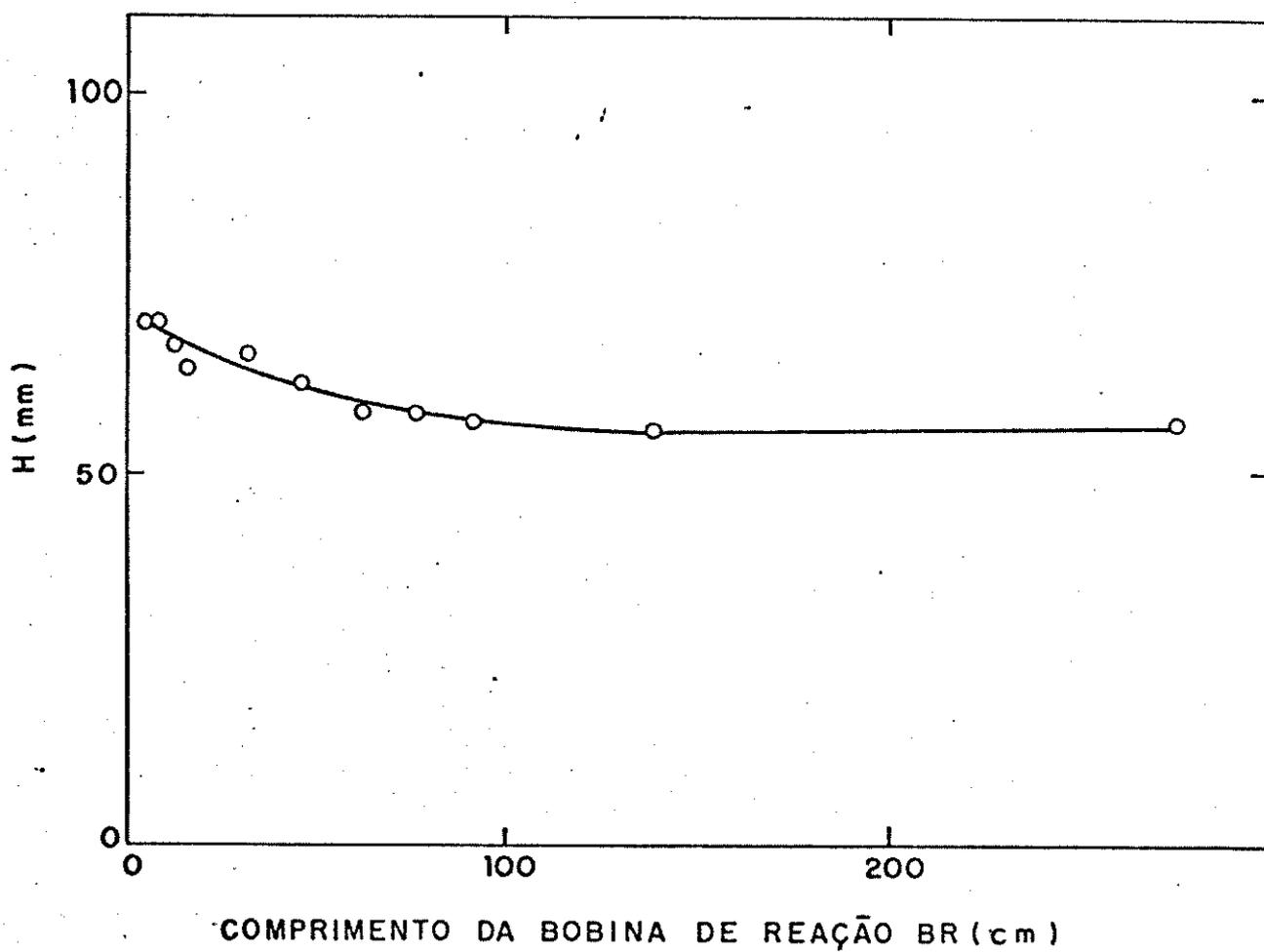


Figura III.15 - Influência do comprimento da bobina de reação na intensidade do sinal analítico. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

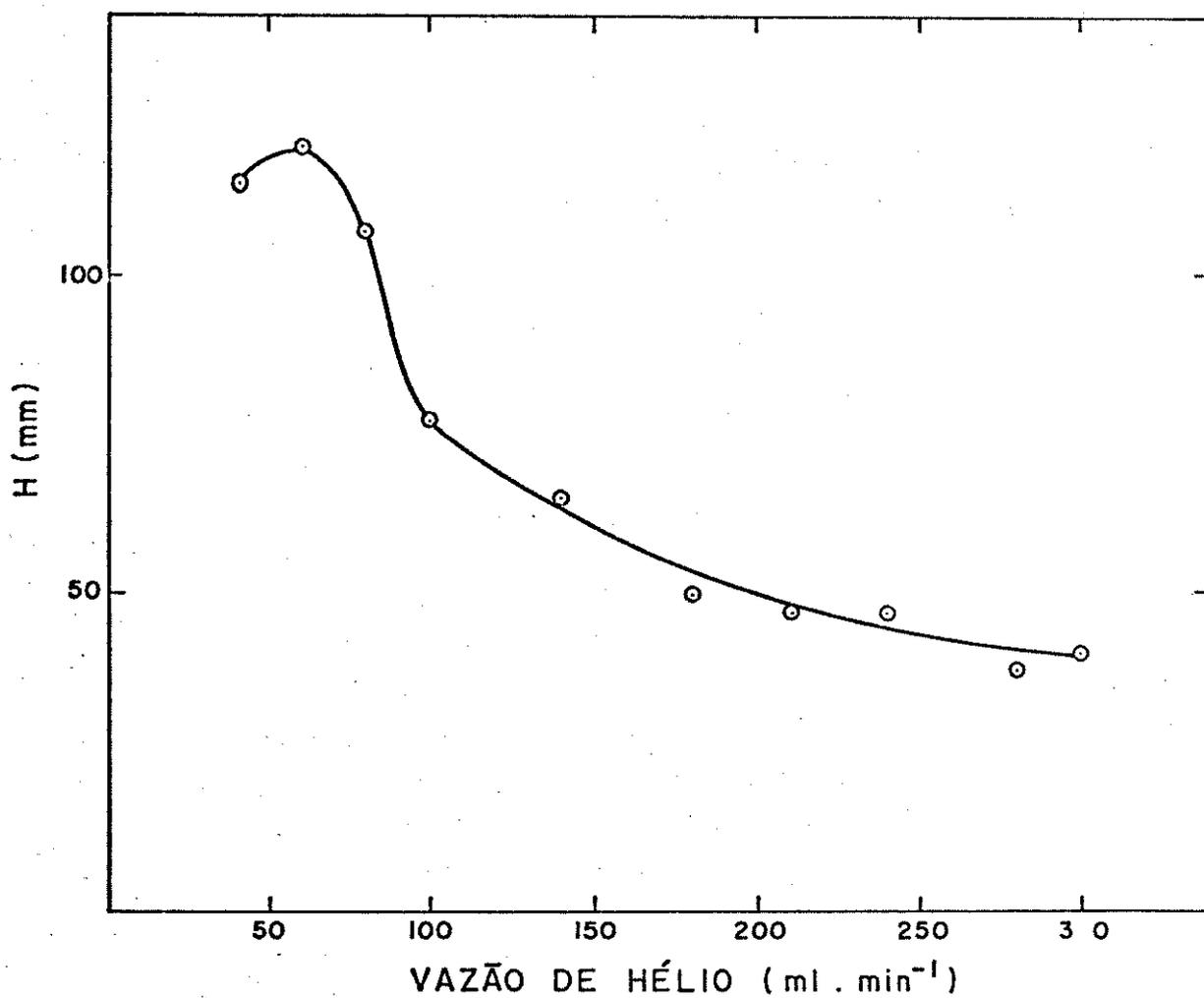


Figura III.16 - Influência da vazão de hélio na intensidade do sinal analítico. Condições de operação, como nas Figuras II.1 e III.7.

A câmara S2 (Figura II.1) tem a função indispensável de retirar o vapor d'água da mistura que chega ao plasma, já que a presença de umidade o desestabiliza ou mesmo o extingue. A fita de Teflon comercial usada funciona com base na propriedade de ser permeável às espécies He e Hg, descartando a água. Esta característica do PTFE já foi explorada em trabalho anterior visando a determinação de mercúrio por absorção atômica em um sistema de injeção em fluxo (39).

A intensidade do sinal analítico depende da porosidade da membrana usada, como pode ser observado pela Tabela III.2. Para análises rotineiras, usou-se membranas comerciais sem especificação quanto à porosidade. Tomou-se o cuidado de obter sempre uma nova curva de calibração após ter havido a necessidade de substituição da membrana de PTFE.

Como já foi mencionado, em trabalhos recentes de determinação de mercúrio por absorção atômica do vapor de mercúrio gerado, é comum processar a separação do vapor pelo uso de uma câmara similar à câmara S1 (29) ou somente permeando-se o  $Hg^0$  pela membrana de PTFE (39). No trabalho desenvolvido aqui, não se pode prescindir do uso da câmara S2 que contém a membrana de PTFE, já que o plasma extingue-se em presença de umidade. Avaliou-se então a influência do uso da câmara S1 no sistema, obtendo-se, nas mesmas condições, os registros dos picos com o sistema operando com S1 na linha (exatamente como mostra a Figura III.1) e sem ela. Para 4 injeções consecutivas em cada caso, observou-se que a sensibilidade cai cerca de 11 vezes ao se retirar a câmara S1 da linha, como pode ser observado pela Figura III.17. A justificativa para o fato pode ser dada em função do borbulhamento do Hélio na mistura (dentro da câmara S1), o que diminui a solubilidade do  $Hg^0$  liberando-o mais facilmente em direção ao detector.

Tabela III.2 - Variação da intensidade do sinal em função da porosidade da membrana de PTFE usada no separador S2 (detalhado nas Figuras II.1 e II.2).

Membrana (*)	Tamanho dos poros ( $\mu\text{m}$ )	Altura média dos picos (mm) (**)
A	0,7	127
B	1,2	146
C	0,5	112
D	sem especificação	110

(\*) A: Teflon Disc; diâmetro 13 mm; Marca Sartorius, Catálogo nº 11.806, Lote 811060231-O.

B: Teflon Disc; diâmetro 13 mm; Marca Sartorius, Catálogo nº 11.803, Lote 811030213-I.

C: Zefluor Disc; diâmetro 25 mm; Marca Rainin Instrument Co. Ltd., Catálogo nº 38.104, Lote 2355.

D: Fita Veda-Rosca Scotchflon, Rolo com 5 m x 12 mm; Marca 3M do Brasil.

(\*\*) Para uma solução de  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ ; Condições operacionais como descritas nas Figuras II.1 e III.7.

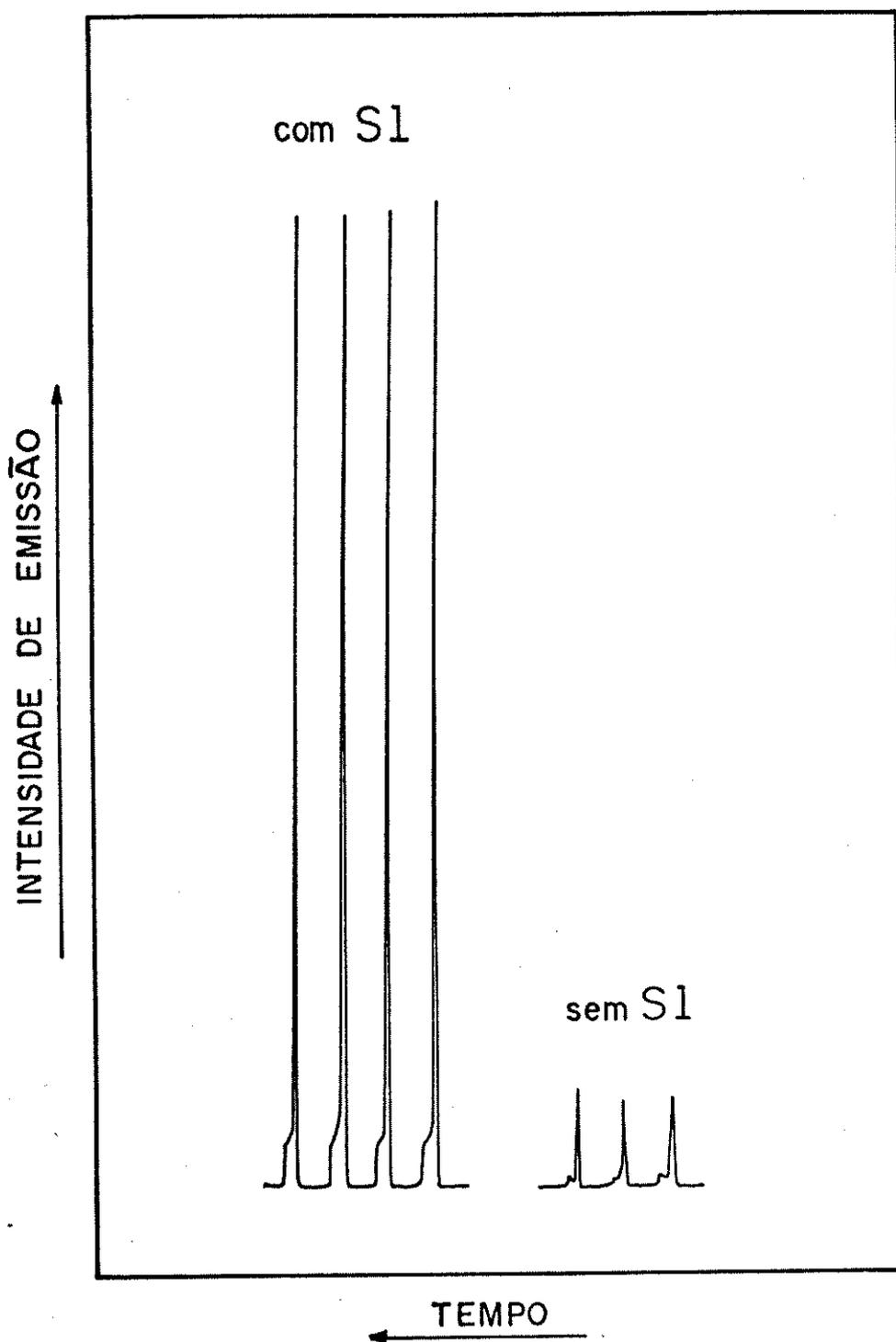


Figura III.17 - Influência do uso da câmara S1 do sistema de análise por injeção em fluxo na sensibilidade. Concentração analítica de  $\text{Hg}^{2+} = 50 \text{ ng ml}^{-1}$ . Demais condições, Figuras II.1 e III.7.

A partir dos resultados obtidos anteriormente, de forma invariada, estabeleceu-se então a condição final para os trabalhos de rotina (Tabela III.3), usando  $\text{SnCl}_2$  como redutor de íons mercúrio (II). Estas condições foram usadas na obtenção da curva de calibração do sistema. O perfil dos picos e a curva de calibração obtida estão mostradas na Figura III.18. A equação da reta neste caso é  $H = 2,926 C_{\text{Hg}} + 2,956$ ;  $r = 0,9993$ , onde  $H$  é a intensidade do sinal analítico, registrado como altura de pico em milímetros,  $C_{\text{Hg}}$  é a concentração analítica de  $\text{Hg}^{2+}$ , em  $\text{ng ml}^{-1}$ , e  $r$  é o coeficiente de correlação da reta. O limite de detecção, calculado segundo convenção da IUPAC (68), é de  $0,030 \text{ ng Hg}^{2+} \text{ ml}^{-1}$ , considerando a razão sinal/ruído igual a 3. Nestas condições, a faixa linear de trabalho tem seu limite máximo em  $70 \text{ ng ml}^{-1}$ . O desvio padrão relativo, calculado para 15 injeções consecutivas, usando uma solução de  $\text{Hg}^{2+}$  ao nível de  $50 \text{ ng ml}^{-1}$ , é de 1,6%.

### III.2.c) Avaliação das variáveis do sistema de injeção em fluxo usando borohidreto de sódio como redutor

Verificou-se o desempenho de alguns parâmetros do sistema usando  $\text{NaBH}_4$  como redutor, já que existe a possibilidade de aplicação do método a estudos de especiação e, conforme já foi observado anteriormente (69), esta espécie redutora atua sobre todas as formas de mercúrio, reduzindo-o a  $\text{Hg}^0$ , enquanto o  $\text{SnCl}_2$  reduz somente as espécies inorgânicas de mercúrio.

A concentração do borohidreto de sódio, usando o sistema de injeção de reagente (Figura II.1), afeta a sensibilidade do método de forma um tanto distinta à observada ao se usar  $\text{SnCl}_2$  como redutor (ver Figura III.9). Neste caso, como pode ser observado pela Tabela III.4, não se alcança um patamar, como é freqüentemente

Tabela III.3 - Condições de rotina usadas para a determinação de mercúrio usando plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência, acoplado a um sistema de Análise por Injeção de Reagente, usando  $\text{SnCl}_2$  como agente redutor.

---

#### A. Condições Operacionais do Sistema

- Concentração analítica de  $\text{Hg}^{2+}$  variável de 0 a  $100 \text{ ng ml}^{-1}$
- Acidez da solução de  $\text{Hg}^{2+}$ :  $0,2 \text{ moles HCl} \cdot \text{l}^{-1}$
- Concentração de  $\text{SnCl}_2$ : 2,0% em HCl 4,0 M
- Vazão da solução de  $\text{Hg}^{2+}$ :  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$
- Vazão da solução de  $\text{SnCl}_2$ :  $1,8 \text{ ml min}^{-1}$
- Vazão de limpeza do separador SI:  $10,0 \text{ ml min}^{-1}$
- Volume de injeção:  $40 \text{ } \mu\text{l}$
- Resistor usado no aquecimento do ouro: Fio de Ni - Cr de  $2,0 \text{ } \Omega$
- Intervalo de injeção do reagente (resfriamento do ouro): 10 s
- Intervalo de preenchimento do amostrador (aquecimento do ouro): 10 s

#### B. Condições Operacionais do Plasma

- Vazão de hélio:  $100 \text{ ml min}^{-1}$
- Espaçamento entre os eletrodos: 5 mm
- Resistência de lastro:  $11,27 \text{ k } \Omega$
- Potência do plasma: 11 watts

#### C. Condições de Amplificação e Registro dos Sinais

- Voltagem aplicada à fotomultiplicadora: 600 V
  - Largura da fenda:  $250 \text{ } \mu\text{m}$
  - Comprimento de onda:  $253,65 \text{ nm}$
  - Fundo de escala do eletrômetro: 2000 nA
  - Fundo de escala do registrador: 500 mV
  - Velocidade do papel:  $6 \text{ mm min}^{-1}$
-

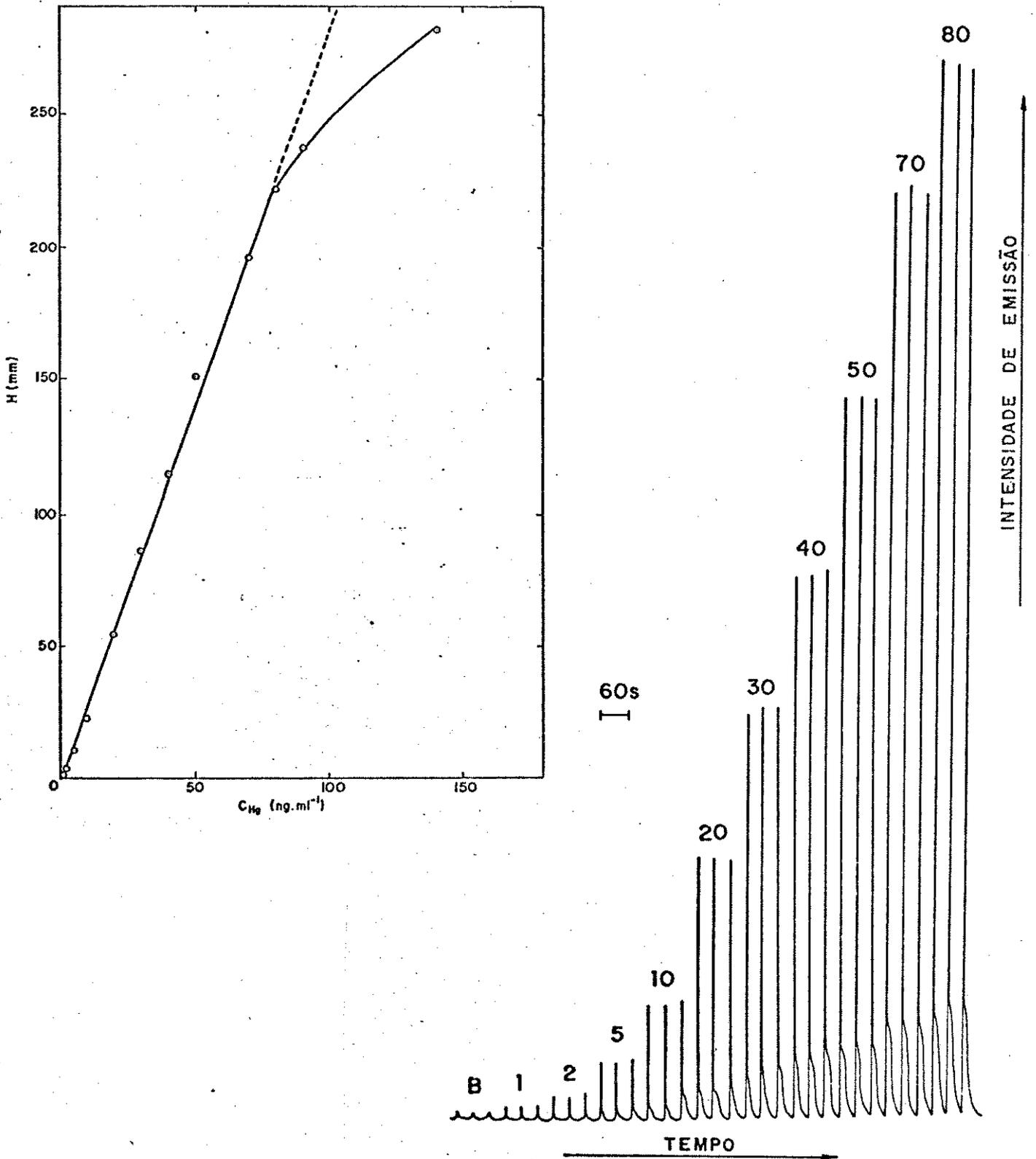


Figura III.18 - Perfil da curva de calibração para a determinação de mercúrio em água, usando o sistema de injeção de reagente acoplado ao plasma de hélio de corrente contínua, usando  $\text{SnCl}_2$  como redutor. Os números acima dos picos indicam as concentrações analíticas de  $\text{Hg}^{2+}$ , em  $\text{ng ml}^{-1}$ . Condições experimentais, na Tabela III.3.

Tabela III.4 - Variação da intensidade do sinal analítico em função da concentração do redutor  $\text{NaBH}_4$  em  $\text{KOH}$  0,05 M. Acidez da solução de  $\text{Hg}^{2+}$ :  $\text{HCl}$  0,4 M. Demais condições, Figuras II.1 e III.7.

Concentração de $\text{NaBH}_4$ (% p/p)	Altura do pico (cm)	Desvio padrão relativo (%) (*)
0,025	0,44	12,2
0,05	0,80	7,4
0,1	1,42	4,4
0,2	2,49	3,8
0,4	4,21	1,1
0,6	5,64	1,1
0,8	6,63	1,7
1,0	7,73	3,1
1,4	9,88	3,7
1,8	11,43	5,4

(\*) Para a média de 5 injeções consecutivas.

observado em estudos deste tipo (39), pelo menos nos níveis de concentração de  $\text{NaBH}_4$  aqui avaliados. Visando a obtenção de economia de reagente aliada a maior precisão de resultados, optou-se pela escolha de 0,5% em peso como concentração deste redutor, nos estudos posteriores.

A acidez da solução de mercúrio (II) interfere também de maneiras diferentes com os dois redutores estudados. No caso do  $\text{SnCl}_2$ , o aumento da acidez da solução de  $\text{Hg}^{2+}$  provoca a queda da intensidade do sinal analítico (Figura III.11), enquanto que, usando  $\text{NaBH}_4$ , ocorre o inverso, com o alcance de um patamar a partir de  $\text{HCl}$  0,4 M, concentração então adotada visando maior confiabilidade dos resultados (Figura III.19).

A extensão da bobina de reação afeta de forma similar o sinal analítico quando se usa os dois redutores (Figuras III.15 e III.20, para  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{NaBH}_4$ , respectivamente), ou seja, não é observada variação significativa da sensibilidade em nenhum dos casos, como era de se esperar. No caso de  $\text{BH}_4^-$ , o caminho de reação de 17 cm foi novamente usado, somente pela disposição física do sistema.

As outras variáveis avaliadas usando-se  $\text{SnCl}_2$  como redutor de  $\text{Hg}^{2+}$  (ver item III.2.b), tais como volume injetado do reagente, vazão da solução de  $\text{Hg}^{2+}$ , tempo de análise, vazão do gás hélio e porosidade da membrana de PTFE não foram avaliadas, para  $\text{NaBH}_4$  como redutor porque são parâmetros físicos do sistema e suas influências seriam independentes do reagente utilizado.

Estabeleceram-se desta maneira as condições de rotina a serem usadas na operação do sistema utilizando  $\text{NaBH}_4$ , como redutor, apresentadas na Tabela III.5. Estas condições foram usadas na obtenção da curva de calibração, que está ilustrada na Figura III.21, juntamente com a reta de calibração. A equação da reta neste caso é  $H = 1,926 C_{\text{Hg}} + 2,176$ ;  $r = 0,9992$ , onde H é a intensidade

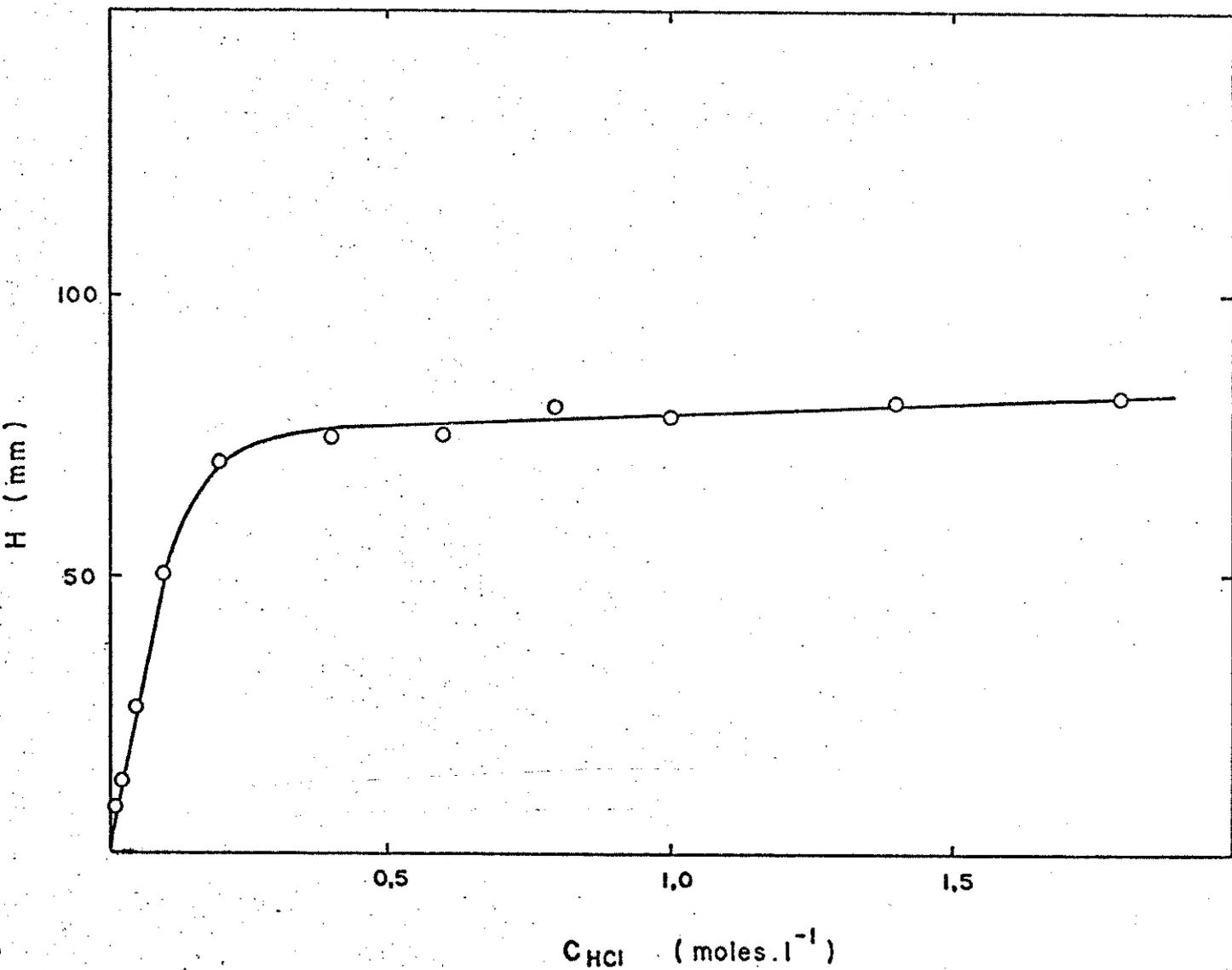


Figura III.19 - Influência da acidez da solução de  $Hg^{2+}$  na intensidade do sinal analítico usando  $NaBH_4$  como redutor.  $C_{NaBH_4} = 0,5\%$  em KOH 0,05 M. Demais condições, como nas Figuras II.1 e III.7.

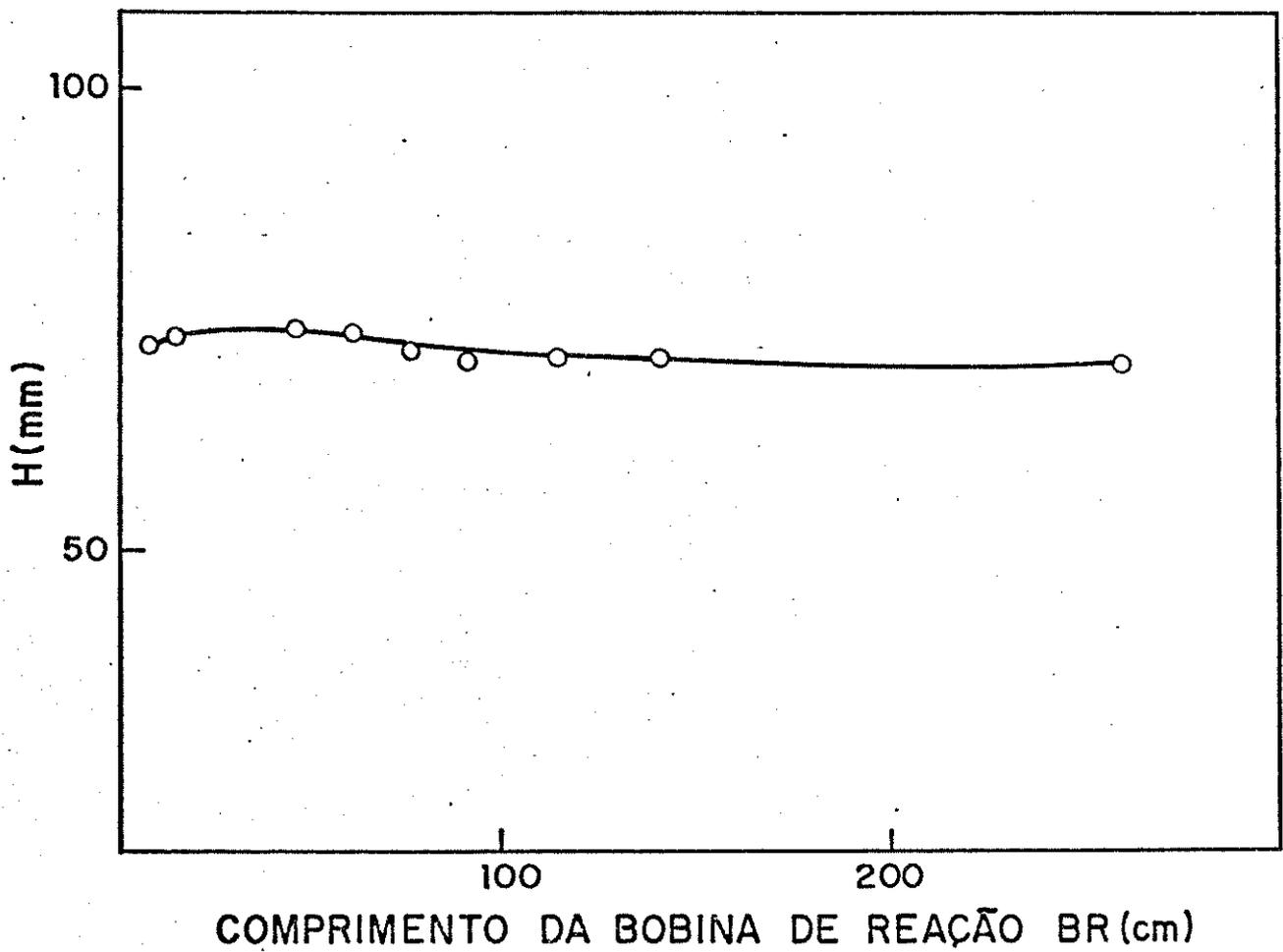


Figura III.20 - Influência do comprimento da bobina de reação na intensidade do sinal analítico usando  $\text{NaBH}_4$  como redutor.  $C_{\text{NaBH}_4} = 0,5\%$  em KOH 0,05 M. Demais condições, Figuras II.1 e III.7.

Tabela III.5 - Condições de rotina usadas para a determinação de mercúrio usando plasma de hélio de corrente contínua de baixa potência, acoplado a um sistema de Análise por Injeção de Reagentes, usando  $\text{NaBH}_4$  como redutor. Demais condições, como na Tabela III.3.

---

Concentração analítica de $\text{Hg}^{2+}$ :	variável de 0 a $120 \text{ ng ml}^{-1}$
Acidez da solução de $\text{Hg}^{2+}$	0,4 moles $\text{HCl l}^{-1}$
Concentração de $\text{NaBH}_4$	0,5 moles em $\text{KOH } 0,05 \text{ M}$

---

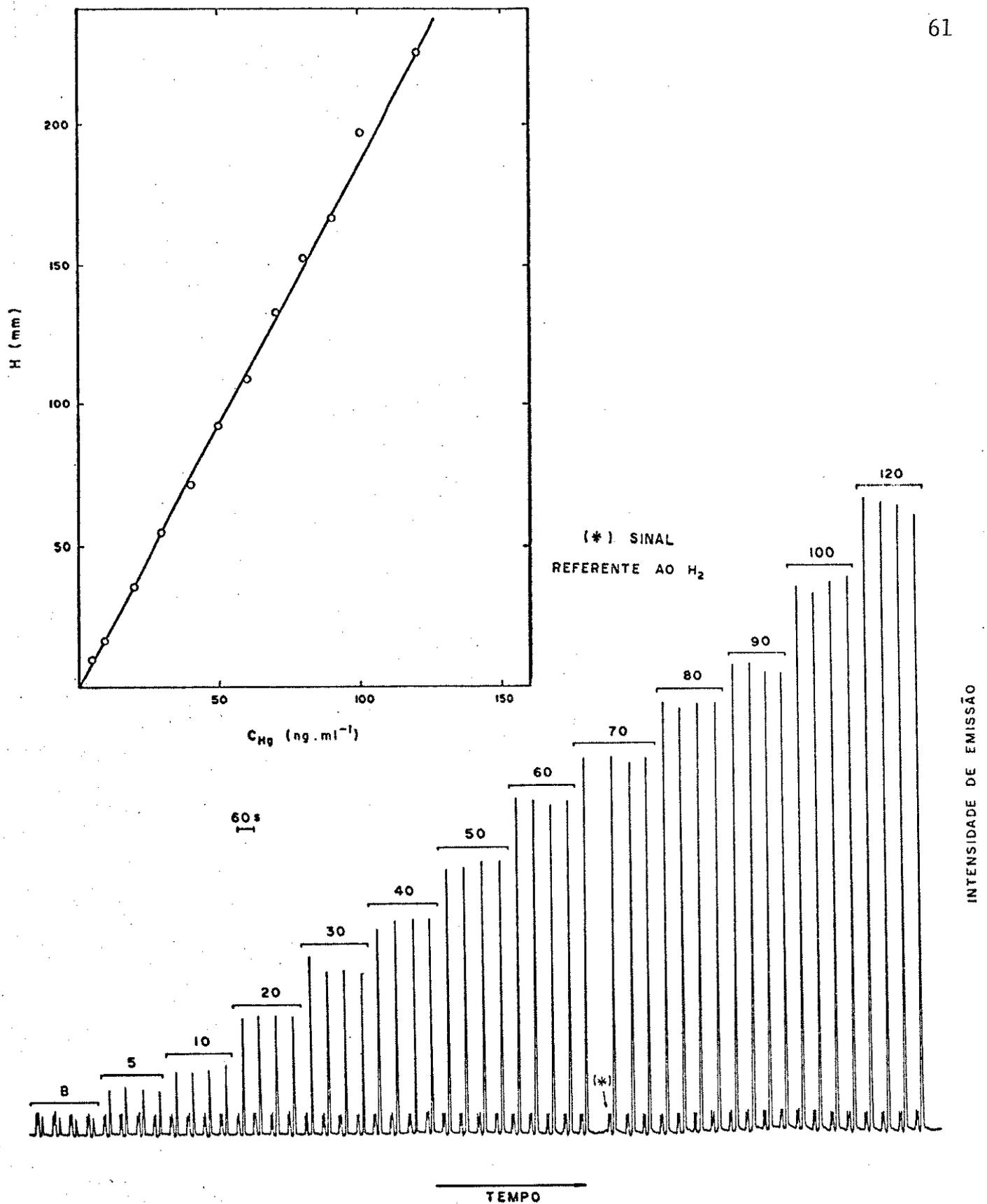


Figura III.21 - Perfil da curva de calibração para a determinação de mercúrio em água, usando o sistema de injeção de reagente acoplado ao plasma de hélio de corrente contínua, usando NaBH<sub>4</sub> como redutor. Os números acima dos picos indicam as concentrações analíticas de Hg<sup>2+</sup>, em ng ml<sup>-1</sup>. Outras condições experimentais, ver Tabela III.8.

do sinal analítico, dada em milímetros,  $C_{\text{Hg}}$  é a concentração de mercúrio em solução, em  $\text{ng ml}^{-1}$  e  $r$  é o coeficiente de correlação da reta. O limite de detecção, calculado segundo convenção da IUPAC (68), é de  $0,98 \text{ ng ml}^{-1}$ , considerando a razão sinal/ruído igual a 3. O desvio padrão relativo, calculado para 15 injeções consecutivas, usando uma solução de mercúrio ao nível de  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  é de 3,4%. A frequência de injeção é de até  $60 \text{ h}^{-1}$ .

### III.2.d) Verificação da exatidão do método

A amostra certificada de cabelo humano (NIES nº 5) dispo nível para a verificação da exatidão do método desenvolvido tem o valor certificado para mercúrio ao nível de  $4,4 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ , calculado a partir de vários resultados obtidos em diversos laboratórios, usando-se as técnicas de absorção atômica em forno de grafite, de análise por ativação com nêutrons, de fluorescência atômica e de emissão em plasma induzido por microondas (61).

Após submeter três porções da amostra ao processo de digestão recomendado pelo fornecedor (61) e descrito no item II.2.a, o valor médio obtido para mercúrio usando o método aqui desenvolvi do foi de  $4,2 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ , estando então dentro dos limites de to lerância dado pela precisão do valor certificado. O método foi con siderado satisfatório quanto à exatidão.

### III.2.e) Estudo dos interferentes

A Tabela III.6 mostra os valores do fator de interferên cia FI (já definido no item II.4), para os 24 íons testados usando  $\text{SnCl}_2$  como redutor. Percebe-se que somente os íons  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{4+}$  são interferentes em potencial. No caso de  $\text{S}^{2-}$  é indiscutível que

Tabela III.6 - Valores de FI obtidos no estudo de 24 íons testados como interferentes, usando o método desenvolvido. (Concentração analítica do íon testado:  $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ )  
 $R_f = 1,98$ . Condições, vide texto.

Íon Testado	$C_{\text{Hg}^{2+}} \text{ (ng ml}^{-1}\text{)}$	
	20	50
$\text{Ca}^{2+}$	0,99	1,01
$\text{Cr}^{3+}$	1,00	1,00
$\text{Ni}^{2+}$	1,00	0,97
$\text{Co}^{2+}$	1,04	1,00
$\text{Cd}^{2+}$	1,01	0,99
$\text{Pb}^{2+}$	1,01	1,03
$\text{Cu}^{2+}$	1,03	1,00
$\text{Sn}^{4+}$	1,00	0,97
$\text{Sb}^{3+}$	0,97	0,97
$\text{Bi}^{3+}$	0,99	1,01
$\text{As}^{3+}$	0,97	0,98
$\text{Zr}^{4+}$	1,00	0,99
$\text{Zn}^{2+}$	1,04	1,03
$\text{Mn}^{2+}$	0,97	0,99
$\text{Fe}^{3+}$	1,01	1,01
$\text{Al}^{3+}$	1,01	1,01
$\text{Br}^-$	0,97	0,99
$\text{SO}_4^{2-}$	1,01	1,03
$\text{CrO}_4^{2-}$	1,04	1,04
$\text{TiO}_3^{2-}$	1,02	1,00
$\text{PO}_4^{3-}$	0,98	0,97
$\text{SeO}_3^{2-}$	0,19	0,08
$\text{I}^-$	0,07	0,07
$\text{S}^{2-}$	0,03	0,02

há a formação do HgS, um dos compostos de menor solubilidade existentes. O íon  $\text{Se}^{4+}$  é reduzido a seu estado de oxidação  $\text{Se}^0$  pela ação do redutor  $\text{Sn}^{2+}$ . Observou-se depósito do sólido vermelho correspondente a  $\text{Se}^0$ , em toda a linha ao se trabalhar com este interferente. No caso do  $\text{I}^-$ , provavelmente há a formação do complexo solúvel  $\text{HgI}_4^{2-}$ , o que impede a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  (2).

Para  $\text{I}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  variou-se as suas concentrações mantendo fixa a de  $\text{Hg}^{2+}$ , para assim avaliar a extensão da interferência, estando os resultados obtidos nestes estudos descritos nas Tabelas III.7 e III.8. Este tipo de avaliação não foi possível de ser realizada no caso do selênio, já que o precipitado vermelho produzido na reação obstruía a passagem dos fluídos.

Observando-se as Tabelas III.7 e III.8 nota-se que no caso de  $\text{S}^{2-}$ , a interferência é marcante a partir da razão de concentração de  $\text{Hg}^{2+} : \text{S}^{2-}$  a nível de 1 : 100, enquanto que para  $\text{I}^-$ , a partir de 1 : 1000.

Os valores de sensibilidade característica da solução de  $\text{Hg}^{2+}$  a  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  foram recuperados no caso destes dois interferentes ao se realizar o método de digestão (62) recomendado pela EPA ("Environmental Protection Agency", USA) e usado neste trabalho na análise de águas e sedimentos (item II.2.b), já que as espécies  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{I}^-$  podem ser liberadas da solução através da formação dos compostos voláteis  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{I}_2$  sob ação da digestão com água régia.

O uso de borohidreto de sódio como redutor apresenta maiores problemas em relação a interferentes (39), principalmente com os elementos que geram hidretos voláteis (por exemplo,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{As}^{3+}$ ). Além destes,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  também interferem acentuadamente, o que não foi observado aqui usando-se  $\text{SnCl}_2$  como redutor.

Tabela III.7 - Valores dos fatores de interferência FI para o interferente  $I^-$  em concentrações variáveis.  $R_I = 1,98$ . Demais condições, vide texto.

$C_{I^-}$ ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	$C_{\text{Hg}^{2+}}$ ( $\text{ng ml}^{-1}$ )		
	10	20	50
zero	1,00	1,00	1,00
0,01	0,92	0,98	0,97
0,1	0,89	0,88	0,87
1	0,81	0,86	0,84
10	0,22	0,19	0,19
100	0,09	0,06	0,07

Tabela III.8 - Valores dos fatores de interferência FI para o interferente  $S^{2-}$  em concentrações variáveis.  $R_I = 1,98$ . Demais condições, vide texto.

$C_{S^{2-}}$ ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	$C_{Hg^{2+}}$ ( $\text{ng ml}^{-1}$ )		
	10	20	50
zero	1,00	1,00	1,00
0,01	0,98	0,93	0,98
0,1	0,83	0,84	0,85
1	0,28	0,17	0,18
10	0,12	0,04	0,03
100	0,08	0,03	0,02

### III.3) Aplicação do Método a Amostras de Garimpo

O método analítico desenvolvido foi aplicado a amostras de água e de sedimentos de regiões do Estado de Goiás, onde foram verificadas atividades extrativas de ouro na época da coleta das amostras. O trabalho foi realizado em colaboração com o Instituto de Geociências da Unicamp (70).

Os dados experimentais foram obtidos de amostras coletadas de três córregos e um rio da bacia hidrográfica formada pelos rios Crixás-Açú e das Almas, entre Guarinos e Pilar de Goiás (Figuras (III.22 e III.23)).

A coleta das porções de água e sedimentos foi feita manualmente a intervalos regulares até a 1500 metros rio abaixo dos pontos indicados na Figura III.23, de acordo com um planejamento prévio de amostragem feito durante o mês de junho de 1987. As amostras de água foram obtidas a uma profundidade de cerca de 10 cm da superfície do leito na região central do rio ou córrego. As amostras de sedimento foram obtidas sistematicamente (71), no ponto médio do leito do rio ou córrego e em ambas as margens, na mesma linha imaginária transversal, sendo estas três porções misturadas. A profundidade de coleta nunca ultrapassou 10 cm, já que o conteúdo de mercúrio em sedimentos decresce exponencialmente abaixo deste nível (72).

As análises de água foram feitas sem tratamento prévio das mesmas, usando-se ou  $\text{SnCl}_2$  (para mercúrio inorgânico) ou  $\text{NaBH}_4$  (para mercúrio total) como agentes redutores.

Como dados preliminares obtidos pelo laboratório Geolab (Registro de análise nº 69073/87) indicaram concentrações muito altas de arsênio, de até  $21.800 \mu\text{g g}^{-1}$  na fração de sedimentos menores que 0,106 mm, provavelmente devido à associação do ouro com ar

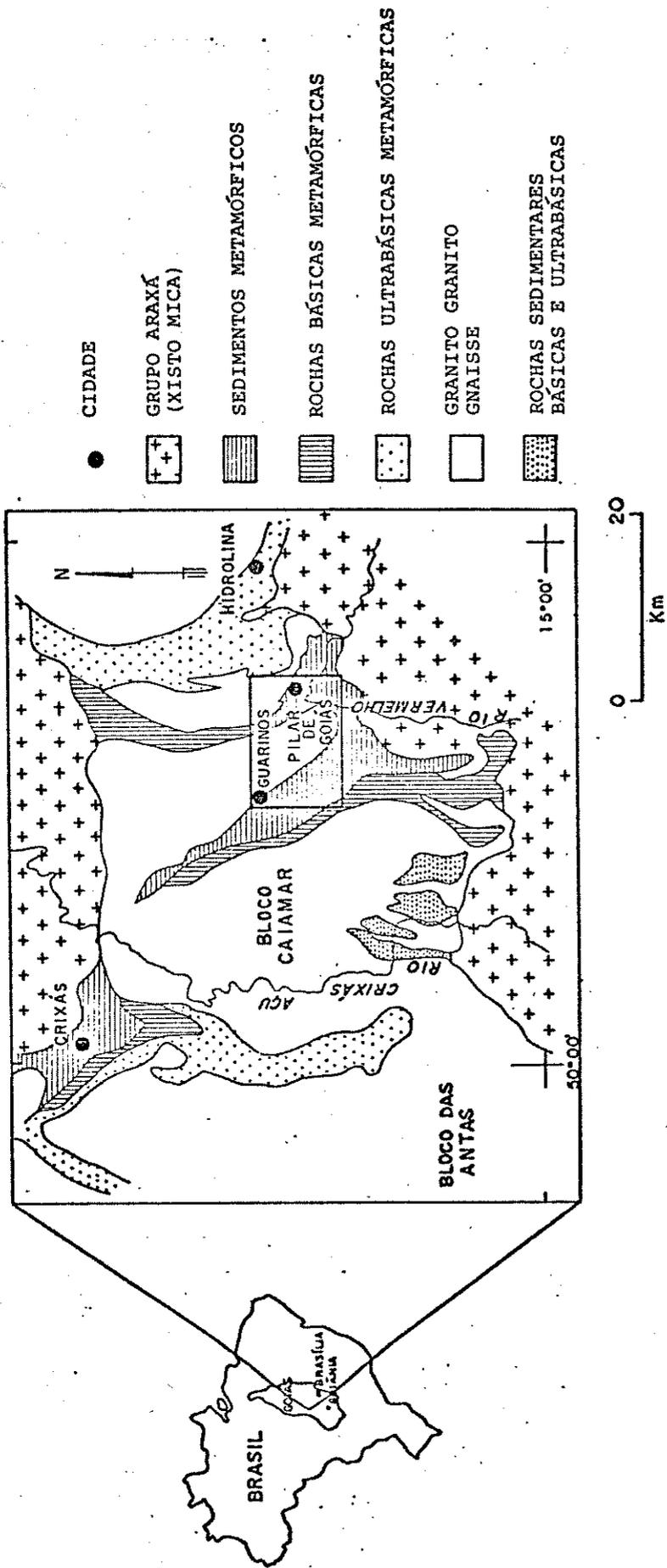


Figura III.22 - Geologia do "Cinturão da Pedra Verde" de Crixás ("Crixás Greenstone Belt") (38) (modificado da referência 40).

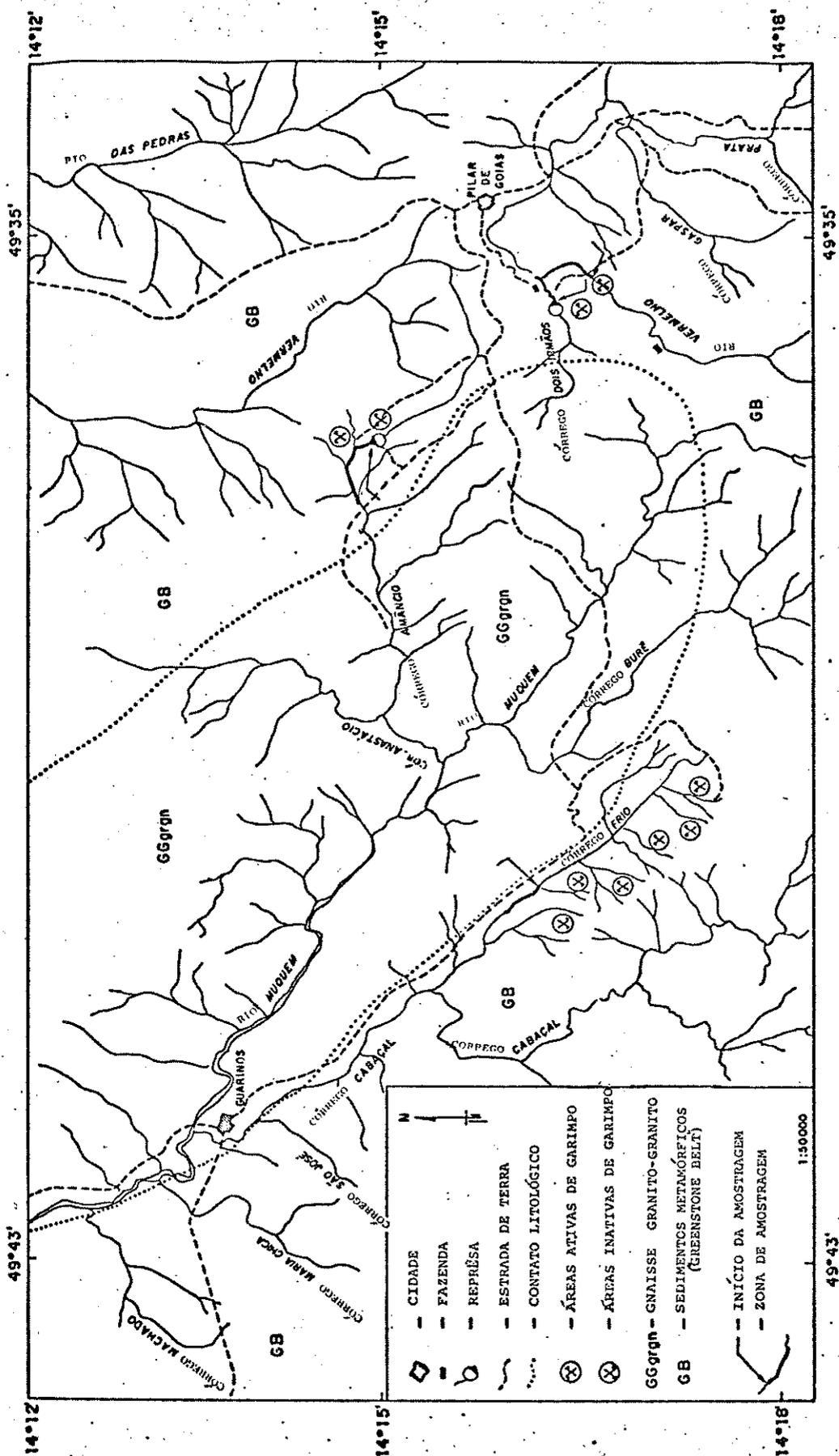


Figura III.23 - Detalhes das áreas de garimpo, ilustrando a geologia e os sítios de amostragem (38).

senopirita (73) no sítio de mineração, uma determinação complementar do mercúrio total em água foi realizada após oxidação da amostra com persulfato, como é indicado na literatura (62). Isto evitaria a interferência de As (III) na redução de  $\text{Hg}^{2+}$  usando  $\text{NaBH}_4$  como reagente (74).

As curvas de calibração para as análises de água como para as de sedimento foram obtidas submetendo-se os padrões de mercúrio ao mesmo procedimento usado para as amostras reais. No caso da análise de sedimento os padrões de mercúrio foram tomados em termos de massa e após as determinações, os resultados foram convertidos a concentração, considerando o peso da amostra tomado para análise.

Usando uma amostra de sedimento, verificou-se que a retenção de mercúrio metálico é mais eficiente em partículas menores que 0,106 mm (150 mesh), como mostra a Figura III.24. Partículas maiores não parecem absorver de maneira significativa o mercúrio, pelo menos neste caso particular.

O acúmulo de mercúrio no sedimento dos leitos de água mostrados na Figura III.23 estão configurados nas Figuras III.25 a III.27.

O nível de mercúrio nas águas é muito menor que nos sedimentos, não existindo correlação entre eles (Tabela III.9). No entanto, as amostras de água têm valores maiores do que os aceitos para as águas não contaminadas ( $0,02$  a  $0,10 \text{ ng ml}^{-1}$  (1)). Em áreas sem atividade de garimpo, próximas aos locais de amostragem, o nível de fundo ("background") de mercúrio em águas variou de  $0,99$  a  $2,04 \text{ ng ml}^{-1}$ , com média a  $1,58 \text{ ng ml}^{-1}$ , para 14 pontos de amostragem.

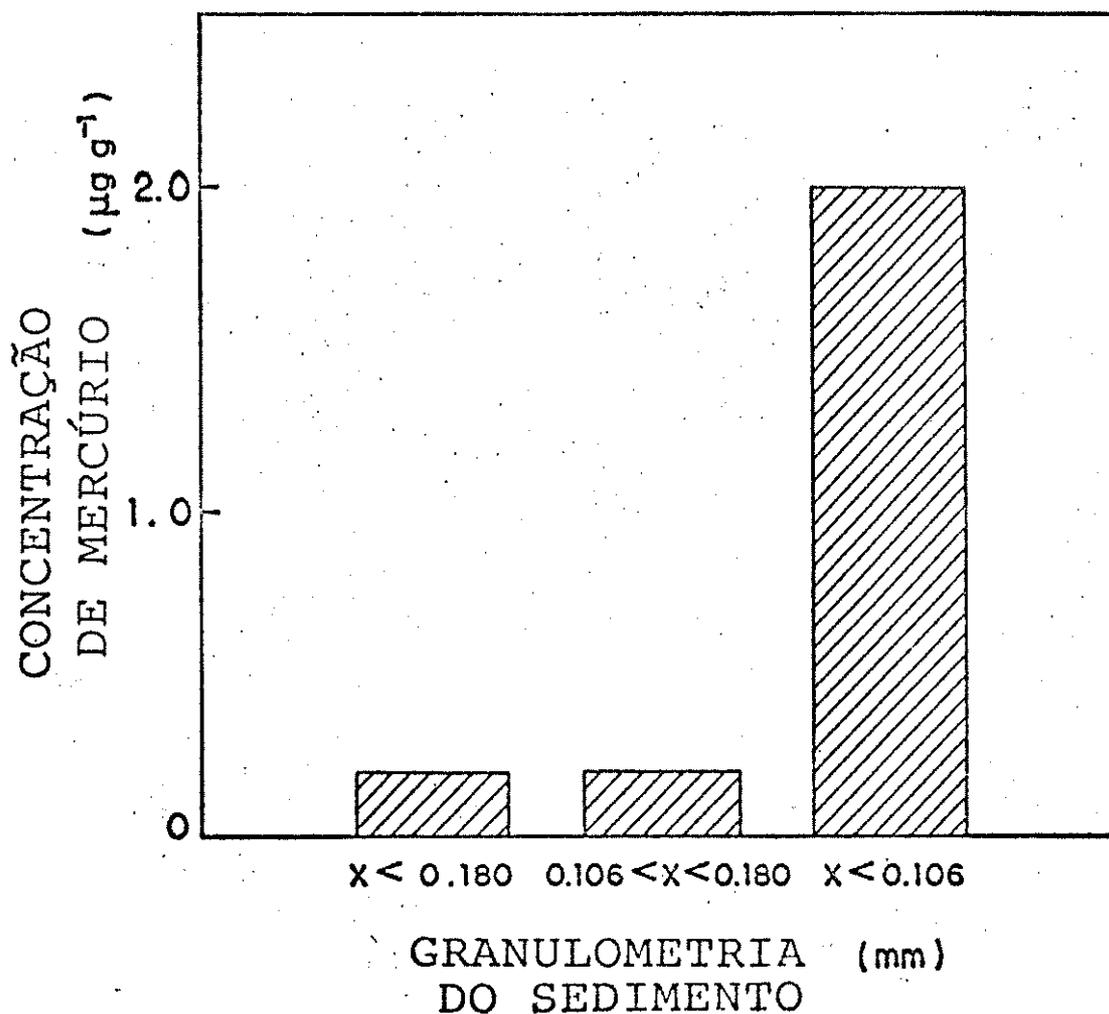


Figura III.24 - Eficiência da adsorção do mercúrio metálico no sedimento como função da granulometria. Equivalência entre a "Tyler Screen Scale" e a Designação Padrão Americana: 80 mesh = 0,180 mm  
150 mesh = 0,106 mm

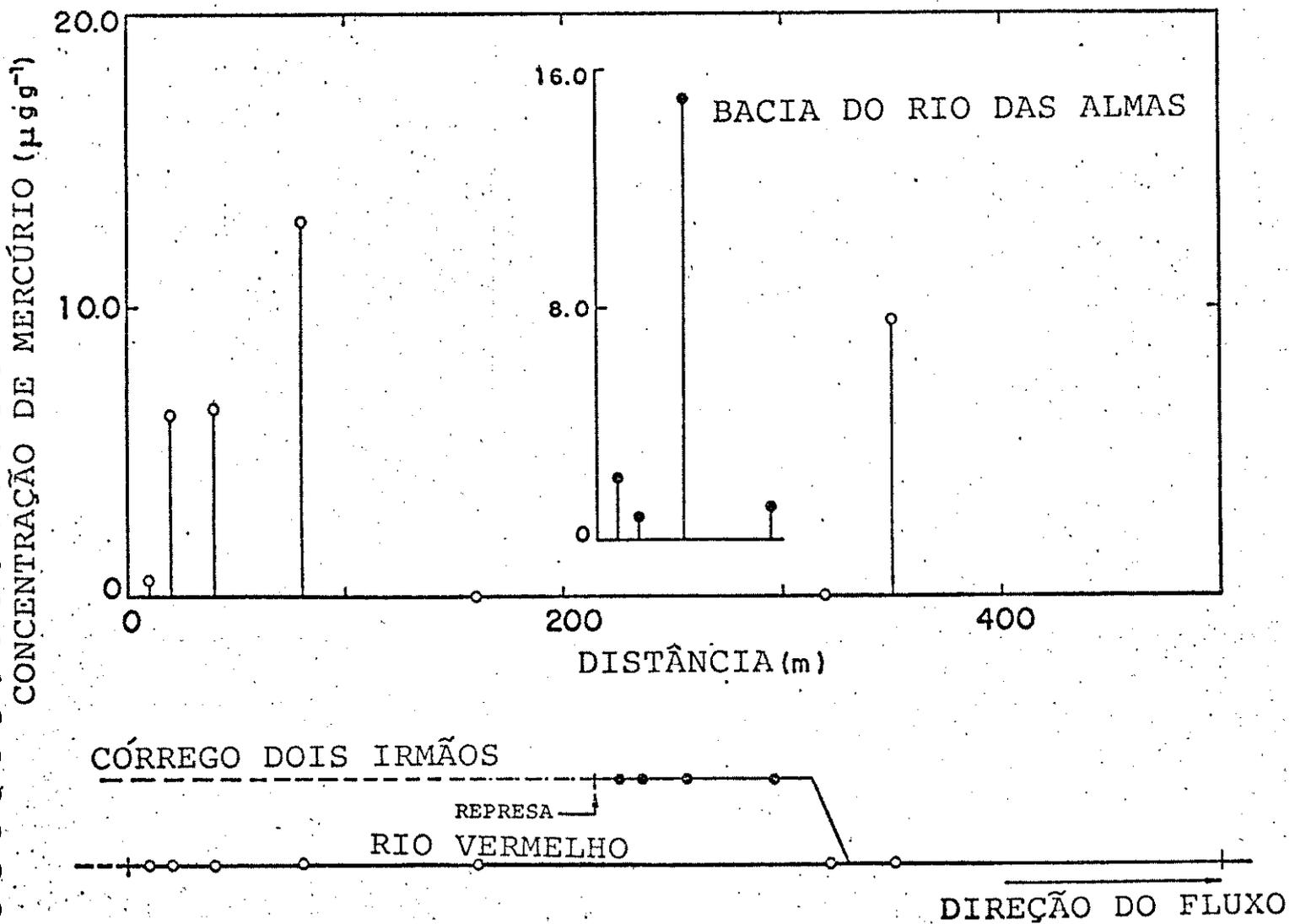


Figura III.25 - Perfil de concentração de mercúrio no sistema formado pelo Córrego Dois Irmãos e o Rio Vermelho.

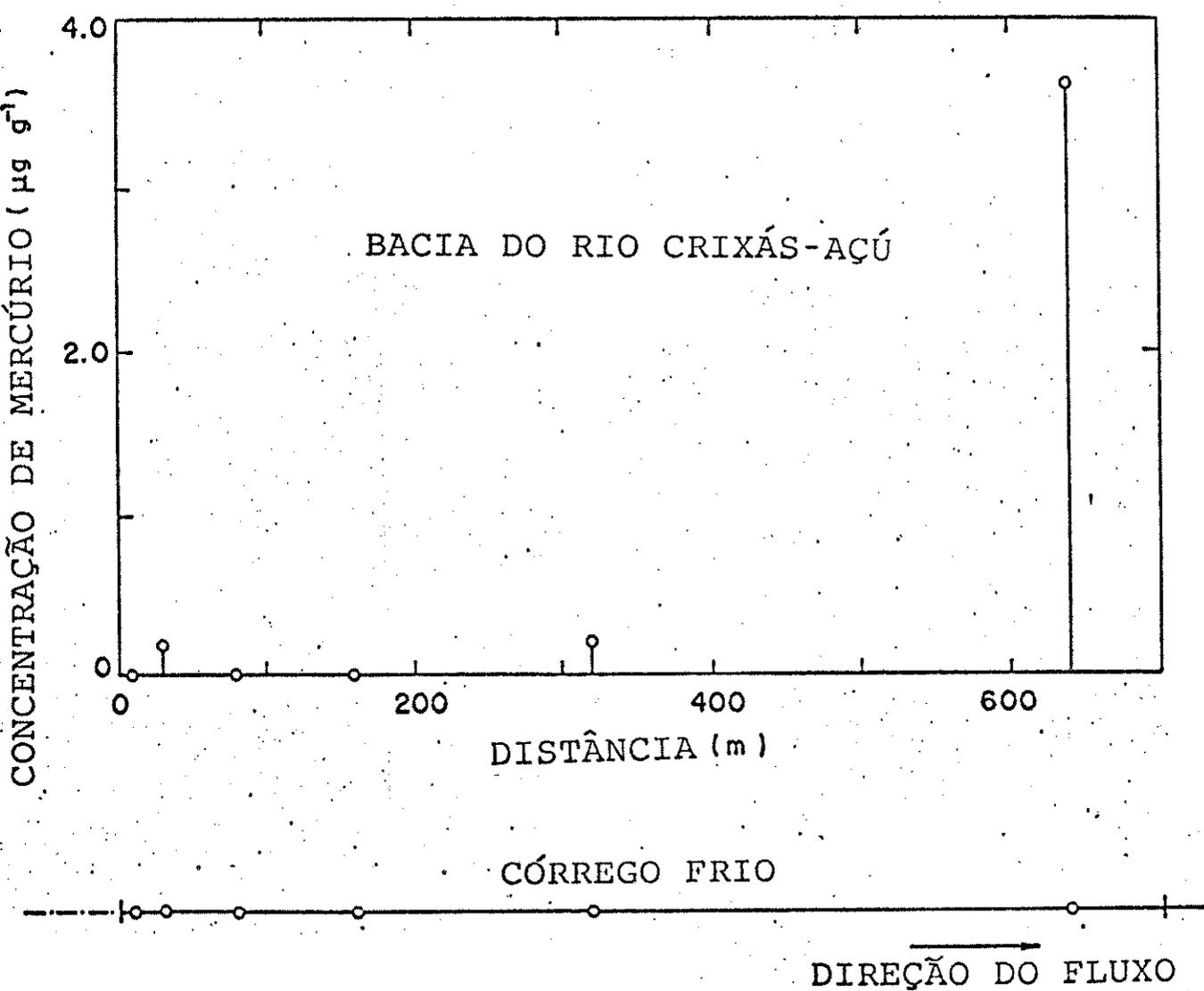


Figura III.26 - Perfil da concentração de mercúrio no Córrego Frio.

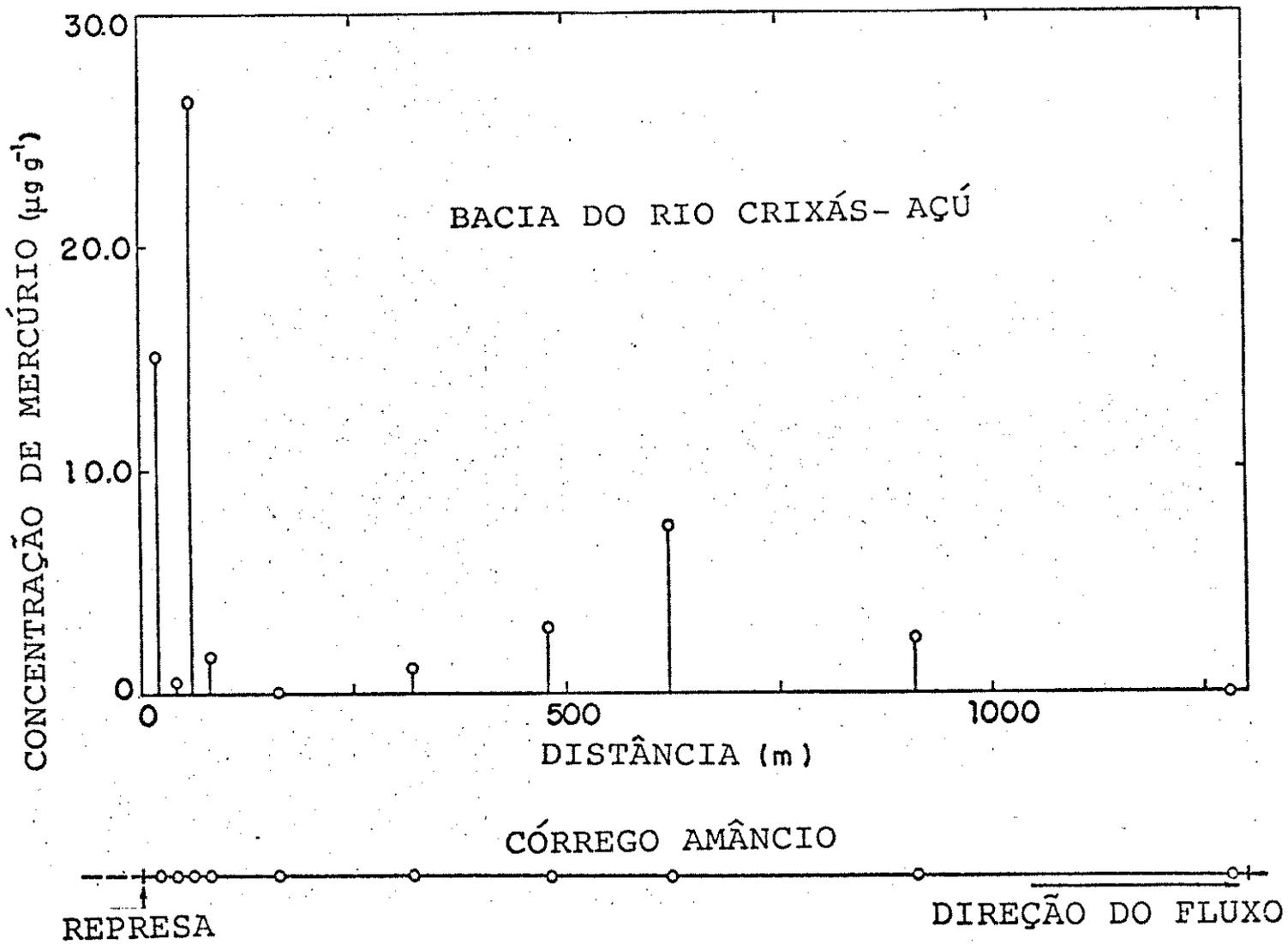


Figura III.27 - Perfil de concentração de mercúrio no Córrego Amâncio.

Tabela III.9 - Comparação do conteúdo de mercúrio em água e em sedimento.

Rio/Córrego	Situação (Junho/87)	D(m) (*)	$C_{Hg^{2+}}$ Sedimento ( $\mu g g^{-1}$ )	Água ( $ng ml^{-1}$ )
Dois Irmãos	Ativo	20	0,76	1,85
Vermelho	Ativo	80	12,75	1,97
Frio	Inativo	40	0,27	4,45
Amâncio	Em desativação	80	1,82	4,35

(\*) D = Distância do ponto inicial de amostragem (Ver Figura III.23).

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÕES

#### IV.1) Quanto ao Método Analítico Desenvolvido

Apesar do método analítico ter sido considerado sistema de Análise por Injeção em Fluxo (AIF), na configuração AIF-reverso, convém salientar que, a rigor, não se pode denominá-lo como tal. Analisando a Figura II.1 que mostra o diagrama do sistema utilizado, percebe-se que há dois fluxos intermitentes e independentes percorrendo as linhas do sistema. O primeiro deles, a linha da amostra, não passa diretamente pelo detector, como ocorre em sistemas AIF-r tradicionais. O segundo, a linha do gás hélio, apesar de arrastar o mercúrio para o detector, não o faz de forma contínua, mas carrega o vapor de  $Hg^0$  primeiramente até um concentrador que, depois de aquecido, libera o elemento de uma forma concentrada o que aumenta em muito a sensibilidade do método. Este último fator torna o parâmetro dispersão praticamente sem sentido, na forma que é avaliado em sistemas de Análise por Injeção em Fluxo (49,53).

Considerando o custo de operação do sistema, verificou-se que o investimento foi maior inicialmente, na obtenção dos eletrodos e da peça de ouro (que nunca é consumida), na construção das câmaras de separação de acrílico e da câmara de quartzo onde o plasma é gerado. Os outros materiais permanentes do sistema (injetor, tubos de Tygon e polietileno, sistemas óptico e de registro, etc.), são comuns em laboratórios que trabalham com Análise por Injeção em Fluxo.

Quanto aos materiais de consumo, os redutores usados ti-

veram seu uso bastante reduzidos em relação a trabalhos anteriores (7, 65, 67-). O consumo do gás hélio, operando com vazão de  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , é mínimo quando compara-se a operação deste plasma com o Plasma Induzido Capacitivamente (ICP), sustentado com Argônio a cerca de  $20 \text{ l min}^{-1}$  (21).

O limite de detecção é um parâmetro teórico, de significado controvertido (68). Como não se recomenda determinações à níveis próximos deste limite, este fator serve apenas como comparação da potencialidade de métodos analíticos análogos.

O limite de detecção aqui alcançado ( $0,030 \text{ ng ml}^{-1}$ ) é de cerca de 1500 vezes menor que o obtido nos sistemas ICP sem redução do  $\text{Hg}^{2+}$  e de cerca de 60 vezes menor que os sistemas ICP com redução do  $\text{Hg}^{2+}$  (21). Fazendo este mesmo tipo de comparação com o método de Absorção Atômica com geração de vapor frio acoplado ao sistema de Análise por Injeção em linha única (29), que usou uma câmara de separação similar à câmara S1 aqui utilizada, verifica-se que tem-se aqui uma sensibilidade cerca de 7 vezes maior, apesar do volume de amostra neste caso ser de 2 vezes maior ( $600 \text{ } \mu\text{l}$  de amostra injetada no sistema de linha única (29) e  $1300 \text{ } \mu\text{l}$  de amostra chegando à câmara S1 em cada injeção, no método aqui desenvolvido).

O método usando  $\text{NaBH}_4$  como redutor no lugar de  $\text{SnCl}_2$  seria vantajoso, já que o primeiro reduz todas as espécies de mercúrio, enquanto o segundo, somente o mercúrio inorgânico (69). No entanto, a presença da espécie  $\text{H}_2$  (co-produto da reação de redução) no plasma, desestabiliza-o momentaneamente antes da chegada do  $\text{Hg}^0$  vapor. Isto faz com que a frequência de análise seja menor (ver Figuras III.18 e III.21). A determinação de mercúrio total pode neste caso ser feita com  $\text{SnCl}_2$ , após a oxidação de todas as espécies de mercúrio a  $\text{Hg}^{2+}$ , usando-se persulfato de potássio (62).

O método desenvolvido com redução por  $\text{SnCl}_2$  apresenta-se quase que livre de interferentes, entre os 24 íons analisados. As interferências de  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{I}^-$  podem ser eliminadas por digestão ácida e oxidação da amostra com permanganato ou persulfato de potássio, levando estas espécies a  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{I}_2$ , que, por sua vez, não interferirão na redução do mercúrio (70).

#### IV.2) Quanto à Aplicação do Método às Amostras de Garimpo

Considerando os dados obtidos no item III.3, poderia se afirmar que o uso do mercúrio metálico em áreas de garimpo de ouro poderia não ser prejudicial em princípio, já que ele fica quase que imobilizado no sedimento. Além disso, sua concentração em água, como mercúrio dissolvido, é relativamente baixa.

Entretanto, isto precisa ser melhor investigado, pois a situação descrita neste trabalho é somente uma observação estática de sítios de prospecção com geologia, topografia, clima e hidrologia bem particulares. Além disso, as amostras foram coletadas durante a estação seca, quando o volume e vazão do rio ou córrego são baixos. Durante esta estação, poderia se esperar concentrações maiores tanto em água como em sedimento, e menor mobilidade do metal. Por outro lado, durante a estação chuvosa, um transporte mais efetivo do sedimento contaminado pode ocorrer. O transporte do sedimento também espalharia o contaminante, diminuindo a concentração real do mercúrio, a menos que um efeito reverso seja causado por uma contínua liberação de quantidades maiores de mercúrio no curso d'água. A diluição do contaminante é diretamente proporcional ao volume e vazão do rio. Por exemplo, o nível de mercúrio encontrado nos sedimentos do rio Madeira (Estado de Rondônia) variou

de 35 a 1675 ng g<sup>-1</sup>, apesar de ter sido liberado cerca de 105 toneladas entre 1975 e 1985 (75). Estes valores são muito menores do que os encontrados neste trabalho.

Se, por um lado, o mercúrio tende a ser acumulado no sedimento, ficando relativamente imobilizado, por outro, deve-se tomar cuidado com a fração de mercúrio liberado à atmosfera durante o processo de liberação do ouro da amálgama, o qual é realizado queimando-se a pasta com um maçarico. Esta fração é móvel e ativa, já que o mercúrio vapor pode ser facilmente oxidado. Processos de metilação podem ser favorecidos então com o mercúrio depositado sobre a vegetação e o solo. Finalmente, se o mercúrio oxidado e/ou o mercúrio metilado forem ingeridos por animais e/ou carregados a sistemas aquáticos, a bioacumulação do mercúrio seria favorecida, resultando em risco potencial para a população da área contaminada.

## APÊNDICE

## SOLUÇÕES-ESTOQUE DOS INTERFERENTES

- 1) Solução de  $\text{Ca}^{2+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $1,385 \text{ g}$  de  $\text{CaCl}_2$  (96% - Grupo Química) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 2) Solução de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $3,8497 \text{ g}$  de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  (P.A. - Riedel) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 3) Solução de  $\text{Cr(VI)}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $1,8670 \text{ g}$  de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (99,5% - Merck) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 4) Solução de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $2,024 \text{ g}$  de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (99% - Riedel) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 5) Solução de  $\text{Co}^{2+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $2,4713 \text{ g}$  de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (P.A. - J.T. Baker) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 6) Solução de  $\text{Cd}^{2+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $1,3712 \text{ g}$  de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (RPE - Carlo Erba) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 7) Solução de  $\text{Pb}^{2+}$  a  $3950,3 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $3,9503 \text{ g}$  de chumbo metálico em  $\text{HNO}_3$  até completa dissolução e diluiu-se a  $1000,0 \text{ ml}$  com água desionizada.

- 8) Solução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $1,341 \text{ g}$  de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (RPE - Carlo Erba) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 9) Solução de  $\text{Sn}^{4+}$  a  $10000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $13,251 \text{ g}$  de  $\text{SnCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  em  $500,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 10) Solução de  $\text{Sb}^{3+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $0,9368 \text{ g}$  de  $\text{SbCl}_3$  em  $\text{HCl } 2 \text{ M}$  e diluiu-se a  $100,0 \text{ ml}$  com água desionizada.
- 11) Solução de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $1,1605 \text{ g}$  de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  (P.A. - J.T. Baker) em  $10 \text{ ml}$  de  $\text{HNO}_3$  1:1 e diluiu-se a  $100,0 \text{ ml}$  com água desionizada.
- 12) Solução de  $\text{As}^{3+}$  a  $1031 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $1,7880 \text{ g}$  de  $\text{NaAsO}_2$  em  $1000,0 \text{ ml}$  de  $\text{HCl } 0,5 \text{ M}$ .
- 13) Solução de  $\text{Zr}^{4+}$  a  $10022 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $3,5377 \text{ g}$  de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  com 5 gotas de  $\text{HCl}$  concentrado e diluiu-se a  $100,0 \text{ ml}$  com água desionizada.
- 14) Solução de  $\text{Zn}^{2+}$  a  $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $0,9999$  de zinco metálico (99,8% - Baker) com  $5 \text{ ml}$  de  $\text{HCl } 1:1$  e diluiu-se a  $1000,0 \text{ ml}$  com água desionizada.
- 15) Solução de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $1,7992 \text{ g}$  de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (P.A. - Merck) em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.
- 16) Solução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se  $4,3175 \text{ g}$  de  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  (P.A. - Merck) com  $1,5 \text{ ml}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado em  $100,0 \text{ ml}$  de água desionizada.

- 17) Solução de Ti(IV) a  $1350 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Misturou-se 1,1054 g de  $\text{TiO}_2$  (P.A. - Merck) com 10,0031 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Fundiu-se em bico de Bunsen até líquido amarelo e aqueceu-se por mais 5 minutos. Dissolveu-se com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6% e diluiu-se a 500,0 ml com água desionizada.
- 18) Solução de  $\text{Al}^{3+}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se 6,9570 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (P.A. - J.T. Baker) em 100,0 ml de água desionizada.
- 19) Solução de  $\text{PO}_4^{3-}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se 1,886 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (99% - Qeel) em 100,0 ml de água desionizada.
- 20) Solução de  $\text{Br}^-$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se 0,746 g de  $\text{KBr}$  (99,8% - Carlo Erba) em 100,0 ml de água desionizada.
- 21) Solução de  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se 1,544 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Grupo Química) em 100,0 ml de água desionizada.
- 22) Solução de Se(IV) a  $5003,3 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se 0,7031 g de  $\text{SeO}_2$  (P.A. - Riedel) em 100,0 ml de água desionizada.
- 23) Solução de  $\text{I}^-$  a  $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se 0,6541 g de  $\text{KI}$  (99,5% - Carlo Erba) em 100,0 ml de água desionizada.
- 24) Solução de  $\text{S}^{2-}$  a  $4875 \mu\text{g ml}^{-1}$ : Dissolveu-se 3,750 g de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (P.A. - Merck) em  $\text{NaOH}$  0,1 M e diluiu-se a 100,0 ml com água desionizada.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MOORE, J.W. and RAMAMOORTHY, S.. Heavy Metals in Natural Waters - Applied Monitoring and Impact Assessment, Springer Verlag, New York, 1984, p.125-154.
- (2) SCOTT, E.C. and KANDA, F.A.. The Nature of Atoms and Molecules - A General Chemistry, Harper & Row, Ltd., New York, 1972, p.534.
- (3) SALOMONS, W. and FORSTNER, U.. Metals in the Hydrocycle, Springer Verlag, Germany, 1984, p.181.
- (4) JOHNSON, D.L. and BRAMAN, R.S.. "Distribution of Atmospheric Mercury Species near Ground". Environ. Science & Technol. 1974, 8:1003-1009.
- (5) JONASSON, I.R. and BOYLE, R.W.. "Geochemistry of Mercury and Origins of Natural Contamination of the Environment". Can. Mining and Metallurg. Bull. 1972, January:1-8.
- (6) BERMAN, E.. Toxic Metals and Their Analysis, Heyden Co., London, 1980, p.149.
- (7) STOLZENBURG, T.R.; STANFORTH, R.R. and NICHOLS, D.G.. "Potential Health Effects of Mercury in Water Supply Wells". J. Am. Water Works Assoc. 1986, 78:45-48.
- (8) LUCKOW, V. and RUSSEL, H.. "Gas Chromatographic Determination of Trace Amounts of Inorganic Mercury". J. Chromatogr. 1978, 150:187-194.

- (9) CAPPON, C.J. and SMITH, J.C.. "Gas Chromatographic Determination of Inorganic Mercury and Organomercurials in Biological Materials". Anal. Chem. 1977, 49:365-369.
- (10) Von BURG, R.; FARRIS, F. and SMITH, J.C.. "Determination of Methylmercury in Blood by Gas Chromatography". J. Chromatogr. 1974, 97:65-70.
- (11) ZARNEGAR, P. and MUSHAK, P.. "Quantitative Measurements of Inorganic Mercury and Organomercurials in Water and Biological Media by Gas-Liquid Chromatography". Anal. Chim. Acta 1974, 69:389-407.
- (12) JONES, P. and NICKLESS, G.. "Determination of Inorganic Mercury by Gas-Liquid Chromatography". J. Chromatogr. 1974, 89:201-208.
- (13) BREZEZINSKA, A.; VAN LOON, J.; WILLIAMS, D.; OGUMA, K.; FUWA, K. and HARAGUCHI, I.H.. "A Study of Determination of Dimethylmercury and Methylmercury Chloride in Air". Spectrochim. Acta 1983, 38B:1339-1346.
- (14) CONSTANZO, R.B. and BARRY, E.F.. "Alternating Current Plasma Detector for Selective Mercury Detection in Gas Chromatography". Anal Chem. 1988, 60:826-829.
- (15) TALMI, Y.. "The Rapid Sub-Picogram of Volatile Organo-Mercury Compounds by Gas-Chromatography with a Microwave Emission Spectrometric Detector System". Anal. Chim. Acta 1975, 74:107-117.

- (16) TALMI, Y. and NORVELL, V.E.. "A Rapid Method for the Determination of Methylmercury Chloride in Water Samples by Gas Chromatography with a Microwave Emission Spectrometric Detector". Anal. Chim. Acta 1976, 85:203-208.
- (17) CHIBA, K.; YOSHIDA, K.; TANABE, K.; HARAGUCHI, H. and FUWA, K.. "Determination of Alkylmercury in Seawater at the Nanogram per Liter Level by Gas Chromatography/Atmospheric Pressure Microwave-Induced Plasma Emission Spectrometry". Anal. Chem. 1983, 55:450-453.
- (18) FILIPPELLI, M.. "Determination of Traces Amounts of Organic and Inorganic Mercury in Biological Materials by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Organic Mercury Speciation by Gas Chromatography". Anal. Chem. 1987, 59:116-118.
- (19) JOHANSSON, B.; RYHAGE, R. and WESTOO, G.. "Identification and Determination of Methylmercury Compounds in Fish Using Combination Gas-Chromatography-Mass Spectrometer". Acta Chem. Scand. 1970, 24:2349-2354.
- (20) FUJITA, M. and TAKABATAKE, E.. "Continuous Flow Reduction Vessel in Determination of Mercuric Compounds by Liquid Chromatography/Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem. 1983, 55:454-457.
- (21) NABRZYSKI, M.. "Improvements in the Wet Oxidation-Dithizone Method for Determining Low Mercury Levels in Food". Anal. Chem. 1973, 45:2438-2440.

- (22) GRAS, G. and MONDAIN, J. "Microdosage colorimétrique du mercure total par la di- $\beta$ -naphtylthiorcarbazone". An. Pharm. Franc. 1981, 39:529-536.
- (23) INGMAN, F.. "Determination of Methylmercuric Ions by Photometric Titration with Dithizone". Talanta 1971, 18:744-747.
- (24) NYGAARD, D. D.. "Electrochemical Determination of Trace Mercury in Aqueous Solution". Anal. Chem. 1980, 52:358-360.
- (25) BO-XING, X.; TONG-MING, X.; MING-MENG, S. and YU-ZHI, F. . "Determination of Sub-ng/ml Levels of Mercury in Water by Electrolytic Deposition and Electrothermal Atomic-Absorption Spectrophotometry". Talanta 1985, 32: 1016 - 1018.
- (26) FRICK, D.A. and TALLMAN, D.E.. "Flow Cell for the Determination of Mercury in Water by Electrodeposition Followed by Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem. 1982, 54 : 1217-1219.
- (27) LUTZE, R.L.. "Implementation of a Sensitive Method for Determining Mercury in Surface Waters and Sediments by Cold-vapour Atomic-absorption Spectrometry". Analyst 1979, 104 : 979-982.
- (28) ODA, C.E. and INGLE, J.D.. "Continuous Flow Cold Vapor Atomic Absorption Determination of Mercury". Anal. Chem. 1981, 53:2030-2033.

- (29) PASQUINI, C.; JARDIM, W.F. and De FARIA, L.C.. "Adaptation of a Cold Vapour Mercury Analyser to Flow Injection Analysis". J. Autom. Chem. 1988, 10:188-191.
- (30) GOULDEN, P.D. and ANTHONY, D.H.J.. "Chemical Speciation of Mercury in Natural Waters". Anal. Chim. Acta 1980, 120: 129-139.
- (31) HEAD, P.C. and NICHOLSON, R.A.. "A Cold Vapour Technique for the Determination of Mercury in Geological Materials Involving its Reduction with Tin(II) Chloride and Collection on Gold Wire". Analyst 1973, 98:53-56.
- (32) KIVALO, P.. VISAPAA, A. and BACKMAN, R.. "Atomic Absorption Determination of Mercury in Fish Using the Coleman MAS-50 Mercury Analyser". Anal. Chem. 1974, 46:1814-1817.
- (33) GOTO, M.; SHIBAKAWA, T.; ARITA, T. and ISHII, D.. "Continuous Monitoring of Total Inorganic Mercury in Wastewater and Other Waters". Anal. Chim. Acta 1982, 140:179-185.
- (34) WATLING, R.J.. "A Simple Oxidation Procedure for Biological Material Prior to Analysis of Mercury". Anal. Chim. Acta 1978, 99:357-360.
- (35) DUMAREY, R.; HEINDRYCKX, R.; DAMS, R. and HOSTE, J.. "Determination of Volatile Mercury Compounds in Air with the Coleman Mercury Analyzer System". Anal. Chim. Acta 1974, 107 : 159-167.

- (36) BRANDENBERGER, H. and BADER, H.. "The Determination of Nanogram Levels of Mercury in Solution by a Flameless Atomic Absorption Technique". Atom. Absorpt. Newsl. 1967, 6:101-103.
- (37) FITZGERALD, W.F. and GILL, G.A.. "Subnanogram Determination of Mercury by Two-Stage Gold Amalgamation and Gas-Phase Detection Applied to Atmospheric Analysis". Anal. Chem. 1979, 51:1714-1720.
- (38) YOSHIDA, Z. and MOTOJIMA, K.. "Rapid Determination of Mercury in Air with Gold-Coated Quartz Wool as Collector". Anal. Chim. Acta 1979, 106:405-410.
- (39) De ANDRADE, J.C.; PASQUINI, C.; BACCAN, N. and VAN LOON, J.C.. "Cold Vapor Atomic Absorption Determination of Mercury by Flow Injection Analysis using a Teflon Membrane Phase Separator coupled to the Absorption Cell". Spectrochim. Acta 1983, 38B:1329-1338.
- (40) STURMAN, B.T.. "Development of a Continuous-Flow Hydride and Mercury Vapor Generation Accessory for Atomic Absorption Spectrophotometry". Appl. Spectrosc. 1985, 39:48-56.
- (41) ANDERSON, D.H.; EVANS, J.H.; MURPHY, J.J. and WHITE, W.W.. "Determination of Mercury by a Combustion Technique Using Gold as a Collector". Anal. Chem. 1971, 43:1511-1512.
- (42) DUMAREY, R.; DAMS, R; and HOSTE, J.. "Comparison of the Collection and Desorption Efficiency of Activated Charcoal, Silver and Gold for the Determination of Vapor-Phase Atmospheric Mercury". Anal. Chem. 1985, 57:2638-2643.

- (43) DOOLAN, K.J.. "The Determination of Traces of Mercury in Solid Fuels by High-Temperature Combustion and Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chim. Acta 1982, 140:187-195.
- (44) SIEMER, D.D. and HAGEMAN, L.. "Determination of Mercury in Water by Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Reduction and Aeration". Anal. Chem. 1980, 52:105-108.
- (45) McDONALD, C. and PAHLAVAN, G.H.. "Solvent Extraction of Mercury Using Alamine 304". Mikrochim. Acta 1982, II:77-82.
- (46) NOJIRI, Y.; OTSUKI, A. and FUWA, k.. "Determination of Sub Nanogram-per-Liter Levels of Mercury in Lake Water with Atmospheric Pressure Helium Microwave Plasma Emission Spectrometry". Anal. Chem. 1986, 58:544-547.
- (47) TANABE, K.; CHIBA, K.; HARAGACHI, H. and FUWA, K.. "Determination of Mercury at the Ultratrace Level by Atmospheric Pressure Helium Microwave-Induced Plasma Emission Spectrometry". Anal. Chem. 1981, 53:1450-1453.
- (48) THOMPSON, M. and COLES, B.J.. "Enhanced Sensitivity in the Determination of Mercury by Inductively Coupled Plasma Atomic-emission Spectrometry". Analyst 1984, 109:529-530.
- (49) BRAMAN, R.S.. "Membrane Probe-Spectral Emission Type Detection System for Mercury in Water". Anal. Chem. 1971, 43:1462-1467.
- (50) BRICKER, J.L.. "Atomic Emission Spectrometric Determination of Mercury in Natural Waters at the Part-per-Trillion Level". Anal. Chem. 1980, 52:492-496.

- (51) REIMERS, R.S.; BURROWS, W.D. and KRENKEL, P.A.. "Total Mercury Analysis: Review and Critique". J. Water Pollut. Control Federat. 1973, 45:814-828.
- (52) HATCH, W.R. and OTT, W.L.. "Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry". Anal. Chem. 1968, 40:2085-2087.
- (53) BRAMAN, R.S. and DYNAKO, A.. "Direct Current Discharge Spectral Emission-Type Detector". Anal. Chem. 1968, 40 : 95-102.
- (54) RUZICKA, J. and HANSEN, E.H.. Flow Injection Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- (55) JOHNSON, K.S. and PETTY, R.S.. "Determination of Phosphate in Seawater by Flow Injection Analysis with Injection of Reagent". Anal. Chem. 1982, 54:1185-1187.
- (56) McNerney, R.T.. "Analysis of Mercury using a Gold Film Detector". Amer. Lab. 1983, 15:64-70.
- (57) POLLOCK, E.N.. "The Determination of Mercury in Air". Atom. Spectrosc. 1980, 1:78-79.
- (58) YOSHIDA, Z. and MOTOJIMA, K.. "Rapid Determination of Mercury in Air with Gold-Coated Quartz Wool as Collector ". Anal. Chim. Acta 1979, 106:405-410.

- (59) BRAMAN, R.S. and JOHNSON, D.L.. "Selective Absorption Tubes and Emission Technique for Determination of Ambient Forms of Mercury in Air". Environm. Sci. Technol. 1974 , 8:996-1003.
- (60) SCHROEDER, W.H.; HAMILTON, M.C. and STOBART, S.R.. " The Use of Noble Metals as Collection Media for Mercury and its Compounds in the Atmosphere - a Review". Rev. Anal. Chem. 1985, VIII:179-209.
- (61) NIES ("National Institute of Environmental Studies"), Certified Reference Material Nº 5, Human Hair, Japan Environment Agency, Yatabe-Machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan, 1985.
- (62) EPA ("Environmental Protection Agency"). Manual of Methods for Chemical Analysis for Water and Wastes. 2ª edição , Washington, D.C.; 1974, p.118-138.
- (63) REIS, B. J.; ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; KRUG, F. J. and BERGAMIN Fº, H.. "Merging Zones in Flow Injection Analysis. Part 1. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Total Nitrogen and Phosphorus in Plant Material". Anal. Chim. Acta 1980, 119:305-311.
- (64) ROCHA, J.C.. "Determinação Sequencial de Cr(III) e de Cr(VI) por Injeção em Fluxo Contínuo". Tese de Mestrado, Instituto de Química - Unicamp, Campinas, 1983.
- (65) De ANDRADE, J.C.; ROCHA, J.C. and BACCAN, N.. "Sequential Spectrophotometric Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) using Flow Injection Analysis". Analyst 1985, 110:197-199.

- (66) STROBEL, H.A.. Chemical Instrumentation - A Systematic Approach. 2ª edição, Addison-Wesley, Boston, 1973, p. 292.
- (67) CHILOV, S.. "Determination of Small Amounts of Mercury". Talanta 1975, 22:205-232.
- (68) "Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis. II - Data Interpretation". Spectrochim. Acta 1978, 33B : 242-245.
- (69) ODA, C.E. and INGLE Jr., J.D.. "Speciation of Mercury by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry with Seletive Reduction". Anal. Chem. 1981, 53:2305-2309.
- (70) De ANDRADE, J.C.; BUENO, M.I.M.S.; SOARES, P.V. and CHOUDHURI, A.. "The Fate of Mercury Released from Prospecting Areas ("Garimpos") near Guarinos and Pilar de Goiás (Brazil)". An. Acad. bras. Ci. 1988, 60:293-303.
- (71) SMITH, R. and JAMES, G.V.. The Sampling of Bulk Materials, The Royal Society of Chemistry, London, 1981, p.18.
- (72) BOTHMER, M.H.; JAHNKE, R.A.; PETERSON, M.L. and CARPENTER, R.. "Rate of Mercury Loss from Contaminated Estuarine Sediments". Geochim. Cosmochim. Acta 1980, 44:273-285.
- (73) THONSON, M.L.. "Petrology of the Crixás Gold Deposit, Brazil : Evidence of Gold Associated with Hydrothermal Alteration, Subsequent to Metamorphism". IN: Proceedings of Gold'86 Symposium. 1986, Toronto, p. 284-296.

- (74) YAMAMOTO, T.; KUMAMARU, T. and SHIRAKI, A.. "Comparative Study of Sodium Borohydride Tablet and Tin(II) Chloride Reduction Systems in the Determination of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry". Fresenius Z. Anal. Chem. 1978, 292:273-277.
- (75) LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M. ; BASTOS, W.R. e SILVEIRA, E.G.. "Contaminação por Mercúrio na Amazônia: Avaliação Preliminar do Rio Madeira, Rondonia". Anais do I Congresso Brasileiro de Geoquímica . Porto Alegre, 1987, Vol. 2, p.165-169.