

MÉTODO MODIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA SEM CHAMA

Julio Cesar ROCHA*
Ademir dos SANTOS*
Jeosadaque José de SENE*

■ RESUMO: Um procedimento rápido para determinar mercúrio através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica sem chama é descrito. Baseou-se em acessório proposto por Jackwerth et al. (1976) com modificações adequadas às nossas condições de trabalho. Mercúrio é determinado entre 1-40 ng ml⁻¹ utilizando-se solução 1 mol l⁻¹ de SnCl₂.2H₂O em HCl 1 mol l⁻¹. Com fluxo de ar carregador de 1500 ml min⁻¹ é possível fazer cerca de 50 determinações por hora. O desvio padrão relativo (SR) medido com soluções de Hg(II) 15 ng ml⁻¹ foi 1,8% (n = 30), com limite de detecção (3σ, n = 30) de 0,5 ng ml⁻¹, correspondendo a 5 ng de mercúrio.

■ PALAVRAS-CHAVE: Mercúrio; espectrofotometria de absorção atômica sem chama.

Introdução

A contaminação do ambiente por mercúrio e seus efeitos tóxicos têm sido amplamente relatados nas últimas décadas.^{23,12} Espécies órgão-mercuriais podem ser separadas e identificadas através de HPLC acoplada ou não a outras técnicas.^{4,22} A determinação de Hg utilizando-se o princípio de vapor frio²¹ foi primeiramente proposta por Poluektov et al.¹⁶ em 1964. Em 1968, Hatch & Ott⁹ popularizaram um método no qual mercúrio reage com cloreto de estanho(II) em recipiente externo ao equipamento de absorção atômica. Os átomos de Hg⁰ produzidos são transportados por corrente de ar ou gás inerte até a cela de absorção instalada no equipamento de EAA. Devido ao grande número de amostras que estudos ambientais demandam, vários autores (Andrade et al.,² Maln et al.¹³) têm proposto sistemas automatizados, inclusive utilizando-se a técnica FIA¹⁹ para agilizar e otimizar os parâmetros envolvidos. A técnica FIA geralmente utiliza-se de configurações que consomem baixos

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

volumes de amostras e reagentes. Entretanto, quando se faz preconcentração e se dispõe de pequeno volume de eluato para determinar vários metais por EAA⁷, a melhor opção pode ser aplicar a técnica de microinjeção proposta em 1976 por Berndt & Jackwer.⁶

Este trabalho baseou-se no acessório para determinação de mercúrio e geração de hidreto usando EAA sem chama desenvolvido e proposto primeiramente por Jackwerth et al.¹¹ em 1979. Modificações no frasco de reação, reagentes e parâmetros experimentais foram feitos para atender nossas condições de trabalho.

Material e métodos

Equipamentos

Espectrofotômetro de absorção atômica Intralab-Varian AA/1475 com os seguintes parâmetros operacionais: comprimento de onda - 253,7 nm; fenda do monocromador - 500 μm ; corrente aplicada à lâmpada de cátodo oco - 3 mA.

Cela de absorção Varian VGA76 cilíndrica com janelas de quartzo de 15 mm de diâmetro externo, 175 mm de comprimento e respectivo suporte.

Registrador ECB (Equipamentos Científicos do Brasil) RB 101. Velocidade de registro, 1 cm min^{-1} , e faixa de operação, 500 mV.

Bomba peristáltica Varian VGA76, com cabo de bombeamento de "tygon" e velocidade de 5 ml min^{-1} .

Antes de entrar na cela de reação, a corrente de ar passa por válvula/filtro de ajuste grosso Intralab, frasco dessecante com sílica-gel, frasco contendo algodão e válvula de agulha para ajuste fino da vazão.

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada. A vidraria foi limpa através de refluxo por 4 horas em ácido nítrico concentrado e posterior limpeza do ácido com água deionizada, segundo Tschöpel et al.²⁰

Solução aquosa, estoque de 1000 mg l^{-1} em Hg(II), $7 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} em dicromato de potássio e 0,8 mol l^{-1} em ácido nítrico estocada em frasco de vidro. Por diluições, prepararam-se soluções de Hg(II) entre 0,1-4 $\mu\text{g ml}^{-1}$, mantendo-se constantes as concentrações iniciais de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e HNO_3 , segundo Feldman.⁸

Cloreto de mercúrio, p.a.; dicromato de potássio, p.a.; ácido nítrico, p.a.; cloreto de estanho(II) dihidratado, p.a.; nitrogênio gasoso.

Amostras de peixes

Foram coletadas amostras de piranha (*Pygopristis* sp) na bacia do Tietê Médio Inferior, próximo à represa de Guarapiranga, Estado de São Paulo. Fez-se digestão ácida de cerca de 1g do tecido muscular segundo procedimento descrito por Malm et al.¹³ Para testar a recuperação, adicionou-se Hg(II) como HgCl_2 em algumas amostras, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Padronização interna de mercúrio em amostras de piranha (*Pygopristis* sp)

Massa da amostra (g)	$\mu\text{g Hg}$ adicionado	% de recuperação
1,3417	0,2	97
1,0019	0,2	104
0,9734	0,4	101
1,1783	0,4	104
1,2671	0,6	98
0,9579	0,6	103

Procedimento

A Figura 1 mostra o sistema utilizado neste trabalho. O frasco de reação construído com vidro de borossilicato tem 40 mm de diâmetro externo e capacidade de 75 ml.

No funil, adicionam-se 10 ml de água deionizada e 100 μl da solução de referência de Hg(II) (entre 0,1 e 4,0 $\mu\text{g ml}^{-1}$). O escoamento para o frasco de reação é feito pela torneira do funil, que é imediatamente fechada após a transferência. Liga-se a bomba peristáltica para introduzir a solução de cloreto de estanho(II) através de capilar no fundo do frasco. Por outro capilar é borbulhada, com corrente de ar com velocidade constante de 1500 ml min^{-1} . O mercúrio gasoso é levado pela corrente de ar até a cela de absorção. Após registro do sinal máximo desliga-se a bomba, drena-se a solução pela torneira inferior, lava-se uma vez com cerca de 10 ml de água deionizada e prepara-se a próxima determinação. Enquanto isso, ocorre limpeza na cela de absorção pela corrente de ar e, conseqüentemente, a pena do registrador retorna à linha-base.

Para amostras com concentrações de mercúrio(II) inferiores a 0,1 $\mu\text{g ml}^{-1}$, em vez de adicionar 100 μl da amostra e 10 ml de água deionizada, adicionam-se 10 ml da amostra diretamente, evitando diluição.

Tabela 2 - Alturas de pico (médias de três repetições) para determinações de mercúrio em soluções de referência utilizando-se ora nitrogênio, ora ar como fluxo carregador. Condições: velocidade do fluxo carregador = 1500 ml min⁻¹ SnCl₂·2H₂O 1 mol l⁻¹ em HCl 1 mol l⁻¹; λ = 253,7; fenda = 500 μm; corrente da lâmpada = 3 mA; velocidade de registro = 1 cm min⁻¹; faixa de operação do registrador = 500 mV

Hg (ng ml ⁻¹)	Fluxo carregador/altura de pico (cm)	
	nitrogênio	ar
1	0,9	0,8
5	3,5	3,3
10	6,6	6,5
20	13,0	12,8
30	18,9	18,7
40	24,3	24,4

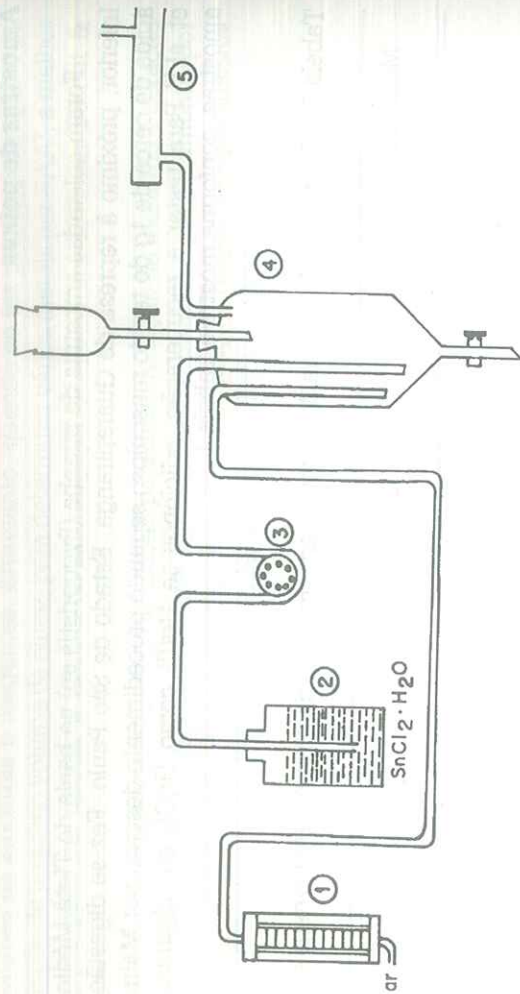


FIGURA 1 - Sistema utilizado para redução de mercúrio: 1) válvula reguladora de entrada de ar; 2) frasco contendo SnCl₂·2H₂O; 3) bomba peristáltica; 4) célula de reação; 5) frasco contendo SnCl₂·2H₂O.

Resultado e discussão

Fluxo carregador

Nos parâmetros estudados fizeram-se determinações em triplicata, utilizando-se nitrogênio como fluxo carregador de mercúrio. Em seguida, o experimento era repetido substituindo-se nitrogênio por ar. Como mostra a Tabela 2, não se observaram diferenças significativas entre os resultados obtidos com os dois carregadores, e optou-se por trabalhar com ar. Estudos ambientais geralmente demandam grande número de amostras, e as determinações devem ser feitas em triplicata. Logo, por razões econômicas, é muito importante a possibilidade da utilização de ar como carregador substituindo nitrogênio. O ar é borbulhado no fundo da cela de reação produzindo suficiente mistura da massa líquida. Como mostra a Figura 2, a corrente de ar de ser mantida constante porque influi no sinal analítico (altura do pico). Fluxo muito vigoroso (> 2000 ml min⁻¹) arrasta vapor d'água para a cela. Isso inviabiliza o processo, a não ser que a mesma tenha aquecimento e controle de temperatura.¹¹ Velocidades menores que 1000 ml min⁻¹ aumentam o sinal analítico, mas a reprodutibilidade é pior, há maior consumo de cloreto de estanho(II), a limpeza da cela de absorção é mais demorada e conseqüentemente diminui a velocidade analítica. Assim, optou-se por trabalhar com fluxo de ar de 1500 ml min⁻¹.

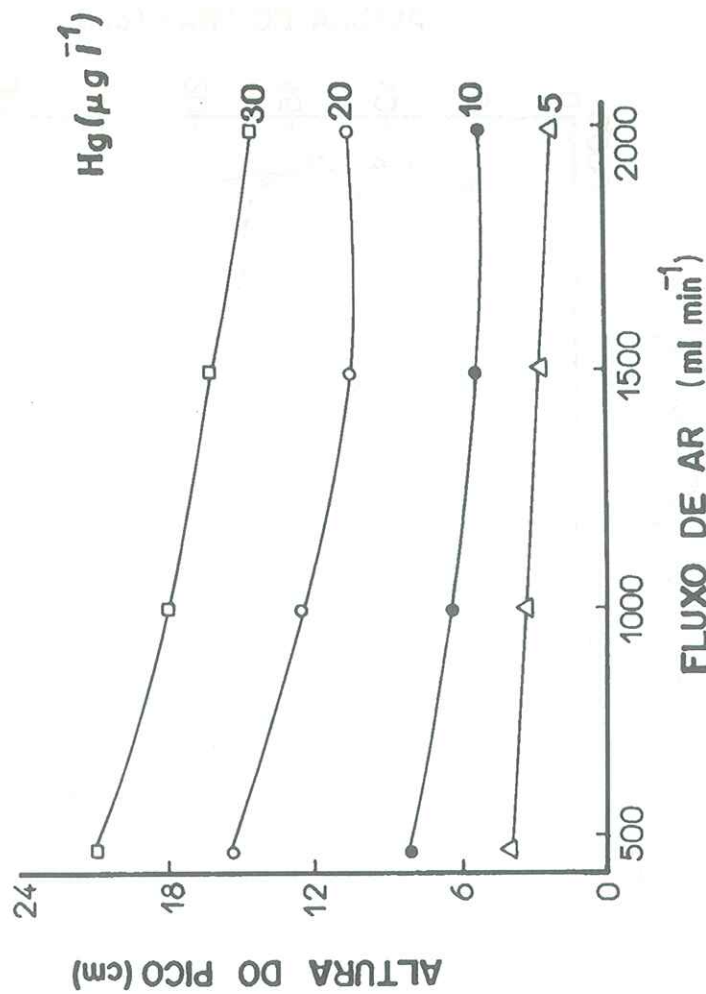


FIGURA 2 - Influência da velocidade de fluxo de ar no sinal analítico (altura do pico) para diferentes concentrações de mercúrio.

Solução redutora

Tetrahidrobórato de sódio é um poderoso agente redutor, e tem sido utilizado por vários autores^{2,13,11,18} para reduzir Hg(II). Entretanto, optou-se pela redução com cloreto de estanho(II), também bastante citado na literatura^{16,15,17} devido à grande diferença de preço entre os dois reagentes.

Na Figura 3 observa-se que concentrações de cloreto de estanho(II) acima de 0,04 mol l⁻¹ são suficientes para reduzir mercúrio(II) entre 1 e 40 ng ml⁻¹, em soluções de referência. Entretanto, antes da determinação de mercúrio, as amostras são digeridas em meio ácido e vários são os procedimentos descritos na literatura.^{13,15,1,5} Para assegurar a redução completa de possíveis excessos de permanganato de potássio remanescente da digestão ácida (por exemplo, em amostras de peixes e de sedimentos), conforme Iskandar, et al.¹⁰, optou-se também pela utilização da solução de cloreto de estanho(II) 1 mol l⁻¹. A concentração de ácido clorídrico nesta solução foi estudada entre 0,01 e 2,5 mol l⁻¹. Não se caracterizaram diferenças significativas entre as alturas dos sinais analíticos e decidiu-se por trabalhar com solução SnCl₂·2H₂O 1 mol l⁻¹ em HCl 1 mol l⁻¹.

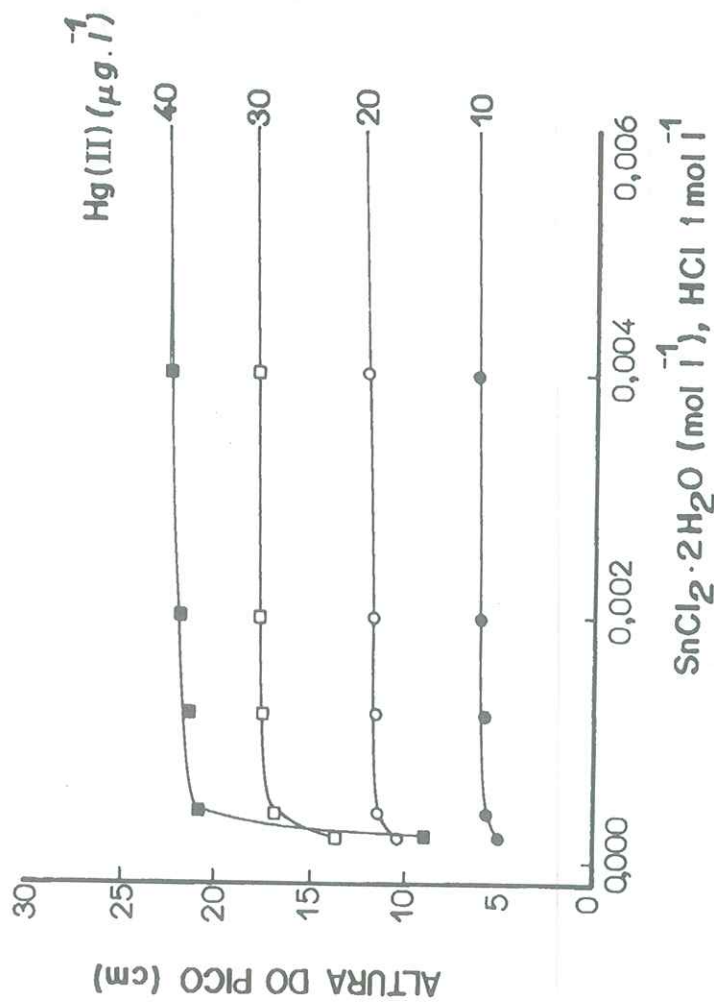


FIGURA 3 - Influência da concentração de cloreto de estanho(II) no sinal analítico (altura do pico) para diferentes concentrações de mercúrio.

O intervalo de concentração de mercúrio entre 1 e 40 ng ml⁻¹ foi escolhido por apresentar ótima linearidade na curva de calibração e também pela rápida limpeza da cela de absorção entre as determinações.

Velocidade analítica

Após cerca de 15 segundos de bombeamento (5 ml min⁻¹) atinge-se o máximo de sinal e a bomba peristáltica é desligada para economia de reagente. Passando-se entre uma determinação e outra 10 ml de água deionizada para limpeza do funil e cela de reação, é possível fazer cerca de 50 determinações por hora.

A padronização interna de mercúrio

A exatidão do método foi testada adicionando-se diferentes quantidades de mercúrio(II), como HgCl₂, em amostras de peixe. Estas quantidades foram escolhidas baseando-se nos resultados obtidos por Malm et al¹² em peixes da bacia amazônica contaminados por mercúrio.

Conforme mostra a Tabela 1, o percentual de mercúrio recuperado variou entre 97% e 104%.

Conclusão

Neste trabalho descrevemos um procedimento rápido para determinar mercúrio através de absorção atômica com geração de vapor frio. Utilizamos acessório proposto na literatura,¹¹ com modificações adequadas às nossas condições de trabalho. Mercúrio pode ser determinado entre 1-40 ng ml⁻¹ utilizando-se SnCl₂·2H₂O 1 mol l⁻¹ em HCl 1 mol l⁻¹. Com fluxo de ar carregador de 1500 ml min⁻¹, a velocidade analítica é cerca de 50 determinações por hora. O desvio padrão relativo (S_R) medido com soluções contendo 10 ng ml⁻¹ de Hg(II) foi 1,8% (n = 30). O limite de detecção (3σ, n = 30) foi 0,5 ng ml⁻¹, correspondendo a 5 ng de mercúrio.

Agradecimento

Os autores agradecem o suporte financeiro a Capes, CNPq e Fapesp.

ROCHA, J. C., SANTOS, A. dos, SENE, J. J. de. A modified method for mercury determination by flameless atomic absorption spectroscopy. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 19, p. 119-127, 1994.

■ **ABSTRACT:** A rapid procedure for the determination of mercury by the flameless atomic absorption spectroscopy method is described. This work was based on the accessory proposed by Jackwerth et al. (1979) with modifications adequate to our working conditions. Mercury is determined from 1 to 40 ng ml⁻¹ using 1 mol l⁻¹ SnCl₂·2H₂O solution in 1 mol l⁻¹ HCl. With carrier air flow of 1500 ml min⁻¹ is possible to analyze 50 samples per hour. The relative standard deviation (St) was 1.8% (n = 30), calculated in the concentration of 15 ng ml⁻¹ of Hg(II). The detection limit (3σ, n = 30) is 0.5 ng ml⁻¹, corresponding to 5 ng of mercury.

■ **KEYWORDS:** Mercury; flameless atomic absorption spectroscopy.

Referências bibliográficas

1. AGEMIAN, H., CHEAM, V. Simultaneous extraction of mercury and arsenic from fish tissues, and an automated determination of arsenic by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta.*, v. 101, p. 193-7, 1978.
2. ANDRADE, J. C. de, PASQUINI, C., BACCAN, N., 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. Part B*, v. 38B, p. 1329-38, 1983.
3. A.O.C.C. Accuracy of determination of total mercury in river water: Analytical quality control in the harmonised monitoring scheme. *Analyst*, v. 110, p. 103-11, 1985.
4. BATLEY, E. G., LOW, G. K. C. In BATLEY, E. G. (Ed.) *Trace element speciation: analytical methods and problems*. Boca Raton: CRC Press, 1989, p. 210.
5. BAXTER, D. C., FRECH, W. Critical comparison of two standard digestion procedures for the determination of total mercury in natural water samples by cold vapor atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta.*, v. 236, p. 337-84, 1990.
6. BERNDT, H., JACKWERTH, E. Automated injection method for dispensing small volume samples in flame atomic absorptions. Multielement analysis of high purity aluminum and determination of copper, iron and zinc in serum. *At. Abs. Newsl.*, v. 15, p. 109-13, 1976.
7. BURBA, P., ROCHA, J. C., SCHULTE, A. Cellulose TETPA: a chelating collector designed for multielement preconcentration in flow systems. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 346, p. 414-9, 1993.
8. FELDMAN, C. Preservation of dilute mercury solutions. *Anal. Chem.*, v. 46, p. 99-102, 1974.
9. HATCH, W. R., OTT, W. L. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, v. 40, p. 2085-7, 1968.
10. ISKANDAR, I. K., SYERS, J. K., JACOBS, D. R., KEENEY, D. R., GILMOUR, J. T. Determination of total mercury in sediments and soils. *Analyst*, v. 97, p. 388-93, 1972.

11. JACKWERTH, E., WILMER, P. G., HÖHN, R., BERNDT, H. A simple accessory for the determination of mercury and hydride-forming elements (As, Bi, Sb, Se and Te) using flameless atomic absorption spectroscopy. *At. Abs. Newsl.*, v. 18, p. 66-8, 1979.
12. MALM, O., PFEIFFER, W. C., SOUZA, C. M. M., REUTHER, R. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira river basin, Brazil. *Ambio*, v. 19, p. 11-5, 1990.
13. MALM, O., PFEIFFER, W. C., BASTOS, W. R., SOUZA, C. M. M. Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciênc. Cult.*, v. 41, p. 88-92, 1989.
14. MUNAF, E., HARAGUCHI, H., ISHII, D. Speciation of mercury compounds in waste water by microcolumn liquid chromatography using a preconcentration column with cold vapor atomic absorption spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta*, v. 235, p. 399-404, 1990.
15. OMANG, S. H. Determination of mercury in natural waters and effluents by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 53, p. 415-20, 1971.
16. POLJUKTOV, N. S., VITKUN, R. A., ZELYUKOVA, YU, V. Determination of miligamma amounts of mercury by atomic absorption in the gaseous phase. *Zh. Analit. Khim.*, v. 19, p. 937-42, 1964.
17. RAND, M. C., GREENBERG, A. G., TARAS, M. J. (Ed.) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, 1989, p. 3-29.
18. ROONEY, R. C. Use of sodium borohydride for cold-vapor atomic absorption determination of trace amounts of inorganic mercury. *Analyst*, v. 101, p. 678-82, 1976.
19. RŪZICKÁ, J., HANSEN, E. H. In WINEFORDNER, J. D., KOLTHOFF, I. M. (Ed.) *Chemical analysis*. A series of monographs on analytical chemistry and its applications. v. 62, 2. ed., 1988.
20. TSCHÖPEL, P., KOTZ, L., SCHULZ, W., VEBER, M., TÖLG, G. Zur Ursache und Vermeidung systematischer Fehler bei Elementbestimmungen in wässrigen Lösungen in ng/mL- und pg/mL-Bereich. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, v. 302, p. 1-14, 1980.
21. WELZ, B. *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft-RFG, 1985, p. 243.
22. WILKEN, R. D. Mercury analysis: a special example of species analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 342, p. 795-801, 1992.
23. WILKEN, R. D., HINTELMANN, H. In BROEKAERT, J. A. C., GÜÇER, S., ADAMS, F. (Ed.) *Metal speciation in the environment*. Berlin: Springer-Verlag, 1990, p. 339. (NATO ASI SERIES, v. G23)

Recebido em 13.1.1994.
Aceito em 9.2.1994.