

Novo método espectrofotométrico para determinação de Hg (II) em amostras de peixe

New spectrophotometric method for the determination of Hg (II) in fish samples

Lorena Carvalho MARTINIANO^{1,3}, Cicero Welligton Brito BEZERRA², Edmar Pereira MARQUES², Antonio Gouveia de SOUSA³, Ridvan Nunes FERNANDES², Aldaléa Lopes Brandes MARQUES^{1*}

Resumo

Um novo método espectrofotométrico simples, sensível e com boa seletividade é apresentado para a determinação rápida de mercúrio (II) em nível de traços com 2-mercaptop-5-metilbenzilimidazol (MMBI) como um novo reagente espectrofotométrico ($\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$), em um meio aquoso ligeiramente alcalino (tampão Britton-Robinson (BR) 0,04 M, pH 8,0). A reação é instantânea e a absorbância permanece estável por mais de 24 horas. O coeficiente de absorção molar encontrado foi de $2,71 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A composição estequiométrica do complexo é de 1:1 (Hg:MMBI). Considerável excesso dos íons cobre, zinco, chumbo e cádmio não interfere na determinação. O método desenvolvido permitiu a determinação de mercúrio na faixa de 2×10^{-6} a $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ com boa precisão e exatidão, e o limite de detecção para Hg foi de $9,9 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. O método foi aplicado com sucesso a amostras de peixe e os resultados foram avaliados com o clássico método de espectrometria de absorção atômica (EAA). Os desvios padrão relativos para as amostras analisadas foram de 7,2 e 33% ($n = 5$), enquanto os erros foram de 1,63 e 11,6. O método mostrou-se sensível, seletivo e foi aplicado para a determinação de mercúrio em amostras de peixe com resultados satisfatórios.

Palavras-chave: mercúrio; peixe; metodologia analítica.

Abstract

A simple, sensitive and selective spectrophotometric method is presented for the rapid determination of mercury (II) at trace levels using 2-mercaptop-5-methylbenzimidazole (MMBI) as a new spectrophotometric reagent ($\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$) in a slightly basic (0.04 M Britton-Robinson (BR) buffer, pH 8.0) aqueous solution. The reaction is instantaneous and the absorbance remains stable for over 24 hours. The average molar absorption coefficient was found to be $2.71 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The stoichiometric composition of the chelate is 1:1 (Hg:MMBI). Considerable excesses of copper, zinc, lead and cadmium do not interfere in the determination. The method developed allowed the determination of mercury in the range of 2×10^{-6} to $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ with good precision, accuracy and the detection limit was $9.9 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ of Hg. The method was successfully applied to fish samples and the results were evaluated and compared with classic atomic absorption spectrometry (AAS). The relative standard deviations for the samples analyzed were between 7.2 and 33% ($n = 5$), while the errors were between 1.63 and 11.6. The method was found to be sensitive, selective and was used for the determination of mercury in fish with satisfactory results.

Keywords: mercury; fish samples; analytical methodology.

1 Introdução

Entre os metais pesados que são lançados no meio ambiente, o mercúrio (Hg) é considerado o de maior potencial tóxico (ALEIXO et al., 1993; HYLANDER; GOODSITE, 2006). Mesmo presente em concentrações muito baixas, devido ao seu alto grau de toxicidade, considerável atenção tem sido devotada à determinação de mercúrio (II) e seus compostos em muitos tipos de matrizes, especialmente aquelas relacionadas com a prática de garimpagem (SVOBODA; SOTTERY; ANDERSON, 1985; AKAGI; MALM; BRANCHES, 1996), que é a principal fonte poluidora de mercúrio no país. Por isso, o mercúrio é um dos principais metais, em termos de interesse toxicológico e ambiental (CLARKSON, 1997; YALLOUZ; CAMPOS; LOUZADA, 2001; LACERDA; SOLOMONS, 1991; CASARETT; DOULL'S, 2001; TSALEV; ZAPRIANOV, 1984).

Apesar do significativo número de reações sensíveis para mercúrio com ligantes orgânicos (MARCZENKO, 1976; PERRIN, 1964), observa-se ainda a existência de certas dificuldades no aprimoramento de certas metodologias espectrofotométricas (ARAUJO, 1998), a exemplo do uso de técnicas de extração, determinações em meio não aquoso, complexos pouco coloridos, bandas espectrais mal resolvidas, determinações indiretas, etc. (ALVAREZ-COQUE et al., 1986; MEDINILLA; ALES; SANCHEZ, 1986). Apesar da alta estabilidade destes complexos, observa-se nestes estudos que as dificuldades analíticas são atribuídas principalmente à necessidade do uso de medidas derivativas de absorbância, ao uso de decréscimo de sinal analítico, etc.

Recebido para publicação em 23/1/2007

Aceito para publicação em 14/9/2007 (002229)

¹ Laboratório de Pesquisa em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Av. Portugueses, s/n, Bacanga, Campus Universitário LPQA, CEP 65080-040, São Luís - MA, Brasil, E-mail: aldalea@quimica.ufma.br

² Departamento de Química, Campus Universitário LPQA, Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Av. Portugueses, s/n, Bacanga, CEP 65080-040, São Luís - MA, Brasil

³ Laboratório de Combustíveis e Materiais - LACOM, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campus I, Cidade Universitária, CEP 58059-900, João Pessoa - PB, Brasil

*A quem a correspondência deve ser enviada

Várias técnicas têm sido utilizadas para análise de mercúrio em nível de traços em amostras ambientais, entre elas: espectrometria de absorção atômica com vapor frio (EAA-VF) (WUILLOUD, 2002; SEGAGE; BENDICHO, 1999; HAFEZ, 2001), espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (EFA-VF) (MONTESINOS, 2004; BRINDLE, 2007), espectroscopia de massa por indução de acoplamento de plasma (ALLIBONE; FATEMIAN; WALKER, 1999), e métodos eletroquímicos utilizando eletrodos quimicamente modificados (YANTASEE et al., 2003; IMISIDES; WALLACE, 1988; LABUDA; PLASKON, 1990; WANG; BONAKDAR, 1988). A técnica EAA-VF se popularizou devido à facilidade de operação, boa sensibilidade e baixo custo, quando comparada às outras técnicas (CHILOV, 1975). Esta técnica consiste na redução, a mercúrio elementar, do mercúrio presente na solução resultante da digestão prévia da amostra, com posterior arraste do vapor formado para a cela de absorção postada no caminho ótico do equipamento de absorção atômica (WELZ, 1985). O sinal de absorbância observado é proporcional à concentração do mercúrio na solução. Além das técnicas espectroscópicas, os métodos eletroquímicos (WANG, 1985), especialmente aqueles que usam as técnicas de pré-concentração (SVOBODA; SOTTERY; ANDERSON, 1985; BERMEJO-BARRERA et al., 1994; SANCHÓ et al., 1985; GUSTAVSSON, 1986; SASAKI; PACEY, 1999) e eletrodos quimicamente modificados (IMISIDES; WALLACE, 1988; CAI et al., 1993; LABUDA; PLASKON, 1990; WANG; BONAKDAR, 1988), têm sido usados na determinação de mercúrio.

Apesar da técnica de absorção atômica ser a mais usada para a determinação de mercúrio (CHILOV, 1975; CANELA; JARDIM; ROHWEDDER, 1996; BUENO; MICARONI; JARDIM, 2000; NAVARRO; LÓPEZ; SÁNCHEZ, 1992), o método espectrofotométrico continua sendo considerado o mais tradicional para a determinação de mercúrio, especialmente devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez. Este método ainda é um método oficial opcional para a análise de água potável com teor de mercúrio superior a 2 mg.L⁻¹ (STANDARD METHODS, 1989).

O presente trabalho apresenta um procedimento alternativo para a determinação de Hg (II) baseado na sua reatividade com o MMBI pela técnica espectrofotometria UV-Vis. O procedimento é aplicado em amostras de peixe. O composto MMBI (Figura 1), como outros reagentes para mercúrio, contém enxofre em sua estrutura, o que é uma característica da maioria dos reagentes para mercúrio. O procedimento proposto não necessita de medidas derivativas ou uso do decréscimo da absorbância.

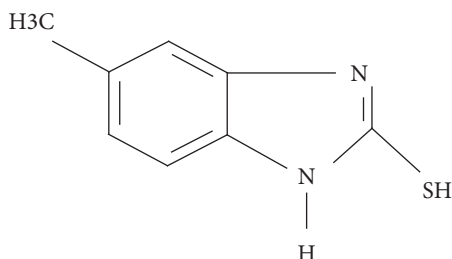


Figura 1. Estrutura molecular do MMBI.

2 Material e métodos

2.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e de origem Merck. As soluções de nitrato de mercúrio [Hg (NO₃)₂.2H₂O] foram preparadas dissolvendo-se 0,0901 g do reagente em uma solução de ácido nítrico 0,5 mol.L⁻¹, e em seguida aferindo-se para 25 mL. A solução de MMBI foi preparada dissolvendo-se 0,0165 g deste reagente em etanol, em seguida aferindo-se para 10 mL de solução. A água usada na lavagem do material e preparo das soluções foi purificada pelo sistema Nanopure (Ultrapure Water System), modelo D4741. O sistema tampão Britton-Robinson (BR) foi usado para controlar o pH, o qual é composto da mistura dos ácidos H₃BO₃, H₃PO₄ e CH₃COOH, 0,04 mol.L⁻¹, cada um deles acrescido de NaClO₄, 0,1 mol.L⁻¹ para controlar a força iônica. Este sistema foi escolhido porque abrange uma ampla faixa de pH (2 a 10), cuja solução original tem um pH aproximadamente igual a 2. A variação do pH foi obtida mediante adição de solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹, gota a gota.

2.2 Equipamentos

As medidas espectrais foram realizadas com uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, em um espectrofotômetro UV-Vis HP 8452A. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro marca DIGIMED modelo DMPH-1. As análises em absorção atômica foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica AA-50 – VARIAN.

2.3 Estequiometria da reação

Alíquotas das soluções estoque de Hg (II) e MMBI, em concentrações iguais a 1 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹ foram usadas (PEREIRA et al., 2003). Como o número de moles deve ser mantido constante, fixou-se o volume total da solução (Hg (II) + MMBI) em 1000 µL, variando apenas a razão entre os volumes das soluções de Hg (II) e MMBI. O volume da solução final foi completado para 10 mL para cada uma das 9 frações molares. De cada fração molar obteve-se um espectro de absorção do complexo com sua respectiva absorbância no λ_{máx} 320 nm.

2.4 Digestão da amostra

Cada amostra de peixe foi submetida ao seguinte procedimento de digestão (LIMA, 2005): primeiramente foi retirada a epiderme com uma pinça metálica, o tecido muscular do peixe foi então retirado e em seguida colocado no tubo digestor. Posteriormente adicionaram-se à amostra os reagentes na seguinte seqüência: 1 mL de HNO₃ + 1 mL de HClO₄, 5 mL de H₂SO₄ concentrado e 1 mL de água deionizada. Com este procedimento foi possível quebrar as ligações e destruir a matéria orgânica. Esta mistura foi colocada em tubos do bloco digestor, marca DIGIMED sob temperatura de 220 °C durante 20 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, e finalmente a amostra digerida foi transferida para um balão de 50 mL, cujo volume foi aferido com água purificada.

2.5 Procedimento espectrofotométrico UV-Vis para determinação de Hg (II)

Foram adicionados 2 mL da amostra digerida em um balão de 10 mL. Em seguida foram adicionados 100 μL de solução de MMBI $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 3 mL de solução do tampão BR, pH 8. Depois a solução foi aferida com água, antes da medida espectrofotométrica em 320 nm. Para a obtenção das curvas analíticas, cinco soluções foram preparadas contendo concentrações crescentes de Hg (II) na faixa entre 0 e $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo que a primeira solução não foi feita adição padrão (amostra pura).

2.6 Procedimento espectrométrico de absorção atômica para determinação de Hg (II)

Foram necessárias para este teste soluções de ácido clorídrico (HCl) 5 mol.L^{-1} e de boro-hidreto de sódio (NaBH_4) 0,3% em meio básico (NaOH – 0,5%), preparadas no mínimo com 48 horas de antecedência do experimento.

Preparou-se uma solução estoque de Hg (II) 200 mg.L^{-1} e desta retiraram-se alíquotas de 50, 100 e 150 μL para a obtenção de soluções de 100, 200 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, para a curva analítica do experimento de absorção.

3 Resultados e discussão

O estudo espectrofotométrico do sistema Hg (II) – MMBI teve como principal objetivo caracterizar espectralmente a formação do complexo de Hg (II) e avaliar analiticamente a aplicação da reação para a determinação do metal.

Uma avaliação preliminar sobre as condições experimentais ideais para o estudo da reatividade espectral do sistema Hg (II)-MMBI revelou que somente o uso do ligante como referência, em vez da água, propiciaria as condições espectrais convenientes para a aplicação analítica do sistema, conforme é apresentado na Figura 2. Nesta figura tem-se o espectro do complexo, cujas medidas foram realizadas usando água (a) ou o próprio ligante (b) como referência.

O deslocamento do λ_{max} de 292 nm (Figura 2a) para 320 nm (Figura 2b) é atribuído ao uso do ligante como referência, em cujas condições observou-se que à medida que a concentração de Hg (II) aumenta, há um aumento da absorbância na região correspondente à banda do complexo Hg (II) – MMBI, ao redor de 320 nm, conforme é desejado em termos de reatividade analítica. Quando a água é usada como referência, ambos, ligante e complexo absorvem na mesma região espectral ao redor de 292 nm, inviabilizando o procedimento analítico. Uma boa resolução e sensibilidade para Hg (II) foram obtidas usando o ligante como referência, condições estas usadas em todas as medidas subseqüentes no presente estudo.

3.1 Estudo da estequiometria da reação

O estudo da estequiometria da reação foi realizado utilizando o método das variações contínuas, conhecido como Método de Job, que é um método simples e amplamente usado para a determinação espectrofotométrica da fórmula de um complexo (PEREIRA et al., 2003). Após a obtenção dos espectros de absorção das soluções do complexo e respectivas absorbâncias em 320 nm (λ_{max}), observou-se que até à proporção de 1:1 (L:M) houve um aumento da absorbância da banda correspondente ao complexo, havendo uma diminuição da mesma à medida que a concentração de Hg (II) era diminuída.

Com estes resultados construiu-se o gráfico da fração molar do ligante versus as absorbâncias, em 320 nm (λ_{max}), referente ao complexo (Figura 3). Obteve-se assim uma curvatura na região correspondente à fração molar igual a 0,5, indicando a predominância da espécie 1:1 (1 Hg e 1 MMBI).

3.2 Performance analítica do sistema Hg (II) – MMBI

A otimização dos parâmetros experimentais visando a determinação de Hg (II) foi realizada através de experimentos que envolveram efeito do pH, concentração do ligante e faixa de concentração do metal. A Figura 4 mostra o estudo do efeito do pH da solução sobre a absorbância da solução do complexo

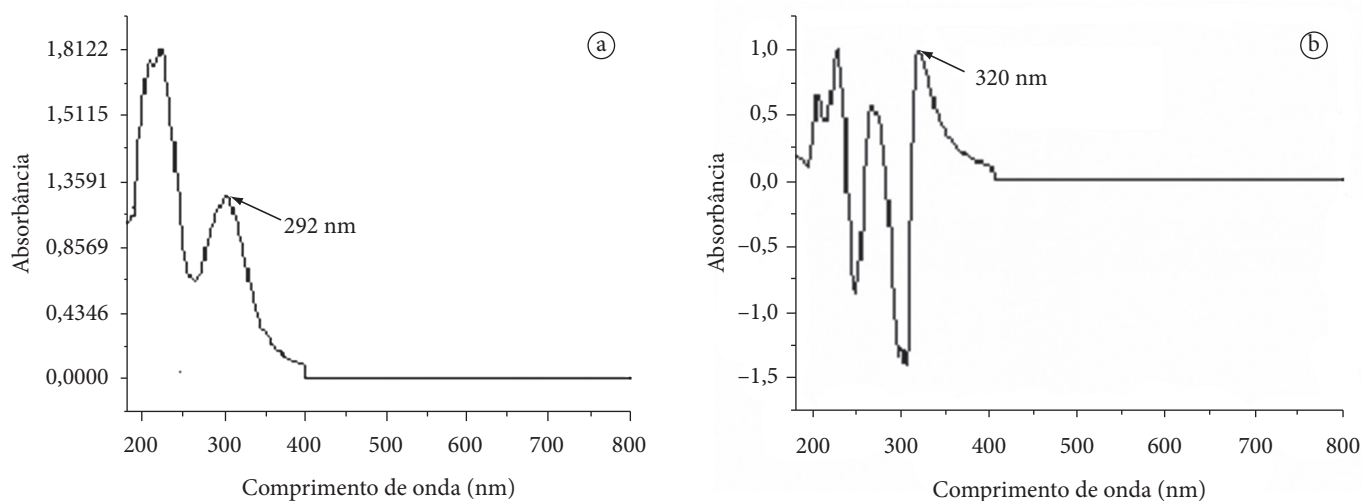


Figura 2. Resposta espectral do sistema Hg (II) - MMBI; a) usando água; e b) o próprio ligante como referência nas medidas espectrais. [MMBI] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; [Hg (II)] = $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Hg (II)-MMBI, em 320 nm, na região de 2 a 10. No intervalo de pH entre 2 e 4 observou-se apenas uma pequena variação da absorvância. Em maiores valores de pH, regiões de 4 a 8 e 8 a 10, verificou-se uma variação brusca da absorvância, com um máximo em pH 8. Este comportamento pode ser atribuído

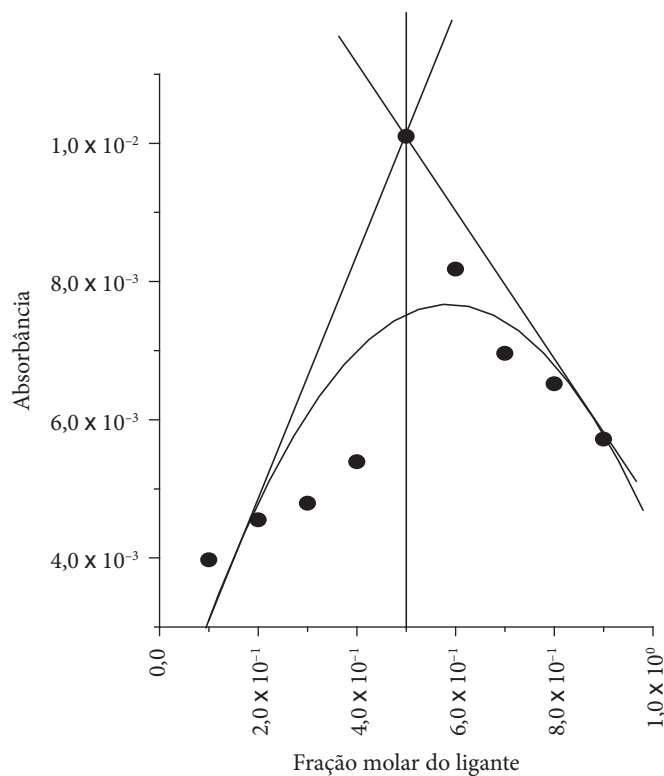


Figura 3. Curva das variações contínuas do complexo Hg (II) - MMBI.

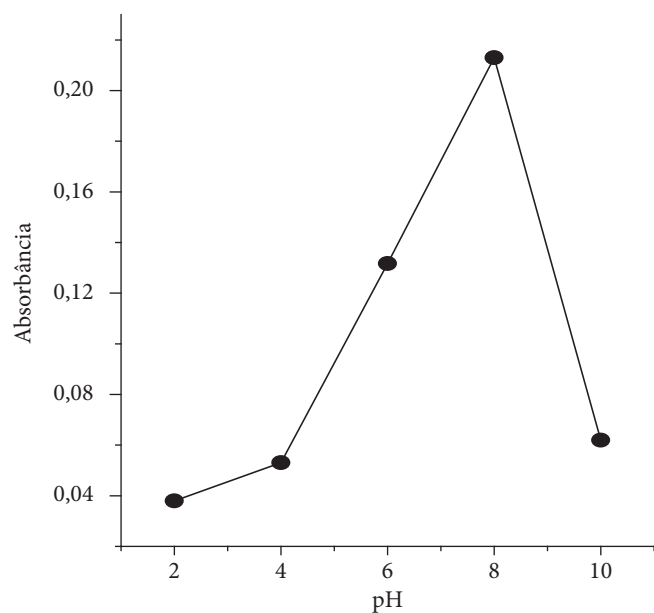


Figura 4. Efeito do pH sobre a absorvância da solução do complexo Hg (II) - MMBI em tampão BR. [Hg (II)] = 8×10^{-6} mol.L⁻¹. pH (2 a 10).

a uma competitividade entre os íons H⁺ e Hg⁺⁺ e a conseqüente complexação do íon Hg (II) com o ligante MMBI. Por estes resultados, o valor de pH igual a 8 foi considerado ideal para a reatividade do sistema e, portanto, usado em todas as medidas subsequentes.

A Figura 5 mostra a curva de calibração para Hg (II) nas condições otimizadas (pH = 8; tampão BR; [MMBI] = 1×10^{-4} mol.L⁻¹). Conforme é observado na região entre 200 e 310 nm não há uma boa definição espectral (Figuras 2 e 5), e três bandas de absorção são observadas. A banda bem definida, entre 310 e 360 nm, com um máximo em 320 nm, corresponde à banda do complexo

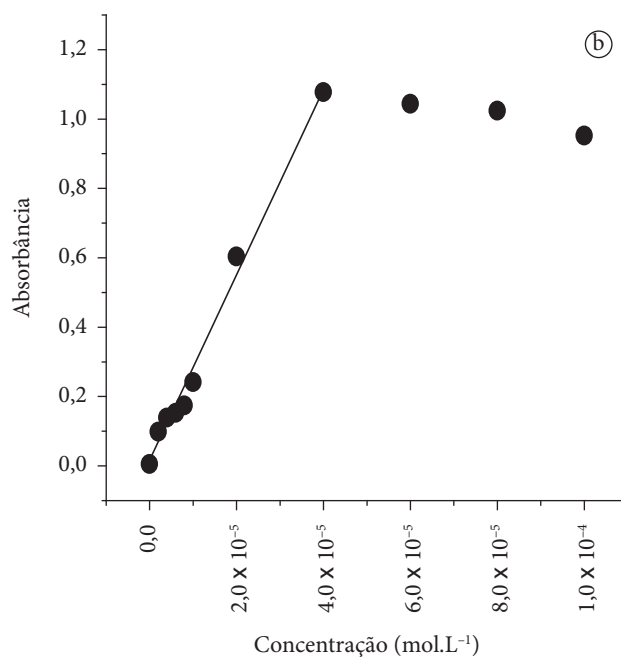
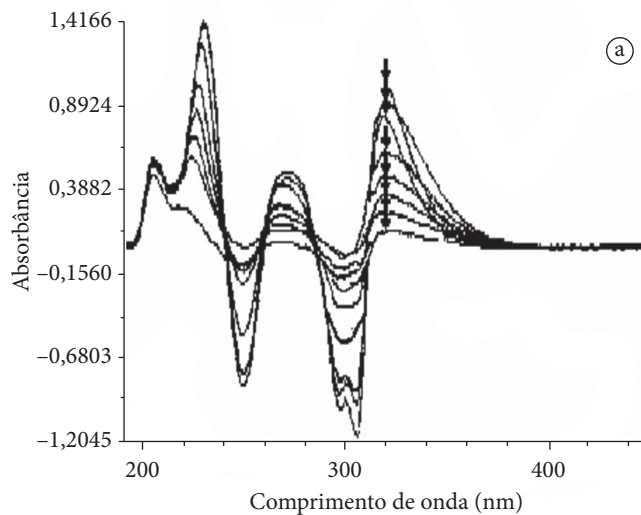


Figura 5. a) Resposta espectral do sistema Hg (II) - MMBI. [MMBI] = 1×10^{-4} mol.L⁻¹; [Hg (II)] = 2×10^{-6} a 4×10^{-5} mol.L⁻¹, usando o ligante como referência; e b) curva de calibração do sistema Hg (II) - MMBI; [Hg (II)] = 2×10^{-6} a 1×10^{-4} mol.L⁻¹, usando o ligante como referência.

Hg (II)-MMBI, a qual somente é obtida mediante o uso do ligante como referência, conforme já mencionado. Acredita-se que nestas condições haja uma subtração da contribuição do ligante (picos 1 e 2 na Figura 2) sobre a absorção do sistema Hg (II)-MMBI, permitindo um espectro puro para o complexo.

Observa-se uma boa resposta linear da curva apresentada na Figura 5, na faixa de concentração de 2×10^{-6} mol.L⁻¹ a 4×10^{-5} mol.L⁻¹ de Hg (II), em 320 nm. Conforme se observa, a reta passa muito próxima da origem, e por outro lado, nesta faixa de concentração estudada foi observado um pequeno patamar após $4,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Através da equação de Lambert Beer ($A = \epsilon bC$) determinou-se o coeficiente de absorvidade molar, cujo valor ($27126,05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) indica uma boa sensibilidade analítica para a determinação de Hg (II). Com estes resultados, concluiu-se que o procedimento apresenta uma boa performance analítica, comprovada pelo coeficiente de correlação (0,9943) e pela equação: $y = 0,05397 + 27125,9004 x$.

3.3 Estudo de interferência

O estudo de interferência de cátions metálicos é sempre um assunto relevante em Química Analítica, especialmente quando se propõe um novo procedimento analítico. Os metais Pb (II), Cu (II) e Cd (II) foram escolhidos para o presente estudo porque estes elementos são encontrados comumente em meio aquático natural e estão entre os principais metais, além do mercúrio. O estudo foi realizado em pH 8 (tampão BR) com base no aumento ou no decréscimo da absorbância do pico do complexo, em λ_{max} 320 nm, considerando uma concentração constante de Hg II (8×10^{-6} mol.L⁻¹). Os metais avaliados não apresentaram nenhuma variação de absorbância até 100 vezes (8×10^{-4} mol.L⁻¹) em relação à concentração de Hg (II).

3.4 Aplicação em amostra real

O procedimento foi aplicado satisfatoriamente em amostras de peixes (aracú, dourada e filhote), provenientes do Instituto Evandro Chagas, Belém-PA, onde existem atividades de garimpo. A Figura 6 mostra a resposta espectral (a) e a curva de adição padrão (b) referente à aplicação do procedimento em uma dessas amostras de peixe, em pH 8 (tampão BR).

A Tabela 1 apresenta os resultados da determinação das concentrações de Hg (II) nas amostras de peixe, em estudo com a avaliação estatística do procedimento sobre a reprodutibilidade (RSD, $n = 5$) e exatidão, através da comparação entre os resultados espectrofotométricos - presente trabalho - e os resultados obtidos pela técnica Espectrometria de Absorção Atômica, EAA; usando gerador de hidretos apresentou valores de RSD e erro entre 1,63 e 11,6 e entre 7,2 e 33%, respectivamente, para as amostras analisadas, conforme Tabela 2. Considerando-se a natureza e a diferença entre os métodos, os resultados foram considerados satisfatórios. Os experimentos realizados apresentaram limite de detecção igual a $9,9 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹.

4 Conclusões

O método otimizado para determinação de Hg (II) com MMBI, pela técnica UV-Vis, apresentou características espec-

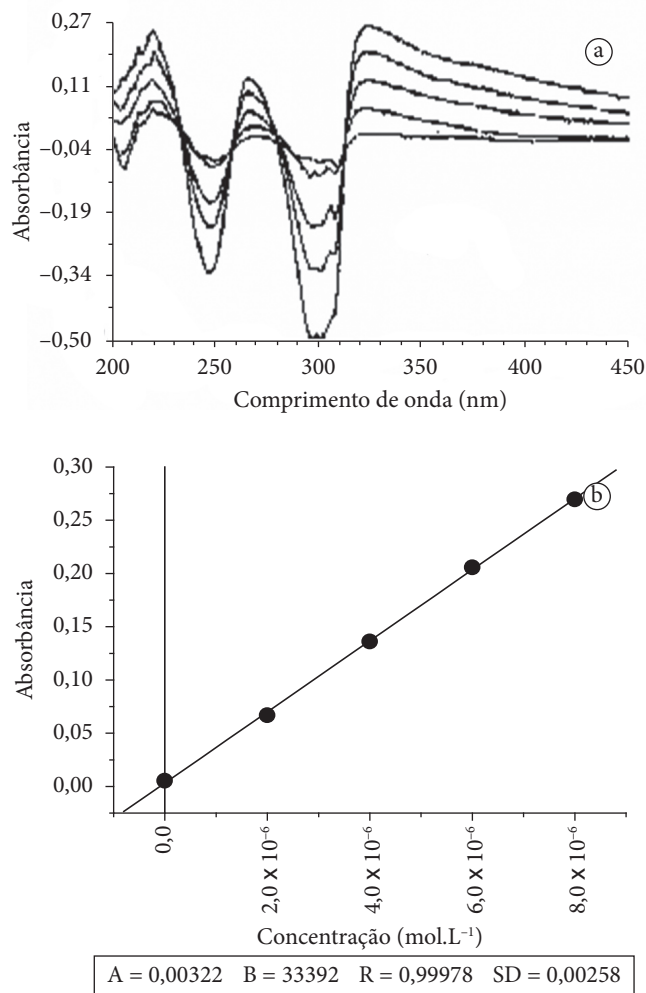


Figura 6. a) Espectros UV-Vis; e b) curva analítica referentes aos resultados experimentais para a determinação de mercúrio pela técnica de adição padrão para a amostra de peixe aracú.

Tabela 1. Concentração de Hg (II) ($n = 5$) em três amostras de peixe do instituto Evandro Chagas.

Amostra	Concentração de dourada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Concentração de aracú ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Concentração de filhote ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Amostra 1	242,71	7,54	294,86
Amostra 2	222,65	18,55	294,86
Amostra 3	232,68	0,18	320,94
Amostra 4	171,91	7,34	274,81
Amostra 5	234,69	15,02	314,92
\bar{X}	232,7	12,1	298,8
SD	$4,11 \cdot 10^{-8}$	$2,78 \cdot 10^{-8}$	$9,15 \cdot 10^{-8}$
RSD	3,54%	46,02%	6,14%
$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	$\bar{X} \pm 6,53 \cdot 10^{-8}$	$\bar{X} \pm 4,42 \cdot 10^{-8}$	$\bar{X} \pm 1,13 \cdot 10^{-7}$

Tabela 2. Resultados obtidos para Hg (II) pelas técnicas UV-Vis e EAA.

Nº	Amostra de peixe	UV-Vis ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	EAA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Erro (%)
1	Dourada	232,7	310	33
2	Aracú	12,1	14,1	16,6
3	Filhote	298,8	277,2	7,2

trais satisfatórias podendo ser aplicado para a determinação de Hg (II) na ordem de 10^{-6} mol.L⁻¹. A aplicação analítica do procedimento proposto em peixes provenientes de lagos onde há atividades de garimpo revelou que o método é sensível ($\epsilon = 27126,05$ mol.L⁻¹ cm⁻¹), reprodutivo e exato (erro de no máximo 33%). O limite de detecção (3S) encontrado foi de $9,9 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹.

Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem à FAPEMA e ao CNPq pelo apoio financeiro para a pesquisa e à CAPES pela bolsa concedida à aluna.

Referências bibliográficas

- AKAGI, H.; MALM, O.; BRANCHES, F. J. P. Human exposure to mercury due to gold mining in the Amazon, Brazil: a review. **Environmental Science**, v. 4, p. 199-211, 1996.
- ALEIXO, L. M. et al. Development of a chemically modified electrode based on carbon paste and functionalized silica gel for preconcentration and voltammetric determination of mercury(II). **Analytica Chimica Acta**, v. 271, n. 1, p. 143-148, 1993.
- ALLIBONE, J.; FATEMIAN, E.; WALKER, P. J. Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, n. 2, p. 235-239, 1999.
- ALVAREZ-COQUE, G. M. C. et al. Spectrophotometric determination of mercury (II) and silver (I) with copper (II) and diethyldithiocarbamate in the presence of triton X-100. **Talanta**, v. 33, n. 8, p. 697-699, 1986.
- ARAUJO, N. O. **Desenvolvimento de Eletrodos Quimicamente Modificados para Determinação de Espécies de Mercúrio**. Relatório PIBIC-Ufma, São Luis/MA, Brasil, 1998. 36 p.
- BERMEJO-BARRERA, P. et al. Palladium as a chemical modifier for the determination of mercury in marine sediment slurries by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. **Analytical Chimica Acta**, v. 296, n. 2, p. 181-193, 1994.
- BRINDLE, I. D. Vapour-generation analytical chemistry: from Marsh to multimode sample-introduction system. **Analysis Bioanalytical Chemistry**, v. 388, p. 735-741, 2007.
- BUENO, M. I. M. S.; MICARONI, R. C. C. M.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio: Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487-495, 2000.
- CAI, X. et al. Stripping voltammetric determination of traces of mercury using a carbon paste electrode modified with 2-mercapto - 4 (3H) - quinazolinone. **Mikrochimica Acta**, v. 112, p. 135-146, 1993.
- CANELA, M. C.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Automatica Determination Of Mercury In: Sample Of Interst. **Journal of Automatic Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 193-198, 1996.
- CASARETT and DOULL'S. Toxicology, the basic science of poisons. 4 ed. New York: **Pergamon Press**, 1991. p. 647-651.
- CHILOV, S. Determination of small amounts of mercury. **Talanta**, v. 22, n. 3, p. 205-232, 1975.
- CLARKSON, T. W. et al. The toxicology of mercury. **The New England Journal of Medicine**, v. 34, n.18, p. 369-403, 1997.
- GUSTAVSSON, I. Determination of mercury in sea water by stripping voltammetry. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 214, p. 31-35, 1986.
- HAFEZ, M. A. H. et al. Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene - PAN (ion - exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 53, n. 4, p. 749 -760, 2001.
- HYLANDER, L. D.; GOODSITE, M. E. Environmental costs of mercury pollution. **Science Total Environmental**, v. 368, n. 1, p. 352-370, 2006.
- IMISIDES, M. D.; WALLACE, G. G. Deposition and electrochemical stripping of mercury ions on polypyrrole based modified electrodes. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial**, v. 246, n. 1, p. 181-191, 1988.
- LABUDA, J.; PLASKON, V. Determination of mercury ions on a diphenylcarbazone bulk modified graphite electrode. **Analytical Chimica Acta**, v. 228, n. 2, p. 259-263, 1990.
- LACERDA, L. D.; SOLOMONS, W. Mercury in the Amazon: A Chemical Time Bomb? Rio de Janeiro: **Cetem/CNPq**, 1991. 46 p.
- LIMA, A. P. S. et al. Mercury and Selenium Concentrations in Fish Sample from Cachoeira do Piriá Municipality, Pará State, Brazil. **Environmental Research**, v. 97, p. 236-244, 2005.
- MARCZENKO, Z. Spectrophotometric Determination of Elements. **Chichester, U.K.: Ellis Horwood**, 1976. p. 360-365.
- MEDINILLA, J.; ALES, F.; SANCHEZ, F. G. Spectrophotometric and second-derivative spectrophotometric determination of mercury in organomercurials by means of benzyl 2 - pyridyl ketone 2 - quinolyldhydrazone. **Talanta**, v. 33, n. 4, p. 329-334, 1986.
- MONTESINOS, P. C. et al. Cold vapour atomic fluorescence determination of mercury in milk by slurry sampling using multicommutation. **Analytical Chimica Acta**, v. 506, n. 2, p. 145-153, 2004.
- NAVARRO, M.; LÓPEZ, M. C.; SÁNCHEZ, H. L. Microwave dissolution for the determination of mercury in fish by cold vapour atomic absorption spectrometry. **Analytical Chimica Acta**, v. 257, n. 1, p. 155-158, 1992.
- PEREIRA, C. F. et al. potencialidades analíticas do sistema Cu (II) - amarelo de alizarina R: Um novo procedimento espectralítico para determinação de Cu(II) no nível de micromolar e estudos de equilíbrios em solução **Revista Analytica**, v. 4, n. 4, p. 53-28, 2003.
- PERRIN, D. D. Organic Complexing Reagents, Interscience. New York, 1964, p. 92 .
- SANCHO, D. et al. Determination of mercury in refined beet sugar by anodic stripping voltammetry without sample pretreatment. **Food Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 74-77, 1985.
- SASAKI, K.; PACEY, G. E. The use of ozone as the primary digestion reagent for the cold vapor mercury procedure. **Talanta**, v. 50, n. 1, p. 175-181, 1999.
- SEGADE, S. R.; BENDICHO, C. On-line high-performance liquid-chromatographic separation and cold vapor atomic absorption spectrometric determination of methylmercury and inorganic mercury. **Talanta**, v. 48, n. 2, p. 477-484, 1999.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17 ed. Washington, USA: Apha/Awwa/ Wpcf, 1989.
- SVOBODA, G. J.; SOTTERY, J. P.; ANDERSON, C. W. Differential-pulse anodic stripping voltammetry of mercury with gold-film micro- electrodes. **Analytical Chimica Acta**, v. 166, p. 297-299, 1985.

- TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Boca Raton: CRC Press Inc., 1984. cap. 23, p. 151-160.
- WANG, J. Stripping Analysis: principles, instrumentation and applications. Deerfield Beach: VCH Publishers, 1985.
- WANG, J.; BONAKDAR, M. Preconcentration and voltammetric measurement of mercury with a crown-ether modified carbon-paste electrode. **Talanta**, v. 35, n. 4, p. 277-280, 1988.
- WANG, J.; BONAKDAR, E. M. Preconcentration and voltammetric measurement of mercury with a crown-ether modified carbon-paste electrode. **Talanta**, v. 35, n. 4, p. 277-280, 1988.
- WELZ, B. Atomic Absorption Spectrometry. 2 ed. Weinheim Vch, 1985. p. 37.
- WUILLOUD, J. C. A. et al. Separation and preconcentration of inorganic and organomercury species in water samples using a selective reagent and an anion exchange resin and determination by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 4, p. 389-395, 2002.
- YANTASEE, W. et al. Voltammetric detection of lead (II) and mercury (II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). **Analyst**, v. 128, n. 5, p. 467-472, 2003.
- YALLOUZ, A; CAMPOS, R. C.; LOUZADA, A. Níveis de mercúrio em atum sólido enlatado comercializado na cidade do Rio de Janeiro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 1-4, 2001.