

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100014>

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO ARSÊNIO EM CABELO USANDO O MÉTODO DO DIETILDITIOCARBAMATO DE PRATA (SDDC) E TRIETANOLAMINA/CHCl₃ COMO SOLVENTE

Simone de Fátima Pinheiro PEREIRA*

Sérgio Luis Costa FERREIRA**

Antonio Celso Spínola COSTA**

Augusto César Fonseca SARAIVA***

Antonia Kelen Frota SILVA*

RESUMO: Pelo uso de técnicas mais baratas, como a do SDDC, é possível determinar níveis traços de arsênio em cabelo; entretanto esta técnica apresenta alguns inconvenientes como baixa estabilidade e o odor desagradável da piridina. A piridina foi substituída por trietanolamina/CHCl₃ e as características analíticas do complexo foram estudadas. O complexo foi estável por 270 minutos, a faixa de aplicação da lei de Beer foi de 0,0 a 25,0 mg As, a repetibilidade foi de 0,028 mg As, o limite de detecção foi de 18,6 mg de As/L e a sensibilidade (ϵ) de $1,12 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. O método foi aplicado à amostras de cabelo. A lavagem das amostras foi feita com extran e água desionizada e seca em estufa (40-60°C). 0,1000 g de amostra foi submetida à 11 métodos de digestão. O melhor método foi o que usou uma solução 1:1 de HNO₃ e H₂SO₄ concentrados em temperatura de 100-110°C com evaporação até fumos de SO₃. O tempo de abertura é um inconveniente neste tipo de digestão.

PALAVRAS-CHAVE: dietilditiocarbamato de prata, arsênio, trietanolamina, cabelo.

Introdução

Arsênio ocorre naturalmente na crosta terrestre⁹, mas uma quantidade considerável de arsênio é adicionada ao ambiente humano através do uso de inseticidas²⁴, preservativo de madeira¹², veneno para formiga, pigmento de tinta, papel de parede, papel pega mosca, banho para peles, aditivos de vidro etc²². No corpo humano arsênio é encontrado em níveis que variam em torno de 0,0005 a 0,032 mg/g (sangue), na urina os níveis considerados normais são em torno de 0,01 mg/g e no cabelo os níveis normais são abaixo de 1 mg/g²⁷.

O arsênio é um elemento de grande importância para o meio ambiente, pois assim como o mercúrio, chumbo e cádmio apresentam efeitos danosos a saúde quando absorvido pelo homem. A toxicidade do trióxido de arsênio e seus efeitos sobre organismos vivos são conhecidos desde a antigüidade²³; vários autores têm estudado o arsênio em amostras biológicas²⁵. Altas doses de arsênio causam envenenamento agudo e em alguns casos pode ser fatal¹⁵. Exposições crônicas são causas de doenças da pele, câncer⁸, desordens nervosas, problemas respiratórios²⁷, doença do pé negro⁶ e outros efeitos patológicos. As mais importantes técnicas citadas na literatura para a determinação de níveis traços de arsênio são as que usam a técnica da geração de hidreto (arsina) como a espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS)⁷ e a da espectrofotometria molecular usando o SDDC¹, a ativação neutrônica¹⁷ e a espectrometria de fluorescência atômica²¹ também são muito utilizadas. A simplicidade e o custo do método do SDDC permite seu uso em laboratórios modestos que não contam com recursos para a compra de equipamentos sofisticados⁴. A determinação dos níveis de arsênio no cabelo de pessoas com histórico de trabalho em lavouras, garimpos e madeiras ou em locais sujeitos à poluição por arsênio permitirá um tratamento adequado para as pessoas onde os níveis encontrados estejam acima de 1mg/g e permitirá a tomada de decisões para a prevenção de possíveis contaminações onde os níveis estejam próximos ao tolerável.

Parte Experimental

Metodologia

A técnica de geração de hidretos existe há mais de 160 anos, Marsh¹⁹ foi quem primeiramente sugeriu a determinação de arsênio usando esse procedimento; o ensaio de Gutzeit¹⁹ é uma simplificação do ensaio de Marsh¹⁹. Cerca de 100 anos depois de Marsh¹⁹, Vasak & Sedivec²⁶ propuseram o uso do dietilditiocarbamato de prata dissolvido em piridina como solução absorvedora da arsina, gerada através da reação com zinco em meio clorídrico. Alguns problemas de metodologia, como a pouca estabilidade do complexo e as variações da sensibilidade devido à pureza do SDDC e do zinco e o odor desagradável da piridina têm gerado vários estudos sugerindo modificações no método, essas modificações sugerem a troca do zinco por boroidreto³ e da piridina por outras aminas⁵. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar o uso da mistura trietanolamina/CHCl₃ em substituição a piridina na determinação de arsênio em amostras de cabelo pelo método do SDDC usando zinco e boridreto de potássio (KBH₄) como redutores; estudar vários métodos de digestão de cabelo e as recuperações do arsênio neste tipo de matriz; determinar

quantidades traços de arsênio em amostras de cabelo usando alternativas ao método do SDDC e comparar os resultados obtidos com a metodologia.

Condições Experimentais

O gerador de hidreto

O gerador de hidreto usado ([Figura 1](#)) é uma adaptação do gerador de hidreto proposto por Gupta & Gupta¹³. Este gerador possui grandes vantagens em relação ao recomendado pela APHA²; a boca esmerilhada se acopla perfeitamente a um erlenmeyer permitindo a saída da arsina sem perdas significativas, é de fácil manipulação e não possui adaptações, constituindo-se de um corpo único. A arsina produzida no frasco gerador é borbulhada na solução absorvedora contida no tubo absorvedor, formando o complexo colorido indicativo da presença de arsênio.

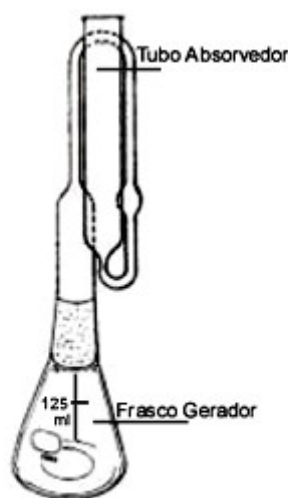


Figura 1 - Gerador de hidreto modificado para a determinação do arsênio

Nas determinações espectrofotométricas do arsênio usando o KBH_4 como redutor; a solução foi introduzida no frasco gerador através de um tubo capilar usado em sistemas de injeção de fluxo (FIA), que é introduzido através do tubo absorvedor até chegar ao frasco gerador usando uma bomba peristáltica de seis vias. A bomba peristáltica possibilitou que a solução de KBH_4 pudesse ser introduzida no frasco gerador, com o sistema fechado e fluxo contínuo.

Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados nas análises foram de grau analítico.

.solução absorvedora - dissolver 0,5 g de dietilditiocarbamato de prata ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NAgS}_2$) em 100 mL de trietanolamina 5,0 % em CHCl_3 , preparada diariamente.

.solução estoque de arsênio (1000 mg/mL) - dissolver 1,3200 g de As_2O_3 em 10 mL de água desionizada contendo 4 g de NaOH. Diluir para 1000mL com água desionizada.

.solução intermediária de arsênio (10 mg/mL) - 1 mL da solução estoque de arsênio é diluída para

100 mL com água desionizada, preparada quinzenalmente.

.solução de KBH_4 10,0 % m/v em solução de NaOH 2,0 % m/v¹⁶, preparada antes do uso. O KBH_4 decompõe-se facilmente e foi necessário efetuar testes de decomposição do reagente regularmente¹⁸.

Vidraria

Toda vidraria utilizada foi descontaminada com solução de HCl 20,0 % v/v, lavadas com água corrente e água desionizada. Os tubos absorvedores foram lavados e secos utilizando acetona e ar comprimido para prevenir a presença de água. Arsina é altamente solúvel em água, algumas gotas no tubo absorvedor podem apresentar resultados baixos para o arsênio¹⁰. Nos ensaios com zinco, os tubos capilares foram retirados e os tubos absorvedores, após a lavagem com acetona, foram secos em forno microondas.

Amostragem e tratamento da amostra

Foram efetuadas coletas de cabelo de pessoas residentes em Belém e em Santana-Amapá, cidade impactada pela contaminação do arsênio. Um questionário foi aplicado aos doadores e o cabelo retirado da parte posterior da cabeça de acordo com o recomendado por Gaillard & Pepin¹¹. A lavagem de cabelo foi feita com extran (10,0 %) em placa de Petri e água desionizada. Depois de lavado o cabelo foi seco em estufa (40-60° C), e em seguida picotou-se o cabelo com tesoura de aço inox. Após a pesagem da amostra (aproximadamente 0,1000g), efetuou-se a digestão e a amostra foi transferida para balões de 50 mL e avolumadas com água desionizada. Este procedimento foi repetido 3 vezes.

Foram propostos vários métodos de digestão.

Procedimentos

No frasco gerador foram adicionados: 50 mL de amostra e 10 mL de HCl concentrado. Adicionaram-se 2 mL de KI 15,0 % m/v e 8 gotas de SnCl_2 40,0 % em HCl concentrado (no ensaio com o KBH_4 , excluiu-se o SnCl_2 , pois este se constitui numa forte interferência do método²⁰). Em seguida o tubo absorvedor contendo, 4 mL de solução absorvedora, algodão embebido em solução de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10,0 % m/v na extremidade, foi conectado ao frasco gerador. A arsina produzida pela adição de 3 g de zinco ou 6,0 mL de solução de KBH_4 10,0% m/v em NaOH 2,0 % m/v (quantidade de KBH_4 = 600 mg - vazão aproximada da solução de KBH_4 = 0,98 mL/minuto) foi borbulhada na solução absorvedora e após um certo tempo o complexo é formado. As medidas foram tomadas no espectrofotômetro (UV-Visível, Varian modelo DMS-80, duplo feixe com registrador Intralab comprimento de onda de 510 nm) utilizando-se células de quartzo de 10 mm com volume interno reduzido.

Resultados e discussão

Características analíticas do método do SDDC usando trietanolamina/ CHCl_3

A solução de trietanolamina em CHCl_3 foi testada como solvente do SDDC, a trietanolamina se dissolve facilmente em CHCl_3 com o inconveniente de possuir uma densidade bastante elevada. Naqueles casos em que o SDDC já apresenta decomposição foi necessário esperar alguns minutos para que o reagente se solubilizasse totalmente.

Espectros de absorção

Foram testados dois redutores o zinco e o KBH_4 ; o espectro de absorção, a estabilidade, a repetibilidade, curva analítica e outras características analíticas foram estudadas. Foram observados dois máximos de absorção em 430 e em 510 nm ([Figura 2](#)). O ganho na sensibilidade em relação ao método do SDDC usando piridina foi de 1,33 vezes com uma absorvidade molar (ϵ) de $1,12 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o sistema estudado. O zinco foi substituído pelo KBH_4 e observou-se que o primeiro pico em 430 nm desaparece. Optou-se pelo zinco para se efetuar os outros estudos analíticos, pois verificou-se uma perda na sensibilidade quando usou-se o KBH_4 .

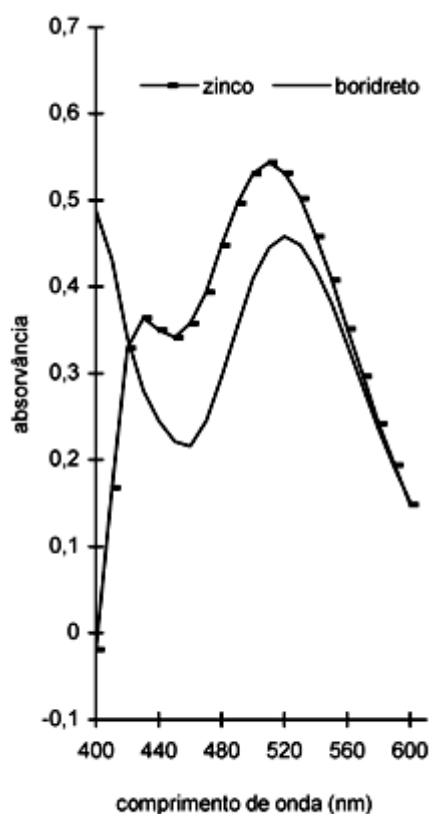


Figura 2 - Espectros de absorção: zinco e KBH_4 como redutores

Efeito da concentração do SDDC sobre o espectro de absorção

Efetuuou-se a leitura do espectro de absorção do complexo diminuindo-se a concentração de SDDC de 0,5 % para 0,25 % m/v. Ao comparar-se os dois espectros ([Figura 3](#)), verificou-se que, além da perda na sensibilidade do segundo pico (510 nm), que corresponde ao complexo colorido em estudo, o máximo do primeiro pico (430 nm) é deslocado para 390nm e a sensibilidade neste pico

aumenta consideravelmente podendo ser uma alternativa na determinação do As naqueles casos em que elementos interferentes como o Sb, que absorve no mesmo comprimento de onda que o As estiverem presentes.

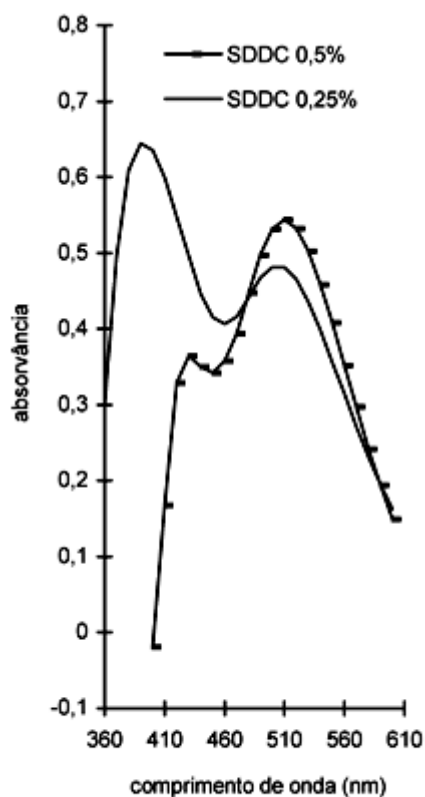


Figura 3 - Espectros de absorção: SDDC 0,5% e 0,25% m/v

Efeito da concentração da amina sobre o espectro de absorção

Foram tentadas as seguintes concentrações da trietanolamina em CHCl_3 : 0,5%; 1,0%; 2,0%; 5,0%; 7,0% e 10,0% v/v. Os efeitos da mudança na concentração da amina estão mostrados na [Figura 4](#), os espectros das concentrações de 5,0; 7,0 e 10,0% v/v (d, e, f) são quase coincidentes no pico de 510 nm, no primeiro pico (430 nm) isto não acontece, havendo uma grande divergência neste ponto. A concentração de 5,0 % v/v foi escolhida como a ideal já que em concentrações maiores não há ganho significativo na sensibilidade.

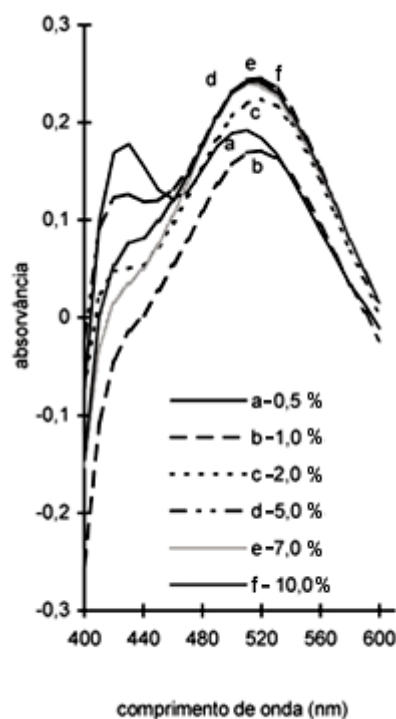


Figura 4 - Efeito da concentração da amina.

Estabilidade do complexo

O complexo se mostrou estável, apresentando um coeficiente de variação de 2,0 % em um tempo total de 270 minutos (Figura 5) para 15,0 mg de arsênio e 4 mL de solução absorvedora. Observou-se que a diminuição no valor da absorvância vai até 170 minutos a partir deste ponto o sinal volta a crescer o que talvez signifique o aparecimento de alguma turbidez não aparente.

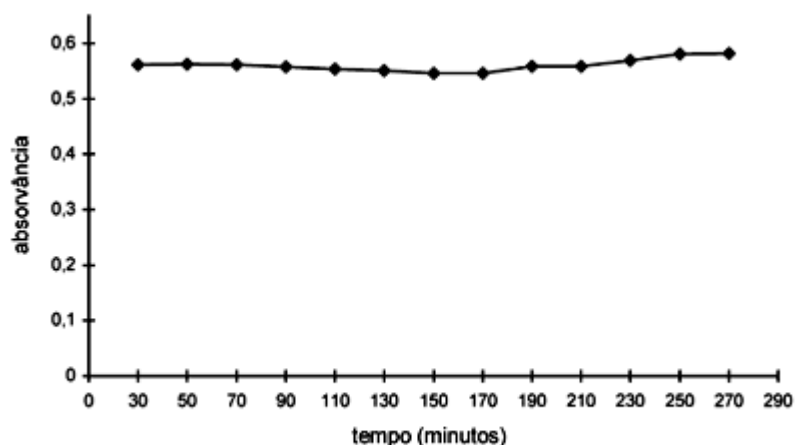


Figura 5 - Estabilidade do complexo de As em SDDC/trietanolamina em CHCl_3

Aplicação da lei de Beer

O complexo se mostrou linear na faixa de 0,0 a 25,0 mg de As ou mais (Figura 6). A curva ($y=0,029x - 0,014$) apresentou um coeficiente de correlação de 0,9961 no intervalo de 0,0 a 25,0 mg de As.

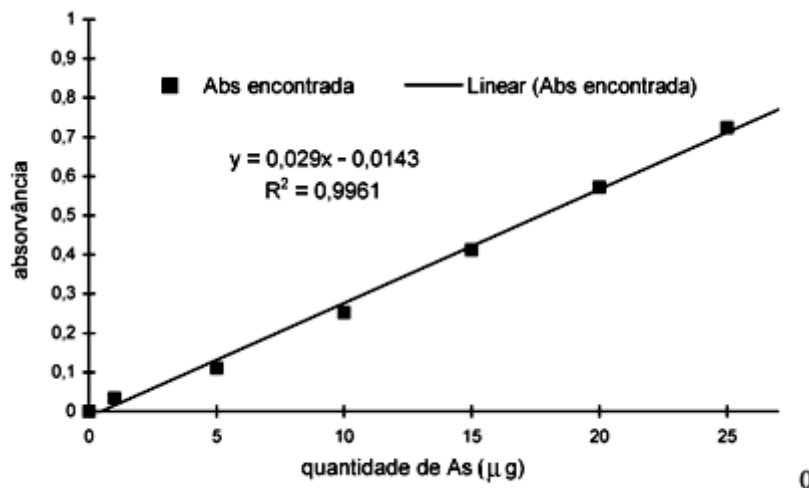


Figura 6 - Curva analítica do complexo de As em SDDC/trietanolamina em CHCl_3

Repetibilidade e limite de detecção

A repetibilidade do sistema foi de 0,028 mg As (desvio) para 10 replicatas de uma amostra padrão contendo 15,0 mg de As em 4 mL de solução absorvedora. A repetibilidade encontrada para o sistema SDDC/trietanolamina- CHCl_3 expressa em termos do coeficiente de variação (6,3 %) se comparada com a encontrada pela APHA (13,8 %) para o método usando SDDC/piridina, demonstra uma melhora na exatidão do método quando a piridina é substituída pela trietanolamina em clorofórmio.

O limite de detecção (nível de $\pm 3s$) foi de 18,6 mg de As/L e desvio padrão de 0,009 para 15 replicatas do branco e 50 mL de solução, o resultado é 5 vezes superior ao encontrado por Howard & Arbab-Zavar¹⁴ para o método usando a piridina.

Aplicação do método

Estudo da digestão

As amostras de cabelo foram submetidas a vários métodos de digestão; as principais variáveis estudadas foram: o tipo de ácido (todos concentrados), as misturas dos ácidos, o tempo de digestão e a temperatura, as condições da abertura e os resultados da recuperação do arsênio estão mostrados na [tabela 1](#).

Tabela 1 - Condições da abertura e resultados da recuperação do As em amostras de cabelo

método	reagente	proporção	T ¹ (°C)	tempo (horas)	abertura	recuperação (%)
A	HCl:HNO ₃	10:1	90-100	2,5	completa	60,5
B	HCl:HClO ₄	10:1	90-100	2,5	não é completa	48,4
C	HCl: H ₂ SO ₄	10:1	90-100	2,5	não é completa	50,6
D	HCl	10	90-100	2,5	não é completa	60,6
E	HCl:HNO ₃ : HClO ₄	10:2:5	90-100	2,5	completa	64,5
F	HNO ₃ : H ₂ SO ₄	1:3	90-100	2,5	completa	0,2
G	HCl:HNO ₃	5:1	90-100	2,5	completa	4,6
H	HCl: HClO ₄	5:1	190-200	7 min. ²	completa	33,7
I	HCl: H ₂ SO ₄	10:1	190-200	11 min. ²	completa	43,0
J	HCl	10	30	24	não é completa	102,0
K	HNO ₃ : H ₂ SO ₄	1:1	100-110	3	completa	95,5

¹- Temperatura

²-Tempo em minutos

Em amostras biológicas, como o cabelo, a ação oxidante do HNO₃ associada com a temperatura provoca a solubilização da amostra em períodos de tempo bastante curtos (a 100°C @45 minutos), porém o HNO₃ constitui-se num forte interferente no método do SDDC, sendo necessário sua eliminação através da evaporação até fumos de SO₃ quando este está associado ao H₂SO₄. Quando isto não acontece observam-se baixas recuperações do arsênio. Outra variável crítica é a temperatura, o fato do arsênio se volatilizar com facilidade não permite que se obtenha boas recuperações quando a temperatura estiver acima de 190°C, mesmo aquecendo-se por poucos minutos. O melhor método foi o que usou uma solução 1:1 de HNO₃ e H₂SO₄ concentrados em temperatura de 100-110°C com evaporação até fumos de SO₃ (método K). O tempo de abertura é um inconveniente neste tipo de digestão.

Estudo da Recuperação

Foram estudadas 6 amostras de cabelo de pessoas residentes em Belém (S1 e S2, M1 e M2, E1 e E2) residentes em 3 bairros distintos da cidade e 6 amostras de cabelo de pessoas residentes em Santana na localidade denominada Vila do Elesbão (H57, H58, H68, H71, H74, H97). Localizada no estado do Amapá às margens do rio Amazonas esta comunidade foi submetida à contaminação por arsênio proveniente de uma indústria de pelotização de manganês que teria contaminado o meio ambiente e as pessoas residentes nesta localidade.

O estudo mostrou boas recuperações para o arsênio com uma média de 95,5 %, erro padrão de 1,3 %, desvio padrão de 4,6 %, recuperação mínima de 87,4 % e máxima de 101,4 %; esses resultados ([tabela 2](#)) confirmam a eficácia da digestão sugerida.

Tabela 2 - Resultado do estudo da recuperação e análise do arsênio em amostras de cabelo usando o método K (15,0 µg de As adicionado) em pessoas residentes na cidade de Belém

n° amostra	Tipo de lavagem	adição As	média absorvância ¹	desvio absorvância	quantidade As (µg)	% recuperação	
01	S1	extran	sim	0,409	0,012	14,1	93,9
	S1	extran	não		0,001	9,4	
	S1	detergente	sim	0,418	0,002	14,4	96,1
	S1	detergente	não		0,001	3,2	
02	S2	extran	sim	0,403	0,002	13,9	92,5
	S2	extran	não		0,002	26,1	
	S2	detergente	sim	0,409	0,013	14,1	93,9
	S2	detergente	não		0,017	36,0	
03	M1	extran	sim	0,434	0,007	15,0	100,0
	M1	extran	não		0,002	abaixo L.D	
	M1	detergente	sim	0,433	0,002	14,9	99,5
	M1	detergente	não		0,001	abaixo L.D	
04	M2	extran	sim	0,441	0,002	15,2	101,4
	M2	extran	não		0,001	abaixo L.D	
	M2	detergente	sim	0,431	0,003	14,9	99,1
	M2	detergente	não		0,001	abaixo L.D	
05	E1	extran	sim	0,382	0,018	13,2	87,7
	E1	extran	não		0,001	abaixo L.D	
	E1	detergente	sim	0,381	0,006	13,1	87,4
	E1	detergente	não		0,001	abaixo L.D	
06	E2	extran	sim	0,425	0,003	14,7	97,7
	E2	extran	não		0,002	10,0	
	E2	detergente	sim	0,422	0,002	14,6	97,0
	E2	detergente	não		0,002	13,3	

¹ - As adicionado - As amostra
L.D. - 18,6 µg As/L

Estudo do tipo de lavagem

Dois tipos de detergentes, o extran neutro e o detergente comum neutro, foram usados para a lavagem dos cabelos além da água desionizada. Pelos resultados apresentados na [tabela 2](#) os dois detergentes podem ser usados com pequenas variações para algumas amostras.

Análise das amostras de cabelo

50,0 % das amostras coletadas na cidade de Belém apresentaram quantidades de arsênio abaixo do limite de detecção do método (18,6 mg de As/L) e 50,0 % apresentaram índices acima do limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) que é de 1 mg/g ([tabela 2](#)). Os altos valores encontrados nas amostras S1, S2 e E2 podem ser devido ao uso de tinturas para cabelo (S1), exposição a produtos à base de As (S2) ou ao fato da pessoa ser fumante (E2).

As amostras de cabelo proveniente da vila do Elesbão foram lavadas com extran e solubilizadas usando o método K de digestão. A totalidade das amostras de cabelo apresentaram índices de arsênio acima do permitido pela OMS; das 6 amostras analisadas somente duas amostras (H68 e H71) são de pessoas que declararam usar tinturas para cabelo; os outros indivíduos não usavam produtos capilares, não mantiveram contato com produtos químicos, não fumavam, não consumiram medicamentos ou outros tipos de drogas e nem desenvolveram atividades consideradas

de risco (atividade mineradora, indústria química, e outras); nesses casos há fortes evidências de contaminação por arsênio.

O consumo de alimentos e água contaminada estariam provocando o aumento dos índices de arsênio nas pessoas residentes na vila do Elesbão ^{5,6,7,8}.

Tabela 3 - Resultado da análise do As em amostras de cabelo de pessoas residentes na vila do Elesbão - Santana - Amapá usando como digestão o método K

nº	amostra	média absorvância	desvio	média concentração (µg/g)
01	H57	0,086	0,010	16,4
02	H58	0,064	0,019	12,6
03	H68	0,082	0,008	15,8
04	H71	0,086	0,028	16,3
05	H74	0,060	0,002	11,8
06	H97	0,018	0,002	4,4

Devido, provavelmente ao tipo diferenciado de digestão utilizada, não foi possível estabelecer uma comparação entre o método do SDDC usando trietanolamina e CHCl_3 como solvente e o método da absorção atômica com geração de hidretos; o erro médio encontrado foi de 21,0 % com um valor mínimo de 12,8 % e um valor máximo de 31,7 %. A pouca quantidade de material coletado não permitiu o uso de outras metodologias para efeitos de comparações.

Conclusões

A mistura trietanolamina em CHCl_3 pode substituir a piridina com vantagens na determinação do arsênio em amostras de cabelo, sendo necessário um estudo mais detalhado sobre a pré-concentração de amostras com teores de arsênio abaixo de 18,6 mg As/L.

As vantagens do sistema utilizado foram: eliminação do odor desagradável da piridina, alta estabilidade ($\text{cv} = 2,0 \%$ em 270 minutos), maior faixa de aplicação da lei de Beer (0,0 - 25,0 mg As/4 mL de solução absorvedora), melhor repetibilidade ($s = 0,028$ mg As, $\text{cv} = 6,3 \%$ para 10 replicatas de uma amostra de 15 mg As/4mL de solução absorvedora), menor limite de detecção ($\pm 3s$) 18,6 mg de As/L (15 replicatas do branco; 50 mL de solução) e melhor sensibilidade ($e = 1,12 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). As variáveis consideradas críticas foram a concentração da amina (abaixo de 5,0 % v/v em CHCl_3) e do SDDC (abaixo de 0,5 %), o tipo de redutor utilizado e a qualidade do zinco.

O sistema pode ser usado em amostras de cabelo com boas recuperações.

Após adição de pequenas quantidades de arsênio nas amostras (15,0 mg), verificou-se excelentes recuperações do arsênio adicionado na ordem de 95,5 % em média, apenas duas amostras apresentaram recuperações abaixo de 90,0 %, a característica do cabelo (com pintura ou de

fumante) pode ter afetado os resultados.

PEREIRA, S.F.P. FERREIRA, S.L.C. COSTA, A.C.S. SARAIVA, A.C.F. SILVA, A.K.F. As spectrometric determination in hair samples using the silver diethyldithiocarbamate (SDDC) method and triethanolamine/CHCl₃ as solvent. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: *The silver diethyldithiocarbamate (SDDC) method, has been employed for the determination of arsenic in different materials. The disagreeable odor of the pyridine, the lower stability and reproducibility of the complex are justifications for many works related to the alternatives of the method. The SDDC/pyridine system was substituted for system using triethanolamine 5% v/v in chloroform with many advantages. The method was used for arsenic determination in hair samples with good recovery. Many kinds of digestions was studied.*

KEYWORDS: *silver diethyldithiocarbamate, arsenic, triethanolamine, hair*

Referências Bibliográficas

1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. *Standard methods for the analysis of water and wastewater*. 13th.ed. Washington, 1971. p.62-65. [[Links](#)]

2 ARBAB-ZAVAR, M.H.; HASHEMI, M. Evaluation of electrochemical hydride generation for spectrophotometric determination of As(III) by silver diethyldithiocarbamate. *Talanta*, v.52., p.1007-1014, 2000. [[Links](#)]

3 BASADRE-PAMPÍN, M.; ALVAREZ-DEVESA, A.; BERMEJO-MARTÍNEZ, F.; BOLLAÍN-RODRIGUES, M. Spectrophotometric determination of arsenic with diethyldithiocarbamic acid silver salt and borohydride as reducing agent. *Microchem. J.*, v. 23, p.360-365, 1978. [[Links](#)]

4 BENCKO, V.; DOBISOVA, A.; MACAJ, M. Arsenic in the hair of a non occupationally exposed population. *Atmos. Environ.*, v.5, p.275-279, 1971. [[Links](#)]

5 CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B.K.; CHOWDHURY, T.R.; SAMANTA, G. CHAKRABORTI, D. Arsenic in ground-water in 6 districts of West-Bengal, India - The biggest arsenic calamity in the world .1. arsenic species in drinking-water and urine of the affected people. *Analyst*, v.120, p.643-650, 1995. [[Links](#)]

6 CORRIDAN, J.P. Head hair samples as indicators of environmental pollution. *Environ. Res.*, v.8, p.12-16, 1974. [[Links](#)]

7 DAS, D.; CHATTERJEE A.; MANDAL, B.K.; SAMANTA, G.; CHAKRABORTI D.; CHANDA B. Arsenic in ground-water in 6 districts of West-Bengal, India - The biggest arsenic calamity in the world .2. arsenic concentration in drinking-water, hair, nails, urine, skin-scale and liver-tissue (biopsy) of the affected people. *Analyst*, v.120, p.917-924, 1995. [[Links](#)]

- 8 FERRECCIO, C.; PSYCH, C.G.; STAT, V.M.; GREDIS, G.M.; SANCHA, A.M. Lung cancer and arsenic exposure in drinking water: a case-control study in northern Chile. *Cad. Saúde Pública*, v.14, sup.3, p.193-198, 1998. [[Links](#)]
- 9 FISH, R.H.; BRINCKMAN, F.E.; JEWETT, K.L. Fingerprinting inorganic arsenic and organoarsenic compounds in situ oil shale retort and process waters using a liquid chromatograph coupled with an atomic absorption spectrometer as a detector. *Environ. Sci. Technol.*, v.16, p.174-179, 1982. [[Links](#)]
- 10 FOWLER, E.W. The determination of arsenic in germanium dioxide. *Analyst*, v.88, p.380-386, 1963. [[Links](#)]
- 11 GAILLARD, Y.; PEPIN, G. Testing hair for pharmaceuticals. *J. Chromatogr. B*, v.733, p.231-246, 1999. [[Links](#)]
- 12 GRANT, C.; DOBBS, A.J. The growth and metal content of plants growth in soil contaminated by copper, chrome and arsenic wood preservative. *Environ. Pollut.*, v.14, p.213-226, 1977. [[Links](#)]
- 13 GUPTA, P.K.; GUPTA, P.K. Microdetermination of Arsenic in water, spectrophotometrically by arsine silver diethyldithiocarbamate-morpholine-chloroform system. *Microchem. J.*, v.33, p.243-251, 1986. [[Links](#)]
- 14 HOWARD, A.G.; ARBAB-ZAVAR, M.H. Sequential spectrophotometric determination of inorganic Arsenic (III) and Arsenic (V) species. *Analyst*, v.105, p.338-343, 1980. [[Links](#)]
- 15 HUNTER, D. *The diseases of occupations*. London: Hodder and Stoughton, 1975. p.335-357. [[Links](#)]
- 16 KNECHTEL, J.R.; FRASER, J.L. Preparation of a stable borohydride solution for use in atomic absorption studies. *Analyst*, v.103, p.104-105, 1978. [[Links](#)]
- 17 LIN, T.H.; HUANG Y.L.; WANG M.Y. Arsenic species in drinking water, hair, fingernails, and urine of patients with blackfoot disease. *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, v.53, p.85-93, 1998. [[Links](#)]
- 18 LYTTLE, D.A.; JENSEN, E.H.; STILUCK, W.A. A simple volumetric assay for sodium borohydride. *Anal. Chem.*, v.24, p.1843-1844, 1952. [[Links](#)]
- 19 MARTÍ, F.B.; CONDE, F.L.; JIMENO, S.A.; MÉNDEZ, J.H. *Química analítica cualitativa*. Madrid: Paraninfo, 1985. 1050 p. [[Links](#)]
- 20 MERRY, R.H.; ZARCINAS, B.A. Spectrophotometric determination of arsenic and antimony by the silverdiethyldithiocarbamate method. *Analyst*, v.105, p.558-563, 1980. [[Links](#)]
- 21 RAHMAN, L.; CORNS, W.T.; BRYCE, D.W.; STOCKWELL, P.B. Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, v.52, p.833-843, 2000. [[Links](#)]
- 22 SANDHU, S.S. Direct spectrophotometric method for the determination of hydrochloric acid releasable arsenic in sediments and soils. *Analyst*, v.106, p.311-315, 1981. [[Links](#)]

- 23 SARQUIS, M. Arsenic and old myths. *J. Chem. Educ.*, v.56, p.815-818, 1979. [[Links](#)]
- 24 SPIELHOLTZ, G.I.; TORALBALLA, G.C.; STEINBERG, R.J. Determination of arsenic in coal and in insecticides by atomic absorption spectroscopy. *Mikrochim. Acta*, p.918-923, 1971. [[Links](#)]
- 25 TERZIC, L.J.; SLAVIC, M.; TERZIC, V. A spectrophotometric method for determination of micro-quantities of arsenic in different biological-materials - silver diethyldithiocarbamate in pyridine as the reagent for color development. *Acta Vet. Beograd*, v.31, p.79-86, 1981. [[Links](#)]
- 26 VASAK, V.; SEDIVEC, V. *Chem. Listy*, v.46, p.341-344, 1952. In: *Chem. Abstr.*, v.47, p.67e, 1953. [[Links](#)]
- 27 WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Environmental health criteria: arsenic*. Geneva:WHO, 1981. [[Links](#)]

Recebido em 25.01.2002.

Aceito em 17.04.2002.

*-Departamento de Química – UFPA – 66075-900 – Belém – PA – Brasil.

** Instituto de Química – UFBA – 40170-290 – Salvador – BA – Brasil.

*** Laboratório Central - LACEN – ELETRONORTE – 66077-530 – Belém – PA – Brasil.