

Eclética Química

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

Eclet. Quím. vol.26 São Paulo 2001

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702001000100011>

INFLUÊNCIA DE NITRATO DE PALÁDIO, NITRATO DE MAGNÉSIO E NITRATO DE NÍQUEL NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE ARSÊNIO EM AÇÚCARES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE

Carolina Sinabucro DAKUZAKU *

Gian Paulo Giovanni FRESCHI *

Mercedes de MORAES *

José Anchieta GOMES NETO *¹

RESUMO: A influência de digeridos e suspensões de açúcar no comportamento térmico de As usando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores químicos foi investigada. Influência de 0,2%, 5%, 10% e 35% (v/v) HNO_3 na calibração ($1,00 - 10,0 \mu\text{g As L}^{-1}$) também foi feita. Um volume de $20 \mu\text{L}$ de amostra mais $5 \mu\text{L Pd}$ ou $5 \mu\text{L Pd} + 3 \mu\text{L Mg}$, ou $20 \mu\text{L Ni}$ foi injetado no atomizador do GF AAS. Para cada modificador, temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas por meio de curvas de pirólise e de atomização, respectivamente. Para suspensão de açúcar, temperaturas de pirólise e atomização (T_p , T_a) obtidas foram: sem modificador (400°C , 2000°C); Pd (1400°C , 2200°C); Pd/Mg (1400°C , 2200°C) e Ni (1600°C , 2200°C). Os valores para digeridos de açúcar foram: sem modificador (400°C , 2200°C); Pd (1400°C , 2200°C); Pd/Mg (1400°C , 2200°C) e Ni (600°C , 2200°C). Paládio foi selecionado como o melhor modificador químico. O tempo de vida do tubo de grafite foi de aproximadamente 350 queimas, o RSD ($n = 12$) para uma amostra típica contendo $5,52 \mu\text{g As L}^{-1}$ foi $< 2,2\%$ e o limite de detecção foi $2,4 \text{ pg As}$. Recuperações entre 80 e 92% foram encontradas.

PALAVRAS-CHAVE: Arsênio; Açúcar; Modificadores químicos; GF AAS.

Introdução

O monitoramento de contaminantes inorgânicos é de grande relevância em análises de amostras biológicas, botânicas, ambientais, alimentícias como em outras amostras que necessitam do controle

desses contaminantes. Assim sendo, a determinação de elementos-traço de interesse toxicológico é de relevância no contexto econômico e na saúde pública.

Arsênio (As) é um elemento geralmente reconhecido pela sua toxicidade. O trióxido de arsênio é um dos venenos mais antigos usado pelo homem, mesmo desde o tempo pré-Cristo.²¹ A ocorrência natural do elemento é observada principalmente em minerais compostos por enxofre, As_4S_4 e As_2S_3 ^{1,17,24} e as principais fontes antrópicas são provenientes da produção de Cu, Fe, Pb, Zn, combustão de carvão, resíduos combustíveis, defensivos agrícolas como agentes desfolhantes em lavouras de algodão, fungicidas, herbicidas, inseticidas além de ser empregado em aditivos de alimentos para aves, bovinos e suínos.^{20,16}

A toxicidade dos compostos de arsênio depende do estado de oxidação, forma química e a solubilidade no sistema biológico. Problemas cancerígenos, respiratórios, cardiovasculares e nervosos são alguns dos efeitos causados e relatados na literatura pela contaminação por arsênio.^{2,25} Isto enfatiza a toxicidade de As e mostra a necessidade do monitoramento contínuo desse elemento em alimentos que constituem a dieta normal da população, a fim de estabelecer normas de nutrição e saúde.

Seu significado biológico como elemento traço não tem sido completamente esclarecido²⁴, porém sabe-se que compostos de As(III) possuem maior toxicidade comparados a compostos de As(V), sendo os organoarsênicos menos tóxicos, e alguns até atóxicos. As formas inorgânicas são preferencialmente acumuladas nos organismos. Compostos de As são principalmente absorvidos nos pulmões, 50-80%, e compostos de As presentes em alimentos apresentam similar razão de absorção. Em alimentos, arsênio ocorre naturalmente, embora certas quantidades devam também ser somadas como resultado da contaminação devido a sua onipresença no ambiente. Alimentos de origem animal e vegetal possuem geralmente teores de As menores que 1,0 mg/Kg, exceto produtos de origem marinha que podem possuir teores mais elevados. A ingestão de As total depende da quantidade desses alimentos na dieta humana.⁵

A Organização da Agricultura e Alimento e a Organização Mundial de Saúde (FAO / WHO) juntamente com o Codex Alimentarius⁶ estabeleceram As como um elemento que em presença não controlada em alimentos poderia ser potencialmente tóxico e fixaram o limite máximo de ingestão aceitável em base em 2,1 mgAs/Kg.^{7,19}

O açúcar branco é um dos alimentos mais puros produzidos em escala industrial, contendo algumas impurezas metálicas dependendo não somente do processamento do produto, mas também do tipo de solo no qual a cana foi plantada.¹⁴ O nível máximo permissível de As em açúcar estabelecido pela Legislação Brasileira³ é de 1 mg Kg⁻¹.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite, GF AAS, proporciona maior sensibilidade em decorrência da possibilidade de introdução direta da amostra sólida ou em suspensão no atomizador, uma vez que este poder agir como um reator químico. Assim sendo, esta técnica é considerada adequada e ideal para a determinação de elementos-traço em diferentes matrizes face aos excelentes limites de detecção atingidos. Vários trabalhos estão descritos na literatura sobre o emprego da técnica GF AAS na determinação de As em alimentos

5,7,22, amostras biológicas²⁷, água^{13,15,18}, bebidas^{7,12}, entretanto, pouca informação está disponível na literatura sobre a determinação de As em açúcar.

Embora existam alguns métodos propostos na literatura^{7,14,10,11} para a determinação de As em açúcar por espectrometria de absorção atômica, pouca informação está disponível relacionado a estudos utilizando forno de grafite como atomizador. Sendo assim, este estudo mostra o comportamento eletrotérmico de As frente a diferentes modificadores químicos e meios empregando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite.

Parte Experimental

Instrumentação

Foram utilizados um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite Perkin Elmer, Modelo SIMAA 6000, equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman, amostrador automático, Perkin Elmer, Modelo AS-72, tubos de grafite pirolíticos com aquecimento transversal com plataforma de L'vov integrada, THGA (Part Number BO 504033) e lâmpada de descarga sem eletrodo, EDL, para arsênio operada a 380 mA de corrente. As medidas foram feitas no comprimento de onda recomendado pelo fabricante (193,7 nm) e a largura da fenda foi de 0,7nm. Argônio (99,999% White Martins) foi utilizado como gás de purga a uma vazão de 250 mL min⁻¹. Todas as medidas foram feitas em triplicatas baseadas em medidas de absorbância integrada.

Um bloco digestor Tecnal, Modelo TE040/25, e um forno de microondas Milestone, Modelo ETHOS 1600, equipado com frascos de PTFE, foram utilizados no preparo das amostras via digestão em sistemas aberto e fechado, respectivamente.

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e desionizada em um sistema purificador Millipore, Modelo Milli-Q. Peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e ácido nítrico concentrado de elevada pureza (Suprapur[®], Merck) foram utilizados no preparo das amostras e soluções analíticas.

Solução estoque 1000 mg L⁻¹ As foi preparada a partir da dissolução de 1,320g As₂O₃ (Fluka, Chemika) em 20 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ NaOH e neutralizado pela adição de 50 mL de solução 0,5 mol L⁻¹ HCl, levando a 1 L com água desionizada. Soluções analíticas de 1,00 a 10.0 µg L⁻¹ As foram preparadas diariamente por diluição sucessiva da solução estoque.

Soluções 0,1% (v/v) Pd, 0,1% (v/v) Mg e 0,1% (v/v) Ni foram preparados a partir dos respectivos sais de nitrato e utilizados como modificadores químicos.

Preparo da amostra

As amostras de açúcar tipo exportação e mercado interno, fornecidas pela Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo Ltda) foram analisadas após digestão via úmida em sistemas aberto (bloco digestor) e fechado (forno de microondas).

Digestão em sistema aberto

A mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ foi utilizada na digestão das amostras de açúcar. O procedimento de decomposição foi similar ao descrito pelo Método Tentativa, GS2/3-23 (1994) ⁹. Uma massa de aproximadamente 5 g de amostra foi transferida aos tubos digestores seguida de 10 mL HNO_3 concentrado e levada ao aquecimento (50°C). Aquecimento brando foi mantido inicialmente até que a maior parte dos fumos marrons tivesse desaparecido. Os tubos foram removidos do aquecimento para retornarem à temperatura ambiente; em seguida foram adicionados 5 mL H_2O_2 . Retornou-se ao aquecimento e repetiu-se esta etapa até uma nova adição de 5 mL H_2O_2 . Após o reaparecimento dos fumos, a temperatura foi aumentada a 120°C , e nesta permanecida até que aproximadamente 10 mL do líquido remanescesse. Removeu-se os tubos do aquecimento, e após resfriamento, transferiu-se o conteúdo dos tubos a balões volumétricos de 50 mL, completando-os com água.

Digestão em sistema fechado

A digestão em sistema fechado foi obtida transferindo-se uma massa de 250 mg da amostra para o frasco de PTFE seguida da adição de 2,5 mL de ácido nítrico concentrado. O frasco foi devidamente fechado e introduzido no forno de microondas. o programa de aquecimento utilizado no processo de digestão em seis etapas está descrito na [tabela 1](#). Os digeridos de açúcar foram então transferidos para balões volumétricos de 5 mL e os volumes completados com água desionizada.

Tabela 1 - Programa de aquecimento do forno de microondas

Etapas	Potência / W	Tempo / min
1	250	1
2	0	1
3	250	5
4	400	5
5	600	5
6	ventilação	5

Comportamento térmico do As

Curvas de pirólise e de atomização para 0,5 ng As foram construídas nos seguintes meios: 0,2% (v/v) HNO_3 , 5% (m/v) açúcar + 0,2% (v/v) HNO_3 e digeridos de açúcar. O programa de aquecimento utilizado em cada meio está descrito na [Tabela 2](#). As curvas foram construídas na ausência e em presença dos seguintes modificadores: Pd, Pd + Mg e Ni. Os volumes injetados foram: 20 mL de amostra e 5 μL Pd, 5 μL Pd + 3 μL Mg ou 20 μL Ni. Fixada uma temperatura de atomização, T_a , variações positivas de 200°C eram feitas na temperatura de pirólise, T_p , e os sinais eram registrados em função da temperatura. Estabelecida a melhor T_p , variações de 200°C eram feitas em T_a , estabelecendo assim as temperaturas ótimas de pirólise e atomização.

Tabela 2. Programa de aquecimento do GF AAS para solução de As em 0,2% (v/v) HNO₃, 5% (m/v) açúcar + 0,2% (v/v) HNO₃ e digerido de açúcar

Etapa	Temperatura (C)	Tempo de rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Fluxo de gás (mL/min)	Leitura
1	110	15	25	250	Não
2	180	5 (15)	25	250	Não
3*	600	5	10	250	Não
4	Tp	5 (10)	20 (30)	250	Não
5	Ta	0	5	0	Sim
6	2450	1	5	250	Não

* Ausência desta etapa nos estudos em 0,2% HNO₃. Números entre parênteses: valores para digerido de açúcar

Diferentes concentrações de ácido nítrico [0,2%, 5%, 10% e 35% (v/v)] foram empregadas para preparar soluções analíticas (1,00 - 10,0 mg As L⁻¹) com a finalidade de avaliar o efeito da concentração do ácido nos sinais atômicos.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi avaliado o emprego de um modificador químico com o objetivo de diminuir interferências provenientes da matriz, diminuindo a volatilidade do próprio elemento ou aumentando a volatilidade da matriz, e conseqüentemente permitindo o uso de temperaturas de pirólise mais altas a fim de vaporizar a maior parte dos concomitantes.⁴

Inicialmente, curvas de pirólise e de atomização foram construídas para 0,5 ng As preparada em meio de 0,2% (v/v) HNO₃. Entretanto, na presença da matriz, elevado sinal de fundo e perda de sinal atômico foram observados. Isto deve estar atribuído a maior volatilidade do elemento durante a etapa de pirólise, onde ocorre a expulsão da matriz orgânica, possibilitando o arraste do analito na ausência de um modificador químico; dessa forma, o estudo se estendeu a 3 meios: 0,2% HNO₃, solução de açúcar e digerido de açúcar empregando-se três modificadores químicos: Pd, Pd+Mg e Ni visando avaliar o comportamento eletrotérmico de As nos diferentes meios estudados.

Devido ao fato de alguns trabalhos sugerirem o uso de níquel na determinação de As em diferentes matrizes e deste modificador ter sido originalmente proposto por Ediger⁸ na determinação de As, investigou-se o potencial deste modificador na determinação de As em açúcar. Entretanto, elevados sinais de absorção de fundo e menores sensibilidades foram obtidas quando Ni fora empregado como modificador químico. Outro modificador químico estudado foi a mistura Pd + Mg. Essa mistura tem sido amplamente empregada em vários trabalhos e é considerada modificador universal²⁶, permitindo usar temperaturas de pirólise de até 1300 -1400° C e atomização de 2200-2500° C na determinação de As por GF AAS⁴. Embora essa mistura tenha fornecido temperaturas de pirólise e de atomização próximas às de paládio sozinho, menor sensibilidade fora observada quando a

mistura fora empregada. Paládio, o terceiro modificador estudado, foi proposto inicialmente por Shan & Ni na determinação de mercúrio e posteriormente na de outros elementos, dentre os quais arsênio ²³ e ainda muito utilizado nas determinações de As. As [Figuras de 1 a 3](#) ilustram o comportamento de As frente aos modificadores estudados nos respectivos meios.

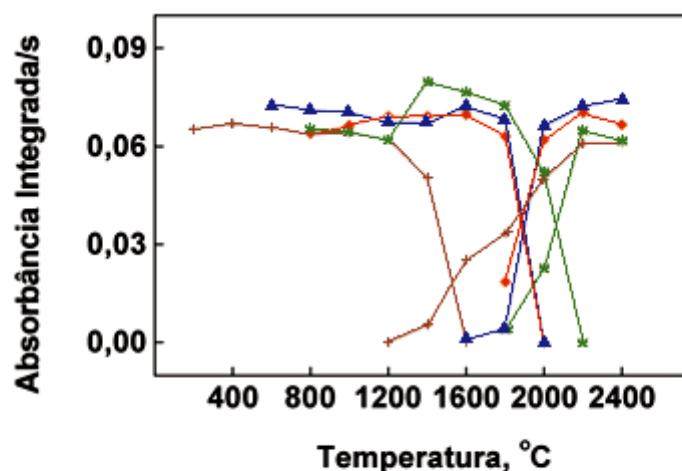


FIGURA 1. Curvas de pirólise e de atomização em 0,2% (v/v) HNO₃. Absorbâncias integradas de 0,5 ng As na ausência (+) e presença de Pd (▲), Pd+Mg (◆) e Ni (*) como modificadores químicos.

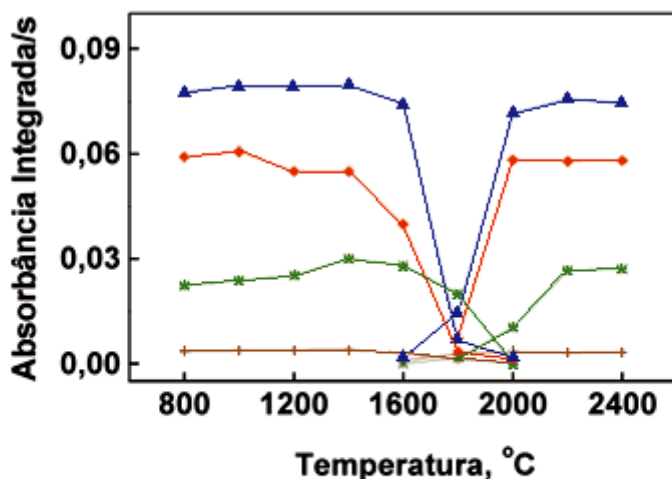


FIGURA 2. Curvas de pirólise e de atomização em 5% (m/v) açúcar. Absorbâncias integradas de 0,5 ng As na ausência (+) e presença de Pd (▲), Pd+Mg (◆) e Ni (*) como modificadores químicos.

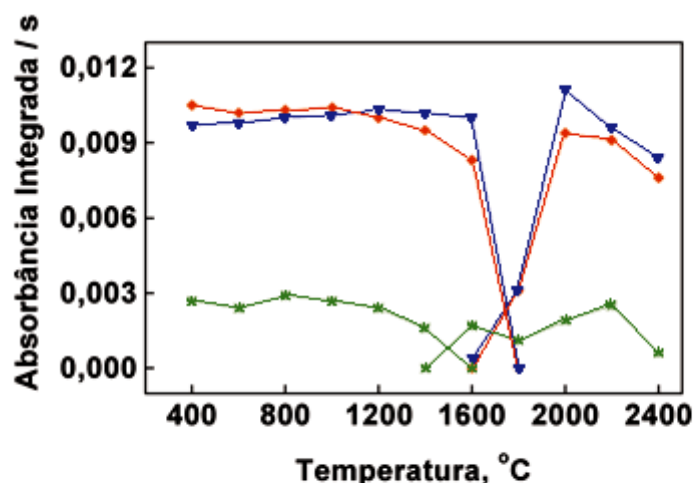


FIGURA 3. Curvas de pirólise e de atomização em digerido de açúcar
Absorbâncias integradas de 0,5 ng As na presença de Pd (▼), Pd+Mg (◆) e Ni (*) como modificadores químicos.

Entre os modificadores testados, 5 mg Pd(NO₃)₂ alcançou os melhores resultados para As em amostras de açúcar. Os sinais atômicos de As na presença da amostra apresentaram maior sensibilidade que em solução aquosa, fator importante em determinação de elementos-traço. Este aumento de sensibilidade poderia ser atribuído a presença de um ambiente mais redutor pela presença de mais carbono no atomizador, e também pela ação do Pd na inibição da hidratação de óxidos de As pela catálise da reação com CO_x.

Analogamente ao efeito do Pd no comportamento de As em meio 5% (v/v) de açúcar, o uso deste modificador também forneceu os melhores resultados para As em digeridos. Maior sensibilidade foi obtida em relação aos demais modificadores propostos e as temperaturas de pirólise e de atomização obtidas foram de 1400° C e 2200° C, respectivamente. Deve ser realçado que apesar de Pd(NO₃)₂ ou a mistura Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ fornecerem as mesmas temperaturas de pirólise e de atomização, sinais transientes mais bem definidos e menores sinais de fundo foram obtidos quando apenas Pd(NO₃)₂ foi utilizado como modificador. Na [Figura 4](#) estão representados os respectivos sinais atômicos e de fundo para 0,5 ng As nos diferentes meios estudados empregando Pd(NO₃)₂ como modificador químico.

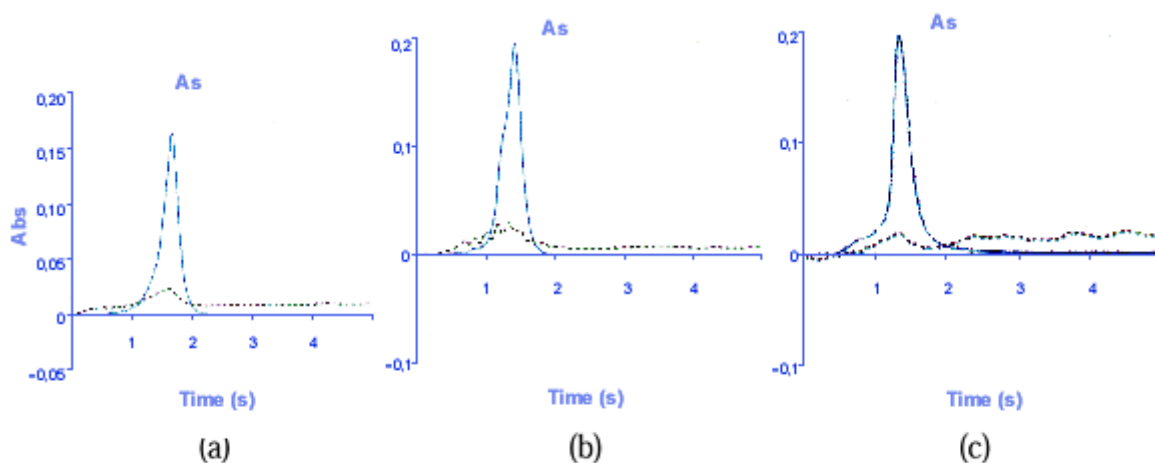


Figura 4. Sinais atômicos e de fundo referentes a 0,5 ng As utilizando Pd como modificador Absorbância integrada de 0,5 ng As em 0,2% (v/v) HNO₃ (a), em 5% (m/v) açúcar (b) e digerido de açúcar (c).

A influência do meio foi avaliada comparando-se os valores das inclinações das curvas analíticas construídas em 0,2% (v/v) HNO₃, 5% (v/v) HNO₃, 10% (v/v) HNO₃ e digeridos de açúcar (sistema aberto) a fim de estudar a menor acidez possível para a determinação de As em digeridos de açúcar (em sistema aberto). Devido ao fato dos digeridos apresentarem acidez final de aproximadamente 10% (valor determinado através de titulação ácido-base), este meio foi estudado para posterior comparação com curva construída por compatibilização de matriz. Entretanto, curvas construídas em meio de 5% (v/v) HNO₃ apresentaram valores de inclinações muito próximas às de 10%, possibilitando assim a redução da concentração de ácido no preparo das soluções analíticas e consequentemente do desgaste do tubo, prolongando o tempo de vida útil do atomizador. Assim sendo, soluções de As na faixa entre 1,00 e 10,0 µg L⁻¹ em 5% (v/v) HNO₃ foram utilizadas para a determinação de As em digeridos de açúcar. Entretanto, para digeridos de açúcar obtidos pelo procedimento de decomposição em sistema fechado, acidez residual de aproximadamente 35% foi obtida, dificultando a performance em GF AAS pela alta concentração de ácido nítrico presente no atomizador de grafite. Dessa forma, curvas analíticas construídas em meio de 0,2% e 35% (v/v) HNO₃ foram construídas a fim de comparar os coeficientes angulares das mesmas objetivando investigar a viabilização da construção da curva analítica em meio de ácido diluído. Porém, os coeficientes angulares das curvas apresentaram valores relativamente diferentes para As no intervalo de 1,00 a 10,0 µg L⁻¹, prejudicando o emprego da decomposição em forno de microondas para a determinação de As em açúcar por GF AAS.

Os resultados do estudo do comportamento eletrotérmico de As frente a diferentes modificadores estão resumidos na [Tabela 3](#).

Tabela 3. Resultados das temperaturas ótimas de pirólise, atomização e massas características em diferentes meios

Modificador	0,2% (v/v) HNO ₃		5% (m/v) açúcar		digerido	
	Tp /Ta (°C)	m _o (pg)	Tp /Ta (°C)	m _o (pg)	Tp /Ta (°C)	m _o (pg)
Ausência	1000 / 2300	34,3	400 / 2000	440	400 / 2200	120,9
Ni	1800 / 2200	34,0	1600 / 2200	78,6	600 / 2200	76,1
Pd	1800 / 2200	32,3	1400 / 2200	27,6	1400 / 2200	33,8
Pd + Mg	1600 / 2200	31,3	1400 / 2200	38,1	1400 / 2200	34,4

Após a seleção do melhor modificador químico e do programa de aquecimento do tubo de grafite, avaliou-se o desempenho de ambos frente a diferentes amostras de açúcar, desde refinado a açúcar demerara.

Aproximadamente o dobro da quantidade de As presente nas amostras de açúcar foi adicionado ($2 \mu\text{g kg}^{-1}$) e recuperações obtidas situaram-se entre 80 e 92%.

Conclusões

Dentre os modificadores estudados $5 \mu\text{g Pd}(\text{NO}_3)_2$ forneceu os melhores resultados para determinar As em suspensão de açúcar como em digeridos de açúcar. Temperatura de pirólise de 1400°C e de atomização de 2200°C podem ser utilizadas para ambos os meios estudados.

A determinação de As em açúcar por GF AAS é uma tarefa árdua em decorrência da complexidade da matriz, dos baixos teores do analito, dificultando a determinação direta e da elevada acidez residual das amostras digeridas. A influência da matriz revelou a necessidade do uso de soluções analíticas com acidez de no mínimo 5% (v/v) HNO₃ para a construção de curvas analíticas na determinação de As em digeridos de açúcar por meio de decomposição via sistema aberto. Uma alternativa para contornar problemas relacionados com a determinação de traços de As em açúcares seria a determinação direta de As injetando a amostra diretamente no atomizador aquecido permitindo trabalhar com volumes de até $80 \mu\text{L}$ de amostra aumentando assim a massa de As no atomizador, e conseqüentemente a sensibilidade. Resultados preliminares obtidos no laboratório dos autores deste trabalho revelaram o potencial deste procedimento para resolver esse problema analítico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP ao apoio financeiro concedido, ao CNPq pela bolsa de J.A.G.N. e à CAPES pelas bolsas de C.S.D. e G.P.G.F.

DAKUZAKU, C.S. ET AL. Influence of Pd(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, and Ni(NO₃)₂ on thermal behavior of As in sugar by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.26, p. , 2001.

ABSTRACT: The influence of digests and slurries of sugar on thermal behavior of As using Pd(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, and Ni(NO₃)₂ as chemical modifiers was investigated. Influence of 0.2%, 5%, 10% and 35% (v/v) HNO₃ on calibration (1.00 - 10.0 µg As L⁻¹) was also done. A volume of 20 µL sample plus 5 µL Pd or 5 µL Pd + 3 µL Mg, or 20 µL Ni was injected into the atomizer of GF AAS. For each modifier, the pyrolysis and atomization temperatures were evaluated by means of pyrolysis and atomization curves, respectively. For sugar slurries, pyrolysis and atomization temperatures (Tp, Ta) found were: without modifier (400° C, 2000° C); Pd (1400° C, 2200° C); Pd/Mg (1400° C, 2200° C) and Ni (1600° C, 2200° C). The values for sugar digests were: without modifier (400° C, 2200° C); Pd (1400° C, 2200° C); Pd/Mg (1400° C, 2200° C) and Ni (600° C, 2200° C). Palladium was selected as the optimum chemical modifier. The lifetime of the graphite tube was *ca.* 350 firings, the RSD (*n*=12) for a typical 5.52 µg As L⁻¹ sample was < 2.2% and the detection limit was 2.4 pg As. Recoveries between 80 and 92% of spiked samples were found.

KEYWORDS: Arsenic; Sugars; Chemical modifiers; GF AAS.

Referências Bibliográficas

- 1 BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. Especificação de arsênio - uma revisão. *Quím. Nova*, v.23, n.1, p.58-70, 2000. [[Links](#)]
- 2 BATLEY, G. E. *Trace elements speciation: analytical methods and problems*. Florida: CRC Press, 1989. 250p. [[Links](#)]
- 3 BRASIL, Portaria n. 685, 27 ago. 1998. Diário Oficial da União, Brasília, DF. [[Links](#)]
- 4 BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. *A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry*. New York: John Wiley & Sons, 1998. 250p. [[Links](#)]
- 5 CERVERA, M. L.; MONTORO, R. Critical review of the atomic spectrometric analysis of arsenic in food. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.348, p.331-40, 1994. [[Links](#)]
- 6 CODEX alimentarius: *general standard for contaminants and toxins in foods*. 1998. p.45. [[Links](#)]
- 7 DABEKA, R. W.; MCKENZIE, A. D.; LACROIX, G. M. A.; CLEROUX, C.; BOWE, S.; GRAHAM, R. A.; CONACHER, H. B. S.; VERDIER, P. Survey of arsenic in total diet food composites and estimation of the dietary intake of arsenic by canadian adults and children. *J. Assoc. Of Anal. Chem. Int.*, v.76, n.1, p.14-25, 1993. [[Links](#)]
- 8 EDIGER, R. D. Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification.

- At. Absorpt. Newsl.*, v.14, n.5, p.127-30, 1975. [[Links](#)]
- 9 HARVEY, C. W. *Referee's report general subject 2*, ICUMSA, 1994. [[Links](#)]
- 10 *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*, 19., 1986, Canes. *Proceedings...* [[Links](#)]
- 11 *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*, 20., 1990, Colorado Springs. *Proceedings...* [[Links](#)]
- 12 KILDAHL, B. T.; LUND, W. Determination of arsenic and antimony in wine by ETAAS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.354, p.93-6, 1996. [[Links](#)]
- 13 KUBOTA, T.; YAMAGUCHI, T. ; OKUTANI, T. Determination of arsenic content in natural water by GFAAS after collection as molybdoarsenate on activated carbon. *Talanta*, v.46, p.1311-19, 1998. [[Links](#)]
- 14 LEBLEBICI, J.; VOLKAN, M. Preparation for arsenic, copper, iron and lead determination in sugar, *J. Agric. Food Chem.*, v.46, p.173-77, 1998. [[Links](#)]
- 15 LIANG, L.; LAZOFF, S.; CHAN, C.; HORVAT, M.; WOODS, J. S. Determination of arsenic in ambient water at sub-part-per-trillion levels by hydride generation Pd coated platform collection and GFAAS detection. *Talanta*, v.47, p.569-83, 1998. [[Links](#)]
- 16 McKENZIE, H. A.; Smythe, L. E. (Ed.) *Quantitative trace analysis of biological materials*. New York: Elsevier, 1998, p.573-93. [[Links](#)]
- 17 NICHOLSON, J. W. Arsenic - the enigmatic element. *Educ. Chem.*, v.29, n.1-6, p.101-3, 1992. [[Links](#)]
- 18 POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; GOMES NETO, J. A.; CURTIUS, A. J. Determination of arsenic (III) and arsenic (V) by ETAAS after complexation and sorption on a C-18 bonded silica column. *Talanta*, v.45, p.1167-75, 1998. [[Links](#)]
- 19 SANCHO, D.; VEGA, M.; DEBÁN, L.; PARDO, R.; GONZÁLEZ, G. Determination of copper and arsenic in refined beet sugar by stripping voltametry without sample pretreatment. *Analyst*, v.123, p.743-47, 1998. [[Links](#)]
- 20 SANTA MARIA, I; GONZALES, M.; LARA, W.; OBER, A. Arsenic levels in chilean marine species. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 37, n.4, p. 593-8, 1986. [[Links](#)]
- 21 SEILER, H. G.; SIGEL, H. *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, New York: Marcel Dekker, 1988, p.79-93. [[Links](#)]
- 22 SOARES, M. E.; BASTOS, M. L.; CARVALHO, F.; FERREIRA, M. Determination of As, Cd, and Pb in foodstuff by GFAAS. *At. Spectrosc.*, v.16, n.4, p.149-153, 1995. [[Links](#)]
- 23 STYRIS, D. L.; PRELL, L. J. Mechanisms of palladium-induced stabilization of arsenic in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.*, v.63, p.503-7, 1991. [[Links](#)]
- 24 TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. *AAS in Occupational and Environmental Health Practice*, New York: CRC Press, 1983. p. 87-93. [[Links](#)]

25 VERCRUYSE, A. *Hazardous metals in human toxicology*. Amsterdam: Elsevier, 1984, p.199-223. [[Links](#)]

26 WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Pd-nitrate Mg-nitrate modifie for ETAAS performance for the determination of 21 elements. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.7, p.1257-71, 1992. [[Links](#)]

27 XIO-QUAN, S.; ZHE-MING, N.; LI, Z. Determination of arsenic in soil, coal fly ash and biological samples by ETAAS with matrix modification. *Anal. Chim. Acta*, v.151, p.179-85, 1983. [[Links](#)]

Recebido em 8.3.2001.

Aceito em 5.4.2001.

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP, CP 355, 14801-970 - Araraquara-SP - Brazil.

¹ Autor para correspondência; e-mail: anchieta@iq.unesp.br; Fax: 0XX-16-2227932.