

Atomização eletrotérmica de crômio em forno de gra te: Um estudo crítico de fatores determinantes do desempenho analítico

Sueli Pêrcio Quinãia

Departamento de Química e Física - UNICENTRO
85010-990 Guarapuava, PR - Brasil

Joaquim de Araújo Nóbrega

Departamento de Química - UFSCar
13565-970 São Carlos, SP - Brasil
(Recebido: 8 de fevereiro de 2001)

Resumo: *O Cr é um micronutriente essencial para o homem e está envolvido no metabolismo dos carboidratos e gorduras. As condições para atomização do Cr foram avaliadas em um forno de gra te com aquecimento longitudinal e corretor Zeeman. Um estudo quimiométrico foi utilizado para avaliar as condições de atomização para amostras de urina contendo Cr. Um delineamento fatorial 2^4 foi planejado adotando-se as seguintes variáveis: superfície de atomização (parede do tubo de gra te ou plataforma de tungstênio), corretor Zeeman (ligado ou desligado), etapa de pirólise (sim ou não) e modificador químico (Mg) (sim ou não)*

Palavras-chave: *Cr, atomização eletrotérmica, quimiometria*

Abstract: *Cr is an essential human micronutrient involved in the metabolism of carbohydrates and fats. The Cr atomization conditions were systematically evaluated in a transversal Zeeman graphite furnace with longitudinal heating. A chemometric approach was employed to evaluate atomization conditions for Cr spiked urine samples. A factorial experiment 2^4 was designed adopting as experimental variables: atomization surface (Wall or Tungsten coil platform), Zeeman corrector (On or Off), Pyrolysis step (Yes or No) and Mg chemical modifier (Yes or No).*

Key words: *Cr, electrothermal atomization, chemometry*

1 Introdução

A essencialidade do Cr na nutrição animal e humana já é bem aceita. A deficiência de Cr (III) não é frequente em humanos e ocorre apenas em pessoas idosas e alguns casos raros de pacientes sujeitos a prolongados tratamentos parenterais. O Cr (III) é um dos elementos essenciais à vida e sua função está relacionada à ação da insulina, agindo como um co-fator para sua reação com as membranas celulares, além de ser essencial para o metabolismo do colesterol; possivelmente, sua deficiência seja um fator básico da arteriosclerose. Sais de Cr (VI) são biologicamente mais reativos. A toxicidade do Cr (VI) está mais associada à exposição ocupacional, aumentando a incidência de câncer em pessoas que trabalham na produção de cromatos e pigmentos de Cr (LARINI, 1987). A avaliação do estado nutricional desse elemento em humanos tem sido feita pela sua determinação em espécies biológicas tais como soro, plasma, urina e cabelo, e essa avaliação é extremamente difícil devido aos baixos níveis presentes, na ordem de $\mu\text{g/g}$ (TSALEV, 1995).

A determinação de Cr pode ser feita por diversas técnicas analíticas, com diferentes limites de detecção, faixa de trabalho e campo de aplicação. Entre as técnicas utilizadas pode-se citar: a cromatografia gasosa, a análise por ativação neutrônica, a espectrometria por fluorescência de raios X, a polarografia de pulso diferencial, a espectrometria de emissão atômica com plasma, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, a espectrometria de massas com plasma induzido e vaporização eletrotérmica (SPERLING, 1995).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma das técnicas mais usadas para a determinação de traços: cerca de 25% das publicações para análise de traços envolve a AAS (SPERLING, 1995). O forno de grafite é a técnica mais utilizada em absorção atômica para a determinação de traços em materiais biológicos e ambientais. Essa técnica apresenta limites de detecção adequados e a vantagem de consumir baixos volumes de amostra (10-100 μL). O êxito dessa técnica de análise é devido às mudanças ocorridas em sua instrumentação e metodologia analítica, através de avanços tecnológicos, tais como: amostradores automáticos, sistemas de aquisição de dados, sistemas de correção de fundo, fontes de alta potência, ambiente isotérmico e tubos de grafite pirólítico (LVOV, 1984). Atualmente, sabe-se que os dados relatados em literatura sobre o teor de Cr em urina na década de 1970 estão equivocados. A contaminação parece ser a mais importante causa de erro positivo na determinação de Cr em materiais biológicos. Além disso, problemas com correção de fundo, controle de temperatura impreciso durante a atomização e a decomposição da matéria orgânica também contribuíram para os valores elevados descritos em literatura (KUMPULAINEN, 1980).

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo quimiométrico para avaliar as condições de atomização do Cr em amostras de urina. Um delineamento fatorial 2^4 foi planejado adotando-se as seguintes variáveis: superfície de atomização (parede do tubo de grafite ou plataforma de tungstênio), corretor Zeeman (ligado ou desligado), etapa de pirólise (sim ou não) e modificador químico (Mg) (sim ou não).

1.1 Histórico

Ainda hoje, a literatura apresenta muitas contradições envolvendo a determinação de Cr com relação às interferências causadas por matrizes complexas. Guthrie *et al.*, em 1978, demonstraram que o corretor de fundo com lâmpada de deutério foi inadequado para a determinação de Cr em urina, devido à baixa intensidade dessa fonte de radiação no comprimento de onda utilizado para o Cr (357,9 nm). A figura 1 mostra a implicação do uso do corretor de lâmpada de deutério para a determinação do Cr. Pode-se observar a correlação existente entre a absorção de fundo e a concentração aparente de Cr encontrada (VEILLON, 1986).

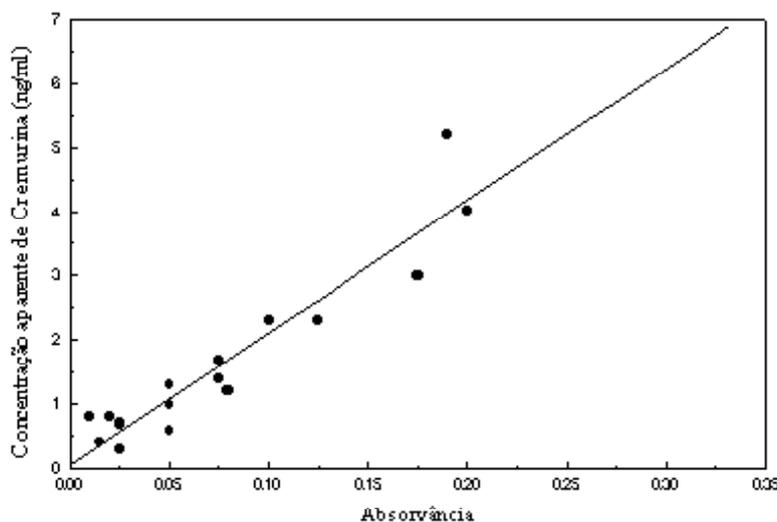


Figura 1. Correlação entre sinal de fundo e concentração aparente de Cr (VEILLON, 1986)

Halls e Fell (1986), entretanto, demonstraram que o Cr pode ser determinado sem interferências significativas com o uso da lâmpada de deutério, reduzindo-se a temperatura de atomização de 2700°C para 2400°C. Routh, em 1980, utilizou a lâmpada de deutério e observou que a atenuação de sinal de fundo foi reduzida quando hidrogênio foi adicionado ao gás inerte. Kumpulainen *et al.* (1980) também utilizaram a lâmpada de deutério para a determinação de Cr em leite e urina. Em 1982, Veillon *et al.* passaram a utilizar a lâmpada de tungstênio para correção de fundo e observaram melhores resultados na determinação de Cr em urina e sangue em relação aos obtidos com a lâmpada de deutério.

Em 1987, McAughey e Smith, e, em 1988, Marks *et al.* também utilizaram a lâmpada de tungstênio. Dube (1988) apresentou resultados satisfatórios na determinação de Cr em urina, sem nenhum pré-tratamento das amostras, utilizando o efeito Zeeman como corretor de sinal de fundo. Esse mesmo corretor foi usado por Paschal e Bailey em 1991. Em 1993, Rubio *et al.* compararam os dois corretores: o corretor Zeeman e a lâmpada de tungstênio. A correção foi melhor quando se utilizou o corretor Zeeman, proporcionando um coeficiente de variação das medidas inferior ao obtido com a lâmpada de tungstênio.

Em 1994, Granadillo *et al.* determinaram Cr em amostras de sangue, urina, plasma, células vermelhas, soro e ossos. Concluíram que não havia necessidade de se usar corretor de fundo e modificador químico. Porém, mesmo com as evidências de que a lâmpada de deutério não apresenta a intensidade necessária no comprimento de onda usual para a determinação de Cr, Sauerhoff *et al.*, em 1996, utilizaram esse corretor para a determinação de Cr em urina e afirmaram ter obtido um limite de detecção de 0,01 ng/ml.

Outro fator que limita a determinação de Cr é seu caráter refratário. Em 1978, Guthrie *et al.* utilizaram tubo de grafito não pirolítico na determinação de Cr, mas não citaram o limite de detecção obtido com o método proposto. Veillon *et al.* (1980) verificaram o grau de retenção de Cr por tubos de grafito porosos e recobertos piroliticamente após a atomização. Utilizaram amostras de urina de rato e solução padrão de Cr marcado com ^{51}Cr diferenciando as temperaturas de atomização. Os tubos porosos, quando em solução aquosa, retiveram 11% a mais de Cr do que quando em meio de urina. Para o tubo revestido, a retenção de Cr foi maior para a amostra de urina, i.e. 12% maior em comparação à solução aquosa. Para os tubos recobertos, 30 a 40% do Cr inicialmente retido foi removido após três atomizações sucessivas. Esses resultados evidenciaram a necessidade de um rigoroso controle de temperatura, de uma alta taxa de aquecimento para a atomização, para evitar a formação de carbetos e de tubos de grafito recobertos piroliticamente.

Outro aspecto importante na determinação de Cr em amostras complexas é o estudo sobre temperaturas de pirólise e de atomização. O Cr é um elemento refratário que possui ponto de fusão de 1857°C e ponto de ebulição de 2672°C (WEAST, 1985). Dessa forma, altas temperaturas de pirólise podem ser aplicadas no forno de grafito para uma eficiente remoção de concomitantes sem perdas de Cr por volatilização. Como consequência, efeitos de interferências de sinal de fundo, que são produzidas por matrizes complexas, podem ser praticamente eliminadas com um adequado programa de aquecimento.

Veillon *et al.* (1982) estudaram a variabilidade das propriedades dos tubos de grafito e sua progressiva degradação com o número de ciclos de aquecimento. A vida útil do tubo de grafito foi menor para determinações de Cr, principalmente quando a determinação envolveu matrizes complexas, pois mesmo o grafito recoberto pode interagir com alguns elementos e formar carbetos estáveis. O tubo torna-se poroso após sucessivos ciclos de aquecimento, devido à influência dos ácidos utilizados e das altas temperaturas de atomização. Matousek e Powell (1986) propuseram um procedimento para minimizar a formação de carbetos de V e Cr através da utilização de tubos revestidos piroliticamente e de uma alta taxa de aquecimento. Também utilizaram uma mistura de Cl_2/N_2 (1:5 v/v) para remover resíduos de carbetos que se depositaram nos tubos de grafito. O Cl_2 foi injetado no tubo aquecido depois de cada medida ou imediatamente após a etapa de atomização.

Também há controvérsias sobre o uso de modificadores químicos. Hinderberger *et al.* (1981) concluíram que a determinação de Cr em materiais biológicos pode ser livre de interferências quando hidrogenofosfato de amônio é utilizado como modificador químico e a atomização ocorre a partir de uma plataforma de LiF .

Slavin *et al.* (1981, 1982) consideram o nitrato de magnésio como o melhor modificador químico para matrizes complexas. Rubio *et al.* (1993) concluíram que o uso de um bom corretor de sinal de fundo, no caso corretor Zeeman, dispensa o uso de modificador químico. Tsalev (1995) comentou que resultados de numerosos estudos utilizando modificadores dão preferência aos do tipo óxidos básicos, como nitrato de magnésio; aos que formam carbetos, como tungstênio e molibdênio, e ainda a misturas de alguns modificadores. Thomaidis *et al.* (1996) investigaram a eficiência do Mg, do Rh e da Pt como modificadores químicos na determinação de Cr em soro e em água de chuva. Nenhum modificador químico foi necessário para a determinação de Cr em água de chuva, mas, para a amostra de soro, a Pt aumentou a estabilidade térmica do Cr, atuando como o melhor modificador químico. Sauerhoff *et al.* (1996) determinaram Cr em urina de homens e mulheres fumantes e não-fumantes, utilizando uma mistura de paládio e magnésio como modificador químico. Veillon e Patterson (1996) e Minoia e Caroli ((1992) utilizaram nitrato de magnésio para a determinação de Cr em urina. Hoenig e Kersabiec (1990) também citaram em seu trabalho a utilização de magnésio e paládio na determinação de elementos refratários. Infante *et al.* (1996) propuseram o revestimento da plataforma de L'vov com Pd para a determinação de Cd. O Pd²⁺ foi pre-reduzido em uma temperatura de 125°C. Granadillo *et al.* (1994) testaram o nitrato de magnésio na determinação de Cr em vários materiais biológicos e chegaram à conclusão de que o uso desse modificador químico diminuiu a sensibilidade dos sinais (cerca de 60%), e aumentou o coeficiente de variação das medidas (3 vezes), em relação a quando não se utilizou o modificador químico.

Essa revisão bibliográfica possibilita concluir que existem ainda muitas controvérsias com relação ao comportamento do Cr quando em meio complexo e atomizado em um forno de grafito.

2 Materiais e métodos

2.1 Instrumental

As determinações de Cr foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafito (Varian, modelo 800), equipado com corretor Zeeman transversal para correção de fundo, amostrador automático, sistema de aquisição de dados OSQ2, lâmpada de cátodo oco de Cr, operando a 7 mA no comprimento de onda de 357,9 nm; a fenda usada foi de 0,2 nm. Foram empregados tubos de grafito recobertos piroliticamente, elemento de tungstênio de 150 W (Osram) com massa de aproximadamente 0,108 g, comprimento de 9,6 cm e diâmetro de 0,3 mm, inserido dentro do tubo de grafito pirolítico e um fluxo de 3 L/min de Ar como gás de arraste. Utilizou-se a integração dos sinais para corrigir efeitos cinéticos que possam ocorrer durante o ciclo de aquecimento. Os volumes de amostras de urina injetados no tubo de grafito foram de 15 µL. Quando necessário, os copos do amostrador automático foram previamente descontaminados (BARNES, 1998). O programa de aquecimento utilizado foi previamente estudado (QUINÁIA, 1999) e está indicado na tabela 1.

Etapa	T(°C)	Tempo(s)	Fluxo de gás (L/min)	Tipo de gás	Leitura
1	85	5	3	Ar	Não
2	95	40	3	Ar	Não
3	120	10	3	Ar	Não
4	1600	5	3	Ar	Não
5	1600	1	3	Ar	Não
6	1600	2	0	Ar	Não
7	2400	1,2	0	Ar	Sim
8	2400	2	0	Ar	Sim
9	2500	2	3	Ar	Não

Tabela 1: Programa de aquecimento utilizado nas determinações de Cr.

2.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico; água destilada-desionizada (Milli-Q) foi usada em todos os experimentos. Solução estoque de 1000 mg/L foi preparada a partir de Cr metálico (Aldrich Chem. Co., USA): 1,000 g de Cr metálico foi dissolvido em HCl 1+1 v/v sob aquecimento; a solução obtida foi diluída com água. Foi utilizada solução de $Mg(NO_3)_2$ (1500 mg/L) como modificador químico.

As amostras de urina foram coletadas diretamente em frascos plásticos e utilizadas no mesmo dia da coleta. O ensaio quimiométrico foi realizado diretamente com as amostras de urina sem nenhum tratamento prévio.

3 Procedimento

3.1 Planejamento fatorial 2^4

Para este estudo quimiométrico, utilizaram-se quatro variáveis para o planejamento fatorial: superfície de atomização, sendo (1) parede do tubo de gra te pirólítico e (2) plataforma de tungstênio; etapa de eliminação de concomitantes (1) com pirólise e (2) sem pirólise; uso de um corretor de fundo (1) com corretor Zeeman e (2) sem corretor; uso de modificador químico (1) com Mg (nitrato) e (2) sem modificador. Os 16 ensaios efetuados seguiram uma ordem randômica e estão apresentados na tabela 2.

Fatores	1: Superfície de atomização	(□)	(+)	
		Parede do tubo de gra te	Plataforma de tungstênio	
	2: Corretor Zeeman	Ligado	Desligado	
	3: Etapa de pirólise	Sim	Não	
	4: (Mg) modificador químico	Sim	Não	
Resposta	Sinal de absorção atômica			
Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	□	□	□	□
2	+	□	□	□
3	□	+	□	□
4	+	+	□	□
5	□	□	+	□
6	+	□	+	□
7	□	+	+	□
8	+	+	+	□
9	□	□	□	+
10	+	□	□	+
11	□	+	□	+
12	+	+	□	+
13	□	□	+	+
14	+	□	+	+
15	□	+	+	+
16	+	+	+	+

Tabela 2: Plano fatorial 2^4 para a determinação de Cr em amostras de urina.

4 Resultados e discussão

Considerando-se que há muitas divergências na literatura a respeito da determinação de Cr em urina, aplicou-se um procedimento quimiométrico (NETO., 1995) para checar quais as condições de trabalho necessárias para essa determinação.

O planejamento quimiométrico é geralmente implementado na fase inicial de um estudo experimental para reduzir o número de experimentos conduzidos e controlar quais as variáveis principais que influenciarão no experimento. Inicialmente utilizou-se solução de referência contendo Cr em meio HNO_3 1% v/v para avaliar o comportamento e, posteriormente, o estudo quimiométrico foi aplicado para amostras de

urina contendo Cr. O teor de Cr adicionado na solução de referência e nas amostras de urina foi de 4,0 ng/mL.

Os resultados obtidos em ambos os estudos foram iguais. Dos quatro efeitos estudados, os fatores destacados como sendo significativos foram o uso da parede do tubo de grã te pirólítico como superfície de atomização e o uso de uma etapa de pirólise no ciclo de aquecimento. As variáveis corretor e modificador não apareceram como valores significativos, demonstrando que a adoção desses parâmetros é opcional.

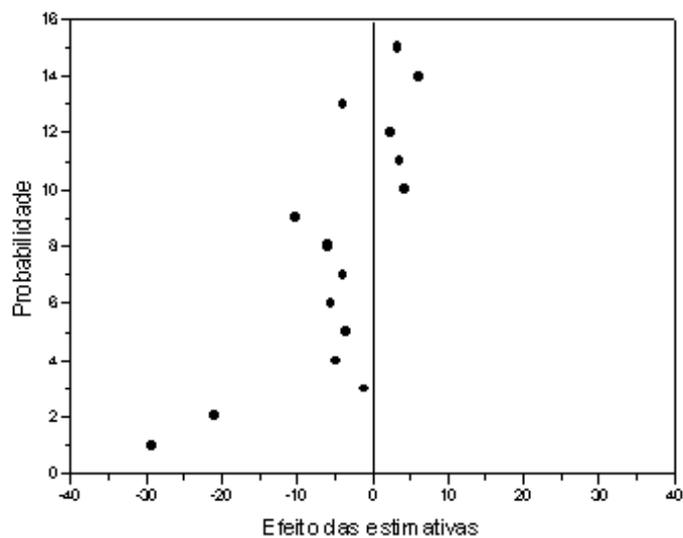


Figura 2: Grã co normal das estimativas para amostras de urina contendo Cr.

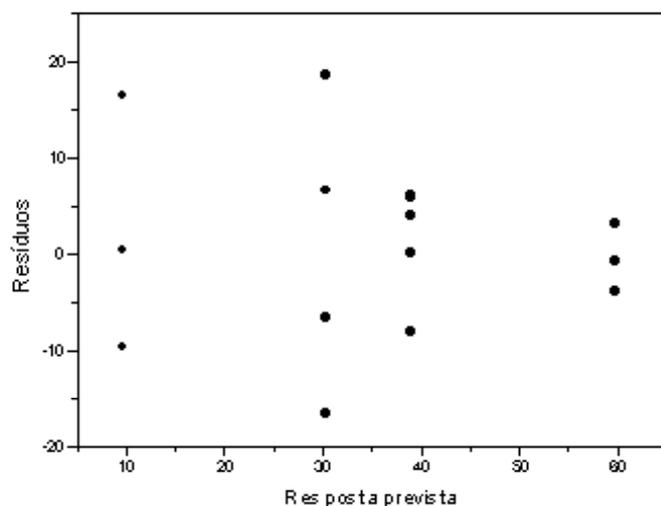


Figura 3: Grã co dos resíduos para amostras de urina contendo Cr.

A figura 2 apresenta o gráfico com normal das estimativas. Os valores localizados próximos ao eixo zero não são significativos, somente os valores localizados em ± 20 e ± 30 são significativos. Esses valores representam experimentos com a introdução da amostra na parede do tubo de grafite pirrolítico e o uso da etapa de pirólise.

A figura 3 apresenta o gráfico com de resíduos com valores aleatórios, e esses valores aleatórios são uma indicação de que os resultados obtidos com o método quimiométrico estão corretos. A aparência da curva apresentada na figura 4 também é outra indicação de que o método apresentou resultados satisfatórios conforme descrito por Neto *et al.* (1995).

No entanto, apesar do estudo ter apresentado um valor insignificante para o corretor de fundo, foi observado que, quando o corretor Zeeman não foi acionado, os valores de branco e das amostras contendo Cr são elevados e os sinais líquidos obtidos a partir da diferença desses valores podem levar a resultados falsos na determinação de traços. Contudo, a implementação de uma etapa de pirólise cuidadosamente estabelecida possibilita uma acentuada redução de sinal de fundo (QUINÃIA, 1999), pois é nesta etapa de pirólise que ocorre a eliminação dos concomitantes da amostra. Com uma elevada temperatura de pirólise, o sinal de fundo cai significativamente e este fato pode explicar os resultados obtidos com o estudo quimiométrico.

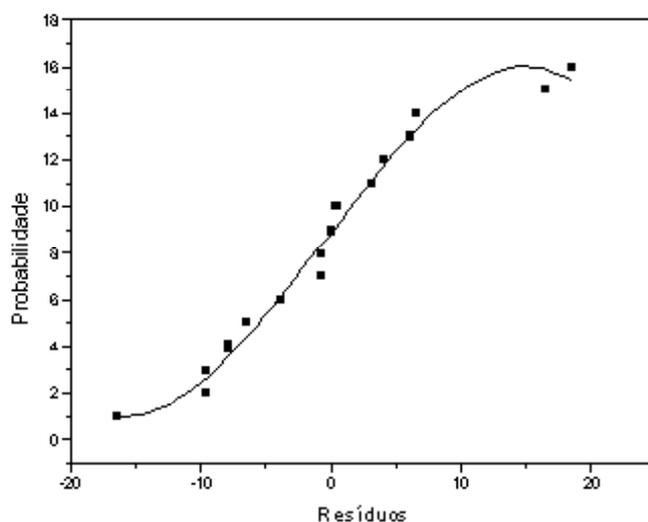


Figura 4: Gráfico com normal dos resíduos para amostras de urina contendo Cr.

O modificador químico é utilizado para aumentar a estabilidade térmica do elemento de interesse em uma matriz complexa; no entanto, o estudo demonstrou que o uso do Mg não aumentou a estabilidade do Cr. A urina é uma matriz que contém quantidades apreciáveis de sais em sua composição e esses sais podem atuar como modificadores químicos naturais; esse efeito próprio da matriz pode explicar o resultado obtido com o plano fatorial com relação à insignificância do uso de Mg como modificador de matriz.

A plataforma de tungstênio foi utilizada como uma variável no planejamento fatorial por ser uma superfície de atomização que apresenta um grande atrativo com relação à atomização do Cr, pois a mesma apresenta uma separação temporal entre sinal atômico e sinal de fundo, evidenciando a ocorrência da separação dos concomitantes alguns segundos antes da atomização do Cr (QUINÁIA, 1999). Durante o ensaio, a plataforma sofreu um deslocamento dentro do tubo na etapa de atomização, proporcionando um coeficiente de variação das medidas de 6%, enquanto que, com a utilização da parede do tubo de grafite, o desvio foi de apenas 1,5 %.

Com esses resultados, pode-se entender melhor o porquê de tanta contradição na literatura com relação à determinação de Cr em amostras biológicas através da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. A literatura apresenta diferentes programas de aquecimento para a atomização do Cr e os programas de aquecimento com baixas temperaturas não conseguem eliminar completamente os interferentes e nesses casos o corretor de fundo e o modificador químico se fazem necessários.

5 Conclusões

O estudo quimiométrico aplicado para a determinação de Cr em urina visou esclarecer alguns pontos conflitantes existentes na literatura. O plano fatorial 2^4 aplicado indicou que o método para a determinação de Cr em urina necessitou da utilização da parede do tubo de grafite pirolítico, como superfície de atomização, de uma etapa de pirólise para a eliminação dos concomitantes e descartou o uso de modificador químico e correção de sinal de fundo.

Referências bibliográficas

- BARNES, R. M., QUINÁIA, S. P., NÓBREGA, J. A. e BLANCO, T. A Fast Procedure for Steam Cleaning of Autosampler Cups in a Microwave Furnace. *Spectrochim. Acta B*, v. 53, p. 767, 1998.
- DUBE, P. Determination of chromium in human urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman effect background correction. *Analyst*, v. 113, p. 917, 1988.
- GRANADILLO, A. V., MACHADO, L. P. e ROMERO, R. A. Determination of total Cr in whole blood, blood components, bone, and urine by fast furnace program electrothermal atomization AAS and using neither analyte isoformation nor background correction. *Anal. Chem.*, v. 66, p. 3624, 1994.
- GUTHRIE, B. E., WOLF, W. R. e VEILLON, C. Background correction and related problems in the determination of chromium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, v. 50, p. 1900, 1978.

- HALLS, D. J. e FELL, G. S. The problem of background correction in the determination of chromium in urine by atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 1, p. 135, 1986.
- HINDERBERGER, M. L. KAISER, M. L. e KOIRTYOHANN, S. R. Furnace AA analysis of biological samples using the L'vov platform and matrix modification. *Atom. Spectrosc.*, v. 2 p. 1, 1981.
- HOENIG, M. e KERSABIEC, A. *L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique*. Cap. 7, 1^a ed., Paris: Masson, 1990.
- INFANTE, H. G., SANCHEZ, M. L. F. e SANZ, M. A. Ultratrace determination of cadmium by atomic absorption spectrometry using hydride generation with in situ preconcentration in a palladium coated graphite atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 11 p. 571, 1996.
- KUMPULAINEN, J. Determination of chromium in human milk and urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 113, p. 355, 1980.
- LARINI, L. *Toxicologia*. 2^a ed., p 130-131. São Paulo: Manole, 1987.
- L'VOV, B. V. Twenty- ve years of furnace atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, v 39B, p. 149, 1984.
- MARKS, J. N., WHITE, M. A e BORAN, A R. Direct determination of Cr in urine by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. *Atom. Spectrosc.*, v. 9, p. 73, 1988.
- MATOUSEK, J. P. e POWELL, H. K. J. Halogen assisted volatilization in electrothermal atomic absorption spectroscopy: reduction of memory effects from refractory carbides. *Spectrochim. Acta*, v. 41B p. 1347, 1986.
- McAUGHEY, J. J. e SMITH, N. J. Automated direct determination of chromium in blood and urine by ETAAS. *Anal. Chim. Acta*,v. 193, p. 137, 1987.
- MINOIA, C. e CAROLI, S. *Applications of Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry in the chemical laboratory and in toxicology*. 1^a ed., p. 305-323. New York: Pergamon Press, 1992.
- NETO, B. B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Ed. UNICAMP, 1995.
- PASCHAL, D. C. e BAILEY, G. G. Determination of chromium in urine with graphite furnace atomic absorption spectroscopy using Zeeman correction. *Atom. Spectrosc.*, v. 12, p. 5, 1991.
- QUINÃIA, S. P. e NÓBREGA, J. A. A Critical Evaluation of the Graphite Furnace Conditions for the Direct Determination of Chromium in Urine. *Frezenius J. Anal. Chem.*, v. 364, p. 333-337, 1999.

- ROUTH, M. W. Analytical parameters for determination of chromium in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, v. 52, p. 182, 1980.
- RUBIO, R., SAHUQUILLO, A., RAURET, G., BELTRAN, L. G. e QUEVAUVILLER, Ph. Systematic study of chromium determination in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 283, p. 207, 1993.
- SAUERHOFF, S. T. GROSSER, Z A. e CARNRICK, R. The determination of chromium and cadmium in urine by graphite furnace atomic absorption. *Atom. Spectrosc.*, v. 17, p. 225, 1996.
- SLAVIN, W., CARNRICK, G. R. e MANNING, D. C. Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace. *Anal. Chem.*, v. 54, p. 621, 1982.
- SLAVIN, W., MANNING, D. C. e CARNRICK, G. R. The stabilized temperature platform furnace. *Atom. Spectrosc.*, v. 2, p. 137, 1981.
- SPERLING, M. *Encyclopedia of Analytical Science*. TOWNSHEND, A (ed), v. 2, p. 729-743. New York: Academic Press, 1995.
- THOMAIDIS, T. S., PIPERAKI, E. A., POLYDOROU, C. K. e EFSTATHIOU, E. Determination of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry with various chemical modifiers. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, v. 11, p. 31, 1996.
- TSALEV, D. L. *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice*. v. III, p.67-75. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- VEILLON, C., GUTHRIE, B. E. e WOLF, W. R. Retention of chromium by graphite furnace tubes. *Anal. Chem.* 52:457, 1980.
- VEILLON, C., PATTERSON, K. Y. e BRYDEN, N. A. Direct determination of chromium in human urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 136, p. 233, 1982.
- VEILLON, C. Trace element analysis of biological samples. *Anal. Chem.*, v. 58, p. 851A, 1986.
- VEILLON, C. e PATTERSON, Y. Trace elements in a commercial freeze-dried human urine reference material. *Analyst.*, v. 121, p. 983, 1996.
- WEAST, R. C. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*. 66th ed. Boca Raton: CRC Press, 1985.