

ALGUNS MÉTODOS PARA PREPARAÇÃO DE MISTURAS PADRÕES
DE GASES E VAPORES*Arnaldo Alves Cardoso^a e Luiz R.M. Pitombo^b^aInstituto de Química, UNESP – Caixa Postal 174; 14800 – Araraquara (SP)^bInstituto de Química, USP – Caixa Postal 20780; 01498 – São Paulo (SP)

Recebido em 08/9/88

1 – INTRODUÇÃO

Um grande número de investigações científicas necessita de amostras gasosas contendo concentração conhecida de um ou mais componentes gasosos, como por exemplo: testes de toxicidade de espécies voláteis; desenvolvimento e avaliação de novos métodos para detecção e estimativa de impurezas no ar; determinação da eficiência de dessorção de tubos de absorção de gases e vapores utilizados na avaliação ambiental; calibração de papéis-teste e instrumentos; estudos de reações em gase gasosa, etc...

As condições gerais previamente estabelecidas para produção de mistura gasosa padrão são: que ela deva ser estável, isto é, mantenha-se em concentração constante pelo período de tempo necessário para sua utilização, deva ser repetível e com elevado índice de exatidão e, de preferência simples, isto é, de fácil operação.

Os vários arranjos utilizados para produção de padrões gasosos podem ser invariavelmente classificados em estáticos ou dinâmicos.

Os métodos estáticos compreendem os sistemas que se utilizam de recipiente fechado, contendo volume conhecido de gás que recebe uma quantidade conhecida do componente em estudo (normalmente designado como contaminante). São particularmente utilizados quando são necessários pequenos volumes com concentração não muito baixa do contaminante. Entre suas vantagens, temos a facilidade de operação, a simplicidade do material e seu baixo custo. Sua desvantagem maior está na adsorção ou permeação de material pelas paredes do recipiente utilizado.

Nos métodos dinâmicos encontramos sistemas que produzem continuamente, mistura gasosa de concentração conhecida, a partir de um fluxo de gás que é continuamente contaminado pela geração controlada de um componente químico de interesse. Um sistema dinâmico é geralmente mais complexo, tanto em material quanto em operacionalidade, quando comparado com um sistema estático. Entretanto possui qualidades de não estar limitado pelo volume de mistura gasosa e de ter as perdas por interação com superfícies virtualmente eliminadas pelo fluxo contínuo, o qual leva o sistema a um estado estacionário.

É crescente a preocupação para com o estudo e a produção de amostras gasosas padronizadas e, conseqüentemente, grande número de trabalhos foram publicados na área. Nelson¹ proporciona uma das mais valiosas fontes para quem necessita de informações sobre o assunto. Dentre as revisões publicadas destacamos as de Barratt², Namiesnik³ e Leichnitz⁴, pelo grande número de informações apresentadas.

Desenvolve-se a seguir resumo sobre as principais técnicas utilizadas para produção de misturas gasosas padronizadas.

2 – MÉTODO ESTÁTICO

2.1. Princípios Fundamentais

Quando se trabalha com métodos estáticos é necessário conhecer, com elevado grau de exatidão, a razão entre as quantidades do contaminante e as do gás diluente. Pode-se conhecer a composição do sistema através de medidas gravimétricas dos seus componentes, de medidas de pressões parciais ou mesmo de volumes parciais. Nestes dois últimos casos, quando o sistema desvia de um comportamento de gás ideal, devem-se fazer as correções devidas.

Líquidos contaminantes podem ser introduzidos no sistema com auxílio de micropipetas ou micro-seringas. Quando o contaminante for gás, pode-se fazer uso de seringas próprias para utilização de injeção de amostras gasosas, usadas rotineiramente em análises por cromatografia gasosa. Desta maneira quantifica-se o contaminante na mistura gasosa.

A substância contaminante deve ter alto grau de pureza e deve-se conhecer sua inércia em relação ao gás diluente e às paredes do recipiente usado no preparo da mistura gasosa padrão.

Quando o contaminante for o gás, e guardado em cilindro sob alta pressão, é necessário inicialmente recolher uma alíquota do gás passando para um recipiente de menor pressão para posteriormente utilizá-la nas diluições.⁵

* Este artigo foi extraído da Dissertação de Mestrado, defendida por Arnaldo Alves Cardoso, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em Agosto de 1986.

Na escolha do tipo de recipiente para receber a amostra, considera-se, inicialmente, a menor interação possível das paredes internas do recipiente em relação à amostra. Alguns tipos de materiais de recipiente em função do componente a ser adicionado é apresentado por Leichnetz⁴:

- Poli (tetrafluoretileno) para hidrocarbonetos, hidrocarbonetos halogenados, cetonas e ésteres.
- Polietileno para monóxido de carbono.
- Borracha para monóxido de carbono.
- Metal coberto de plástico para dióxido de carbono.

Os recipientes utilizados podem ser de material rígido ou não rígido. Vários destes recipientes são descritos na literatura¹⁻¹⁰. Um recipiente rígido permite o preparo de misturas gasosas com pressões diferentes da ambiente, podendo ser tambores ou garrafas de plástico, metal ou vidro. Existem recipientes dotados de agitadores que garantem a homogeneização da mistura, outros, dotados de êmbolos, que permitem a evacuação total da amostra gasosa.

Sacos utilizados em amostragem de gases são também aproveitados como recipientes não rígidos para o preparo de misturas gasosas padrões. Estes sacos são constituídos de materiais inertes como o Teflon, mas, dependendo do fim, pode-se utilizar um simples saco de polietileno⁹ ou até mesmo uma bola de futebol de borracha¹⁰.

Uma vantagem em se trabalhar com recipientes não rígidos é que eles podem ser facilmente esvaziados e uma desvantagem é a dificuldade em se medir com exatidão o volume do gás diluente necessário para o seu enchimento. Pode-se utilizar bombas manuais calibradas do tipo das que são utilizadas em tubos "dräger", para enchimento destes sacos. Desta forma, o volume de gás diluente será proporcional ao número de bombadas¹¹.

Em alguns casos pode-se instalar septos em recipientes, de tal modo que as transferências necessárias possam ser feitas por meio de seringas munidas de agulhas. Outra possibilidade é adaptar válvulas para controlar entrada ou saída dos gases⁵.

2.2. Fontes de Erros

Alguns cuidados são necessários para minimizar as possíveis fontes de erros. O gás diluente, seja ele o próprio ar atmosférico ou o acondicionamento em bujão, deve ser convenientemente tratado e filtrado para evitar qualquer tipo de contaminante indesejado.

O fenômeno da adsorção do contaminante pelas paredes do recipiente depende de vários fatores, entre eles, as características do material que compõem as paredes do recipiente e a relação superfície/volume do recipiente. Tem sido observado que em recipientes de 4 litros ou de maior capacidade, este efeito atinge valores tais que, na avaliação final das perdas pelos processos acima descritos, elas são toleráveis^{11,12}. Estudos feitos para avaliação de recipientes utilizados em amostragens indicam perda em geral de 5%, mas que pode ser diminuída pela lavagem do recipiente com ácido nítrico e água destilada, seguida de purga com oxigênio e de acondicionamento por pré-exposição à mistura com que se vai trabalhar¹¹⁻¹⁴.

Altas pressões em recipientes rígidos, necessários para guardar grandes volumes de misturas gasosas, além de desviar o gás do comportamento ideal, favorecem a adsorção pelas paredes. Quando o contaminante for um vapor, a pressão elevada pode provocar sua condensação sobre as paredes do recipiente.

Graxas lubrificantes e selantes podem adsorver traços do contaminante. O uso de tubos de borracha ou plásticos pode ser fonte de erro, já que podem adsorver ou permitir a permeação de gases ou vapores.

Diferenças de 3°C ou $9,0 \times 10^{-3}$ atmosferas nas medidas das condições de estado dos gases e vapores, provocam erros de 1% na medida de volume da amostra¹⁵.

Da mistura gasosa padronizada contida em recipiente rígido não se pode retirar muitas amostras de mesma concentração. Por exemplo, quando se tem 10 cm³ de amostra e dela retiramos uma alíquota de 1 cm³, a amostra restante é 10% diferente da concentração gasosa inicial, resultado da diluição do restante da mistura gasosa.

Finalizando, pode-se considerar que o sistema estático, para ser utilizado como padrão primário, deve ser cuidadosamente gerido para se minimizar e controlar suas fontes de erro. Porém, pela sua praticidade e economia de material, este método é excelente no preparo de amostras para serem usadas como padrão secundário.

3 – MÉTODO DINÂMICO

Quando se trabalha com misturas gasosas padronizadas produzidas por método dinâmico, o grau de confiança na sua exatidão depende fundamentalmente da exatidão com que se mede o fluxo de gás diluente e da exatidão das medidas da quantidade do contaminante que é disperso continuamente neste gás diluente.

O esquema básico para produção da mistura padrão dinâmica é mostrado pelo fluxograma da Figura 1. Tomando-se por base este fluxograma, o sistema para produção de mistura gasosa padrão fica caracterizado justamente pelo tipo da técnica utilizada para produção controlada do contaminante. Desta forma, pode-se mencionar os métodos: da injeção, da permeação, da difusão, da evaporação e das transformações químicas.

3.1. Método da Injeção

Gases e líquidos podem ser injetados em fluxo contínuo e controlado usando-se para isto seringa acionada por um êmbolo que se desloca em velocidade constante controlada por pequeno motor elétrico (Figura 2). Quando da sua utilização com líquidos pouco voláteis, muitas vezes é necessária unidade de aquecimento para vaporização¹⁶.

O desempenho do motor é de fundamental importância, não podendo sofrer variações de rotação durante a operação de injeção, resultando na maior dificuldade para construção deste tipo de sistema¹⁷.

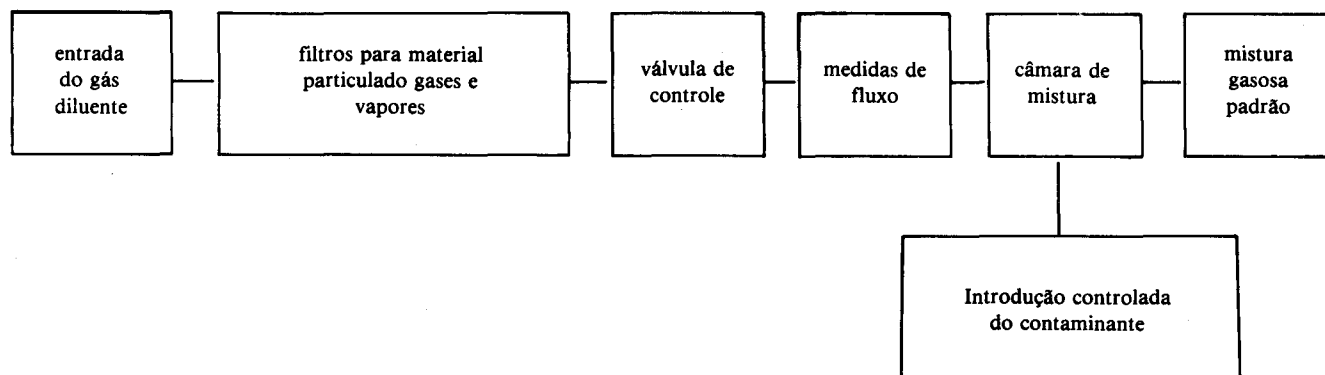


Figura 1. Fluxograma básico sobre a produção de misturas gasosas pelo método dinâmico.

A vantagem deste sistema é a possibilidade de produção de largas faixas de concentração, desde porcentagens até parte por milhão, e também a adição simultânea de dois ou mais contaminantes em diferentes relações, o que lhe dá uma grande versatilidade de uso.

Outros métodos para injeção de contaminantes em sistemas dinâmicos são utilizados e entre eles podemos citar pistões a gás, mercúrio e a água¹⁷⁻¹⁹.

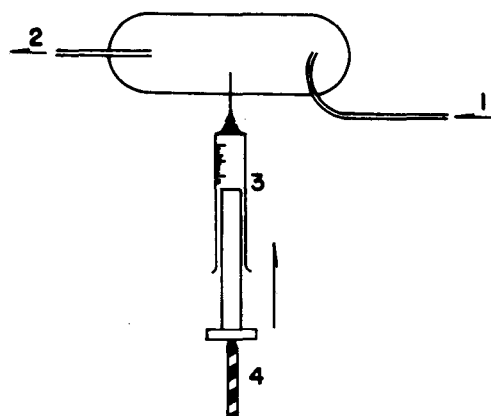


Figura 2. Uso de seringa para introdução do contaminante gasoso 1 = entrada de ar limpo; 2 = saída de mistura gasosa padrão; 3 = seringa; 4 = êmbolo móvel de deslocamento constante.

3.2. Método da Permeação

Este método baseia-se no fato de que algumas espécies químicas quando fechadas em um tubo de plástico inerte, escapam por dissolução e permeação, através das membranas plásticas, com velocidade de permeação que obedece à lei de difusão de Fick. Deste modo, a velocidade de permeação pode ser expressa por equações derivadas da seguinte⁴:

$$R = D S (p_1 - p_2) \frac{A}{L}$$

onde:

R = velocidade de permeação

D = coeficiente de difusão

S = constante de solubilidade

p_1 e p_2 = pressão parcial dos dois lados da membrana

A = área superficial da membrana

L = espessura da membrana

O'Keefe e Ortman²⁰ documentaram pela primeira vez o uso de um tubo de permeação para produção de misturas gasosas com concentração conhecida de um contaminante. Este tubo foi construído selando, com esferas de aço, uma amostra de contaminante dentro de um tubo de Teflon FEP. Este sistema foi intensamente estudado e utilizado em trabalhos que necessitavam de misturas gasosas padrão formadas a partir de um contaminante gasoso. Constata-se este fato através do grande número de artigos publicados sobre o assunto, encontrados nas revisões sobre estudo e geração de padrões de misturas gasosas, publicados a partir de 1966¹²⁻¹⁴.

Novos arranjos e outros tipos de membranas foram usados dentro deste mesmo princípio para produção de quantidades controladas de contaminantes (Figura 3). Podemos citar o uso de borracha de silicone^{21,22}, polietileno²³, serpentina de Teflon FEP²⁴ imersa no líquido que contém o contaminante e tubo de vidro selado com Teflon FEP²⁵.

O método de permeação possui a vantagem de ser versátil, de fácil automação e manuseio, e apresentar possibilidade de ser utilizado para vários componentes³; no entanto, algumas desvantagens podem ser lembradas, como a de requerer longo período para início de operação, custo relativamente alto, necessidade de instrumentação especial para cada montagem, contínua emissão do componente, pois é impossível desligar a fonte³. Convém ressaltar que muitas substâncias não podem ser usadas em tubos de permeação porque produzem ruptura ou inchamento das paredes do tubo ou podem sofrer interações químicas com material estranho que permeia para dentro do tubo²¹.

3.3. Método da Difusão

Este método baseia-se no princípio de que se pode ter uma fonte produzindo vapor com velocidade constante

quando se controlam as condições do processo de difusão do vapor em um meio gasoso estagnado. A medida da taxa de difusão é o que chamamos velocidade de difusão e seu comportamento pode ser previsto pela equação:

$$N_a = \frac{DP}{RTL} \ln \frac{P}{P - p_a}$$

onde:

- N_a = número de mols de moléculas do componente "A"
- D = coeficiente de difusão
- P = pressão total
- p_a = pressão do vapor do componente "A"
- T = temperatura de difusão
- A = área da seção de difusão do capilar
- L = comprimento do capilar

O arranjo, inicialmente proposto por Turk²⁶ para produção de misturas gasosas padrão, tem sofrido várias modificações ao longo destes anos (Figura 4). Porém, os vários arranjos seguem o esquema básico: um pequeno vaso contendo o componente líquido contaminante que será a fonte do vapor, um caminho geometricamente bem definido que será percorrido pelo vapor e uma câmara onde se dá a mistura do vapor com o gás que irá ser contaminado. As vantagens e desvantagens são semelhantes ao método da permeação³.

3.4. Método da Evaporação

A técnica baseia-se na saturação de um gás pelo vapor de um líquido quando da sua passagem através dele ou sobre ele. O gás saturado pelo vapor do líquido é posteriormente

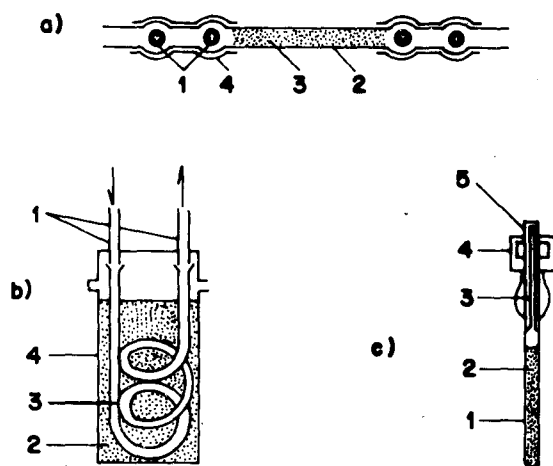


Figura 3. Algumas montagens que se utilizam do fenômeno da permeação:

- (a)²⁰ 1 = esferas de aço; 2 = tubo de Teflon; 3 = contaminante; 4 = colar reforço (b)²⁴ 1 = entrada e saída de gás; 2 = líquido contendo o contaminante; 3 = tubo de Teflon; 4 = recipiente (c)²⁵ 1 = recipiente de vidro; 2 = líquido contaminante; 3 = capilar; 4 = selo de Teflon; 5 = zona de permeação.

diluído para a concentração desejada. Um possível esquema é mostrado na Figura 5.

Nesta técnica é de fundamental importância a saturação do gás pelo vapor. Vários arranjos têm sido estudados, como borbulhadores de vários tipos^{31,32} e suportes de contato³³. A técnica é recomendada para preparação de amostras gasosas com umidade constante e também pode ser utilizada no preparo de amostras estáticas.

3.5. Métodos das Transformações Químicas

Muitos gases podem ser produzidos em laboratórios através da eletrólise de soluções. A massa de gás gerada em um eletrodo pode ser quantificada usando-se a equação³:

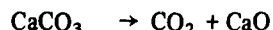
$$Q = \frac{V_i}{F n}$$

onde:

- Q = taxa de fluxo do gás gerado sobre o eletrodo
- V = volume molar experimental do gás
- F = constante de Faraday
- n = número estequiométrico de elétrons trocados no processo
- i = intensidade da corrente

Pode-se gerar, por exemplo, NO pela eletrólise de solução de ácido nitrosilsulfúrico³⁴, CO₂ a partir da solução saturada de ácido oxálico³⁵, ou ainda obter dióxido de nitrogênio a partir da oxidação do monóxido de nitrogênio com oxigênio, gerados eletroliticamente³⁶.

A produção de certas espécies químicas que podem ser geradas como produtos de reações quantitativas também é usada como fonte de contaminante. Prestam-se para este fim, principalmente, reações de decomposição térmica, como por exemplo³⁷:



Namiesnik³ apresenta uma série de compostos gasosos que podem ser obtidos a partir de reações quantitativas.

4 – CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUMAS VARIÁVEIS QUE INFLUEM NA PRODUÇÃO DE PADRÕES GASOSOS

4.1. Medidas e Controle de Fluxos

Diversos sistemas podem ser utilizados para medidas de volume ou velocidade de fluxo de um gás. Considera-se medida padrão primária, a medida direta da pressão ou volume, e medida padrão secundária, a medida que é resultado da razão entre os valores medidos de uma propriedade física do gás. As medidas padrão secundárias devem ser calibradas a partir de medidas padrão primárias e só podem ser consi-

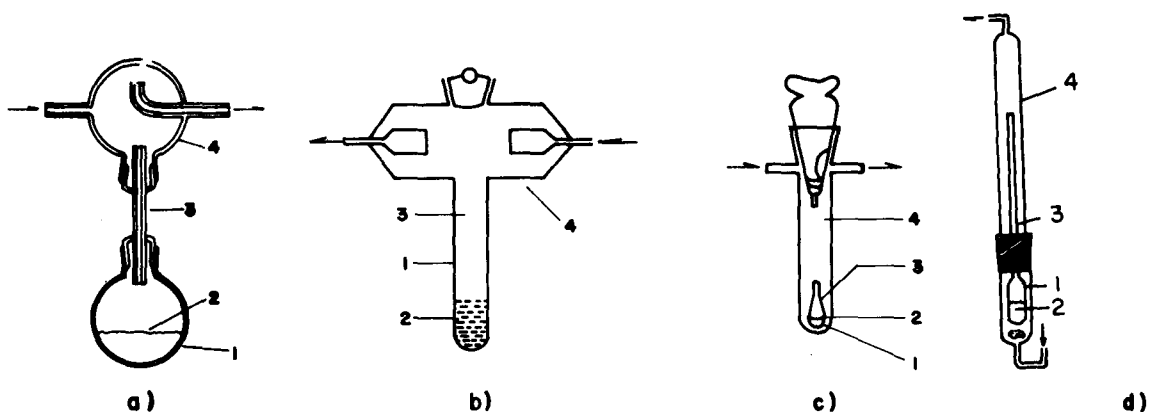


Figura 4. Diferentes montagens para obtenção de vapor por difusão (a)²⁷; (b)²⁸; (c)²⁹; (d)³⁰; 1 = vaso de difusão. 2 = líquido fonte de vapor; 3 = caminho de difusão; 4 = câmara de difusão.

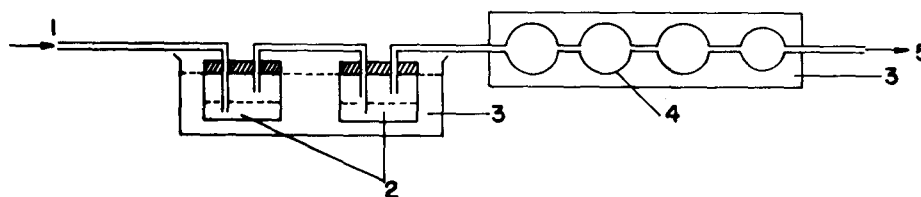


Figura 5. Esquema básico para produção de mistura gasosa saturada com vapor. 1 = entrada do gás; 2 = líquido contaminante; 3 = banho termostatizado; 4 = condensador; 5 = saída do gás saturado de vapor.

deradas aquelas que forem observadas nas mesmas condições da calibração¹.

O tubo de Pitot, espirômetros e buretas graduadas (medidores de bolha) são exemplos de instrumentos utilizados para medidas padrão primárias e, como exemplo de instrumentos empregados para medidas padrão secundárias, temos os rotâmetros, orifícios medidores e anemômetros¹.

Com o objetivo de manter constantes os fluxos de gases, podem ser utilizados diversos tipos de montagens³⁸⁻⁴⁰. Um método bastante simples utiliza um orifício crítico formado por um capilar que pode ser uma agulha hipodérmica comum para aplicação de injeções⁴¹. Neste caso, quando a pressão abaixo do orifício crítico é inferior a 53% da pressão acima do orifício crítico, o gás que o atravessa atinge a velocidade do som e, nestas condições, a velocidade do fluxo mantém-se constante e é proporcional à pressão corrente acima do orifício.

4.2. Contaminação com Vapor de Água

Quando se utiliza o ar atmosférico como gás diluente, deve-se levar em conta que o vapor de água é um dos seus componentes.

O método mais comumente usado em laboratório para retirada do vapor de água do ar é o uso de dessecantes sólidos.

Eles são facilmente armazenados e manipulados e alguns deles regenerados por simples aquecimento.

A eficiência de um agente dessecante fica definida pela quantidade relativa de vapor de água não retida após o tratamento com o agente dessecante. Existem, na literatura, tabelas comparativas entre a eficiência de vários dessecantes¹. É definido como capacidade de um dessecante, a quantidade de água retirada por unidade de peso do dessecante seco.

A sílica-gel, por exemplo, possui uma eficiência e capacidade dessecante moderada, mas é de larga utilização, pois pode-se acompanhar visualmente sua condição secante pela observação da mudança da coloração do indicador de umidade, cloreto de cobalto, nela colocado. Outra vantagem é que sua regeneração pode ser feita indefinidas vezes por aquecimento em estufa a 120°C. Pode-se usar dessecantes na forma líquida, como por exemplo, soluções de cloreto de cálcio, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio. Alguns deles emitem vapores corrosivos e não são de todo regeneráveis.

Um método bastante eficiente para remoção de umidade é a condensação do vapor d'água¹ quando este passa por um banho a baixa temperatura. Banho de gelo-seco/acetona (-70°C) deixa a umidade do ar a cerca de 0,01 mg.L⁻¹ e um banho de nitrogênio líquido (-194°C) a um valor da ordem de apenas 1 x 10⁻²³ mg.L⁻¹.

4.3. Material Particulado e Outros Componentes Gasosos

Outro fato a ser considerado é o da presença de partículas no gás diluente ou formadas na passagem deste sobre o conjunto de secantes sólidos, que possivelmente serão causa de interferência na mistura gasosa produzida. Existe no mercado grande variedade de filtros que podem ser utilizados na retenção destas partículas. Na escolha de um filtro podemos levar em conta dois fatores: o tipo de material utilizado na sua confecção (acetato de celulose, Teflon, fibra de vidro), que deve ser quimicamente inerte ao contacto com gás filtrado, e o tamanho dos poros necessário para filtragem, levando-se em consideração que o aumento da eficiência da filtragem (menor tamanho dos poros) leva também a um aumento da perda de carga no sistema.

A presença de vapores orgânicos no gás de arraste também é indesejável. O método mais prático e eficiente para retenção de vapores orgânicos é a passagem do gás possivelmente contaminado sobre um leito de carvão ativo.

Existem tabelas na literatura⁴² que apresentam retentividade do carvão ativo para vários compostos orgânicos.

Além do carvão ativo pode-se usar outros sólidos adsorventes, como a alumina ou a sílica-gel, por exemplo.

É óbvio que outros contaminantes eventuais devem ser eliminados, assim vários tipos de filtros podem ser incorporados ao sistema, segundo as necessidades particulares de cada caso.

O gás CO₂ pode ser retido em leito de Ascarite (hidróxido de sódio sobre matriz de asbesto) ou mistura de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio.

O gás CO pode ser oxidado por "Hopcalite" (mistura de óxidos de cobre, manganês, cobalto e prata) e então retido como CO₂.

Existem ainda as peneiras moleculares que são muito eficientes para vários tipos de contaminantes.

As necessárias purificações para um gás serão determinadas a partir do tipo de utilização posterior para uma amostra padrão e também de conhecimentos sobre a origem e composição do gás.

Deve-se tomar cuidado com os critérios de pureza empregados na literatura. Por exemplo, o termo "gás zero" deve ser utilizado com cuidado já que o gás usado na fotometria de chama para determinação de dióxido de enxofre, pode ser considerado "zero" e conter o nível normal de dióxido de carbono do ambiente.

	Faixa conc.	Volume da mistura teste	precisão ± %	pressão de operação (atm)	perdas por adsorção	custo de instalação ^b	tempo p/ troca de conc. (min)	complexidade do sistema	requer limpeza nas trocas de conc.	troca conc. qdo. tomam-se alíquotas
câmaras simples	10ppm-5%	10%vol. da câmara	3-15	< 1	média	baixo	10	baixa	sim	sim
câmaras em série	10ppm-5%	volume de uma câmara	5-10	< 1	média	baixo	20	baixa	sim	sim
câmaras não rígidas	10ppm-5%	1-100	3	1	alta	muito baixo	10	baixa	sim	nem sempre
injeção ^a	1ppm-0,1%	5-1000	2-5	> 1	baixa	médio alto	1	média alta	não	não
permeação	50-200ppm	grande	1-3	≈ 1	baixa	baixo médio	vários ^c	baixa média	não	não
difusão	0,1-500 ppm	muito grande	2-6	≈ 1	baixa	médio	vários ^c	baixa média	não	não
pressão por vapor	50ppm-10%	grande	3-15	> 1	baixa	baixo médio	5	baixa	não	não
Eletrólise	ppm-1%	limitado pela conc. sol. e vol.	2-5	≈ 1	baixa	médio	vários	média	não	não
reação química	ppm-1%	limitado pela quant. de reag.	3-10	≈ 1	baixa média	médio	vários	média	não	não

a - várias modificações são possíveis

b - usualmente de um equipamento complexo

c - muito longe quando troca-se a temperatura

Berratt² discute o assunto e ainda apresenta bibliografia sobre geração de gás zero através da remoção de componentes indesejáveis.

5 – CONCLUSÃO

Foram apresentados somente os métodos mais usados para produção de misturas gasosas de concentração conhecida. Outros métodos descritos na literatura são muitas vezes utilizados para resolver problemas específicos.

Nenhum método é abrangente o suficiente para ser usado em qualquer concentração ou com qualquer componente. Muitas vezes o indicado pode ser a combinação de dois ou mais métodos. Por exemplo, a mistura padrão H₂S pode ser gerada a partir da permeação controlada de SO₂ e tióis com posterior redução catalítica com platina⁴³. Quando se tem a opção para gerar a mistura gasosa padrão por dois ou mais métodos, a escolha pode ser auxiliada pela Tabela I, que compara os principais métodos, nos seus aspectos mais importantes¹⁻³.

REFERÊNCIAS

- 1 Nelson, G.O.; "Controlled Test Atmospheres – Principles and Techniques, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI (1971).
- 2 Barrat, R.S.; *Analyst* (1981) 106, 817.
- 3 Namiesnik, J.; *J. Chromatogr.* (1984) 300, 79.
- 4 Lechnitz, K.; *Pure Appl. Chem.* (1983) 55, 1240.
- 5 Katz, M.; ed. "Methods of Air Sampling And Analysis", American Public Health Association, New York (1977).
- 6 Harsch, D.E.; *Atmos. Environ.* (1980) 14, 1105.
- 7 Tabaka, T.; *J. Chromatogr.* (1978) 153, 7.
- 8 Altshuller, A.P.; Clemons, C.A.; *Anal. Chem.* (1962) 34, 466.
- 9 Wilson, K.W.; Buchberg, H.; *Ind. Eng. Chem.* (1958) 50, 1705.
- 10 Altshuller, A.P.; Bellar, T.A.; Clemons C.A.; Vanderzander, E.; *Int. J. Air Water Pollut.* (1964) 8, 29.
- 11 Apol, A.E.; Cook, W.A.; Lawrence, E.R.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1966) 27, 149.
- 12 Zdrojewski, A.; Monkman, J.L.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1969) 30, 650.
- 13 Clemons, C.A.; Altshuller, A.P.; *J. Air Pollut. Control. Assoc.* (1964) 14, 407.
- 14 Smith, B.S.; Pierce, J.O.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1970) 31, 343.
- 15 Grob, R.L.; "Modern Practice of Gas Chromatography" Wiley New York (1977) pp 187-198.
- 16 Fraut, C.L.; Hermann, E.R.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1966) 27, 68.
- 17 Hersch, P.; Wittle, J.E.; *J. Sci. Instrum.* (1958) 35, 32.
- 18 Yant, W.P.; Frey, F.E.; *Ind. Eng. Chem.* (1925) 17, 692.
- 19 Herch, A.P.; *J. Air Pollut. Control. Assoc.* (1969) 19, 164.
- 20 O'Keefe, A.E.; Ortman, G.C.; *Anal. Chem.* (1966) 38, 766.
- 21 Godin, J.; Bouley, G.; Boudene, C.; *Anal. Lett.* (1978) AII, 319.
- 22 Broco, D.; Possanzini, M.; *Anal. Lett.* (1974) 7, 153.
- 23 Andrew, P.; Smith, A.F.; Wood, R.; *Analyst* (1971) 96, 528.
- 24 Namiesnik, J.; *Chromatografia* (1983) 17, 47.
- 25 Teckentrup, A.; Klockow, D.; *Anal. Chem.* (1978) 50, 1728.
- 26 Turk, A.; *J. Agric. Food Chem.* (1953) 1, 306.
- 27 McKelvey, I.M.; Hoelscher, H.E.; *Anal. Chem.* (1957) 29, 123.
- 28 Altshuller, A.P.; Cohen, J.R.; *Anal. Chem.* (1960) 32, 802.
- 29 Kozlowski, E.; Namiesnik, J.; *Mikrochim. Acta.* (1978) 2, 435.
- 30 Cardoso, A.A.; "Estudo Sobre a Produção de Misturas Gasosas Padronizadas a Partir do Método da Difusão". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP, São Paulo (1986).
- 31 Novak, J.; Vasak, V.; Janak, J.; *Anal. Chem.* (1965) 37, 660.
- 32 Selucky, M.; Novak, J.; Janak, J.; *J. Chromatogr.* (1967) 28, 285.
- 33 Vejrosta, J.; Novak, J.; *J. Chromatogr.* (1979) 175, 261.
- 34 Allen, J.D.; *Analyst* (1974) 99, 765.
- 35 Kozlowski, E.; Namiesnik, J.; *Mikrochim. Acta* (1979) I, 345.
- 36 Shaw, J.T.; *Atmos. Environ.* (1967) 1, 81.
- 37 Jeffery, P.G.; Kipping, P.G.; *Analyst* (1962) 87, 379.
- 38 Hatch, T.; Warren, H.; Drinker, P.; *J. Ind. Hyg.* (1932) 14, 301.
- 39 Novak, J.; Janak, J.; *J. Scient. Instrum.* (1961) 38, 374.
- 40 Ciola, R.; "Fundamentos da Cromatografia a Gás", E. Bliicher, São Paulo (1985) pp 17-19.
- 41 American Society for Testing and Materials "Annual Book of ASTM Standards", ASTM, Philadelphia, Pennsylvania (1979) pt. 26, Method D 1605-60.
- 42 Mantell, C.L.; "Adsorptions", Mc GrawHill, New York (1951) pp. 260-261.
- 43 Beskova G.S.; Butusova, A.I.; Korabelnikova, I.M.; *J. Anal. Chem.* (URSS) (1985), part 2, 874.