

MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO ATMOSFÉRICO COM PRECONCENTRAÇÃO EM COLUNA DE C-18

Cássia Ugucione, José de Anchieta Gomes Neto e Arnaldo Alves Cardoso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", CP 355, 14800-900 Araraquara - SP

Recebido em 7/12/00; aceito em 9/1/02

COLORIMETRIC DETERMINATION OF ATMOSPHERIC NITROGEN DIOXIDE USING PRECONCENTRATION ON C-18 CARTRIDGE. An alternative analytical method for nitrogen dioxide (NO_2) in atmosphere was developed. The collection of NO_2 is performed by a Sep-Pack C-18 cartridge impregnated with 11% (v/v) of triethanolamine plus 3,6% (v/v) of ethylene glycol plus 25% (v/v) of acetone combined solution. When the impregnating is used, NO_2 is collected with good repeatability ($\text{CV} = 3,3\%$). The NO_2 absorbed in the sampler was stripped from the sorbent with a methanol 5% (v/v) aqueous solution and was determined by colorimetry as nitrite by using the Griess-Saltzman reagent. The detection limit of 1,4 ppb for 60 min sampling at $0,5 \text{ L min}^{-1}$ flow rate was obtained. Preparation and conditioning procedures for TEA-C-18 cartridge, sampling flow rate, absorption capacity and interference of other species are discussed.

Keywords: nitrogen dioxide; triethanolamine; Griess Saltzman reagent.

INTRODUÇÃO

O gás nitrogênio é o principal componente em proporção do ar atmosférico. Além dele, várias outras espécies químicas que pertencem ao ciclo do nitrogênio são encontradas na forma de gás na atmosfera, as principais são os óxidos de nitrogênio e a amônia^{1,2}. Atividades humanas, principalmente as relacionadas com indústrias e agricultura tem aumentado o aporte de compostos de nitrogênio para a biosfera criando distúrbios no ciclo natural do nitrogênio. Nos aglomerados urbanos o dióxido de nitrogênio (NO_2) é reconhecido como um dos principais poluentes da troposfera^{1,2}. As reações entre NO_2 e outros compostos presentes na atmosfera são inúmeras e têm se mostrado cada vez mais complexas. O NO_2 está envolvido na produção e regulação de ozônio (O_3), na formação do "smog" fotoquímico, na produção de ácidos nítrico (HNO_2) e nítrico (HNO_3), trióxido de nitrogênio (NO_3), pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5), nitrato de peroxiacetila (PAN) e outros compostos orgânicos nitrados, além de ser um dos principais contribuintes para formação de chuvas ácidas^{1,2}.

A emissão direta de NO_2 para atmosfera é relativamente pequena. A rápida oxidação do óxido nítrico (NO) que ocorre na atmosfera constitui-se na principal fonte de NO_2 atmosférico. Atividades de microorganismos no solo são importantes fontes de emissão natural de NO. Porém, o excesso do NO_2 responsável pelos problemas de poluição em centros urbanos tem como principal fonte, o NO resultante da queima de toda espécie de combustíveis pelas fontes móveis e estacionárias^{3,4}. Dados de 1978 para o Rio de Janeiro mostram que a emissão total de óxidos de nitrogênio foi de 63 000 ton ano⁻¹, com 92% da contribuição das fontes móveis. Já para a cidade de São Paulo em 1988, a emissão foi 245 000 ton ano⁻¹, com 82% da contribuição das fontes móveis⁵. Como o gás NO_2 está envolvido em muitas reações fotoquímicas, sua concentração na atmosfera, além de depender de fontes de emissão varia ao longo do dia e sazonalmente acompanhando as mudanças da intensidade da luz solar. Em ambientes fecha-

dos e pequenos, como cozinhas e interiores de veículos, a concentração pode ficar próxima de 200 ppb⁶⁻⁸, com registros de níveis de até 1,5 ppm para ambientes providos de aquecedores⁹.

Estudos toxicológicos apontam o NO_2 como o mais tóxico dentre os óxidos de nitrogênio. No pulmão pode formar nitrosoaminas, os quais são compostos com potencial ação cancerígena. Exposição a concentrações acima de 5 ppm, o NO_2 pode aumentar a susceptibilidade de agentes bronquioconstritores e infecções respiratórias por bactérias, principalmente em crianças¹⁰.

Ar poluído com óxidos de nitrogênio pode afetar indiretamente a vegetação, já que o NO_2 é um precursor do ozônio e este é um reconhecido composto fitotóxico. A deposição de compostos de nitrogênio no solo e na água pode afetar a sua acidez ou a sua composição natural. Um efeito do aumento da acidez do solo é o consequente aumento da biodisponibilidade do íon alumínio que resulta em danos para as raízes. A composição natural do solo é um fator importante para manter a biodiversidade vegetal. O nitrogênio é um nutriente limitante do crescimento de plantas em muitos ecossistemas. Muitas espécies de plantas estão adaptadas a condições de solo pobres em nitrogênio, e uma condição de enriquecimento de nitrogênio pode levar a mudanças na cobertura de vegetais de uma região afetando assim a biodiversidade das espécies locais⁶.

A demanda por monitoramento de espécies químicas de importância ambiental, como o NO_2 , é uma prática que tende a aumentar como consequência de avaliações ambientais necessárias para conhecimento e controle da poluição atmosférica sobre cidades e regiões próximas. Paralelamente estudos para reconhecer o grau de exposição ocupacional de trabalhadores em ambientes fechados são cada vez mais frequentes. Entretanto, ampla aplicação de monitoramentos ambientais depende de métodos de análises químicas que sejam fáceis de usar, economicamente viáveis e se possível, que a determinação do sinal analítico utilize equipamento de baixo custo ou comum a qualquer laboratório de análise. O método desenvolvido por Saltzman¹¹ em 1954 para NO_2 é ainda recomendado em manuais recentes de amostragem e análise de ar¹² e apresenta as características acima mencionadas. Neste procedimento, a amostragem é feita com o uso de borbulhadores e a determinação via formação de

* e-mail: acardoso@iq.unesp.br

corante vermelho violeta (reação de Griess-Saltzman). Como a reação tem boa seletividade, sensibilidade e cinética relativamente rápida (15 min), o inconveniente maior recai para a etapa de amostragem, que utiliza um borbulhador de vidro que é pouco prático para ser usado em análises de campo. Para substituir o borbulhador de vidro como método de coleta do NO_2 , tem-se buscado utilizar tubos coletores contendo sólidos com superfícies ativas para reter seletivamente o NO_2 contido em amostras de ar. Diferentes materiais¹³⁻¹⁶, como a sílica-gel, peneira molecular, alumina ativada e dióxido de manganês (MnO_2) têm sido usados para coletar NO_2 . Porém a umidade é um inconveniente, já que pode gerar NO^{14} . Para contornar este problema e melhorar a eficiência de coleta, as superfícies têm recebido um recobrimento de reagentes seletivos para o NO_2 , como a p-anisaldina¹⁷ e, com maior frequência a trietanolamina (TEA)¹⁸⁻²³.

Esse trabalho descreve um método para preconcentração de NO_2 utilizando uma coluna de sílica gel imobilizada com grupos octadecil (C-18) impregnada com solução de TEA. O preparo e a utilização da coluna é relativamente simples, de fácil manipulação e ela pode ser reutilizada em diversas amostragens se convenientemente tratada. Após a extração do analito com solução de metanol, o NO_2 é determinado por método colorimétrico utilizando a reação de Griess-Saltzman.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

As medidas de absorbância foram feitas com o espectrofotômetro HITACHI U-2000, com cubetas de vidro de 10 mm. Como leito sorvente utilizou-se coluna C-18 (Sep-Pack cartridges Waters/Millipore). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, e água desionizada foi usada no preparo das soluções. O reagente de Griess-Saltzman foi preparado dissolvendo-se 5,0 g de ácido sulfanílico em solução contendo 600 mL de água, 140 mL de ácido acético glacial, 20 mg de N-(1-naftil)-etilenodiamina e diluindo-se para 1 L com água. A solução absorvente foi preparada dissolvendo-se 11 mL TEA, 3,6 mL de etilenoglicol e diluindo-se com 25 mL de acetona e completando-se o volume até 100 mL com água.

Condicionamento e preparo da coluna de C-18

Lava-se o interior da coluna C-18 com 5 mL de solução 5% (v/v) de metanol. Em seguida, o excesso de solução de metanol é retirado passando-se pela coluna um fluxo de ar limpo. Finalmente, um volume de 5 mL da solução absorvente de TEA é introduzido vagarosamente pela coluna C-18 e o excesso drenado com ar limpo.

Geração de padrões gasosos de NO_2

Para avaliação do método proposto foi utilizado ar contendo quantidade conhecida de NO_2 . O esquema do sistema utilizado na geração do padrão gasoso de NO_2 está ilustrado na Figura 1. O ar ambiente foi previamente purificado para ser utilizado como diluente do NO_2 emitido pelo tubo de permeação e gerar o padrão gasoso. A purificação do ar foi obtida, fazendo-o atravessar colunas de sílica gel e carvão ativo, respectivamente. Na seqüência, o ar purificado foi dividido em duas frações. Uma parte do ar limpo passa pela câmara de vidro contendo um tubo de permeação de NO_2 (DYNACAL com taxa de permeação de $93,2 \text{ ng NO}_2 \text{ min}^{-1} \pm 5\%$ a 30°C). A fração restante é utilizada para diluir convenientemente o padrão gasoso e obter diferentes concentrações de NO_2 . A parte do padrão gasoso não utilizada foi descartada por uma linha de saída colocada anteriormente ao amostrador.

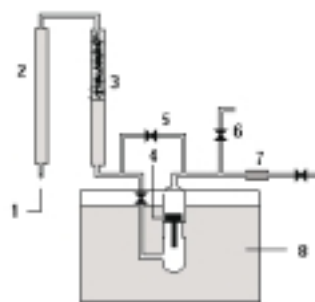


Figura 1. Sistema de geração de atmosfera padrão com diferentes concentrações de NO_2 . 1- entrada de ar comprimido, 2 e 3- colunas de purificação de ar, 4- tubo de permeação de NO_2 , 5- saída de ar para diluição, 6- saída de descarte, 7- tubo de amostragem, 8- banho termostaticado

Protocolo de análise de NO_2 presente nos padrões gasosos

Para a coleta das misturas testes de NO_2 , conectou-se a coluna de C-18 condicionada com trietanolamina na linha de fluxo, como indicado na figura 1. O padrão gasoso passa pela coluna de C-18 por um tempo preestabelecido, a maioria dos experimentos de amostragem foram feitos ao longo de 1 hora. Decorrido esse tempo, a coluna de C-18 é desconectada e guardada dentro de um saco plástico limpo para evitar contaminação. O material retido na coluna de C-18 é extraído passando-se vagarosamente 5 mL de solução 5% (v/v) de metanol pelo interior da mesma com o auxílio de uma seringa comum. A solução eluída é recolhida em balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com o reagente de Griess-Saltzman. Espera-se cerca de 15 min para que se complete a reação e faz-se a medida de absorbância ($\lambda = 540 \text{ nm}$). Um fato importante é que a coluna de C-18 não sofre modificação aparente e pode ser reutilizada diversas vezes seguindo o mesmo procedimento de limpeza e condicionamento. Durante todos os experimentos não foi observada variação do desempenho da coluna de C-18.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo sobre a composição da solução impregnante

A solução para coletar seletivamente o NO_2 usada inicialmente para condicionar a coluna de C-18 foi a proposta por VINGIMOORI e LING¹⁸ com pequena modificação. A solução aquosa contendo 22% (v/v) de TEA, 3,6% (v/v) etilenoglicol e 25% (v/v) de acetona é indicada como solução absorvente para condicionar peneiras moleculares usadas em tubos de amostragens para NO_2 atmosférico. Usou-se a mesma solução para condicionar a coluna de C-18. A capacidade da coluna de C-18 preparada com esta composição de solução foi avaliada para coletar o analito presente em um padrão gasoso contendo 101 ppbv NO_2 ($190 \mu\text{g NO}_2 \text{ m}^{-3}$ de ar), com amostragem feita durante 60 min e vazão de amostragem de $0,5 \text{ L min}^{-1}$. Foram repetidos nove experimentos nas mesmas condições, e o sinal analítico resultante possui uma absorbância média igual a 0,232, com coeficiente de variação igual a 3,3%. Os resultados mostraram uma repetibilidade do sinal o que indica que a coluna de C-18 manteve a capacidade de coleta constante durante os vários experimentos.

Experimento descrito na literatura²² sugere que é complexa a interação entre solução absorvente e substrato resultando em uma forte dependência entre a capacidade de coleta e a composição da solução impregnante adicionada por massa de substrato. Tendo em vista este fato, procurou-se testar diferentes composições da solução

impregnante buscando aumentar a capacidade de coleta da coluna de C-18 utilizada na amostragem. Os resultados de experimentos feitos com colunas de C-18 preparadas com diferentes composições da solução impregnante, mas avaliadas nas mesmas condições e com a mesma composição do padrão gasoso estão listados na Tabela 1. Os resultados indicam que a solução impregnante contendo a metade da quantidade de TEA inicialmente usada, apresentou uma eficiência 57% maior no sinal analítico, mostrando uma melhora na capacidade de coleta pela superfície. O resultado sugere que a quantidade de TEA distribuída sobre a superfície que forma o leito impregnado influencia diretamente na capacidade de coleta do NO_2 . Possivelmente a eficiência de coleta do NO_2 depende da interação do NO_2 com ambos: suporte sólido e a TEA, e o excesso de TEA forma um filme espesso sobre o suporte sólido, diminuindo a possível interação necessária para a coleta eficiente do NO_2 .

Tabela 1. Testes de eficiência de coleta para a coluna C-18 preparada com diferentes composições da solução impregnante. Amostra de ar contendo 101 ppbv de NO_2 , vazão de amostragem de 0,5 L min^{-1} , tempo de amostragem de 60 min

Composição solução(% v/v)		Absorbância, 540 nm
TEA	ETILENOGLICOL	
22,0	3,6	0,230
11,0	3,6	0,365
44,0	3,6	0,187
22,0	1,8	0,228
22,0	7,2	0,237
22,0	0,0	0,235

Efeito da vazão de amostragem sobre a capacidade de coleta do NO_2

A vazão de amostragem é um parâmetro necessário de se avaliar, pois muitos sistemas de amostragem são limitados pela vazão e funcionam em uma estreita faixa de trabalho. A coluna C-18 foi avaliada para a faixa de vazão de amostragem entre 0,5 e 1,7 L min^{-1} com padrões gasosos contendo 30 ppbv de NO_2 , e um tempo de amostragem de 1h. Os resultados dos experimentos estão representados na Figura 2. Como indica a figura, dentro da faixa de vazão avaliada o sinal analítico expresso em absorbância (A) aumenta linearmente com o aumento da vazão de amostragem (Q) segundo a equação:

$$A = 16,46 \cdot 10^{-2} Q + 2,10 \cdot 10^{-2} \quad (R = 0,9743) \quad (1)$$

Aumentando-se a vazão de amostragem de uma mistura gasosa contendo uma mesma concentração de NO_2 significa que um maior número de moléculas estará chegando ao amostrador em um mesmo período de tempo. A dependência diretamente linear entre sinal analítico e vazão de amostragem, nestes experimentos, indicam que a coluna de C-18 usada na amostragem retém proporcionalmente a maior quantidade de NO_2 que chega ao amostrador quando se aumenta a vazão de amostragem. Portanto, dentro da faixa de vazão estudada a coluna de C-18 coleta NO_2 em quantidades proporcionais à sua presença em amostras de ar.

Efeito do tempo de amostragem sobre a capacidade de coleta da coluna C-18

O tempo de amostragem é um parâmetro que deve ser muito bem dimensionado no desenvolvimento do método analítico envol-

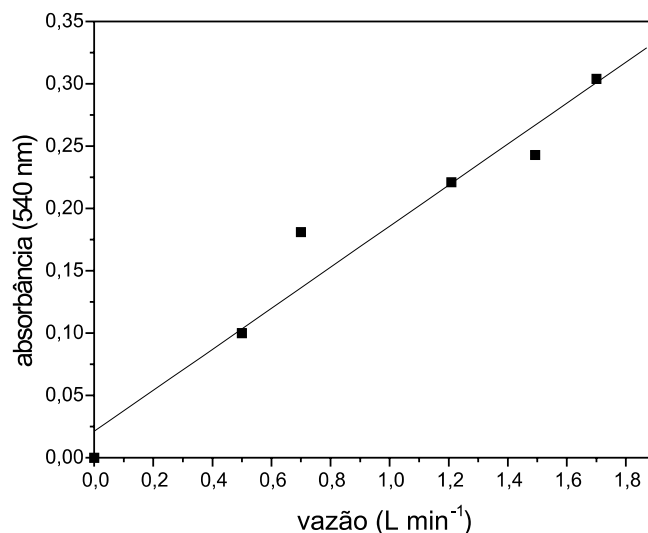


Figura 2. Efeito da vazão na capacidade de coleta de NO_2 pelo tubo de amostragem. Concentração 30 ppbv de NO_2 , tempo de amostragem de 60 min

vendo etapa de preconcentração. Tempos curtos podem resultar em uma quantidade de analito insuficiente para ser quantificada, enquanto que tempos de amostragem muito longos podem extrapolar a capacidade de coleta do amostrador resultando em perda do analito na fase de amostragem e conseqüentemente resultando em um dado analítico que não representa a amostra. Para se estipular o limite do tempo de amostragem, deve-se conhecer qual o tempo em que o amostrador pode funcionar sem que ocorra a saturação do leito sorvente e conseqüentemente perdas do analito. Para o estudo da influência do tempo na amostragem foi usada uma vazão de amostragem de 1,5 L min^{-1} e um padrão gasoso contendo 34 ppbv de NO_2 . Para avaliar a possibilidade de saturação da coluna de amostragem, utilizou-se duas colunas de C-18 conectadas em série. A função da segunda coluna de C-18 foi identificar possível saturação da capacidade de coletar parte do NO_2 que chega para ser amostrado na primeira coluna. Como se pode observar pelos resultados da Figura 3, a primeira coluna de C-18 mantém sua eficiência de

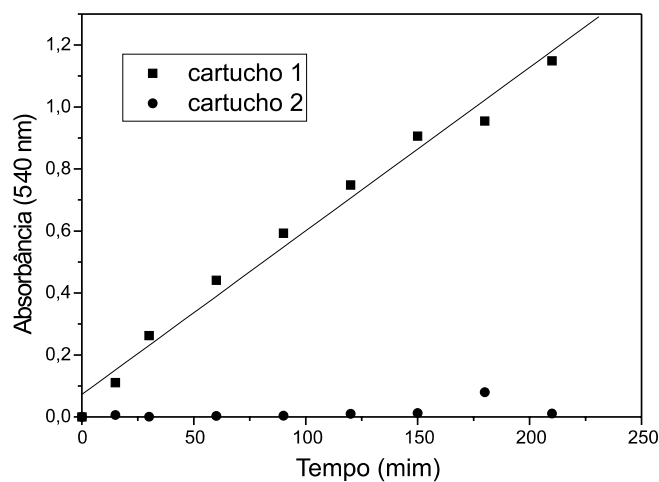


Figura 3. Avaliação da capacidade de coleta de NO_2 pelo cartucho de amostragem. Concentração 34 ppbv de NO_2 . Vazão amostragem de 1,5 L min^{-1} . Tempo de amostragem: 15 - 210 min. Cartuchos 1 e 2: colunas C-18 impregnadas com TEA e conectadas em série na linha de amostragem

coleta dentro do tempo avaliado (10 e 210 min), apresentando um aumento linear de absorbância (A) proporcional ao aumento do tempo de amostragem (t, min), segundo a equação:

$$A = 5,3 \cdot 10^{-3} t + 72,4 \cdot 10^{-3} \quad (R = 0,9914) \quad (2)$$

Uma saturação da primeira coluna de C-18 deveria resultar em um desvio da linearidade com a quantidade do analito tendendo para um valor constante. A segunda coluna deveria também reter o NO₂ não coletado pela primeira coluna. No tempo de amostragem avaliado a solução resultante da amostragem na segunda coluna não apresentou sinal de absorbância significativo, fato que comprova a não saturação do primeira coluna. Não se estudou tempo superior a 210 min, por ser muito superior ao tempo previsto para amostragens utilizando este método.

Curva de calibração e comparação de métodos

Após o reconhecimento dos principais parâmetros que governam a retenção do NO₂ pela coluna de C-18 impregnada com a solução de TEA, passamos a avaliar a sua capacidade de resposta para diferentes concentrações de NO₂. A amostragem foi feita a 0,5 L min⁻¹ durante 60 min. Como resultado foi construída uma curva de calibração, onde a absorbância (A) medida foi linearmente proporcional à concentração de NO₂ (ppbv) presente nos padrões gasosos (Figura 4). Este comportamento pode ser expresso pela equação abaixo:

$$A = (42,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} [\text{NO}_2] + (15,9 \pm 29,4) \cdot 10^{-4} \quad (R = 0,9988) \quad (3)$$

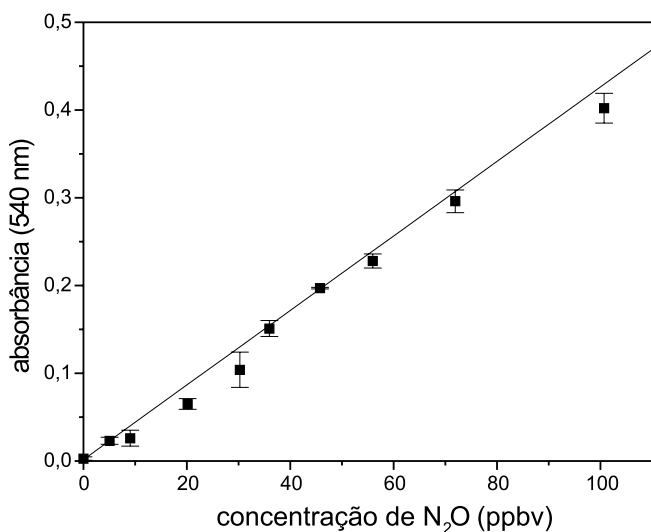


Figura 4. Curva de calibração para faixa de concentração de NO₂ entre 10 e 100 ppb. Vazão: 0,5 L min⁻¹. Tempo de amostragem: 60 min

Não se trabalhou com concentrações menores que 5 ppbv devido a dificuldade de se gerar padrões gasosos contendo quantidades pequenas de NO₂. Para gerar padrões gasosos contendo quantidades muito pequenas de NO₂ são necessários grandes volumes de gás diluente. Grandes vazões de gás em laboratório são difíceis de serem medidas e apresentam erro elevado. Uma alternativa seria gerar padrões gasosos de NO₂ dentro de um recipiente de volume fixo, o que evita o erro de diluição, porém por outro lado, aumenta o erro relacionado com o fenômeno de adsorção do NO₂ muito diluído nas paredes do recipiente. Este dilema no preparo de padrões gasosos de baixa concentração foi discutido por Taggat e colaboradores²⁴. O

limite de detecção calculado para o método proposto neste trabalho foi de 1,4 ppbv, que é suficiente para a aplicação do método na determinação de NO₂ tanto em ambientes abertos como fechados. Porém, com amostragens mais longas e/ou vazões maiores, limites inferiores certamente podem ser alcançados.

Como o método aqui descrito foi proposto como uma forma alternativa ao método proposto por Saltzman¹¹, o qual usa borbulhadores para coletar NO₂, seria conveniente comparar os resultados obtidos para uma mesma amostra de ar. Com este objetivo, foi montado um conjunto de borbulhadores contendo solução de Griess-Saltzman seguindo o procedimento descrito em manual sobre análise de gases¹². Amostragens de ar foram feitas em paralelo usando os dois métodos e após o preparo conveniente das soluções foram feitas as leituras de absorbância. Os resultados de absorbância obtidos em amostragens feitas em borbulhadores (0,174 ± 0,013) foram 52% menores em relação aos resultados obtidos com o método proposto neste trabalho (A = 0,365 ± 0,015). Isto mostra que o método aqui descrito permite coletar e determinar o NO₂ com eficiência, além de ter a vantagem de ser mais prático do que borbulhadores de vidro para amostragens em campo.

Estudo de interferentes

A ação dos interferentes na determinação do NO₂ já foi muito estudada e se restringe à etapa de reação de Griess-Saltzman com relação a possíveis espécies interferentes¹¹. Com exceção ao NO₂, os demais óxidos de nitrogênio são inativos. O nitrato de peroxiacetila (PAN), resultante da reação de compostos orgânicos voláteis (COV) e NO_x via reações fotoquímicas²⁵, pode produzir até 35% do seu equivalente molar como NO₂, mas como sua concentração na atmosfera é muito pequena comparada com o NO₂, sua interferência é desprezível. Oxidantes como o ozônio em contato com o reagente de Griess-Saltzman, podem causar interferência que tem seu máximo efeito 3 h depois de iniciada a reação. Fazendo-se a leitura colorimétrica até 1 h após iniciada a reação de formação do azo composto esta interferência pode ser minimizada. O gás dióxido de enxofre (SO₂) é um interferente potencial dos métodos de análise de NO₂ na etapa de amostragem possivelmente pela reação que ocorre entre estes dois compostos. Assim procuramos dar neste estudo especial atenção a este tipo de interferência. Para verificar a interferência deste composto foram preparados padrões gasosos contendo quantidades conhecidas de NO₂ e SO₂. Como fonte de SO₂ foi usado um tubo de permeação com taxa média de permeação de 917 ng min⁻¹ ± 11% a 30 °C. Mesmo quando a concentração de SO₂ foi aproximadamente 7 vezes maior ([NO₂] = 101 ppbv e [SO₂] = 712 ppbv) não se observou interferência significativa já que o valor da absorbância medida (A (NO₂/SO₂) = 0,352) foi apenas cerca de 5% menor que os valores obtidos para padrões gasosos contendo apenas NO₂ na mesma concentração (A (NO₂) = 0,372), o que sugere que o método é eficiente mesmo na presença de quantidades significativamente maiores de SO₂ como é o caso de quando queimam combustíveis fósseis com alto teor de enxofre. Possivelmente a composição da solução de TEA usada tem influência na minimização da interferência pelo SO₂. Saltzman¹¹ sugere a adição de acetona para minimizar a ação do SO₂ como interferente, neste caso possivelmente o uso da acetona na composição da solução de TEA utilizada no preparo do leito sorvente atua minimizando a interferência do SO₂.

Aplicação do método para determinação de NO₂ em amostras de ar atmosférico

O método proposto foi utilizado para se determinar a variação de NO₂ durante alguns dias do outono de 2000 na cidade de

Araraquara (SP). Estas medidas tiveram como objetivo apenas aplicar o método à amostras do ambiente e portanto sem qualquer pretensão de um estudo ambiental amplo. As amostras foram coletadas no Instituto de Química (UNESP) que está localizado no limite oeste do perímetro urbano. A cidade é de médio porte com cerca de 180 000 habitantes e está localizada distante de grandes centros urbanos. Cada amostragem foi feita com 60 min de duração e com vazão de 0,5 L min⁻¹. Os resultados obtidos mostraram que a concentração de NO₂ varia entre cerca de 4 até 50 ppb, ao longo do dia. Quando é comparado estes resultados com experimento semelhante feito na cidade de Claremont, Califórnia, USA cerca de 50 Km a leste do centro de Los Angeles²⁶ observa-se que os perfis de variações são bastante semelhantes, mas com valores menores para cidade de Araraquara, como era de se esperar para uma cidade de médio porte e sem grandes fontes significativas de NO₂.

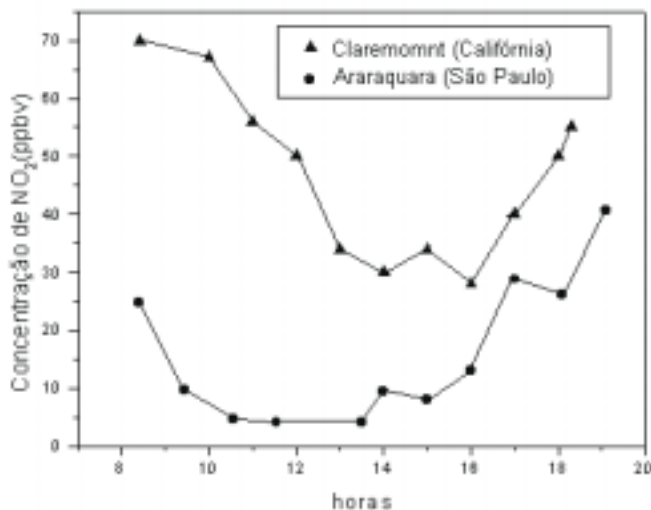


Figura 5. Variação da concentração de NO₂ ao longo do dia (outono de 2000) na cidade de Araraquara (São Paulo - Brasil) e comparação com os valores de concentração obtidos em Claremont (Califórnia - USA)²⁶

O método proposto apresentou em análises de campo um comportamento similar ao obtido no laboratório com padrões gasosos. As colunas de C-18 apresentaram uma facilidade maior de uso quando comparado com borbulhadores de vidro e apresentaram melhores resultados de coleta. O método é sensível o suficiente para medir possíveis variações de concentração de NO₂ na atmosfera ao longo do dia tanto em ambiente aberto como fechado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pelo CNPq e C. Ugucione agradece à FAPESP pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

1. Logan, J.A.; *J. Geophys. Res.* **1983**, *88*, 10785.
2. Singh, H.B.; *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 320.
3. Lobert, J.M.; Scharffe, D.H.; Hao, W.M.; Crutzen, P.J.; *Nature* **1990**, *34*, 552.
4. Manahan, S.E. Em *Environmental Chemistry*; Lewis Publishers, 1994, p. 338.
5. WHO/UNEP (World Health Organization/ United Nations Environment Programme) *Environmental Health Criteria 188, Nitrogen Oxides*; World Health Organization, 1997, p. 74.
6. Gatward, J.; Colls, J. J.; *Environ. Technol.* **1990**, *11*, 381.
7. Noy, D.; Brunekreef, B.; Boleij, J. S. M.; Houthuijs, D.; De Koning, R.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24 A*, 1521.
8. Ugucione, C.; Cardoso, A. A.; Gomes Neto, J. A.; *Resumos da 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2001.
9. Goldstein, I. F.; Andrew, R. L.; Hartel D.; *Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 2127.
10. Zakrzewsk, S.P.; *Principles of Environmental Toxicology*; American Chemical Society; 1997, p. 133.
11. Saltzman, B. E.; *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1949.
12. Levaggi, D. A.; Appel, B. R.; Horstman, D. W.; Kothny, E. L.; Wendt, J. G.; Em *Methodos of Air Sampling and Analysis*; Lodge Jr, J. P., ed.; Lewis: Chelsea, 1989, p. 389.
13. Van Mourik, J. H. C.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1965**, *26*, 498.
14. Levaggi, D. A.; Siu, W.; Feldstein, M.; Kothny, E. L.; *Environ. Sci. Technol.* **1972**, *6*, 250.
15. Cuddeback, J. E.; Saltzman, B. E.; Burg, W. R.; *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1975**, *25*, 725.
16. Adams, K. M.; Japar S. M.; Pierson, W. R.; *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 1211.
17. Levaggi, D.A.; Sui, W.; Feldstein, M.; *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1973**, *23*, 30.
18. Vinjamoori, D.V.; Ling, C.S.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1689.
19. Sickles II, J. E.; Grohse, P. M.; Hodson, L.L.; Salmons, C. A.; Cox, K. W.; Turner, R.; Estes, E. D.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 338.
20. Krochmal, D.; Gorski, L.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 531.
21. Wang, Y.; Allen, A. G.; Mark, D.; Harrison, R. M.; *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 423.
22. Rodrigues, B. A.; Pitombo, L. R. M.; Cardoso, A. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 71.
23. Krochmal, D.; Kalina, A.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 3473.
24. Mac Taggart, D. L.; Kagel, R. A.; Farwell, S.; *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1987**, *37*, 143.
25. Suppan, P. P.; Fabian, P.; Vyras, L.; Gryning, S. E.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 2089.
26. *Apud Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr.; Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*; John Wiley & Sons: New York, 1986, p. 571.