

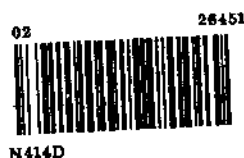
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORAMENTO

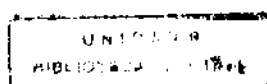
**“Determinação Cromatográfica Quantitativa
de Gases Leves em Hidrogênio”**

Doutorando: Newton Pimenta Neves Jr.

Orientadora: Prof. Dra. Carol Hollingworth Collins



Outubro de 1995



UNIDADE	IQ
N.º de FOLHA:	1
UNICAMP	
N.º de	N414d
TELA	0026451
PREÇO	66*/96
DATA	13.01/96
N.º de	00084018-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Neves Júnior, Newton Pimenta
N414d Determinação cromatográfica quantitativa de gases leves
em hidrogênio / Newton Pimenta Neves Júnior. -- Campinas.
[SP : s.n.], 1995.

Orientador: Carol Hollingworth Collins.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Cromatografia gasosa. 2. Gases permanentes. 3. Pa-
dronização gasosa. I. Collins, Carol Hollingworth. II. Uni-
versidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III.
Título

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutoramento à minha esposa, Elizabeth, que com companheirismo e amor me apoiou e tornou possível a realização deste longo trabalho. Aos meus filhos, Rafael e Daniel, que souberam entender as ausências e os muitos "nãos" que lhes foram impingidos, decorrentes dos dias e noites dedicados ao estudo e à formação acadêmica.

Ao meu pai, Prof. Newton (in memoriam), professor e amigo, que me ensinou a ver a beleza da Ciência e cujo caráter exemplar tem servido de modelo na escolha do meu próprio caminho. À minha mãe, Iolanda, pelo amor, alegria e otimismo que tem me incentivado ao longo de toda a minha vida. Aos meus irmãos, Márcia e Mauro, e cunhados, Nivaldo e Raquel, amigos certos para todas as horas.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À minha orientadora Profa. Dra. Carol H. Collins, a quem muito admiro, cuja orientação segura muito auxiliou na formalização dos meus conhecimentos nas áreas de cromatografia gasosa, instrumentação e química analítica. Com seu carisma e sua competência, aliados ao entusiasmo com que se dedica às suas atividades de ensino e pesquisa, a senhora é, sem sombra de dúvida, um bom exemplo a ser seguido. Obrigado pelos ensinamentos e pela oportunidade ímpar de poder privar de sua companhia.

AGRADECIMENTOS

Do ponto de vista formal, a realização deste trabalho como uma tese de doutoramento só foi possível em virtude das estruturas abertas do Laboratório de Hidrogênio (IFGW), a quem estou diretamente subordinado, que me concedeu a oportunidade fazer alguns cursos, e a do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP, que tradicionalmente mantém as portas abertas para alunos com formação em áreas afins, mas com interesse em fazer pós-graduação em química.

Gostaria de agradecer ao Dr. Ennio P. da Silva, chefe do LH2, ao Dr. Denio e à Dra. Margarita, bem como aos demais membros do LH2, pela confiança e apoio prestado nas mais diferentes situações, e pela liberdade em conduzir a área de cromatografia gasosa do LH2.

Um trabalho de pesquisa aplicado como neste caso só pode ser realizado se estiverem disponíveis uma infra-estrutura adequada e um pessoal de apoio com iniciativa e capaz de cumprir tarefas especializadas em diferentes áreas. Tive sorte de poder contar com as duas coisas mas, sem dúvida, o apoio da equipe foi o que mais contribuiu para o sucesso do trabalho.

Agradeço especialmente ao Claudemir, meu braço direito na realização das análises cromatográficas e na condução de todos ensaios. Sem a sua colaboração e seu empenho teria sido difícil, se não impossível, realizar os inúmeros experimentos a que nos propusemos com a qualidade alcançada. Gostaria de agradecer também, nominalmente, aos demais membros do LH2 por sua colaboração, apoio e companheirismo:

— ao Carlos, que procedeu à usinagem de peças e manutenção de todos os sistemas mecânicos utilizados;

— ao Francisco e ao Edison, pelo fornecimento de um gás H_2 -UP primoroso utilizado como fase móvel e na elaboração de misturas, ao auxílio dispensado no trato dos cilindros, etc.;

— ao Éder, que durante o tempo em que permaneceu na secretaria do LH2 prestou um importante auxílio na condução das tarefas de gerenciamento, o que me proporcionou um tempo extra precioso para a realização da pesquisa;

— à Josiane, que foi quem iniciou a implantação do equipamento, realizou os testes iniciais e me deu aquele "empurrãozinho" para iniciar este trabalho;

— à Regina, pelos cafezinhos e pela persistência em tentar tornar a minha escrivaninha minimamente arrumada e limpa todas as manhãs.

Ao José Carlos da Vidraria, ao Charles do Desenho, ao Eduardo do Centro de Computação e aos demais funcionários do IFGW que colaboraram direta ou indiretamente para o desenrolar deste trabalho, meu reconhecimento.

Além de todos as pessoas do IQ com as quais me relacionei e que sempre me fizeram sentir bastante à vontade no instituto, gostaria de agradecer especialmente ao Dr. Marcos e ao Aparecido pelas análises de espectrometria de massas, ao Dr. Pires pelas sugestões nos resultados do SEP e ao Dr. João Carlos pela excelente introdução à área de química analítica. À Dra. Carol, Dr. Kenneth, Dra. Isabel e seus respectivos grupos, agradeço o companheirismo demonstrado durante todo o tempo.

Aos funcionários da pós-graduação, sempre atenciosos, e aos demais funcionários do IQ que colaboraram direta ou indiretamente para o sucesso deste trabalho, meus agradecimentos.

Agradeço ao Fundo de Apoio ao Ensino e Pesquisa da UNICAMP que suportou parcialmente o trabalho através da aprovação de dois projetos a ele submetidos, e às empresas White Martins e Mactool Ind. e Com. Ltda. pelo suporte material oferecido.

TESE DE DOUTORAMENTO

Título: "Determinação cromatográfica quantitativa de gases leves em hidrogênio"

Doutorando: Newton Pimenta Neves Jr.¹

Orientadora: Dra. Carol Hollingworth Collins²

¹ Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas
Cx. P. 6039, 13083-970 Campinas - SP, Brasil
Fone: (0192) 39-8352 Fax: (0192) 39-1860

² Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Cx. P. 6154, 13083-970 Campinas - SP, Brasil
Fone: (0192) 39-7642 Fax: (0192) 39-3805

RESUMO

O hidrogênio ultrapurificado tem sido utilizado em ritmo crescente em diversos processos de alta tecnologia, com destaque para a indústria de micro-eletrônica, onde a presença de impurezas no gás influi decisivamente nos resultados obtidos. Neste trabalho foram desenvolvidos aspectos relacionados à determinação cromatográfica quantitativa de gases leves em hidrogênio. Inicialmente foram desenvolvidas técnicas de amostragem e análise que possibilitam determinar concentrações de até 1 $\mu\text{mol/mol}$, limite de detecção dificilmente atingido em equipamentos comerciais na análise de gases inorgânicos com o TCD. Numa segunda etapa, considerando que os padrões comerciais testados apresentaram laudos não consistentes com os resultados de análise, foi projetado, construído e testado um Sistema de Elaboração de Padrões (SEP), onde misturas concentradas foram diluídas com H_2 para produzir misturas com alguns componentes entre 0-100 $\mu\text{mol/mol}$. Numa terceira etapa foram escolhidos para avaliação 4 cilindros utilizados comercialmente no armazenamento de padrões gasosos. Eles foram submetidos a tratamentos físico-químicos e receberam misturas contendo traços de gases leves em H_2 , preparadas com auxílio do SEP. Os conteúdos dos cilindros foram analisados cromatograficamente em períodos de 1 a 4 meses, indicando que traços de He, N_2 , CH_4 e CO_2 permanecem estáveis por longos períodos em presença do H_2 . Quanto ao O_2 , seu decréscimo varia numa ampla faixa dependendo do tipo de cilindro e do tratamento físico-químico a que foi submetido. Finalmente, foi feita uma avaliação do atual estágio de desenvolvimento dos padrões comerciais, baseados no H_2 e contendo traços de gases leves, comparando-se 5 padrões nacionais e 1 importado. Os resultados indicam que as empresas tem dificuldades tanto na produção quanto na análise desse tipo padrão, especialmente com os gases inorgânicos.

PH.D. THESIS

Title: "Quantitative chromatographic determination of light gases in hydrogen"

Author: Newton Pimenta Neves Jr.¹

Advisor: Dra. Carol Hollingworth Collins²

¹ Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas
Cx. P. 6039, 13083-970 Campinas - SP, Brazil
Phone: 55 (192) 39-8352 Fax: 55 (192) 39-1860

² Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Cx. P. 6154, 13083-970 Campinas - SP, Brazil
Phone: 55 (192) 39-7642 Fax: 55 (192) 39-3805

ABSTRACT

Ultrapurified hydrogen has been utilized in a increasing scale in several high technology processes, with special emphasis on the micro-electronic industry, where the presence of impurities in the gas can decisively influence the results. In this work, some aspects concerning the quantitative chromatographic analysis of light gases in hydrogen were studied. Initially, techniques for sampling and analysis were developed that allow the determination of concentrations as low as 1 $\mu\text{mol/mol}$, a detection limit rarely achieved by commercial equipment when analyzing inorganic gases with the TCD. As a second step, considering that the results provided for the commercial standards tested were not in a good agreement with our own results, a Standard Elaboration System (SES) was designed, constructed and tested, wherein concentrated mixtures can be diluted with H_2 to produce mixtures with some components in the 0-100 $\mu\text{mol/mol}$ range. As a third step, four commercial cylinders usually employed in gas standard storage were chosen to be evaluated. They were submitted to different physical-chemical treatments and received mixtures of bulk H_2 containing trace levels of light gases, prepared in the SES. The gas inside each cylinder was analyzed by gas chromatography over periods varying from 1 to 4 months. The results showed that He , N_2 , CH_4 and CO_2 are stable for significant periods in the presence of H_2 . O_2 , however, showed a decrease that can vary over a wide range depending on the cylinder type and the physical-chemical treatment used. Finally, an evaluation was performed to find out the real state-of-art of the commercial gas standards, based on H_2 and containing light gases, by comparing 6 standards from 5 different companies. The results revealed that the companies have difficulties both in the production and in the analysis of such standards, especially with respect to the inorganic gases.

ÍNDICE

1. OBJETIVOS	1
2. INTRODUÇÃO	2
2.1. Motivação inicial	2
2.2. Trabalho desenvolvido	3
3. FUNDAMENTOS	5
3.1. Sistemas para Preparação de Misturas Gasosas	5
3.2. O Gás Real	6
3.3. Sistema Estático para Misturas de Gases: Diluições Moderadas	6
3.4. Sistema Estático para Misturas de Gases: Altas Diluições	8
3.5. A Cromatografia Gasosa (CG)	10
3.6. Definição de alguns parâmetros utilizados em CG	11
3.6.1. Fator de Resposta	11
3.6.2. Limite de Detecção	12
3.6.3. Seletividade	12
3.6.4. Faixa de linearidade	13
4. O SISTEMA ANALÍTICO	14
4.1. Descrição do Sistema Analítico	14
4.2. Implantação e Desenvolvimento do Sistema Analítico	18
5. EXPERIMENTAL I: CONSTRUÇÃO E TESTES DO SEP	20
5.1. O Sistema de Elaboração de Padrões (SEP)	20
5.2. Preparação de Amostras:	20
5.2.1. Considerações gerais	20
5.2.2. Air em Hidrogênio	21
5.2.3. Misturas de Concentrações Conhecidas em Hidrogênio	21
5.3. Análise das Amostras e Cálculos de Concentração	22
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO I: PERFORMANCE DO SEP	23
7. EXPERIMENTAL II: TESTE DOS CILINDROS	25
7.1. Tratamento dos Cilindros	25
7.2. Condicionamento dos Cilindros e Preparo das Misturas	25
7.3. Análise das Misturas Armazenadas nos Cilindros	27
7.4. Análise do Teor de Umidade do Gás	27

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO II: PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DAS MISTURAS	28
8.1. Concentrações Iniciais e Problemas na Preparação das Misturas	28
8.2. Avaliação dos Cilindros Quanto à Estabilidade do O ₂	32
9. EXPERIMENTAL III: ANÁLISE DOS PADRÕES COMERCIAIS	34
10. RESULTADOS E DISCUSSÃO III: ANÁLISE DOS PADRÕES COMERCIAIS	36
10.1. Hélio	36
10.2. Nitrogênio	39
10.3. Metano e Dióxido de Carbono	40
10.4. Oxigênio	40
11. CONCLUSÕES	41
12. REFERÊNCIAS	43
13. APÊNDICE I	44

RELAÇÃO DAS FIGURAS

Fig. 1	Sistema para preparação de misturas com diluições moderadas	7
Fig. 2	Sistema para preparação de misturas com altas diluições	9
Fig. 3	Diagrama esquemático do cromatógrafo	16
Fig. 4	Diagrama esquemático do TCD monofilamento	16
Fig. 5	Cromatogramas típicos de misturas de gases leves diluídas em H_2	16
Fig. 6	Circuito de amostragem	17
Fig. 7	Sinal do TCD após regeneração da coluna	19
Fig. 8	Sistema de Elaboração de Padrões	22
Fig. 9	Concentração analisada de N_2 em função da pressão inicial	24
Fig. 10	Concentração Calculada em função da Concentração Analisada para o N_2	24
Fig. 11	Diagrama esquemático da linha de alta pressão	26
Fig. 12	Ensaio TS2: concentrações de He, O_2 , N_2 , CH_4 e CO_2 ao longo do tempo	29
Fig. 13	Ensaio TS3 a TS9: concentrações de O_2 ao longo do tempo	33
Fig. 14	Concentração dos padrões comerciais ao longo do tempo	38

RELAÇÃO DAS TABELAS

Tabela	I	Mistura de dois gases reais / Diluições moderadas	7
Tabela	II	Misturas de dois gases reais / Altas diluições	9
Tabela	III	Sistema analítico	15
Tabela	IV	Condições analíticas	15
Tabela	V	Composição das misturas concentradas	21
Tabela	VI	Características e preparação dos cilindros	25
Tabela	VII	Condições utilizadas na elaboração das misturas TS2 a TS9	30
Tabela	VIII	Concentrações médias de He, CH_4 e CO_2 no ensaio TS2	31
Tabela	IX	Concentrações médias de N_2 nos ensaios TS2 a TS9	31
Tabela	X	Concentrações iniciais e decréscimo do O_2 nos ensaios TS2 a TS9	31
Tabela	XI	Características dos cilindros contendo os padrões comerciais	34
Tabela	XII	Fatores de resposta médios do TCD	35
Tabela	XIII	Padrões comerciais: Concentrações médias do He	37
Tabela	XIV	Padrões comerciais: Concentrações médias do N_2	37
Tabela	XV	Padrões comerciais: Concentrações médias do CH_4	37
Tabela	XVI	Padrões comerciais: Concentrações médias do CO_2	37
Tabela	XVII	Padrões comerciais: Concentrações iniciais e decréscimo do O_2	37

1. Objetivos

- Desenvolver metodologia de análise e uma técnica de amostragem que permitam analisar cromatograficamente pequenas quantidades de hidrogênio ultrapurificado contendo traços de componentes gasosos leves em concentrações de 0-100 $\mu\text{mol/mol}$.
- Projetar, construir e testar um sistema estático para produção de misturas gasosas numa ampla faixa de concentrações, com especial destaque para o intervalo de 0-100 $\mu\text{mol/mol}$.
- Calibrar o equipamento de forma que as misturas produzidas nele possam ser utilizadas a curto prazo como padrões na análise cromatográfica quantitativa de gases leves em hidrogênio.
- Estudar o comportamento ao longo do tempo de misturas gasosas baseadas no hidrogênio em cilindros de alumínio e aço submetidos a diferentes tratamentos físico-químicos.
- Fazer o estudo comparativo de padrões comerciais nacionais e importados baseados no hidrogênio para avaliar o atual estágio de desenvolvimento das empresas nessa área.

2. Introdução

2.1. Motivação inicial

O Laboratório de Hidrogênio (LH2) faz parte do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Suas atividades começaram em 1975 com professores, estudantes e funcionários do IFGW e do Departamento de Engenharia Química. Desde sua criação o LH2 tem atuado em pesquisa e desenvolvimento em diversas etapas do ciclo do hidrogênio com destaque para as áreas de geração, purificação e armazenamento, além de algumas de suas utilizações [1]. Até 1981 era dada maior ênfase às utilizações energéticas desse gás. Mas, tendo em vista a crescente demanda do gás em processos industriais, sua utilização como matéria prima também passou a ser considerada, com destaque para os processos envolvendo o hidrogênio com alto grau de pureza.

Desde essa época o LH2 mantém em operação em regime de tempo integral uma pequena unidade de produção, purificação e compressão de hidrogênio de alto grau de pureza. Os eletrolisadores e a linha de purificação foram desenvolvidos no próprio LH2 e tem passado por modificações constantes visando melhorar aspectos de segurança, eficiência, portabilidade e, principalmente, assegurar a obtenção de um gás de alta qualidade. Dessa forma, o LH2 e diversos outros laboratórios da UNICAMP, o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da TELEBRÁS e, eventualmente, algumas empresas, dispõem de um gás com uma qualidade asseguradamente adequada às suas necessidades de pesquisa e desenvolvimento, por um valor inferior ao preço de mercado. Além disso, fica estabelecido um importante vínculo de cooperação técnica e científica entre os usuários do hidrogênio ultrapuro e o LH2.

Uma das maiores dificuldades encontradas ao longo de todos estes anos diz respeito à análise do gás ultrapuro. Algumas tentativas realizadas junto às maiores companhias do setor que operam no país indicaram resultados contraditórios para as concentrações dos contaminantes encontrados nas amostras de gás enviadas para análise¹. Assim sendo, após investigar as opções disponíveis para realização da análise pretendida, optou-se pela aquisição de um cromatógrafo a gás. A empresa que ofereceu melhores garantias de que se poderia atingir o limite de detecção pretendido para gases inorgânicos com o TCD (alguns $\mu\text{mol/mol}$) foi a Hewlett Packard (HP), representada pela Van Den Científica (Rio de Janeiro). O sistema, descrito no item 4, está baseado num cromatógrafo HP-5890 e

¹ Na época, a maior parte das empresas declinou do convite afirmando não ter condições de realizar a análise.

na atual configuração pode analisar substâncias tais como He, O₂, Ar, CO, NO, CO₂ e hidrocarbonetos leves, com limite de detecção inferior a 1 µmol/mol (mesmo para gases inorgânicos).

2.2. Trabalho desenvolvido

Embora tenha sido fornecido o método de análise, os primeiros resultados consistentes só foram obtidos após terem sido desenvolvidas técnicas de amostragem e procedimentos adequados para condicionamento do equipamento e das colunas. Uma vez atingida boa reprodutibilidade nas análises de misturas de H₂ contendo gases leves numa faixa de 50-100 µmol/mol, a preocupação passou a ser com a calibração do equipamento.

Observou-se que os dois padrões gasosos nacionais, adquiridos de diferentes empresas e que auxiliaram na etapa anterior, apresentavam laudos não consistentes com os resultados das análises cromatográficas realizadas em nosso equipamento. As concentrações de O₂, obtidas com um medidor eletroquímico, também foram muito diferentes das asseguradas nos laudos. Dessa forma, tornou-se evidente a necessidade de se preparar padrões confiáveis num equipamento próprio.

Inicialmente, foram traçadas as bases para construir um sistema para produzir misturas gasosas de interesse, denominado Sistema de Elaboração de Padrões (SEP). Um sistema desse tipo permite que se utilize sempre padrões elaborados há poucas horas, o que garante correta quantificação de todos os componentes, inclusive dos que não apresentam boa estabilidade ao longo do tempo.

Em seguida, foram escolhidos para avaliação quatro cilindros, um de alumínio e três de aço, utilizados comercialmente no armazenamento de padrões gasosos. Esses cilindros foram submetidos a tratamento químico, à lavagens com gás e secagens. Misturas de hidrogênio com traços de gases inorgânicos e orgânicos leves foram elaboradas e permaneceram armazenadas nos cilindros em períodos que variaram de 1 a 4 meses. Análises periódicas possibilitaram verificar o comportamento dos componentes presentes nas misturas e comparar a performance dos cilindros quanto à preservação das amostras neles contidas.

Na última etapa do trabalho foi feita uma avaliação mais completa dos padrões comerciais de hidrogênio. Foram encomendados 5 padrões nacionais e um importado, que foram analisados durante alguns meses, fornecendo resultados bastante interessantes e que talvez possam ser estendidos a outros tipos de padrões gasosos.

Deve-se destacar que grande parte das dificuldades encontradas em nosso trabalho foram decorrentes do fato de estarmos tentando produzir e analisar misturas com traços de O₂ e N₂, gases

presentes em grandes concentrações no Air². Em situações como essa torna-se necessário tomar cuidados extremos para que sejam evitadas contaminações provocadas por vazamentos ou pelo mau condicionamento dos reservatórios e tubulações utilizados.

Dessa forma, embora esteja sendo relatado apenas o trabalho realizado com o hidrogênio ultrapurificado como gás principal e He, O₂, N₂, CH₄ e CO₂ como “contaminantes”, a metodologia empregada na produção e análise das misturas e os cálculos físico-químicos efetuados para determinar as concentrações dos componentes nas misturas podem ser utilizados no trabalho com outros gases ou substâncias voláteis³.

Para maior clareza, a apresentação do trabalho será feita mantendo-se a divisão entre as diversas etapas, que podem ser sumarizadas como segue:

O Sistema Analítico: implantação do sistema analítico, desenvolvimento do método de análise e das técnicas de amostragem.

Experimental I e Resultados e Discussão I: desenvolvimento e testes do SEP.

Experimental II e Resultados e Discussão II: elaboração e testes de estabilidade das misturas armazenadas nos 4 cilindros escolhidos.

Experimental III e Resultados e Discussão III: avaliação dos padrões comerciais.



² A grafia “Air” será utilizada preferencialmente no lugar de “ar” para evitar confusão com o símbolo do Argônio, Ar.

³ Foram realizadas com sucesso misturas de Air contendo traços de H₂ e análises de traços de substâncias tais como Ar, N₂O e alguns hidrocarbonetos leves presentes em H₂ e Air.

3. Fundamentos

3.1. Sistemas para Preparação de Misturas Gasosas

A maneira mais simples de se misturar componentes gasosos⁴ em pequenas ou médias quantidades de forma a obter um produto de composição conhecida [2, 3] é a partir de um sistema constituído por um ou mais reservatórios ligados entre si, isolados por meio de válvulas e dotados de dispositivos para medir pressão. Nesse tipo de sistema, também chamado **estático**, as concentrações finais de cada componente da mistura podem ser calculadas a partir das capacidades dos reservatórios, das pressões, temperaturas e das concentrações iniciais de cada gás.

Para a produção de grandes quantidades de mistura são utilizados sistemas **dinâmicos**, constituídos por dois ou mais tubos que se unem a partir de um determinado ponto numa única tubulação ou reservatório. Cada um dos tubos, que conduz um gás ou uma mistura de gases, é dotado de um medidor de vazão. O cálculo das concentrações finais é feito com base nas vazões e nas concentrações iniciais de cada componente. O sistema pode se tornar muito versátil, por exemplo, com a inclusão de dispositivos que adicionam componentes por evaporação ou permeação através de uma membrana.

Cálculos precisos das concentrações, em ambos os tipos de sistemas, são dificultados pelo comportamento não ideal dos gases. Assim sendo, dependendo do caso, ainda devem ser levados em conta parâmetros tais como o fator de compressibilidade ou a densidade dos gases.

Há sistemas **estáticos** comerciais que operam com balanças analíticas bastante precisas ao invés de manômetros. Embora o cálculo das concentrações aparentemente sejam mais simples, há parâmetros importantes que podem influenciar nos resultados como, por exemplo, o desvio de massa proporcionado pelo tubo de alimentação de gás ligado ao reservatório; a temperatura e umidade ambientes, que determinam o empuxo do ar exercido sobre o cilindro; a massa de pó existente na tubulação e arrastada pelo gás, dentre outros. Além disso, as balanças são caras e o aparato todo necessita ser isolado do meio ambiente, pois devem ser evitadas vibrações, correntes de ar e oscilações repentinas de temperatura e umidade.

⁴ Em geral, as considerações feitas para as misturas de gases podem ser estendidas aos compostos voláteis. A grosso modo, a única preocupação que se deve ter é a de que esses compostos estejam no estado gasoso, não apresentando condensação.

3.2. O Gás Real

A equação dos gases ideais, $PV = nRT$, pode ser utilizada em muitos casos para o cálculo de gases reais. No entanto, o desvio do comportamento ideal varia com a pressão, com a temperatura e a natureza do gás, podendo chegar a vários pontos percentuais.

O comportamento de um gás real pode ser bem descrito pela equação:

$$PV = nZRT \quad \text{Eq. 1}$$

P = pressão do gás

V = capacidade do reservatório

n = número de mols do gás

Z = fator de compressibilidade

R = constante dos gases

T = temperatura

O fator compressibilidade varia com P e T, podendo ser melhor representado pela função $Z = Z(P,T)$. Na literatura são encontradas valores tabelados de Z em função de P e T para os mais diferentes gases [4]. Neste trabalho todos os cálculos serão baseados na Eq. 1.

3.3. Sistema Estático para Misturas de Gases: Diluições Moderadas

Considere-se o caso de um reservatório simples, representado na Fig. 1, onde serão adicionados dois gases, A e B. O gás A é introduzido no reservatório, inicialmente em vácuo, até a uma pressão P_A ; em seguida introduz-se o gás B até que a pressão P_f seja atingida. Como a entrada do gás B é sempre acompanhada de alguma turbulência, a homogeneização da mistura pode ocorrer rapidamente, o que é bastante desejável em sistemas reais. A fração de cada um dos componentes pode ser determinada a partir dos parâmetros medidos (pressão, temperatura, volume) e tabelados (fator de compressibilidade). A Tabela I sumariza as etapas do experimento e os parâmetros envolvidos.

Com os parâmetros listados na 2a. etapa é possível calcular diretamente da Eq. 1 o número de mols do gás A na mistura:

$$n_A = P_A V / \{Z_A(P_A, T) RT\} \quad \text{Eq. 2}$$

A quantidade do gás B, no entanto, só poderá ser corretamente estimada conhecendo-se o volume parcial do gás A nas condições da 3a. etapa (P_f, T), que pode ser calculado como:

$$V_A = n_A Z_A(P_f, T) RT / P_f \quad \text{Eq. 3}$$

Então, o volume parcial do gás B será igual a:

$$V_B = V - V_A \quad \text{Eq. 4}$$

E o número de mols do gás **B** pode enfim ser calculado a partir da Eq. 1:

$$n_B = P_f [V - V_A] / \{Z_B(P_f, T) RT\} \quad \text{Eq. 5}$$

As frações dos gases **A** e **B**, respectivamente f_A e f_B , pode ser calculada por:

$$f_A = n_A / (n_A + n_B) \quad \text{Eq. 6a}$$

$$f_B = n_B / (n_A + n_B) \quad \text{Eq. 6b}$$

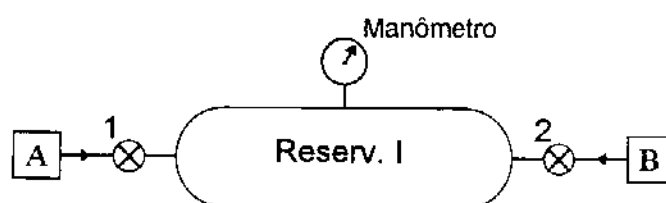


Fig. 1: Diagrama de um sistema para preparação de misturas gasosas a partir de diluições moderadas. **A** e **B** são gases de composição conhecida; 1 e 2 são válvulas.

Tabela I: Mistura de Dois Gases Reais (Fig. 1)			
	Válvula		Reservatório I
	1	2	
1a. etapa	●	●	vácuo
2a. etapa	⊙	●	gás = A P_A = pressão inicial de A T = temperatura $Z_A(P_A, T)$ = fator compres. A V = capacidade reservatório
3a. etapa	●	⊙	gás = A+B P_f = pressão final T = temperatura $Z_A(P_f, T)$ = fator compres. A $Z_B(P_f, T)$ = fator compres. B

● válvula fechada

○ válvula aberta

⊙ válvula aberta e fechada

3.4. Sistema Estático para Misturas de Gases: Altas Diluições

Altas diluições podem ser realizadas em sistemas como o representado na Fig. 2, com dois reservatórios de capacidades bastante diferenciadas. O Reservatório I (menor) contém o gás que se pretende diluir e o seu manômetro deve possibilitar a medida de baixas pressões. O Reservatório II (maior) deve contar com um manômetro para medir pressões médias ou altas. A Tabela II sumariza as etapas necessárias à operação do sistema, bem como os parâmetros para os cálculos de concentração. O número de mols de **A** na mistura pode ser calculado a partir da Eq. 1 com as condições da 2a. etapa:

$$n_A = P_A V_1 / \{Z_A (P_A, T) RT\} \quad \text{Eq. 7}$$

Considere-se que todo o gás **A** tenha sido arrastado pelo gás **B** para o Reservatório II, atingindo-se uma pressão final igual a P_f . A quantidade do gás **B** pode ser corretamente estimada se o volume parcial do gás **A** no reservatório for calculado nas condições da 3a. etapa, conforme a Eq. 3:

$$V_A = n_A Z_A(P_f, T) RT / P_f$$

Então o volume parcial do gás **B** será igual a:

$$V_B = V_2 - V_A \quad \text{Eq. 8}$$

E o número de mols do gás pode ser calculado a partir da Eq. 1:

$$n_B = P_f [V_2 - V_A] / \{Z_B(P_f, T) RT\} \quad \text{Eq. 9}$$

As frações dos gases **A** e **B** podem ser calculadas pelas Eq. 6a e 6b.

Mas, se $V_A \ll V_2$, situação típica num sistema para altas diluições, a Eq. 9 pode ser simplificada, eliminando-se o termo V_A . Essa simplificação pode ser utilizada para o cálculo de misturas onde uma das concentrações é inferior a 1000 $\mu\text{mol/mol}$ aproximadamente, pois o erro cometido será bastante pequeno.

Os cálculos também podem ser realizados de maneira prática a partir da densidade (ρ) dos gases, que pode ser melhor representada pela função $\rho = \rho(P, T)$. Conhecendo-se P e T pode-se calcular a densidade a partir da interpolação de valores tabelados e o número de mols de cada gás será dado por:

$$n = \rho V / m \quad \text{Eq. 10}$$

n = número de mols do gás

V = volume parcial ocupado pelo gás

m = massa molar

ρ = densidade do gás (P, T)

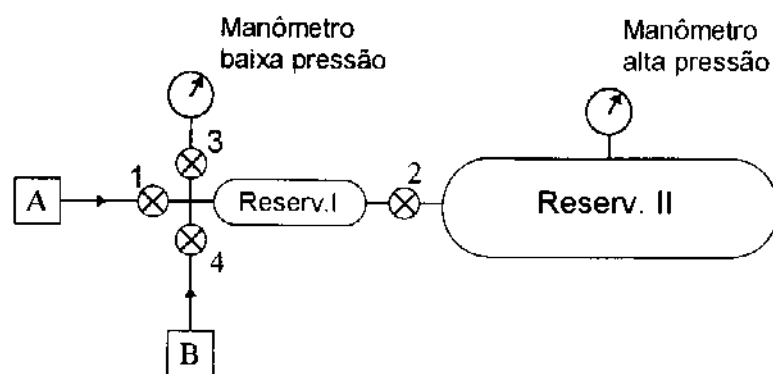


Fig. 2: Diagrama de um sistema para preparação de misturas gasosas a partir de altas diluições. A e B são gases de composição conhecida; 1 - 4 são válvulas.

Tabela II: Mistura de Dois Gases Reais / Altas Diluições (Fig. 2)						
	Válvulas				Reservatório I	Reservatório II
	1	2	3	4		
1a. etapa	●	●	○	●	vácuo	vácuo
2a. etapa	⊙	●	○	●	gás = A V_1 = capacidade Reserv. I P_A = pressão inicial de A T = temperatura $Z_A(P_A, T)$ = fat. compres. A	vácuo
3a. etapa	●	⊙	●	⊙	gás = B P_f = pressão final	gás = A+B V_2 = capacidade Reserv. II P_f = pressão final T = temperatura $Z_A(P_f, T)$ = fat. compres. A $Z_B(P_f, T)$ = fat. compres. B

- válvula fechada
- válvula aberta
- ⊙ válvula aberta e fechada

3.5. A Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gás-sólido foi descrita pela primeira vez, embora não com esse nome ainda, por Hesse e col., em 1941, quando conseguiram separar dois ácidos graxos na forma de vapor utilizando o dióxido de carbono como fase móvel e sílica como fase estacionária a uma temperatura de 100 °C [5]. Nesse mesmo ano, Martin e Synge publicaram um artigo descrevendo a cromatografia por partição, estabelecendo a base teórica da cromatografia gasosa [6]. O primeiro cromatógrafo a gás completo, no entanto, só foi descrito na literatura alguns anos mais tarde, em 1949, por Cremer e Prior [7].

Em 1952 Martin, desta vez em companhia de James, voltou a dar uma importante contribuição quando publicou o primeiro trabalho de cromatografia gás-líquido que, dentre outras coisas, descrevia o detector de condutividade térmica (TCD). Esse detector operava com o mesmo princípio de funcionamento do catetômetro, mas seus dois filamentos eram dispostos em celas de volumes consideravelmente menores, o que melhorou o limite de detecção do aparelho tornando-o uma importante ferramenta analítica [8].

O desenvolvimento do detector por ionização em chama, que ocorreu de forma quase simultânea por Pretorius e col. e por McWilliams e Dewar (1958), melhorou acentuadamente o limite de detecção dessa técnica analítica. A introdução de colunas capilares por Golay proporcionou uma grande ampliação no campo de aplicação da CG. Esses melhoramentos foram decisivos a ponto de tornar a CG o método analítico e de separação mais utilizado no mundo [9].

É interessante notar que desde seu início até os dias de hoje o maior número de aplicações em CG tem sido na análise de substâncias voláteis, encontrando-se um número relativamente pequeno de citações na literatura a respeito da análise de gases permanentes ou gases leves (orgânicos e inorgânicos). Em vista disso, considerou-se útil fornecer no **Apêndice I** uma pequena relação de referências interessantes sobre a análise de gases leves e sobre padronização gasosa.

Num passado recente, observa-se que a demanda por materiais de composição bem conhecida para aplicação em pesquisa e em áreas industriais de alta tecnologia e a crescente preocupação com o meio ambiente tem servido de mola propulsora para o aprimoramento das técnicas analíticas, especialmente da CG. O aumento da temperatura de análise, a partir da constatação da estabilidade térmica de uma grande variedade de compostos a temperaturas em alguns casos superiores a 350 °C, o desenvolvimento de colunas capilares apropriadas à análise de alíquotas cada vez menores e novas técnicas de preparação de amostras tem colaborado para a ampliação das aplicações da CG em áreas antes reservadas a outras técnicas analíticas.

Paralelamente, o surgimento de novos detectores e o aprimoramento dos modelos já existentes tem possibilitado seu uso num grande número de aplicações, notadamente na análise de traços, vindo de encontro às necessidades das áreas de aplicação já citadas [10].

Embora necessários, melhores equipamentos não são suficientes para produzir resultados confiáveis, que só podem ser atingidos mediante o estabelecimento de um método analítico bem fundamentado e conhecido em todos os seus detalhes. A exata quantificação dos componentes de uma amostra analisada por cromatografia também depende da comparação com um padrão de boa qualidade, nem sempre disponível no mercado. Esforços para atingir esses dois objetivos constituem parte importante deste trabalho e poderão ser sentidos ao longo das explicações.

3.6. Definição de alguns parâmetros utilizados em CG

Embora seja encontrado na literatura um número relativamente pequeno de parâmetros destinados à caracterização do desempenho dos detectores, é comum encontrar definições diferentes para cada um deles. Para isso deve ter colaborado o fato de que alguns detectores são utilizados em diversas técnicas analíticas as quais possuem necessidades e vocabulários específicos. Tendo em vista que alguns desses conceitos serão utilizados ao longo do texto, é importante que sejam definidos.

A seguir, serão apresentadas as definições que julgamos mais apropriadas dos principais parâmetros utilizados na comparação e caracterização do desempenho dos detectores para CG. Definições e nomenclatura de outros parâmetros não apresentados aqui estão bem descritos na referência [9].

3.6.1. Fator de Resposta

É habilidade do detector em responder à perturbação causada por uma espécie eluída. Depende do princípio de operação do detector, de sua geometria, das condições de operação e da espécie eluída. Em alguns casos, a fase móvel (FM) ou a matriz onde está inserida essa substância também podem colaborar para alterar, positiva ou negativamente, esse fator. Dessa forma, qualquer mudança num desses parâmetros poderá implicar numa alteração do fator de resposta. Em geral, ele é expresso na mesma unidade de grandeza à qual o detector é sensível. Por exemplo: detectores que respondem à **concentração**, como o TCD, tem o fator de resposta dado em **mol/L**, **g/L**, etc. Nos detectores que respondem ao **fluxo de massa**, como o FID, utiliza-se **mol/s**, **g/s**, etc., como unidade do fator de resposta. O termo **sensibilidade** é utilizado por muitos autores, mas deve ser evitado por não ser suficientemente técnico e gerar muitas dúvidas [11].

Em nosso caso, tanto para o TCD quanto para o FID, consideramos mais prático utilizar o fator de resposta como sendo a razão **Área/Concentração**, onde **Área** é um número puro (fornecido pelo integrador) correspondente à área do pico cromatográfico da substância eluída da coluna; a **Concentração** é geralmente obtida por meio de cálculo com auxílio das Eq. 1-10 e dada em $\mu\text{mol/mol}$. Dessa forma pode-se comparar os fatores de resposta obtidos para os dois detectores utilizados (TCD e FID) para um grande número de compostos.

3.6.2. Limite de Detecção

O conceito de limite de detecção, segundo a IUPAC [12], é: "Recomenda-se que o limite de detecção do sistema analítico seja definido como a concentração ou quantidade correspondente a um nível de medida $3\sigma_b$ unidades acima do valor obtido para concentração zero (da espécie de interesse). A quantidade σ_b é o desvio padrão das respostas obtidas para o branco."

É importante frisar que a definição é dada em termos do sistema analítico como um todo, e não como uma característica apenas do detector. Por sistema analítico deve se entender o conjunto de fatores que influem no resultado da análise, a saber: o analista, o ambiente, marca do equipamento utilizado, a qualidade dos reagentes, o método de calibração, reagente utilizado para o branco, etc., além do método utilizado.

Outra definição, frequentemente encontrada na literatura, estabelece o limite de detecção como sendo a menor quantidade de massa da espécie eluída necessária para produzir um sinal que é 2 vezes o valor do ruído. Neste caso, ruído deve ser entendido como a diferença dos sinais máximo e mínimo, medidos para uma corrida em branco (concentração da amostra é zero). Por razões estatísticas esse intervalo de tempo não deve ser muito curto; um valor entre 40 e 80 vezes a largura média do pico da espécie de interesse parece ser razoável [13].

Em nosso sistema, o ruído observado nas corridas em branco é praticamente inexistente. Assim sendo, era difícil proceder à aplicação das regras citadas e a estimativa do limite de detecção foi feita a partir da análise de misturas obtidas mediante diluições sucessivas de uma mistura inicial, com auxílio do sistema descrito no item 5.1. O limite de detecção do CH_4 presente numa mistura baseada em H_2 foi estimado em 200 nmol/mol para o TCD e 20 nmol/mol para o FID.

3.6.3. Seletividade

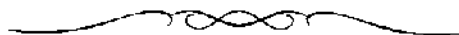
Quanto à Seletividade o detector pode ser classificado como **universal**, **seletivo** ou **específico**. É considerado **universal** quando emite um sinal em resposta à passagem de qualquer espécie eluída da coluna; **seletivo** quando responde a algumas espécies, e **específico** quando responde a um número muito limitado de espécies com características químicas similares. Em geral, os detectores mais seletivos são também os que conseguem atingir os menores limites de detecção.

A seletividade para duas espécies pode ser definida quantitativamente como a razão entre as quantidades necessárias para gerar a mesma resposta do detector. Também aqui são encontradas diferentes definições, mas recomenda-se utilizar uma relação mol/mol. Por exemplo, $A/B=10$ significa que uma amostra de **B** precisa ser 10 vezes maior, em número de mols, que uma amostra de **A** para gerar a mesma resposta do detector.

Segundo esses conceitos, o TCD é um detector universal (com a vantagem de não ser destrutivo) e o FID pode ser considerado quase universal para compostos orgânicos, pois não apresenta resposta para gases inorgânicos, halogênios e compostos de enxofre [10].

3.6.4. Faixa de linearidade

É o intervalo de medidas no qual o **sinal** do detector apresenta uma relação linear com o **número de mols** (ou outra unidade de quantidade de matéria) de material eluído, numa representação do tipo **di-log** ($\log \times \log$). Essa definição torna bastante prática a verificação da linearidade em intervalos compreendendo várias ordens de grandeza. Em nosso sistema a linearidade do TCD foi verificada para concentrações no intervalo 0-1000 $\mu\text{mol/mol}$ em gráficos de escalas logarítmicas ou lineares.



4. O Sistema Analítico

4.1. Descrição do Sistema Analítico

Todas as análises cromatográficas foram realizadas num sistema como descrito na Tabela III e Fig. 3, com as condições listadas na Tabela IV. Embora as análises tenham sido feitas preferencialmente com o TCD, o FID também foi empregado em diversas oportunidades com bons resultados e os dados relativos ao seu funcionamento foram incluídos nas tabelas.

A Fig. 3 representa o sistema cromatográfico, com a válvula de 10 vias e demais componentes de interesse. A performance da válvula de 10 vias é muito importante, tendo em vista os baixos teores que se pretende quantificar e o fato de que alguns componentes da amostra (O_2 e N_2) estão presentes na atmosfera em altas concentrações.

Em condições normais o sistema está preparado para analisar gases inorgânicos e orgânicos leves. O limite de detecção do FID para o CH_4 foi estimado em 20 nmol/mol e o limite de detecção do TCD para O_2 e N_2 presentes em H_2 pode ser considerado igual a 200 nmol/mol⁵. Esse valor é bastante baixo e só pode ser atingido graças aos seguintes fatores:

- às condições analíticas empregadas;
- ao emprego de uma fase móvel suficientemente pura;
- aos detectores utilizados;
- ao correto condicionamento do sistema (item 4.2);
- ao uso de uma técnica de amostragem adequada;
- à pressão relativamente alta da amostra (0,39 MPa);

As condições analíticas empregadas (Tabela IV) foram testadas, embora não exaustivamente, e são as que proporcionam melhor resolução entre os picos do O_2 e N_2 . A fase móvel deve ser mais pura que o gás a ser analisado e por esse motivo utiliza-se o H_2 oriundo de um purificador com membrana de Pd (Tabela III). O detector desenvolvido pela Hewlett Packard possui apenas um filamento, o que elimina os problemas de calibração existente nos modelos com dois ou mais filamentos. Seu diagrama esquemático e o princípio de funcionamento podem ser vistos na Fig. 4 e uma descrição completa pode ser encontrada na referência [14]. A relação entre os fatores de resposta do TCD e do FID para o CH_4 medida para o sistema é de aproximadamente 1:300, o que indica um desempenho muito bom do TCD. Para os modelos de TCD convencionais estima-se que essa relação seja de 1:700 para o CH_4 , a partir

⁵ O limite de detecção do TCD depende de fatores tais como o condicionamento da coluna, vazões da FM e referência, etc. Perturbações da linha de base em dias chuvosos, provavelmente devido à variações da pressão atmosférica, também prejudicam o limite de detecção.

dos dados de desempenho apresentados na referência [9]. Recomenda-se não analisar amostras com concentrações de O_2 superiores a 100 $\mu\text{mol/mol}$ a fim de proteger o filamento.

Mantendo-se constantes as condições de operação, observou-se boa estabilidade e reprodutibilidade do sinal do TCD, com desvio menor que de 2%, tanto em análises realizadas ao longo do dia quanto em análises realizadas ao longo de alguns meses, para uma mesma amostra.

A Fig. 5 mostra cromatogramas de amostras típicas elaboradas a partir da diluição com H_2 de aliquotas de Air, Misturas 1 e Mistura 2 (conforme item 5.2). A Fig. 6 mostra o circuito de amostragem e exemplifica o método de amostragem utilizado em todas as análises realizadas.

Tabela III: Sistema Analítico (Fig. 3)	
Equipamento	Hewlett Packard 5890A
Injetor	Válvula Valco de 10 vias, com acionamento pneumático
Loop	1 mL
Detector 1	TCD (filamento único)
Detector 2	FID
Coluna 1	Porapak N 80/100 mesh, 1/8"×10 pés, aço inox
Coluna 2	Pencira molecular 13X, 45/60 mesh, 1/8"×10 pés, aço inox
Metanador	VanDen Científica
Integrador	Hewlett Packard 3390A
Fase Móvel	H_2 oriundo de um purificador Matheson, modelo 8372V.

Tabela IV: Condições Analíticas	
Vazão da Fase Móvel	25mL/min
Vazão referência (TCD)	30 mL/min
Vazão de Air (FID)	500 mL/min
Pressão da amostra	0,39 MPa
Temperatura do forno	40°C
Temperatura do injetor	40°C
Temperatura TCD	100°C
Temperatura do FID	250°C
Temperatura do metanador	350°C
Modo de operação	H_2
Sensibilidade	Alta

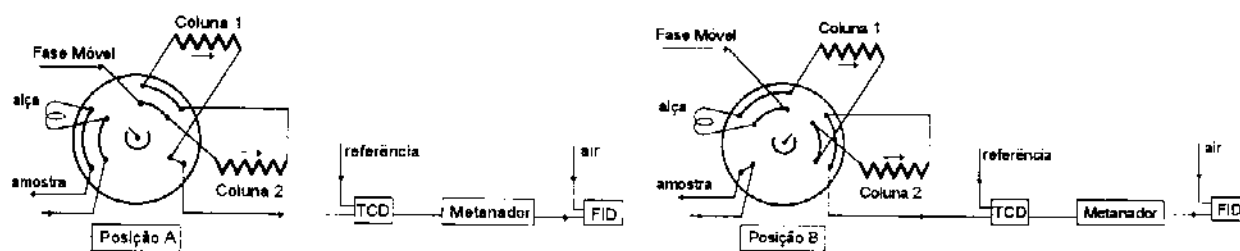


Fig. 3: Diagrama esquemático do cromatógrafo. A corrida começa quando a válvula é girada da posição A para B, injetando a amostra. Após os gases inorgânicos e o CH_4 (separados na Coluna 2) terem passado pelo TCD, a válvula retorna à posição A colocando a Coluna 1 (onde são separados os demais gases orgânicos e o CO_2) diretamente em contato com os detectores (olhar Tabela III e IV).

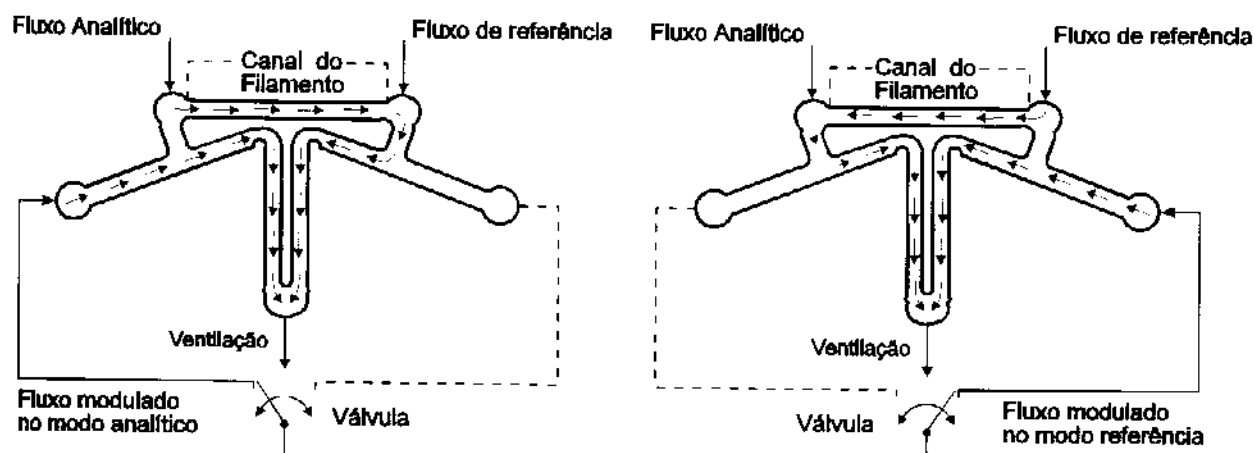


Fig. 4: Diagrama de funcionamento do TCD monofilamento da HP. O gás oriundo da coluna e o gás de referência passam alternadamente pelo filamento numa frequência de 10 Hz, proporcionando grande estabilidade para o sinal do detector.

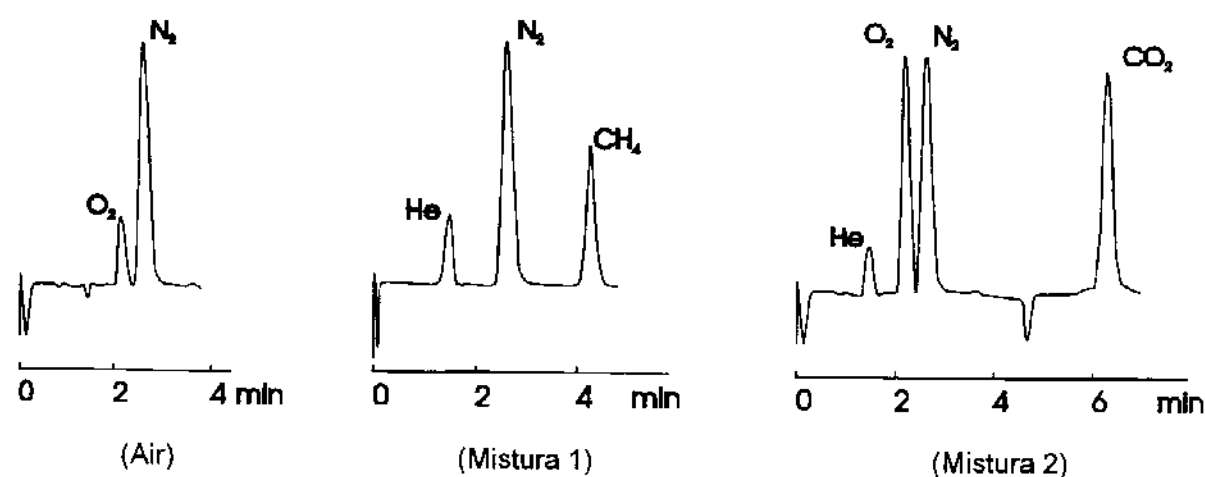


Fig. 5: Cromatogramas típicos de amostras produzidas no SEP pela diluição por H_2 de misturas concentradas. He, O_2 , N_2 e CH_4 atravessam a Coluna 1 e são separados na Coluna 2. CO_2 é separado na Coluna 1, que fica em contato direto com o TCD após o giro de válvula, o que ocorre geralmente por volta de 5 min. (Tabela III e IV, Fig. 3).

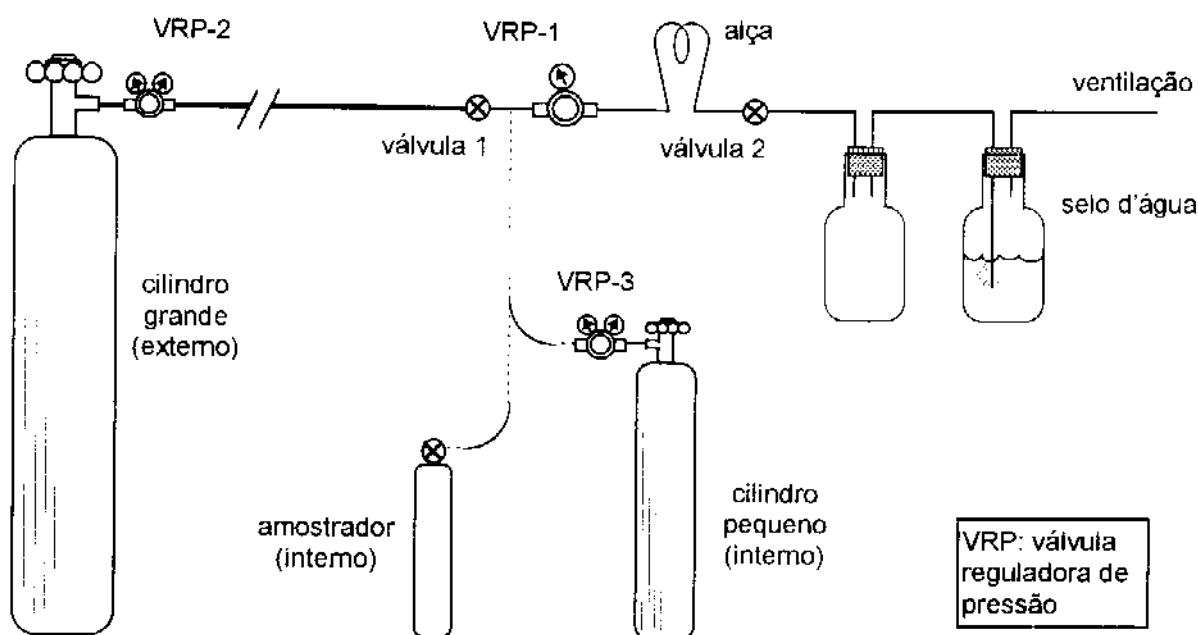


Fig. 6: Circuito de amostragem. Gases contidos em cilindros grandes, com capacidades entre 40-50 L, situados externamente à sala do cromatógrafo, são conduzidos até a alça com auxílio de uma tubulação longa (cerca de 8 m, d.e. = 6,35 mm). Gases contidos em cilindros pequenos (7-10 L) ou amostradores (1 L) são conduzidos até a alça por um tubo bem mais curto e delgado (cerca 50 cm de comprimento, d.e. = 1,6 mm). Esse tubo, representado pela linha tracejada, onde se conecta apenas um reservatório de cada vez, necessita pouco gás para seu condicionamento. Dessa forma, é possível analisar pequenas amostras (menores que 10 L), como é o caso das misturas produzidas no SEP e armazenadas nos amostradores. A válvula reguladora de pressão de simples estágio, VRP-1, é a principal responsável pela quantificação da amostra e está ajustada em 0,39 MPa (absoluta). Considerando-se que a pressão de saída dessa válvula pode se alterar quando há grande variação na sua pressão de entrada, deve-se utilizar outra válvula reguladora para reduzir as pressões das amostras quando forem superiores a 1 MPa. O condicionamento da linha interna, determinado empiricamente, foi feito por meio de purgas elevando-se e abaixando-se a pressão de saída da VRP-1 (10 a 15 vezes) de 0,39 a 0,1 MPa com auxílio da válvula 2. O selo d'água constitui um meio prático de visualizar o esvaziamento do gás contido na tubulação, além de proporcionar alguma proteção contra a entrada de Air, em contrafluxo, no circuito da amostra. Embora não tenha sido testado, o emprego de vácuo pode ser uma boa alternativa para condicionar o circuito de amostragem e a alça.

4.2. Implantação e Desenvolvimento do Sistema Analítico

Embora este item não seja fundamental para o entendimento do trabalho, nele são apresentadas informações importantes sobre a fase de implantação do equipamento e do condicionamento do sistema para obtenção de condições analíticas adequadas.

Na fase de implantação do sistema cromatográfico descrito, as primeiras amostras analisadas eram constituídas por Air atmosférico e H_2 , misturados num balão de borracha, contendo altas concentrações de Air. As condições analíticas, no entanto, não permitiam a análise de traços. Observou-se uma melhora na performance do equipamento quando ele passou a ficar permanentemente ligado com a fase móvel passando pelas colunas. Esse procedimento também diminuiu a necessidade de recondicionamentos frequentes da Coluna 2, que se hidrata facilmente quando exposta ao Air prejudicando a separação O_2/N_2 . Conforme instruções do fabricante, o condicionamento dessa coluna deveria ser feito à cerca $300^\circ C$ com fluxo de um gás seco (era utilizado Ar mas N_2 também é adequado). Isso exigia a retirada da coluna do cromatógrafo pois o limite de temperatura da Coluna 1 é de $180^\circ C$. O comportamento inconstante do equipamento gerou dúvidas quanto à amostragem e também sobre a estanqueidade da válvula de 10 vias a qual, aparentemente, permitia a contaminação da amostra por Air que entrava pelo rotor. Concomitantemente foram sendo desenvolvidos esforços para solucionar os dois problemas. Após uma tentativa frustrada da empresa que vendeu o equipamento em construir uma caixa para proteção da válvula de 10 vias, foi projetado e construído no LH2 um encapsulamento para a válvula, a fim de que o rotor ficasse protegido da atmosfera por um fluxo de H_2 -UP. Embora esse encapsulamento tenha se demonstrado desnecessário posteriormente, pois a válvula apresentava boa estanqueidade, ele melhorou a fixação da válvula e do sistema pneumático de acionamento, além de proteger o rotor da exposição ao pó. Com auxílio de 2 padrões encomendados no mercado nacional foram sendo melhorados o circuito de amostragem e o método de amostragem até que fossem obtidos resultados reprodutíveis. Foi necessário aumentar a pressão da amostra na alça de forma a permitir a rápida recuperação da linha de base após a injeção. Isso levou a uma melhora significativa no limite de detecção do TCD devido ao aumento da quantidade de amostra injetada: O_2 e $N_2 \approx 0,2 \mu mol/mol$, enquanto os dados do fabricante indicam $O_2 = 1,5$ e $N_2 = 4,3 \mu mol/mol$ [14].

O desligamento do sistema analítico, em geral provocado por cortes involuntários de energia elétrica, prejudicava seu desempenho a ponto de inviabilizar a análise de baixas concentrações. Após várias tentativas foi possível determinar um conjunto de medidas para abreviar o retorno às melhores condições de análise. A Coluna 2 passou a ser regenerada no próprio local a uma temperatura de $150^\circ C$ durante toda a noite. Esse procedimento evita a contaminação do sistema por Air durante a remontagem da coluna e praticamente eliminou a ocorrência de vazamentos no forno, comuns anteriormente. Mesmo

assim, são necessárias entre 24 a 48 h, contadas a partir do restabelecimento da vazão de fase móvel nas colunas, para que se atinja condições estáveis para a análise de traços.

A melhoria das condições analíticas revelou um comportamento inesperado do O_2 nas análises realizadas após o recondicionamento das colunas em misturas de H_2 contendo traços de O_2 . A Fig. 7 mostra os gráficos do **Sinal do TCD $\times$ No. de injeções**⁶ para uma mistura de H_2 contendo 94 $\mu\text{mol/mol}$ de O_2 e 336 $\mu\text{mol/mol}$ N_2 . Enquanto o N_2 tem um comportamento regular em todas as injeções⁷, o O_2 parece ficar parcialmente retido. O sinal geralmente se estabiliza após a injeção de uma quantidade entre 1000 a 2000 $\mu\text{mol/mol}$ de O_2 , embora a curva possa variar um pouco seu aspecto. A principal suspeita de provocar a retenção do O_2 é a Coluna 2, por ser uma zeólita, material com muitos sítios ativos com grande afinidade por gases e água. No entanto, ensaios complementares não puderam ser realizados devido ao uso diário do equipamento nas análises de rotina.

Uma vez desenvolvido o sistema analítico a maior preocupação passou a ser com a calibração, tendo em vista os resultados conflitantes observados para os 2 padrões de hidrogênio contendo gases leves adquiridos no mercado nacional.

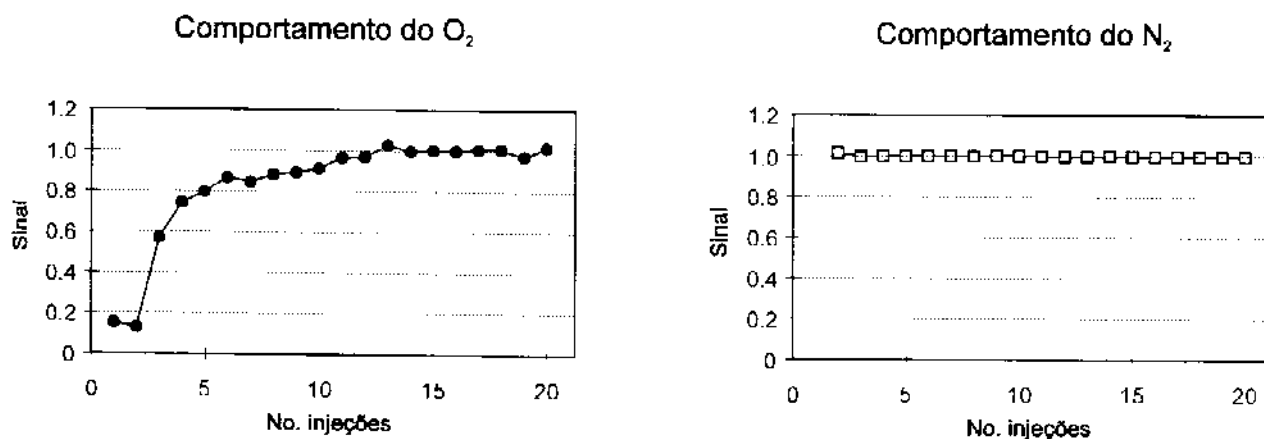


Fig. 7: Sinal do TCD em função do número de injeções para mistura de H_2 contendo 94 $\mu\text{mol/mol}$ de O_2 e 336 $\mu\text{mol/mol}$ de N_2 . O sinal para o N_2 é igual em todas as injeções. O sinal para o O_2 só se estabilizou após a 12ª injeção, que equivale a uma quantidade de aproximadamente 0,17 μmol de O_2 .

⁶ O sinal do TCD foi normalizado pela média dos valores mais altos.

⁷ He, CH_4 e CO_2 tem comportamento similar ao N_2 .

5. Experimental I: Construção e Testes do SEP

5.1. O Sistema de Elaboração de Padrões (SEP)

Inicialmente, com base nas concentrações que se pretendia atingir, foram dimensionados reservatórios e manômetros para construção de um sistema do tipo estático para mistura de gases. O sistema foi totalmente construído em aço inoxidável (Fig. 8). Dois dispositivos possibilitam as medidas de pressão: um manômetro de mercúrio com uma escala de 0-0,093 MPa (0-700 mmHg) e um manômetro convencional (do tipo Bourdon⁸) com pressão relativa de 0-1,57 MPa. Os manômetros foram calibrados entre si por meio de um manômetro de escala absoluta⁹. Todos os componentes do SEP foram construídos na oficina do Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física, com exceção do manômetro de Bourdon, algumas válvulas e a bomba de vácuo (bomba mecânica). Para prevenir vazamentos de Hg em decorrência de qualquer erro operacional foi instalada uma armadilha entre o manômetro de Hg e o SEP. Os reservatórios maiores, ou amostradores, tem aproximadamente 1 L e os reservatórios menores tem 2,39 ou 20,48 mL de capacidade. As medidas de capacidade foram feitas com auxílio de água (desgaseificada com ultra-som) e uma balança com precisão de mg. A densidade da água foi medida com auxílio de um balão volumétrico e a mesma balança.

A elaboração das misturas para teste do sistema e para uso como padrão foram feitas como descrito a seguir.

5.2. Preparação de Amostras:

5.2.1. Considerações gerais

Antes de realizar qualquer mistura os componentes do sistema foram condicionados por meio de ciclos de vácuo e pressurização com um gás de interesse (reservatório maior com H₂; reservatório menor e manômetro de Hg com Air, Mistura 1 ou Mistura 2). A pressão inicial do gás (Air, Mistura 1 ou Mistura 2) no reservatório menor variou de 0,007-0,079 MPa (50-600 mmHg) durante os testes do sistema. Posteriormente, nas misturas utilizadas como padrão, a pressão inicial era de aproximadamente 0,048 MPa (360 mmHg), resultando nas seguintes concentrações: O₂ $\approx$ 30 μ mol/mol e N₂ $\approx$ 100 μ mol/mol. O gás contido no reservatório menor (capacidade de 2,39 mL) era transferido para o amostrador (951,9 mL), inicialmente em vácuo, por meio de ciclos de pressurização e despressurização. A pressão final foi mantida em 0,97 MPa, resultando numa amostra de

⁸ Tubo curvado contendo o gás varia de comprimento com a pressão e deflete um ponteiro.

⁹ Manômetro Heise, 0-3000 psia, menor divisão igual a 2 psi (0-20,7 MPa e 0,0014 MPa).

aproximadamente¹⁰ 10 L. Não foram tomados cuidados especiais com o controle de temperatura, que se manteve aproximadamente constante durante o preparo de cada amostra. As misturas foram homogeneizadas rolando-se o amostrador a 40 rpm durante 20 min embora esse procedimento não tenha se mostrado essencial para essas misturas.

Recomenda-se, no entanto, que se realize a homogeneização das misturas recém elaboradas tendo em vista os resultados obtidos para misturas realizadas a partir da diluição sucessiva de Air por H₂ utilizando apenas um reservatório (maior). Misturas realizadas em 3 etapas consecutivas, onde a pressão inicial em cada uma delas foi de aproximadamente $P_i = 0,053$ MPa (400 mmHg) (Air, mistura, mistura) e a pressão final de $P_f = 0,97$ MPa (H₂), apresentaram altas concentrações de O₂ e N₂, em completo desacordo com os valores previstos nos cálculos. O problema foi solucionado quando se procedeu à homogeneização entre cada uma das etapas.

5.2.2. Air em Hidrogênio

Pequenas quantidades de Air atmosférico seco foram diluídas com hidrogênio no SEP conforme descrito no item anterior. Utilizou-se Air externo, desumidificado num frasco contendo sílica gel, o hidrogênio ultrapuro foi produzido no LH2, oriundo da eletrólise alcalina da água e purificado criogenicamente.

5.2.3. Misturas de Concentrações Conhecidas em Hidrogênio

Utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente, foram realizadas diluições de duas misturas concentradas, fornecidas pela White Martins, cujas concentrações nominais iniciais estão relacionadas na Tabela V. A composição atribuída ao Air atmosférico [15] também está listada na tabela.

Tabela V: Composição das Misturas Concentradas (%)						
-	He	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
Air (v/v)	-	0,934	20,946	78,084	-	-
Mistura 1 (mol/mol)	40,3	-	-	29,9	29,8	-
Mistura 2 (mol/mol)	24,6	-	25,2	25,1	-	25,1

¹⁰ Os volumes de gás sempre serão dados nas Condições Normais de Temperatura e Pressão.

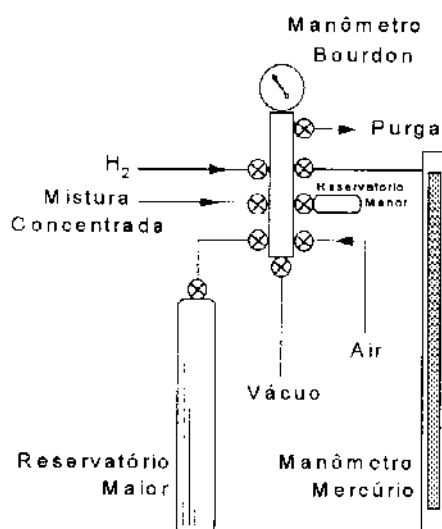


Fig.8: Sistema de Elaboração de Padrões (SEP).

5.3. Análise das Amostras e Cálculos de Concentração

As amostras preparadas foram analisadas imediatamente após homogeneização no sistema cromatográfico descrito no item 4. A quantificação foi feita aplicando-se o fator de resposta de um padrão comercial com 108 $\mu\text{mol/mol}$ de N_2 em H_2 (padrão A1). Esse procedimento pode ser adotado porque o TCD apresenta resposta linear em todo o intervalo estudado (ver item 3.6.4). O valor assim obtido foi designado **Concentração Analisada**.

A **Concentração Calculada** dos componentes da amostra foi determinada com auxílio das Eq. 6 a 9, a partir da seguinte correlação de parâmetros:

gás **A** = Air, Mistura 1 ou Mistura 2

gás **B** = H_2 -UP

P_A = pressão inicial de Air, Mistura 1 ou 2

P_B = pressão final após entrada do H_2 -UP

$Z_A(P_A, T)$ = fator de compressibilidade de **A**

$Z_B(P_B, T)$ = fator de compressibilidade de **B**

A composição do Air utilizada nos cálculos está relacionada na Tabela V. A contribuição do argônio deve ser considerada na quantificação do O_2 porque a coluna cromatográfica não separa Ar de O_2 na temperatura utilizada para a análise.

6. Resultados e Discussão I: Performance do SEP

A avaliação do desempenho do SEP foi feita a partir dos valores de concentração obtidos pelos cálculos e pelas análises, conforme o item 5.3. Serão apresentados resultados detalhados para o N₂, embora as mesmas conclusões sejam válidas para O₂ e outros gases. A Fig. 9 mostra a dependência linear das concentrações de N₂ obtidas por análise versus a pressão inicial de Air em dois diferentes reservatórios menores (2,39 e 20,48 mL). Essa linearidade era esperada uma vez que o detector utilizado (TCD) apresenta resposta linear em todo intervalo estudado.

A Fig. 10 mostra que a curva das concentrações calculadas (Eq. 6 a 9) em função das concentrações obtidas por análise¹¹ para o N₂ pode ser bem ajustada por uma linha reta ($y = a + b \cdot x$):

$$[C]_{\text{CALCULADA}} = (1,1276 \pm 0,0030) [C]_{\text{ANALISADA}} \quad \text{Eq. 11}$$

Os parâmetros da regressão linear (coef. de corr. = 0,99912) indicam excelente precisão do sistema quando operando com Air, Mistura 1 e Mistura 2 no intervalo estudado. A inclinação da curva ($b = 1,1276 \pm 0,0030$) deve ser considerada como sendo um fator de ajuste. Teoricamente ele deveria ser igual a 1. Os principais parâmetros que poderiam levar a essa diferença, como os volumes dos reservatórios e a calibração dos manômetros, foram verificados e os seus valores foram confirmados. Considerando o fato que diversos outros padrões testados também não apresentaram consistência quanto às concentrações de seus componentes constantes do laudo de análise do fabricante (ver item 9), decidiu-se utilizar as misturas recém preparadas no SEP pela diluição de Air, Mistura 1 ou Mistura 2 como padrão em todos os experimentos. Os valores das concentrações utilizados foram obtidos com auxílio das equações Eq. 6 a 9.

Na Fig. 9 a razão entre as inclinações das retas obtidas para os dois reservatórios menores utilizados deveria ser igual à razão entre seus volumes. Observa-se, no entanto, uma diferença de 3,2%. Os parâmetros que poderiam levar a esse desvio são os volumes dos reservatórios e as pressões inicial e final utilizadas. As retas obtidas apresentam ótimos ajustes para ambos os reservatórios menores, indicando bom desempenho do manômetro de Hg. Por outro lado, a pressão final utilizada na elaboração de todas as misturas foi mantida constante, 0,97 MPa. Dessa forma, a principal suspeita recai sobre o volume de 2,39 mL pois um erro absoluto de apenas 0,07 mL ($V = 2,32$ mL) em sua medida levaria ao desvio observado. No caso do volume de 20,48 mL seria necessário que o erro fosse de 0,66 mL ($V = 21,14$ mL) para explicar o mesmo desvio.

¹¹Comparando-se com o padrão comercial de 108 µmol/mol de N₂ em H₂ (padrão A1).

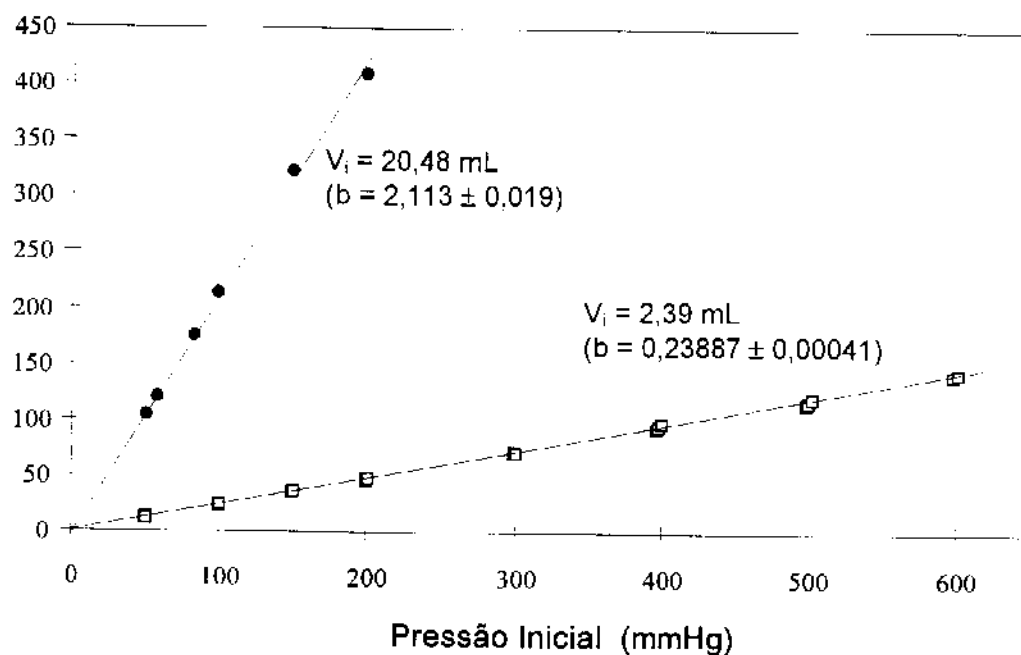


Fig. 9: Concentração analisada de N_2 para amostras de Air diluídas em H_2 em função da pressão inicial e da capacidade do reservatório menor ; pressão final ajustada em 0,97 MPa. Foram feitas diversas medidas independentes para o reservatório de 2,39 ml. em cada pressão.

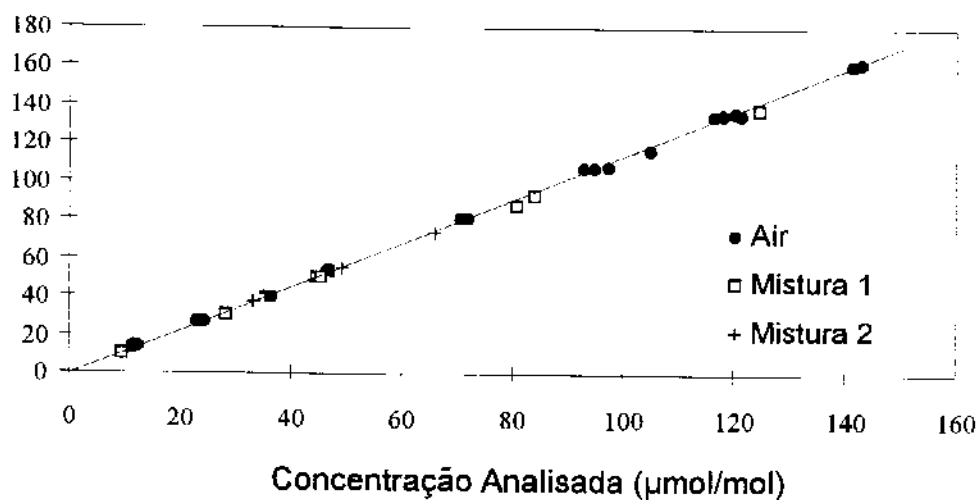


Fig 10: Concentração de N_2 para amostras obtidas pela diluição de Air e Misturas 1 e 2 em H_2 .

7. Experimental II: Teste dos Cilindros

7.1. Tratamento dos Cilindros

Foram escolhidos para avaliação 4 cilindros, 1 de alumínio e 3 de aço, do mesmo tipo utilizado comercialmente para armazenamento de misturas gasosas. Dois cilindros de aço foram enchidos até a metade com uma solução de ácido clorídrico [16] a 15-20% (v/v) e postos a girar durante 3 horas a 40 rpm (tratamento semelhante é realizado rotineiramente em cilindros comerciais). Depois de esgotados, foram lavados com água abundante. Um dos cilindros recebeu ainda uma solução de 5% (v/v) HNO_3 por 30 min (girando a 40 rpm), com o intuito de passivar sua superfície interna [16], e nova lavagem com água. Em seguida, cada um dos cilindros foi lavado com 1 L de acetona. Foi feita uma secagem preliminar com Air atmosférico quente e lâmpada de aquecimento. Após a inspeção visual e a instalação da válvula, foram feitos ciclos de vácuo e pressurização com hidrogênio em presença de lâmpadas de aquecimento. O cilindro de alumínio (01) e um dos cilindros de aço (02) continham misturas de gases leves em H_2 similares às que receberiam e não sofreram nenhum tratamento químico. A Tabela VI resume as características e a preparação dos cilindros.

Tabela VI: Características e Preparação dos Cilindros					
Identificação do Cilindro	Norma do Cilindro	Material / Norma	Tratamento Químico	Condicionamento	Capacidade Nominal (L)
01	-	alumínio	não	vácuo, H_2 , calor	9,38
02	DOT 3AA	aço	não	vácuo, H_2 , calor	7,0
03	EB 926	aço / 4130T	HCl	vácuo, H_2 , calor	10,5
04	EB 926	aço / 4130T	HCl, HNO_3	vácuo, H_2 , calor	10,4

7.2. Condicionamento dos Cilindros e Preparo das Misturas

Foram realizados 9 ensaios sequencialmente, cada um deles com uma nova mistura. As misturas foram denominadas TS1 a TS9 e foram acondicionadas nos cilindros para verificação da estabilidade de seus componentes ao longo do tempo. A primeira delas, TS1, teve caráter exploratório e os resultados foram descartados.

As misturas foram preparadas num dos cilindros (01 a 04), denominado cilindro base, e depois transferidas para os demais. A preparação foi feita com auxílio do SEP onde se conectava o cilindro para atuar como reservatório maior; o papel de reservatório menor foi desempenhado pelo amostrador de capacidade de 951,9 mL. O gás foi transferido da mesma forma como explicado em 5.2 (pressão final de H_2 igual a 0,97 MPa). Essa mistura “concentrada” permanecia no cilindro base até que ele fosse transferido para uma linha de alta pressão para ser enchido com H_2 até 10 MPa (ver Fig. 11).

Após 20 min de homogeneização (girando a 40 rpm), seu conteúdo era compartilhado com os demais cilindros que se encontravam em vácuo.

Convencionou-se denominar o tratamento dispensado aos cilindros imediatamente antes de receberem as misturas de condicionamento. Os cilindros foram condicionados basicamente com vácuo; em alguns casos utilizou-se lavagens com H_2 -UP e/ou aquecimento com lâmpadas, que mantinham a temperatura dos cilindros entre 50 e 70°C. Os cilindros foram sempre condicionados dois a dois: 01 com 02 e 03 com 04.

A pré-exposição dos cilindros ao Air por alguns dias foi tentada em alguns casos visando minimizar o decréscimo do O_2 presente nas misturas (TS7, TS8 e TS9).

Apenas a mistura TS2 foi feita a partir da diluição das Misturas 1 e 2¹², as demais foram feitas diluindo-se Air com hidrogênio. A Tabela VII (pág. 30) resume as condições utilizadas na elaboração das misturas para os ensaios TS2 a TS9.

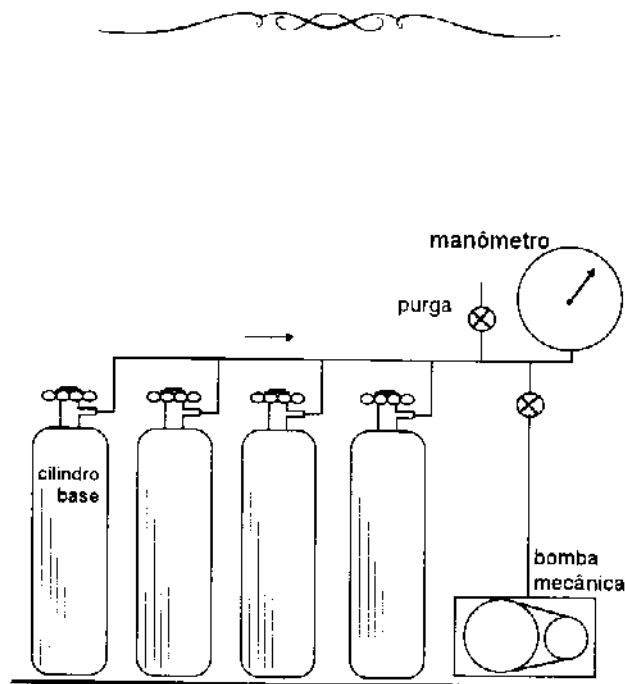


Fig. 11: Esquema da linha de alta pressão onde foram realizados os condicionamentos e as transferências para os testes de estabilidade ao longo do tempo.

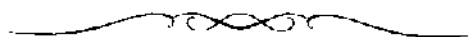
¹²Após a transferência da Mistura 1 para o cilindro base, o SEP foi evacuado e o procedimento de quantificação e transferência foi repetido para a Mistura 2. As concentrações dessas misturas estão na Tabela V.

7.3. Análise das Misturas Armazenadas nos Cilindros

As misturas produzidas para teste de estabilidade ao longo do tempo foram analisadas por cromatografia gasosa aproximadamente 1 vez por semana. Foram feitas de 7 a 12 injeções para cada amostra. Misturas produzidas no SEP no mesmo dia das análises foram utilizadas como padrão. Elas foram produzidas nos amostradores de aço inoxidável com capacidade aproximada de 1 L, conforme procedimento descrito em 5.2, e a quantificação dos componentes foi feita com auxílio das Eq. 6 a 9.

7.4. Análise do Teor de Umidade do Gás

Após o encerramento de cada ensaio, antes de proceder ao descarte do gás contido nos cilindros, foram feitas medidas do teor de umidade do gás. Empregou-se um equipamento marca Shaw Moisture Meters, modelo SADPTRS, com escalas de 0-1000 e 0-1 vpm¹³. O equipamento é de simples operação, é autocalibrável e fornece o resultado num intervalo entre 15 e 30 min.



¹³ Partes por milhão em volume.

8. Resultados e Discussão II: Preparação e Estabilidade das Misturas

8.1. Concentrações Iniciais e Problemas na Preparação das Misturas

No primeiro ensaio válido, TS2, o único realizado a partir das Misturas 1 e 2, verificou-se boa estabilidade do He, N₂, CH₄ e CO₂ em todos os cilindros durante o período de testes (120 dias), conforme se observa na Fig. 12. Na Tabela VIII as concentrações do He, CH₄ e CO₂ estão representadas pelas médias dos valores medidos em todo o período, para os cilindros 01 a 04.

O N₂ foi considerado estável em todos os ensaios, de TS2 a TS9, e suas concentrações estão representadas na Tabela IX pelas médias dos valores medidos em cada período. Os valores previstos para as concentrações dos componentes (Previsão) foram estimados com as Eq. 6 a 9 e foram úteis na avaliação dos problemas ocorridos no condicionamento dos cilindros e elaboração das misturas.

O condicionamento dos cilindros em TS2 (02, 03 e 04) e TS3 não foi adequado, o que pode ser constatado pelas altas concentrações de N₂ quando comparadas aos valores previstos. A mesma observação vale para as concentrações iniciais de O₂, apresentadas na Tabela X (ver item 8.2). A verificação do sistema revelou a existência de uma conexão rachada que estava prejudicando o vácuo. Corrigido o problema, houve bom condicionamento dos cilindros de TS4 em diante.

As concentrações de O₂ e N₂ em TS4 foram abaixo do esperado devido a um vazamento na válvula do amostrador o que ocasionou perda do Air, já dosado, ao se fazer vácuo no SEP.

A transferência do gás do amostrador para o cilindro base também apresentou problemas, como se observa em TS2 e TS5. O número de etapas de pressurização e despressurização necessárias para realizar a transferência de 99,9% foi estimado¹⁴ como sendo 4. Na prática, porém, são necessárias de 10 a 20 etapas para realizar uma boa transferência no arranjo utilizado, quando operando com Air (Mistura 1 ou 2) como "contaminante" e H₂ como gás majoritário. Para isso deve contribuir a grande diferença entre as densidades e viscosidades dos gases envolvidos nas misturas. É interessante observar que o problema é minimizado na elaboração dos padrões tendo em vista que a razão entre as capacidades dos reservatórios maior e menor é mais vantajosa: $951,9/2,39 = 398,3$ contra $10.000/951,9 = 10,5$ do presente caso¹⁵.

¹⁴ Foram consideradas as capacidades e pressões típicas utilizadas nas transferências.

¹⁵ Testes realizados com os reservatórios em série indicaram que o método empregado possibilita completa transferência da alíquota do reservatório menor para o maior.

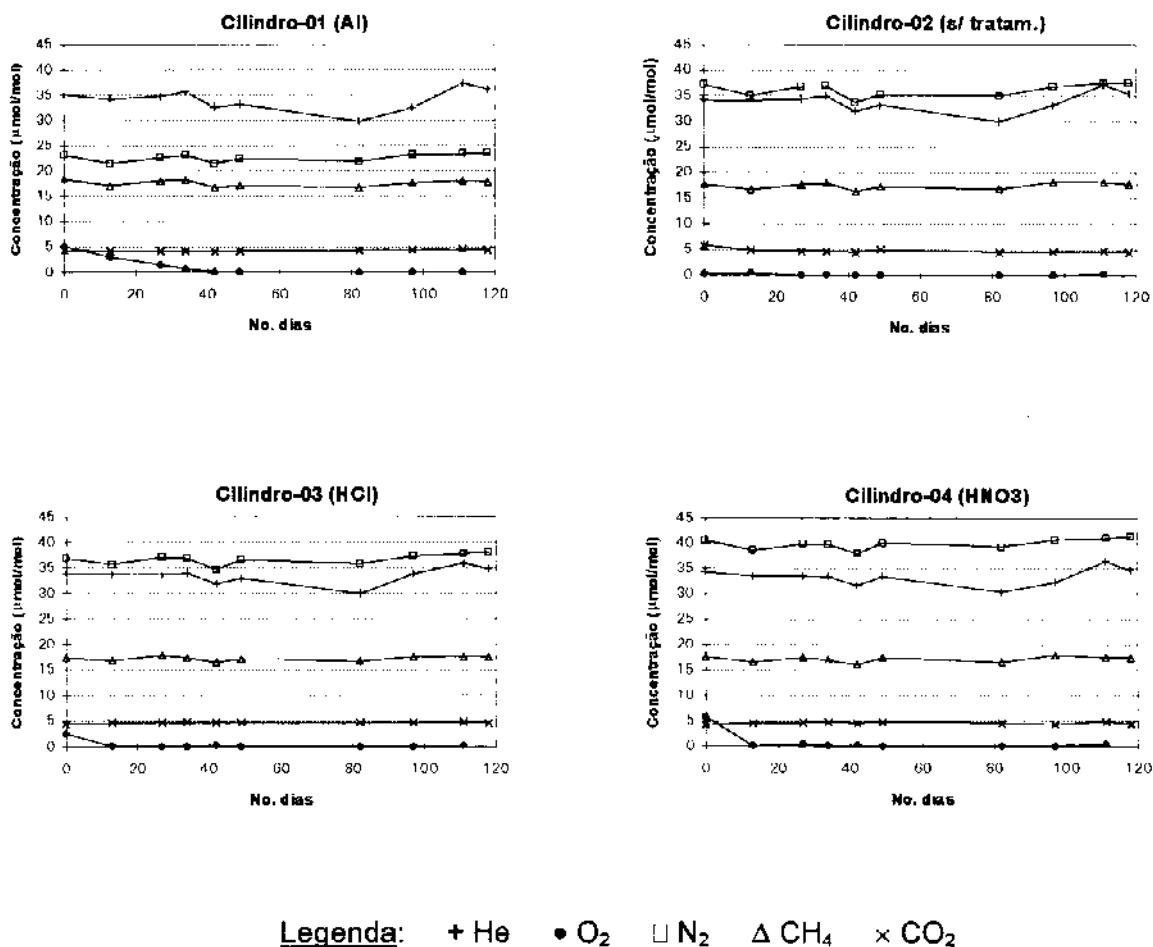


Fig. 12: Concentrações de He, O₂, N₂, CH₄ e CO₂ nos cilindros 01 a 04 para o Ensaio TS2. Observa-se boa estabilidade das concentrações de todos os componentes, com exceção do O₂, para todos os cilindros. O comportamento irregular do He deve-se à interferência ocasionada, às vezes, por um pico negativo não identificado, o que prejudica sua correta quantificação (olhar texto).

Tabela VII: Condições Utilizadas na Elaboração das Misturas nos Ensaios TS2 a TS9

Ensaio Condições	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7	TS8	TS9
Pré-exposição / Todos Cilindros	não	não	não	não	não	Air: 34 dias H ₂ -UP: 7 dias	Air: 7 dias	4 h Vácuo a quente Air: 7 dias
Condicionamento antes de receber a mistura	4 ciclos: 30 min Vácuo e Purgas (H ₂)	6 ciclos: 30 min Vácuo e Purgas (H ₂)	5 ciclos: 30 min Vácuo e Purgas (H ₂)	5 ciclos: 30 min Vácuo e Purgas (H ₂)	3 ciclos: 30 min Vácuo e Purgas (H ₂)	5 ciclos: 30 min Vácuo e Purgas (H ₂)	2 h Vácuo	2 h Vácuo
Condicionamento c/ Aquecimento	não	sim	sim	sim	não	não	não	não
Cilindro Base	Cilindro-01	Cilindro-01	Cilindro-04	Cilindro-03	Cilindro-01	Cilindro-01	Cilindro-01	Cilindro-01
Pré-exposição do Cilindro Base	não	140 min 1340 µL/L	80 min 850 µL/L	90 min 890 µL/L	20 min 1000 µL/L	20 min 990 µL/L	20 min 1014 µL/L	20 min 1005 µL/L
Mistura Concentrada	Mistura 1 e Mistura 2	Air	Air	Air	Air	Air	Air	Air
Condicionamento Transferência	ruim: 2, 3, 4 90%	ruim -	bom -	bom 83%	bom 97%	bom 100%	bom 100%	bom 100%
Observação	vácuo ruim	vácuo ruim	válvula ruim	-	-	-	-	-

Tabela VIII: Concentrações Médias de He, CH ₄ e CO ₂ (μmol/mol) no Ensaio TS2			
Substância	He	CH ₄	CO ₂
Previsão	32,6	21,5	3,6
Cilindro-01	34,1	17,5	4,2
Cilindro-02	33,8	17,4	4,7
Cilindro-03	33,4	17,2	4,7
Cilindro-04	33,4	17,2	4,6

Tabela IX: Concentrações Médias de N ₂ (μmol/mol), Ensaios TS2 a TS9								
Ensaio	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7	TS8	TS9
Previsão	25,2	105,4	115,0	70,7	78,9	78,4	80,2	79,5
Cilindro-01	22,6	125,4	69,6	59,2	76,9	80,6	82,0	78,5
Cilindro-02	36,2	136,6	69,4	59,1	76,4	79,8	82,5	80,7
Cilindro-03	36,6	228,6	69,1	59,3	75,9	79,4	83,0	81,8
Cilindro-04	39,9	228,8	69,1	59,1	76,2	79,1	83,2	81,2

Tabela X: Concentrações Iniciais de O ₂ e Decréscimo ao Longo do Tempo (μmol/mol), Ensaios TS2 a TS9								
Ensaio	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7	TS8	TS9
Previsão	3,6	29,5	32,3	19,8	22,1	22,0	22,5	21,3
Cilindro-01	5,1 - 0,14/dia	34,9 ± 0,5	19,5 - 0,06/dia	16,4 - 0,07/dia	20,7 ± 0,4	22,3 - 0,04/dia	22,9 - 0,03/dia	22,1 - 0,03/dia
Cilindro-02	0 ²	36,8 - 0,60/dia	17,6 - 0,50/dia	11,7 - 1,6/dia ¹	10,3 - 1,9/dia ²	22,0 - 0,39/dia	23,2 - 0,29/dia	22,8 - 0,23/dia
Cilindro-03	2,5 ²	63,9 - 0,25/dia	17,8 - 0,32/dia	15,8 - 0,42/dia	19,8 - 0,40/dia	21,1 - 0,35/dia	22,6 - 0,23/dia	23,0 - 0,17/dia
Cilindro-04	5,8 ²	64,1 - 0,13/dia	19,1 - 0,10/dia	16,0 - 0,15/dia	20,8 - 0,11/dia	22,0 - 0,11/dia	23,5 - 0,06/dia	23,0 - 0,05/dia

¹ Apenas dois pontos na reta

² A concentração foi a zero em menos de uma semana

Células sombreadas: O₂ permaneceu estável

8.2. Avaliação dos Cilindros Quanto à Estabilidade do O₂

Como indicado na Fig. 13, na maior parte dos casos o O₂ sofreu decréscimos lineares com o tempo que podem ser expressos por equações do tipo ($y = a + b \cdot x$):

$$[C]_{\text{ATUAL}} = [C]_{\text{INICIAL}} + b \times \text{DIAS} \quad \text{Eq. 12}$$

Essas equações são representadas na Tabela X, onde as concentrações do O₂ estão dadas em $\mu\text{mol/mol}$ e as inclinações das retas, calculadas por regressão linear, em $(\mu\text{mol/mol})/\text{dia}$.

O cilindro 02 tem desempenho bastante inferior aos cilindros 03 e 04 quanto à estabilidade do O₂. A inspeção visual de sua superfície interna após o término dos ensaios revelou uma região bastante oxidada em sua base, aparentemente devido ao acúmulo de solução na fase de limpeza química do cilindro¹⁶. Isso pode explicar os maus resultados alcançados por esse cilindro para o O₂.

O cilindro 04 (tratado com HCl e HNO₃) teve um comportamento consideravelmente melhor que os cilindros 02 (sem tratamento) e 03 (tratado com HCl), como pode ser visto na Tabela X. Isso indica que o tratamento com HNO₃ pode influenciar positivamente o comportamento do cilindro, inibindo a interação do O₂ com sua parede interna. O melhor desempenho foi alcançado nas misturas TS8 e TS9: decréscimo de 0,06 e 0,05 $(\mu\text{mol/mol})/\text{dia}$. Mesmo assim, o desempenho ainda é inferior aos obtidos para o cilindro 01 (de alumínio) em TS8 e TS9: decréscimo de 0,03 $(\mu\text{mol/mol})/\text{dia}$.

O O₂ manteve-se estável apenas para o cilindro 01 (de alumínio) nos ensaios TS3 e TS6. Esses resultados, no entanto, não puderam ser reproduzidos.

Até onde se pode observar, não existe correlação entre a estabilidade do O₂ e o fato do cilindro ter servido de cilindro base, ou o condicionamento ter sido feito com aquecimento ou não. Mas a pré-exposição ao Air antes de receber a mistura parece melhorar o comportamento do cilindro.

Na quase totalidade dos casos, as medidas do teor de umidade do gás contido nos cilindros após os ensaios foram menores que 3 $\mu\text{mol/mol}$. Isso indica que a formação de água não deve ser o principal mecanismo responsável pelo decréscimo da concentração de O₂ no gás, embora não se possa descartar a possibilidade da água produzida ser adsorvida pelas paredes do reservatório.

Até o momento, portanto, não se pode considerar que o O₂ tenha um comportamento estável tanto no cilindro de Al quanto no cilindro de aço, sendo indicado o uso de um padrão recente para análise cromatográfica quantitativa de traços dessa substância presente em H₂.

¹⁶ O cilindro foi preparado por uma empresa de gás e continha uma mistura comercial antes do ensaio.

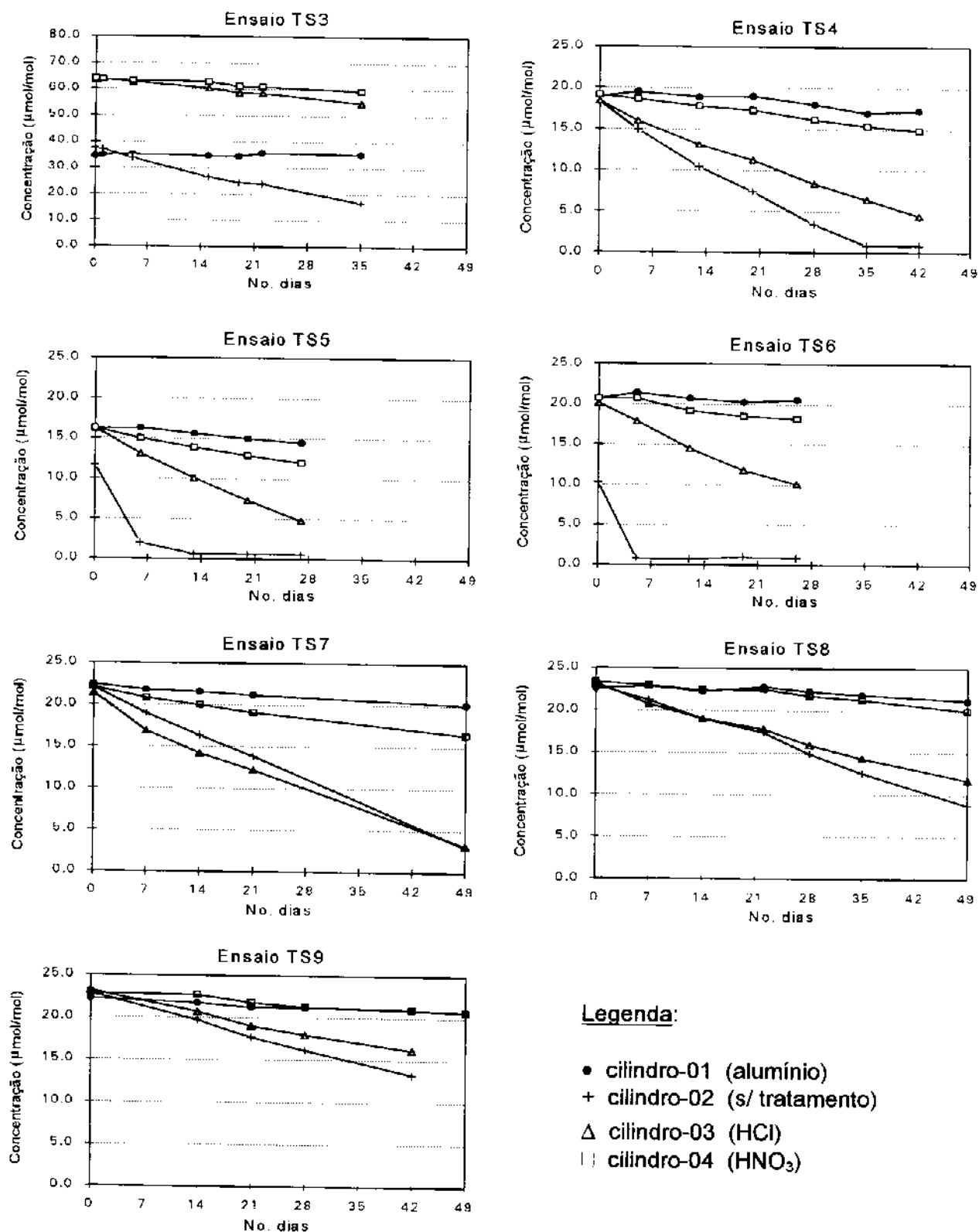


Fig. 13: Concentração do O₂ ao longo do tempo nos cilindros 01 a 04 para os Ensaios TS3 a TS9. Houve decréscimo do O₂ em todos os casos, com exceção do cilindro 01 em TS3 e TS6.

9. Experimental III: Análise dos Padrões Comerciais

Com o intuito de avaliar o atual estágio de desenvolvimento dos padrões comerciais baseados no H_2 contendo traços de gases leves, foram encomendados 5 padrões nacionais (A1, A2, B, C e E) e um padrão importado (D)¹⁷. Deve se observar que no contato inicial mantido com as empresas foram solicitadas misturas baseadas no H_2 contendo 50 $\mu\text{mol/mol}$ de cada um dos seguintes componentes: He , O_2 , N_2 , CH_4 e CO_2 . Apenas as empresas B e C se dispuseram a elaborar as misturas conforme solicitado. Nos demais casos, foram negociadas as concentrações dos componentes (alguns foram até eliminados) segundo a conveniência de cada empresa.

A Tabela XI resume as características básicas dos reservatórios e das misturas recebidas; algumas informações (tais como capacidades e pressões, dentre outras) foram omitidas para evitar a identificação das empresas fornecedoras. Os laudos de análise, de maneira geral, foram incompletos, omitindo informações importantes acerca do método de preparação e análise das misturas.

Cada um dos padrões foi analisado o mais rapidamente possível após a sua chegada ao Laboratório e, posteriormente, a cada 7 dias juntamente com os demais padrões. Os períodos de análise variaram de 6 a 15 semanas em virtude da demora na entrega de alguns padrões.

Embora tenham sido realizadas algumas análises com o FID, utilizou-se preferencialmente o TCD, pois as concentrações do CH_4 e CO_2 eram suficientemente altas para fornecer um sinal elevado com esse detector. Uma válvula reguladora de pressão (VRP-3, Fig.4) foi utilizada em todos as análises pois as pressões dos padrões eram superiores a 1 MPa.

Tabela XI: Características dos Cilindros Contendo os Padrões Comerciais Testados

Empresa	A1	A2	B	C	D	E
Tipo de padrão*	primário	primário	n.i.	n.i.	calibração	calibração
Preparação da mistura*	n.i.	n.i.	He: gravimet.	He gravimetria	n.i.	gravimétrico
Norma cilindro	DOT 3AA	EB 926	DOT 3AA	NBR 12791	DOT 3AL	DOT 3AL
Material/Norma	aço	aço / 1541N	aço	aço	alumínio/ TC-3ALM 153	alumínio/ TC-3ALM 153
Precisão da análise*	n.i.	n.i.	5%	n.i.	n.i.	$O_2: \pm 2 \text{ ppm}$ $N_2: \pm 3 \text{ ppm}$ $CH_4: \pm 1 \text{ ppm}$ $CO_2: \pm 1 \text{ ppm}$
Validade (ano)*	n.i.	1	n.i.	1	n.i.	2
Método análise*	n.i.	n.i.	n.i.	O_2 : eletroquím. demais: CG	n.i.	CG: TCD, FID
Rastreabilidade*	n.i.	n.i.	n.i.	notificou	n.i.	notificou

* Informação do fabricante

n.i.: não informado

¹⁷ A1 e A2 são padrões do fornecedor A; B, C, D e E designam os demais fornecedores/padrões.

Tendo em vista a disponibilidade de misturas diluídas de Air (recentemente preparadas no SEP) e a boa estabilidade observada para o N₂ em todos os ensaios realizados, decidiu-se utilizar essa substância como referência para o cálculo das concentrações dos demais componentes¹⁸. O procedimento utilizado em cada série de medidas, que pode ser considerado uma variação do método do padrão interno, constou das seguintes etapas:

- 1) Foi preparada uma mistura diluindo-se Air em H₂ no SEP, conforme descrito no item 5.2. A concentração do N₂ foi calculada com auxílio das Eq. 6 a 9.
- 2) Os padrões e a mistura preparada no SEP foram analisados em sequência, ao longo do dia. Foram feitas 7 a 12 injeções de cada amostra.
- 3) Calculou-se as áreas médias para os picos cromatográficos de todos os componentes das amostras a partir das áreas fornecidas pelo integrador.
- 4) Calculou-se o fator de resposta atual do TCD para o N₂, $f(N_2)$, dividindo-se a área média pela concentração para a mistura preparada no SEP.
- 5) Valores médios dos fatores de resposta do TCD para os componentes, obtidos anteriormente durante os testes do SEP pela diluição de Air e das Misturas 1 e 2, estão listados na Tabela XII (ver seção 3.6.1).

Tabela XII: Fatores de Resposta Médios do TCD

FR(He)	FR(O ₂)	FR(N ₂)	FR(CH ₄)	FR(CO ₂)
1.707	7.650	8.800	7.943	10.275

- 6) As concentrações das substâncias presentes nos padrões (ϕ = He, N₂, O₂, CH₄, CO₂) foram calculadas como:

$$C(\phi) = [\text{Área Média } (\phi)] \frac{FR(N_2)}{FR(X) \times f(N_2)} \quad \text{Eq. 13}$$

Que no caso do N₂ pode ser simplificada para:

$$C(N_2) = [\text{Área Média } (N_2)] / f(N_2) \quad \text{Eq. 14}$$

¹⁸ Esse procedimento, que abreviou o tempo de cada sessão de análise em cerca de 2 horas, somente pode ser utilizado porque os fatores de resposta não variaram muito no período considerado em razão da boa reprodutibilidade dos parâmetros de operação do cromatógrafo. Caso contrário, seria difícil garantir a proporcionalidade entre os diferentes fatores de resposta.

10. Resultados e Discussão III: Análise dos Padrões Comerciais

As concentrações de He, N₂, CH₄ e CO₂ presentes nos padrões comerciais podem ser consideradas estáveis no período em que foram analisadas e estão representadas nas Tabelas XIII a XVI (nos campos Análise) pela média dos valores medidos. As tabelas apresentam ainda outros dados de interesse tais como as concentrações solicitadas de cada componente (Solicitado), os valores constantes dos laudos dos fabricantes (Laudos) e as diferenças entre os valores analisados e o laudos (Diferença). Conforme mencionado anteriormente os valores solicitados foram negociados com as empresas.

A Fig. 14 apresenta as concentrações analisadas dos componentes da mistura, calculadas segundo o item 9, em função do tempo.

A concentração do O₂ decresceu ao longo do tempo em 2 (de um total de 3) padrões cujos laudos incluíam esse componente. A Tabela XVII apresenta os dados do O₂ e tem a mesma estrutura das tabelas utilizadas para as demais substâncias acrescida do campo Decréscimo, que corresponde ao coeficiente angular da reta **Concentração do O₂ × tempo** (Eq. 12).

A seguir, serão feitos comentários acerca de cada um dos componentes.

10.1. Hélio

A Tabela XIII e a Fig. 14 mostram as concentrações de He para todos os padrões analisados. Embora não tenha sido relatado nos laudos, o He também está presente nos padrões A1 e E, em concentrações iguais a 35 e 9 µmol/mol, respectivamente. Observou-se, também, um excedente relativamente alto de He nas misturas A2 e B (+22 µmol/mol e +27 µmol/mol). Na mistura C observa-se falta de He (-18 µmol/mol). A empresa comunicou com antecedência, no entanto, o fato de estar encontrando dificuldades em quantificar o He devido à sua baixa massa molecular.

Algumas hipóteses prováveis para esses acontecimentos são:

- Parte do He utilizado para condicionamento dos cilindros permaneceu no reservatório.
- Vazamento de He através de alguma válvula do sistema.
- Quantificação pobre durante elaboração da mistura, devido à baixa massa molecular do He.
- He está presente em algum dos gases utilizados na mistura.
- Dificuldades na análise do He devido ao baixo fator de resposta que ele apresenta para o TCD quando se utiliza o H₂ como fase móvel (ver Tabela XII).

Tabela XIII: Concentrações Médias de He ($\mu\text{mol/mol}$) nos Padrões Comerciais						
Padrão	A1	A2	B	C	D	E
Solicitado	-	50	50	50	50	-
Laudo	-	49	49	58,5	51	-
Análise	35	71	76	41	52	9
Diferença*	35	22	27	-18	1	9

Tabela XIV: Concentrações Médias de N₂ ($\mu\text{mol/mol}$) nos Padrões Comerciais						
Padrão	A1	A2	B	C	D	E
Solicitado	100	50	50	50	50	100
Laudo	108	57	63	49,6	70	111
Análise	119	45	72	64	108	100
Diferença*	11	-12	9	15	38	-11

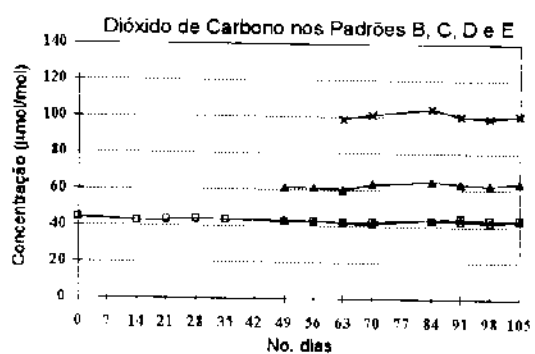
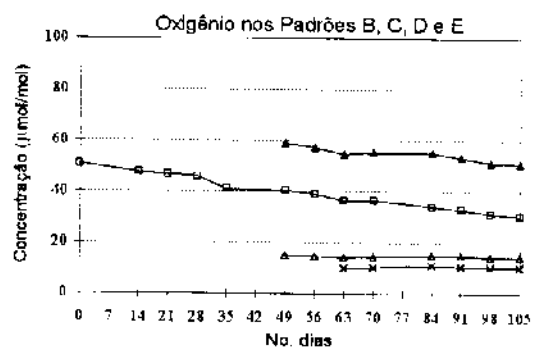
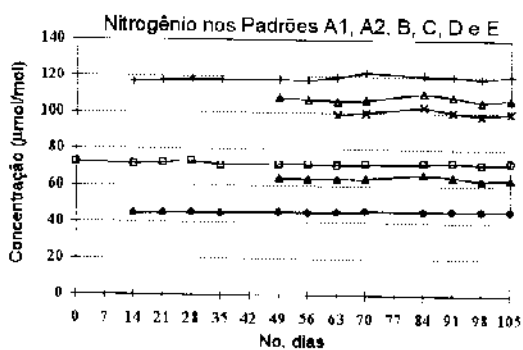
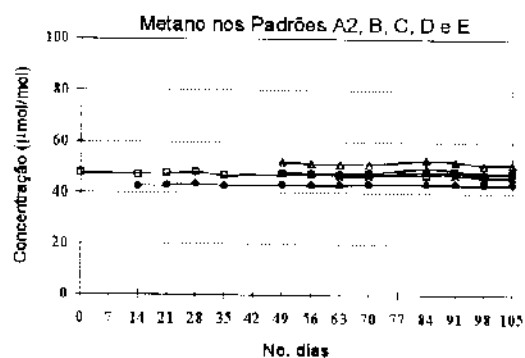
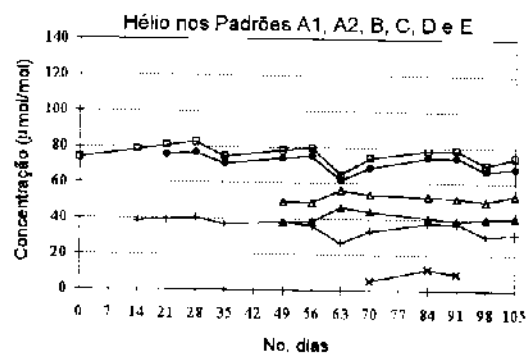
Tabela XV: Concentrações Médias de CH₄ ($\mu\text{mol/mol}$) nos Padrões Comerciais						
Padrão	A1	A2	B	C	D	E
Solicitado	-	50	50	50	50	50
Laudo	-	46	51	54,3	57	50
Análise	-	43	47	48	52	47
Diferença*	-	-3	-4	-6	-5	-3

Tabela XVI: Concentrações Médias de CO₂ ($\mu\text{mol/mol}$) nos Padrões Comerciais						
Padrão	A1	A2	B	C	D	E
Solicitado	-	-	50	50	40	100
Laudo	-	-	47	55,9	38	106
Análise	-	-	43	62	43	101
Diferença*	-	-	-4	6	5	-5

Tabela XVII: Concentrações Iniciais e Decréscimo do O₂ ($\mu\text{mol/mol}$) nos Padrões Comerciais						
Padrão	A1	A2	B	C	D	E
Solicitado	-	-	50	50	0	10
Laudo	-	-	52	46	0	12
Análise	-	-	51	58	15	11
Diferença*	-	-	-1	12	15	-1
Decréscimo	-	-	-0,19/dia	-0,14/dia	0	0

* Diferença = Análise - Laudo

Células sombreadas: substâncias não relatadas nos laudos



Legenda:

- + A1
- A2
- B
- ▲ C
- △ D
- × E

Fig. 14: Comportamento dos padrões comerciais a longo prazo. O CH_4 além de estável apresenta concentrações bastante próximas para todos os padrões. A interferência na análise do He também aparece em alguns casos. O decréscimo do O_2 nos padrões B e C é bastante visível.

Os desvios nas concentrações analisadas de He (ver Fig. 14) são relativamente altos em virtude da interferência causada por um pico cromatográfico negativo que aparece em alguns cromatogramas num tempo de retenção ligeiramente superior ao do He. Esse pico também tem sido observado em amostras de H₂-UP provenientes de diferentes fontes. Nas análises por espectrometria de massas ($m > 5$ u; limite de detecção de 10 nmol/mol) realizadas em algumas amostras para determinar essa "substância" foram detectados apenas O₂, N₂, CH₄ e CO₂. Essa "substância" também não aparece em amostras de H₂ oriundas do equipamento Matheson utilizado para purificar a fase móvel (Tabela III), cujo princípio de funcionamento é o da permeação do gás através de uma membrana de Pd.

A referência [17] faz um relato interessante a respeito do comportamento de misturas de He+H₂ quando analisadas por TCD tendo o He como fase móvel. Considerando-se que a condutividade térmica do H₂ é maior que a do He, sua passagem pelo detector deveria produzir um pico cromatográfico negativo. No entanto, dependendo da sua concentração na mistura, são observados picos positivos ou em forma de "M"; os picos negativos só aparecem a partir de uma certa concentração de H₂ na mistura.

Além do próprio He, outras substâncias suspeitas de provocar o surgimento do pico negativo são os isótopos de hidrogênio cujo tempo de retenção deve ser bastante próximo ao do He. É possível que o deutério esteja presente no gás produzido eletroliticamente, embora em baixíssimas concentrações.

10.2. Nitrogênio

A Tabela XIV mostra as concentrações médias do N₂ para todos padrões comerciais analisados e a Fig. 14 o comportamento desse componente ao longo do tempo para todos os padrões comerciais. Na maior parte dos casos (A1, B, C e D), as concentrações analisadas foram mais altas que as apontadas nos laudos, provavelmente em virtude do mau condicionamento dos cilindros. Esse fato já era esperado tendo-se em vista a alta concentração de N₂ no Air, facilitando a ocorrência de contaminações, o que também ocorreu em alguns ensaios que realizamos (conforme o item 8.1).

Em dois casos (A2 e E) o resultado da análise está próximo dos valores solicitados, mas distante das quantidades apontadas nos laudos. Isso parece indicar que a quantificação da substância foi feita corretamente, principalmente no caso da mistura E, mas a análise realizada pela empresa não. Deve-se observar também que, segundo informações do fabricante, o padrão E precisou ser refeito várias vezes pois os resultados de análise indicavam excesso de N₂.

10.3. Metano e Dióxido de Carbono

Os resultados obtidos para o CH_4 e CO_2 , representados nas Tabela XV e XVI e na Fig. 14, podem ser considerados mais uniformes que para os demais casos, com as diferenças situando-se nos intervalos de -3 a -6 $\mu\text{mol/mol}$ e -5 a +6 $\mu\text{mol/mol}$, respectivamente. Dois aspectos parecem colaborar para o melhor desempenho dessas duas substâncias. Em primeiro lugar, o fato delas estarem presentes no Air em concentrações relativamente baixas, o que diminui a probabilidade de ocorrer uma contaminação mensurável. Em segundo lugar, essas substâncias podem ser analisadas cromatograficamente com o FID¹⁹, cujo limite de detecção é bem mais baixo que o do TCD²⁰, o que aumenta a confiança nos resultados de análise. Embora apenas o fabricante **E** tenha relatado o uso do FID, esse deve ter sido o método de análise utilizado pelos demais para analisar essas substâncias.

10.4. Oxigênio

A Fig. 14 mostra as concentrações do O_2 em função do tempo para os padrões comerciais **B**, **C**, **D** e **E**. A Tabela XVII mostra as concentrações iniciais do O_2 e as taxas de decréscimo em ($\mu\text{mol/mol}$)/dia, calculadas por regressão linear. Resultados obtidos para os padrões comerciais e para as misturas gasosas similares que produzimos (conforme item 8) permitem que se façam as seguintes observações:

- O decréscimo do O_2 dos padrões **B** e **C** podem ser creditados à preparação inadequada dos cilindros, resultando em superfícies internas que dispõem de sítios ativos para reagir com o O_2 ou favorecem reações que o retiram da fase gasosa (transformando O_2 em H_2O , por exemplo).
- A quantidade inicial analisada em **C** é bem superior à do laudo (58 vs. 46 $\mu\text{mol/mol}$), indicando problemas no preparo da mistura e na análise efetuada pela empresa.
- O cilindro que armazena o padrão **D** não foi bem condicionado ou sofreu uma contaminação relativamente alta de O_2 pois, embora não conste do laudo, a análise acusa a existência de 15 $\mu\text{mol/mol}$ que permaneceu constante durante todo o experimento. É interessante observar que o cilindro que é de alumínio, o que pode ter levado a essa estabilidade, e que a empresa não notificou sobre o tratamento ou condicionamento a que foi submetido. A suspeita de que esse componente pudesse ser Ar ao invés de O_2 foi eliminada mediante análise por espectrometria de massas.
- As concentrações analisadas de O_2 em **B** e **E** estão de acordo com os laudos indicando que a preparação e análise foram feitas corretamente.
- O padrão **E** foi o único que apresentou quantificação correta e estabilidade do O_2 . É muito provável que o cilindro de alumínio seja o responsável pela estabilidade observada. Mas é interessante notar que essa mistura foi produzida a partir da diluição por H_2 de uma mistura mais concentrada contendo os gases de interesse, segundo informou a empresa.

¹⁹ Para analisar o CO_2 no FID é necessário transformá-lo em CH_4 num metanador.

²⁰ Em nosso equipamento, o limite de detecção do FID para o metano foi estimado em cerca de 20 nmol/mol, contra 200 nmol/mol para o TCD de filamento único.

11. Conclusões

Pelos resultados obtidos nos testes do Sistema de Elaboração de Padrões, pelos ensaios realizados para verificar a estabilidade de misturas gasosas baseadas no H_2 armazenadas em diferentes reservatórios e pelos resultados obtidos na avaliação dos padrões comerciais de H_2 , pode-se tirar as conclusões seguintes.

O Sistema de Elaboração de Padrões construído e testado apresentou resultados analíticos reprodutíveis (e, portanto, precisos) para misturas gasosas realizadas a partir da diluição por H_2 de misturas concentradas, numa ampla faixa de concentrações. Tendo em vista a grande discrepância observada entre os laudos e resultados analíticos dos muitos padrões comerciais testados, optou-se por considerar a calibração do SEP como sendo adequada até prova em contrário.

As misturas elaboradas no SEP demonstraram ser adequadas para uso como padrões recentes na análise cromatográfica de traços de He, O_2 , N_2 , CH_4 e CO_2 em hidrogênio, sendo de especial valor na quantificação de substâncias que apresentam problemas de estabilidade ao longo do tempo, como no caso do O_2 . O sistema e o método desenvolvido para sua operação podem ser utilizados para produzir misturas com outros componentes gasosos ou voláteis, não se prevendo nenhum inconveniente para que isso seja feito.

Cilindros de alumínio ou de aço (tratados convencionalmente pelas empresas de gás) são adequados ao armazenamento de padrões gasosos baseados no H_2 contendo traços de He, N_2 , CH_4 e CO_2 . Análises realizadas comprovaram a estabilidade das misturas por períodos de até 4 meses.

Cilindros de alumínio apresentaram os melhores desempenhos no armazenamento misturas baseadas no H_2 contendo traços de O_2 . Os testes realizados indicaram que o tratamento químico de cilindros de aço com soluções de HCl e HNO_3 melhora consideravelmente o desempenho desses cilindros em comparação com os cilindros similares tratados convencionalmente.

A pré-exposição dos cilindros ao Air por alguns dias e o condicionamento utilizando apenas vácuo aparentemente melhoram a performance dos cilindros quanto à estabilidade do O_2 . Pode se dizer que o decréscimo do O_2 ocorre de maneira uniforme e que o gráfico da "Concentração $\times$ tempo" pode ser bem ajustado por uma linha reta. Dessa maneira, misturas armazenadas por períodos não muito longos também podem ser utilizadas como padrão na análise quantitativa do O_2 , uma vez que seu comportamento pode ser previsto.

A análise realizada nos padrões encomendados indicou que as empresas encontram dificuldades tanto na correta elaboração das misturas quanto em suas análises. Os maiores desvios foram observados nas concentrações do He, O_2 e N_2 .

Os problemas na fabricação de misturas contendo He podem ser creditados à baixa massa atômica dessa substância, o que dificulta a elaboração em sistemas gravimétricos (que utilizam balanças). O excedente de He observado também pode ser ocasionado por um condicionamento inadequado dos cilindros, pelo uso de válvulas inadequadas²¹ ou que estejam dando passagem²². Do ponto de vista analítico, sua quantificação por CG é dificultada pela pequena diferença de condutividade térmica com relação ao H₂, o que resulta num fator de resposta mais baixo²³.

A contaminação por Air, provocada por vazamentos, vácuo deficiente ou mau condicionamento de reservatórios e tubulações é, provavelmente, a principal causa da baixa qualidade dos padrões testados quanto às concentrações de O₂ e N₂. No caso do O₂ observa-se ainda, em alguns casos, um decréscimo acentuado de sua concentração, dependendo do tipo de cilindro e do condicionamento a que foi submetido.

O CH₄ e CO₂ nos padrões comerciais foram os componentes que apresentaram as menores diferenças entre concentrações analisadas e laudos. Duas hipóteses prováveis para esse melhor desempenho são: as baixas concentrações dessas substâncias no Air e o fato desses componentes poderem ser analisados cromatograficamente pelo FID pelos fornecedores.

Considerando-se a inconsistência entre os laudos dos fabricantes dos padrões gasosos comerciais e o resultado das análises realizadas em nosso laboratório, e considerando que os testes do SEP indicaram boa precisão para o sistema, concluímos que as misturas preparadas no SEP são os melhores padrões disponíveis, no momento, para análise cromatográfica quantitativa do He, O₂, N₂, CH₄ e CO₂ em concentrações abaixo de 100 µmol/mol.

Finalmente, tendo em vista a boa reprodutibilidade dos resultados de análise nos diversos padrões testados ao longo do tempo podemos concluir que as técnicas de amostragem desenvolvidas e o método analítico empregado foram plenamente satisfatórios.



²¹ O trabalho com gases exige o emprego de válvulas com vedação do tipo polímero/metal, devido à baixa viscosidade do fluido. Vedações do tipo metal/metal, em geral, ocasionam muitos problemas.

²² Válvulas que mesmo fechadas permitem a passagem do fluido.

²³ O H₂ deve ter sido utilizado como fase móvel tendo em vista as características da amostra.

12. Referências

- 1 da Silva, E.P. and Neves Jr., N.P.; "Research and development at the UNICAMP Laboratory of Hydrogen, Brazil, 1975-1992", *Int. J. Hydrogen Energy* **17** (1992) 935-944
- 2 Barrat, R.S.; "The preparation of gas mixtures", *Analyst* **106** (1981) 817-849.
- 3 Nelson, G.O.; "Controlled test atmospheres - principles and techniques", Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI (1971).
- 4 Robert G. Perry e Cecil H. Chilton (Ed.); "Manual de Engenharia Química", Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1986, p. 114-118.
- 5 Hesse, G.; Eilbracht, H. and Reichender, F.; *Liebigs Ann. Chem.* **546** (1941) 233.
- 6 Martin, A.J.P. and Synge, R.L.M.; *Biochem. J.* **35** (1941) 1358.
- 7 Cremer, E. and Prior, F.; *Österr. Chem. Ztg.* **50** (1949) 161.
- 8 James, A.T. and Martin, A.J.P.; *Biochem. J.* **50** (1952) 679.
- 9 Collins, C.H.; Braga, G.L. e Bonato, P.S.; "Introdução a métodos cromatográficos", UNICAMP, Campinas, 4a. ed., 1990.
- 10 Neves Jr., Newton Pimenta; "Aplicação de alguns detectores espectrofotométricos, ionizantes e condutométricos na análise cromatográfica de impurezas em gases como: CO₂, N₂, O₂, H₂, Hc", Exame de Qualificação Geral de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Abr/1994, 23 pág.
- 11 Grob, R.L.; "Modern practice of gas chromatography", Wiley, New York, 1977.
- 12 Analytical Methods Committee; "Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit", *Analyst* **112** (1987) 199-204.
- 13 Sevcík, J.; "Detectors in gas chromatography", in *Journal of Chromatography Library*, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 14 Plotczyk, L.L. and Green, L.E.; "Trace gas analysis - improved sensitivity through modulated flow thermal conductivity detection", Hewlett-Packard, technical paper, 43-5953-1584 (1981).
- 15 L'Air Liquide (Ed.); "Gas Encyclopaedia", Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 16 Kenneth Graham (Ed.); "Electroplating engineering handbook", Reinhold, New York, 3rd. ed., 1971, p. 176-183.
- 17 Purcell, J.E. and Ettre, L.S.; "Analysis of hydrogen with thermal conductivity detectors", *J. Gas Chromatogr.* **3** (1965) 69-71.

APÊNDICE I

Neste apêndice estão listadas em ordem alfabética por autor algumas referências que, embora não tenham sido utilizadas diretamente no texto, são de grande interesse para a área de cromatografia gasosa, padronização gasosa, amostragem, detectores para CG, etc. A cada um dos artigos foi associado um conjunto de palavras-chave relacionadas aos assuntos de maior interesse no texto.

No.	AUTORES	TÍTULO	REFERÊNCIA	PALAVRAS-CHAVE
1	American Public Health Association (ed.)	Methods of air sampling and analysis	American Public Health Association (ed.), Washington D.C., 1972	sampling, analysis, Air
2	Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry (ed.)	Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit	Analyst 112 (1987) 199-204	detection limit definition, MDL, theory
3	Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry (ed.)	Proficiency testing of analytical laboratories: organization and statistical assessment	Analyst 117 (1992) 97-104	proficiency, organization, statistic
4	Andersson, B.; Andersson, K.	Air sampling of n-methylmorpholine on solid sorbent and determination by capillary gas chromatography and a nitrogen-phosphorus detector	Anal. Chem. 58 (1986) 1527-1529	FID, NPD, N-methylmorpholine, adsorption, extraction, adsorbent
5	Andrawes, F.; Deng, P.	Optimization of helium ionization detector	J. Chromatogr. 349 (1985) 405-414	Amberlite XAD-7
6	Andrawes, F.; Greenhouse, S.	Applications of the helium ionization detector in trace analysis	J. Chromatogr. Sci. 26 (1988) 153-159	HID, operation conditions, H ₂ , Ar, O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, negative peak
7	Andrawes, F.F.	Detection of traces of formaldehyde in pure air by gas chromatography and helium ionization detection	J. Chromatogr. Sci. 22 (1984) 506-508	HID/FPD/MS, bulk He, formaldehyde, sulfur, columns, negative peak, MDL, ppb-2
8	Apol, A.E.; Cook, W.A.; Lawrence, E.R.	Plastic bags for calibration of air sampling devices - determination of precision of method	Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 27 (1966) 149-153	HID, formaldehyde, Air, permeation tube, standard, Porapak T
9	Aquino, F.R.; Mangrich, A.S.	A versatile system for quantitative gas analysis by GC	J. Chromatogr. Sci. 21 (1983) 541-545	standard gas mixtures, method, Air, vapour, plastic reservoirs
10	Baas, T.	Gas flow measurements in the laboratory	Am. Lab. 22 (OCT 1990) 10-11	standard gas mixtures, H ₂ , N ₂ , N ₂ O, CO, CO ₂ , organic, %
11	Barrat, R.S.	The preparation of standard gas mixtures	Analyst 106 (1981) 817-849	flow measurements, equipment
12	Bergard, A.; Colmsjo, A.	Photoionization flame-ionization response ratios in capillary gas chromatography for polycyclic aromatic compounds	J. Chromatogr. Sci. 30 (1992) 23-	standard gas mixtures, review, methods, static, dynamic, vapour
13	Bente, B.; Lendero, L.; Rothman, T.	A significant advance in gas chromatography	Am. Lab. 27 (1995) 47C-47I	PID, lamps
14	Berezkin, V.G.; Volkov, S.M.	Capillary gas adsorption chromatography	Chem. Rev. 89 (1989) 287-308	electronic flow control, electronic pressure control
15	Betz, W.	Analysis of permanent gases, C2 and C3 hydrocarbons using Carboxen TM micropacked and porous layer open tubular (Plot) capillary columns	Supelco Vol. 13, No. 4, 2-4	review, GC theory, n, Rs, k, isotope separation, organic, inorganic column, permanent gases, light HC
16	Betz, W.	Highly efficient packing for analyses of permanent gases, light hydrocarbons, and light polar compounds	Supelco 12 (1993) 3-4	Carboxen, inorganic, organic, TCD, FID,
17	Bombick, D.D.; Allison, J.	Investigations into the response mechanism of the gas chromatographic thermionic ionization detector. Part I. Mass spectral studies.	J. Chromatogr. Sci. 27 (1989) 612-619	TID, review, MS, ion formation study

No.	AUTORES	TITULO	REFERÊNCIA	PALAVRAS-CHAVE
18	Bzik, T.J.; Griebble, D.L.	Assuring reliability in the use of gas standards: part I	Am. Lab. 26 (JAN 1994) 20-24	standard, NIST, precision, accuracy, calibration, reproducibility
19	Bzik, T.J.; Griebble, D.L.	Assuring reliability in the use of gas standards: part II	Am. Lab. 26 (FEB 1994) 32	standard, NIST, precision, accuracy, calibration, reproducibility
20	Cardoso, A.A.; Pitombo, L.R.M.	Alguns métodos para preparação de misturas padrões de gases e vapores	Quimica Nova 12 (1989) 148-154	standard gas mixtures, review, methods, static, dynamic, vapour
21	Carlucci, P.J.	Gas handling products	Am. Lab. 22 (OCT 1990) 8-9	flow measurements, equipment
22	Clemons, C.A.; Altschuler, A.P.	Plastic containers for sampling and storage of atmospheric hydrocarbons prior to gas chromatographic analysis	J. Air Pollut. Control Assoc. 14 (1964) 407-408	plastic reservoirs, organic, sampling, stability
23	Cole, A.; Woolfenden, E.	Gas extraction techniques for sample preparation in gas chromatography	LC-GC 10 (1992) 76-82	gas extraction, sample preparation, Air, organic, inorganic, environmental, headspace
24	Coleman, P.; Ettre, L.S.	Analysis of gases containing inorganic and organic compounds using a combination of a thick-film capillary column and a packed adsorption column	J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Comm. 8 (1985) 112-118	molsieve 5A, Carbosieve, WCOT, TCD, FID, inorganic, organic, ppm-100
25	Coleman, P.W.; Ettre, L.S.	Analysis of gases containing inorganic and organic compounds utilizing thick-film capillary columns	Gas Quality, G.J. Van Rossum (ed.), Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1986, 459-470	molsieve 5A, Carbosieve, WCOT, TCD, FID, inorganic, organic
26	De Zeeuw, J.; De Nijs, R.C.M.; Zwietering, D.; Peene, J.A.	Wide-bore PLOT columns: recent developments for the analysis of gases and volatiles	Am. Lab. 23 (JUN 1991) 44-51	wide-bore, PLOT, PORAPLOT Q, theory, organic, inorganic
27	Dericbourg, J.	Dosage rapide de l'ortho- et parahydrogene par chromatographie gaz-solide	J. Chromatogr. 123 (1976) 405-410	H2 isotopes, ortho/para, H2/D2, carrier He/Ne, crio 77K, alumina
28	Doherty, L.C.; McIntyre, D.E.	A comparison of various gc/ms interfaces for the analysis of volatile organic compounds	HP (ed.), Application Note 91-12 (AUG 1991)	GC-MS, volatile, drinking water, column, environment
29	Doizaki, W.M.; Levitt, M.D.	Quantitative gas chromatographic analysis of hydrogen isotopes, H2, H2H, and 2H2, with a reduction gas detector	J. Chromatogr. 285 (1984) 210-213	Reduction gas detector, H2/HD/D2, molsieve 4A, crio 93K, ppm-1
30	Farre-Rius, F.; Guiochon, G.	Analyse rapide par chromatographie en phase gazeuse separation du melange oxygene-azote-methane-oxyde de carbone	J. Chromatogr. 13 (1964) 382-390	molsieve 5A, Van Deemter, O2/N2/CH4/CO
31	Farwell, S.O.; Rasmussen, R.A.	Limitations of the FPD and ECD in atmospheric analysis: a review	J. Chromatogr. Sci. 14 (1976) 224-234	review, ECD, FPD, halogen, Air, environment
32	Fehrer, M.; Martin, P.A.	Something in the air?	Chemistry in Britain 29 (OCT 1993) 883-886	environmental, infrared diode lasers, air, O2, CO2, CH4, optical, semiconductor
33	Fior, R.L.	A dual channel gas analyzer* based on capillary columns	HP (ed.), Application Note 228-65 (JUN 1988) 1-10	PLOT, TCD, FID, natural gas, hydrogen sulfide, inorganic, organic

No.	AUTORES	TITULO	REFERENCIA	PALAVRAS-CHAVE
34	Fior, R.L.	Capillary gas chromatography systems for the analysis of permanent gases and light hydrocarbons	HP (ed.), Application Note 228-125 (FEB 1991) 1-16	PLOT, inorganic, organic, FID, TCD
35	Flaherty, E.T.	Uncertainty of calibration gas standards	Am. Lab. 22 (OCT 1990) 37-40	standard, calibration, errors, protocol, scale
36	Fowler, W.K.; Smith, J.E. Jr.	Solid sorbent collection and gas chromatographic determination of bis(2-chloroethyl)sulfide in air at trace concentrations	J. Chromatogr. Sci. 28 (1990) 118-122	FPD, mustard gas, adsorbent Tenax-GC, environment, Air, NO ₂ , interference
37	Frunzke, K.; Zumft, W.G.	Rapid, single sample analysis of H ₂ , O ₂ , N ₂ , NO, CO, N ₂ O and CO ₂ by isothermal gas chromatography: applications to the study of bacterial denitrification	J. Chromatogr. 299 (1984) 477-483	molsieve 13X, Porapak Q, biology, denitrification, MDL, TCD, ppm-100, H ₂ /O ₂ /N ₂ /NO/CO/NO ₂ , CO ₂
38	Garwin, E.L.; Roder, A.	Electrolytic conductivity detector for trace analysis of H ₂ , HD, D ₂ , and neon in hydrogen and deuterium	J. Chromatogr. Sci. 14 (1976) 541-545	EICD, bulk H ₂ /D ₂ , H ₂ /HD/D ₂ /Ne, alumina column, 0.01%
39	Grace, R.; Hawley, R.; Varian Associates Inc.	Extractions can be painless - when you know how	R&D Magazine (AUG 1991) 51-54	extraction, sample preparation, cleaning
40	Grob, R.L. (Ed)	Modern practice of gas chromatography	Wiley, New York, 1977	detector, theory, MDL, signal/noise, TCD conventional/single filament column, Al ₂ O ₃ , Plot Q, Plot U, CarboPlot
41	Heijmans, H.; de Zeeuw, J.; Buyten, J.; Peene, J.; Mohnke, M.	The use of PLOT columns in gas chromatography	Am. Lab. 26 (AUG 1994) 28C-28H	standard gas mixtures, review, methods, static, dynamic, vapour
42	Hersch, P.A.	Controlled addition of experimental pollutants to air	J. Air Pollut. Control Assoc. 19 (1969) 164-172	CO, CO ₂ , ppb, nickel catalyst, methanater
43	Hewlett Packard (ed.)	Measuring low-level CO and CO ₂	HP (ed.), Peak (Spring 1990) 10	troubleshooting, carrier requirements, FID, ECD, TCD, FPD, PID, Hall, H ₂ /He
44	Hinshaw, J.V.	GC troubleshooting	LC-GC 6 (1988) 794-798	theory, column combination, n, R _s , k
45	Hinshaw, J.V.	Measuring flow	LC-GC 13 (FEB 1995) 100-108	theory, column combination, n, R _s , k, organic
46	Hinshaw, J.V. Jr.; Ettre, L.S.	Selectivity tuning of serially connected open-tubular (capillary) columns in gas chromatography. Part I: Fundamental relationships	Chromatographia 21 (1986) 561-572	ultrapure gas, purification, analyzers, H ₂ /O ₂ /Ar/N ₂ /CH ₄ /CO/CO ₂ /THC/H ₂ O
47	Hinshaw, J.V. Jr.; Ettre, L.S.	Selectivity tuning of serially connected open-tubular (capillary) columns in gas chromatography. Part II: Implementation	Chromatographia 21 (1986) 669-680	GC-MS, canister, reservoir, sampling, organic volatile, Air, cryo focusing, ppb-l, passivation, adsorbent
48	Hope, D.A.; Markle, R.J.; Fisher, T.F.; Goddard, J.B.; Notaro, J.; Woodward, R.D.	Installing and certifying Sematech's bulk-gas delivery systems	Microcontamination (MAY 1990) 31-97	
49	Hsu, J.P.; Miller, G.; Moran, V. III	Analytical method for determination of trace organics in gas samples collected by canister	J. Chromatogr. Sci. 29 (1991) 83-88	

No.	AUTORES	TITULO	REFERÊNCIA	PALAVRAS-CHAVE
50	Hughes, J.M.; Goodley, P.; Imatani, K.	GC-MS analysis of trace gases in air	Am. Lab. 24 (JUN 1992) 40	environmental. Air, organics, CFCs, GC-MS
51	Ikels, K.G.; Neville, J.R.	An improved multigas analyzer	J. Gas Chromatogr. 6 (1968) 222-225	carrier O2, EICD, ppm-100
52	Inman, R.S.; McAndrew, J.J.F	Application of tunable diode laser absorption spectroscopy to trace moisture measurements in gases	Anal. Chem. 66 (1994) 2471-2479	tunable diode, vapour measurement, laser, absorption, spectroscopy, review
53	Karger, B.L.; Snyder, L.R.; Horvath, C.	An introduction to separation science	John Wiley & Sons, New York 411-445	theory, zeolite, molsieve, adsorption, GC
54	Krichmar, S.I.; Stepanenko, V.E.; Galan, T. M.	Gas-chromatographic coulometric detector. Communication 3. Determination of microamounts of nitrogen oxides, sulfur dioxide, and ammonia in gases	J. Anal. Chem. URSS 26 (1971) 1194-1197	MCD, N2, SO2, NH3, oxides, NO, no chromatographic separation, ppm, %
55	Krippene, D.T.; Kurek, W.T.; Samuels, S.L.	Measurement and definition of gas purity	Am. Lab. 21 (SEP 1989) 45-52	gas purity, definition, analysis
56	Kruppa, R.	Analysis of CO2 and CO at ppb levels using the HP 5890 series II nickel catalyst system	HP (ed.). Application Note 228-92 (JUN 1989) 1-6	CO, CO2, ppb, nickel catalyst, methanator
57	Lapinskas, R.	Cálculo de propriedades físico-químicas por análise cromatográfica	Grupo Convex, Integração 14 (1989) 3-4	theory, mixture/extensive/intensive properties
58	Mack, A.R.; Liu, Y.; Luo, W.; Liu, L.; Parcher, J.F.	Detection and analysis of hydrogen isotopes and spin isomers by low-pressure chemical ionization mass spectrometry	Anal. Chem. 66 (1994) 115-118	H2 isotopes, ortho/para, H2/D2, GC-MS, carrier Ne+He, crio 77K, HAr+
59	McNally, M.E.; Grob, R.L.	Current applications of static and dynamic head-space analysis: a review. Part one: environmental applications.	Am. Lab. 17 (JAN 1985) 20-33	environmental, headspace, sample preparation, organic, inorganic, review
60	McNally, M.E.; Grob, R.L.	Current applications of static and dynamic head-space analysis: a review. Part two: nonenvironmental applications.	Am. Lab. 17 (FEB 1985) 106-120	environmental, headspace, sample preparation, organic, inorganic, review
61	Meyer, P.L.; Sigrist, M.W.	Atmospheric pollution monitoring using CO2-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques	Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 1779-1807	laser, photoacoustic, spectroscopy, environment, review
62	Moreno, J.E.D.F.H.	Precauções necessárias para a manipulação de mercúrio metálico	Universidade Estadual de Campinas, Serviço de Segurança do Trabalho, Comunicado 001 (1989) 1-3	mercury, environmental
63	Nemets, V.M.; Solov'Ev, A.A.; Furtov, V.N.	Isotopic-chromatographic-spectroscopic determination of carbon monoxide in helium, neon, an nitrogen	J. Anal. Chem. USSR 44 (1989) 1490-1494	bulk H2/Ne/N2, CO, C isotopes, sample preparation, spectroscopy, ppm-1
64	Neves Jr., N.P.	Aplicação de alguns detectores espectrofotométricos, ionizantes e condutométricos na análise cromatográfica de impurezas em gases como: CO2, N2, O2 e He	Exame de qualificação geral de doutoramento, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Abr/1994, 23 pag.	TCD, FID, TID, FPD, PID, ECD, HID, MIP, MS, EICD, MCD

No.	AUTORES	TITULO	REFERENCIA	PALAVRAS-CHAVE
65	Neves Jr., N.P.; Gasparoto, C.A.; Collins, C.H.	Gas standards for the analysis of hydrogen	Hydrogen Energy Progress X, vol.2, pp. 1001-1005. Proc. 10th World Energy Conference, Cocoa Beach, U.S.A., 20-24 June 1994.	standard, ppm, dilution apparatus, N ₂ , O ₂
66	Neves Jr., N.P.; Gasparoto, C.A.; Collins, C.H.	A static dilution system to produce trace level gas standards for chromatography	J. Chromatogr. Sci. 33 (1995) 591-593	standard, ppm, dilution apparatus, N ₂ , O ₂
67	Ogawara, Y.; Bruneau, A.; Kimura T.	Determination of ppb-level CO, CO ₂ , CH ₄ , and H ₂ O in high-purity gases using matrix isolation FT-IR with an integrating sphere	Anal. Chem. 66 (1994) 4354-4358	ppb, CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, FTIR, Ar, N ₂
68	Ogino, H.; Aomura, Y.; Komuro, M.; Kobayashi, T.	Determination of trace impurities in high-purity oxygen by gas chromatography with photoionization detection	Anal. Chem. 61 (1989) 2237-2240	PID, TCD, molsieve 5A, O ₂ elimination, O ₂ bulk, sample preparation, ppb-10, Ar/N ₂ /Kr/CH ₄ /Xe
69	Ogino, H.; Aomura, Y.; Mizuno, M.	Application of hydrogen storage alloy for the determination of trace impurities in high-purity hydrogen by gas chromatography	Anal. Chem. 62 (1990) 994-996	PID, H ₂ , Ne/Ar/N ₂ /Kr/CH ₄ /Xe, hydride, ppb-10
70	Ogino, H.; Hirako, K.	An accessory for trace gas analysis by gas chromatography	Am. Lab. 25 (FEB 1993) 40UU-40YY	PID, Air, O ₂ /N ₂ /H ₂ elimination, ppb-10, bulk H ₂ /O ₂ /N ₂ , adsorption, hydride, Ne/Ar/N ₂ /Kr/CH ₄ /Xe
71	Okladek, J.	An overview of flow metering devices (part 1)	Am. Lab. 20 (JAN 1988) 84-92	theory, mass flowmeter, calibration, accuracy, inorganic, organic
72	Okladek, J.	An overview of flow metering devices (part 2)	Am. Lab. 20 (MAY 1988) 92-99	theory, mass flowmeter, calibration, accuracy, inorganic, organic
73	Palo, R.T.; Walters, J.D.; Eitre, L.S.; March, E.W.	Analysis of gases containing inorganic compounds and light hydrocarbons on fused-silica open-tubular columns prepared with a thick phase film	J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Comm. 7 (1984) 358-369	WCOT, TCD, FID, light HC, inorganic, organic
74	Patchett, G.G.	Evaluation of the electrolytic conductivity detector for residue analyses of nitrogen-containing pesticides	J. Chromatogr. Sci. 8 (1970) 155-158	EICD, N pesticides, Coulson, ppb-20
75	Perkins, P.D.; Felt, K.	HP 5972A mass selective detector	HP (ed.), Application Note MS 92-8 (NOV 1992) 1-12	GC-MS, FID, ECD, Mass Selective Detector
76	Plotczyk, L.L.; Green, L.E.	Trace gas analysis - improved sensitivity through modulated flow thermal conductivity detection	HP (ed.), Technical Paper 43-5953-1584 (1981)	TCD single filament, MDL, ppm-1, CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , COS, SO ₂ , SF ₆ , N ₂ O, C ₂ H ₄ O, CH ₃ SH, N ₂ , O ₂ , Ne, molsieve 5A, Porapak T/N/QS, Carbowax 20M
77	Purcell, J.E.; Eitre, L.S.	Analysis of hydrogen with thermal conductivity detectors	J. Gas Chromatogr. 3 (1965) 69-71	negative peak, H ₂ /He, N ₂ /H ₂ , carrier H ₂ +He, TCD
78	Pushpa, K.K.; Annaji Rao, K.; Iyer, R.M.	Modified molecular sieves - stationary phase for the gas chromatographic separation of hydrogen isotopes	J. Chromatogr. Sci. 28 (1990) 441-444	H ₂ isomers, molsieve 4A/5A/13X, column, H ₂ /HD/D ₂ /HT/T ₂ , TCD

No.	AUTORES	TITULO	REFERENCIA	PALAVRAS-CHAVE
79	Quimby, B.D.; Sullivan, J.J.	Evaluation of a microwave cavity, discharge tube, and gas flow system for combined gas chromatography - atomic emission detection	Anal. Chem. 62 (1990) 1027-1034	different definitions, theory, MDL
80	Rhoades, J.W.; Johnson, D.E.	Gas chromatography and selective detection of N-nitrosamines	J. Chromatogr. Sci. 8 (1970) 616-617	EICD, N-nitrosamines, NH ₃ , cigarette tars
81	Rocha-Fo, C.R.	A proposition about the quantity of which mole is the si unit	J. Chem. Educ. 67 (1990) 139-140	mole definition, theory, nomenclature
82	Rocha-Fo, C.R.; Silva, R.R.	Sobre o uso correto de certas grandezas em química	Química Nova 14 (1991) 300-305	mole definition, theory, nomenclature
83	Siemers, R.; Heigel, D.; Spilkin, A.	Rapid micro-GC analysis of permanent gases	Am. Lab. 23 (MAR 1991) 44L-44R	PLOT molsieve 5A, PORAPLOT U, inorganic, organic, TCD-micro, ppm-1
84	Sienko, M.J.; Plane, R.P.	Química	Nacional, São Paulo, 3a. ed., 1970, 440-443	iron products, steel, reservoirs
85	Smith, B.S.; Pierce, J.O.	The use of plastic bags for industrial air sampling	Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 31 (1970) 343-348	sampling, Air, standard, vapor, plastic reservoir, continuous dilution
86	Snively, C.A.; Faust, C.L.	Electroplating engineering handbook	A. Kenneth Graham (ed.), Reinhold, New York, 3rd ed., 1971, 176-183	surface treatment, oxide elimination, cleaning, reservoirs
87	Spilkin, A.	Fused silica PLOT columns for the analysis of gases	The J&W Separation Times 6, No. 1, 7-10	PLOT, column, inorganic, organic
88	Stepanenko, V.E.; Krichmar, S.I.	Coulometric detector for gas chromatography. communication 2. Determination of microamounts of sulfur-containing compounds. A method for preparing their standard mixtures.	J. Anal. Chem. URSS 26 (1971) 131-136	MCD, Coulometric, mercaptan, standard, sulfur
89	Stevenson, R.; Stevenson, D.	Simple chromatographic separation of para- and ortho-hydrogen and -deuterium	J. Chromatogr. 234 (1982) 231-233	H2 isotopes, ortho/para, H2/D2, carrier n-H2/He+Ne/D2, TCD 77K, orio 77K, alumina
90	Strobel, H.A.	Principles of analytical design	Am. Lab. 22 (OCT 1990) 17-24	theory, analytical methods, organization
91	Sullivan, J.J.; Quimby, B.D.	Detection of C, H, N, and O in capillary gas chromatography by atomic emission	J. High Resol. Chromatogr. 12 (1989) 282-287	MIP, C, H, N
92	Supelco (ed.)	Efficient analyses of permanent gases, light hydrocarbons, and light polar compounds by GSC	Supelco (ed.), Note 10 (1994)	permanent gases, light HC, column
93	Thompson, B.	Determination of ppm concentrations of moisture in pure gases	Varian (ed.), Check reader service No. 15	H2O, ppm-5, molsieve 5A
94	Vaggione, N.T.	Gases em análise instrumental	Grupo Convex (ed.), Integração 21 (1991) 5-6	theory, purge-dilution, reservoirs, equipment, gas stability
95	Verga, G.R.	High resolution gas chromatographic determination of permanent gases with a helium ionization detector	J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Comm. 8 (1985) 456-458	HID, PLOT, WCOI, H2-dopant, AR/O2 T ambient, molsieve 5A, ppm

No.	AUTORES	TITULO	REFERÊNCIA	PALAVRAS-CHAVE
96	Vogel, R.; Ringel, H.; Hackfort, H.; Schober, T.; Dieker, C.	Gas chromatographic separation of hydrogen isotopes on molecular sieves	Fusion Tech. 14 (1988) 574-578	HID, TCD, oxidation cell, H2 isotopes, molsieve 5A, 4A, 3A, ortho/para, thermal conductivity HD/D2, sample preparation, crito
97	Wentworth, W.E.; D'Sa, E.D.; Cai, H.	Environmental applications of the pulsed-discharge electron-capture detector	J. Chromatogr. Sci. 30 (1992) 478-485	118K, H2/HD/HT/D2/DT/T2 ECD pulsed-discharge, CFCs, environment, pesticides
98	Westmoreland, D.G.; Rhodes, G.R.	Analytical techniques for trace organic compounds-II. Detectors for gas chromatography.	Pure Appl. Chem. 61 (1989) 1147-1160	TCD, FID, TID, FPD, ECD, PID, HALL, TEA, FTIR, MS theory, MDL
99	Wylie, P.L.; Quimby, B.D.	Instrumentation	J. High Resol. Chromatogr. 12 (1989) 813-818	MIP
100	Zdrojewski, A.; Monkman, J.L.	A simple gas dilution apparatus	Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 30 (1969) 650-652	standard gas mixtures, method, static, CO, O2, CH4, C3H8
101	Zerzghi, M.; Mulligan, K.J.; Caruso, J.A.	Application of a rapid scanning plasma emission detector and gas chromatography for multi-element quantification of halogenated hydrocarbons	J. Chromatogr. Sci. 22 (1984) 348-352	MTP, halogenated HC, halogen
102	Zulfikar, A.; Thomas, P.; Alder, J.F.	Denuder tubes for sampling of gaseous species	Analyst 114 (1989) 759-769	standard gas mixtures, review, methods, dynamic, denuder, vapour, environmental