

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Urządzenie do wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych z wykorzystaniem procesu barbotażu oraz permeacji

CYPRIAN FIJAŁO<sup>1</sup>, TOMASZ DYMERSKI<sup>1</sup>, JACEK GĘBICKI<sup>2</sup>, JACEK NAMIEŚNIK<sup>1</sup>

<sup>1</sup>POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ,

<sup>2</sup>POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ

**Słowa kluczowe:** gazowe mieszaniny wzorcowe, barbotaż, generator gazowych mieszanin wzorcowych

### STRESZCZENIE

Gazowe mieszaniny wzorcowe są zaliczane do materiałów odniesienia. Wykorzystuje się je przede wszystkim do monitoringu jakości powietrza atmosferycznego oraz identyfikacji występujących w nim zanieczyszczeń. Mogą być one również używane do kalibracji przyrządów pomiarowych. Obecnie dąży się do opracowania nowych technik przygotowywania gazowych mieszanin wzorcowych [1, 2]. W pracy przedstawiono opis konstrukcji oraz zasadę funkcjonowania prototypowego urządzenia przeznaczonego do wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych, którego działanie oparte jest na wykorzystaniu procesów barbotażu oraz permeacji.

### Instrument for preparation of reference gas mixtures with the use of the process of barbotage and permeation

**Keywords:** reference gas mixtures, barbotage, generator of reference gas mixtures

### ABSTRACT

Reference gas mixtures are classified to reference materials and are mainly used for quality monitoring and identification of impurities in atmospheric air. They can be also used for calibration of measuring devices. Nowadays, there is a need to develop a new techniques for the preparation of reference gas mixtures [1, 2]. In this paper the design and the operating principles of instrument based on the use of barbotage and permeation processes were presented.

## 1. WSTĘP

Gazowe mieszaniny wzorcowe wykorzystywane są w wielu dziedzinach nauki i techniki. Od wielu lat obserwuje się intensywny rozwój technik analitycznych wykorzystywanych do prowadzenia badań dotyczących jakości powietrza atmosferycznego, powietrza wewnętrznego oraz atmosfery na stanowiskach pracy. Z tego względu wzrasta zapotrzebowanie na mieszaniny wzorcowe o odpowiednich parametrach metrologicznych [3-7]. Aby gazowa mieszanina wzorcowa mogła być uważana za tzw. bezmatrycowy materiał odniesienia, muszą być spełnione następujące warunki [8, 9]:

- stałe i niezmiennie stężenie analitów,
- możliwość określenia stężenia z dokładnością 2,5 – 3 razy większą niż skala kalibrowanego urządzenia,
- handlowa dostępność (z uwagi na konieczność przeprowadzania znacznej ilości analiz podczas etapu wzorcowania aparatury),
- wysoka czystość (występowanie zanieczyszczeń w ich składzie na ultraśladowym poziomie stężeń),
- możliwość oszacowania wartości niepewności pomiarowej,
- udokumentowana spójność pomiarowa.

W praktyce, gazowe mieszaniny wzorcowe otrzymywane są przy zastosowaniu technik [10-12]:

- statycznych, polegających na wprowadzaniu określonej ilości poszczególnych składników mieszaniny do zbiornika o znanej objętości,
- dynamicznych, polegających na ciągłym wprowadzaniu do strumienia gazu nośnego pozostałych składników mieszaniny,
- mieszanych, które są kombinacją statycznych oraz dynamicznych technik ich wytwarzania.

Wykorzystanie technik dynamicznych jest szczególnie istotne dla pracowników laboratoriów ze względu na możliwość płynnej i szybkiej zmiany stężenia składników gazowej mieszaniny wzorcowej, między innymi dzięki możliwości zmiany wartości parametru masowego natężenia przepływu strumienia gazu nośnego. Obecnie dostępnych jest wiele rozwiązań konstrukcyjnych umożliwiających wytwarzanie gazowych mieszanin wzorcowych z wykorzystaniem dozowania składnika mierzzonego do strumienia gazu nośnego za pomocą strzykawki lub pompy oraz z wykorzystaniem procesu dyfuzji, permeacji lub odparowywania [13].

Opracowane urządzenie służy do wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych, mogących mieć zastosowanie do kalibracji przyrządów przeznaczonych do pomiaru stężeń zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Zasada działania tego urządzenia polega na wykorzystaniu techniki dynamicznej, w której zastosowano proces barbotażu i/lub permeacji substancji wzorcowej z fazy ciekłej do fazy gazowej. Generator umożliwia wytwarzanie mieszanin gazowych, w których anality występują na stałym i kontrolowanym poziomie stężeń. Ponadto przedstawione rozwiązanie konstrukcyjne umożliwia wprowadzenie do strumienia gazu nośnego pary wodnej, której obecność może mieć istotny wpływ na wyniki pomiarów przeprowadzonych za pomocą analizatorów gazu. Urządzenie może być sterowane za pomocą komputera, co pozwala na ciągłą kontrolę oraz pełną automatyzację pracy poszczególnych podzespołów generatora.

## 2. OPIS ZASADY DZIAŁANIA GENERATORA

Zasada działania urządzenia polega na wykorzystaniu techniki dynamicznej, w której do gazu nośnego dodawane są poszczególne składniki generowane podczas procesu barbotażu i/lub procesu permeacji. Jako gaz nośny oraz rozcieńczający wykorzystywane jest powietrze zerowe. W wyniku procesu barbotażu i/lub permeacji powstaje mieszanina gazowa składająca się z par substancji wzorcowych i powietrza zerowego.

Proces barbotażu polega na przepuszczeniu strumienia gazu nośnego przez ciecz zdolną do parowania utrzymywaną w stałej temperaturze. W stanie równowagi termodynamicznej stężenie substancji w strumieniu gazu nośnego będzie ustalone przez prężność par tej substancji w danej temperaturze. Ilość masy danej substancji przenoszonej w strumieniu gazu nośnego w jednostce czasu  $W$  można określić korzystając z zależności opisanej za pomocą równania (1):

$$W = \frac{P_s^o M Q}{10^3 R T} \quad (1)$$

gdzie:  $W$  [mg/s] – masowe natężenie przepływu odparowanej substancji,  $P_s^o$  [Pa] – prężność pary nasyconej substancji w danej temperaturze,  $M$  [g/mol] – masa molowa odparowanej substancji,  $Q$  [ml/s] – objętościowe natężenie przepływu strumienia gazu nośnego,  $R$  [J/mol·K] – stała gazowa,  $T$  [K] – temperatura,

w której zachodzi proces barbotażu. Stężenie substancji w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 20°C można obliczyć na podstawie równania (2):

$$C = \frac{24,04W}{10^{-6}QM} \quad (2)$$

gdzie: C [ppm obj.] – stężenie substancji w strumieniu gazu nośnego o objętościowym natężeniu przepływu Q.

Mieszając w odpowiednich proporcjach strumień gazu nośnego ze strumieniem odparowanej substancji z nową porcją strumienia gazu nośnego  $Q_n$ , można otrzymać żadaną wartość stężenia wzorcowej mieszaniny gazowej  $C_{wz}$ . Zależność tę opisuje równanie (3):

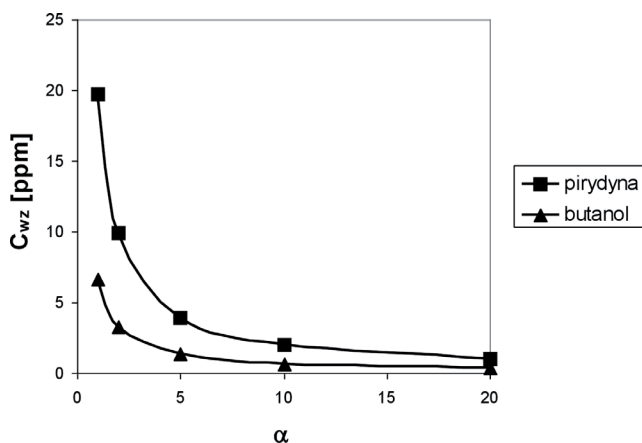
$$C_{wz} = \frac{Q}{Q + Q_n} \quad (3)$$

gdzie:  $Q_n$  [ml/s] – objętościowe natężenie przepływu strumienia gazu nośnego.

Iloraz objętościowych natężeń przepływów strumieni gazów z równania (4) można nazwać stopniem rozcieńczenia substancji odparowanej:

$$\alpha = \frac{Q + Q_n}{Q} \quad (4)$$

Zależność stężenia składników wzorcowej mieszaniny gazowej w temperaturze 20°C od stopnia rozcieńczenia dla dwu wybranych cieczy (pirydyna i butanol), przy założeniu, że spełniony jest stan równowagi termodynamicznej, przedstawiono na Rysunku 1.



**Rysunek 1** Zależność stężeń składników wzorcowej mieszaniny gazowej, otrzymanej przy wykorzystaniu procesu barbotażu, od stopnia rozcieńczenia

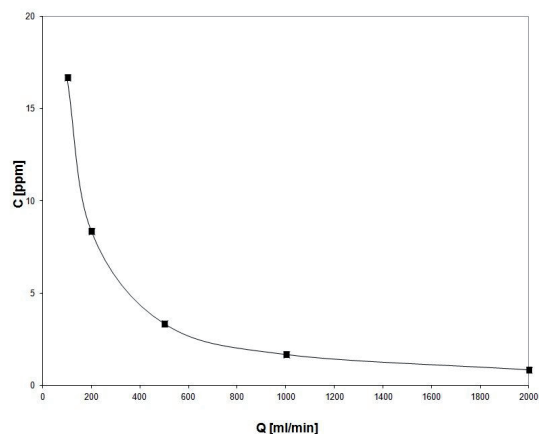
Proces permeacji polega na przenikaniu gazów przez przegrody wykonane z materiału półprzepuszczalnego (nieporowatego) lub membrany

półprzepuszczalnej. Może on być podzielony na kilka etapów, a mianowicie na:

- rozpuszczanie analitu w materiale membrany,
- dyfuzję przez membranę,
- desorpcję z zewnętrznej ścianki membrany omywanej strumieniem gazu rozcieńczającego. Siłą napędową permeacji jest różnica ciśnień cząstkowych składnika przenikającego przez membranę po obu jej stronach. Stężenie składnika mierzonego C w strumieniu gazu rozcieńczającego oblicza się wg następującego wzoru (5):

$$C = \frac{E}{\rho Q} \quad (5)$$

gdzie: E [ng/s] – szybkość permeacji,  $\rho$  – gęstość składnika gazowego ulegającego procesowi permeacji (ng/ml), Q – objętościowe natężenie przepływu strumienia gazu rozcieńczającego (ml/s). Wartość E wyznacza się najczęściej na drodze kalibracji z wykorzystaniem roztworów wzorcowych, otrzymanych w oparciu o użycie techniki grawimetrycznej. Pomiar strat masy składnika z urządzenia permeacyjnego w odpowiednio długich okresach czasu, pozwala na wyznaczenie wartości E z wystarczająco dużą dokładnością. Na Rysunku 2 przedstawiono zależność zmian stężenia składnika mierzonego od objętościowego natężenia strumienia gazu nośnego przy stałej wartości E.



**Rysunek 2** Zależność stężenia składników wzorcowej mieszaniny gazowej od objętościowego natężenia przepływu strumienia gazu nośnego dla stałych warunków: temperatury i szybkości permeacji

Konstrukcja urządzenia umożliwia wytwarzanie gazowych mieszanin wzorcowych, składających się nawet z kilkudziesięciu składników mierzonych, należących do różnych grup związków chemicznych, takich jak: alkanany, alkohole, aldehydy, ketony, merkaptany oraz sulfidy. Niezależne ustalenie

temperatury, objętościowego natężenia przepływu strumienia gazu nośnego oraz rodzaju składnika mierzzonego poddanego procesom barbotażu i permeacji, umożliwia uzyskanie wyznaczonego stężenia substancji lotnej w fazie gazowej. W celu zapewnienia stałych i regulowanych warunków prowadzenia tego procesu zastosowano układ elementów termostatujących, umożliwiającą kontrolę temperatury próbki w zakresie od 0°C do 60°C. Natomiast do otrzymywania stałej i określonej wartości parametru wilgotności względnej wytwarzanych mieszanin gazowych wykorzystano roztwory higrostatyczne lub wodę, nad którymi lub przez nie przepuszcza się gaz rozcieńczający.

Najważniejsze zalety urządzenia do wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych z wykorzystaniem procesu barbotażu i permeacji, w porównaniu do obecnie stosowanych rozwiązań konstrukcyjnych, to:

- możliwość sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych, w których poszczególne składniki mogą występować w szerokim zakresie stężeń,
- możliwość sporządzania gazowych mieszanin zapachowych, charakteryzujących się podobną wartością parametru wilgotności względnej jak gazowe mieszaniny zapachowe występujące w warunkach rzeczywistych,
- prosta obsługa takiego urządzenia,
- możliwość wytwarzania gazowych mieszanin bezpośrednio z substancji ciekłych, co wiąże się z:
  - większym bezpieczeństwem podczas wytwarzania gazowych mieszanin niż w przypadku posługiwania się mieszaninami gazów z butli gazowych, będących pod wysokim ciśnieniem,
  - faktem, że stężenie składników gazowej mieszaniny może być określone z bardzo dużą dokładnością.

### **3. BUDOWA URZĄDZENIA PRZEZNACZONEGO DO WYTWARZANIA GAZOWYCH MIESZANIN WZORCOWYCH**

Głównym elementem konstrukcyjnym urządzenia jest układ: pneumatyczny, termostatujący oraz układ sterowania do układu pneumatycznego i termostatującego. Kontrola stężenia składników wytwarzanej mieszaniny gazowej ustalana jest w wyniku regulacji masowego natężenia przepływu strumienia gazu nośnego przez płuczki, regulacji temperatury komór zawierających ciekłe próbki oraz w wyniku regulacji ilości dostarcza-

nego gazu rozcieńczającego. Regulacja i kontrola wilgotności wytwarzanej mieszaniny gazowej odbywa się poprzez regulację masowego natężenia przepływu strumienia gazu rozcieńczającego nad lub przez roztwór higrostatyczny lub wodę. Do zasilenia układu pneumatycznego wykorzystuje się gaz nośny, którym jest powietrze zerowe (o klasie czystości N5.0). Strumień powietrza zerowego może być doprowadzany do prototypu z butli gazowej lub z urządzenia do oczyszczania i sprężania powietrza atmosferycznego. Oczyszczanie sprężonego powietrza atmosferycznego najczęściej odbywa się poprzez usunięcie: cząstek stałych (za pomocą filtra cząsteczek stałych), lotnych związków organicznych, tlenku węgla, tlenków azotu i siarki, pary wodnej, węglowodorów, oparów kwasów oraz bakterii. Oczyszczone, osuszone i sprężone powietrze zerowe jest następnie magazynowane w zbiorniku wewnętrznym urządzenia bądź bezpośrednio dostarczane do generatora.

Urządzenie do dynamicznego wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych przy wykorzystaniu barbotażu i permeacji składa się z następujących zespołów:

- barbotażu – ZB, który składa się z komór barbotujących KB,
- permeacji – ZP, który składa się z komór permeacyjnych KP,
- mieszania – ZM, który składa się z komory mieszania i zbiornika wyrównującego stężenie,
- ustalania wilgotności – ZUW,
- modułu dystrybucji powietrza – MD.

Na Rysunku 3 przedstawiono schemat blokowy układów pneumatycznych, zastosowanych w urządzeniu przeznaczonym do wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych.

Ciśnienie oraz masowe natężenie przepływu strumienia gazu nośnego jest regulowane w zespole przygotowania powietrza (ZPP), który wchodzi w skład modułu dystrybucji powietrza (MD). Zespół przygotowania powietrza (ZPP) składa się z rotametu oraz regulatora ciśnienia. Strumień gazu nośnego pod wpływem nadciśnienia przepływa do dzielnika strumienia gazu. Wykorzystanie dzielnika strumienia gazu gwarantuje równy podział strumienia gazu nośnego pomiędzy komory, w których zachodzi proces barbotażu lub permeacji. Moduł dzielnika strumienia gazu nośnego posiada dodatkowe ujęcie gazu nośnego do zespołu ustalania wilgotności mieszaniny (ZUW). Podczas przepływu gazu nośnego z dziel-

nika strumienia gazu nośnego do odpowiednich komór barbotujących (KB) lub do komór permeacyjnych (KP), ilość gazu dostarczanego do poszczególnych komór regulowana jest przy wykorzystaniu niezależnie sterowanych regulatorów przepływu masowego (MRP). Dokładność regulacji natężenia przepływu gazu nośnego wpływa w sposób znaczący i bezpośredni na dokładność otrzymanego stężenia. W tym celu wykorzystano regulatory przepływu masowego, charakteryzujące się najwyższą jakością pracy. Do zapewnienia stałej i regulowanej temperatury komór w zakresie temperatur od 0°C do 60°C, w których następuje przeniesienie analitów z fazy ciekłej do gazowej, zastosowano:

- w zakresie temperatur od 0°C do 20°C termostatowanie z wykorzystaniem modułów Peltriera lub chłodziarki,
- w zakresie temperatur od 20°C do 60°C termostatowanie z wykorzystaniem modułów Peltiera lub grzałek wykonanych z drutu oporowego.

Regulacja temperatury w poszczególnych komorach barbotujących na Rysunku 3 oznaczona jest skrótem RTKB, natomiast w komorach permeacyjnych skrótem RTKP. Użycie indeksów liczbowych od 1 do N (Rys. 3) umożliwi identyfikację kolejnych komór barbotujących lub permeacyjnych.

Zespół ustalania wilgotności ZUW służy do otrzymywania stałej i określonej wartości parametru wilgotności względnej dla wytwarzanej mieszaniny gazowej. W tym celu przepuszcza się gaz rozcieńczający nad lub przez wodę lub roztwór higrostatyczny, ponieważ prężność pary wodnej nad danymi nasyconymi wodnymi roztworami soli związków nieorganicznych jest w danej temperaturze stała. Ustalenie wartości wilgotności względnej mieszaniny gazowej w komorze mieszania odbywa się poprzez zmianę strumienia gazu rozcieńczającego nad lub przez roztwór higrostatyczny oraz poprzez zmianę temperatury komory zawierającej roztwór higrostatyczny lub wodę. Temperatura naczynia wypełnionego roztworem higrostatycznym lub wodą jest regulowana z wykorzystaniem termostatu w zakresie temperatur od ok. 20°C do 60°C. W zespole ustalania wilgotności (ZUW) zawór rozdzielający (ZR) służy do zmiany kierunku przepływu strumienia gazu rozcieńczającego nad wybranym roztworem higrostatycznym lub wodą. Strumień gazu rozcieńczającego jest ustalany przy wykorzystaniu regulatora przepływu masowego.

Zespół mieszania gazowej mieszaniny wzorcowej (ZM) składa się z komory mieszania oraz zbiornika umożliwiającego wyrównanie stężeń analitów w mieszaninie gazowej. Został on również wyposażony w dodatkowe przyłącza do urządzenia e-nos, worków tedlarowych oraz króćca olfaktometrycznego. Temperatura mieszaniny gazowej w komorze mieszania jest regulowana przy wykorzystaniu termostatu umożliwiającego regulację temperatury w zakresie od 20°C do ok. 60°C. Zastosowanie oddzielnych, termostatowanych komór mieszania pozwala na uzyskanie stałego gradientu temperaturowego, zapobiegającego skraplaniu się wody w układach pneumatycznych.

Wszystkie elementy służące do regulowania temperatur, regulatory przepływu masowego oraz higrometry są podłączone przewodami elektrycznymi do centralnego sterownika mikroprocesorowego. Zastosowanie takiego podłączenia umożliwia kontrolę pracy urządzenia przy wykorzystaniu pulpitu operatorskiego. Na Rysunku 4 przedstawiono schemat blokowy układów sterowania zastosowanych w generatorze wzorcowych mieszanin gazowych. Sterowanie pracą generatora może również odbywać się z wykorzystaniem komputera klasy PC.

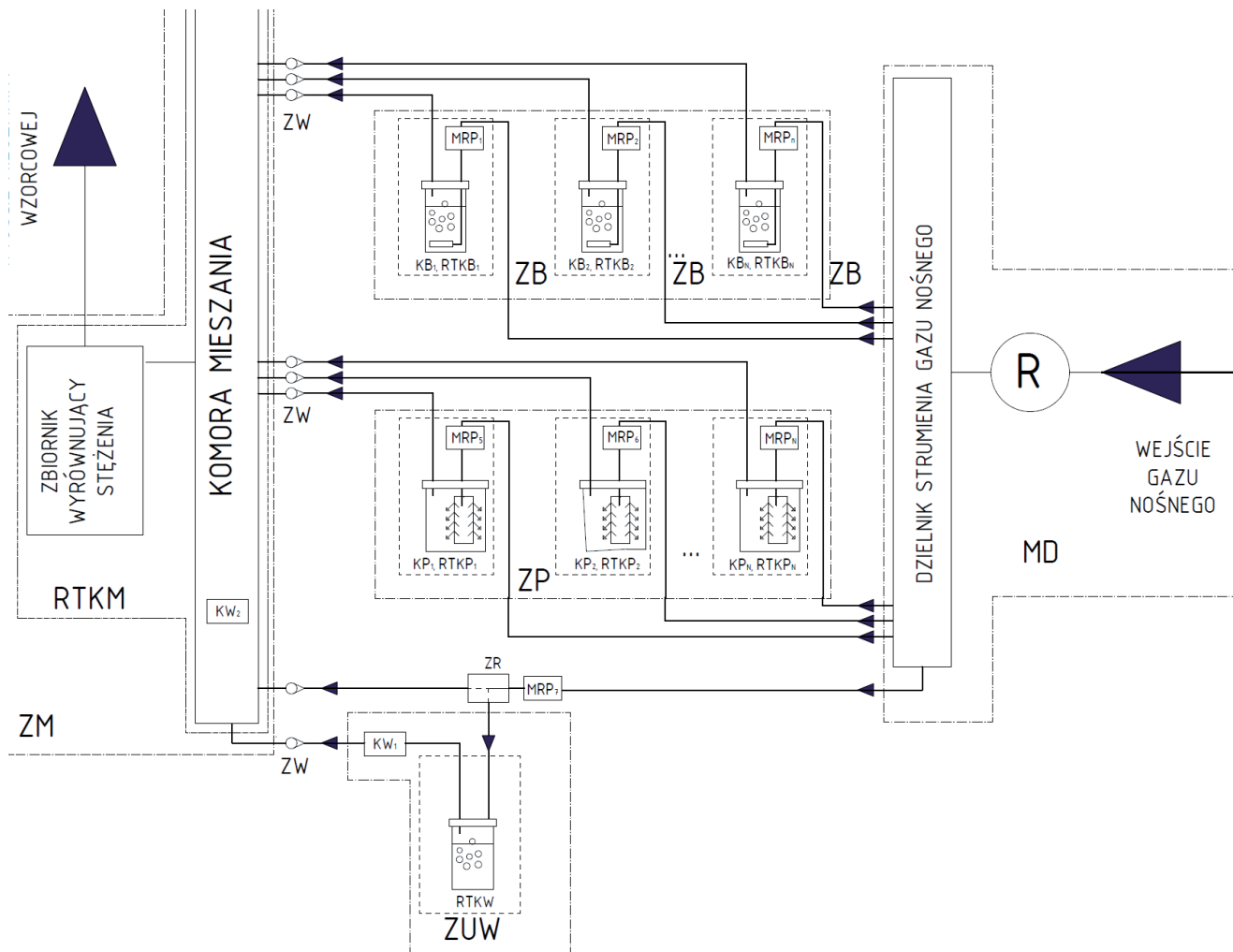
#### 4. STĘŻENIA WZORCOWYCH MIESZANIN GAZOWYCH UZYSKIWANYCH ZA POMOCĄ PROCESU BARBOTAŻU I PERMEACJI

Na podstawie zaprezentowanego urządzenia do wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych, opartego na wykorzystywaniu zjawiska barbotażu i permeacji, można oszacować stężenia poszczególnych składników tworzących wzorcową mieszaninę gazową.

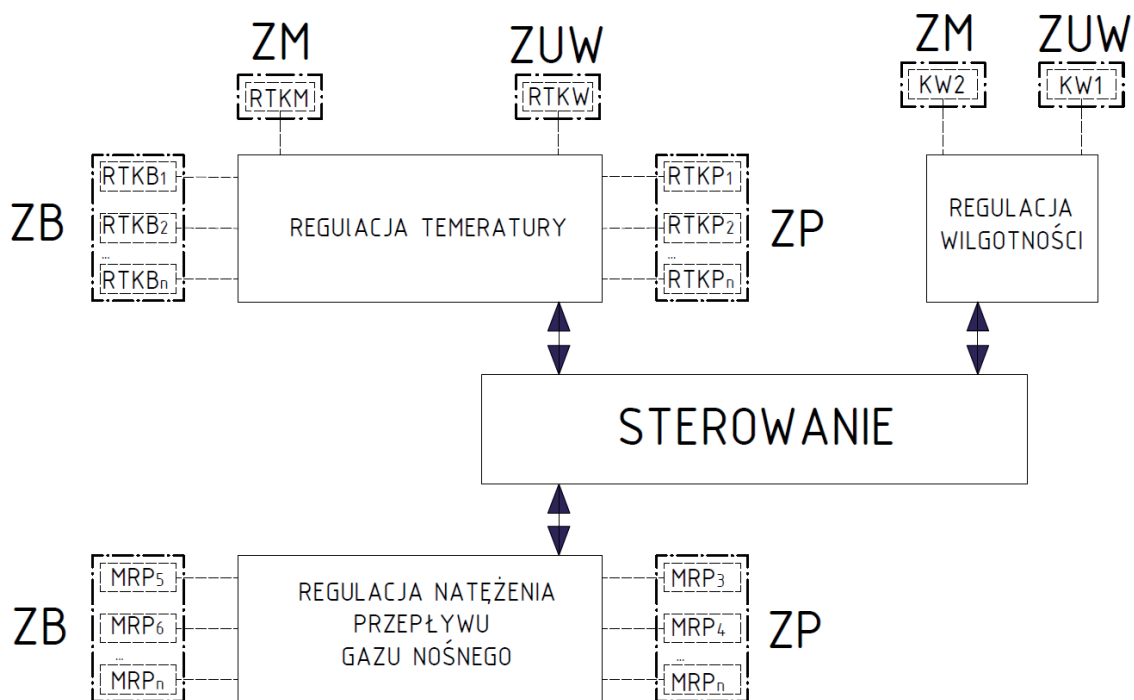
Stałe występujące w zaprezentowanych poniżej wzorach, w których opisano sposób wyrażania stężeń, zostały odniesione do temperatury 20°C. Stężenie danego składnika w komorze mieszania, uzyskane w wyniku przeprowadzenia procesu barbotażu, można opisać za pomocą równania (6):

$$C_1 = \frac{9,868 \cdot 10^3 P_s^\circ Q_1}{\sum Q} \quad (6)$$

gdzie:  $C_1$  [ppm obj.] – stężenie danego składnika w komorze mieszania uzyskane w procesie barbotażu,  $P_s^\circ$  [Pa] – prężność pary nasyconej substancji w temperaturze 20°C,  $Q_1$  [ml/s] –



**Rysunek 3** Schemat blokowy układu elementów pneumatycznych, zastosowanych w generatorze wzorcowych mieszanin gazowych



**Rysunek 4** Schemat blokowy układów sterowania generatora wzorcowych mieszanin gazowych

Opis oznaczeń użytych do Rysunku 3 oraz Rysunku 4:

ZB – zespół barbotażu, ZP – zespół permeacji, ZM – zespół mieszania, ZUW – zespół ustalania wilgotności, MD – moduł dystrybucji powietrza,  $KB_1, KB_2 \dots KB_N$  – komory, w których zachodzi proces barbotażu,  $KP_1, KP_2 \dots KP_N$  – komory, w których zachodzi proces permeacji,  $RTKB_1, RTKB_2 \dots RTKB_N$  – niezależna regulacja temperatury próbki w kolejnych komorach, w których zachodzi proces barbotażu,  $RTKP_1, RTKP_2 \dots RTKP_N$  – niezależna regulacja temperatury próbki w kolejnych komorach, w których zachodzi proces permeacji,  $RKTM$  – niezależna regulacja temperatury mieszaniny gazowej w komorze mieszania,  $RTKW$  – niezależna regulacja temperatury mieszaniny gazowej w komorze ustalania wilgotności gazu nośnego,  $MRP_1, MRP_2 \dots MRP_N$  – regulatory przepływu masowego, ZW – zawory zwrotne, ZR – zawór rozdzielający,  $KW_1, KW_2$  – kontrolery wilgotności, ZPP – zespół przygotowania powietrza.

objętościowe natężenie strumienia gazu nośnego przepływającego przez daną substancję umieszczoną w płucce barbotażowej,  $\sum Q$  [ml/s] – suma wszystkich strumieni docierających do komory mieszania.

Stężenie danego składnika w komorze mieszania, uzyskane w wyniku przeprowadzenia procesu permeacji, można opisać za pomocą równania (7):

$$C_2 = \frac{24,04 \cdot 10^9 E_n}{M_n \sum Q} \quad (7)$$

gdzie:  $C_2$  [ppm obj.] – stężenie danego składnika w komorze mieszania uzyskane w procesie permeacji,  $M_n$  [g/mol] – masa molowa danego składnika gazowej mieszaniny wzorcowej,  $E_n$  [g/s] – szybkość permeacji dla danego składnika gazowej mieszaniny wzorcowej.

Stężenie pary wodnej w komorze mieszania, uzyskane w wyniku przeprowadzenia procesu przepuszczania strumienia suchego powietrza nad lub przez roztwór higrostatyczny lub wodę, można opisać za pomocą równania (8):

$$C_w = \frac{9,868 \cdot 10^3 P_w^o Q_w}{\sum Q} \quad (8)$$

gdzie:  $C_w$  [ppm obj.] – stężenie pary wodnej w komorze mieszania, uzyskane w wyniku przeprowadzenia procesu przepuszczania strumienia suchego powietrza nad lub przez roztwór higrostatyczny lub wodę,  $P_w^o$  [Pa] – prężność pary wodnej nasyconej w temperaturze 20°C,  $Q_w$  [ml/s] – objętościowe natężenie strumienia gazu nośnego przepływającego nad lub przez roztwór higrostatyczny lub wodę.

## 5. PODSUMOWANIE

Generator gazowych mieszanin wzorcowych jest urządzeniem służącym do dynamicznego wytwarzania gazowych mieszanin wzorcowych, których skład może być podobny do składu próbek rzeczywistych (powietrza atmosferycznego). Zakres uzyskiwanych stężeń analitów w gazowej mieszaninie wzorcowej zależy od objętościowego natężenia strumienia gazu nośnego w układach pneumatycznych urządzenia, objętościowego natężenia przepływu strumienia gazu rozcieńczającego oraz ustalonej temperatury komór, w których zachodzi proces barbotażu i permeacji. Generator umożliwia wprowadzanie do wytwarzanej mieszaniny gazowej żądanej ilości pary wodnej. Elektroniczny układ sterowania parametrami pracy generatora umożliwia automatyczną regulację wartości objętościowych natężeń przepływu strumieni gazów i wartości temperatur. Przedstawione rozwiązanie konstrukcyjne umożliwia przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych, dla których składniki mierzone mogą występować w szerokim zakresie stężeń.

## LITERATURA

- [1] King B., The selection and use of reference materials. A basic guide for laboratories and accreditation bodies, *Accred. Qual. Assur.*, 8, (2003), 429-433.
- [2] Spinhirne J. P., Koziel J. A., Generation and Calibration of Standard Gas Mixtures for Volatile Fatty Acids Using Permeation Tubes and Solid Phase Microextraction, *T. ASAE*, 46, (2003), 1639-1646.

- [3] Emons H., Linsinger T. P. J., Gawlik B. M., Reference materials: Terminology and use. Can't one see the forest for the trees?, *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 23, (2004), 442-449.
- [4] Kupiec K., Konieczka P., Namieśnik J., Prospects for the Production, Research and Utilization of Reference Materials., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 39, (2009), 311-322.
- [5] Konieczka P., Namieśnik J. (red.), *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Warszawa, WNT, 2007, 140-173.
- [6] Vautz W., Schmäh M., HovaCAL® – a generator for multi-component humid calibration gases, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 12, (2009), 139-147.
- [7] Puton J., Jasek K., Knap A., Mazurek B., Generator par substancji organicznych, *ABiD*, 5, (2000), 46-53.
- [8] Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namieśnik J., Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 35, (2005), 31-55.
- [9] Krapp M., Neidhart B., Solid diluted calibrants – a new concept for the preparation of standard solutions. Part I: Principles and application to Cr (VI), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, (1999), 15-21.
- [10] Hedrich M., Heine H. J., Gaseous Reference Materials – A Challenge in Preparation and Stability., *Spec. Publ. – R. Soc. Chem.*, 238, (1999), 115-126.
- [11] Słomińska M., Konieczka P., Namieśnik J., New matrix-free reference material for ethene in the form of optical fibres, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405, (2013), 1773-1778.
- [12] Słomińska M., Konieczka P., Namieśnik J., Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media, *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 29, (2010), 419-429.
- [13] Kramer K. J. M., Haan E. P. M., Groenewoud H., Dorten W., Kramer G. N., Certified reference materials for the quality control of rare earth element determinations in the environment, *TrAC – Trends Anal. Chem.*, (2002), 21, 762-773.