

Introdução às Técnicas Cromatográficas

Cromatografia Gasosa

Prof. Dr. Fernando M. Lanças
Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

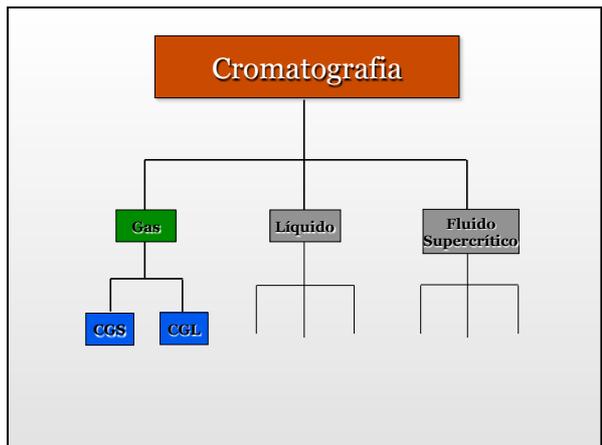


Cromatografia Gasosa

Fundamentos

Histórico da Cromatografia

- **1906:** Mikhail Semenovich Tswett
 - Cromatografia Líquida de Adsorção (pigmentos em plantas)
- **1952:** A.J.P. Martin, James
 - Cromatografia Gasosa
- **1956:** M. Golay
 - Cromatografia Gasosa Capilar



Cromatografia Gás-Sólido

- **Fase móvel:** gás - hélio, hidrogênio, nitrogênio.
- **Fase estacionária:** adsorvente sólido - sílica gel, carvão ativo, peneira molecular.

The diagram shows a horizontal arrow labeled 'Gás' pointing to the right. Below the arrow is a layer of orange dots representing the 'Adsorvente sólido' (solid adsorbent).

- Fenômeno físico-químico responsável pela interação do analito com a F.E. sólida: **ADSORÇÃO**.
- Ocorre na **interface** entre o gás de arraste e a F.E. sólida.

The diagram shows a grey surface with red hydroxyl groups (-OH) and blue analyte molecules. A green arrow indicates the direction of flow.

The diagram shows a grey irregular shape representing the stationary phase with blue dots representing analyte molecules adsorbed on its surface.

Cromatografia de adsorção

© C. Harris, Experiencing Chemical Analysis, 3rd ed. © H. Pearson & Co. 2004

Cromatografia Gás-Líquido

- **Fase móvel:** gás.
- **Fase estacionária:** líquido de alto ponto de ebulição (OV-1, SE-30, Carbowax 20M) sobre um suporte sólido.

The diagram shows a horizontal arrow labeled 'Gás' pointing to the right. Below it is a layer of white circles representing the 'suporte' (support). Above the support is a layer of grey circles representing the 'fase líquida' (liquid phase).

- Fenômeno responsável pela interação do analito com a F.E. líquida é a **ABSORÇÃO**.
- O equilíbrio envolvido no processo de eluição do analito da coluna é a **PARTIÇÃO** do analito entre a F.M. (gás) e a F.E. (líquido).

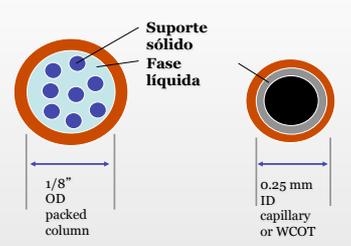
The diagram shows a grey surface with a yellow liquid phase. Blue analyte molecules are shown both in the gas phase above and dissolved in the liquid phase below. A green arrow indicates the direction of flow.

The diagram shows a grey irregular shape representing the stationary phase with a yellow liquid phase inside. Blue dots represent analyte molecules dissolved in the liquid phase.

Cromatografia de partição

© C. Harris, Experiencing Chemical Analysis, 3rd ed. © H. Pearson & Co. 2004

Colunas Empacotadas x Colunas Capilares



Suporte sólido
Fase líquida

1/8" OD packed column

0.25 mm ID capillary or WCOT

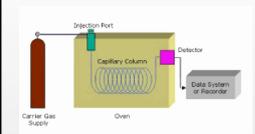
Colunas para GC



Empacotadas

Capilar

Cromatógrafo



Carrier Gas Supply

Injection Port

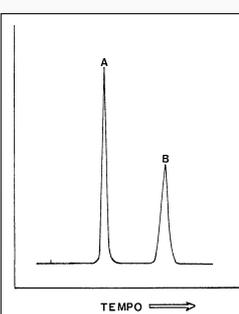
Capillary Column

Detector

Oven

Data System (if Recorder)

Cromatograma típico

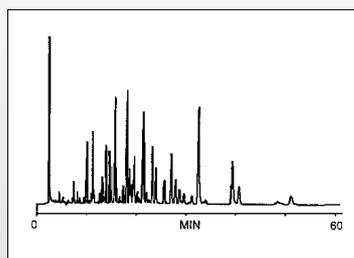


TEMPO →

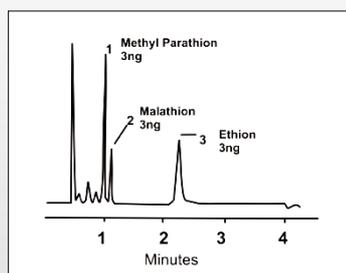
Vantagens da GC

- Elevada resolução
- Alta velocidade de análise
- Alta sensibilidade
- Ótima exatidão

Vantagens da GC

- Alta resolução -

Vantagens da GC

- Alta velocidade e sensibilidade -

Vantagens da GC

- Exatidão -

Componente	Massa Verdadeira	Determinado por GC (%) \pm SD	Erro relativo (%)
n-C12	11,66	11,54 \pm 0,02	1,0
n-C13	16,94	16,91 \pm 0,02	0,2
n-C14	33,14	33,17 \pm 0,02	0,1
n-C15	38,26	38,38 \pm 0,03	0,3

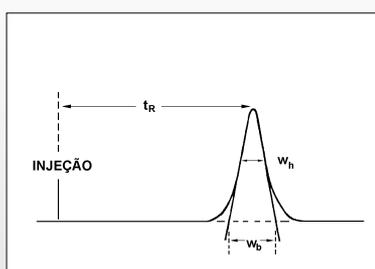
Limitações da GC

- Amostra deve ser volátil
- Amostras "sujas" requerem limpeza
- Requer o uso de outro instrumento (ex. MS) para confirmação de identidade
- Necessário treinamento / experiência

Amostras Típicas para GC

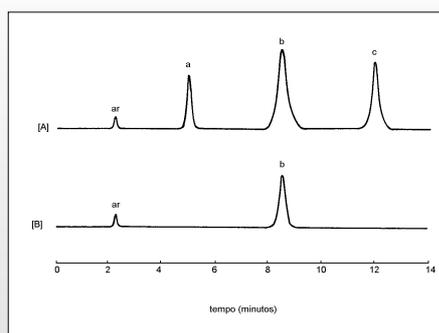
- Gases, líquidos ou sólidos
- Massa molecular 2 - > 1000
- Orgânicos ou inorgânicos
- Amostra precisa ser volátil !

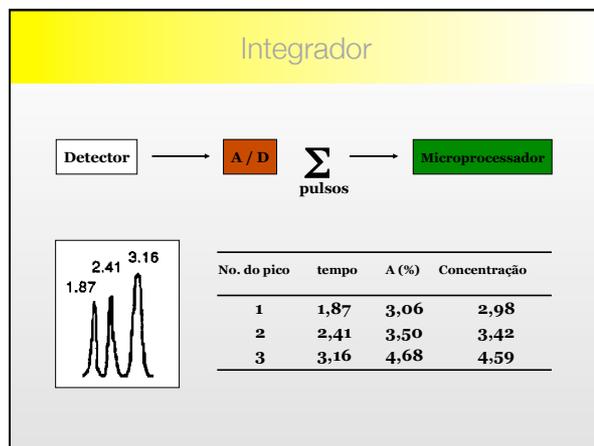
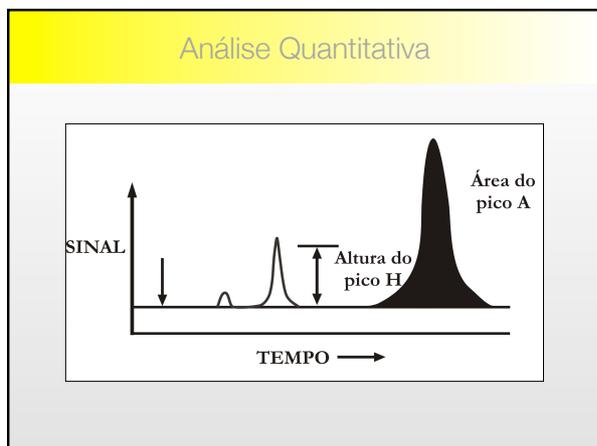
Análise Qualitativa



Técnicas auxiliares (MS, IR, NMR) fornecem identificação mais confiável.

Análise Qualitativa





Sistema de Dados



PRINTER / PLOTTER

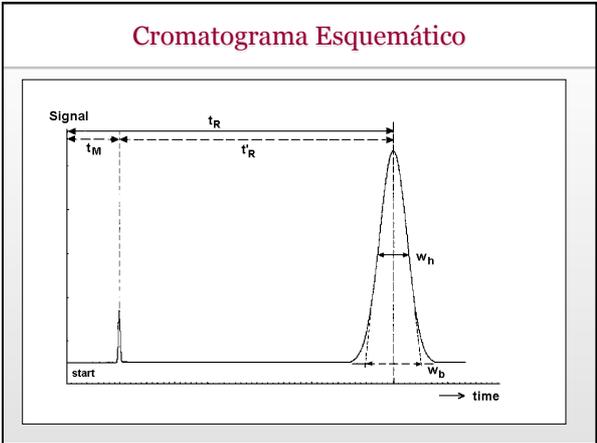
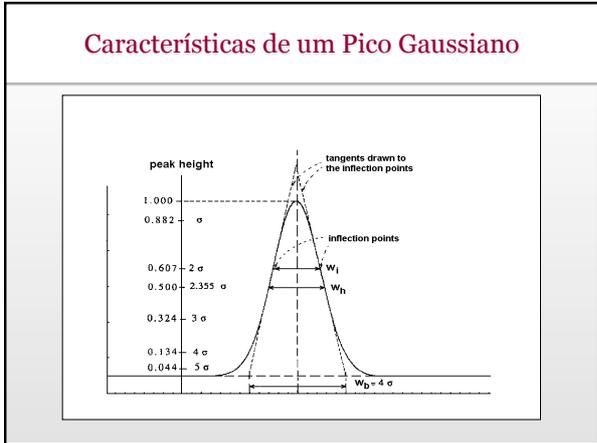
- Fácil de usar
- Preço moderado



COMPUTER WORKSTATION

- Flexível, poderoso
- Mais caro

Parâmetros Cromatográficos Fundamentais



1. Fator de Retenção, k

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad k = \frac{t'_R}{t_M} \quad [1]$$

- t_M = tempo que uma molécula da fase móvel passa na coluna; denominado de "hold-up time", tempo morto, ou tempo de retenção de um soluto não retido (t_0).
- t'_R = tempo de retenção ajustado ou tempo que o soluto passa na fase estacionária.

☞ k é adimensional, enquanto que tempo de retenção não é.

2. Resolução, R_S

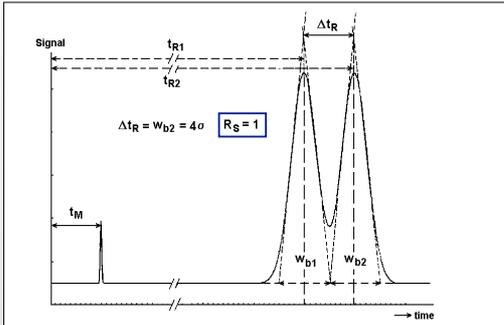
$$R_S = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{1}{2}(w_{b1} + w_{b2})} \quad [2]$$

R_S = Resolução entre dois picos; t_{R1} = Tempo de retenção do pico 1;
 t_{R2} = Tempo de retenção do pico 2; w_{b1} = Largura do pico 1 na base;
 w_{b2} = Largura do pico 2 na base.

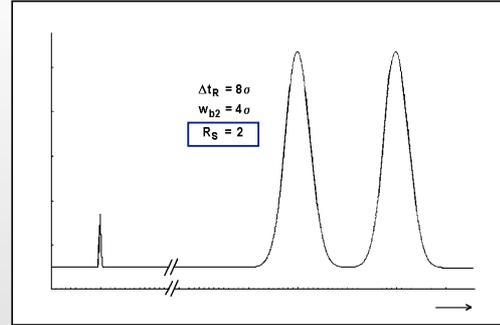
☞ Não confundir R_s com R , fator de retardamento, o qual fornece a fração do componente da amostra na fase móvel, e está relacionado ao fator de retenção, k .

$$R = \frac{1}{1 + k} \quad [3]$$

2. Resolução, R_S



2. Resolução, R_S



3. Eficiência da Coluna

A **eficiência** de uma coluna cromatográfica é, usualmente, medida através do número de pratos teóricos, N

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 \quad N = 16 \left(\frac{t_{R2}}{w_{b2}}\right)^2 \quad N = 5,54 \left(\frac{t_{R2}}{w_h}\right)^2 \quad [5]$$

☞ Quanto maior t_R e menor σ (ou w_b ou w_h), maior será N .

3. Eficiência da Coluna

Outra maneira de medir-se a eficiência é através da **Altura Equivalente a um Prato Teórico, H** :

$$H = \frac{L}{N} \quad [6]$$

☞ H é o comprimento necessário de uma coluna para gerar um prato teórico. Quanto maior N menor será H e mais eficiente a coluna.

4. Retenção Relativa, α

O fator de separação, α , é a relação existente entre o tempo que dois picos permanecem na fase estacionária.

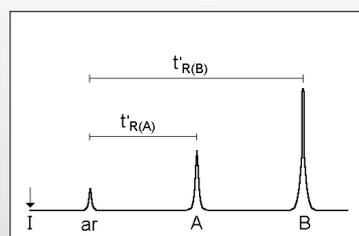
$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{K_2}{K_1} \quad [7]$$



Quanto maior o valor de α , mais seletiva será a fase estacionária para aquele par de compostos.

4. Retenção Relativa, α

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}}$$



5. Equação Mestra da Resolução

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k_2}{1 + k_2} \quad [13]$$

Conclusões

- Para **aumentar a resolução** R_s :
 1. k ideal: entre 2 e 6
 2. α ideal: entre 1,05 e 1,20
 3. N ideal: quanto maior, melhor (cuidado com t_R).