

CG - APLICAÇÃO

Quais misturas podem ser separadas por CG ?

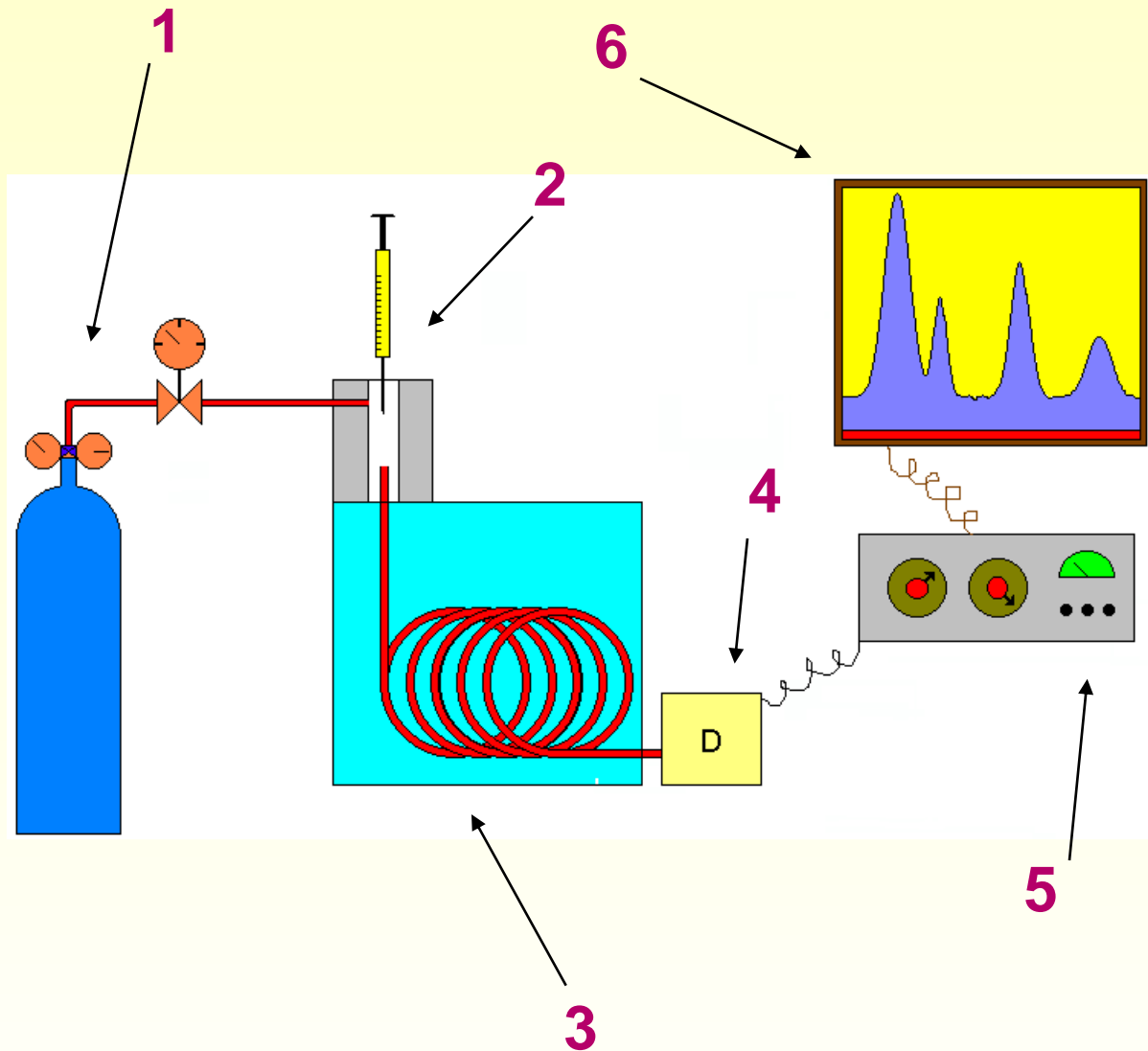


(para uma substancia qualquer poder ser “arrastada” por um fluxo de um gás ela deve ser dissolver - pelo menos parcialmente - nesse gás)



Misturas cujos constituintes sejam
VOLÁTEIS

CG - EQUIPAMENTO



1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.

2 - **Injetor (Vaporizador) de Amostra.**

3 - **Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.**

4 - **Detector.**

5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.

6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

INSTRUMENTAÇÃO

Gás de Arraste

Fase Móvel: **NÃO** interage com a amostra

Requisitos

INERTE

PURO

CUSTO

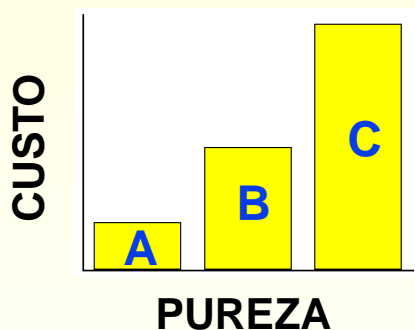
**COMPATIBILIDADE
E COM O
DETECTOR**

INSTRUMENTAÇÃO

Gás de Arraste

Requisitos:

CUSTO - Gases de altíssima pureza podem ser muito caros.



A = 99,995 % (4.5)

B = 99,999 % (5.0)

C = 99,9999 % (6.0)

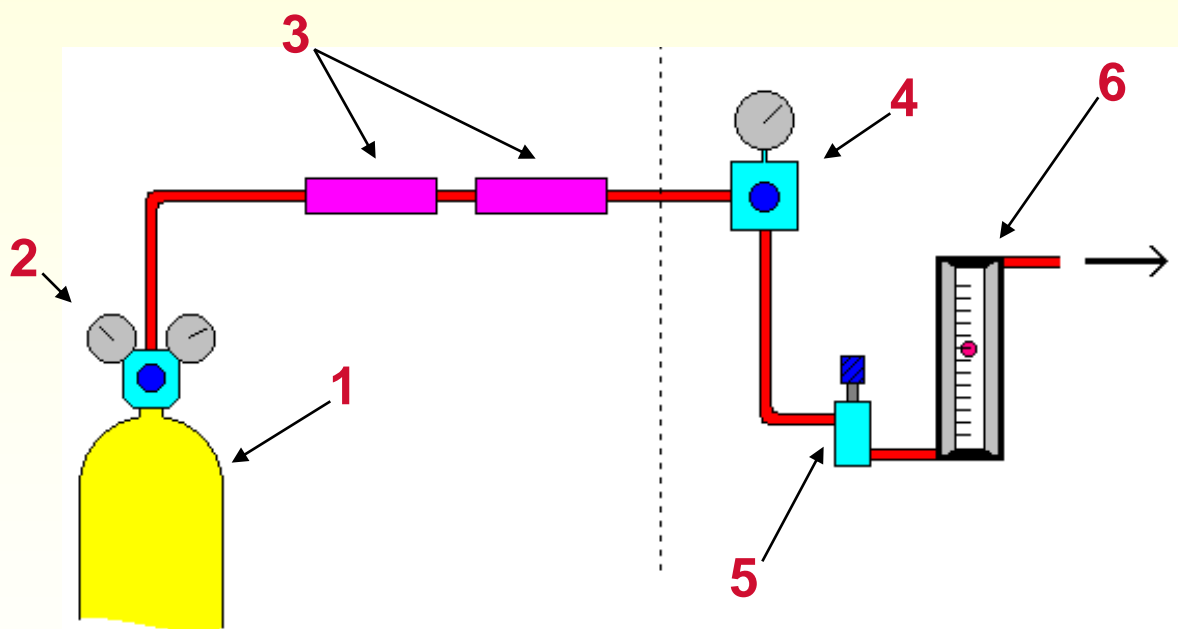
COMPATÍVEL COM DETECTOR - Cada detector demanda um gás de arraste específico

INSTRUMENTAÇÃO

Alimentação de Gás de Arraste

Componentes necessários à linha de gás:

- ✦ controladores de vazão / pressão de gás
- ✦ dispositivos para purificação de gás (“traps”)

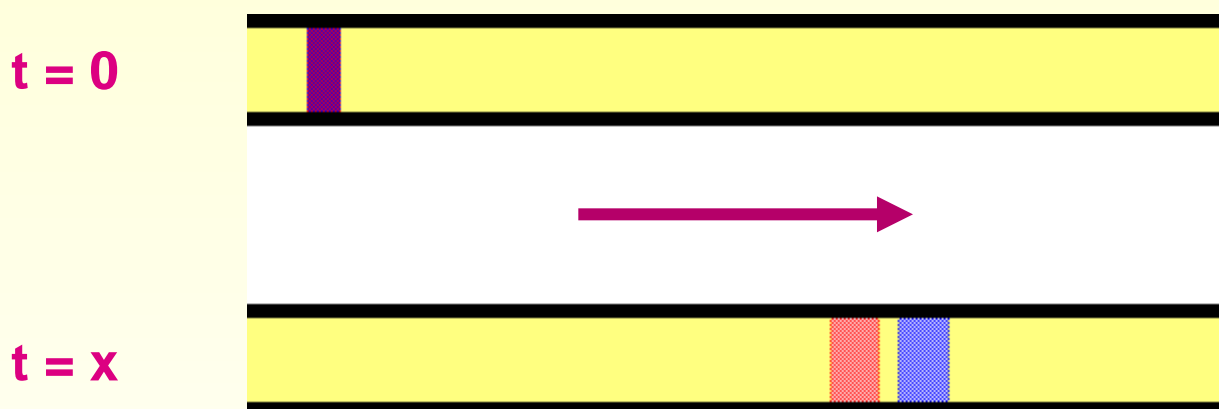


INSTRUMENTAÇÃO

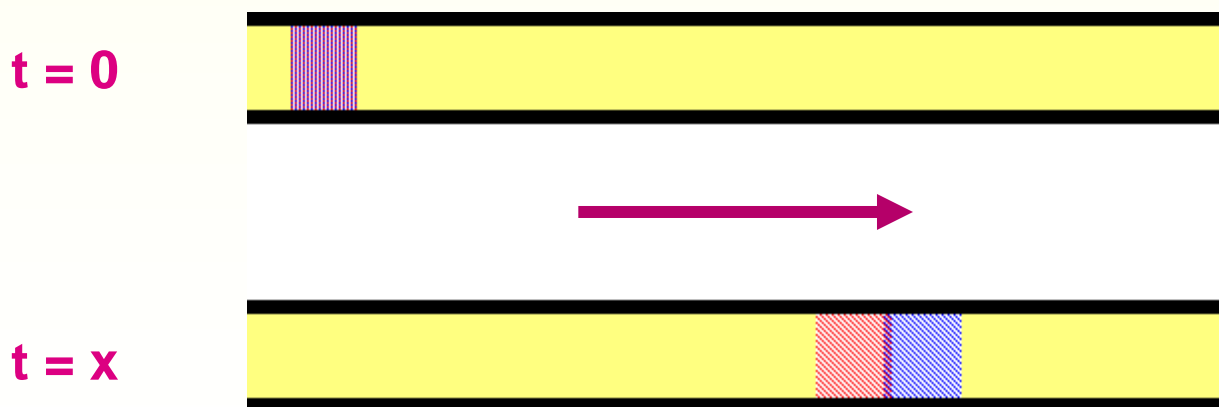
Dispositivos de Injeção de Amostra

Injetores (**VAPORIZADORES**)

Injeção instantânea:

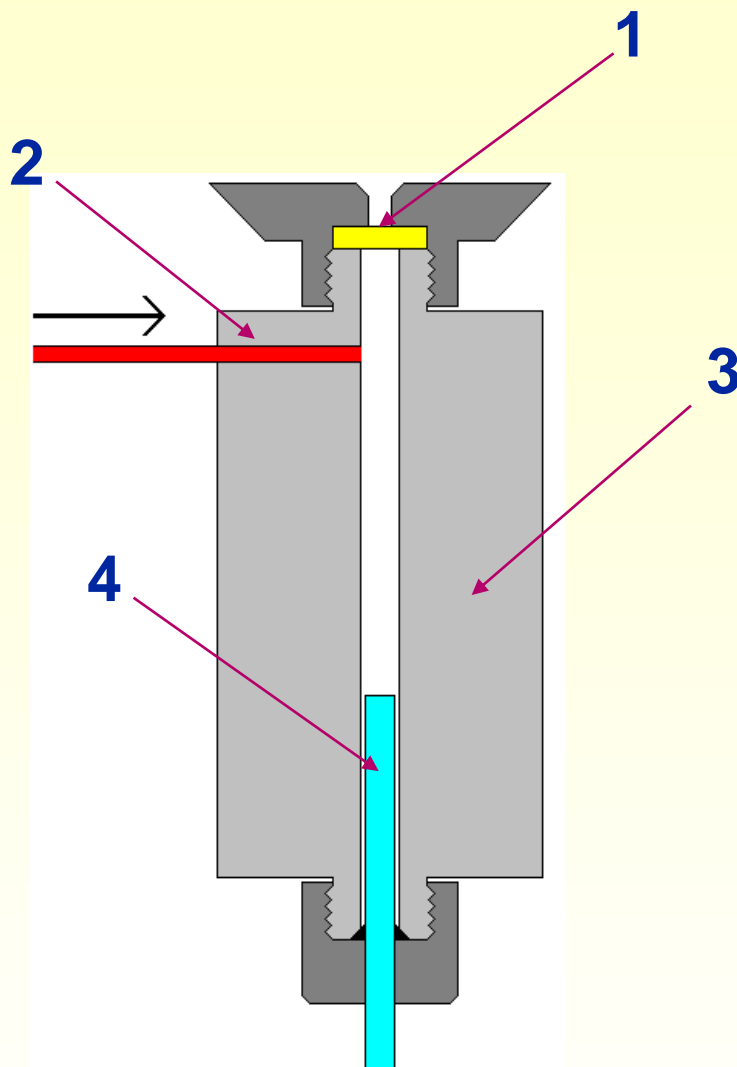


Injeção lenta:



INSTRUMENTAÇÃO

Injetor "on-column" Convencional



1 - Septo (silicone)

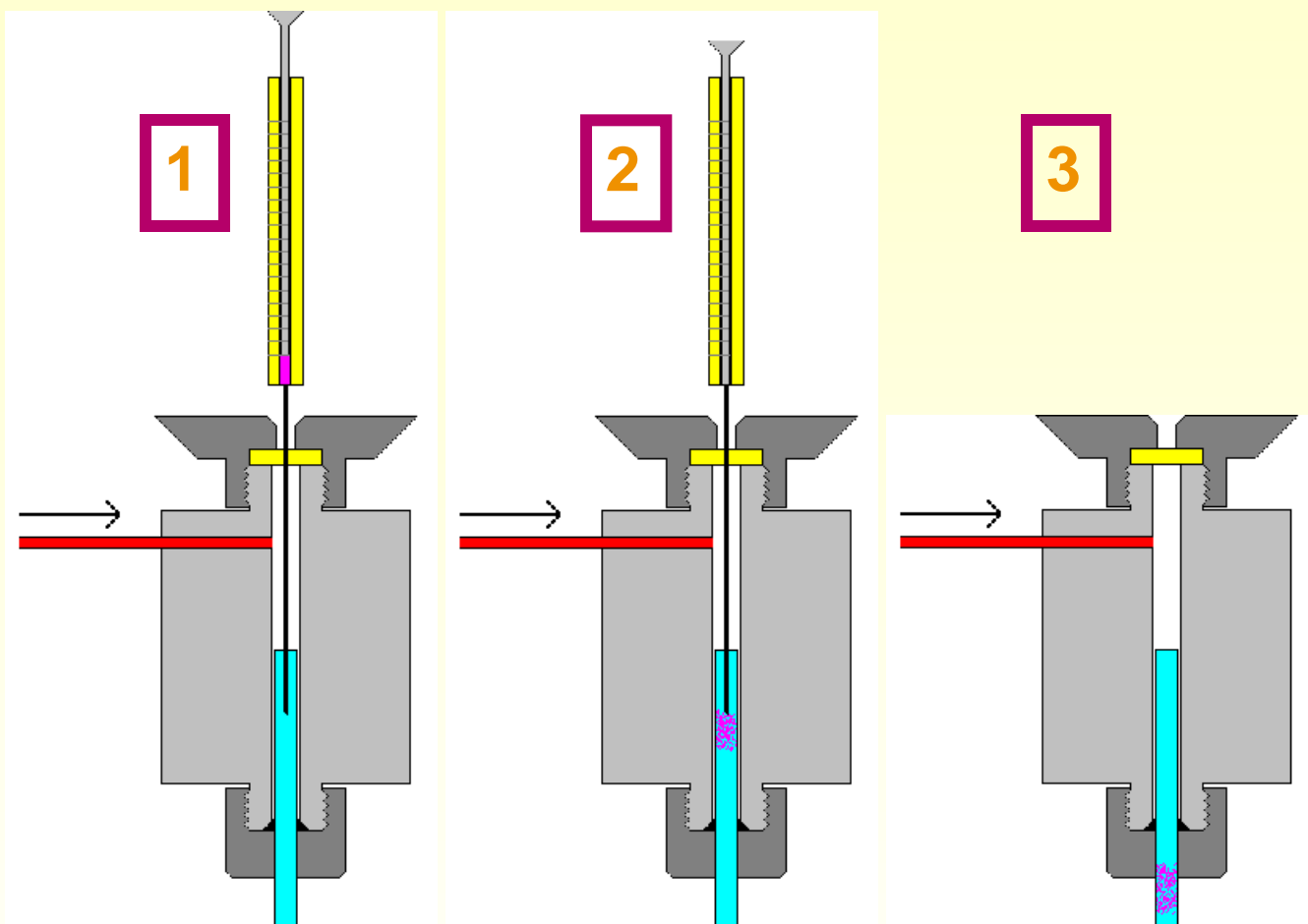
2 - Alimentação de gás de arraste)

3 - Bloco metálico aquecido

4 - Ponta da coluna cromatográfica

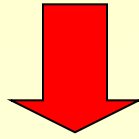
INSTRUMENTAÇÃO

Injeção "on-column" de líquidos

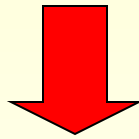


- 1** - Ponta da agulha da microseringa é introduzida no início da coluna.
- 2** - Amostra injetada e vaporizada instantaneamente no início da coluna.
- 3** - "Plug" de vapor de amostra forçado pelo gás de arraste a fluir pela coluna.

Parâmetros de Injeção



TEMPERATURA DO INJETOR



VOLUME INJETADO

COLUNA

Amostras Líquidas

Amostras Gasosas

empacotada
 $\varnothing = 3,2 \text{ mm } (1/4")$



0,2 μL ... 20 μL



0,1 ml ... 50 mL

capilar
 $\varnothing = 0,25 \text{ mm}$



0,01 μL ... 3 μL



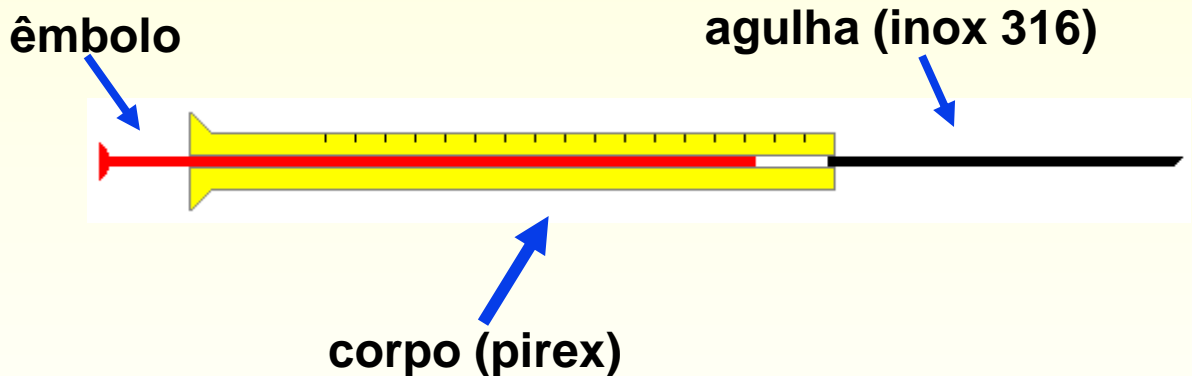
0,001 ml ... 0,1 mL

INSTRUMENTAÇÃO

Microsseringas para Injeção

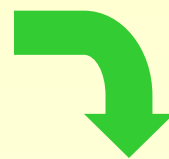
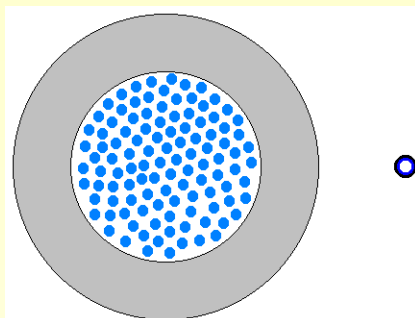
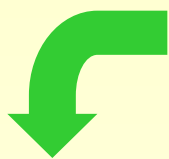
LÍQUIDOS Capacidades típicas: 1 μL , 5 μL e 10 μL

Microseringa de 10 μL :



INSTRUMENTAÇÃO

Colunas



EMPACOTADA

$\varnothing = 3 \text{ a } 6 \text{ mm}$

$L = 0,5 \text{ m a } 5 \text{ m}$

Recheada com sólido pulverizado (FE sólida ou FE líquida depositada sobre as partículas do recheio)



CAPILAR

$\varnothing = 0,1 \text{ a } 0,5 \text{ mm}$

$L = 5 \text{ m a } 100 \text{ m}$

Paredes internas recobertas com um filme fino (fração de μm) de FE líquida ou sólida

INSTRUMENTAÇÃO

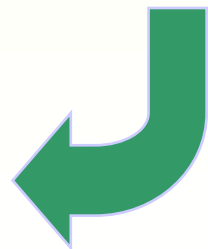
Temperatura da Coluna

Além da interação com a FE, o tempo que um analito demora para percorrer a coluna depende de sua **PRESSÃO DE VAPOR** (p^0).

$$p^0 = f \left\{ \begin{array}{l} \text{Estrutura química} \\ \text{do analito} \\ \\ \text{Temperatura} \\ \text{da coluna} \end{array} \right.$$

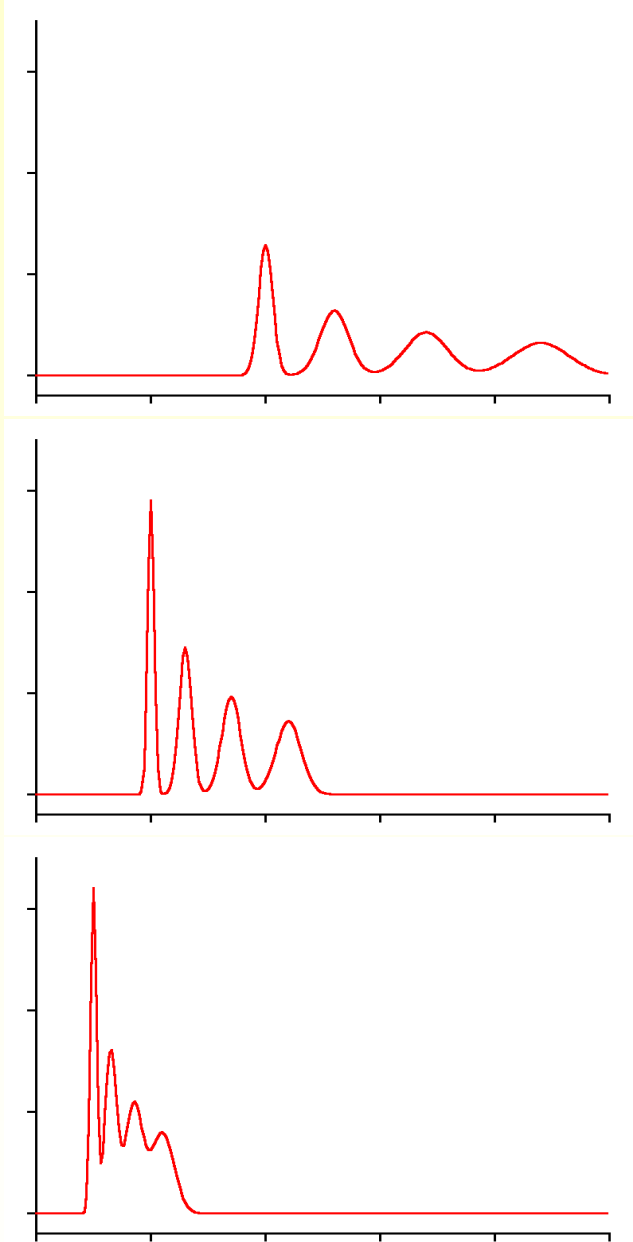


ANALITO ELUI MAIS RAPIDAMENTE (MENOR RETENÇÃO)



INSTRUMENTAÇÃO

Temperatura da Coluna



TEMPERATURA DA COLUNA

CONTROLE CONFIÁVEL DA TEMPERATURA DA COLUNA É ESSENCIAL PARA OBTER BOA SEPARAÇÃO EM CG

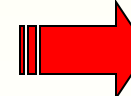
INSTRUMENTAÇÃO

Forno da Coluna

Características Desejáveis de um Forno:

 AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA DE USO Pelo menos de $T_{ambiente}$ até 400°C .

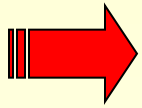
 TEMPERATURA INDEPENDENTE DOS DEMAIS MÓDULOS Não deve ser afetado pela temperatura do injetor e detector.

 TEMPERATURA UNIFORME EM SEU INTERIOR Sistemas de ventilação interna muito eficientes para manter a temperatura homogênea em todo forno.

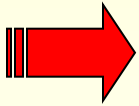
INSTRUMENTAÇÃO

Forno da Coluna

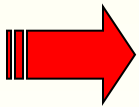
Características Desejáveis de um Forno:



FÁCIL ACESSO À COLUNA



**AQUECIMENTO E ESFRIAMENTO
RÁPIDO**



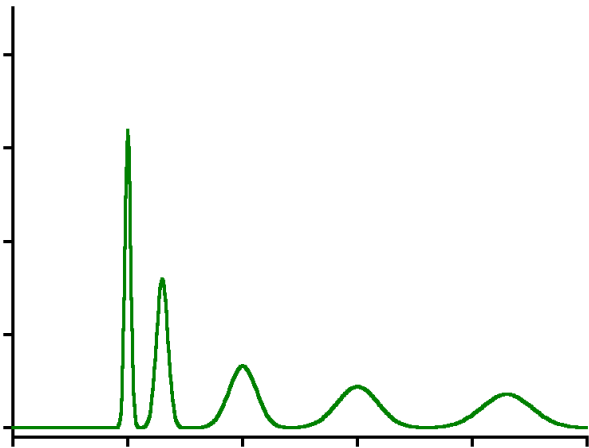
**TEMPERATURA ESTÁVEL E
REPRODUTÍVEL**

INSTRUMENTAÇÃO

Programação Linear de Temperatura

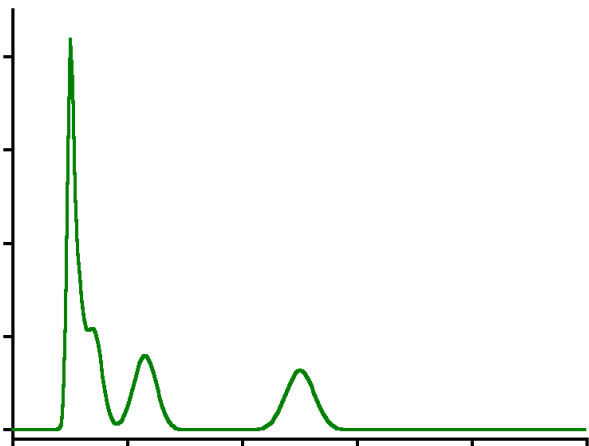
Misturas complexas (constituíntes com volatilidades muito diferentes)
separadas **ISOTERMICAMENTE:**

T_{COL} BAIXA:



- Componentes mais voláteis são separados
- Componentes menos voláteis demoram a eluir, saindo como picos mal definidos

T_{COL} ALTA:

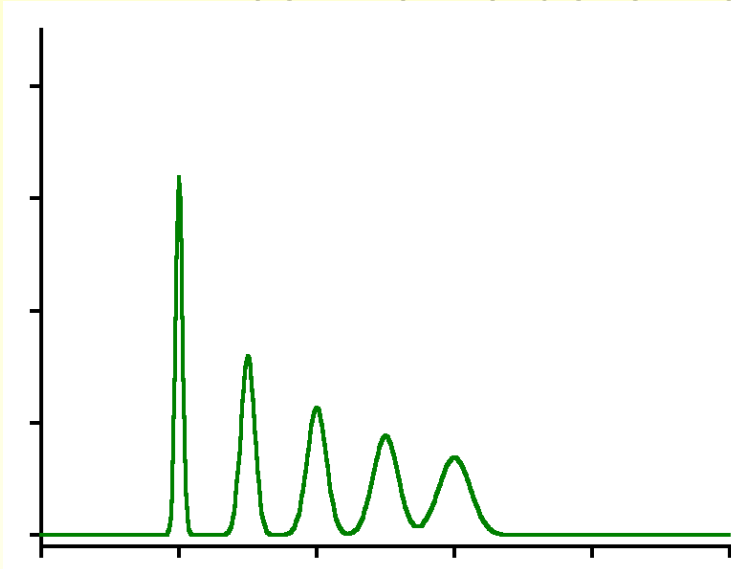


- Componentes mais voláteis não são separados
- Componentes menos voláteis eluem mais rapidamente

INSTRUMENTAÇÃO

Programação Linear de Temperatura

A temperatura do forno pode ser variada linearmente durante a separação:



Consegue-se boa separação dos componentes da amostra em menor tempo

Parâmetros de uma programação de temperatura:

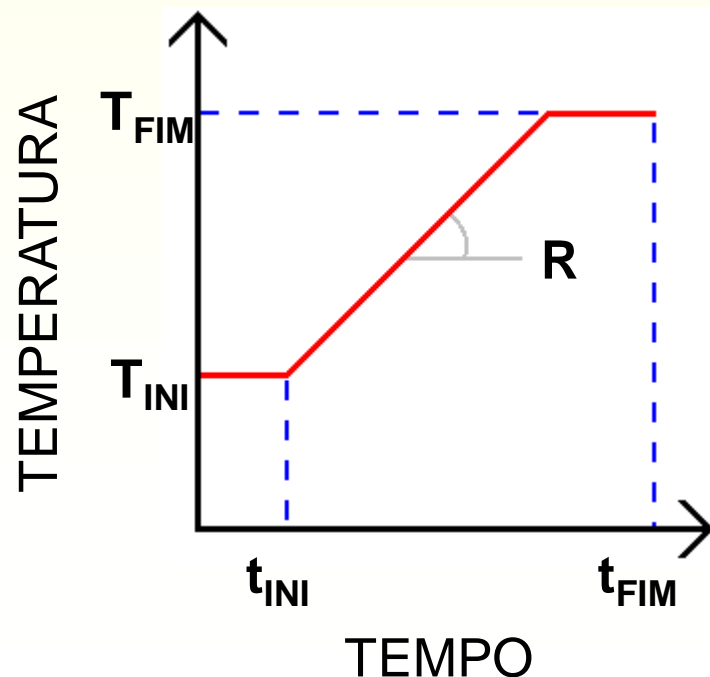
T_{INI} Temperatura Inicial

T_{FIM} Temperatura Final

t_{INI} Tempo Isotérmico Inicial

t_{FIM} Tempo Final do Programa

R Velocidade de Aquecimento

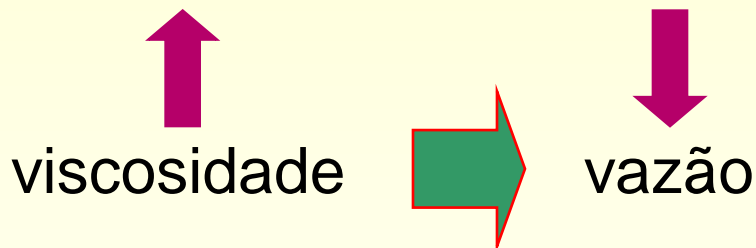


INSTRUMENTAÇÃO

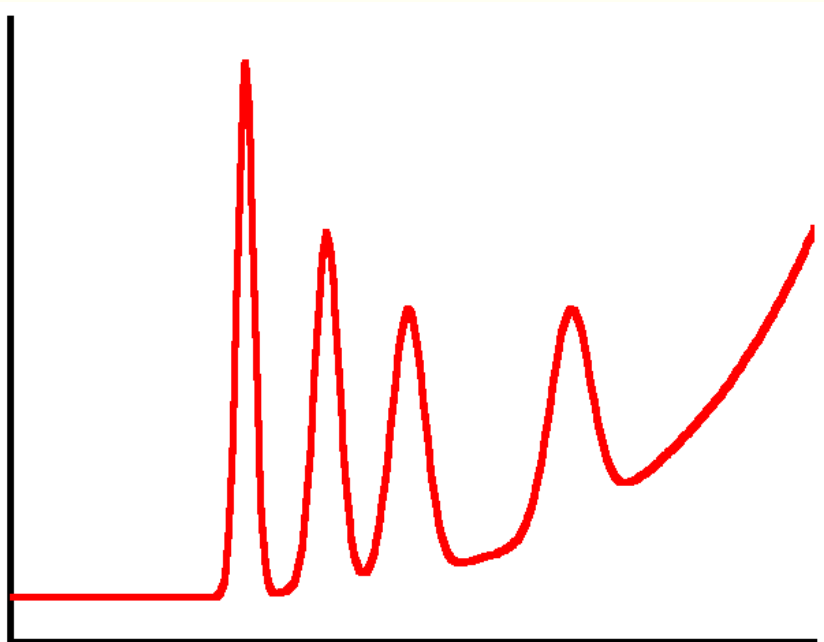
Programação Linear de Temperatura

Possíveis problemas associados à PLT:

VARIAÇÕES DE VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE



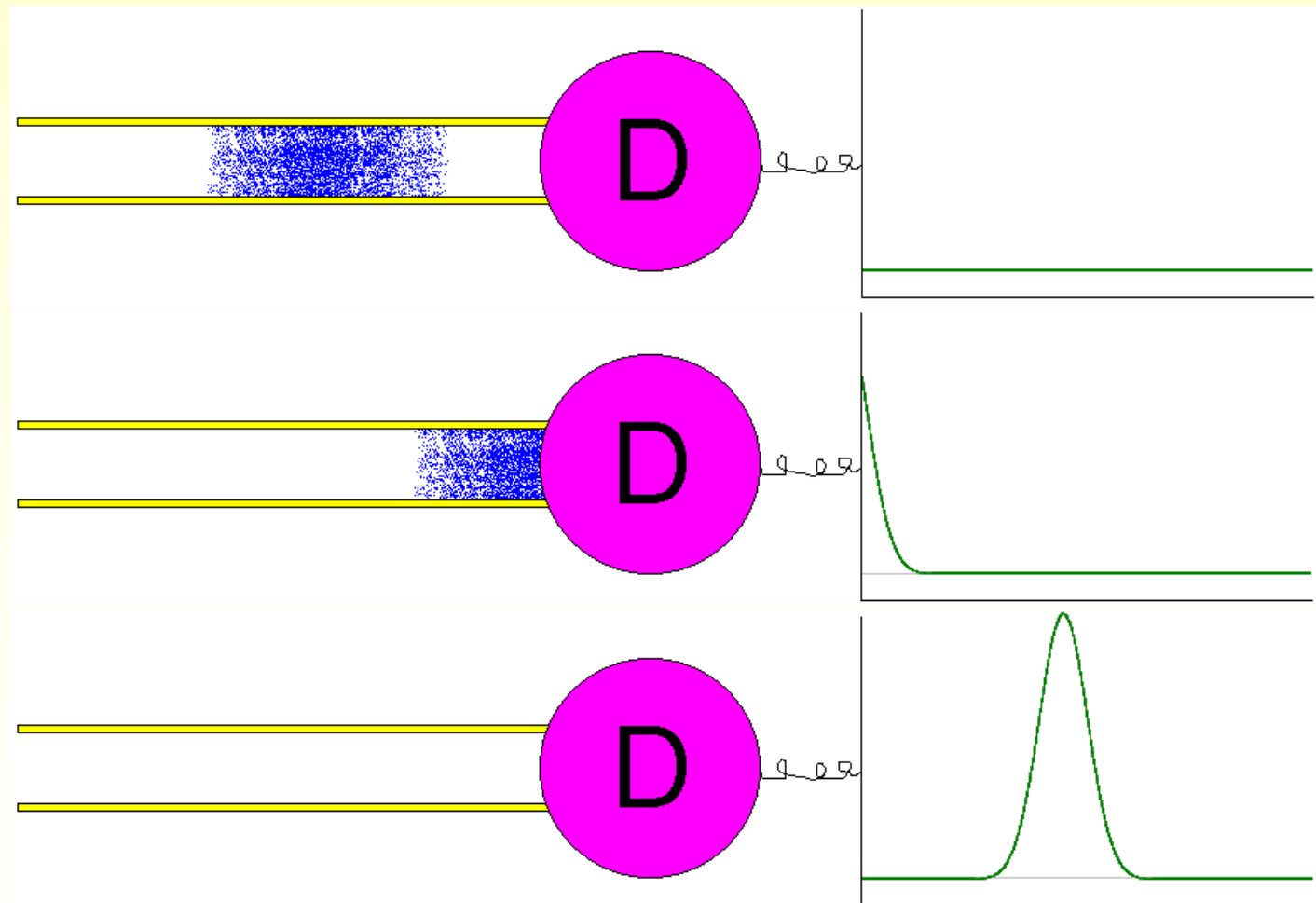
DERIVA ("DRIFT") NA LINHA DE BASE *Devido ao aumento de volatilização de FE líquida*



INSTRUMENTAÇÃO

Detectores

Dispositivos que examinam continuamente o material eluido, gerando sinal quando da passagem de substâncias que não o gás de arraste



*Gráfico Sinal x Tempo = **CROMATOGRAMA***
Idealmente: cada substância separada aparece como um PICO no cromatograma.

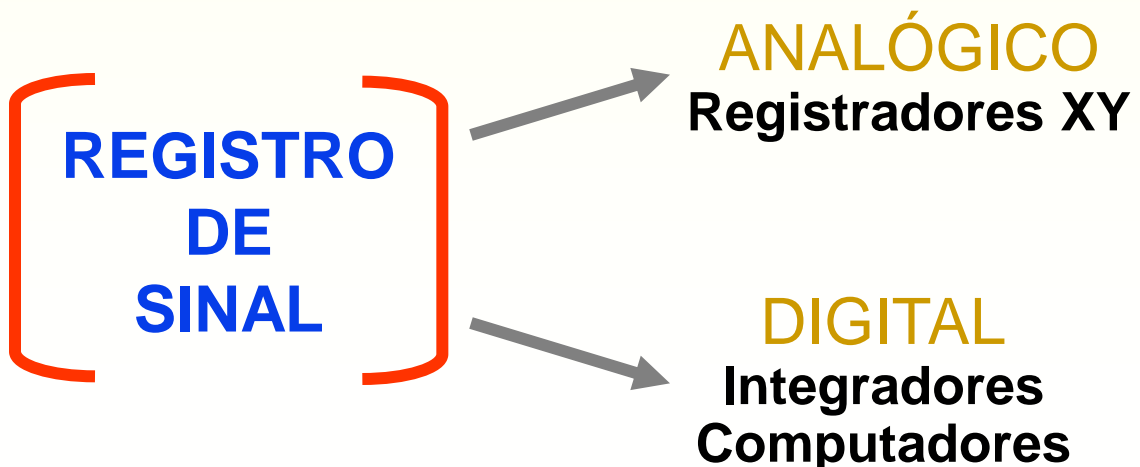
INSTRUMENTAÇÃO

Detectores

 DETECTOR POR CONDUTIVIDADE TÉRMICA (DCT ou TCD)

 DETECTOR POR IONIZAÇÃO EM CHAMA (DIC ou FID)

 DETECTOR POR CAPTURA DE ELÉTRONS (DCE ou ECD)

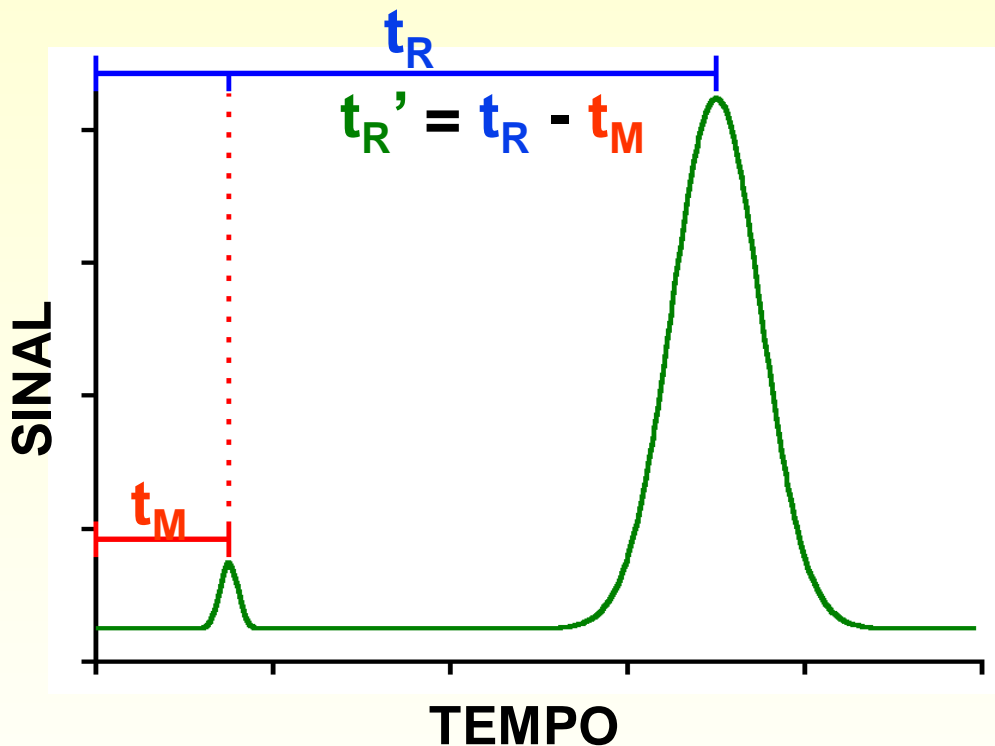


TEORIA BÁSICA

Tempo de Retenção Ajustado, t_R'

O parâmetro diretamente mensurável de retenção de um analito é o

TEMPO DE RETENÇÃO AJUSTADO, t_R' :



t_R = Tempo de Retenção (tempo decorrido entre a injeção e o ápice do pico cromatográfico)

t_M = Tempo de Retenção do Composto Não-Retido (tempo mínimo para um composto que não interaja com a FE atravessar a coluna)

t_R' = Tempo de Retenção Ajustado (tempo médio que as moléculas do analito passam sorvidas na FE)

TEORIA BÁSICA

Volume de Retenção Ajustado, V_R'

Embora não diretamente mensurável, o parâmetro fundamental de retenção é o

VOLUME DE RETENÇÃO AJUSTADO, V_R' :

vazão do gás de arraste

$$\left(t'_R = t_R - t_M \right) \times F_C \rightarrow V'_R = V_R - V_M$$

V_R = **Volume de Retenção** (volume de gás de arraste necessário para eluir um analito)

V_M = **Volume de Fase Móvel** (volume de gás de arraste contido na coluna; “volume morto”)

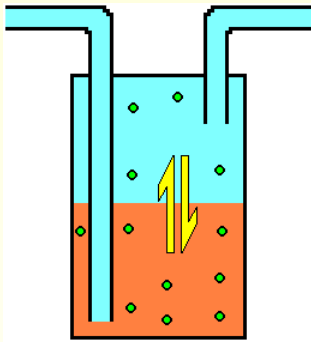
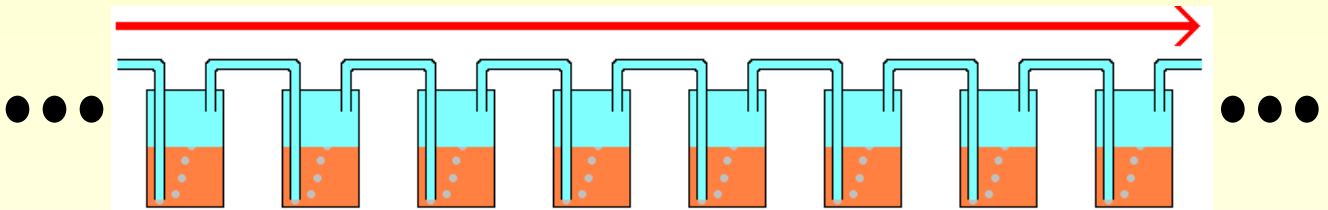
V_R' = **Volume de Retenção Ajustado** (volume de gás de arraste consumido enquanto o analito está sorvido na FE)

$$V'_R = f \left\{ \begin{array}{l} \text{Fatores termodinâmicos} \\ \text{Parâmetros dimensionais da coluna} \end{array} \right.$$

TEORIA BÁSICA

Constante de Distribuição, K_C

Coluna cromatográfica: série de estágios independentes onde acontece o equilíbrio entre o analito dissolvido na fase estacionária e no gás de arraste:



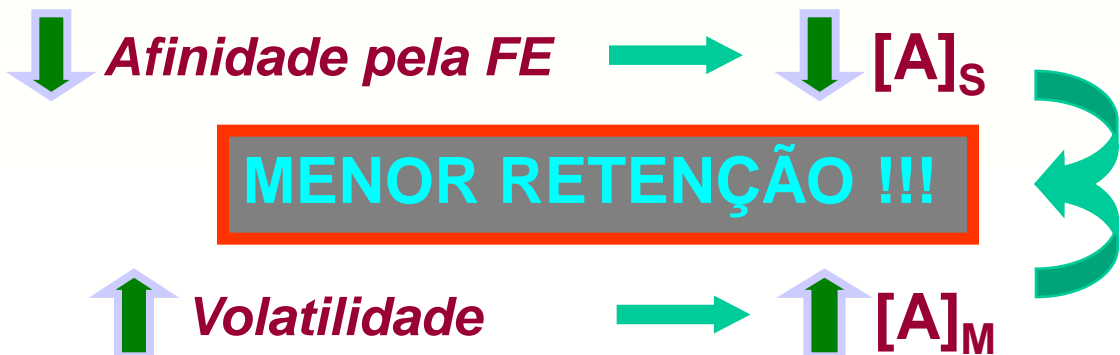
Ocorre um “quase-equilíbrio” entre o analito sorvido na FE e dissolvido no gás de arraste.

$$K_C = \frac{[A]_S}{[A]_M}$$

K_C = Constante de Distribuição

$[A]_S$ = concentração do analito na FE

$[A]_M$ = concentração do analito no gás



TEORIA BÁSICA

Fator de Retenção, k

Expressando o equilíbrio em termos da MASSA do analito em cada fase, ao invés da concentração:

$$K_c = \frac{[A]_s}{[A]_M} = \frac{\frac{W_s}{V_s}}{\frac{W_M}{V_M}} = \frac{\left(\frac{W_s}{V_s}\right)}{\left(\frac{W_M}{V_M}\right)} = \frac{W_s}{W_M} \times \frac{V_M}{V_s}$$

FATOR DE RETENÇÃO, k :
razão entre as massas de analito contidas na FE (W_s) e gás de arraste (W_M)

$$k = \frac{W_s}{W_M}$$

RAZÃO DE FASES, β :
razão entre volumes de FE e gás de arraste na coluna

$$\beta = \frac{V_M}{V_s}$$

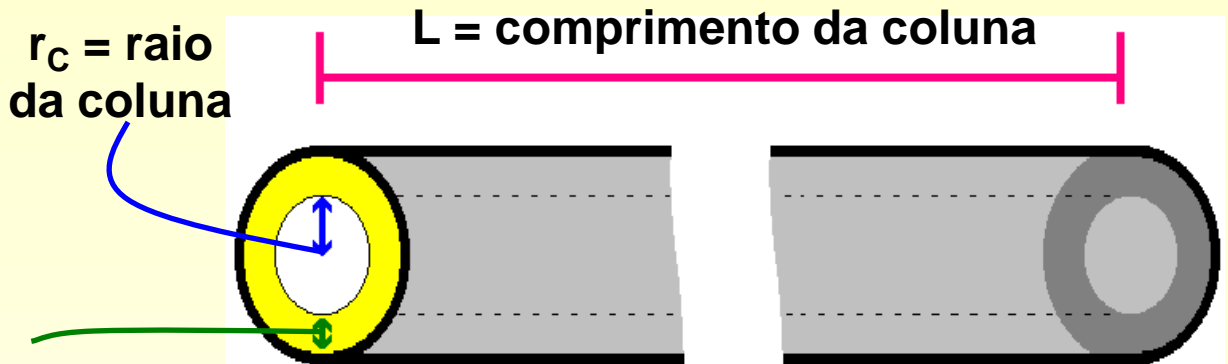
$$K_c = k \times \beta$$
$$k = \frac{K_c}{\beta}$$

O fator de retenção k depende da constante termodinâmica de distribuição K_c e da razão de fases β da coluna

TEORIA BÁSICA

Razão de Fases, β

Depende das **DIMENSÕES** da coluna:



d_f = espessura do filme de FE

$$\beta = \frac{(r_c - d_f)^2}{2r_c d_f} \quad r_c \gg d_f \quad \beta \approx \frac{r_c}{2d_f}$$

Valores de β para colunas capilares de dimensões típicas:

Empacotadas:
 $5 < \beta < 50$

d_c / mm	d_f / μm	β
0.10	0.10	250
0.20	0.11	455
0.20	0.33	152
0.25	0.25	250
0.25	1.00	63
0.32	0.17	471
0.32	0.52	154
0.32	1.00	80
0.53	0.88	151
0.53	2.65	50
0.53	5.00	27

TEORIA BÁSICA

Relações entre V_R' , K_C e β

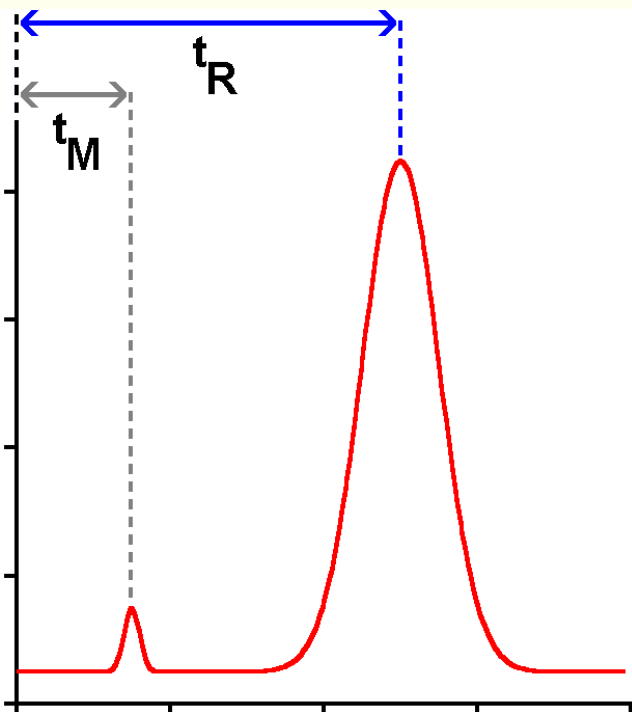
V_R' pode ser definido em função de K_C e β :

$$V_R' = K_C \cdot \frac{V_M}{\beta}$$

V_R' depende diretamente da constante de distribuição do soluto entre a FE e o gás de arraste e das dimensões da coluna.

Outra
combinação
possível:

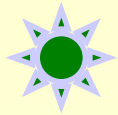
$$k = \frac{V_R'}{V_M} = \left(\frac{V_R}{V_M} \right) - 1 = \left(\frac{t_R}{t_M} \right) - 1$$



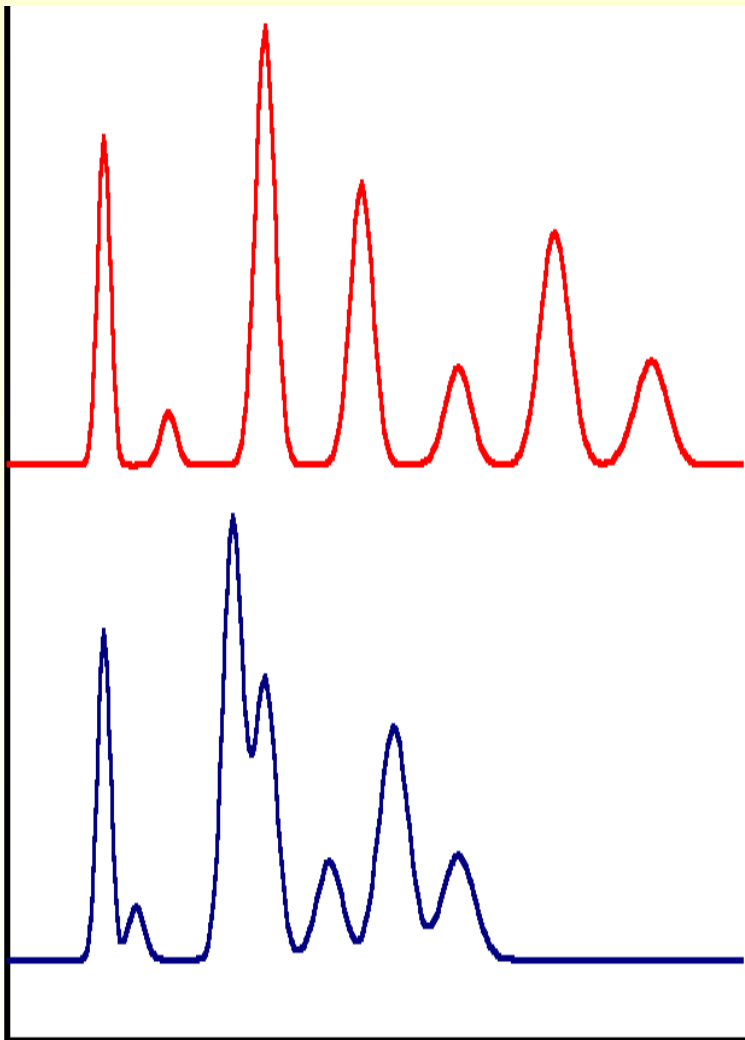
É possível estimar tanto o fator de retenção quanto a constante de distribuição a partir do cromatograma

FASES ESTACIONÁRIAS

Características de uma FE ideal



SELETIVA Deve interagir diferencialmente com os componentes da amostra.



FE Seletiva:
separação
adequada dos
constituintes da
amostra

FE pouco Seletiva:
má resolução
mesmo com coluna
de boa eficiência

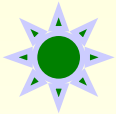
Regra geral: a FE deve ter características tanto quanto possível próximas das dos solutos a serem separados (polar, apolar, aromático ...)

FASES ESTACIONÁRIAS

Características de uma FE ideal



AMPLA FAIXA DE TEMPERATURAS DE USO Maior flexibilidade na otimização da separação.



BOA ESTABILIDADE QUÍMICA E TÉRMICA Maior durabilidade da coluna, não reage com componentes da amostra



POUCO VISCOSA Colunas mais eficientes (menor resistência à transferência do analito entre fases)

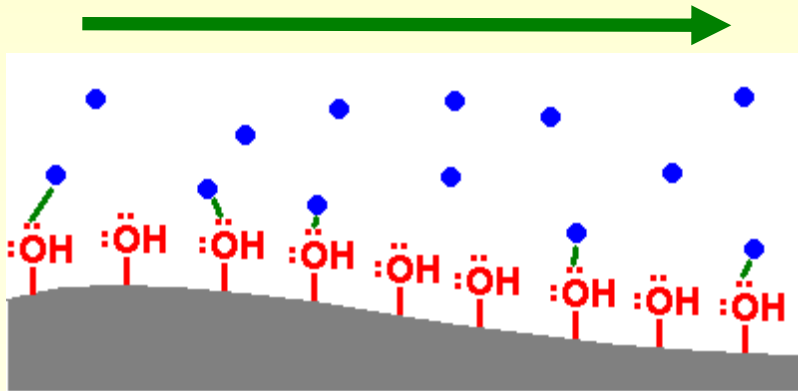


DISPONÍVEL EM ELEVADO GRAU DE PUREZA Colunas reproduzíveis; ausência de picos “fantasma” nos cromatogramas.

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Sólidas: Adsorção

O fenômeno físico-químico responsável pela interação analito + FE sólida é a **ADSORÇÃO**



A adsorção ocorre na interface entre o gás de arraste e a FE sólida



ADSORÇÃO

Sólidos com grandes áreas superficiais (partículas finas, poros)

Solutos polares

Sólidos com grande número de sítios ativos (hidroxilas, pares de eletrons...)

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Sólidas

Características Gerais:

- Sólidos finamente granulados (diâmetros de partículas típicos de 105 μm a 420 μm).
- Grandes áreas superficiais (até $10^2 \text{ m}^2/\text{g}$).

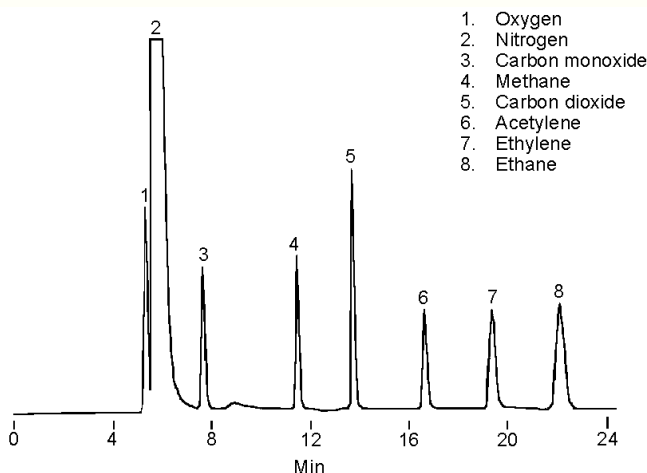
Mais usados:

Polímeros Porosos Porapak (copolímero estireno-divinilbenzeno), Tenax (polióxido de difenileno)

Sólidos Inorgânicos Carboplot, Carboxen (carvões ativos grafitizados), Alumina, Peneira Molecular (argila microporosa)

Principais Aplicações:

- Separação de gases fixos
- Compostos leves
- Séries homólogas



GASES DE REFINARIA

Coluna: Carboxen-1000 60-80 mesh; 15' x 1/8"

T_{COL}: 35°C a 225°C / 20°C. min⁻¹

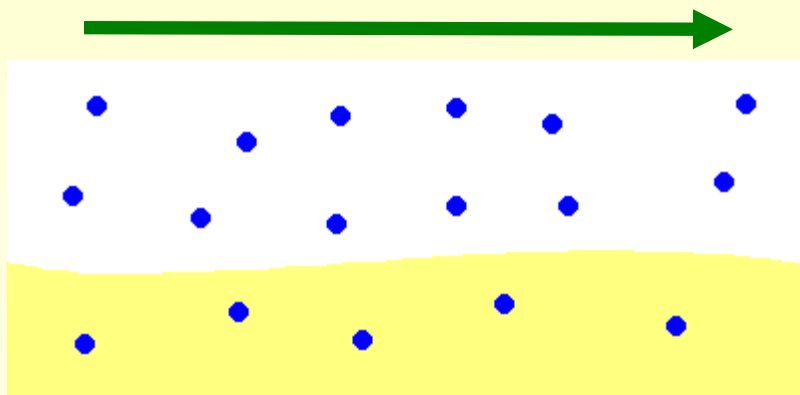
Gás de Arraste: He @ 30 ml.min⁻¹

Detector: TCD

FASES ESTACIONÁRIAS

FE Líquidas: Absorção

O fenômeno físico-químico responsável pela interação analito + FE líquida é a **ABSORÇÃO**



A absorção ocorre no interior do filme de FE líquida (fenômeno INTRAFacial)

 **ABSORÇÃO**

Filmes espessos de FE líquida

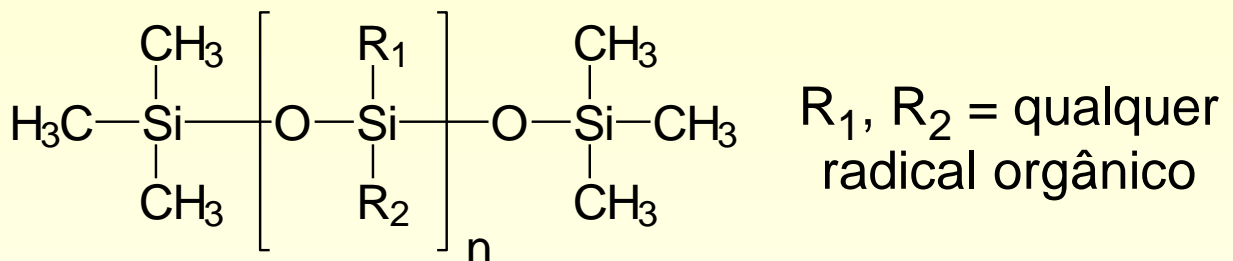
Grande superfície líquida exposta ao gás de arraste

Interação forte entre a FE líquida e o analito (grande solubilidade)

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

➤ **SILICONES (polisiloxanas)** As FE mais empregadas em CG. Cobrem ampla faixa de polaridades e propriedades químicas diversas.



- ***Ligação Si-O extremamente estável = elevada estabilidade térmica e química das FE.***

- ***Silicones são fabricados em larga escala para diversas aplicações = minimização de custo do produto + tecnologia de produção e purificação largamente estudada e conhecida.***

- ***Praticamente qualquer radical orgânico ou inorgânico pode ser ligado à cadeia polimérica = FE “ajustáveis” a separações específicas + facilidade de imobilização por entrecruzamento e ligação química a suportes***

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

FE derivadas de polidimetilsiloxano (PDMS) por substituição de $-CH_3$ por radicais orgânicos, em ordem crescente aproximada de polaridade:

Substituintes	Nomes Comerciais	Observações	
-	SE-30 OV-1 OV-101 SP-2100	mais apolares da série pouco seletivas	
carborano ?	Dexsil 300GC	similar a PDMS estável até > 400°C	
fenil 5 %	SE-52 SE-54 OV-3 OV-5 OV-73	pouco polar	
cianopropil 7%	fenil 7%	OV-1701 SPB-7 CP-Sil 19CB	moderadamente polar
fenil 50 %	-	OV-17 SP-2250 HP-50+ SPB-50	moderadamente polar retém aromáticos
trifluoropropil 50%	-	OV-210 QF-1	moderadamente polar retém compostos carbonílicos
cianopropil 50%	fenil 50%	OV-225 SP-2300 CP-Sil 43CB	polar retem doadores de elétrons
cianopropil 100%	-	SP-2340 SP-2330 Silar-9 CP	altamente polar

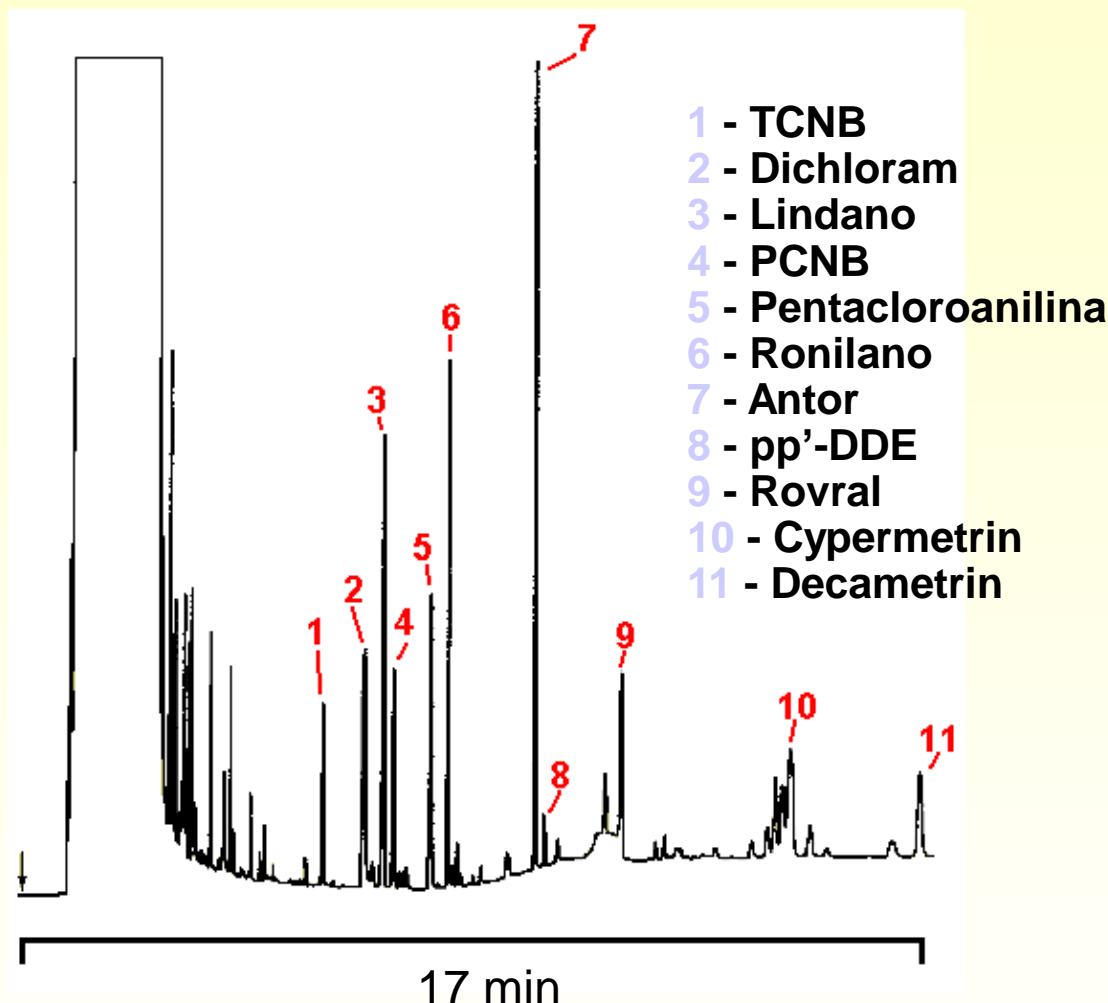
Diferenças entre FE de composição similar provenientes de fornecedores diferentes:

pureza, viscosidade.

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

Separação de pesticidas - FE = 100 % PDMS



Coluna: CP-Sil 5 (25 m x 0,32 mm x 0,12 μm)

T_{COL}: 195°C (6,5 min) / 195°C a 275°C (10°C.min⁻¹)

Gás de Arraste: He @ 35 cm.min⁻¹

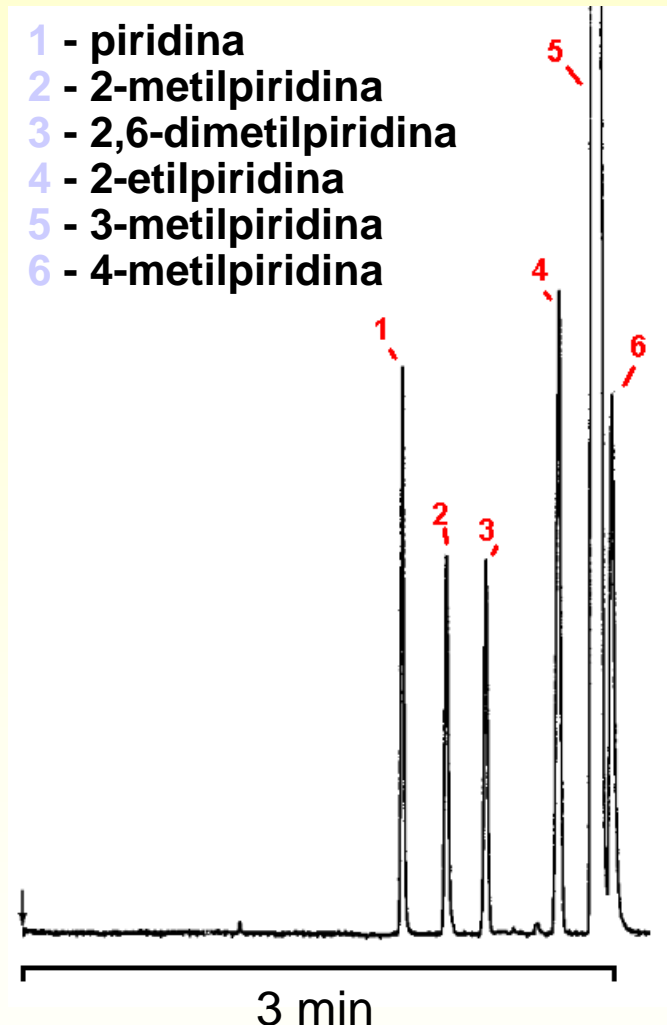
Detector: FID

Amostra: 2 μL de solução dos pesticidas “on-column”

FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

Separação de piridinas - FE = 100 % CNpropilsilicone



Coluna: CP-Sil 43CB (10 m x 0,10 mm x 0,2 μ m)

T_{COL}: 110°C (isotérmico)

Gás de Arraste: N₂ @ 16 cm.min⁻¹ **Detector:** FID

Amostra: 0,1 μ L de solução 1-2% das piridinas em 3-metilpiridina

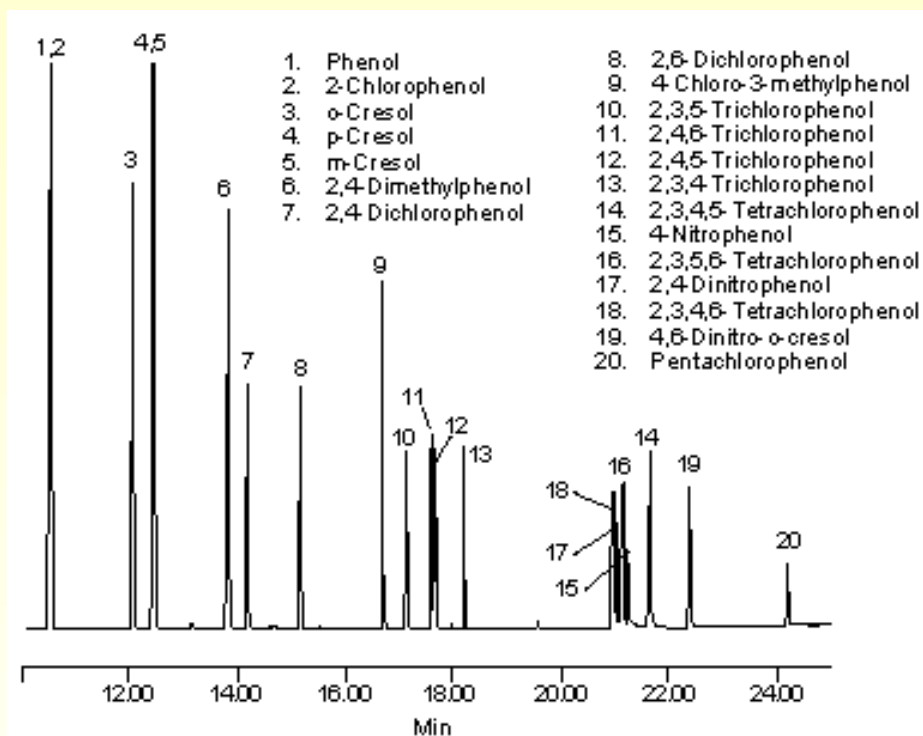
FASES ESTACIONÁRIAS

Famílias de FE Líquidas

Separação de fenóis - FE = fenilmetilsilicones

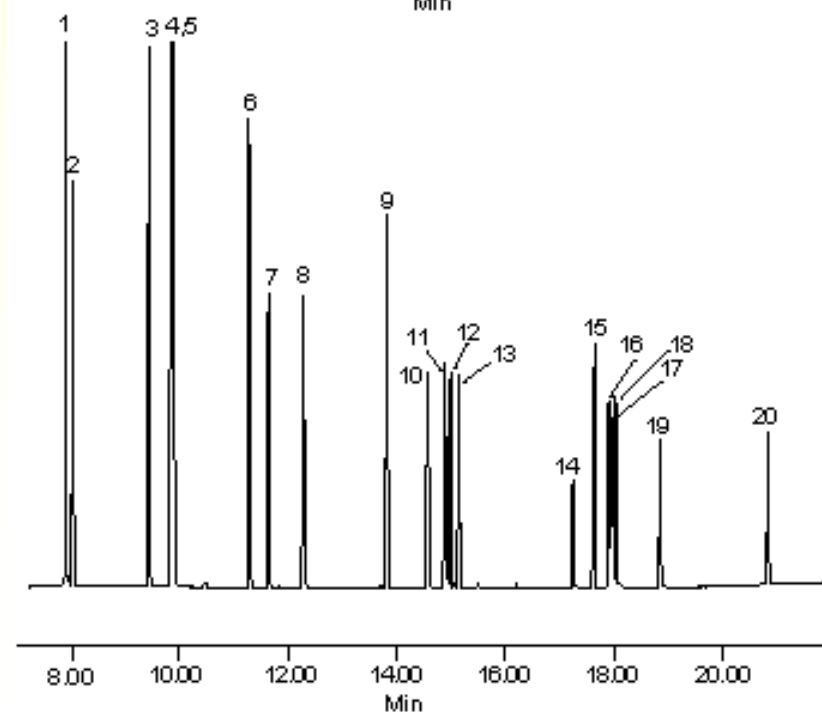
50% Ph

50% Me



5% Ph

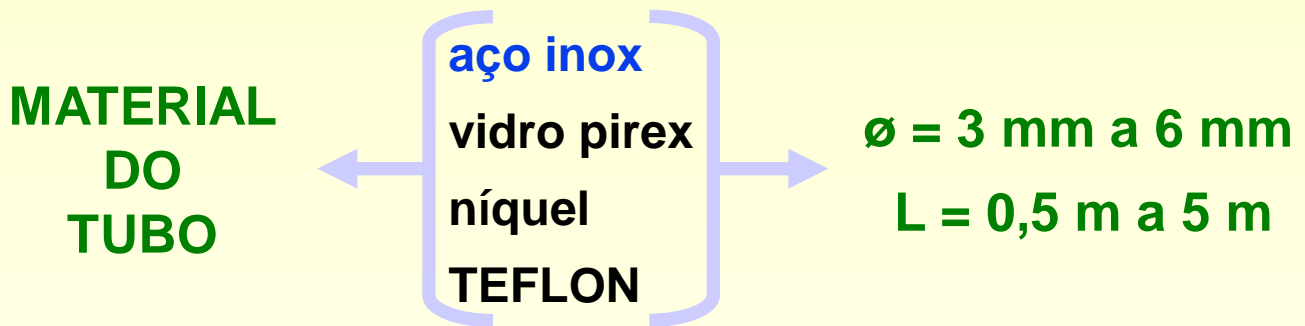
95% Me



COLUNAS EMPACOTADAS

Definições Básicas

Tubo de material inerte recheado com FE sólida granulada ou FE líquida depositada sobre suporte sólido.



	<u>MESH</u>	<u>d_p</u>
Granulometria do recheio	60 - 80 mesh	177 - 250 μm
	80 - 100 mesh	149 - 177 μm
	100 - 120 mesh	125 - 149 μm

Eficiência maximizada com:

- Diminuição de d_c
 - Diminuição de d_p
 - Recheio regular
- Limitados pela resistência à passagem de gás de arraste*
-

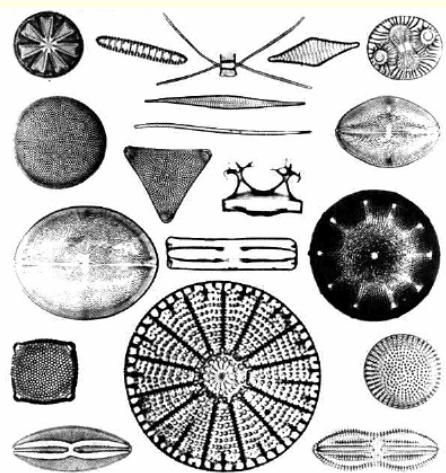
COLUNAS EMPACOTADAS

FE Líquidas: Suporte

A FE líquida deve ser
disposta sobre um
SUORTE sólido

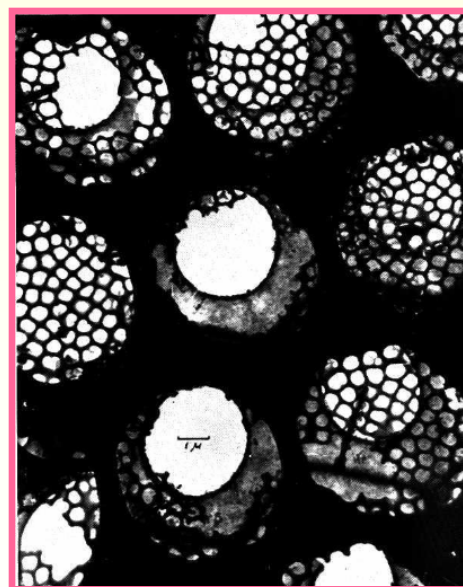
área superficial entre 0,5 e 10 m².g⁻¹
microporos regulares (~ 1 μm)
NÃO interagir com a amostra
boa resistência mecânica

Uso quase universal: **TERRA DIATOMÁCEA**



Esqueletos fósseis
(SiO₂ + óxidos
metálicos) de algas
microscópicas

→
secagem
calcinação
fusão com soda
lavagem com ácido
silanização



Chromosorb
Anachrom
Supelcoport

...

COLUNAS EMPACOTADAS


FE Líquidas: Suporte

Chromosorb - características gerais

Chromosorb P *Róseo, muito ativo.*

Chromosorb W *Branco, mais inerte que o P.*

Chromosorb G *Similar ao W, maior resistência mecânica*


Ordem crescente
de inércia

NOME	Área Superficial $m^2 \cdot g^{-1}$	Densidade Aparente $g \cdot ml^{-1}$	Tamanho de Poro μm	% Máx. de FE
Chromosorb P	4,0	0,47	0,4 - 2	30
Chromosorb W	1,0	0,24	8 - 9	15
Chromosorb G	0,5	0,58	-	5

Tratamentos especiais:

AW *Lavado com ácido, para remoção de metais*

NAW *Sem lavagem com ácido*

HP ou **DMCS** ou **HDMS** *Silanizados (menor adsorção)*

COLUNAS CAPILARES

Definições Básicas

Tubo fino de material inerte com FE líquida ou sólida depositada sobre as paredes internas.

**MATERIAL
DO
TUBO**

sílica fundida
vidro pirex
aço inox
Nylon
Silcosteel

$\varnothing = 0,1 \text{ mm}$
a $0,5 \text{ mm}$
 $L = 5 \text{ m}$
a 100 m

Colunas de sílica são revestidas externamente com camada de polímero (poliimida) para aumentar resistência mecânica e química

Colunas Capilares x Empacotadas:

CAPILARES

↑ $L = \uparrow N$ Colunas mais eficientes

$F_c = 1 \dots 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Controle de vazão mais difícil

↓ V_i Dispositivos especiais de injeção

Famílias de Colunas Capilares :

WCOT (*Wall coated open tube*) FE líquida depositada (ligada // entrecruzada) sobre as paredes internas.

PLOT (*Porous layer open tube*) Camada de FE sólida presa às paredes internas

SCOT (*Support coated open tube*) Paredes internas revestidas com material de recheio similar ao das colunas empacotadas

COLUNAS CAPILARES

Diâmetro Interno

↓ d_c = ↑ Eficiência

Valores comuns:

0,10 mm

...

0,25 mm
0,32 mm

...

0,53 mm



1



2



3

1

Colunas de altíssima eficiência (amostras complexas, “Fast GC”); capacidade volumétrica limitada de processamento de amostra

2

Diâmetros mais comuns; capacidade volumétrica limitada de amostra requer dispositivos especiais de injeção

3

Colunas “megabore”: menor eficiência, mas maior capacidade de processamento permite uso de injetores convencionais

COLUNAS CAPILARES

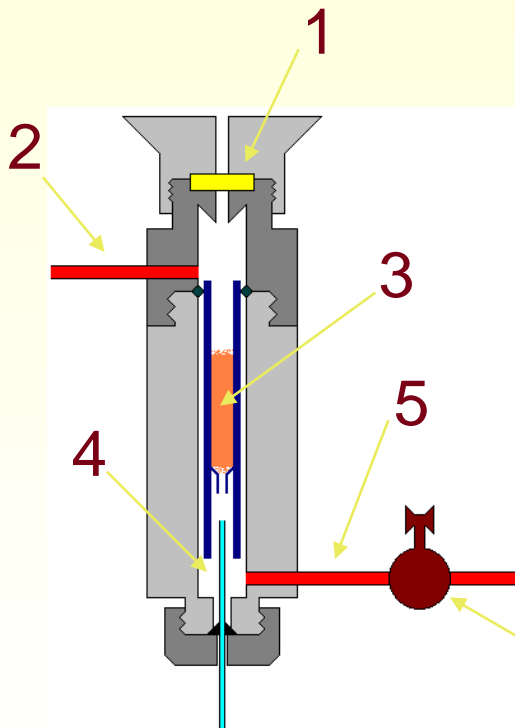
Colunas Capilares: Injeção

*Baixa capacidade de processamento de amostra
(sub-microlitro)*



Injeção direta com microseringa muito difícil !!!

Injetores com divisão (“splitters”) Sistema pneumático despreza fração da amostra injetada



- 1 - Septo;
- 2 - Entrada de gás de arraste;
- 3 - “Liner” (misturador);
- 4 - Coluna Capilar
- 5 - Purga de gás de arraste;
- 6 - Válvula de controle de purga.

6

- *Menor sensibilidade (boa parte da amostra é desprezada)*
- *Divisão da amostra raramente é uniforme (fração purgada dos constituintes menos voláteis é sempre menor)*
- *Ajuste da razão de divisão é mais uma fonte de erros*

DETECTORES

Definições Gerais

Dispositivos que geram um sinal elétrico proporcional à quantidade eluida de um analito

~ 60 detectores já usados em CG

~ 15 equipam cromatógrafos comerciais

4 respondem pela maior parte das aplicações

DCT TCD
Detector por
Conductividade
Térmica

DCE ECD
Detector por
Captura de
Eletrons

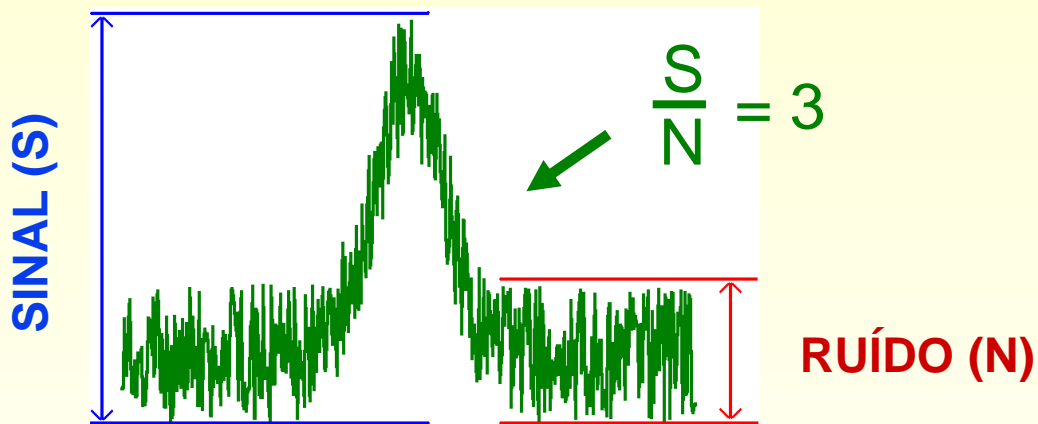
DIC FID
Detector por
Ionização em
Chama

EM MS
Detector Es-
pectrométrico
de Massas

DETECTORES

Parâmetros Básicos de Desempenho

QUANTIDADE MÍNIMA DETECTÁVEL Massa de um analito que gera um pico com altura igual a três vezes o nível de ruído



RUÍDO Qualquer componente do sinal gerado pelo detector que não se origina da amostra

Fontes
de
Ruído

Contaminantes nos gases

Impurezas acumuladas no detector

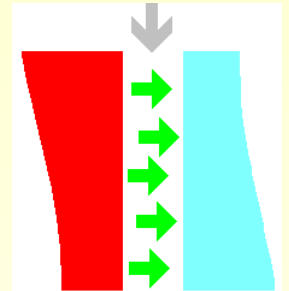
Aterramento elétrico deficiente

DETECTORES

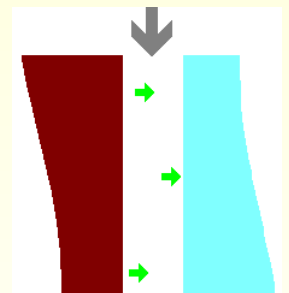
Detector por Condutividade Térmica

PRINCÍPIO Variação na condutividade térmica do gás quando da eluição de um analito.

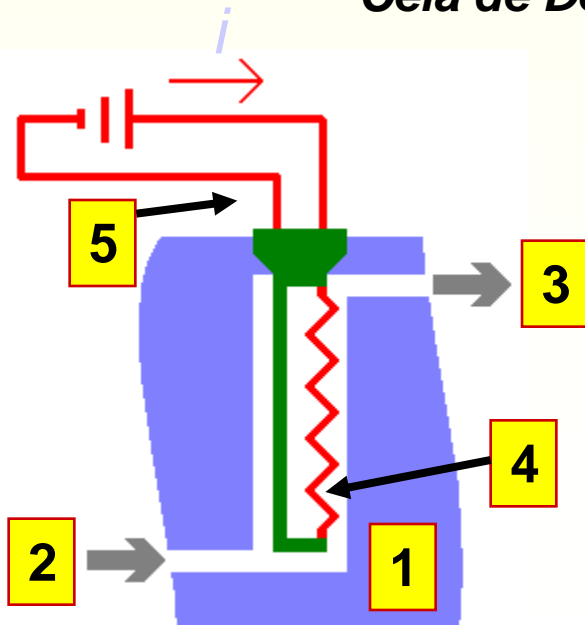
*A taxa de transferência de calor entre um **corpo quente** e um **corpo frio** depende da condutividade térmica do gás no espaço que separa os corpos*



Se a condutividade térmica do gás diminui, a quantidade de calor transferido também diminui - o corpo quente se aquece.



Cela de Detecção do DCT:

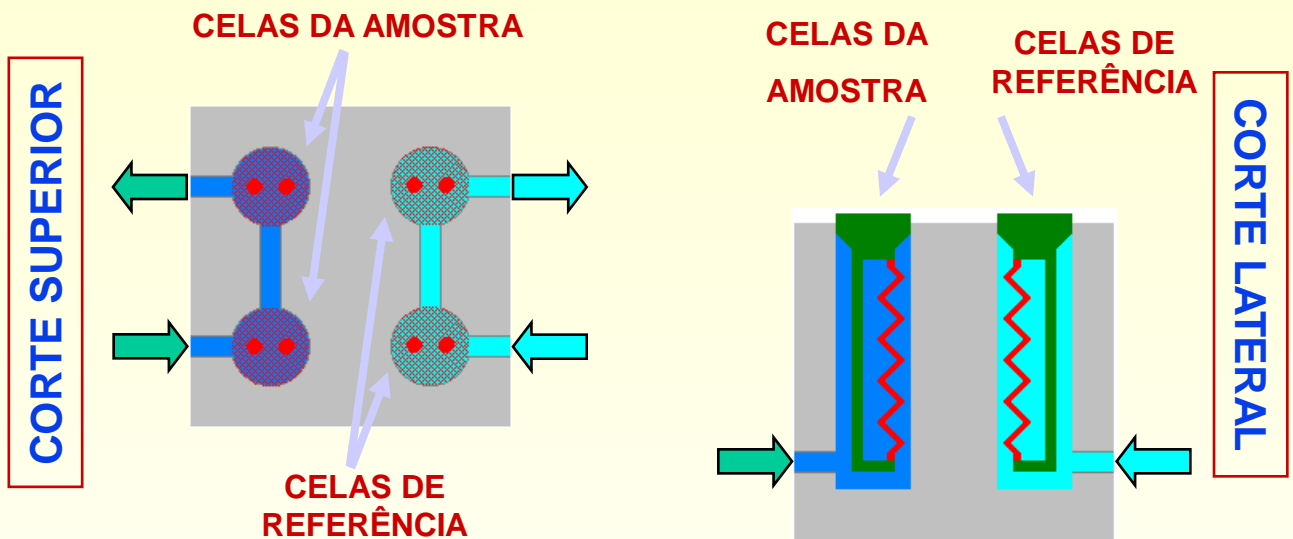


- 1 Bloco metálico (aço)
- 2 Entrada de gás de arraste
- 3 Saída de gás de arraste
- 4 Filamento metálico (liga W-Re) aquecido
- 5 Alimentação de corrente elétrica para aquecimento do filamento

DETECTORES

Detector por Condutividade Térmica

Configuração tradicional do DCT: bloco metálico com quatro celas interligadas em par - por duas passa o efluente da coluna e por duas, gás de arraste puro:



Quando da eluição de um composto com condutividade térmica menor que a do gás de arraste puro:



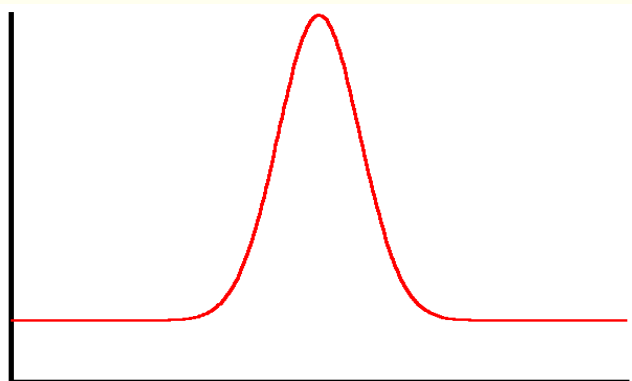
DETECTORES

Características Operacionais do DCT

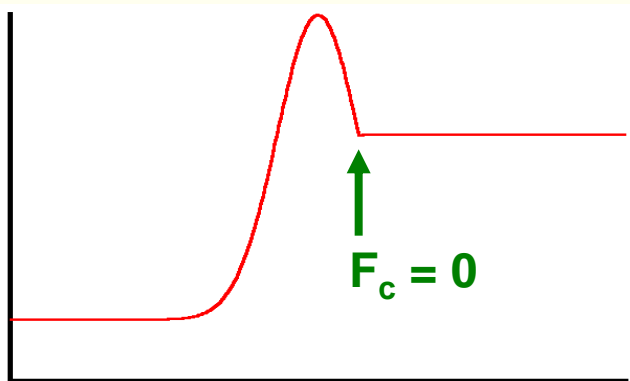
SELETIVIDADE *Observa-se sinal para qualquer substância eluida diferente do gás de arraste = UNIVERSAL*

SENSIBILIDADE / LINEARIDADE *Dependendo da configuração particular e do analito: QMD = 0,4 ng a 1 ng com linearidade de 10^4 (ng - dezenas de μg)*

VAZÃO DE GÁS DE ARRASTE *O sinal é proporcional à concentração do analito no gás de arraste que passa pela cela de amostra.*



VAZÃO DE GÁS DE ARRASTE
CONSTANTE DURANTE A
ELUIÇÃO



VARIAÇÃO DA VAZÃO DE GÁS
DE ARRASTE DURANTE A
ELUIÇÃO

Com DCT, a área dos picos cromatográficos é MUITO dependente da vazão do gás de arraste !!!

DETECTORES

Características Operacionais do DCT

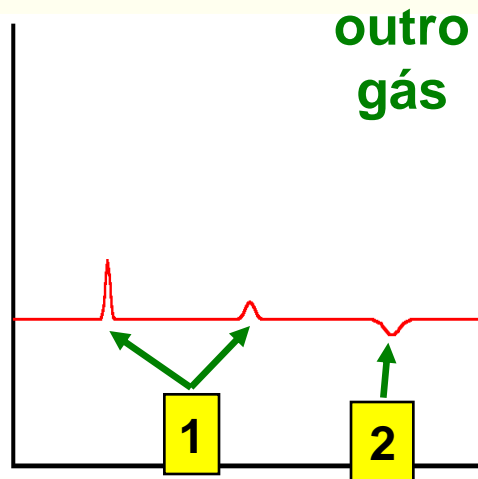
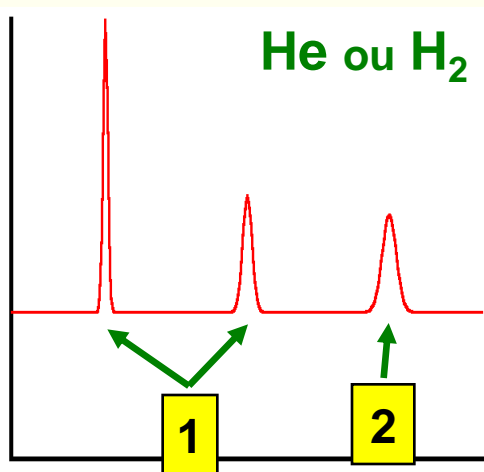
NATUREZA DO GÁS DE ARRASTE Quanto maior a diferença $\Delta\lambda$ entre a condutividade térmica do gás de arraste puro, λ_A , e do analito, λ_X , maior a resposta.

$$\Delta\lambda = \lambda_A - \lambda_X$$

Como: $\lambda \propto \frac{1}{M}$ (M = massa molecular)

QUANTO MENOR A MASSA MOLECULAR DO GÁS DE ARRASTE, MAIOR A RESPOSTA

Gás de arraste com DCT: He ou H₂



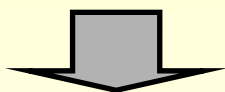
- 1 Usando He ou H₂ como gás de arraste, $\Delta\lambda$ é maximizado: **MAIOR RESPOSTA**
- 2 Com outros gases, eventualmente $\lambda_X > \lambda_A$: **PICOS NEGATIVOS**

DETECTORES

Características Operacionais do DCT

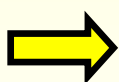
FATORES DE RESPOSTA Quanto menor a condutividade térmica do analito, maior o sinal.

Os fatores de resposta dependem da condutividade térmica do analito

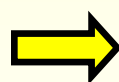


Quantidades iguais de substâncias diferentes geram picos cromatográficos com áreas diferentes !!!

$$\Delta\lambda = \lambda_A - \lambda_X$$



↓ λ_X



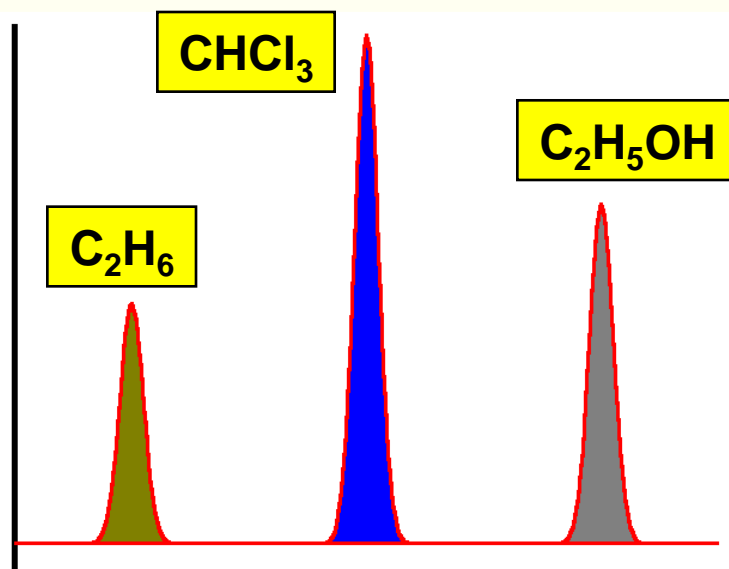
↑ $\Delta\lambda$

Mistura de quantidades equimolares de:

Etano → $\lambda = 17,5$

Clorofórmio → $\lambda = 6,0$


Etanol → $\lambda = 12,7$



DETECTORES

Características Operacionais do DCT


TEMPERATURAS DE OPERAÇÃO Quanto maior a diferença entre a temperatura dos filamentos e do bloco metálico maior a resposta.

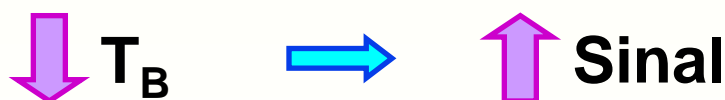
 **Temperatura do filamento, T_F :** entre 300°C e 350°C. É função da corrente de alimentação dos filamentos, i .



Limitações:

- Correntes excessivas podem fundir o filamento (\emptyset típicos do filamento = 20 μm)
- Diminuição do tempo de vida útil dos filamentos (oxidação por traços de O_2 no gás de arraste)

 **Temperatura do bloco, T_B :** mantida tão baixa quanto possível



Limitação:

- Temperaturas excessivamente baixas podem provocar a condensação de analitos nas celas (erros analíticos, danos aos filamentos)

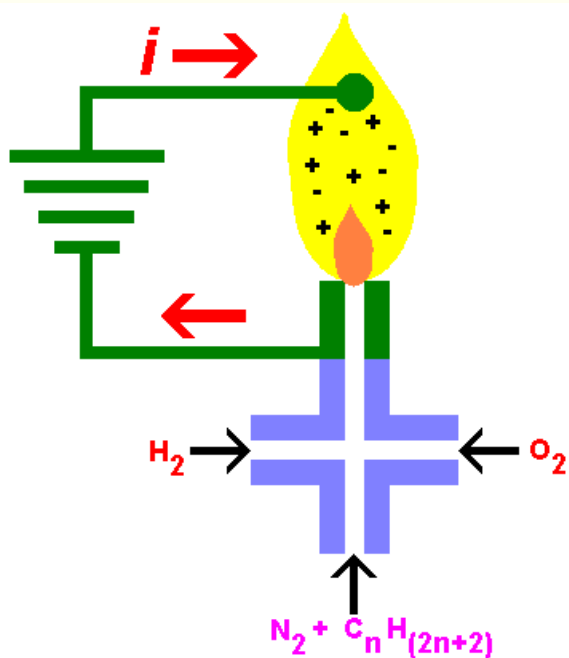
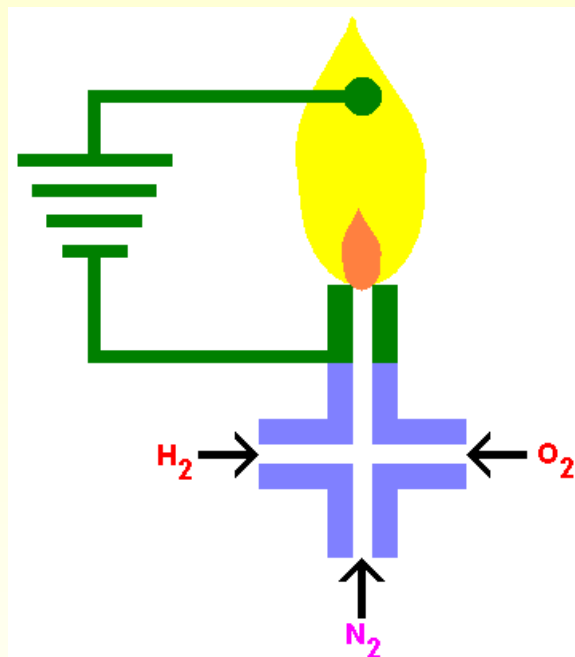
DETECTORES

Detector por Ionização em Chama

PRINCÍPIO Formação de íons quando um composto é queimado em uma chama de hidrogênio e oxigênio

→

O **efluente** da coluna é misturado com H_2 e O_2 e queimado. Como numa chama de $H_2 + O_2$ não existem íons, ela não conduz corrente elétrica.

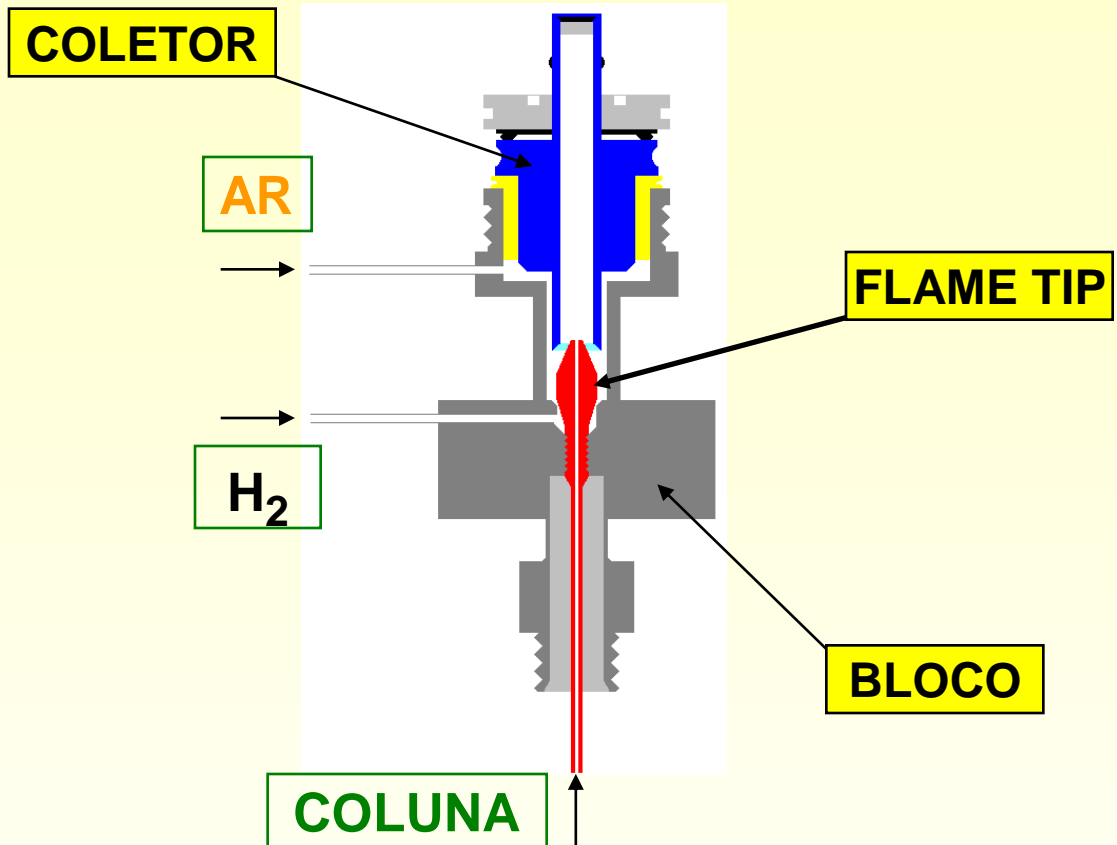


←

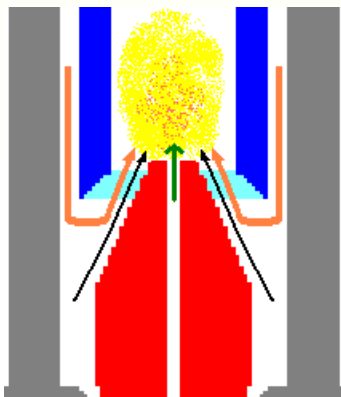
Quando um **composto orgânico** elui, ele também é queimado. Como na sua queima são formados íons, a chama passa a conduzir corrente elétrica

DETECTORES

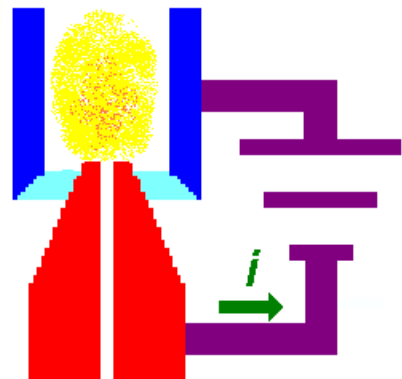
Detector por Ionização em Chama



O ar e o H₂ difundem para o interior do coletor, onde se misturam ao efluente da coluna e queimam:



Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre o flame tip e o coletor - quando se formam íons na chama, flue uma corrente elétrica:

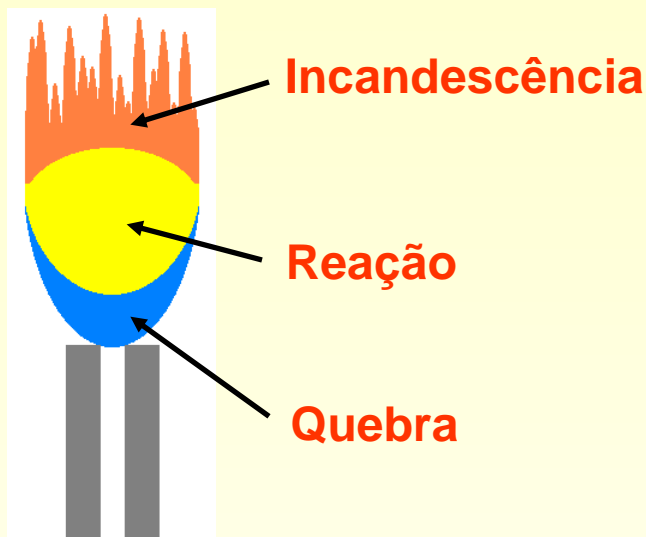


DETECTORES

Detector por Ionização em Chama

Química da Chama de Hidrogênio:

Estrutura da chama
três regiões básicas

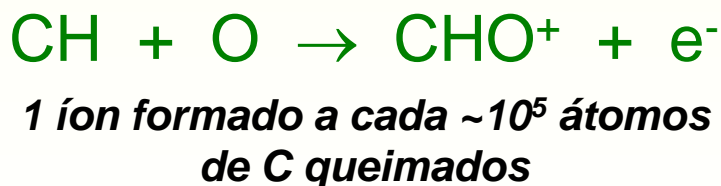


Região de quebra Mistura dos gases, pré-aquecimento, início da quebra das moléculas de H_2 , O_2 e dos analitos.

Zona de reação Reações exotérmicas com produção e/ou consumo de radicais H , O , OH , HO_2 (provenientes do H_2), CH e C_2 (proveniente do analito) e íons CHO^+ (analito).

Zona de incandescência Emissão de luz por decaimento de espécies excitadas: OH (luz UV), C_H e C_2 (visível).

Queima de substâncias
com ligações C-H



Queima de H_2

Formam-se apenas
radicais !!!

DETECTORES

Características Operacionais do DIC

SELETIVIDADE *Seletivo para substâncias que contém ligações C-H em sua estrutura química.*

(como virtualmente todas as substâncias analisáveis por CG são orgânicas, na prática o DIC é **UNIVERSAL**)

Compostos que NÃO produzem resposta no DIC:

Gases nobres

NH_3 , N_xO_y

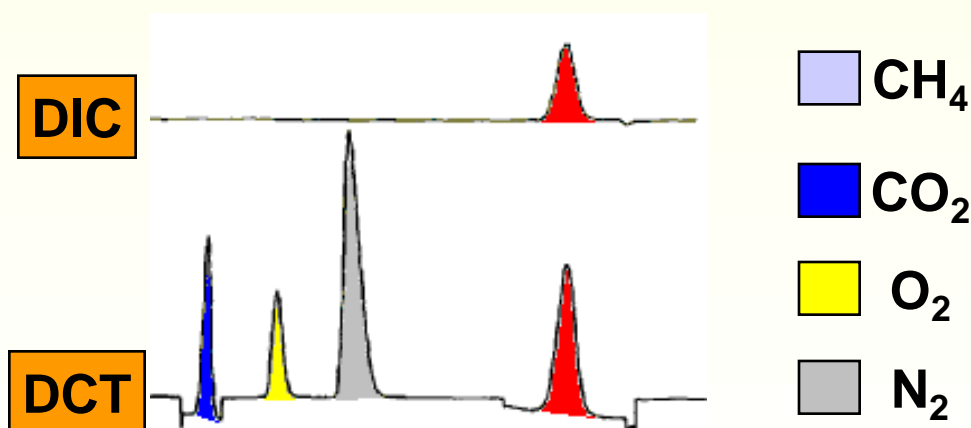
H_2 , O_2 , N_2

SiX_4 (X = halogênio)

CO , CO_2 , CS_2

H_2O

CCl_4 , peralogenados



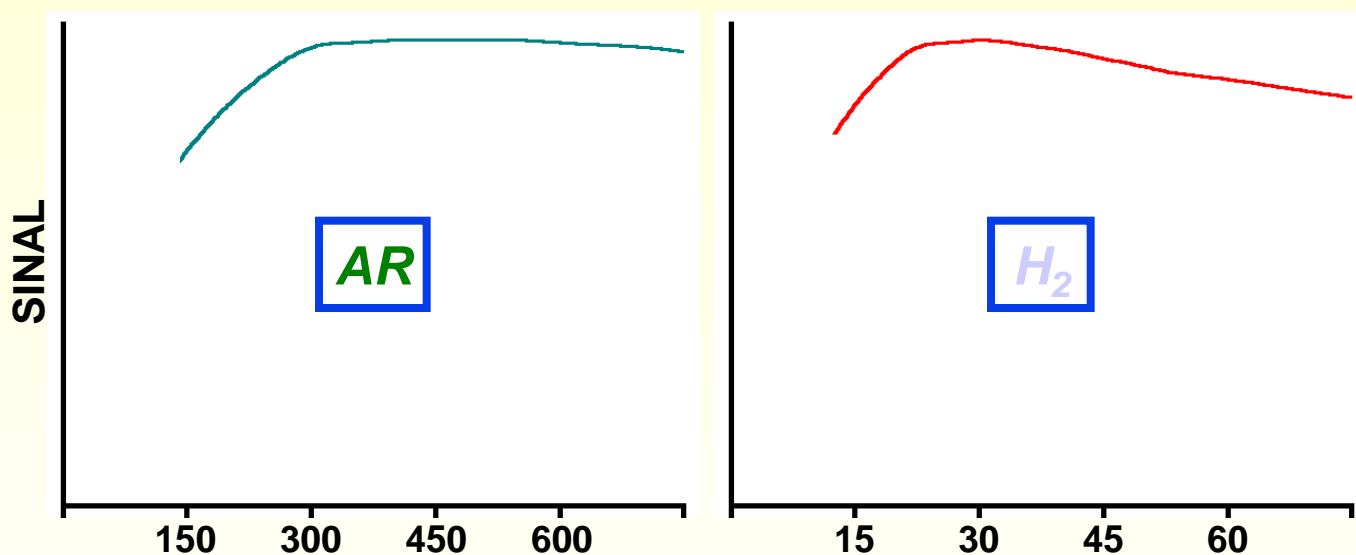
SENSIBILIDADE / LINEARIDADE *QMD típicas = 10 pg a 100 pg com linearidade entre 10^7 e 10^8 (pg a mg)*

DETECTORES

Características Operacionais do DIC

VAZÕES DE GASES Além do gás de arraste, as vazões de alimentação de ar (comburente) e hidrogênio (combustível) devem ser otimizadas.

Gráficos Sinal x Vazão de Gases típicos:



O sinal se mantém aproximadamente constante em uma larga faixa de vazões de ar e H₂



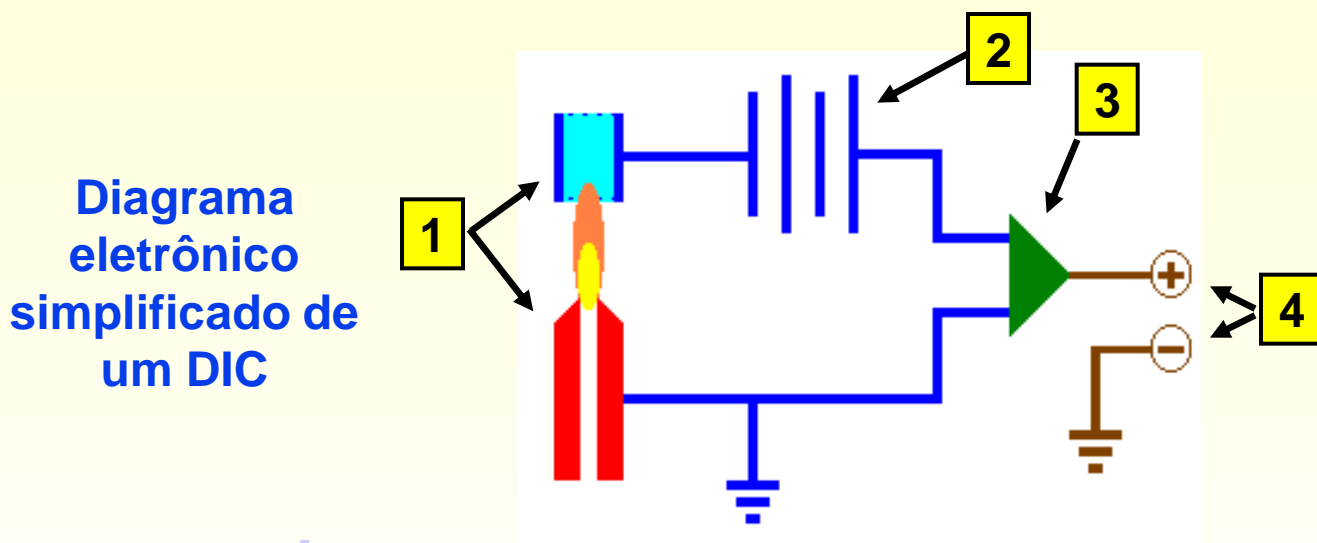
VARIAÇÕES NAS VAZÕES DE AR E H₂ AFETAM APENAS MARGINALMENTE O SINAL = MAIORES REPRODUTIBILIDADE E REPETIBILIDADE

DETECTORES

Características Operacionais do DIC

TEMPERATURA DE OPERAÇÃO O efeito da temperatura sobre o sinal do DIC é negligenciável.

TRATAMENTO DE SINAL Por causa da baixa magnitude da corrente elétrica gerada (pA a nA) ela deve ser amplificada para poder ser registrada.



1 *Flame tip / Chama / Coletor*

2 *Bateria ou Fonte de CC* Voltagens de operação normais de 200 V a 300 V (não variável - valor depende da geometria específica do detector).

3 *Amplificador Eletrométrico* Deve amplificar o sinal e converter uma corrente variável em uma voltagem variável (pA \rightarrow mV).

4 *Saída de Registro de Sinal*

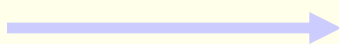
DETECTORES

Características Operacionais do DIC

FATORES DE RESPOSTA O fator de resposta de um determinado composto é aproximadamente proporcional ao número átomos de carbono. Presença de heteroelementos diminui o fator de resposta.

Número Efetivo de Carbonos (NEC) Prevê com ~20% de aproximação o fator de resposta de um composto.

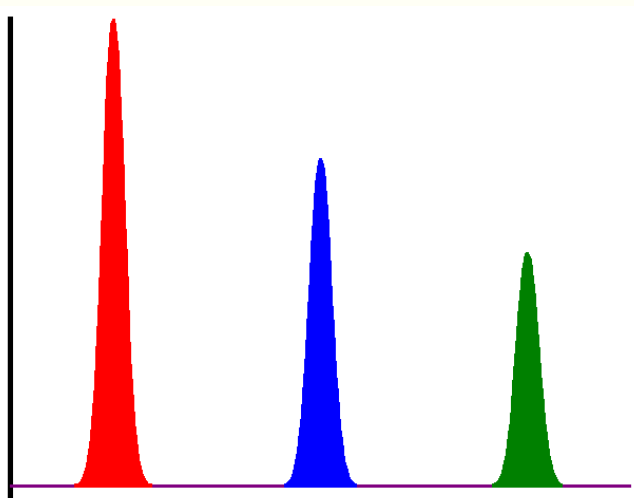
$$S \propto NEC = \sum X$$



(X = Contribuição de cada átomo ao NEC)

Átomo	X
C alifático	+1,00
C aromático	+1,00
C olefinico	+0,95
C carbonila	+0,00
O álcool prim.	-0,60
Cl alifático	-0,12

Mistura com quantidades equimolares de:

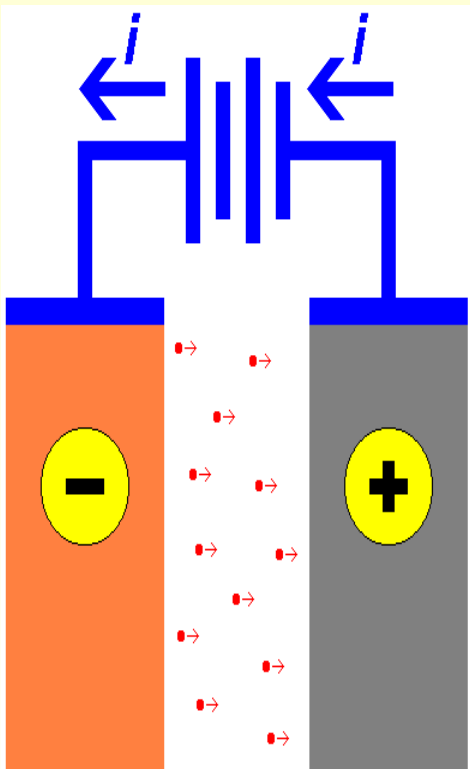


DETECTORES

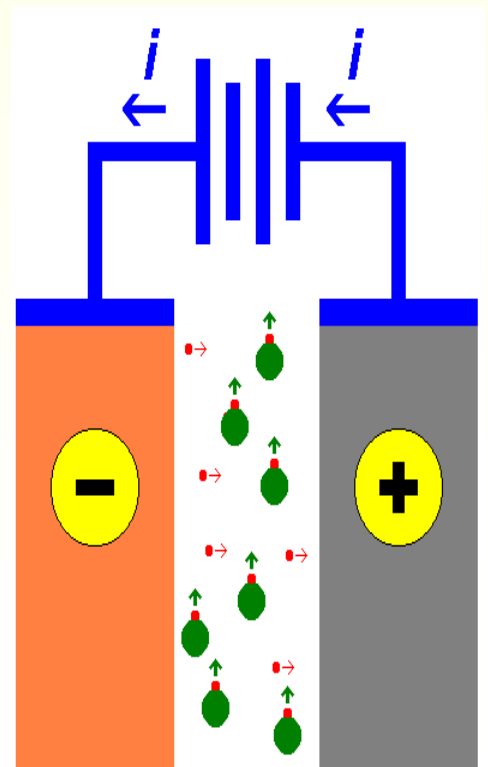
Detector por Captura de Eletrons

PRINCÍPIO Supressão de um fluxo de eletrons lentos (termais) causada pela sua absorção por espécies eletrofílicas

*Um fluxo contínuo de eletrons lentos é estabelecido entre um **anôdo** (fonte radioativa β -emissora) e um **catodo**.*

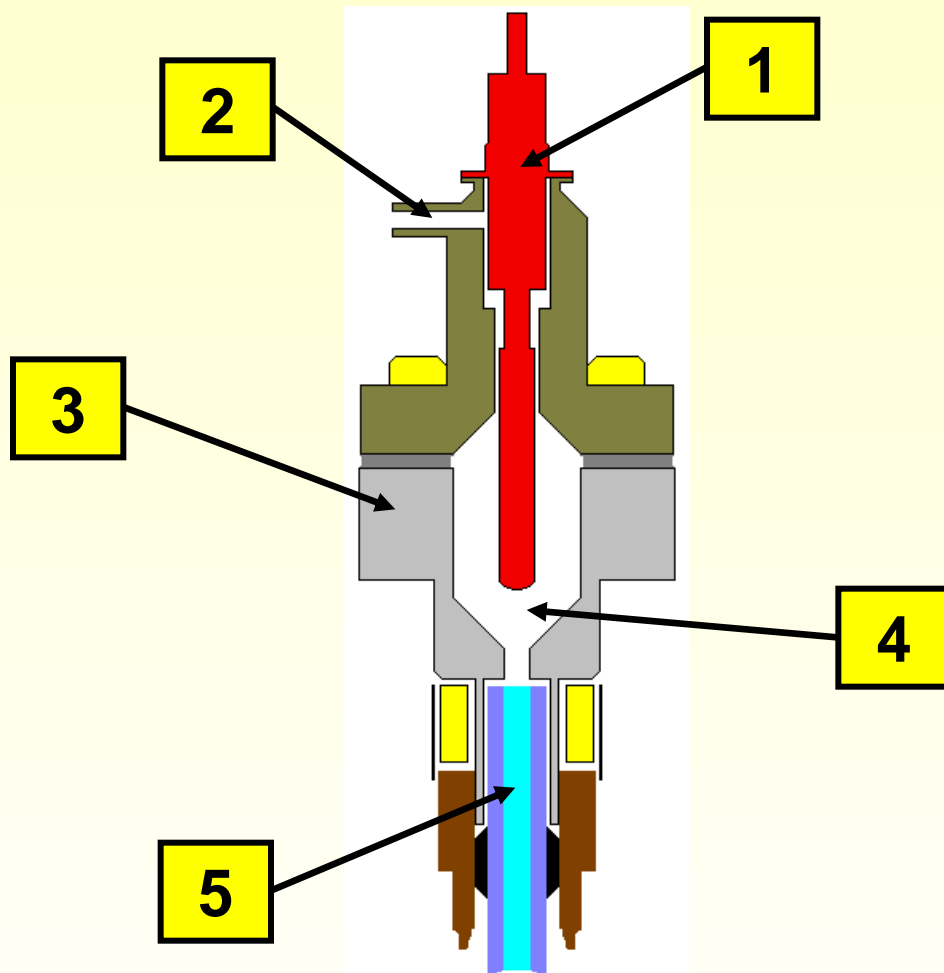


*Na passagem de uma **substância eletrofílica** alguns eletrons são absorvidos, resultando uma supressão de corrente elétrica.*



DETECTORES

Detector por Captura de Eletrons



1 *Anôdo (fonte radioativa β - emissora)*

2 *Saída de gases*

3 *Catodo*

4 *Cavidade*

5 *Coluna cromatográfica*

DETECTORES

Detector por Captura de Elétrons

Mecanismo de Captura de Elétrons

1 *Geração de elétrons lentos pela interação entre a radiação β , moléculas do gás de arraste **G** e moléculas de bloqueador (“quencher”) **Q***



2 *Elétrons lentos são capturados pela espécie eletrofílica **AB***



O decréscimo na corrente elétrica fluindo pela cela de detecção é proporcional à concentração **a** da espécie absorvente no gás de arraste

$$\frac{I_b - I_e}{I_e} = K \cdot a$$

I_b = corrente de repouso

I_e = corrente na eluição do analito

K = constante de captura

ANÁLISE QUALITATIVA

Conceitos Gerais

*Aplicações
Qualitativas
de CG*

Identificação individual das espécies contidas na amostra

Determinação da identidade da amostra propriamente dita

Fontes de Informações Qualitativas

 **RETENÇÃO** Uso de dados de retenção de um analito para sua identificação

 **DETECÇÃO** Detectores que fornecem informações estruturais sobre as substâncias eluídas

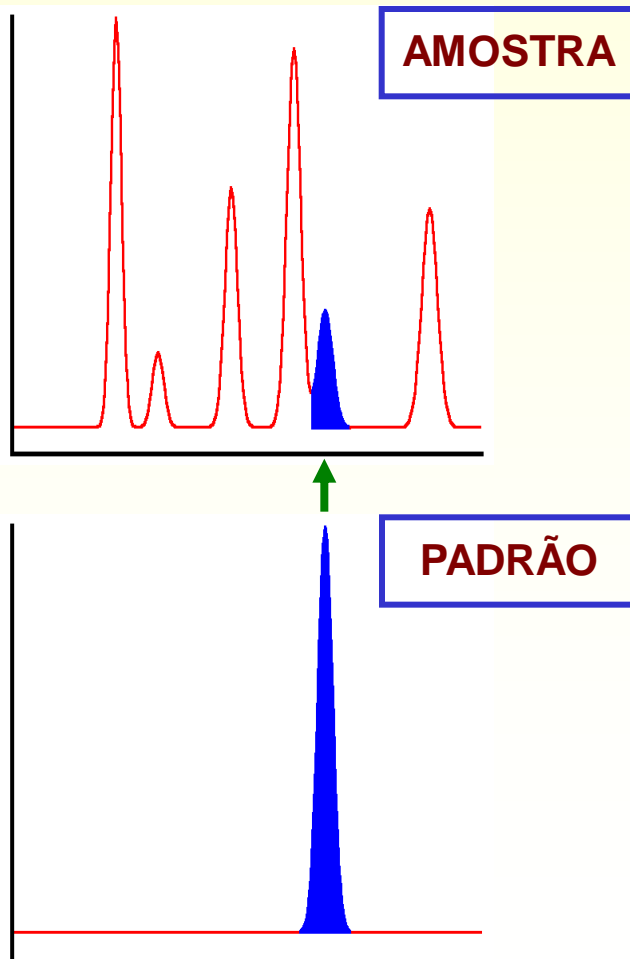
ANÁLISE QUALITATIVA

Tempos de Retenção

$$t'_R = f$$

Interações analito / FE
Pressão de vapor do analito
Condições operacionais (T_{COL} , F_C ...)

Fixas as condições operacionais, o tempo de retenção ajustado de um analito é uma constante



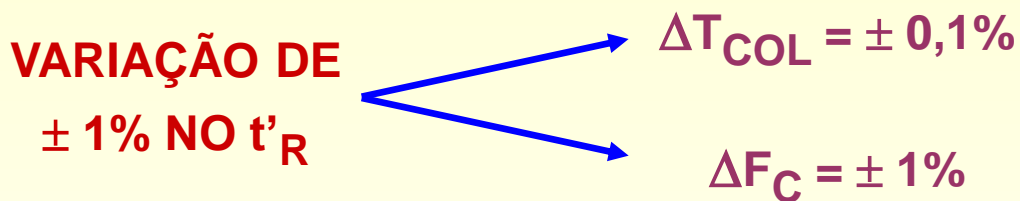
Comparação de cromatogramas da amostra e de uma solução padrão do analito suspeito

ANÁLISE QUALITATIVA

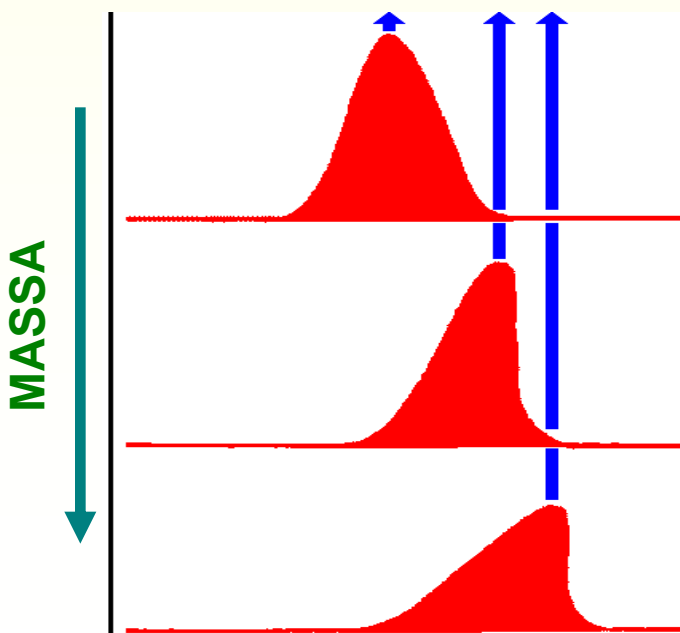
Tempos de Retenção

Identificação por t'_R é muito pouco confiável:

Dependência com F_C e T_{COL} Variações nestas condições afetam sensivelmente os t'_R



Sobrecarga na coluna Aumento excessivo na massa de material eluido deforma o pico cromatográfico e altera o seu t'_R

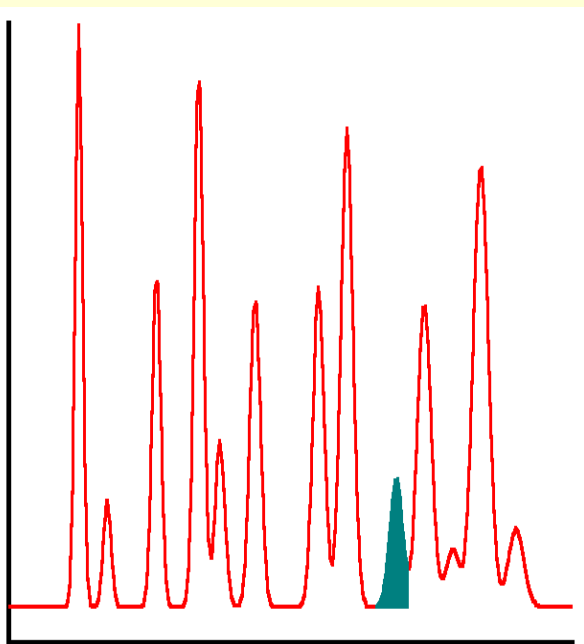


*Saturação da
coluna
cromatográfica
com aumento de
massa eluida
provoca “cauda
frontal” no pico*

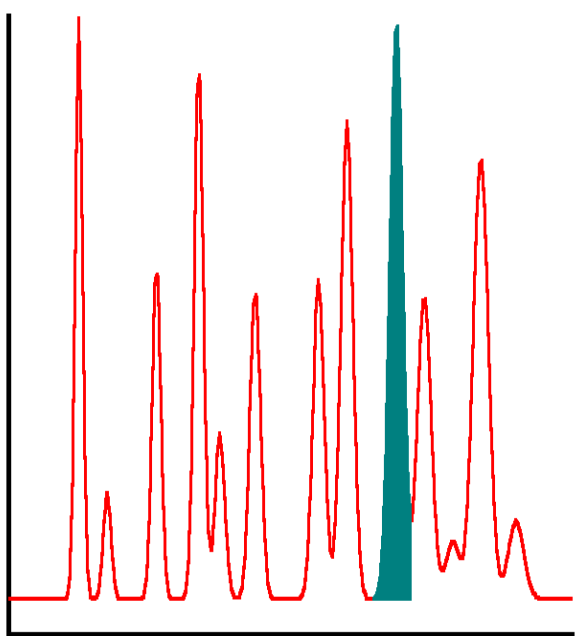
ANÁLISE QUALITATIVA

Tempos de Retenção

Comparação de t'_R usando dopagem (“spiking”) da amostra com o analito suspeito: aumento da confiabilidade de identificação.



*Amostra complexa:
incerteza nos t'_R
medidos pode levar a
identificação errônea*

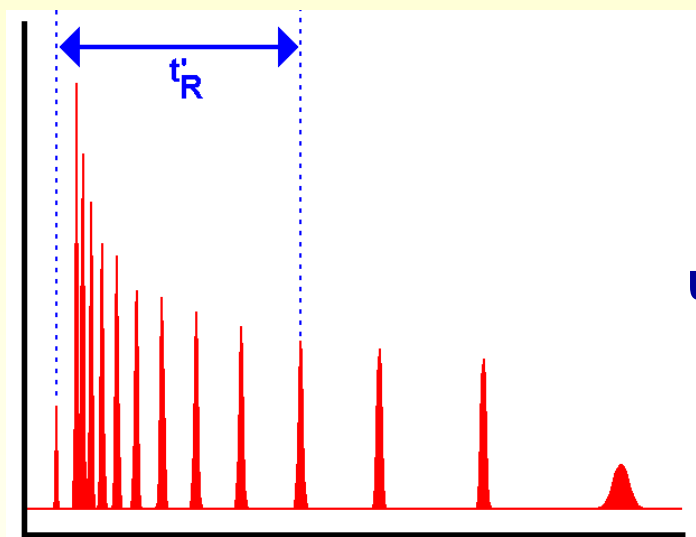


*Comparação com
cromatograma da
amostra dopada permite
identificação mais
confiável do
desconhecido*

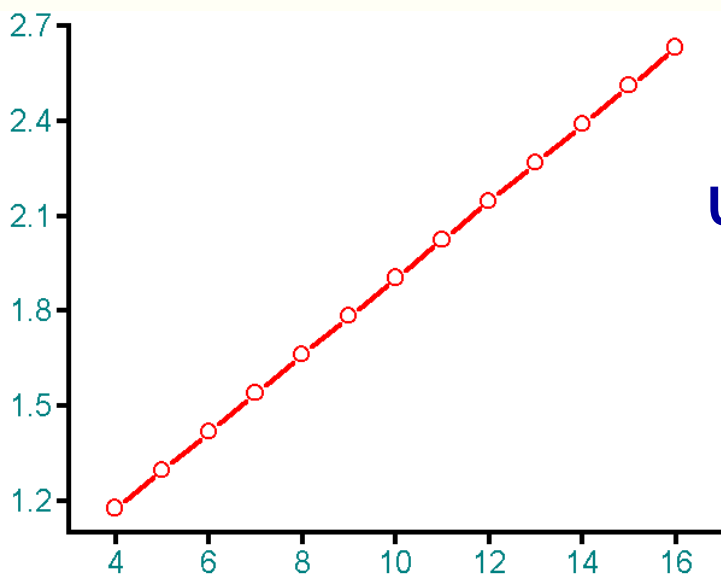
ANÁLISE QUALITATIVA

Índice de Retenção de Kovàts

FUNDAMENTO Os t'_R isotérmicos para uma série homóloga de compostos dependem logaritmicamente do número de átomos de carbono na cadeia.



Separação isotérmica de uma mistura de n-alcenos (n-C₄, n-C₅, ... n-C₁₆)

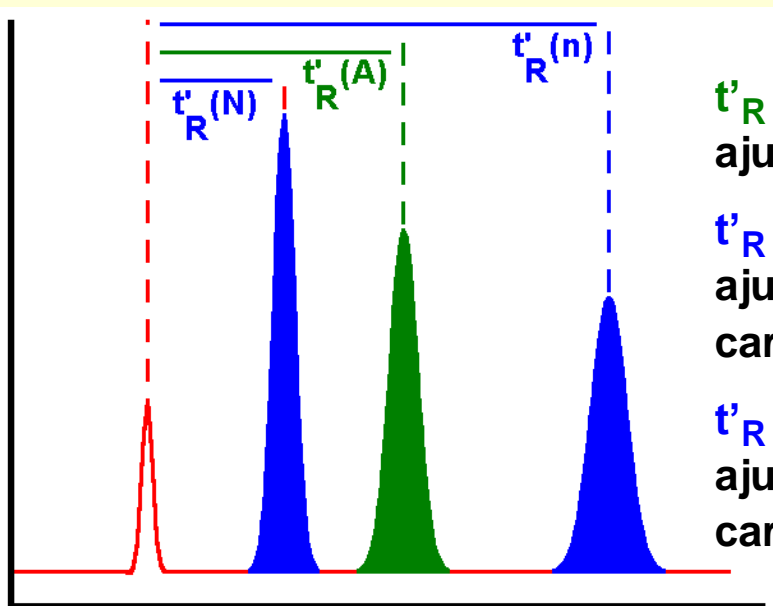


Um gráfico de $\log(t'_R)$ em função do número de átomos de carbono do analito n_C é LINEAR

ANÁLISE QUALITATIVA

Índice de Retenção de Kovàts

O índice de retenção de Kovàts para um analito é definido por:



$t'_R(A)$ Tempo de retenção ajustado do analito A

$t'_R(N)$ Tempo de retenção ajustado do n-alcano com N carbonos

$t'_R(n)$ Tempo de retenção ajustado do n-alcano com n carbonos ($n = N + 1$)

Interpolação
logarítmica dos
 t'_R

$$\rightarrow I = 100N \cdot 100 \left[\frac{\log t'_R(A) - \log t'_R(N)}{\log t'_R(n) - \log t'_R(A)} \right]$$

Ex.: um analito com $I = 874$ teria um tempo de retenção ajustado equivalente ao de um n-alcano hipotético com cadeia de 8,74 átomos de carbono

ANÁLISE QUALITATIVA

Índice de Retenção de Kovàts

REPETIBILIDADE - REPRODUTIBILIDADE Os efeitos de T_{COL} e F_C nos índices de Kovàts são pequenos

ANALITO	$\Delta I/\Delta T$
CHCl_3	+0,02 %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-0,12 %
CH_3CHO	-0,05 %
$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	-0,04 %

←
Dependência de I para algumas substâncias em uma coluna apolar na faixa de $T_{COL} = 70^\circ\text{C}$ a $T_{COL} = 130^\circ\text{C}$

Identificação por índices de retenção é mais confiável que comparações baseadas em t'_R

ÍNDICE DE RETENÇÃO DE KRATZ Para programação linear de temperatura a relação entre t'_R e n_C é linear: cálculo dos índices de retenção é modificado

$$IRM = 100N + 100 \cdot \left[\frac{t'_R(A) - t'_R(N)}{t'_R(n) - t'_R(A)} \right]$$