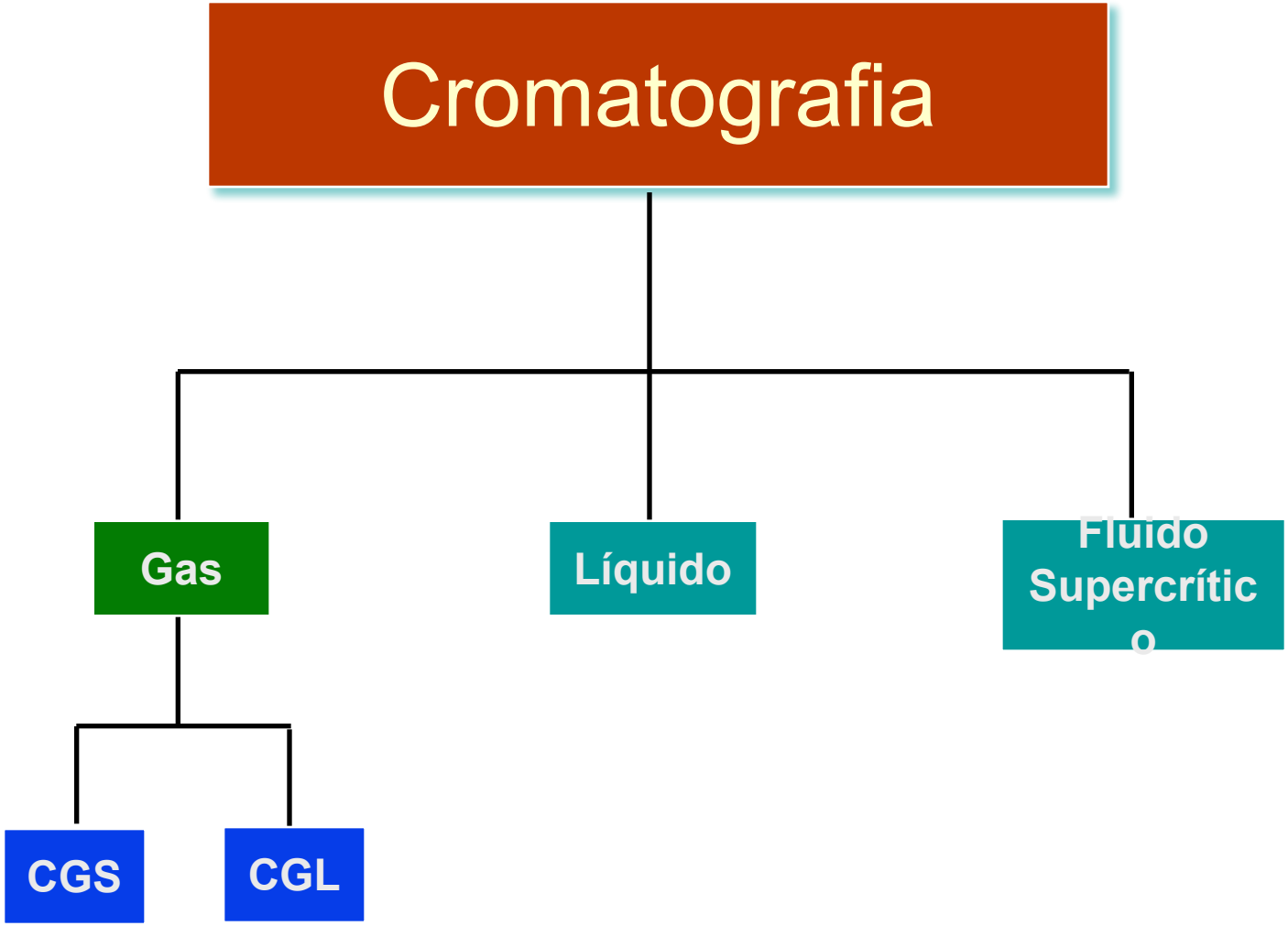
Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Química e Física Molecular

Disciplina: 7500049 - Análise Instrumental II

Cromatografia Gasosa

Álvaro José dos Santos Neto
CROMA-IQSC


Cromatografia
Gas
Líquido
Fluido Supercrítico
CGS
CGL

CROMATOGRAFIA

Modalidades e Classificação

FM = Líquido — Cromatografia Líquida

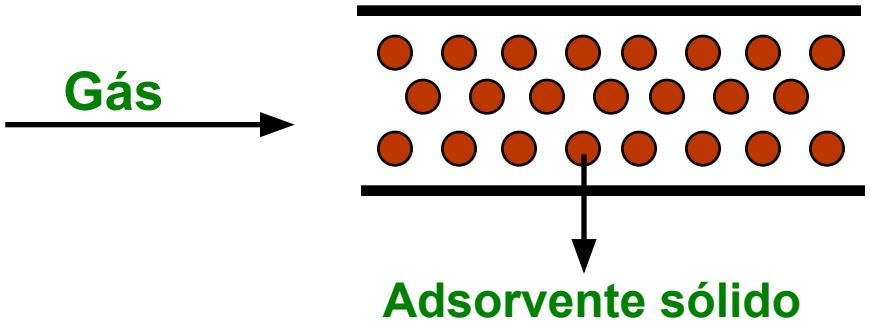
FM = Gás — **Cromatografia Gasosa (CG)**

Em CG a FE pode ser:

- *Sólida* — Cromatografia Gás-Sólido (CGS)
- *Líquida ou Fase Ligada* — Cromatografia Gás-Líquido (CGL) ou Gás-Fase Ligada (CGFL)

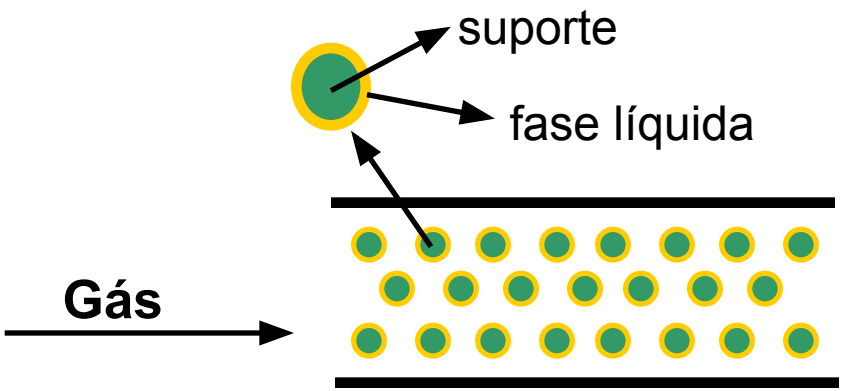
Cromatografia Gás-Sólido

- Fase móvel é um gás (hélio, hidrogênio, nitrogênio).
- Fase estacionária é uma adsorvente sólido (sílica gel, carvão ativo, peneira molecular).



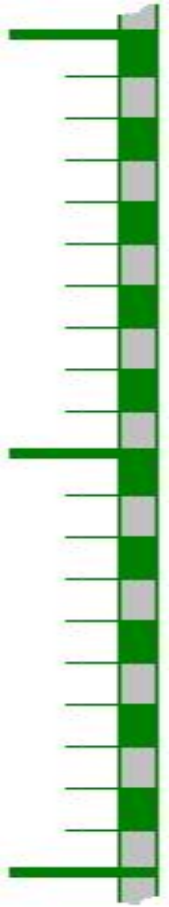
Cromatografia Gás-Líquido

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



CROMATOGRAFIA GASOSA

Histórico



1940

1950

1960

"CGS" rudimentar

CGL proposta (Martin e Synge)

Separação de ácidos orgânicos por CGL: primeiro cromatógrafo (Martin e James)

Primeiro equipamento comercial (Griffin & George)

Detector por Densidade de Gás (Martin e James)

Detector por Ionização em Chama (McWillian e Dewar)

Detector por Captura de Eletrons (Lovelock e Lipsky)

Colunas Capilares (Golay)

CROMATOGRAFIA GASOSA

Aplicabilidade

Quais misturas podem ser separadas por CG?

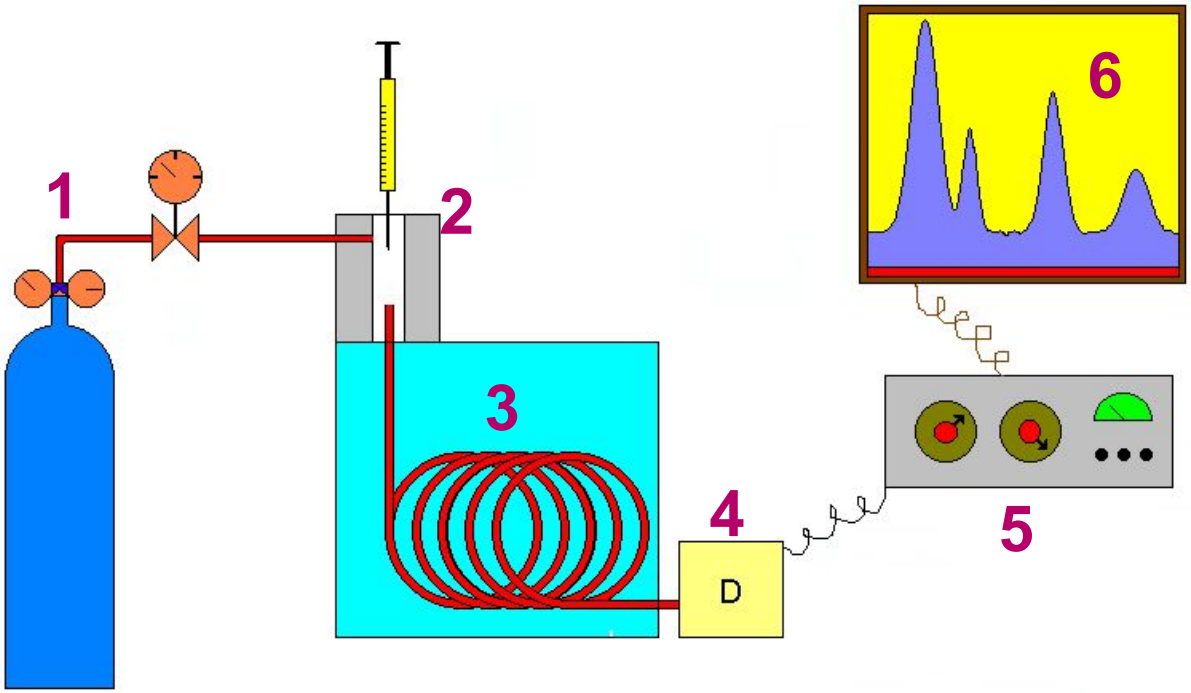
(para uma substância qualquer poder ser "arrastada" por um fluxo de um gás ela deve ser dissolvida - pelo menos parcialmente - nesse gás)

Misturas cujos constituintes sejam **VOLÁTEIS**

DE FORMA GERAL:

CG é aplicável para separação e análise de misturas cujos constituintes tenham PONTOS DE EBULIÇÃO de até 300 ºC e que sejam termicamente estáveis.

O Cromatógrafo a Gás



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

2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.

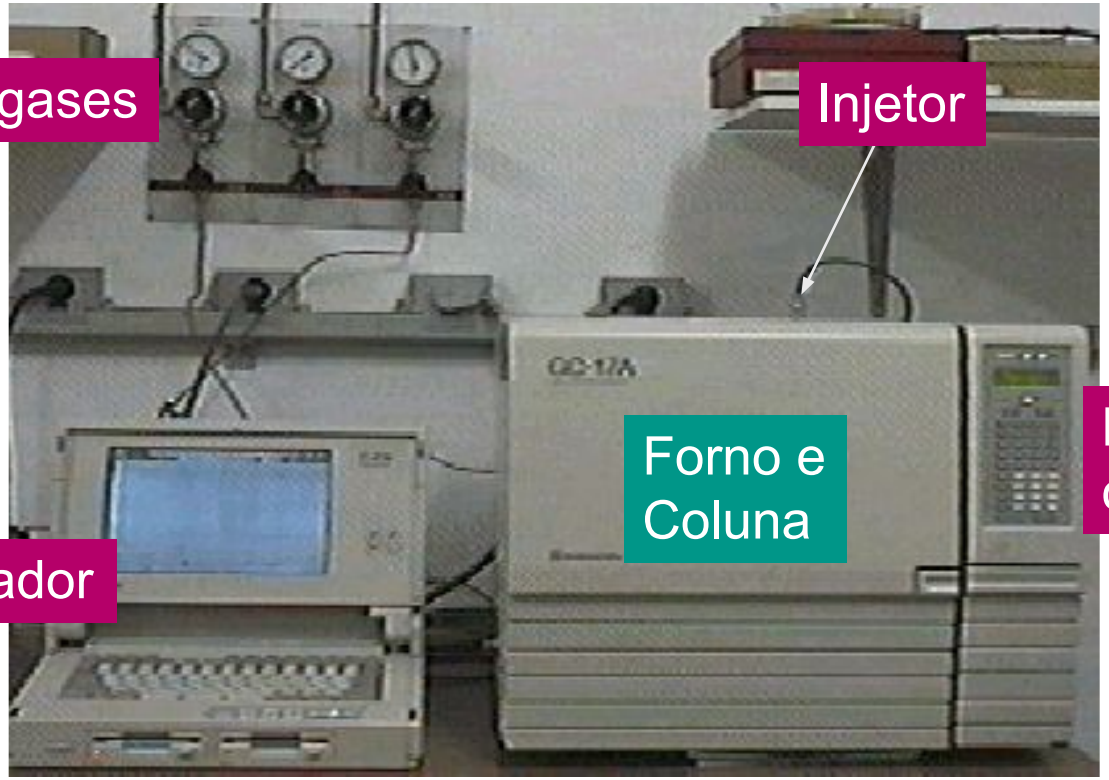
3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.

4 - Detector.

5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.

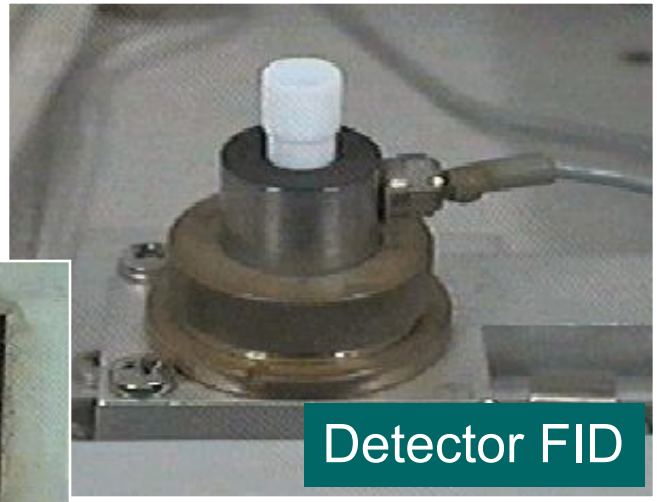
6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

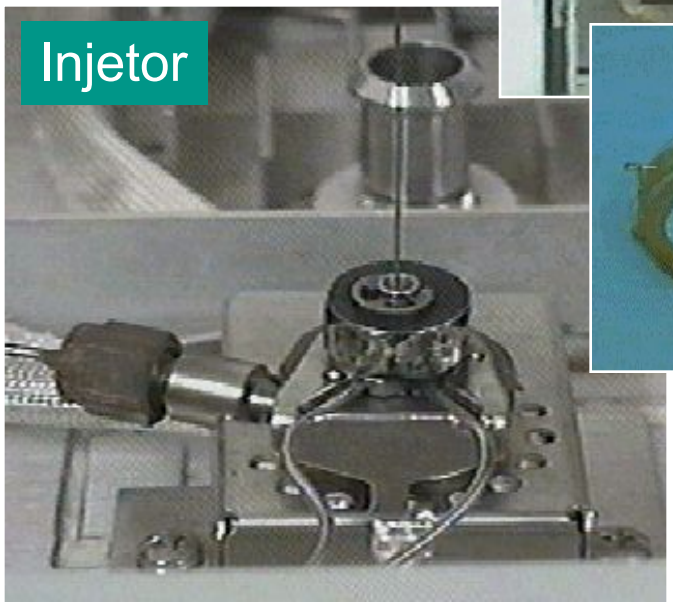
Cromatógrafo à Gás



Gás de arraste

Forno com coluna


Detector FID


Injetor

Coluna capilar

Computador

INSTRUMENTAÇÃO

Gás de Arraste

Fase Móvel em CG: **NÃO** interage com a amostra - apenas a carrega através da coluna. Assim é usualmente referida como **GÁS DE ARRASTE**

Requisitos:

INERTE: Não deve reagir com a amostra, fase estacionária ou superfícies do instrumento.

PURO: Deve ser isento de impurezas que possam degradar a fase estacionária.

Impurezas típicas em gases e seus efeitos:

H_2O, O_2 → oxida / hidroliza algumas FE incompatíveis com DCE

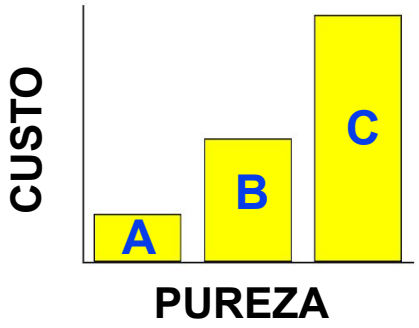
hidrocarbonetos → ruído no sinal de DIC

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 para melhor funcionamento.

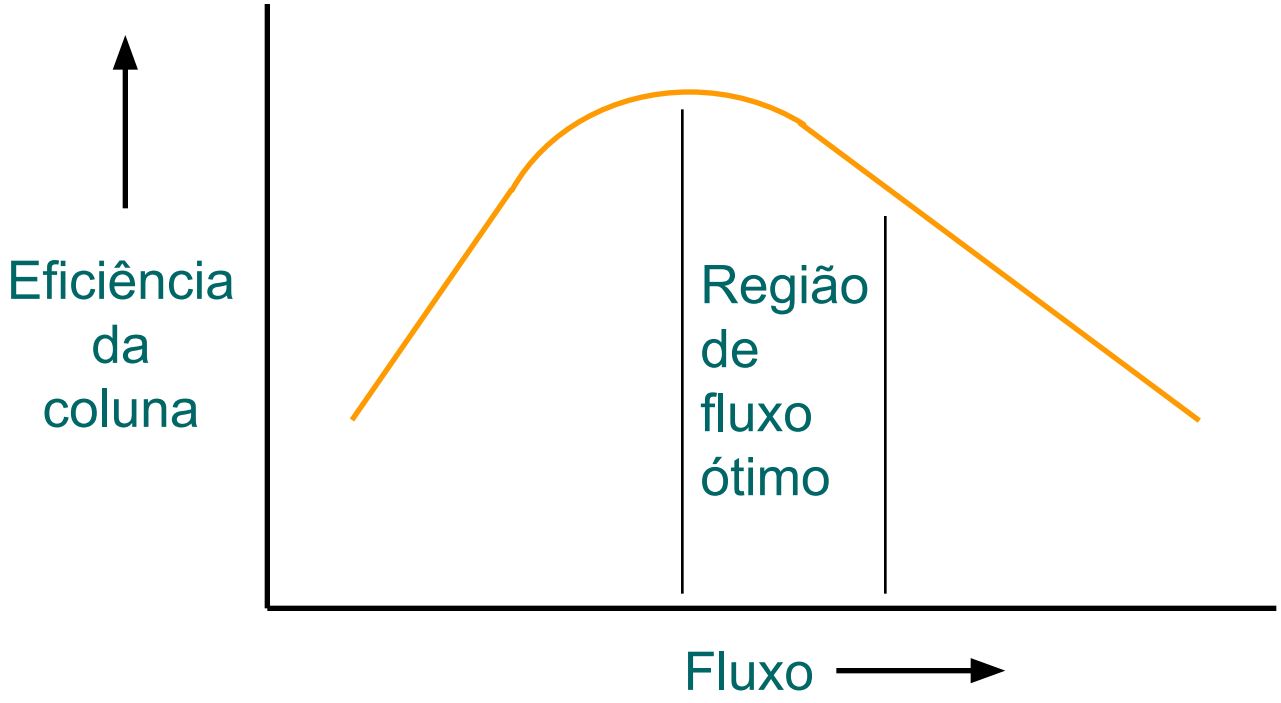
Seleção de Gases de Arraste em Função do Detector:

DCT → **He , H_2**

DIC → **N_2 , H_2**

DCE → **N_2 (SS), Ar + 5% CH_4**

Efeito do fluxo de gás na eficiência de uma coluna



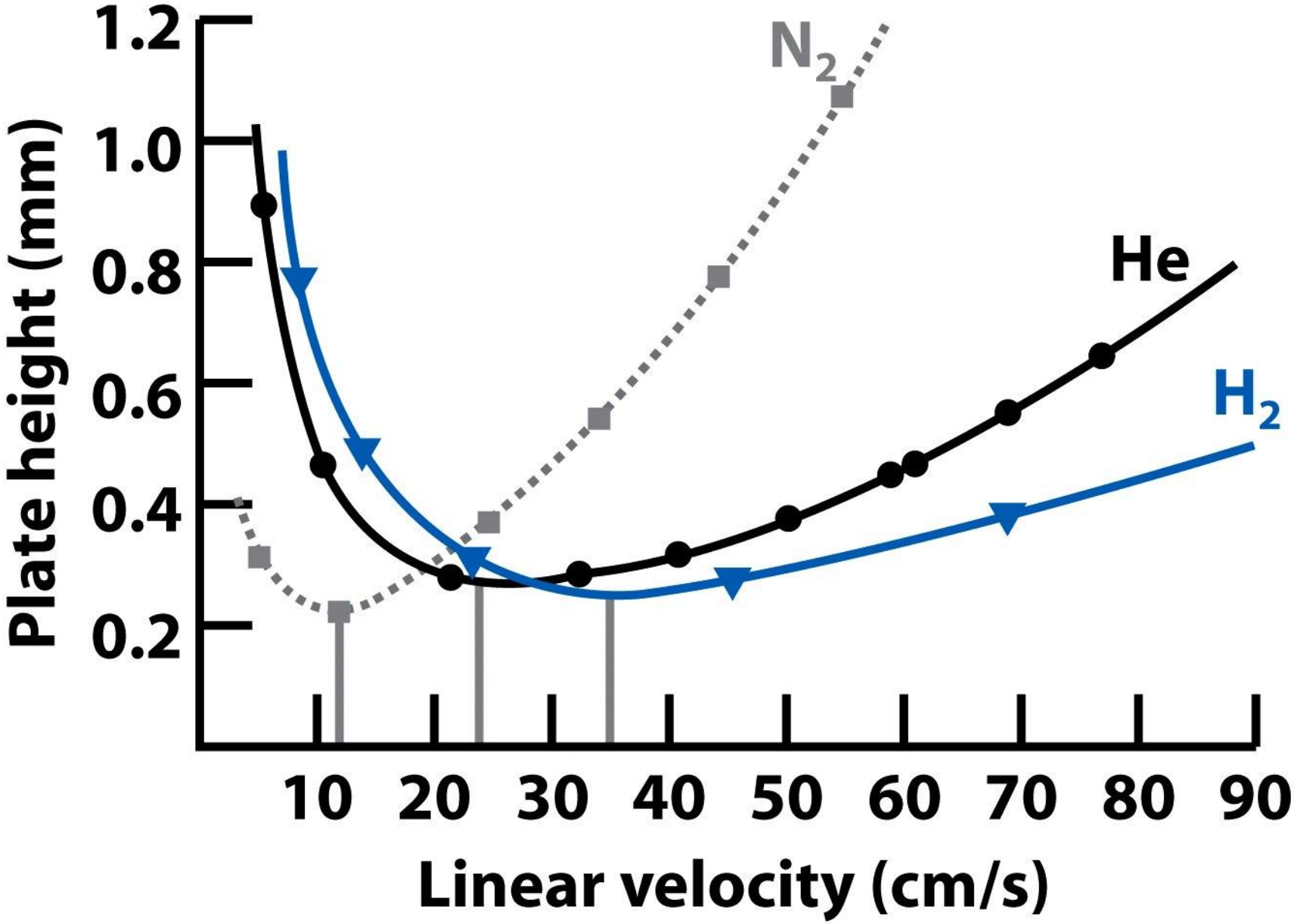


Figure 24-11
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

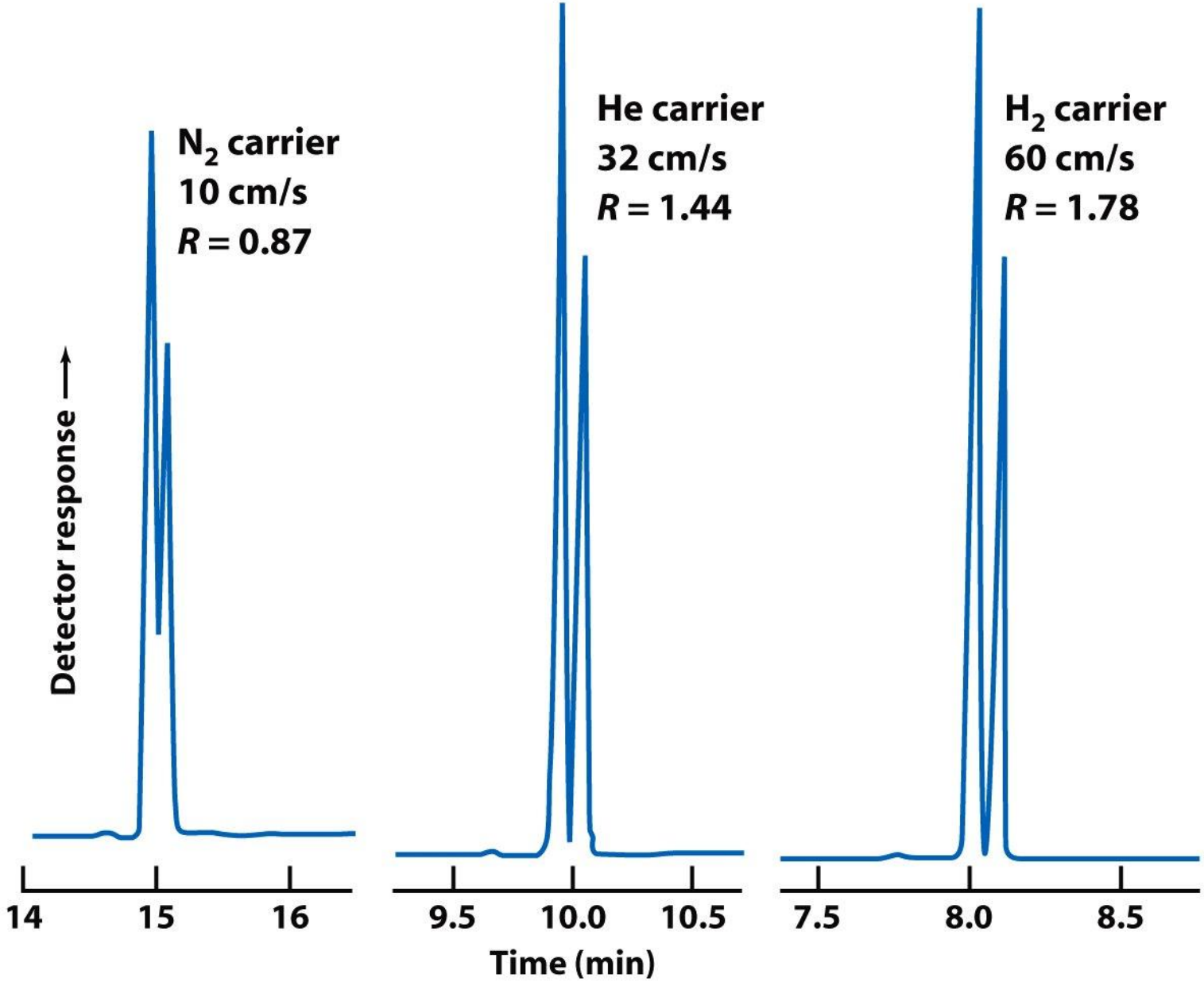


Figure 24-12
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

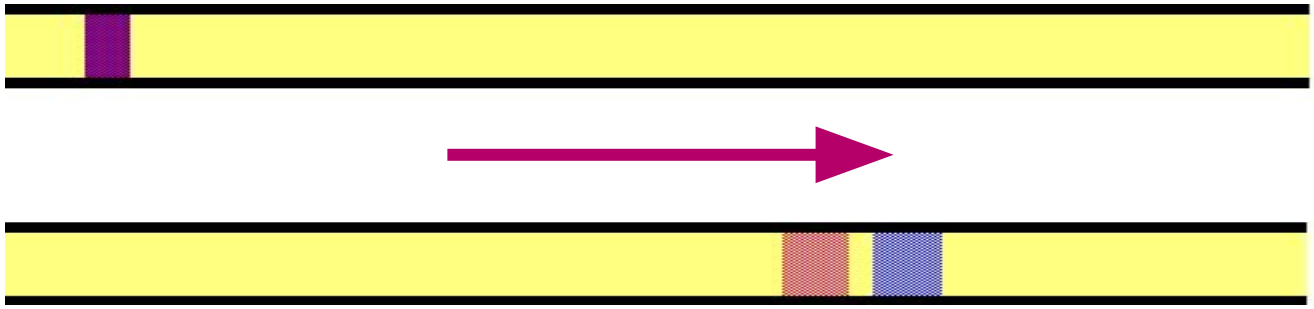
INSTRUMENTAÇÃO

Dispositivos de Injeção de Amostra

Os dispositivos para injeção (**INJETORES** ou **VAPORIZADORES**) devem prover meios de introdução ***INSTANTÂNEA*** da amostra na coluna cromatográfica

Injeção instantânea:

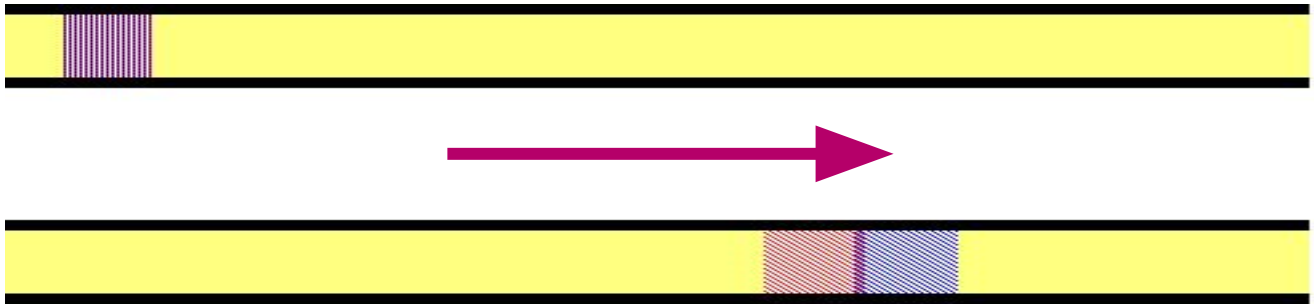
t = 0



t = x

Injeção lenta:

t = 0



t = x

INSTRUMENTAÇÃO

Parâmetros de Injeção

TEMPERATURA DO INJETOR: Deve ser suficientemente elevada para que a amostra vaporize-se imediatamente, mas sem decomposição

Regra Geral: **T_{inj} = 50 °C** acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil

VOLUME INJETADO: Depende do tipo de coluna e do estado físico da amostra

COLUNA	Amostras Líquidas	Amostras Gasosas
empacotada ∅ = 3,2 mm ($^1/_4$")	0,2 µL ... 20 µL	0,1 mL .. 50 mL
capilar ∅ = 0,25 mm	0,01 µL ... 3 µL	0,001 mL .. 0,1 mL

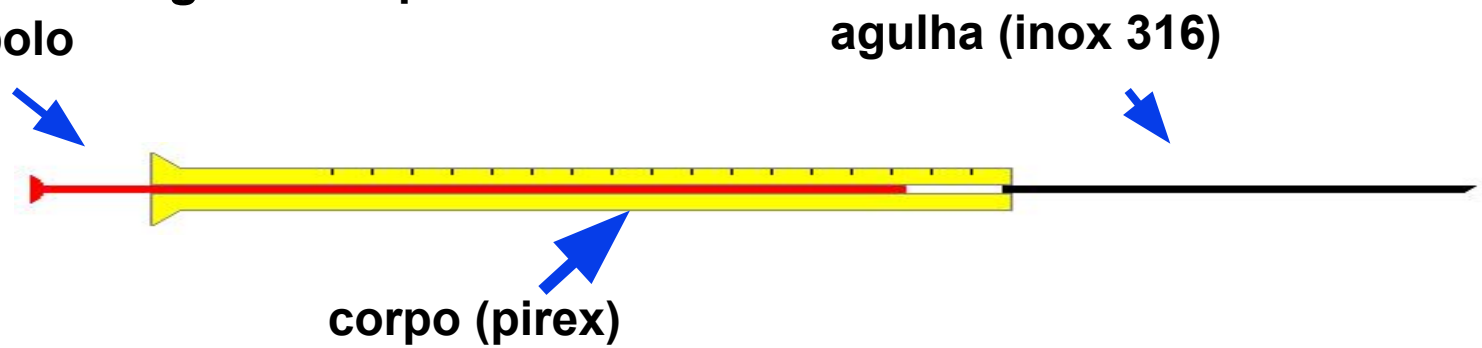
***Sólidos (voláteis):* convencionalmente se dissolve em um solvente adequado e injeta-se a solução**

INSTRUMENTAÇÃO

Microsseringas para Injeção

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

***Microseringa de 10 µL*:**



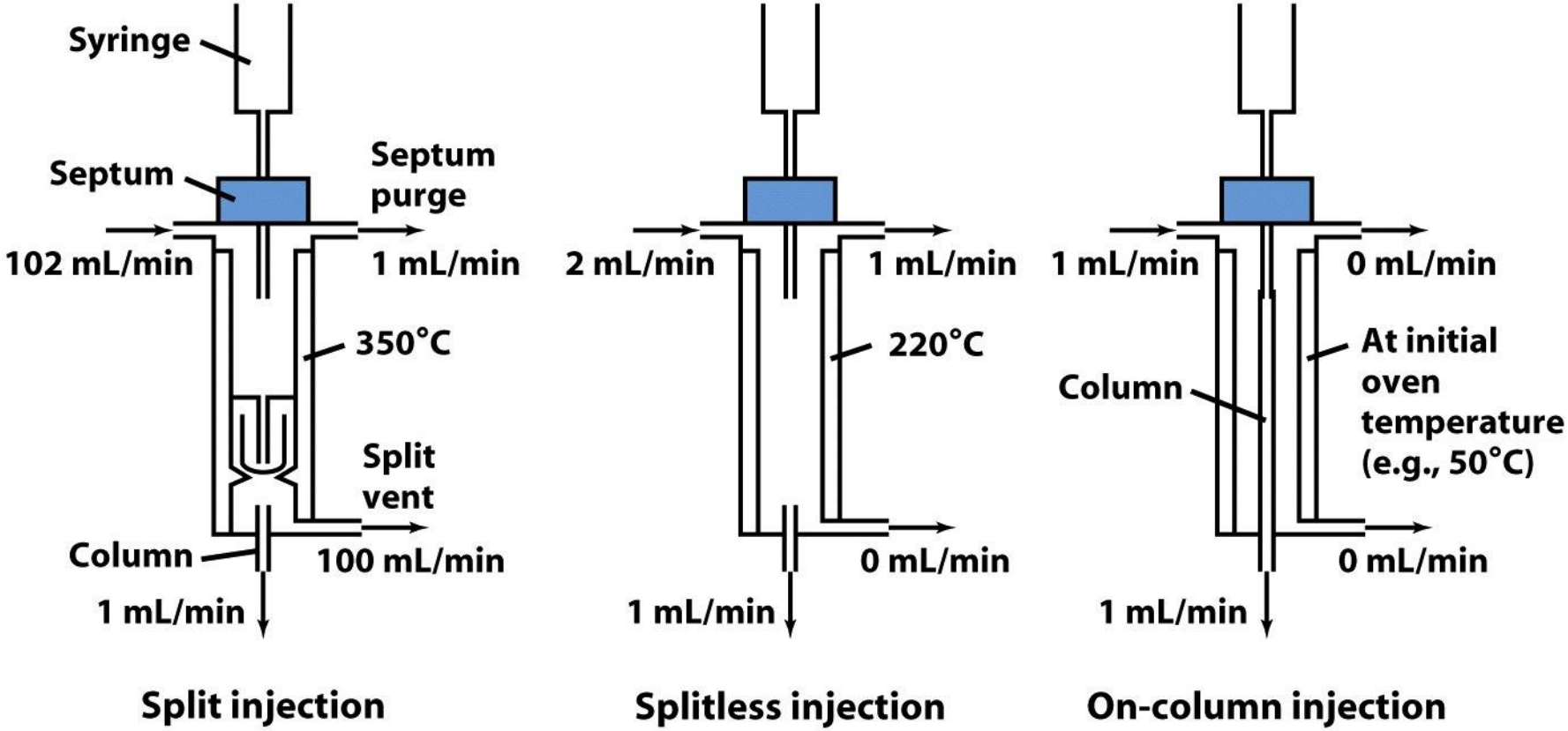


Figure 24-15
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

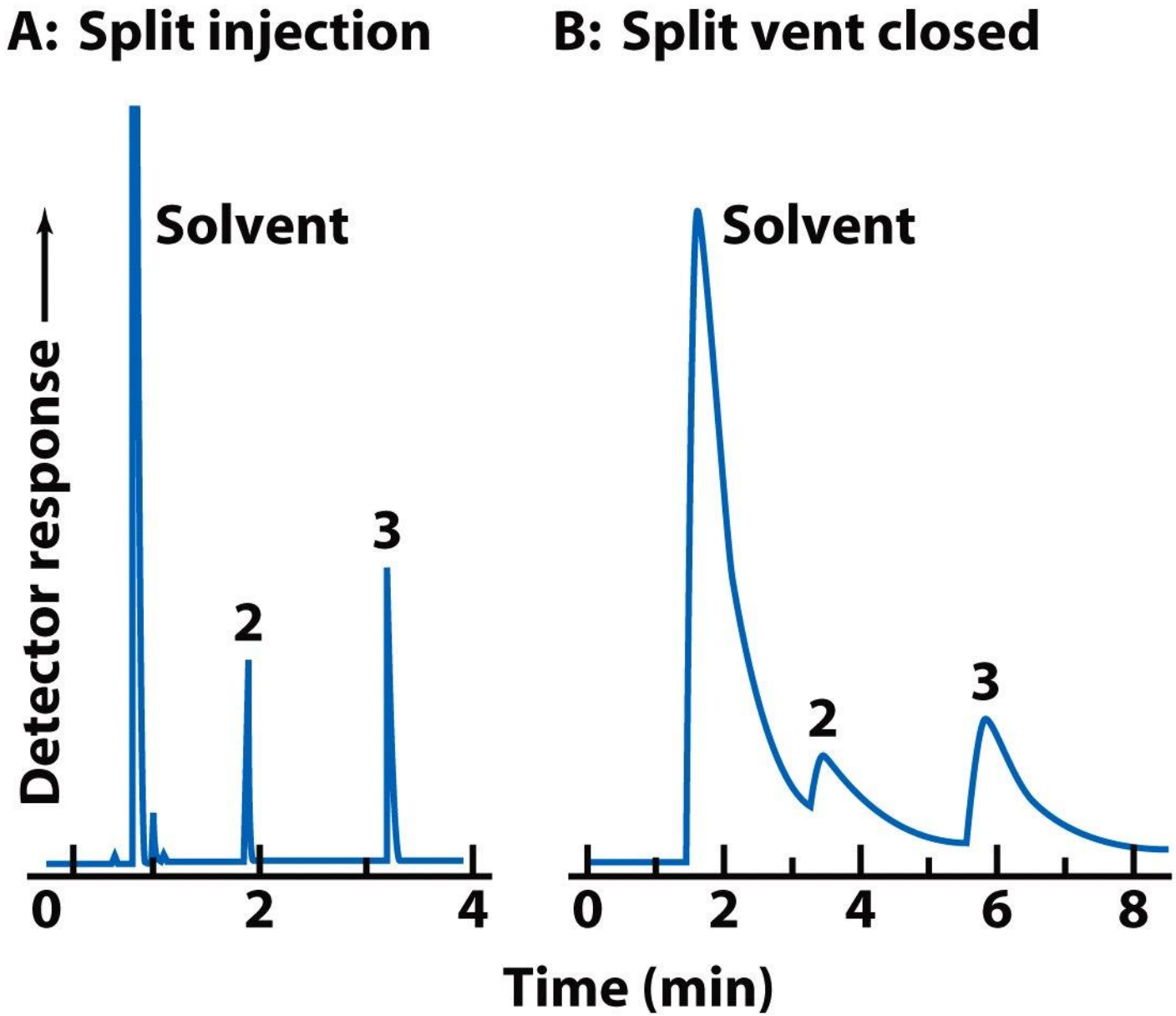


Figure 24-16 part 1
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

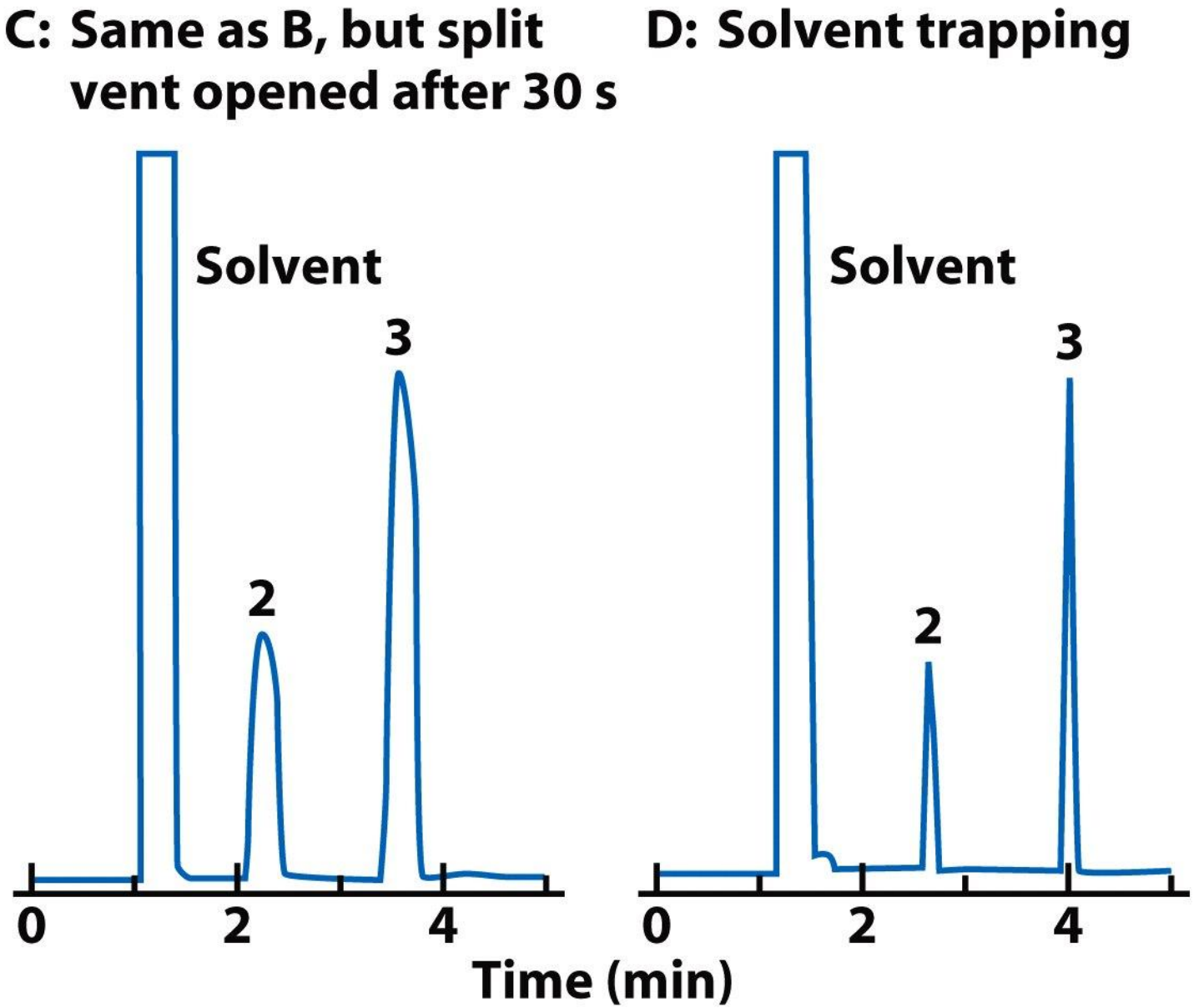
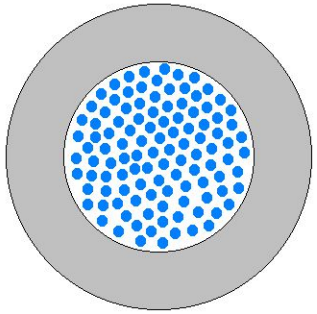


Figure 24-16 part 2
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

INSTRUMENTAÇÃO

Colunas: Definições Básicas



EMPACOTADA

⌀ = 3 a 6 mm

L = 0,5 a 5 m

CAPILAR

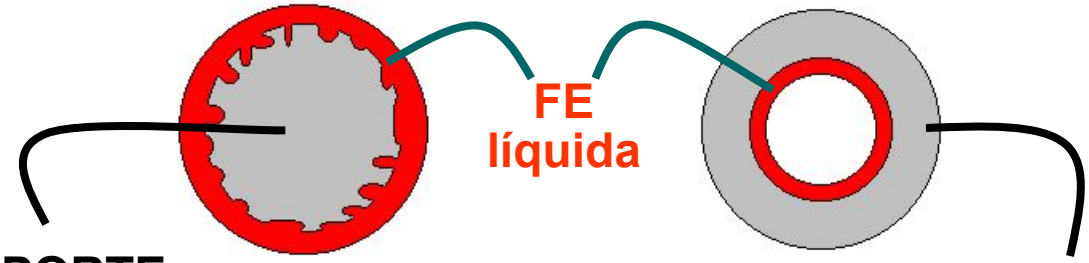
⌀ = 0,1 a 0,5 mm

L = 5 a 100 m

FASES ESTACIONÁRIAS

Conceitos Gerais

LÍQUIDOS ***Depositados sobre a superfície de: só-lidos porosos inertes (colunas empacotadas) ou de tubos finos de materiais inertes (colunas capilares)***



SUPORTE
Sólido inerte poroso

Tubo capilar de material inerte

Para minimizar a perda de FE líquida por volatilização, normalmente ela é:

Entrecruzada: as cadeias poliméricas são quimicamente ligadas entre si

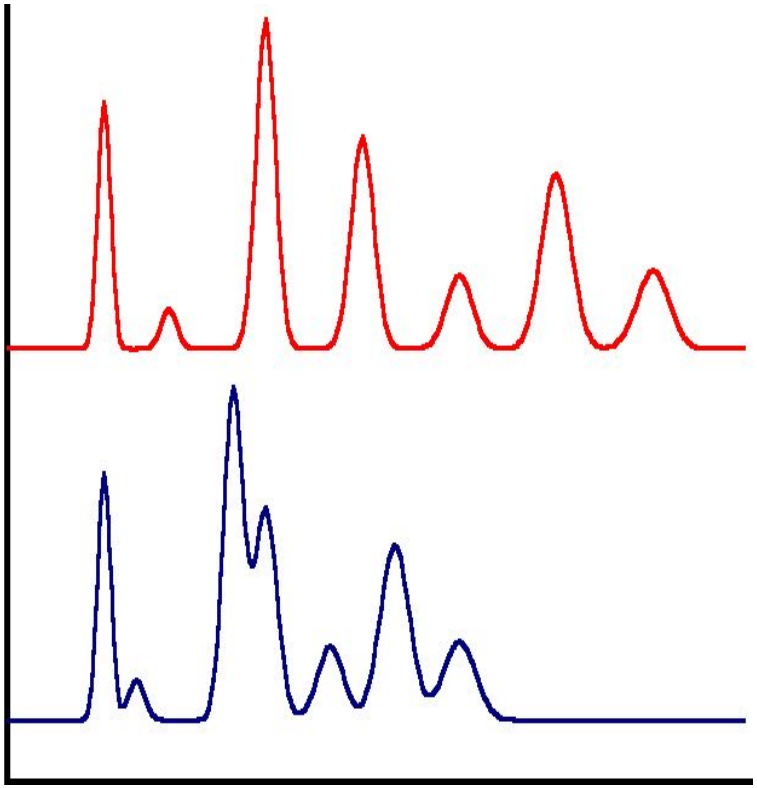
Quimicamente ligadas: as cadeias poliméricas são "presas" ao suporte por ligações químicas

SÓLIDOS ***Colunas recheadas com material finamente granulado (empacotadas) ou depositado sobre a superfície interna do tubo (capilar)***

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...)

COLUNAS CAPILARES

Diâmetro Interno

$\square\ d_C = \square$ **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**

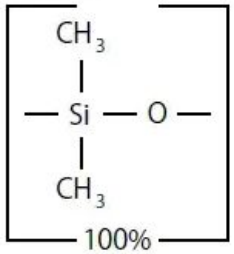
FASES ESTACIONÁRIAS

Seletividade e escolha

SH-I-1MS

- Non-polar phase: Crossbond™ 100% dimethyl polysiloxane
- Tested and guaranteed for ultra-low bleed; improved signal-to-noise ratio for better sensitivity and mass spectral integrity.
- General-purpose columns for arson accelerants, essential oils, hydrocarbons, pesticides, PCB congeners (e.g., Aroclor mixes), sulfur compounds, amines, solvent impurities, simulated distillation, oxygenates, gasoline range organics (GRO), refinery gases.
- Equivalent to USP G2 phase.
- Similar phases: HP-1ms UI, HP-1ms, DB-1ms UI, DB-1ms, Ultra-1, VF-1ms, SPB-1, Equity-1

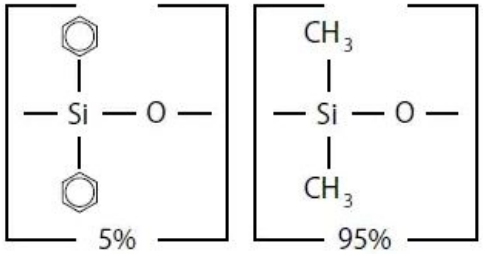
SH-I-1MS Structure



SH-I-5MS

- Low-polarity phase: Crossbond™ 5% diphenyl / 95% dimethyl polysiloxane
- Tested and guaranteed for ultra-low bleed; improved signal-to-noise ratio for better sensitivity and mass spectral integrity.
- General-purpose columns for semi-volatiles, phenols, amines, residual solvents, drugs of abuse, pesticides, PCB congeners (e.g., Aroclor mixes), solvent impurities.
- Equivalent to USP G27 and G36 phases.
- Similar phases: HP-5ms UI, HP-5ms, DB-5, Ultra-2, CP Sil 8 CB, SPB-5, Equity-5

SH-I-5MS Structure



https://www.shimadzu.com/an/products/gas-chromatography/gc-consumables/capillary-column/index.html#1-2

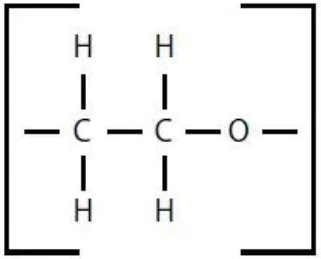
FASES ESTACIONÁRIAS

Seletividade e escolha

SH-Wax

- Polar phase: Crossbond™ polyethylene glycol
- Best polyethylene glycol (PEG) phase for alkenols, glycols, and aldehydes.
- Equivalent to USP G14, G15, G16, G20, G39 phases.
- Similar phases: DB-Wax, CP-Wax 52 CB

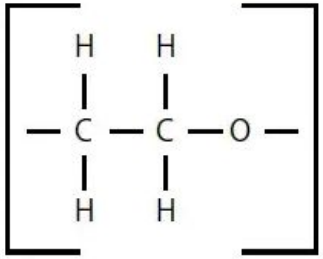
SH-Wax Structure



SH-PolarWax

- Polar phase: Crossbond™ polyethylene glycol
- Low-bleed PEG column ensures long column lifetimes.
- Rugged enough to withstand repeated water injections.
- Equivalent to USP G14, G15, G16, G20, and G39 phases.
- Similar phases: Innowax, CP-Wax 52 CB, VF-WAX MS, Supelcowax-10

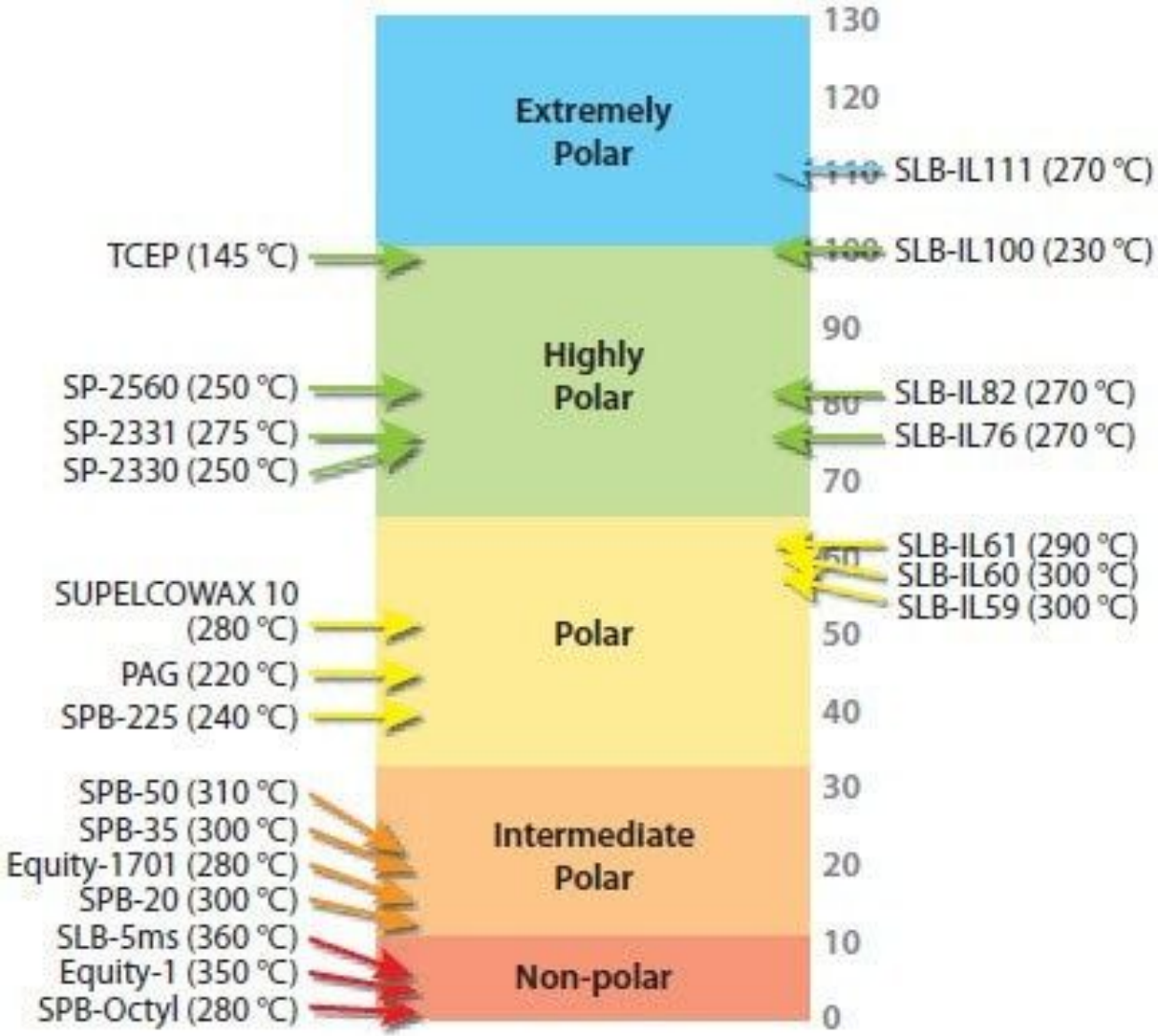
SH-PolarWax Structure



https://www.shimadzu.com/an/products/gas-chromatography/gc-consumables/capillary-column/index.html#1-2

FASES ESTACIONÁRIAS

Seletividade e escolha



https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/gas-chromatography/gc-column-selection-guide

FASES ESTACIONÁRIAS

Seletividade e escolha

	Equity®-1	SLB®-5ms	VOCOL®	SUPELCOWAX® 10
US EPA Method IP-8		●		
NIOSH Method 1003			●	
NIOSH Method 1403	●			
NIOSH Method 1500/1501	●			
NIOSH Method 2530		●		
NIOSH Method 2542	●			
NIOSH Method 5503		●		
OSHA Method 52				●
OSHA Method 53	●			
OSHA Method 56	●			
OSHA Method 62		●		
OSHA Method 80				●

https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/gas-chromatography/gc-column-selection-guide

FASES ESTACIONÁRIAS

Seletividade e escolha

	Petrocol DH Octyl	Petrocol DH 50.2	Petrocol DH	Petrocol DH 150	SPB-1 SULFUR	Equity-1	SLB-5ms	PTA-5	SPB-1000	Nukol™	Carbowax* Amine	SUPELCOWAX 10	SLB-IL59	SLB-IL60	SP-2380	TCEP	SLB-IL100	SLB-IL111	Chiral*	Carboxen*-1010 PLOT	Carboxen-1006 PLOT	Supel-Q PLOT	Alumina sulfate PLOT	Alumina chloride PLOT	Mol Sieve 5A PLOT	Bentone* 34/DNDP SCOT	TCEP SCOT	BMEA SCOT	Squalane SCOT	Fluorocol™ and Krytox® Packed Columns	Micropacked Columns
Solvents							●					●		●																	
C1-C5 Alkanes, Alkenes, Alkynes																							●	●							
Impurities in Ethylene																							●								
Impurities in Propylene																							●								
Aromatics												●	●	●				●								●					
Impurities in Toluene																●	●										●				
Xylene Isomers												●	●	●												●					
Mineral Spirits																●											●				
Chlorinated Solvents							●					●		●																	
Pesticides							●												●												
Fluorocarbons																						●		●						●	
Alcohols						●	●					●		●					●												
Glycol Ethers (Cellosolves), Diols, Glycols									●	●				●					●												
Formalin																					●										
Ketones						●	●					●		●					●												
Carboxylic Acids as Methyl Esters															●			●	●												
Dicarboxylic Acids as Dimethyl Esters															●			●													
Tall Oil Fatty Acid as Methyl Esters															●			●													
Esters and Ethers									●	●				●					●												
Impurities in MTBE	●	●	●	●																											
Terpenes						●	●						●	●				●	●												
Amines								●			●		●	●																	
Aromatic Amines (Anilines)								●			●		●	●																	
Sulfur Compounds					●								●	●								●									
Dissolved Gas Analysis (DGA)																				●											
Gases, Light Hydrocarbons																				●	●	●	●	●	●						
Process Analyzers																										●	●	●	●		●

* See "by Application" section

https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/gas-chromatography/gc-column-selection-guide

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°)**.

p° = f

Estrutura química do analito

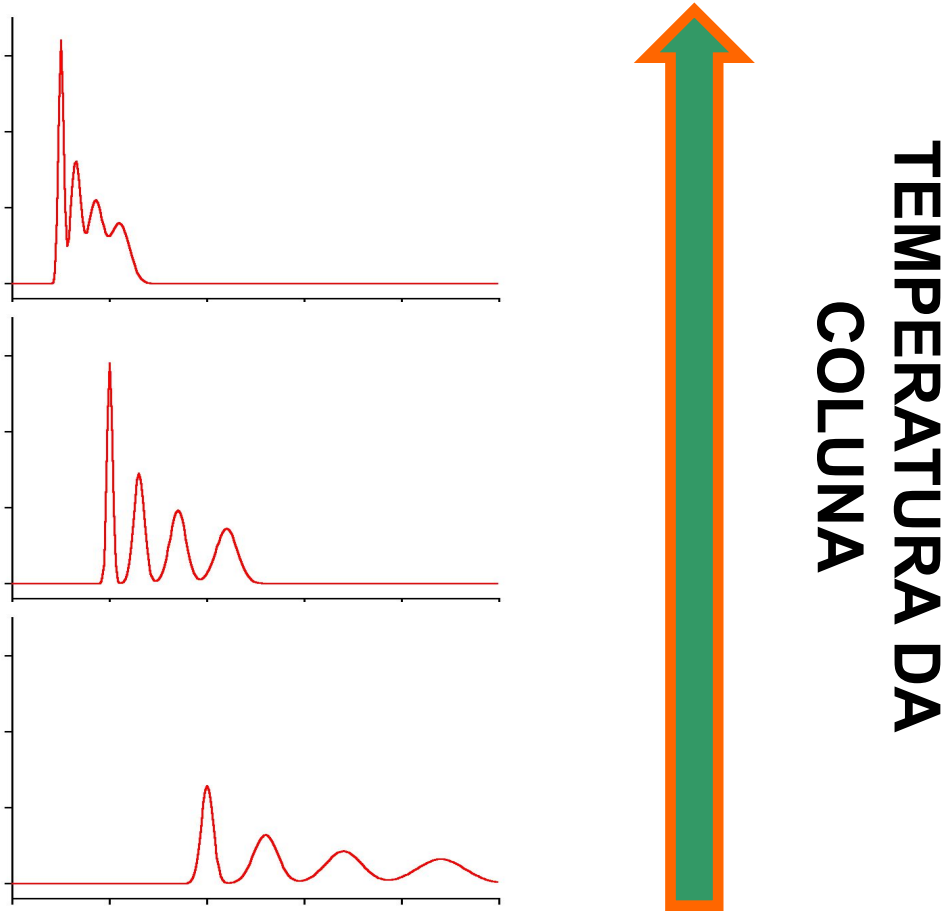
Temperatura da coluna

Temperatura da coluna → **Pressão de vapor** → **Velocidade de migração**

ANALITO ELUI MAIS RAPIDAMENTE (MENOR RETENÇÃO)

INSTRUMENTAÇÃO

Temperatura da Coluna



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

INSTRUMENTAÇÃO

Forno da Coluna

Características Desejáveis de um Forno:

- **AMPLA FAIXA DE TEMPERATURA DE USO:** *Pelo menos de T_{amb} até 400 ºC. Sistemas criogênicos ($T < T_{amb}$) podem ser necessários em casos especiais.*

- **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:** *A operação de troca de coluna pode ser freqüente.*

- **AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO RÁPIDO:** *Importante tanto em análises de rotina e durante o desenvolvimento de metodologias analíticas novas.*

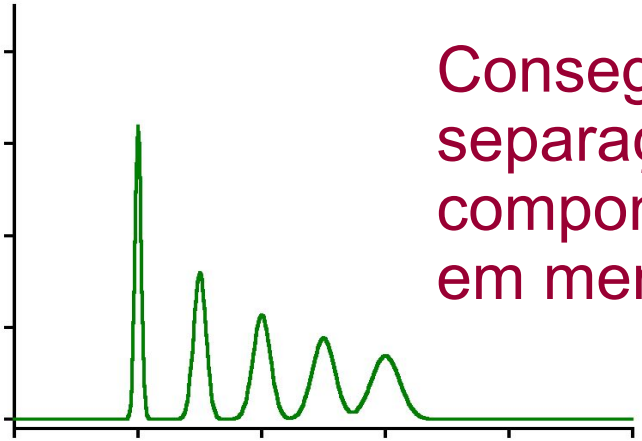
- **TEMPERATURA ESTÁVEL E REPRODUTÍVEL:**

A temperatura deve ser mantida com exatidão e precisão de ± 0,1°C.

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:

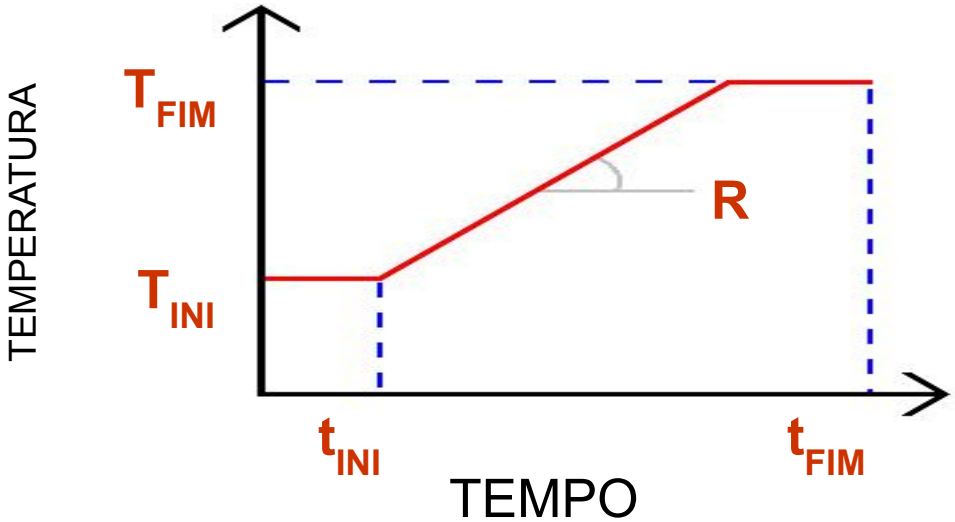
T_{INI}: Temperatura Inicial

T_{FIM}: Temperatura Final

t_{INI}: Tempo Isotérmico Inicial

t_{FIM}: Tempo Final do Programa

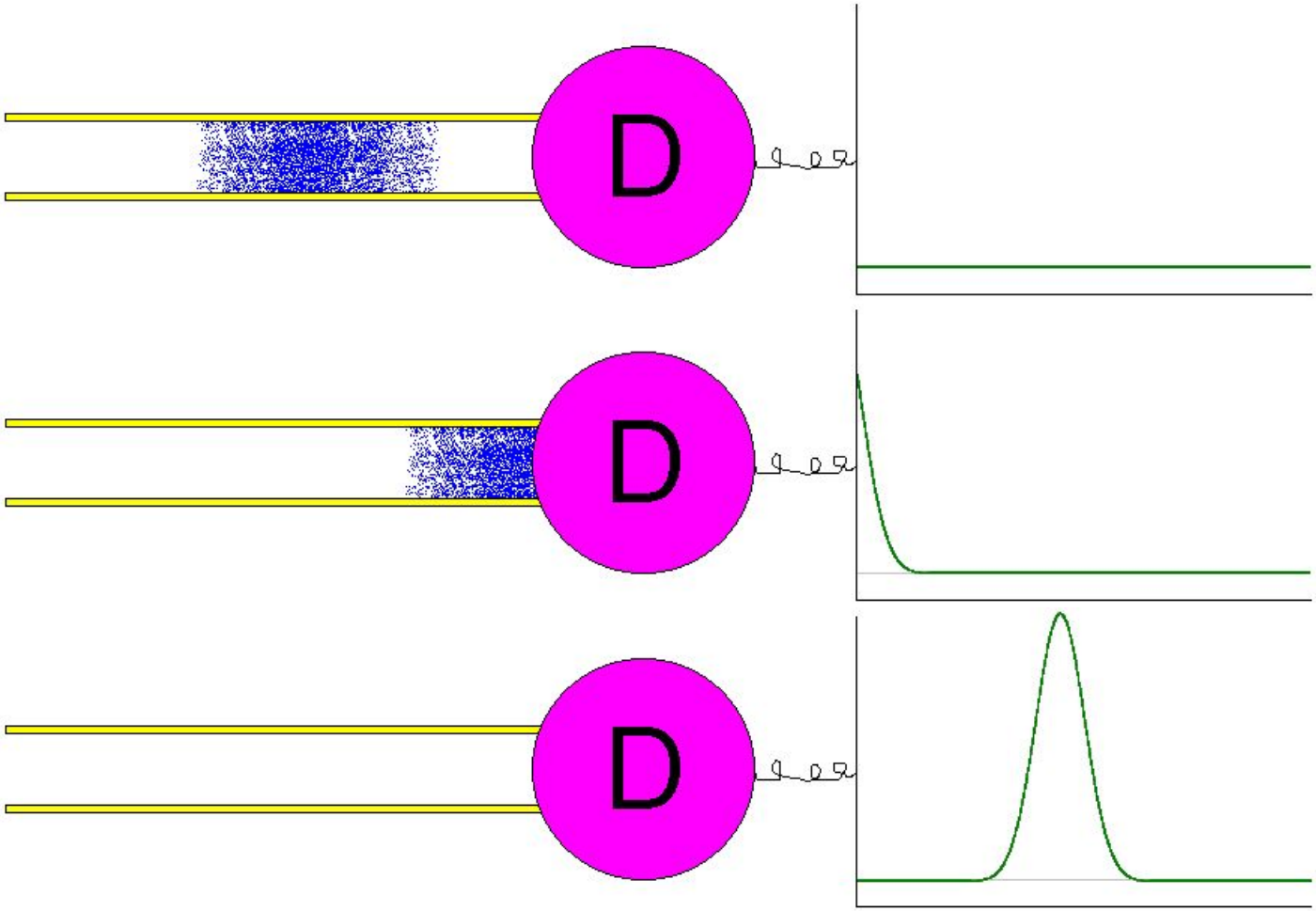
R: Velocidade de Aquecimento



INSTRUMENTAÇÃO

Detectores

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



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 Condutividade Térmica

DIC FID
Detector por Ionização em Chama

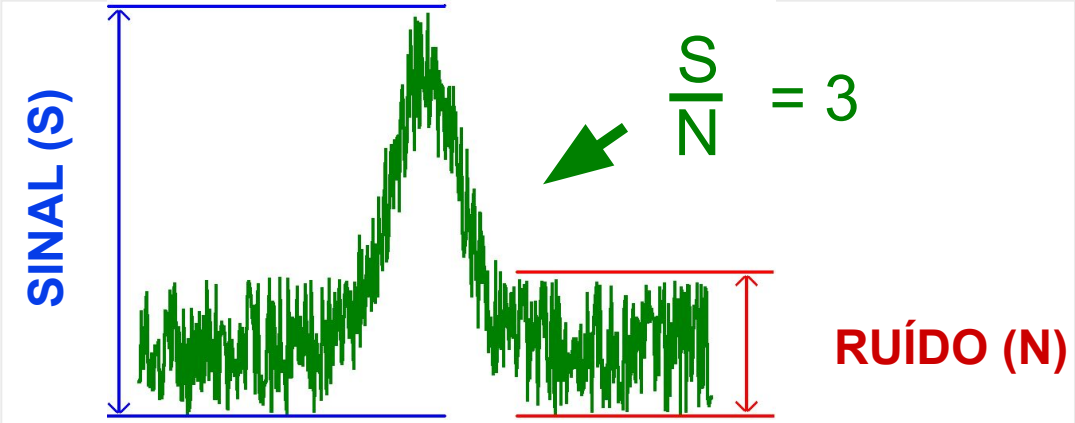
DCE ECD
Detector por Captura de Elétrons

DEM MSD
Detector Espectrométrico 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**



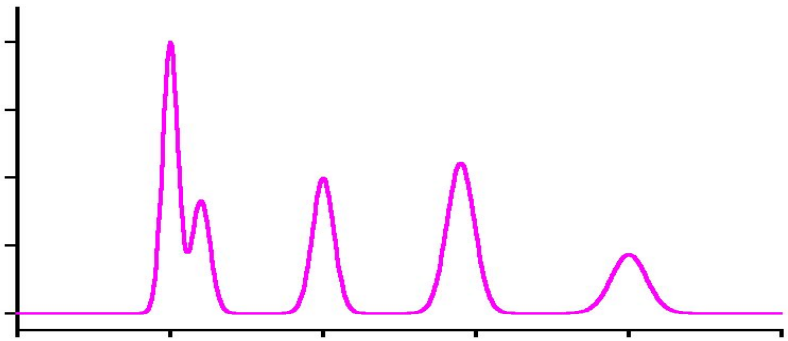
RUÍDO ***Qualquer componente do sinal gerado pelo detector que não se origina da amostra***

Fontes de Ruído

- **Contaminantes nos gases**
- **Impurezas acumuladas no detector**
- **Aterramento elétrico deficiente**

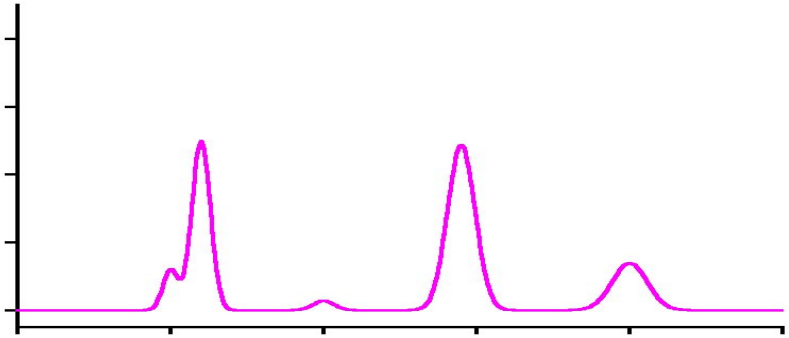
DETECTORES

Classificação



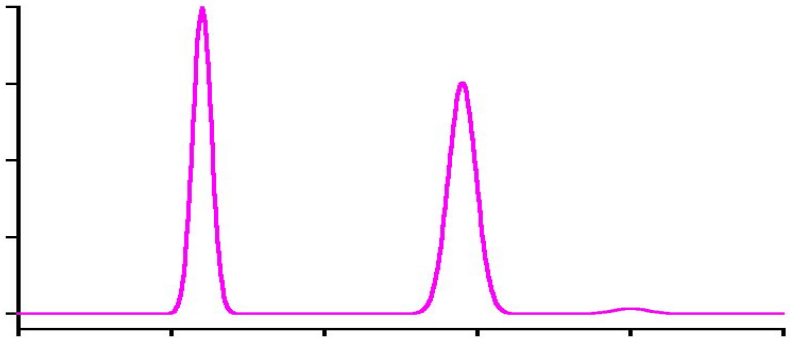
UNIVERSAIS:

Geram sinal para qualquer substância eluida.



SELETIVOS:

Detectam apenas substâncias com determinada propriedade físico-química.



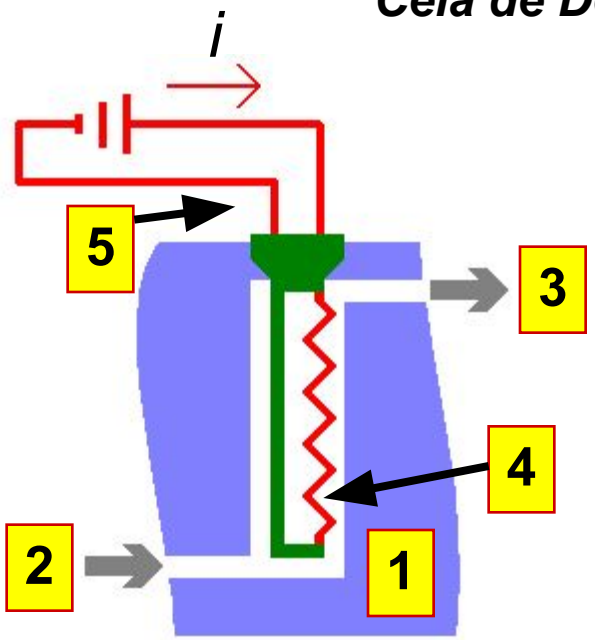
ESPECÍFICOS:

Detectam substâncias que possuam determinado elemento ou grupo funcional em suas estruturas

DETECTORES

Detector por Condutividade Térmica

Cela de Detecção do DCT:



1 **Bloco metálico (aço)**

2 **Entrada de gás de arraste**

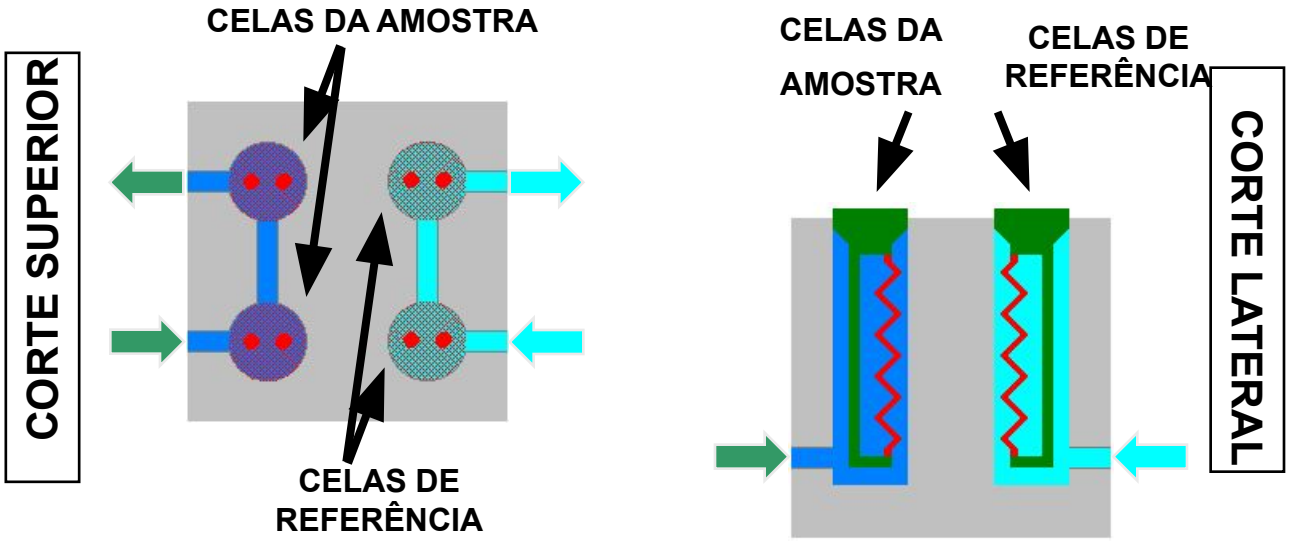
3 **Saída de gás de arraste**

4 **Filamento metálico (liga W-Re) aquecido**

5 **Alimentação de corrente elétrica para aquecimento do filamento**

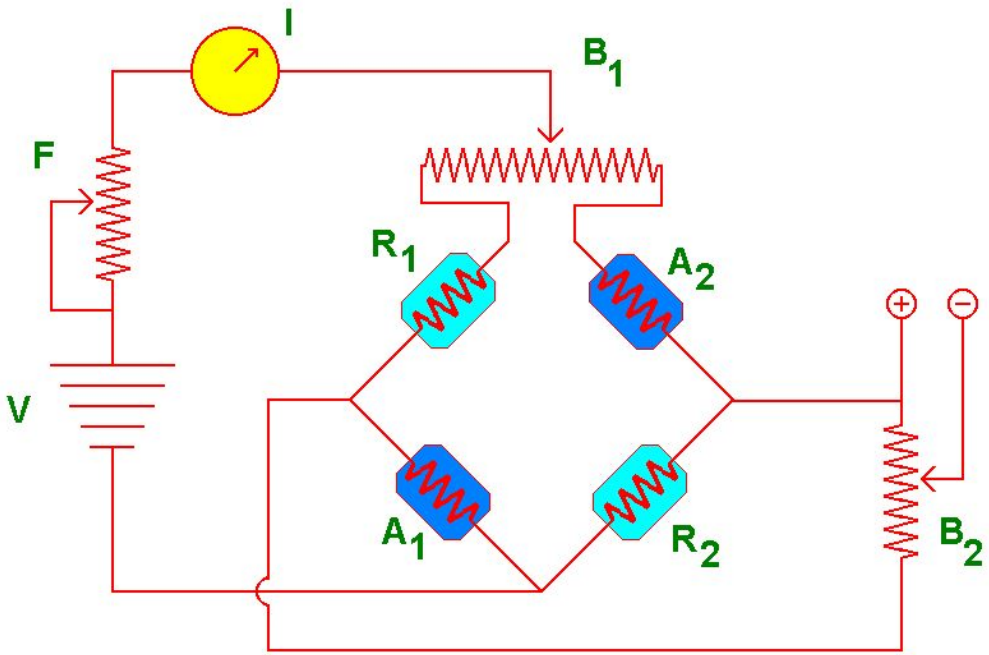
DETECTORES

Detector por Condutividade Térmica



DETECTORES

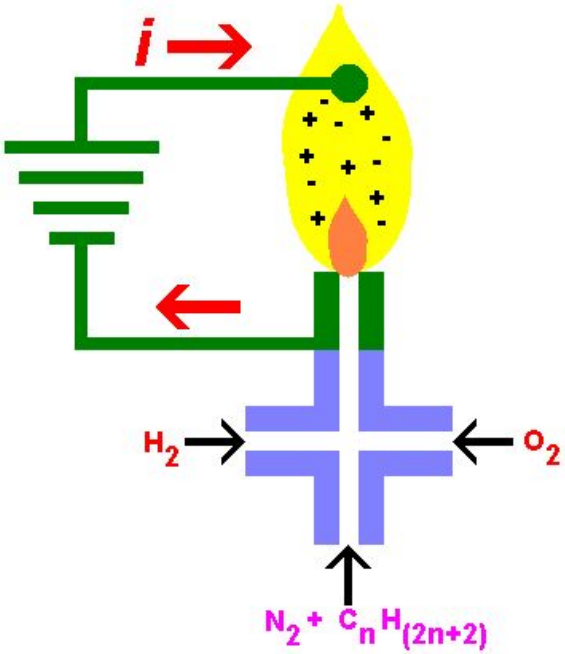
Detector por Condutividade Térmica



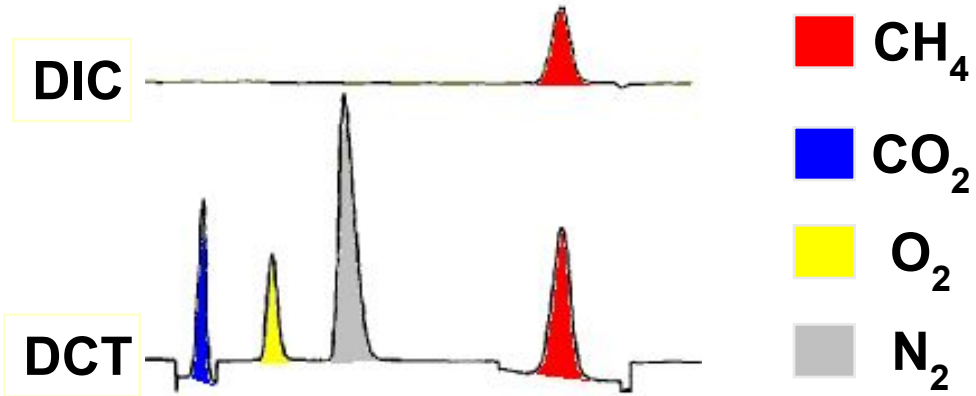
DETECTORES

Detector por Ionização em Chama

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



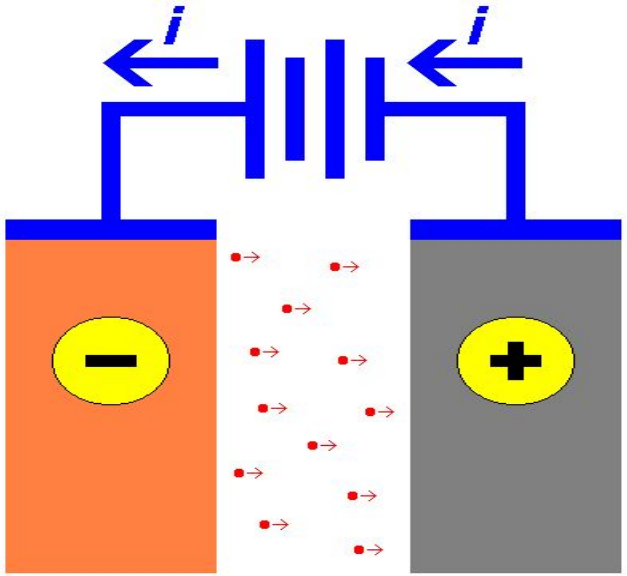
Quando um composto orgânico elui, ele é queimado. Como na sua queima são formados íons, a chama passa a conduzir corrente elétrica



DETECTORES

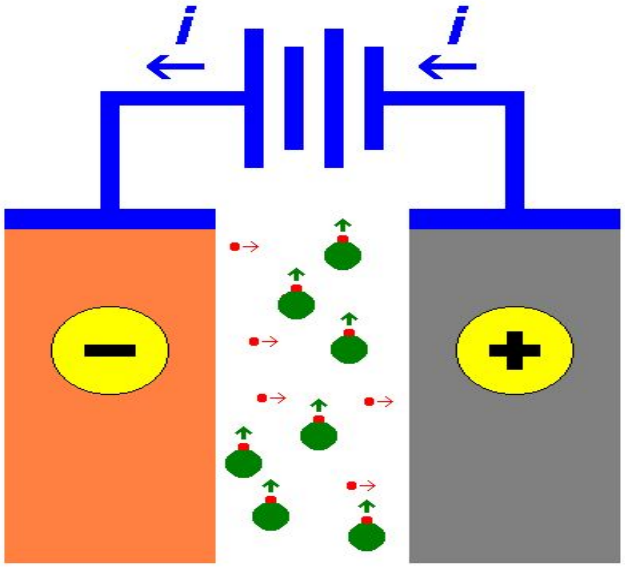
Detector por Captura de Elétrons

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



Um fluxo contínuo de elétrons lentos é estabelecido entre um ânodo (fonte radioativa β -emissora) e um cátodo.

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



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**

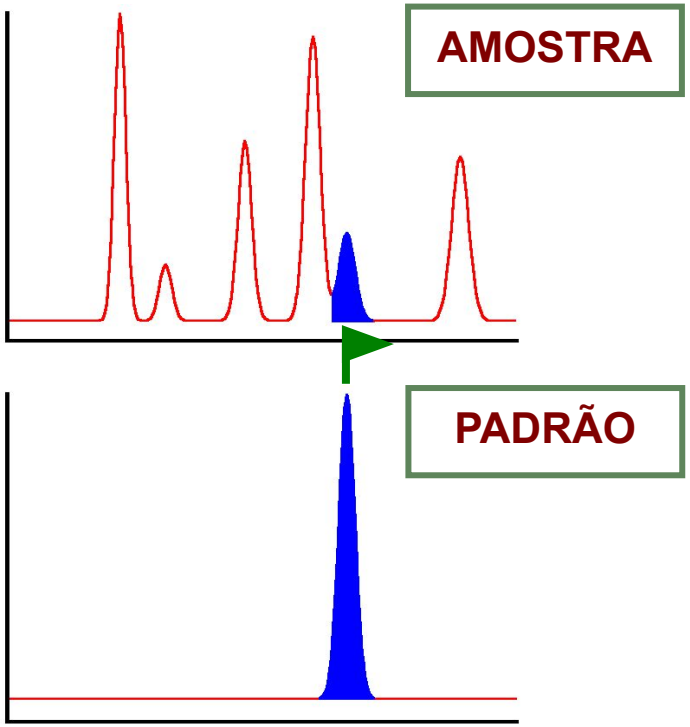
Para análise qualitativa confiável por CG é recomendável combinação de dados provenientes de pelo menos duas fontes

ANÁLISE QUALITATIVA

Tempos de Retenção

$$t'_R = f \left[\begin{array}{c} \textit{Interações analito / FE} \\ \textit{Pressão de vapor do analito} \\ \textit{Condições operacionais } (T_{COL}, F_C \ldots) \end{array} \right]$$

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

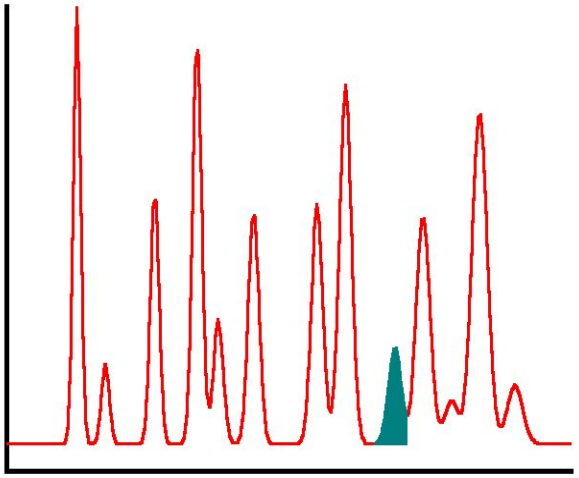


Comparação de cromatogramas da amostra e de uma solução padrão do analito suspeito

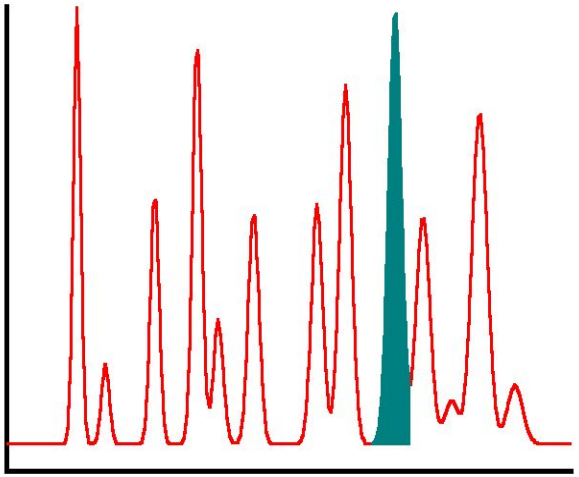
ANÁLISE QUALITATIVA

Tempos de Retenção

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

Espectrometria de Massas

PRINCÍPIO ***A amostra é fragmentada e ionizada em um padrão característico da espécie química.***

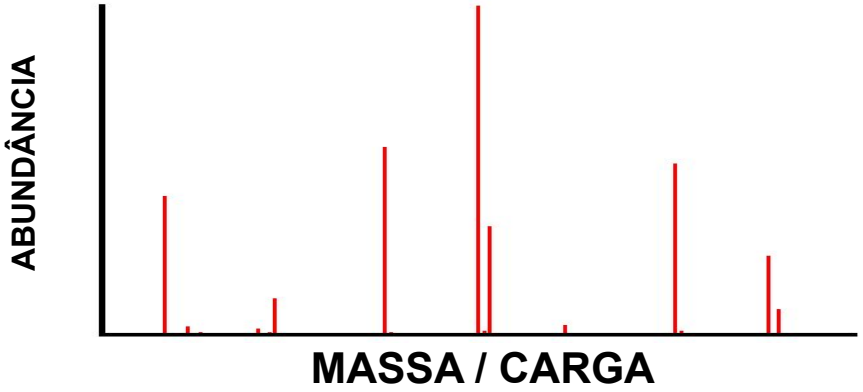
1 Moléculas da amostra são bombardeadas por elétrons (*electron impact* = EI) ou íons (*chemical ionization* = CI):

$$ABCDE + e^- \rightarrow ABCDE^{\cdot +} + 2\,e^-$$

2 O íon formado se fragmenta:

$$ABCDE^{\cdot +} \rightarrow AB^{\cdot} + CDE^{+}$$
$$ABCDE^{\cdot +} \rightarrow AB^{+} + CDE^{\cdot}$$
$$ABCDE^{\cdot +} \rightarrow A^{+} + BCDE^{\cdot}$$

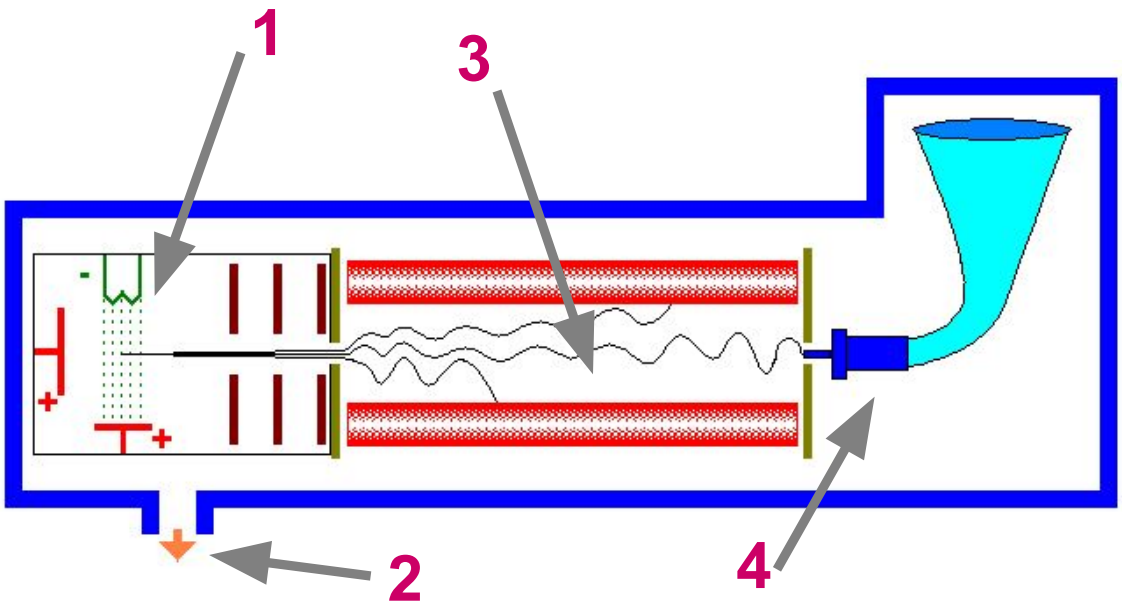
3 Os fragmentos iônicos formados são separados magneticamente de acordo com suas massas moleculares e contados:



O gráfico do número de íons formados em função da razão Massa / Carga dos íons é o ESPECTRO DE MASSAS do analito

ANÁLISE QUALITATIVA

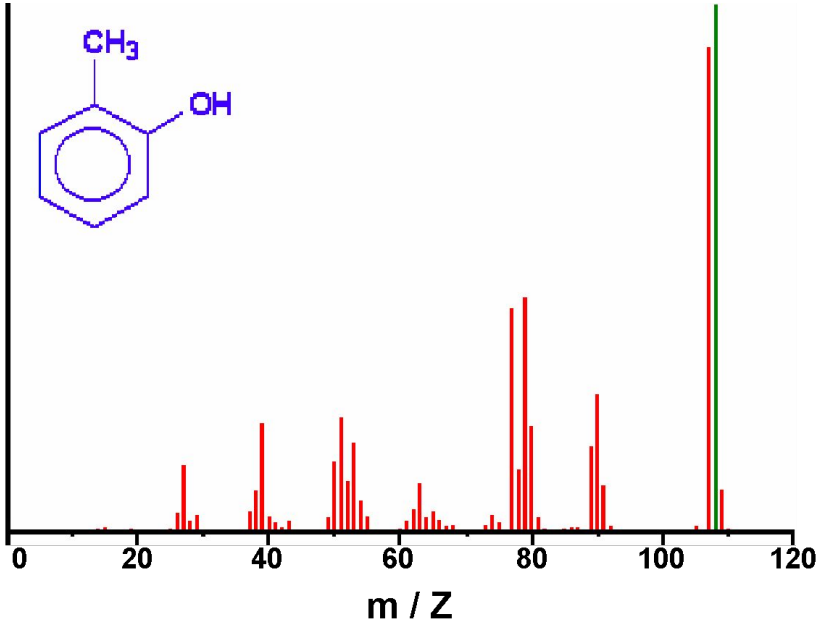
Espectrômetro de Massas

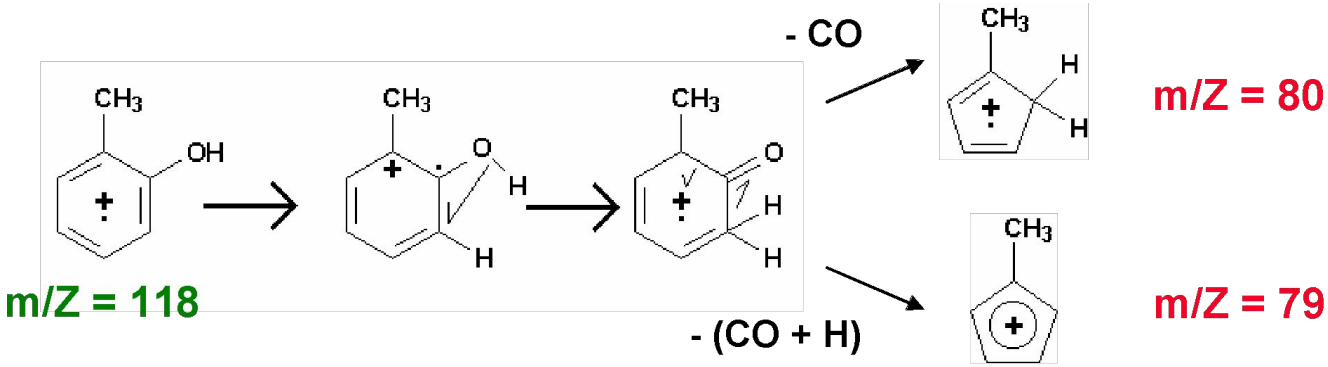


1 Câmara de Ionização
2 Saída de Vácuo
3 Analisador de Massas - Quadruplo
4 Detector

ANÁLISE QUALITATIVA

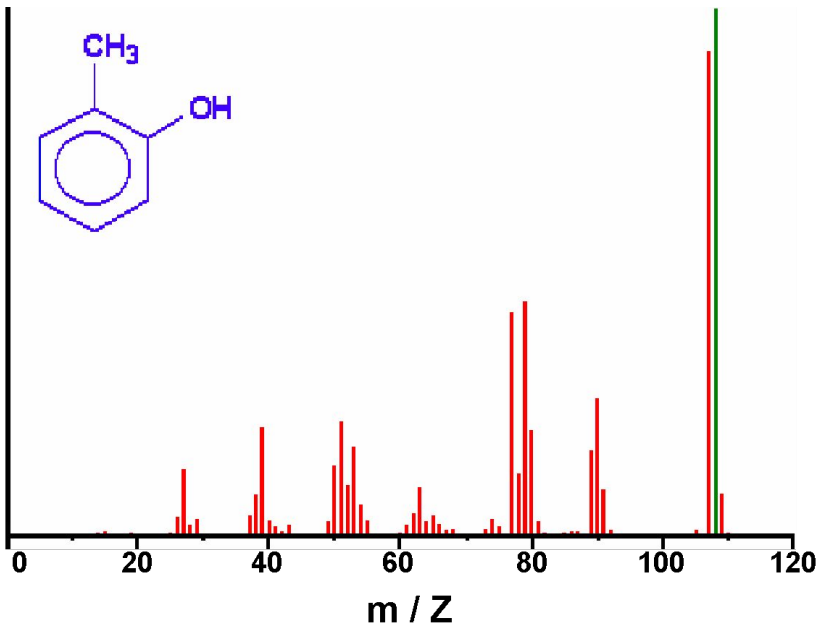
Espectro de Massas

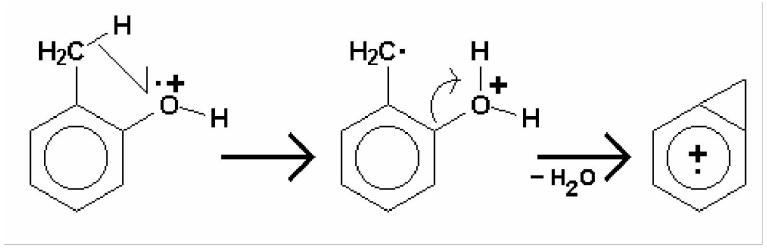




ANÁLISE QUALITATIVA

Espectro de Massas





m/Z = 90