

Cromatografia a Gás

Detectores

Condutividade térmica

Ionização em chama

Captura de elétrons

1

Detector por Condutividade Térmica (DCT)

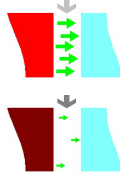


2

DETECTORES Detector por Condutividade Térmica

PRINCÍPIO: Variação na condutividade térmica do gás de arraste na presença 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



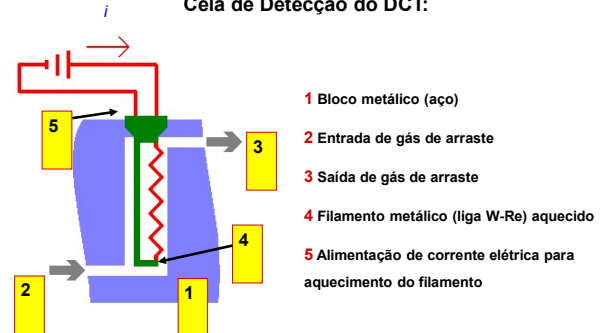
Se a condutividade térmica do gás diminui, a quantidade de calor transferido também diminui - o corpo quente se aquece.

Dentre todos os gases, H_2 é o gás com maior condutividade térmica, seguido do He

3

DETECTORES Detector por Condutividade Térmica

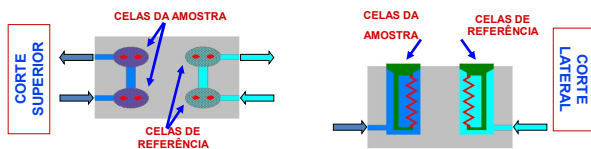
Cela de Detecção do DCT:



4

DETECTORES Detector por Condutividade Térmica

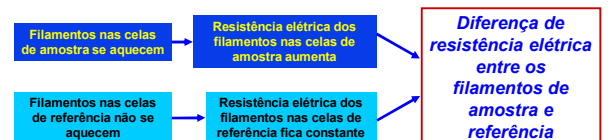
Configuração tradicional do DCT: bloco metálico com quatro celas interligadas em par - por duas passa o *efluente da coluna* e por duas, *gás de arraste puro*:



5

DETECTORES Detector por Condutividade Térmica

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



6

DETECTORES
Características Operacionais do DCT

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

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 VARIÇÃO 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 !!!

7

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.

Como: $\lambda \propto 1/M$ (M = massa molecular)

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

Gás de arraste com DCT: He ou H₂ outro gás

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**

8

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 !!!

Mistura de quantidades equimolares de:

Etano → $\lambda = 17,5$
Clorofórmio → $\lambda = 6,0$
Etanol → $\lambda = 12,7$

9

DETECTORES
DCT: Aplicações

1 Separação e quantificação de compostos que não geram sinal em outros detectores (gases nobres, gases fixos)

2 Por ser um detector não-destrutivo, pode ser usado em CG preparativa ou detecção sequencial com dois detectores em "tandem"

Separação de Gases Fixos e Hidrocarbonetos:

Coluna: CP Sil 5CB (100% polidimetilsiloxano) (50 m x 0.32 mm x 5 μ m)
Gás de Arraste: He @ 3 ml.min⁻¹
T_{COL}: 40°C Detector: DCT

1 N ₂	2 CH ₄
3 CO ₂	4 n-C ₂
5 NH ₃	6 n-C ₃
7 i-C ₄	8 n-C ₄

10



11

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 H₂ e O₂ e queimado. Como numa chama de H₂ + O₂ 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

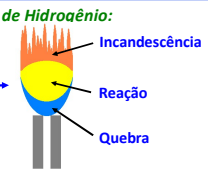
12

DETECTORES

Detector por Ionização em Chama

Química da Chama de Hidroaênio:

Estrutura da chama
três regiões básicas



Região de quebra Mistura dos gases, pré-aquecimento, início da quebra das moléculas de H₂, O₂ e dos analitos.

Zona de reação Reações exotérmicas com produção e/ou consumo de radicais H, O, OH, HO₂ (provenientes do H₂), CH e C₂ (proveniente do analito) e íons CHO⁺ (analito).

Zona de incandescência Emissão de luz por decaimento de espécies excitadas: OH (luz UV), C₂ e C₂ (visível).

Queima de substâncias com ligações C-H

$$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{e}^-$$

1 ion formado a cada ~10⁵ átomos de C queimados

Queima de H₂ Formam-se apenas radicais !!!

13

DETECTORES


Características Operacionais do DIC

SELETIVIDADE Seletivo para substâncias que contêm 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 _x O _y
H ₂ , O ₂ , N ₂	SiX ₄ (X = halogênio)
CO, CO ₂ , CS ₂	H ₂ O
CCl ₄ , peralogenados	HCOOH, HCHO *

DIC



DCT



■ CH₄
■ CO₂
■ O₂
■ N₂

14

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)

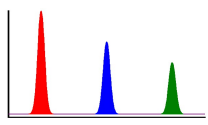
Átomo	X
C alifático	+1,00
C aromático	+1,00
C olefínico	+0,95
C carbonila	+0,00
O álcool prim.	-0,60
Cl alifático	-0,12

Mistura com quantidades equimolares de:

C₂H₆ → NEC = 2,00

C₂H₅OH → NEC = 1,40

CH₃CHO → NEC = 1,00



15

Detector por Captura de Elétrons (DCE)

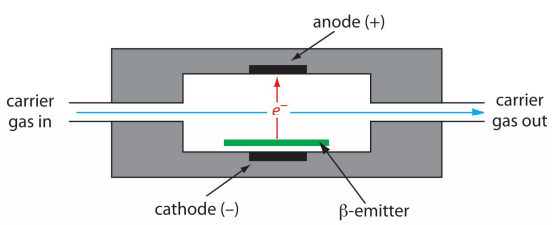


16

DETECTORES

Detector por Captura de Elétrons

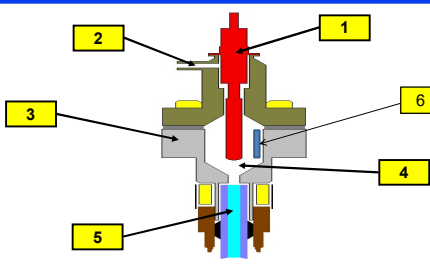
PRINCÍPIO Supressão de um fluxo de elétrons causada pela sua absorção por espécies eletrofílicas



17

DETECTORES

Detector por Captura de Elétrons



1 Anodo	3 Catodo
2 Saída de gases	5 Coluna cromatográfica
4 Cavidade	6 fonte radioativa β-emissora

18

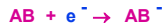
DETECTORES

Detector por Captura de Elétrons

Mecanismo de Captura de Eletrons

1 O gás de arraste é ionizado pelos elétrons de alta energia (raios beta) emitidos por ^{63}Ni . Os elétrons são atraídos para um anodo produzindo uma corrente elétrica estável

2 Elétrons são capturados pela espécie eletrofílica no gás de arraste AB



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

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

I_b corrente de fundo (só gás de arraste)
 I_e corrente na eluição do analito
 K constante de captura

19

DETECTORES

Características Operacionais do DCE

FONTE RADIOATIVA

Emprego universal em DCE comerciais:

^{63}Ni (β^- , 0,06 MeV)

Usado como $^{63}\text{Ni}^0$

Maior linearidade

Útil até $\sim 400^\circ\text{C}$

^{63}Ni preferido em equipamentos modernos

- Maior durabilidade ($t_{1/2} = 100$ a)
- Maior estabilidade térmica
- Menor risco de uso (radioatividade)

Raramente usados:

^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{147}Pm , ^{241}Am , ^{226}Ra

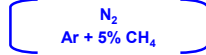
20

DETECTORES

Características Operacionais do DCE

GÁS DE ARRASTE Funcionamento do DCE é muito dependente da natureza do gás de arraste

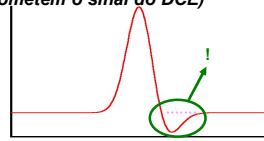
MAIS USADOS:



Geram elétrons lentos quando bombardeados com β^-

O gás deve ser o mais puro possível !!!
 (traços de H_2O e O_2 comprometem o sinal do DCE)

Adsorção de contaminantes sobre os eletrodos causa deformação nos picos



VAZÃO DE GÁS DE ARRASTE Sinal depende diretamente da vazão de gás fluindo no detector

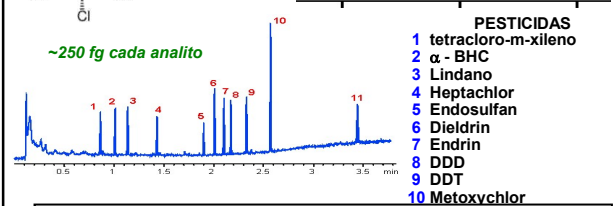
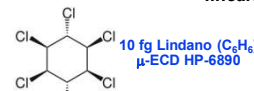
$$A \propto \frac{1}{F} \rightarrow F \downarrow \rightarrow \text{Sinal} \uparrow$$

21

DETECTORES

Características Operacionais do DCE

SENSIBILIDADE / LINEARIDADE QMD = 0,01 pg a 1 pg (organoclorados), linearidade $\sim 10^4$ (pg a ng)



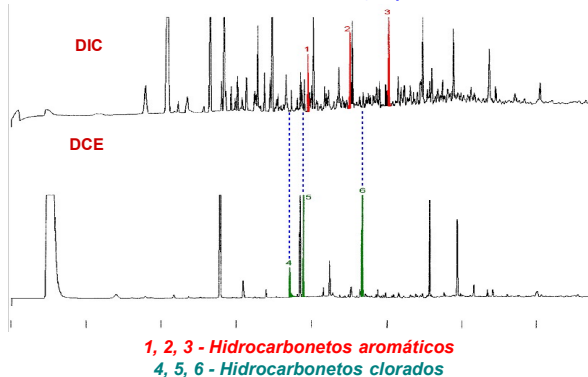
O DCE É O DETECTOR PREFERENCIAL PARA ANÁLISES DE TRAÇOS DE ORGANOALOGENADOS E SIMILARES

22

DETECTORES

DCE: Aplicações

Contaminantes em ar atmosférico - detecção paralela DIC + DCE



23

Limites e faixas lineares de detectores em CG

Detectores	Limite de detecção	Faixa linear
Condutividade térmica	400 pg/mL	$> 10^5$
Ionização de chama	2 pg/s	$> 10^7$
Captura de elétrons	5 fg/s	10^4
Fotométrico de chama	< 1 pg/s	$> 10^4$
Nitrogênio-fósforo	< 100 fg/s	10^5
Quimiol. de enxofre	< 100 fg/s	10^5
IR (c/ transf. Fourier)	200 pg a 40 ng	10^4
Espect. Massas	25 fg a 100pg	10^5

24

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

25

DETECTORES

Parâmetros Básicos de Desempenho

LIMITE DE DETECÇÃO Quantidade de analito que gera um pico com $S/N = 3$ e $w_b = 1$ unidade de tempo

Mesmo detector, nível de ruído e massa de analito MAS diferentes larguras de base:

QMD é uma função de: Detector (sinal gerado, ruído) Largura do pico cromatográfico

Definindo limite de detecção como: $LD = \frac{QMD}{w_b}$

LD é independente da eficiência do sistema cromatográfico !

[QMD] = massa (ng, pg ...)

[LD] = massa / tempo (ng.s⁻¹, pg.s⁻¹ ...)

26

DETECTORES

Parâmetros Básicos de Desempenho

SENSIBILIDADE Relação entre o incremento de área do pico e o incremento de massa do analito

Fator de Resposta, S: inclinação da reta Área do pico x Massa do analito

↑ S → ↑ Sensibilidade → o mesmo incremento de massa causa um maior incremento de área

Na ausência de erros determinados:

$$S \approx \frac{A}{m}$$

A = área do pico cromatográfico
m = massa do analito

27

DETECTORES

Parâmetros Básicos de Desempenho

FAIXA LINEAR DINÂMICA Intervalo de massas dentro do qual a resposta do detector é linear

A partir de certo ponto o sinal não aumenta mais linearmente

O fim da zona de linearidade pode ser detectado quando a razão (Área / Massa) diverge em mais de 5% da inclinação da reta na região linear:

1,05 S
0,95 S

28

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

29

ANÁLISE QUALITATIVA

Tempos de Retenção

$$t'_R = f \left[\begin{array}{l} \text{Interações analito / FE} \\ \text{Pressão de vapor do analito} \\ \text{Condições operacionais (T}_{COU} \dots) \end{array} \right]$$

Fixadas 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

30

ANÁLISE QUALITATIVA

Tempos de Retenção

Identificação por t'_R é muito pouco confiável:

Dependência com F_C (vazão da fase móvel) e T_{COL} . Variações nestas condições afetam sensivelmente os t'_R .

VARIAÇÃO DE $\pm 1\%$ NO t'_R

$$\Delta T_{COL} = \pm 0,1\%$$

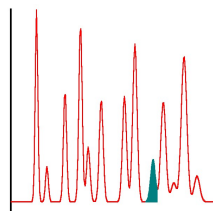
$$\Delta F_C = \pm 1\%$$

31

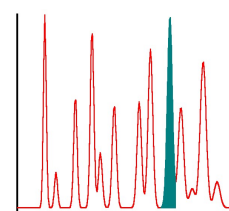
ANÁLISE QUALITATIVA

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

32

ANÁLISE QUANTITATIVA

Importância do Padrão Interno

Padrão interno é uma substância com propriedades similares ao analito, mas não está presente na amostra

Padrão interno apresenta um pico bem resolvido em relação a outros componentes da amostra

A razão de áreas do pico do analito para a área do pico do padrão interno não é afetada por pequenas variações no volume injetado e nas condições cromatográficas.

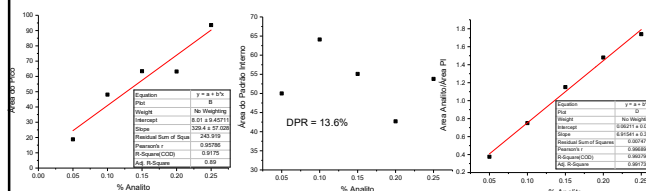
Uma quantidade conhecida do Padrão interno deve ser adicionada às soluções de referência e na amostra

33

ANÁLISE QUANTITATIVA

Importância do Padrão Interno – Um exemplo

% Analito	Área do pico	Área do Padrão Interno (PI)	Área Analito/Área PI
0,05	18,8	50	0,376
0,10	48,1	64,1	0,75
0,15	63,4	55,1	1,15
0,20	63,2	42,7	1,48
0,25	93,6	49,4	1,74
x	58,9	49,4	1,19



34

Resumo

- Detectores: Condutividade térmica, Ionização em Chama, Captura de elétrons
- Ter em mente que existem muitos outros
- O detector de massas é aplicável na maior parte dos casos com seletividade, sensibilidade e detectabilidade similar ou melhor que esses detectores – porém o custo é elevado
- Características dos detectores
- Análise qualitativa (t'_R) – importância do controle instrumental rigoroso (temperatura da coluna, vazão do gás de arraste)
- Análise quantitativa – importância do padrão interno

35