

Cromatografia Gasosa

Princípios Básicos



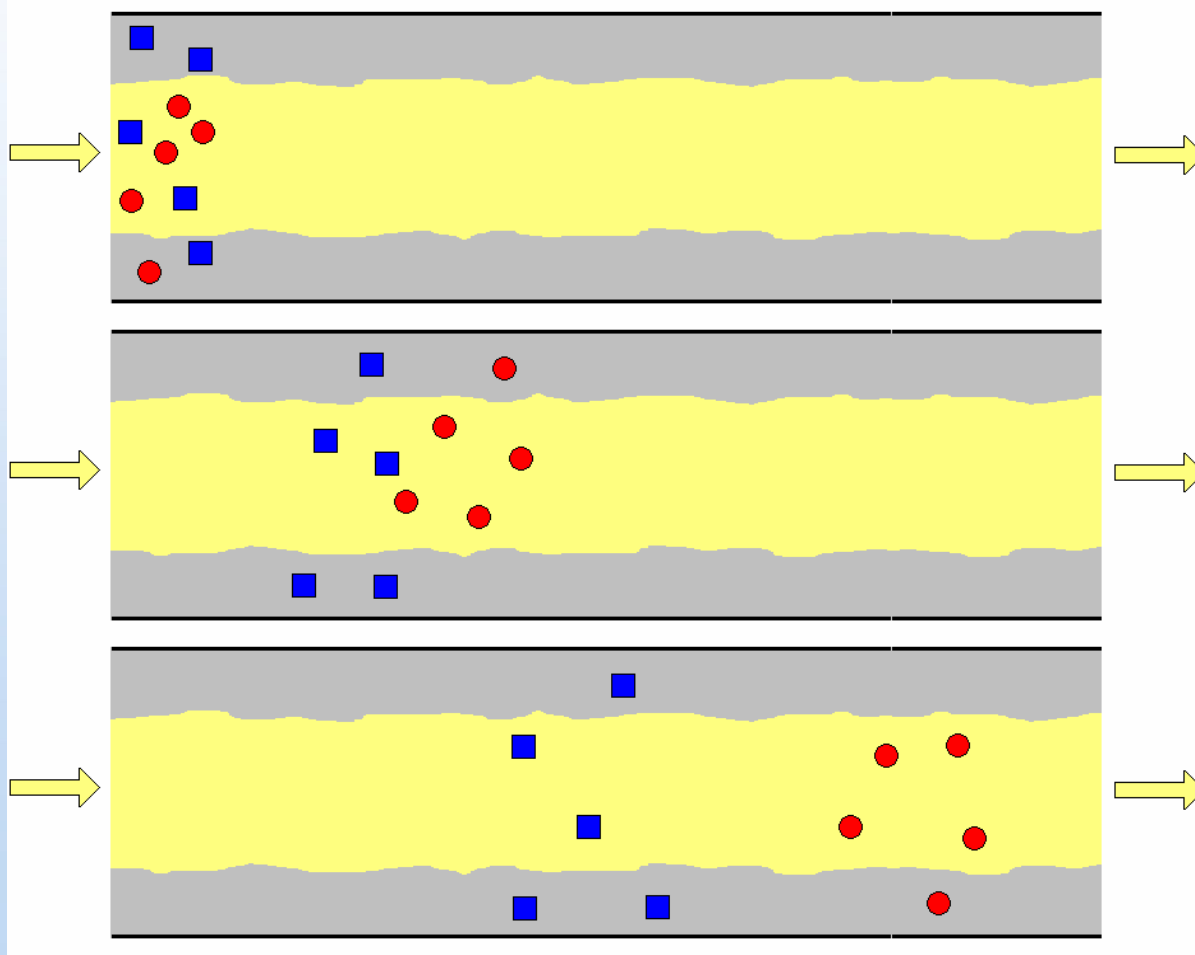
Dr. Marcelo Del Grande
Químico de Aplicação
SINC do Brasil



CROMATOGRAFIA

Princípio Básico

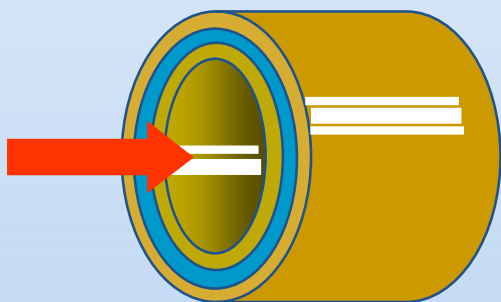
Separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma **FASE ESTACIONÁRIA** (líquido ou sólido) e uma **FASE MÓVEL** (líquido ou gás).





Separação em GC

- Separação ocorre na coluna
- Duas fases são envolvidas:
 - Fase estacionária
 - Fase móvel (gás de arraste)
- Fase estacionária reside dentro da coluna
- Fase móvel move sobre a fase estacionária





Por que migram a uma taxa diferente?

- Interações intermoleculares atraem moléculas para a fase estacionária
 - Ex.: ligação de hidrogênio

Interação mais fraca



Interação mais forte

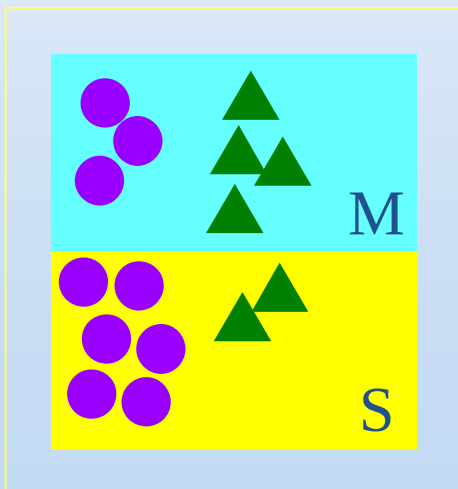


Fase Estacionária

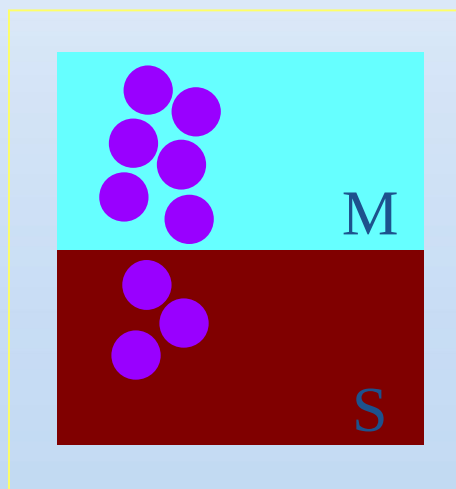
Fatores que Afetam a Separação

- Estrutura química do composto (1)
- Fase estacionária (2)
- Temperatura da coluna (3)

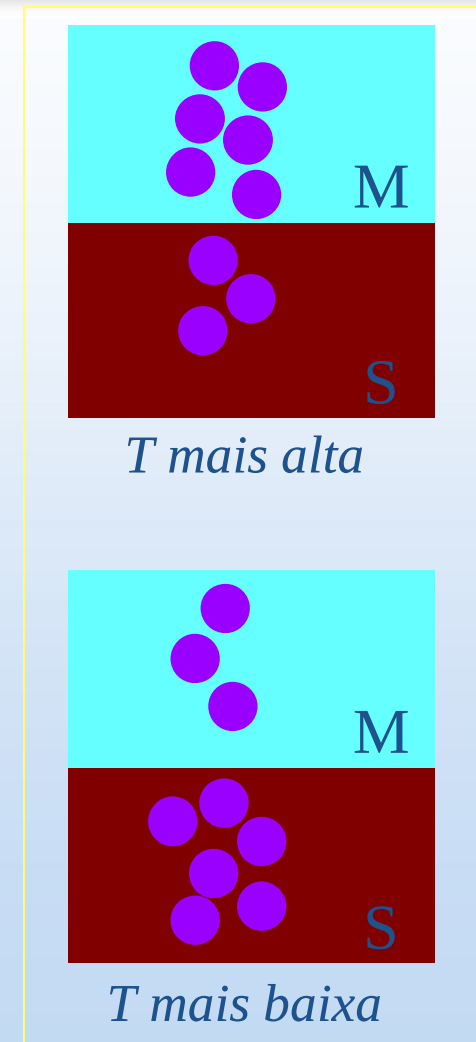
(1)



(2)



(3)





CROMATOGRAFIA

Modalidades e Classificação

FM = Líquido



Cromatografia
Líquida

FM = Gás



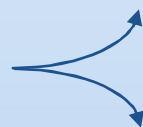
**Cromatografia
Gasosa (CG)**

Em CG a FE
pode ser:

Sólida



Cromatografia
Gás-Sólido (CGS)



Líquida



Cromatografia
Gás-Líquido (CGL)



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 se dissolver - pelo menos parcialmente - nesse gás)



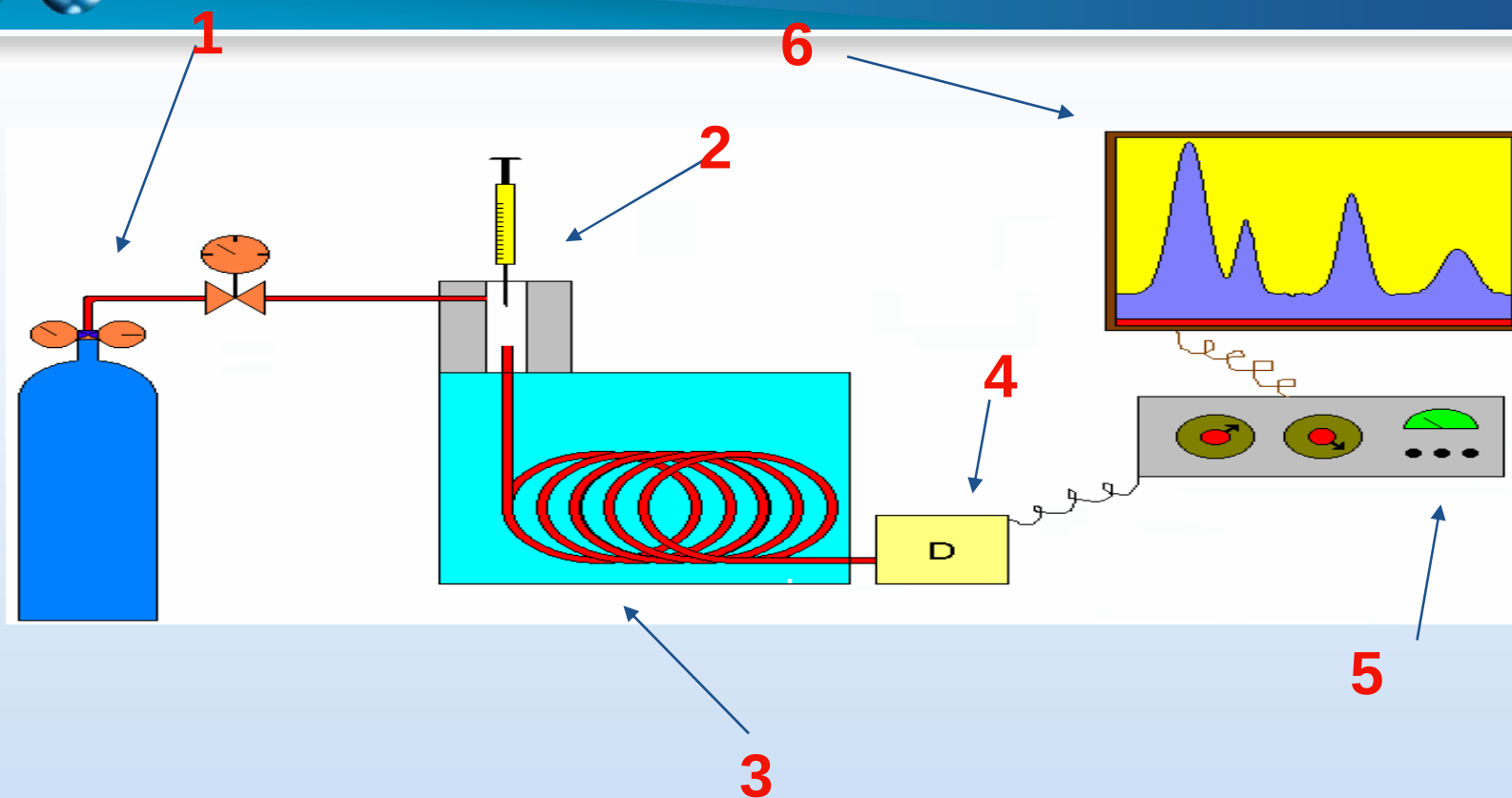
Misturas cujos constituintes sejam
VOLÁTEIS/SEMI-VOLÁTEIS

DE FORMA GERAL:

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



O Cromatógrafo a Gás



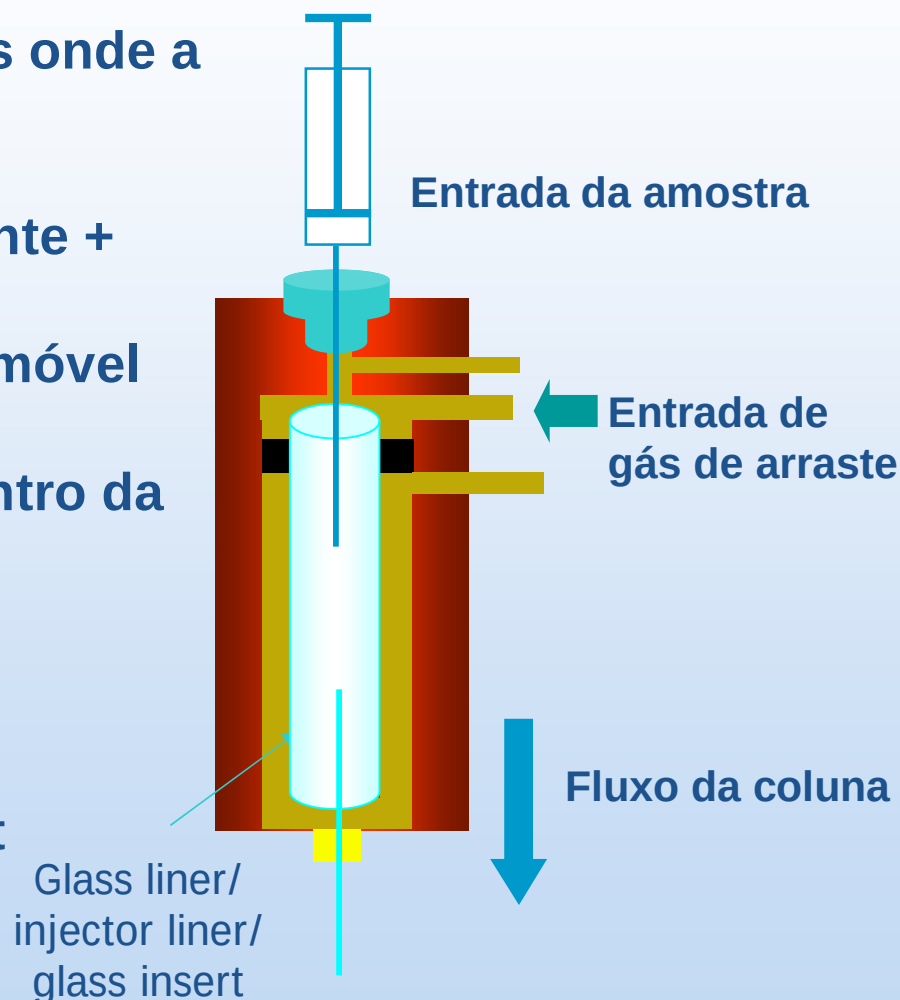
- 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.
- 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.**
- 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.**
- 4 - Detector.**
- 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.
- 6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

Observação: **em vermelho**: temperatura controlada



Injetores

- Parte do cromatógrafo a gás onde a amostra é introduzida no cromatógrafo a gás
 - Vaporiza amostra (solvente + compostos alvo)
 - Mistura vapor com fase móvel (gás de arraste)
 - Transfere vapor para dentro da coluna
- Forma mais simples:
 - Câmara de aquecimento
 - Injector liner/glass insert
 - Linhas de fluxo de gás



Qualidades desejáveis para injetor

GC

- Injeção de amostra para dentro da fase móvel sem dispersão da amostra ou tailing (efeito cauda)
- Vaporizar todos solutos instantaneamente sem decomposição térmica
- Evitar difusão de componentes da amostra na fase móvel
- Não tenha contaminação da amostra
- Não tenha perda da amostra

Injetores GC Capilar da Shimadzu

Injetor	Tipo / Uso
Injetor Split/Splitless	Vaporização / Injeção a quente
Injetor Wide Bore	Vaporização / Injeção a quente
On-Column Injector (OCI)	Injeção a frio, bom para compostos termicamente instáveis
Programmed Temperature Vaporizing (PTV) Injector	Injeção a frio, bom para compostos termicamente instáveis, de alto ponto de ebulição ou para volume grande de amostra



INSTRUMENTAÇÃO

Parâmetros de Injeção

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

Regra Geral: $T_{inj} = 50^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil

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

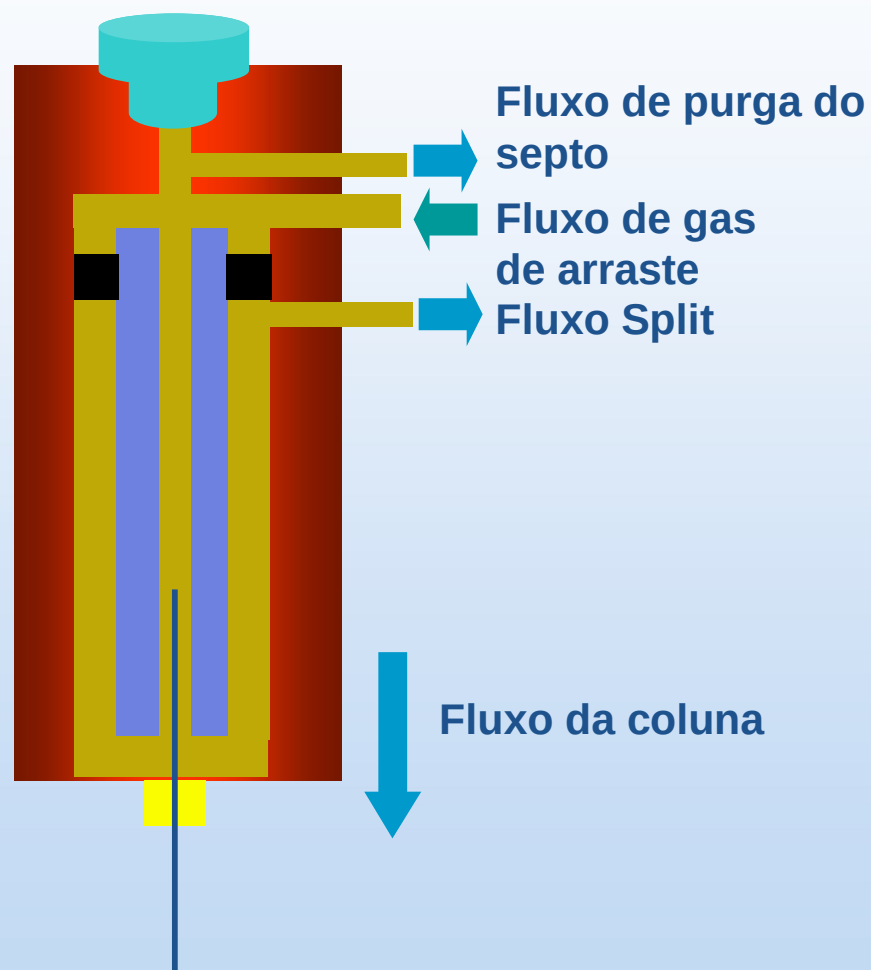
<u>COLUNA</u>	<i>Amostras Líquidas</i>	<i>Amostras Gasosas</i>
empacotada $\varnothing = 3,2 \text{ mm}$	$0,2 \mu\text{L} \dots 20 \mu\text{L}$	$0,1 \text{ ml} \dots 50 \text{ mL}$
capilar $\varnothing = 0,25 \text{ mm}$	$0,01 \mu\text{L} \dots 3 \mu\text{L}$	$0,001 \text{ ml} \dots 0,5 \text{ mL}$

Sólidos: convencionalmente se dissolve em um solvente adequado e injeta-se a solução



Injetor Split/Splitless

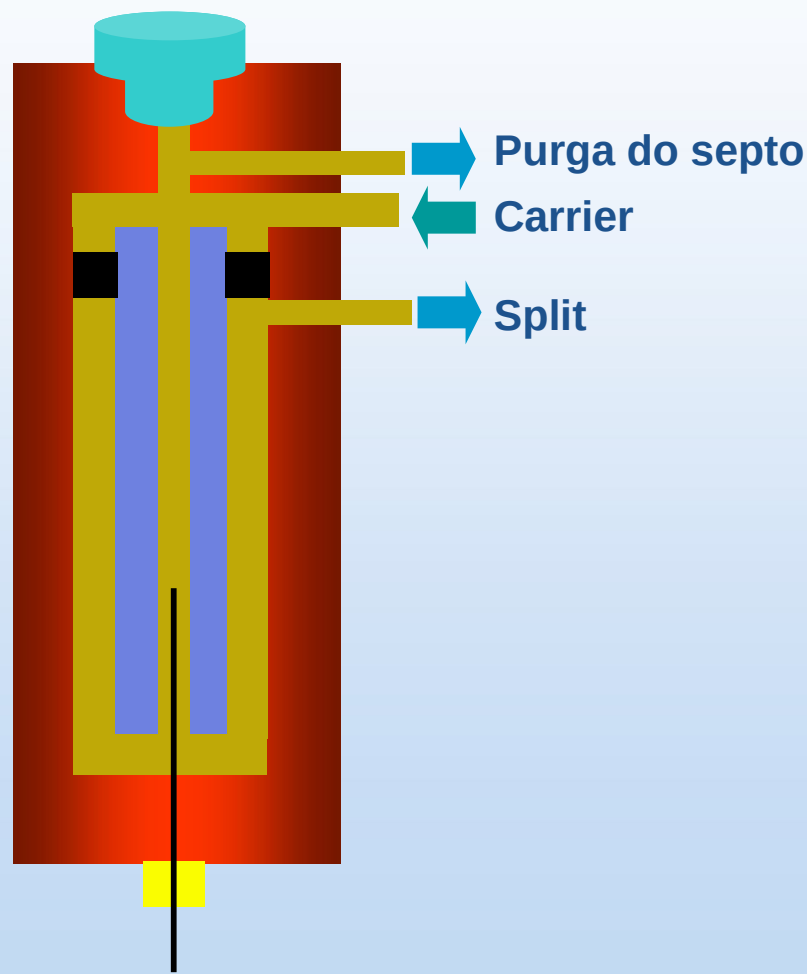
- **Vantagem:**
 - Previne introdução de compostos não voláteis da amostra
- **Desvantagem:**
 - Discriminação dos compostos com alto ponto de ebulição e termicamente instáveis
- **Dois modos de injeção em um único injetor**





Injeção Split

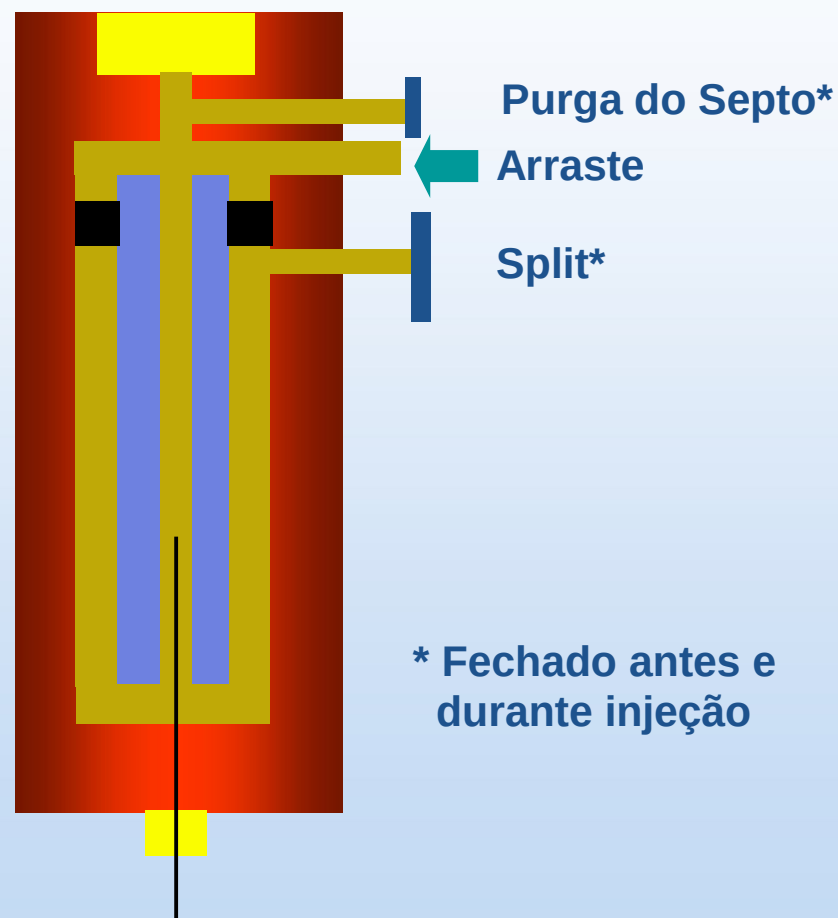
- Para amostras com concentrações mais altas
- Razão Split = Fluxo de que sai por Split / Fluxo da Coluna
- Vantagem:
 - Pico com bom formato em geral





Injeção Splitless

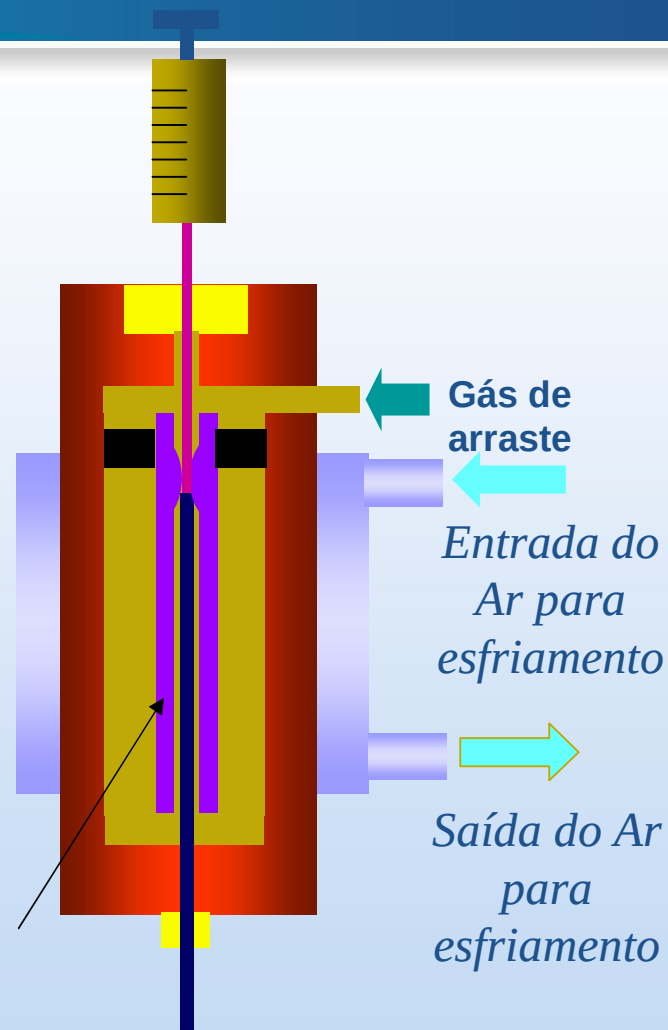
- Para compostos de nível traço
- Bom para amostras semi-voláteis (pontos de ebulição do analito são acima de $\sim 150^{\circ}\text{C}$)





Injetor On-Column (OCI)

- Toda amostra é introduzida diretamente na coluna
- Amostra pode ser introduzida a temperatura relativamente baixa
- Temperatura do injetor pode ser programada (rampa)
 - por ex.: 50°C (0.1min) → 100 ° C/min → 280 ° C (20min)
- Não ocorre o “splitting” da amostra
- Sem discriminação dos compostos com alto ponto de ebulição
- Minimiza decomposição de compostos termicamente instáveis
- Rápida contaminação da coluna por compostos não voláteis

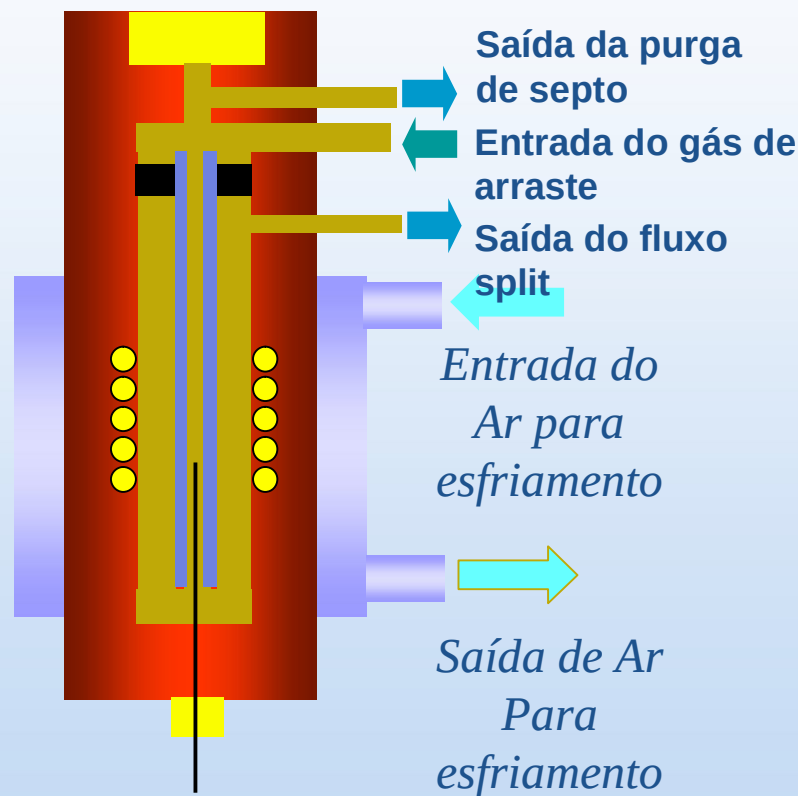


OCI Insert



Injetor de Vaporização com Temperatura Programada (PTV)

- Amostra pode ser injetada a temperatura relativamente baixa
- Temperatura do injetor pode ser programa (rampa)
 - por ex.: 50°C (0.1min) → 100 ° C/min → 280 ° C (20min)
- Amostra é introduzida através do glass insert (tipo PTV)
- Pode ser usado modo split ou splitless
- Sem discriminação para compostos de alto ponto de ebulição
- Minimiza decomposição de compostos termicamente instáveis
- Possibilidade de injetar grande volume de amostra

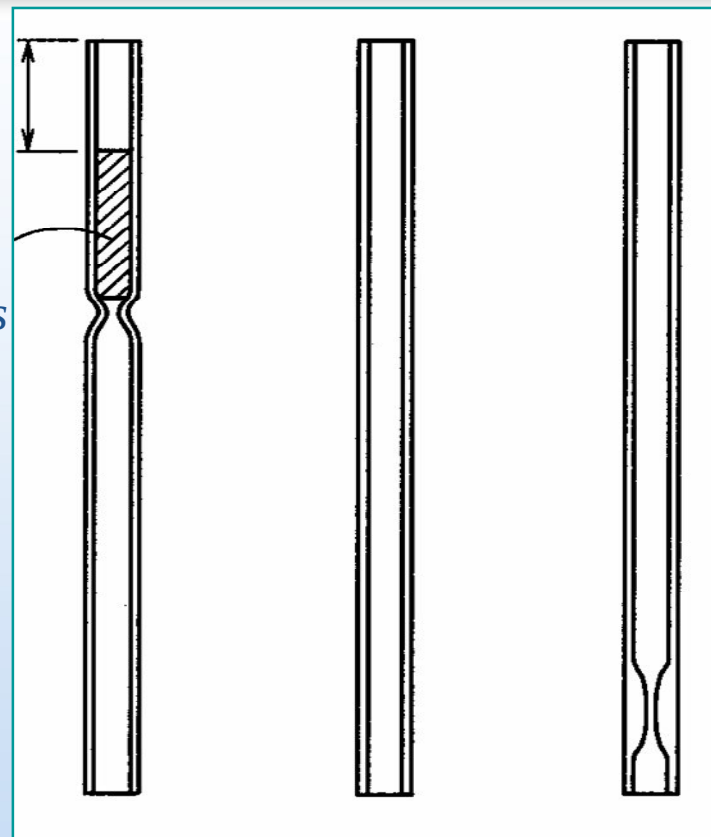




Glass Insert

- Por que usar glass insert:
 - Eliminar contato da amostra com metal (corpo do injetor)
 - Aquecimento uniforme para melhor vaporização da amostra

Silylated glass wool



Glass insert da Shimadzu para aplicações com colunas capilares



INSTRUMENTAÇÃO

Gás de Arraste

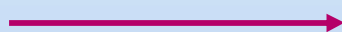
Fase Móvel em CG: **NÃO** interage com a amostra - apenas a carrega através da coluna. Assim é usualmente referida como **GÁS DE ARRASTE**

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:



oxida / hidrolisa algumas FE
incompatíveis com DCE

Hidrocarbonetos



ruído no sinal de DIC

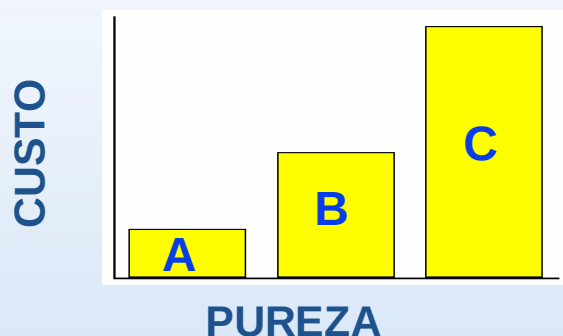


INSTRUMENTAÇÃO

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 , H₂

DIC → N₂ , H₂

DCE → N₂ , Ar + 5% CH₄

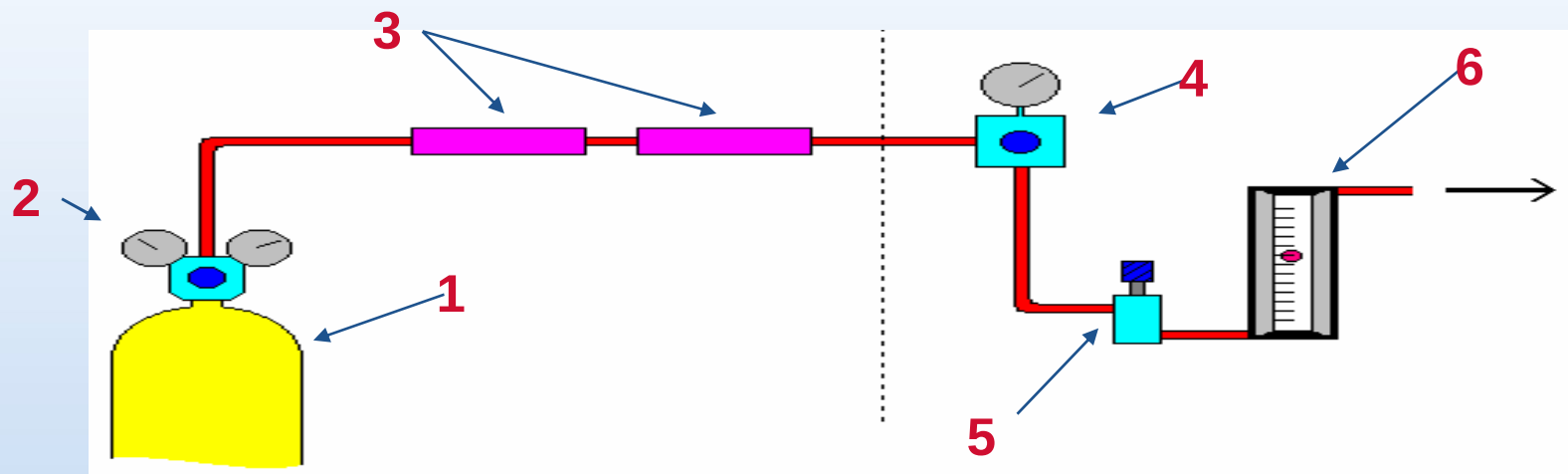


INSTRUMENTAÇÃO

Alimentação de Gás de Arraste

Componentes necessários à linha de gás:

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



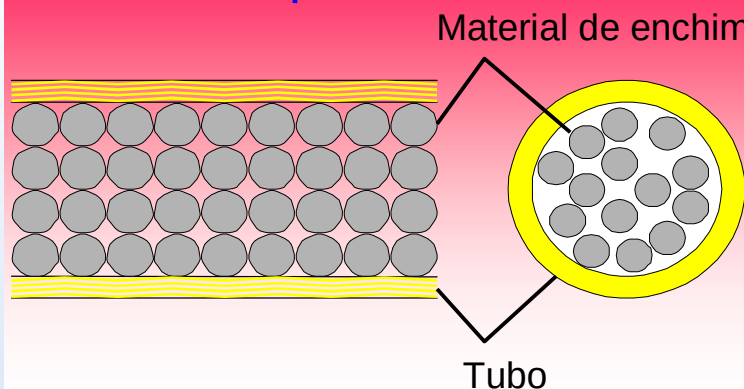
- 1 - Cilindro de Gás
2 - Regulador de Pressão Primário
3 - “Traps” para eliminar impurezas do gás
4 - Regulador de Pressão Secundário
5 - Regulador de Vazão (Controlador Diferencial de Fluxo)
6 - Medidor de Vazão (Rotâmetro)

*Nota: Tubos e Conexões: Aço
Inox ou Cobre*



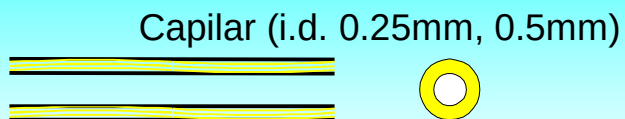
Tipos de Coluna

Coluna Empacotada



1. Comprimento 0.5-5m (Max 2m)
2. Diâmetro externo 2-4mm
3. Enchimento de 0.5 a 25% de fase líquida
4. Há vários tipos de fase líquida. O tipo apropriado Deve ser selecionado porque o número de pratos Teóricos não é tão alto.

Coluna capilar



Fase estacionária
(revestimento líquido)

1. Comprimento 12-60m
2. Diâmetro externo 0.1, 0.22, 0.32, 0.53mm
3. Material : sílica fundida, metal inerte
4. Os tipos de fase líquida são em número menor.



Colunas: Definições Básicas



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

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

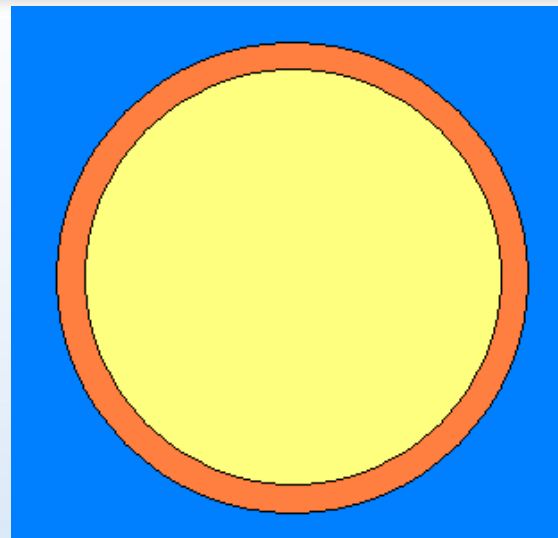
$L = 5 \text{ m a } 100 \text{ m}$

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

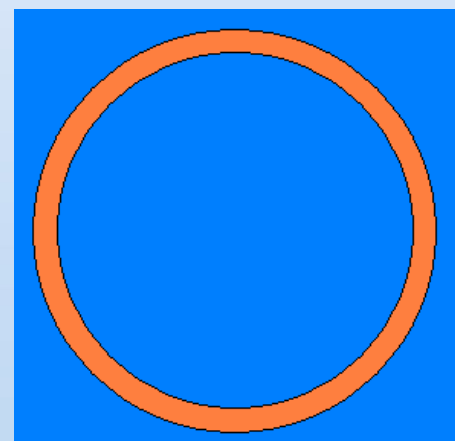


Colunas

- Empacotada



- Capilar





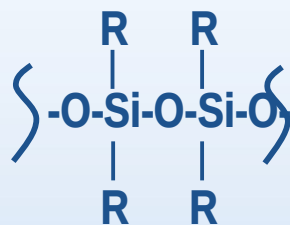
Colunas: Definições Básicas

	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Empacotadas	• Mais economica • Maior capacidade de carga • Maior quantidade de amostra	• Se o material de enchimento não for colocado na coluna de forma compacta e uniforme, os espaços vazios resultantes funcionarão como câmaras de diluição da amostra. • Menor eficiência • Análise mais lenta
Capilares	• Maior comprimento => maior eficiência • Separação de misturas complexas • Análise mais rápida • Maior separação	• Capacidade de processamento da amostra inferior. Satura rapidamente. • Menor quantidade de amostra



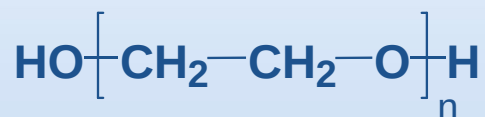
Fase estacionária

- Cromatografia gás líquido (~90%)
 - Polissiloxano



R =	—CH ₃	methyl
	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	cyanopropyl
	—CH ₂ CH ₂ CF ₃	trifluoropropyl
		phenyl

- Polietilenoglicol



- Cromatografia gás sólido (~10%)
 - Material sólido adsorvente, por ex.: molecular sieves, alumina, etc.
 - Uso: hidrocarbonetos muito voláteis (e.g. CH₄), gases inorgânicos (por. ex.: N₂, CO₂)



Seleção da fase estacionária

- **100% dimetil polisiloxano**
 - Apolar
 - Exemplos de analitos: solventes, produtos de petróleo, sabores, hidrocarbonetos saturados
- **5% difenil – 95% dimetil polisiloxano**
 - Apolar
 - Exemplos de analitos: aromas, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos
- **35% difenil – 65% dimetil polisiloxano**
 - Polaridade média
 - Exemplos de analitos: pesticidas contendo nitrogênio
- **Polietileno glicol**
 - Polar
 - Exemplos de analitos: FAMES, ácidos graxos, aromas e álcoois

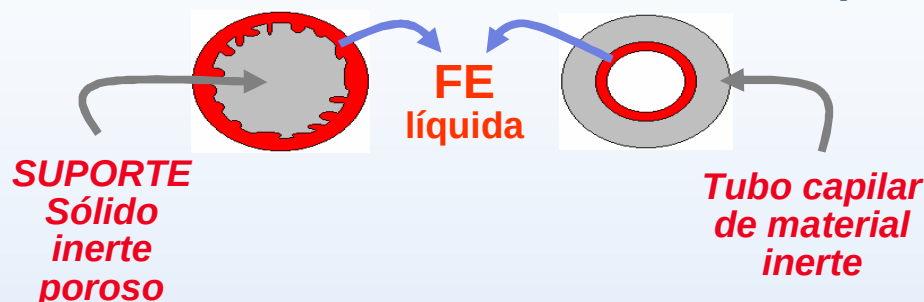
Referência: <http://www.restekcorp.com/colsel/colsel2.htm>



FASES ESTACIONÁRIAS

Conceitos Gerais

LÍQUIDOS Depositados sobre a superfície de: sólidos porosos inertes (colunas empacotadas) ou de tubos finos de materiais inertes (colunas capilares)



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)

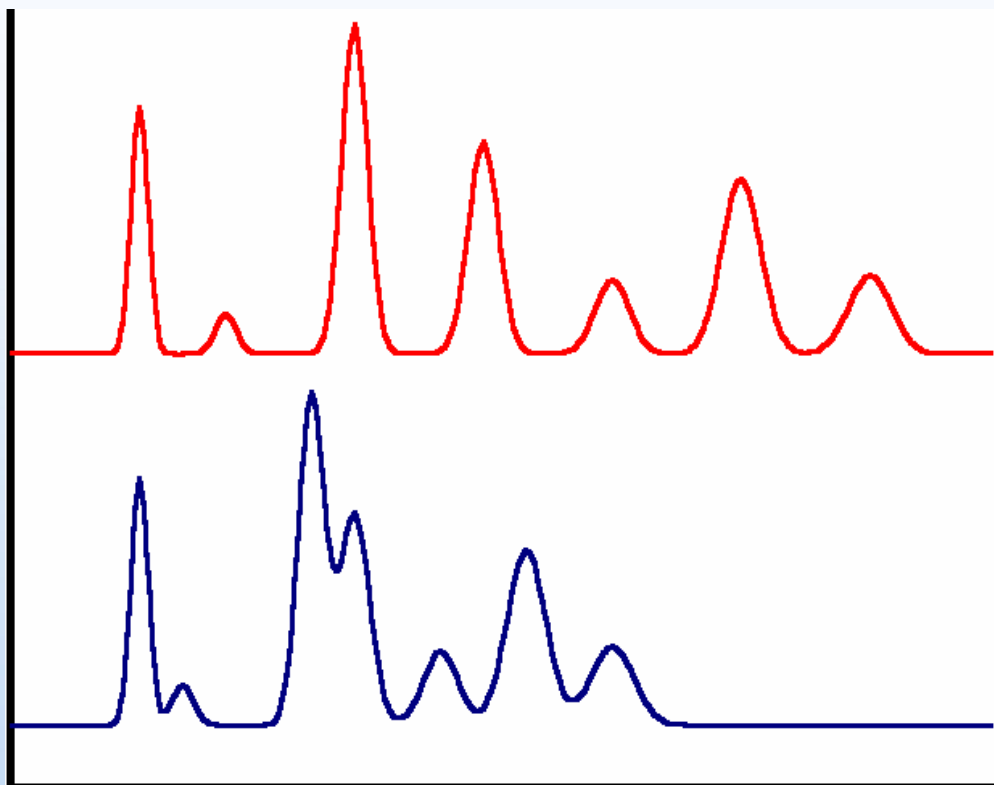


FASES ESTACIONÁRIAS

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 ...)

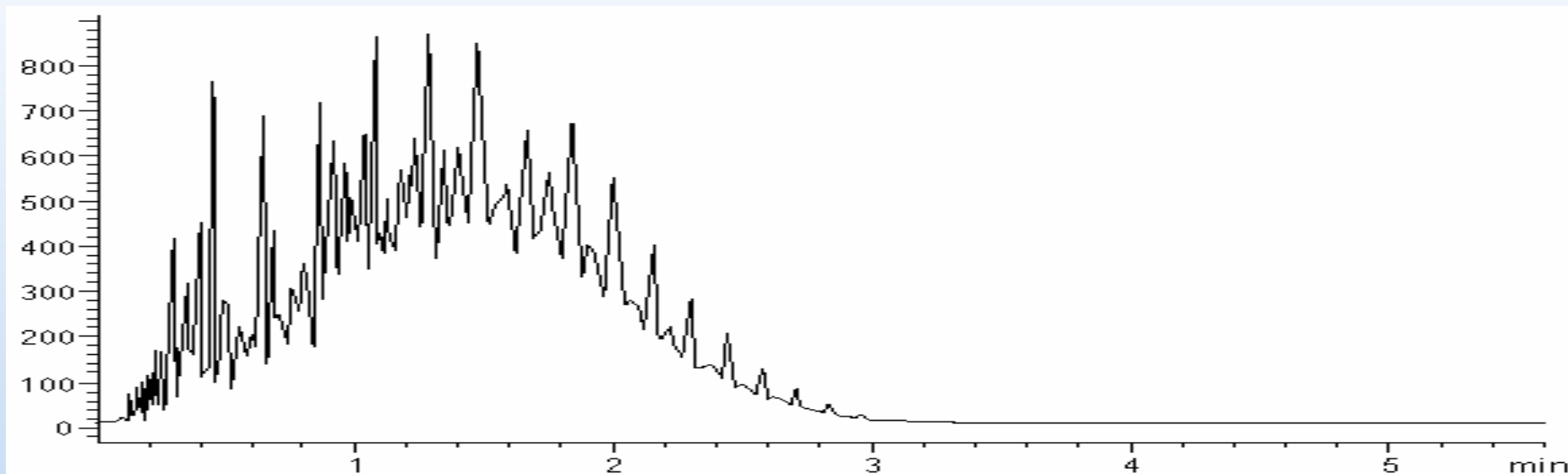


COLONAS CAPILARES

“Fast GC”: Colunas Capilares Finas

Além de colunas finas: necessário controle acurado de vazão (controle eletrônico de pressão) e altas velocidades de aquecimento da coluna.

Destilação simulada de óleo diesel:



Coluna: HP-1 (10 m x 0.10 mm x 0.40 μm)

T_{COL}: 35°C / 40°C min⁻¹ / 0,75 min A 310°C

Gás de Arraste: He @ 90 ml.min⁻¹

Detector: FID



O que é Fast GC ?

Fast = E_{fficient}

E_{xcellent}

E_{asy}





Princípios de Fast GC

Fast GC – colunas típicas

- Diâmetro do liner 0.1 mm
- comprimento 10 m
- filme: 0.1-0.4 μm



Princípios de Fast GC



Fast GC requer não somente um fator mas um pacote completo

- | | | | | |
|-----------------------|---|------------------|---|----------------|
| 1. pequeno ID columns | → | Alta Pressão | | |
| 2. pequeno ID | → | Alta Res. | → | Grandes Rampas |
| 3. Alta final Temp | → | Rap Resfriamento | | |
| 4. Picos Rápidos | → | Detector Rápido | | |

(sampling frequency, filter time constant)



Requisitos para Fast GC

➤ **E**fficient

Fast GC requer um sistema completo

GC-2010

- | | | | |
|------------------------|---|--------------------------|---------------------------|
| 1. Alta Pressão | ➡ | 970 Kpa | |
| 2. Grandes Rampas | ➡ | 70°C/min lin | |
| 3. Rápido Resfriamento | ➡ | 6min (450°C a 50°C) | |
| 4. Rápido Detector | ➡ | 250Hz sampling frequency | 4 ms filter time constant |

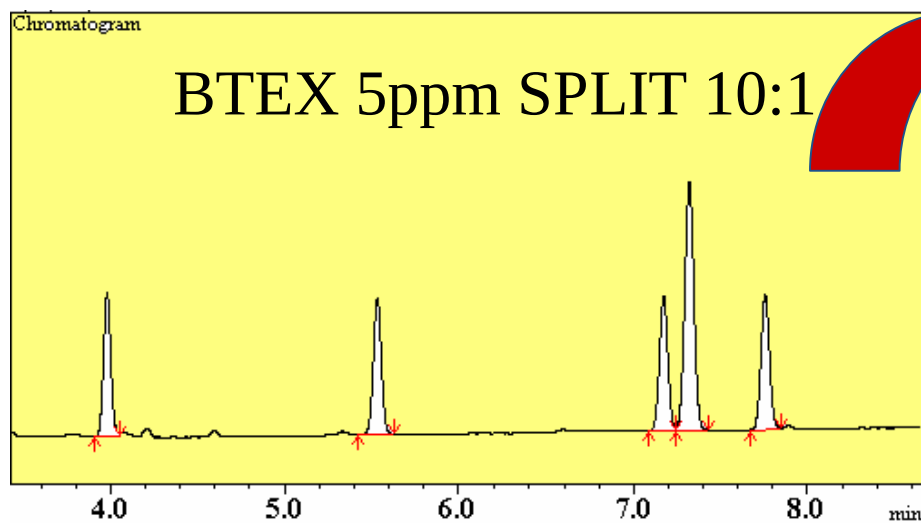


Const. Linear Velocity Mode

Fast Aplicação

BETX

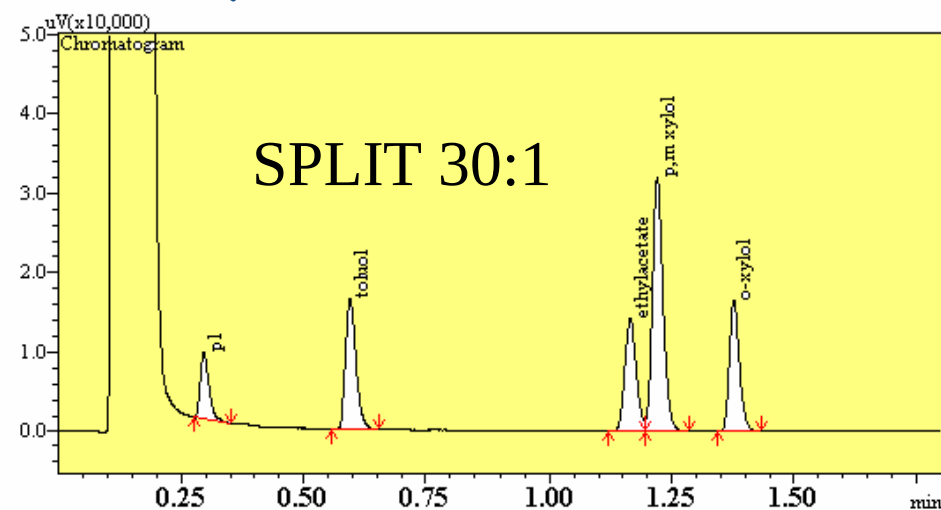
normal GC



He 35 cm/sec (26.5 kPa)

RTX-5 30m, 0.53 mm, 3 μ m

fast GC



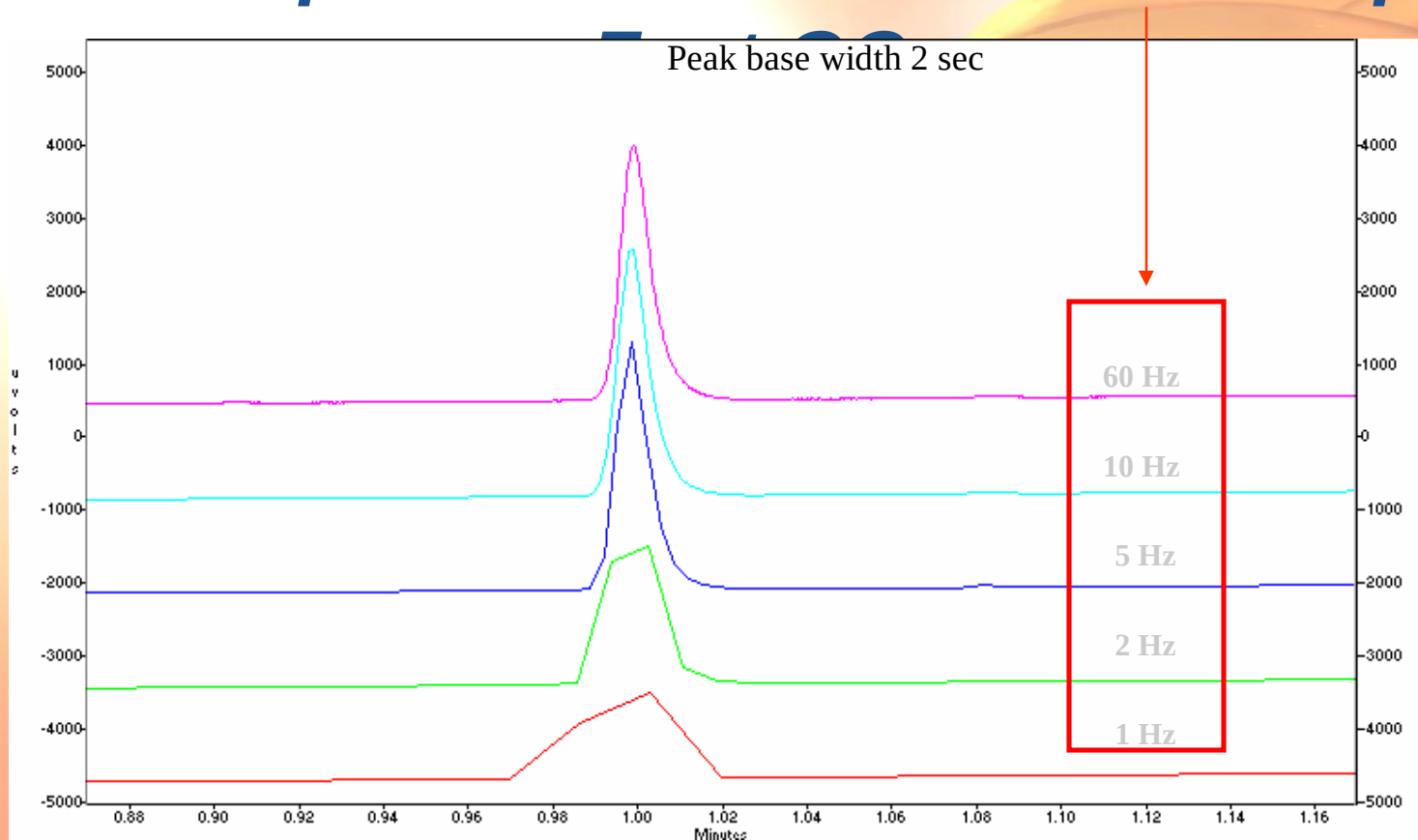
H₂ 200 cm/sec (732.7 kPa)

10 m, 0.1mm, 0.4 μ m



Requisitos para Fast GC

Rápida resposta do detector é crucial para



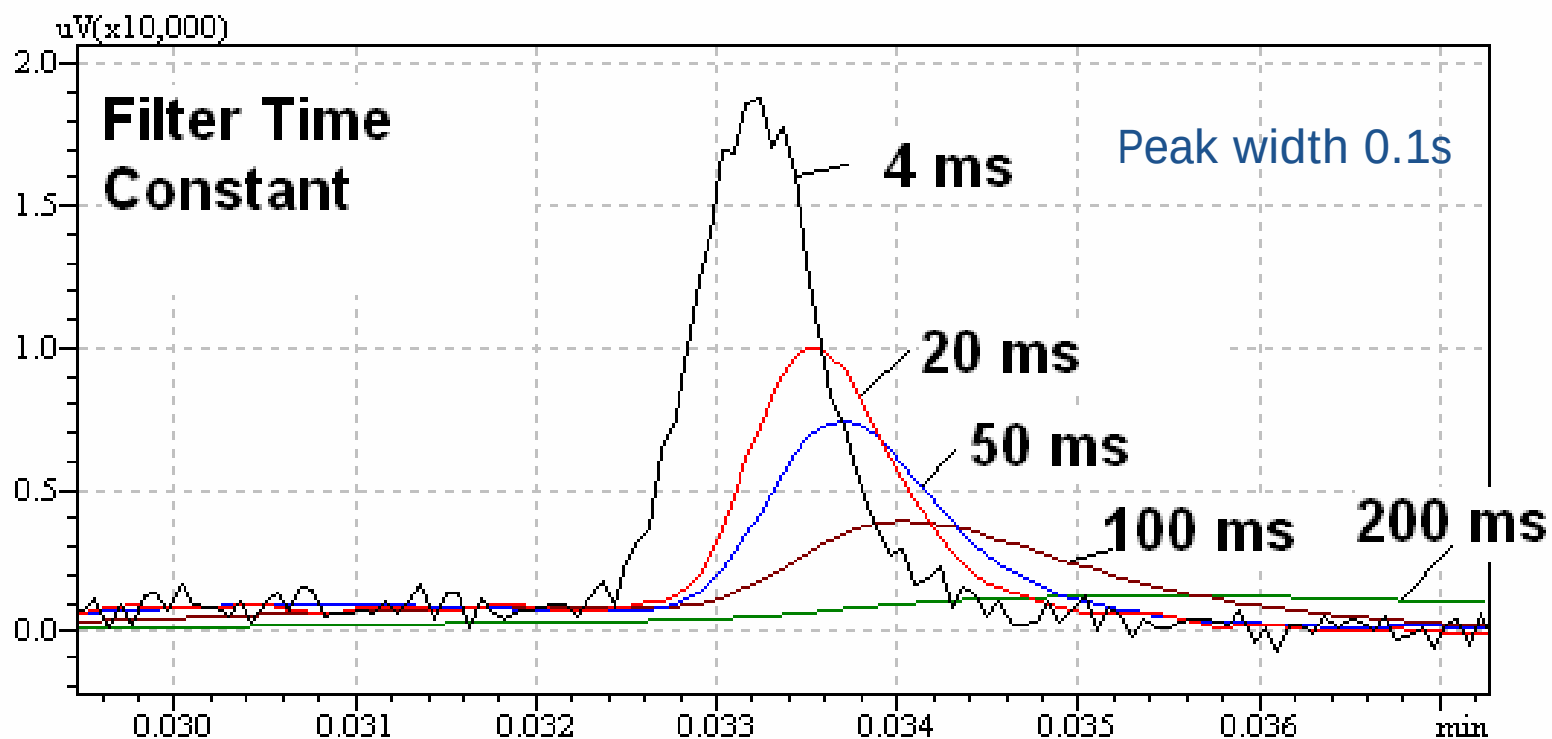
Inj:340°, Det:360°, Column 1, H₂ 124cm/sec @35°, Split 20:1

Oven:35° to 100° @40°/min, Press:416kPa to 970kPa400kPa/min



Requisitos para Fast GC

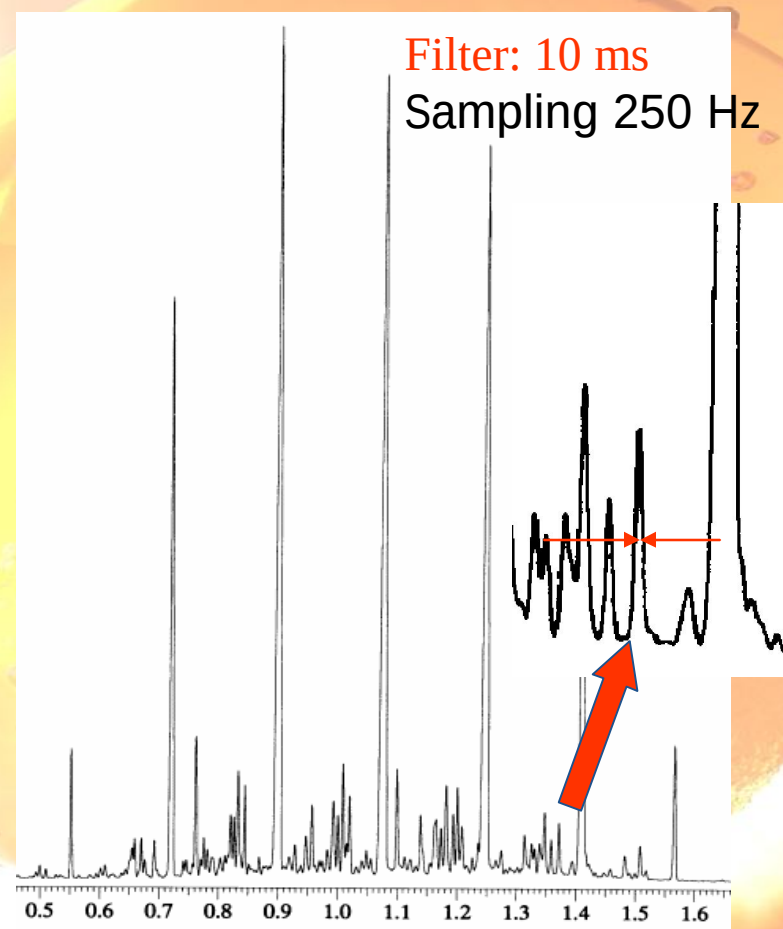
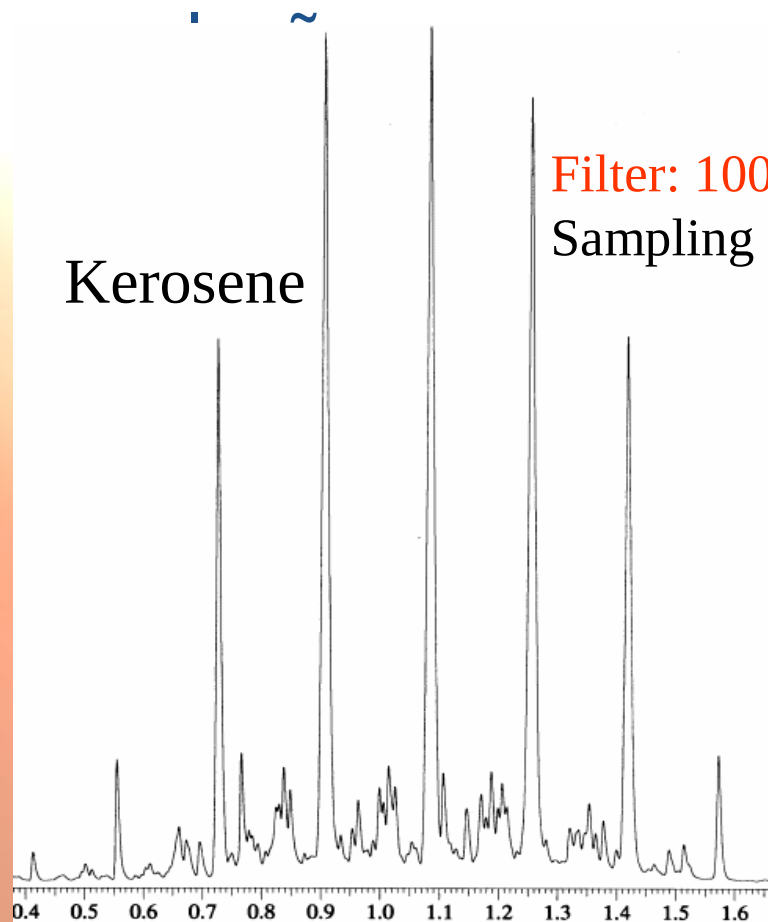
Liner 1 mm ID, column: SPB5 1m, 0.1 mm, 0.1 μm , Injection Volume 0.2 μl
Sample: Chlorodecane, Injection Volume 0.2 μl





Requisitos para Fast GC

Ajuste do parâmetro *Filter Time* para melhor





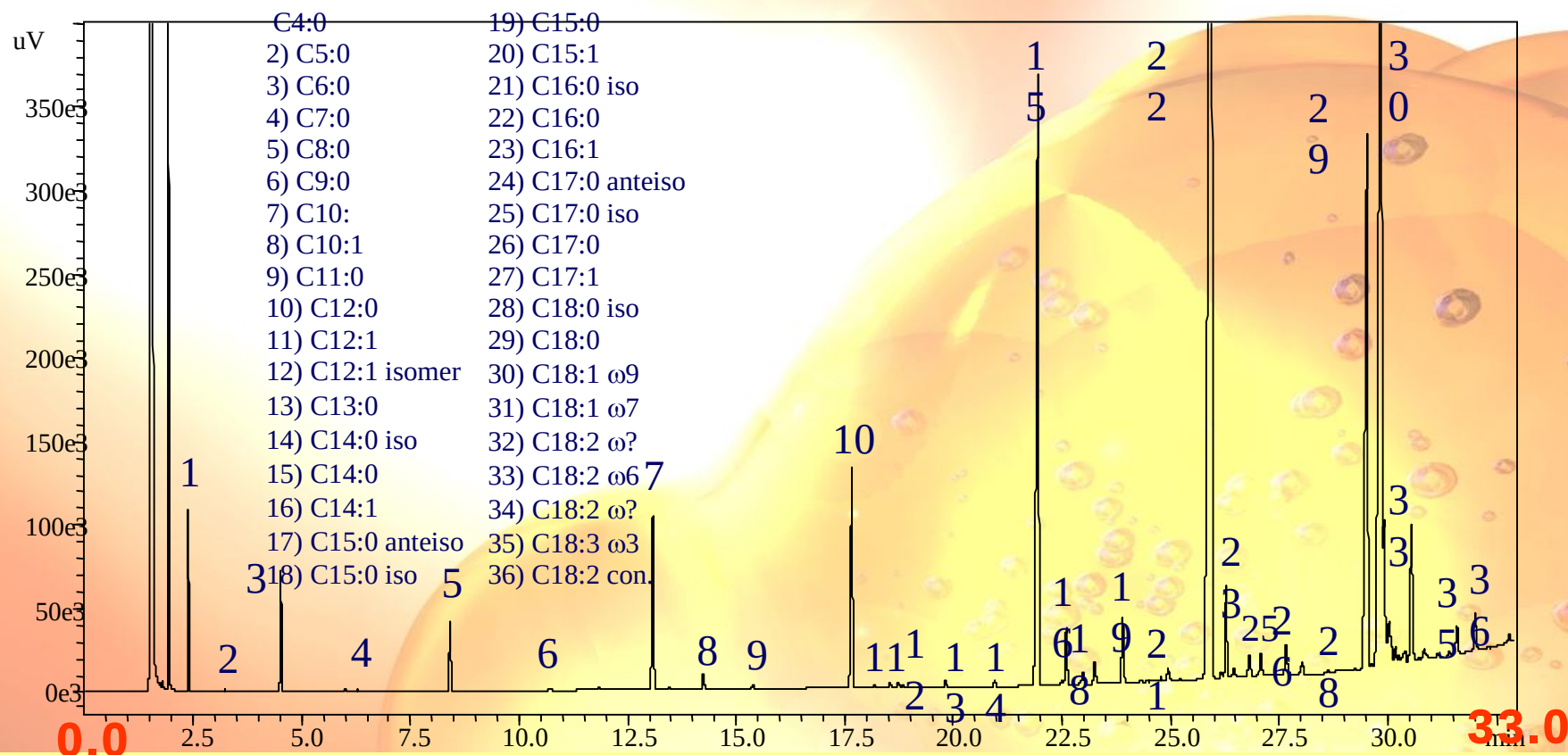
Requisitos para Fast GC

<i>GC analysis (Hz)</i>	<i>Peak width (FWHM) (s)</i>	<i>Fiter time const (ms)</i>	<i>Sampling</i>
Conventional	> 1.0	> 200	< 10
Fast convent 20	0.5-1	50-100	10-
Fast 100	0.1-0.5	10-50	20-
Ultrafast GC-2010	<0.1	<10 min 4 ms	>100 250 Hz



Aplicação:

Butter FAMES “Conventional” Analysis by Prof. Mondello, Messina



Column: Rtx Wax 30 m x 0.25 mm i.d. 0.25 µm film **Inj. Vol.:** 1 µl (1:10 in hexane); **Split Ratio:** 1:50 (250 °C)

T. Progr.: 50 °C to 250 °C at 3.0 °C/min

P. Progr.: 53 kPa at linear velocity constant **Carrier:** H₂; **u:** 36.2 cm/s;

Detector: FID (250 °C) **H₂:** 50 mL/min, **Air:** 400 mL/min, **Make-up:** 50 mL/min kPa (N₂)

Sampling Rate: 40 msec; **Filter Time Constant:** 200 msec



Aplicação:

Butter FAMES "Fastest" Analysis by Prof. Mondello, Messina



U
L
T
R
A
F
A
S
T

Column: Rtx Wax 10 m x 0.10 mm i.d. 0.10 μ m film Inj. Vol.: 0.2 μ l (1:20 in hexane); Split Ratio: 1:200 (250 $^{\circ}$ C)

T. Progr.: 50 $^{\circ}$ C to 250 $^{\circ}$ C at 90.0 $^{\circ}$ C/min

P. Progr.: 400 kPa at linear velocity constant Carrier: H₂; u: 116.0 cm/s;

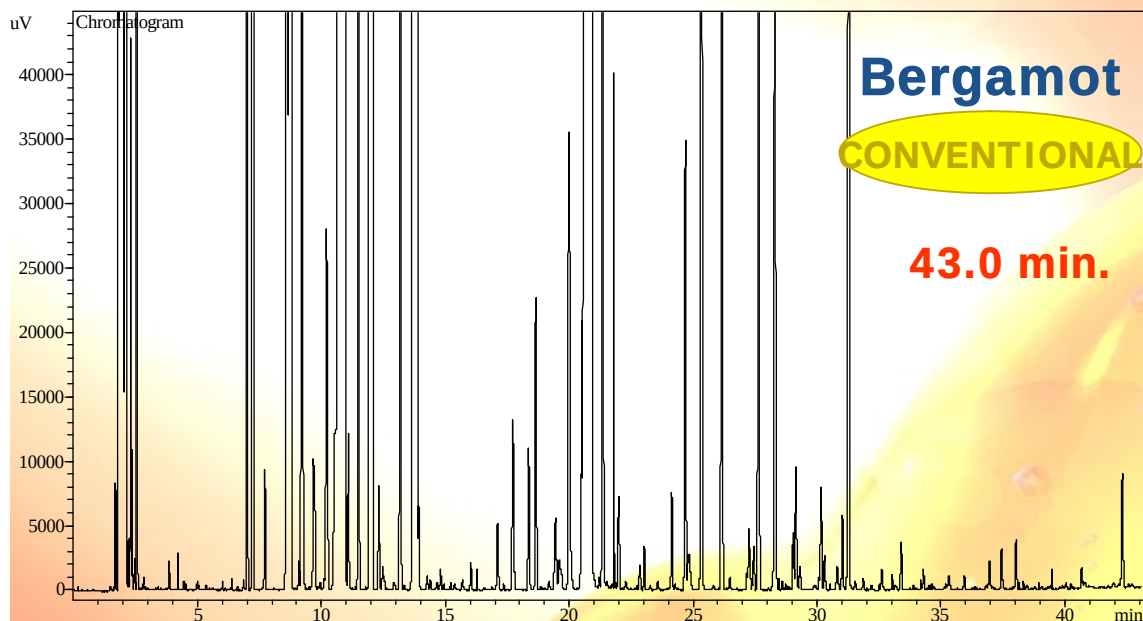
Detector: FID (250 $^{\circ}$ C) H₂: 50 mL/min, Air: 400 mL/min, Make-up: 50 mL/min kPa (N₂)

Sampling Rate: 4 msec; Filter Time Constant: 50 msec

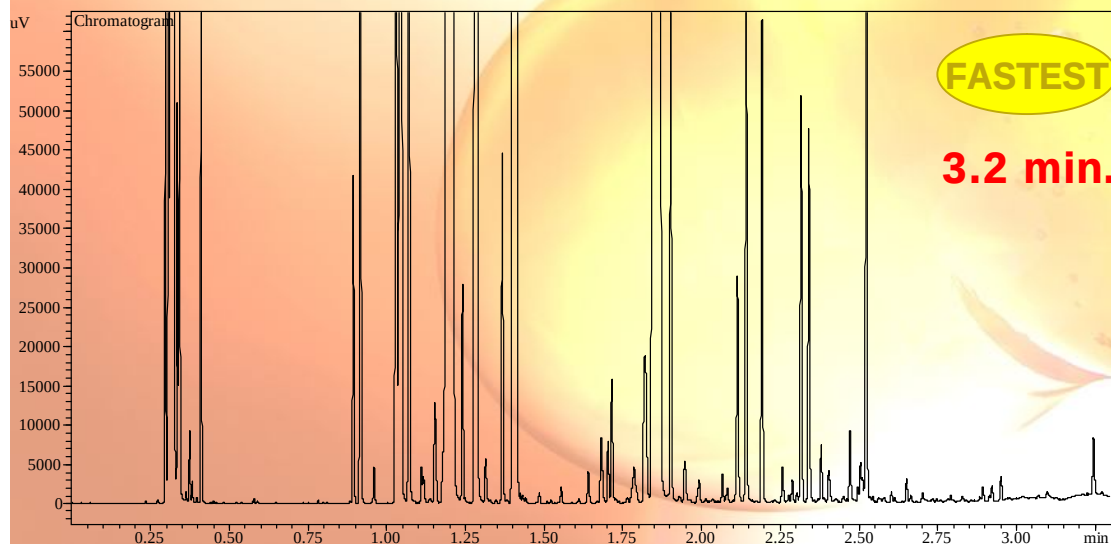


Aplicação: Aromas e Fragrâncias

Análise de Óleos Essenciais



Column: Rtx-5MS 30 m x 0.25 mm i.d. 0.25 μ m film Inj. Vol.: 1 μ l (1:5 in hexane); Split Ratio: 1:50 (300 °C)
T. Progr.: 50 °C to 250 °C at 3.0 °C/min P. Progr.: 52.7 kPa at linear velocity constant
Carrier: H₂; u: 36.0 cm/s;
Detector: FID (300 °C) H₂: 50 mL/min, Air: 400 mL/min, Make-up: 50 mL/min kPa (N₂)
Sampling Rate: 40 msec; Filter Time Constant: 200 msec

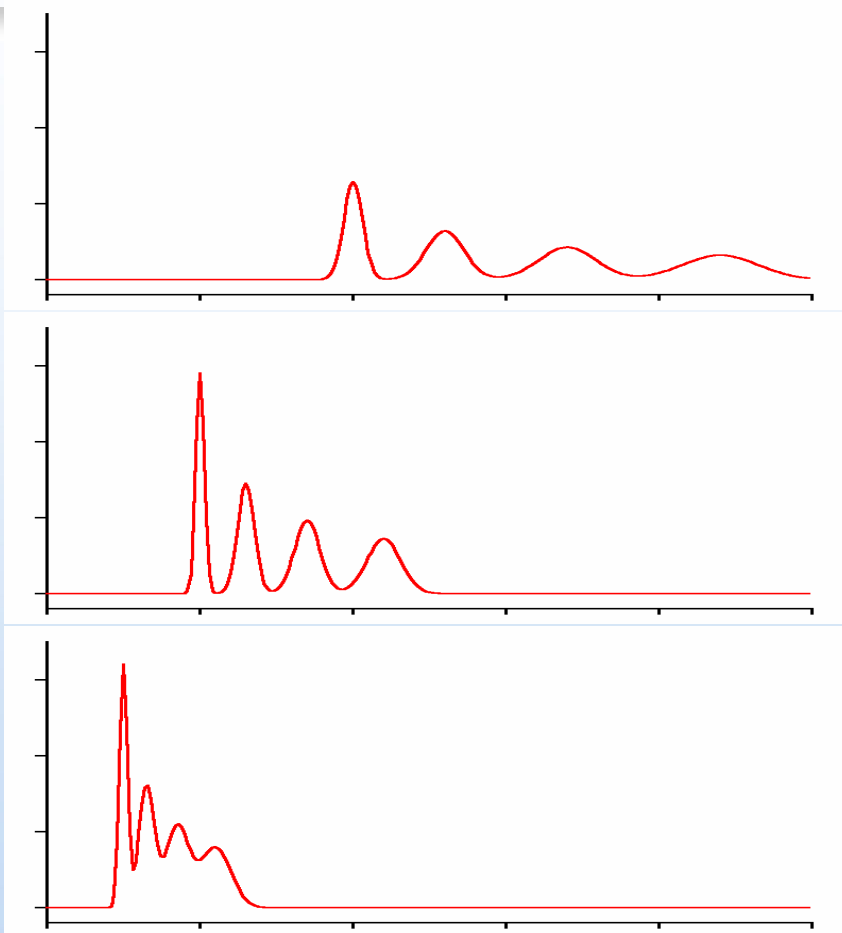


Column: Rtx-5MS 10 m x 0.1 mm i.d. 0.1 μ m film Inj. Vol.: 0.4 μ l (1:5 in hexane); Split Ratio: 1:400 (300 °C)
T. Progr.: 40 °C to 300 °C at 50.0 °C/min P. Progr.: 265.3 kPa at linear velocity constant
Carrier: H₂; u: 81.5 cm/s;
Detector: FID (350 °C) H₂: 50 mL/min, Air: 400 mL/min, Make-up: 50 mL/min kPa (N₂)
Sampling Rate: 4 msec; Filter Time Constant: 50 msec



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. Sistemas criogênicos ($T < T_{\text{ambiente}}$) 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 ESFRIAMENTO 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 $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.*

Em cromatógrafos modernos (depois de 1980), o controle de temperatura do forno é totalmente operado por microprocessadores.

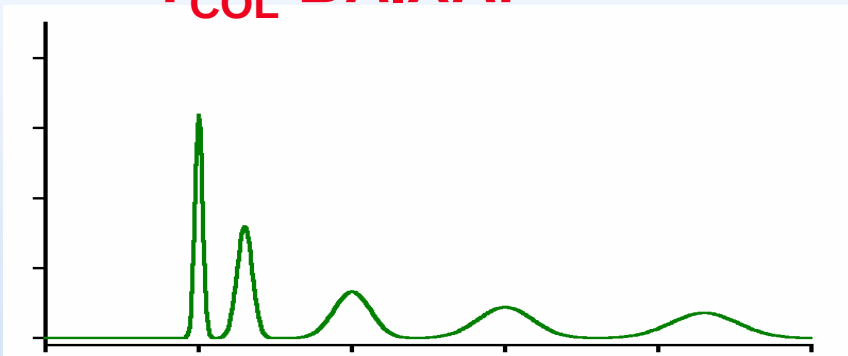


INSTRUMENTAÇÃO

Programação Linear de Temperatura

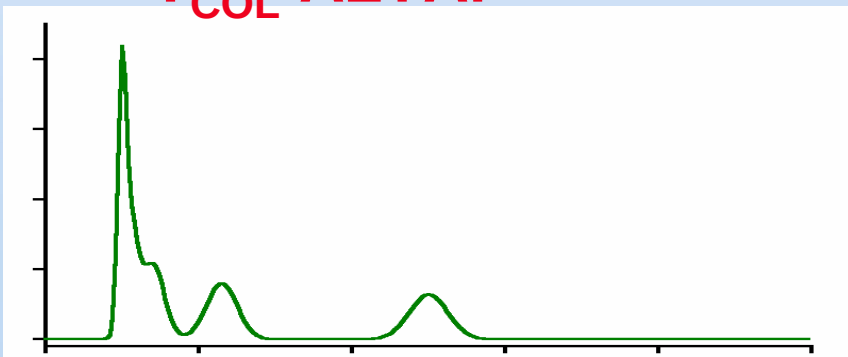
*Misturas complexas (constituintes com volatilidades muito diferentes) separadas **ISOTERMICAMENTE**:*

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

Detectores

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

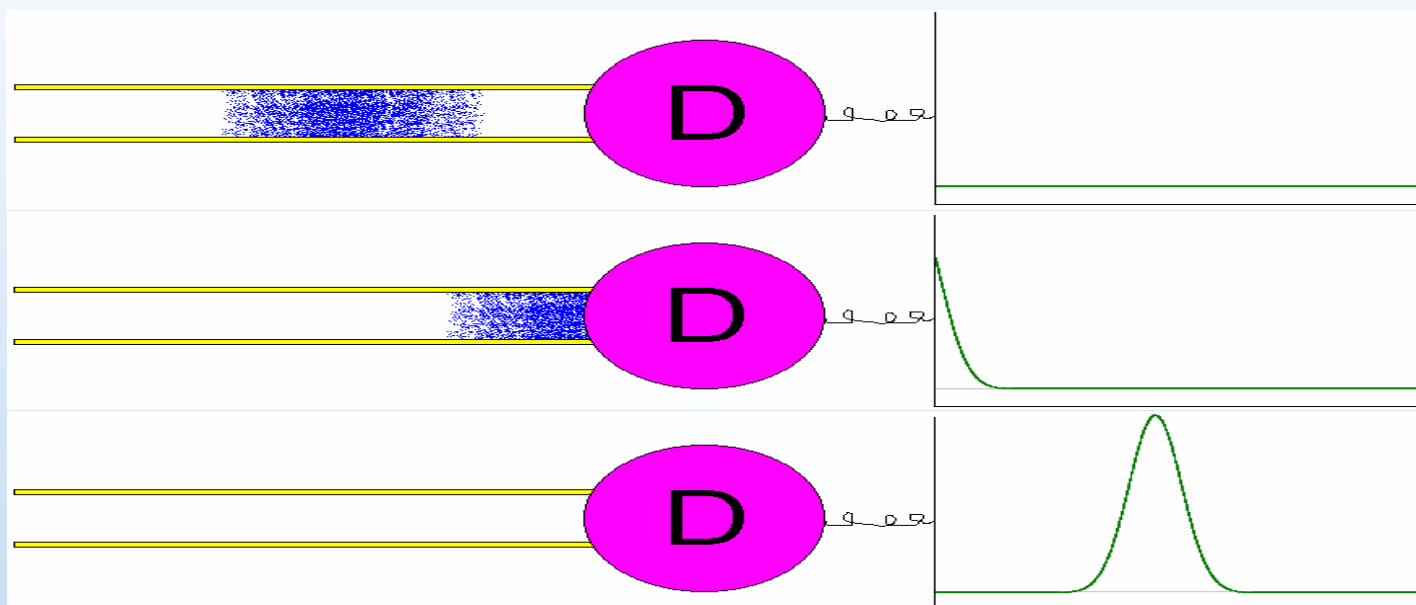


Gráfico Sinal x Tempo = **CROMATOGRAMA**
*Idealmente: cada substância separada aparece
como um PICO no cromatograma.*



INSTRUMENTAÇÃO

Detectores

Mais Importantes:



DETECTOR POR CONDUTIVIDADE TÉRMICA (DCT OU TCD)

Variação da condutividade térmica do gás de arraste.



DETECTOR POR IONIZAÇÃO EM CHAMA (DIC OU FID) Íons

gerados durante a queima dos eluatos em uma chama de H_2 + ar.



DETECTOR POR CAPTURA DE ELÉTRONS (DCE OU ECD)

Supressão de corrente causada pela absorção de elétrons por eluatos altamente eletrofílicos.



ANALÓGICO
Registradores XY

DIGITAL
Integradores
Computadores



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
Eletrons

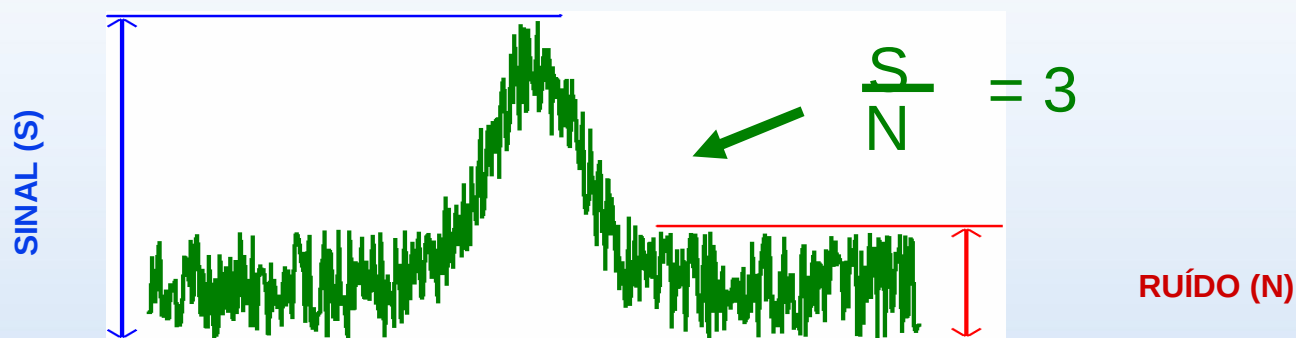
EM MS
Detector
Espectrométrico de
Massas



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

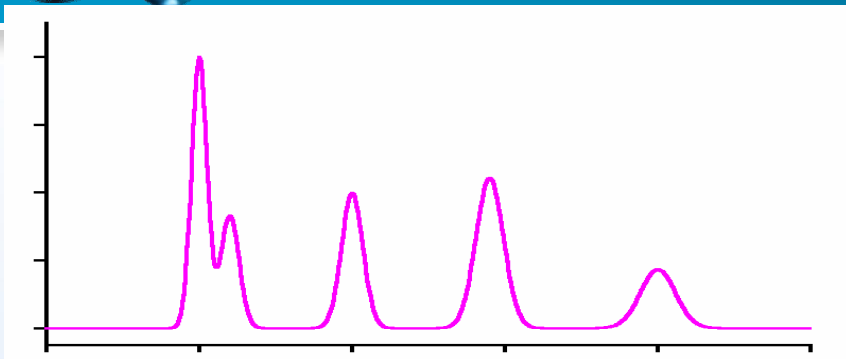
Impurezas acumuladas no detector

Aterramento elétrico deficiente

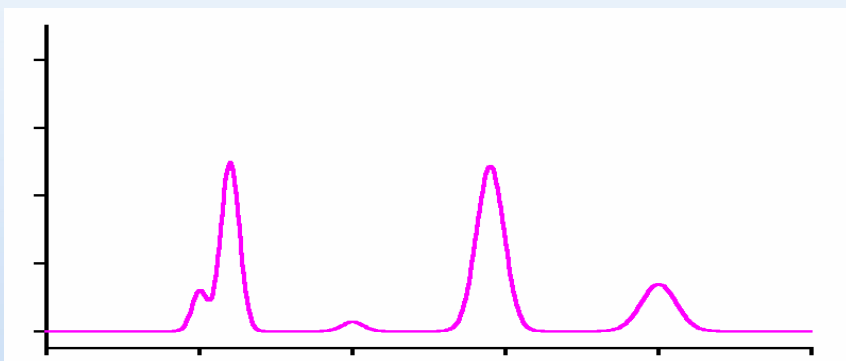


DETECTORES

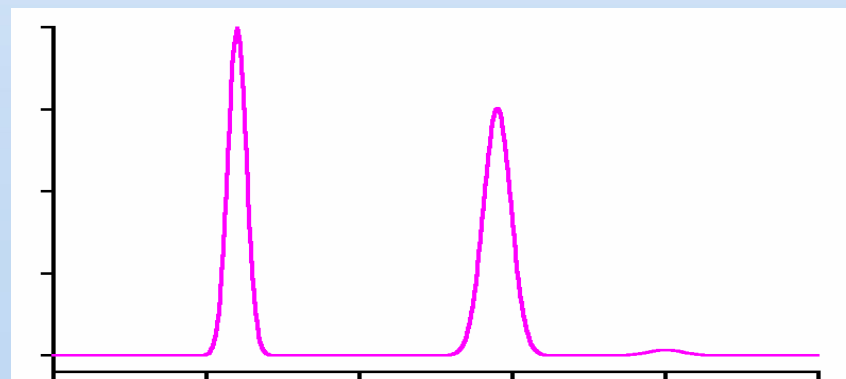
Classificação



UNIVERSAIS:
Geram sinal para qualquer
substância eluída.



SELETIVOS:
Detectam apenas substâncias
com determinada propriedade
físico-química.



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



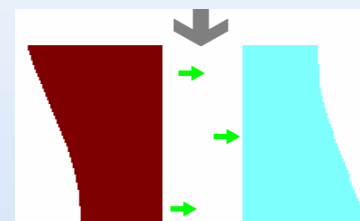
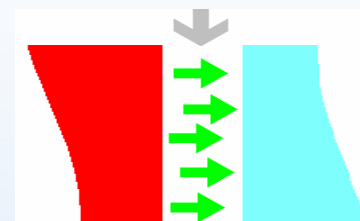
DETECTORES

Detector por Condutividade Térmica

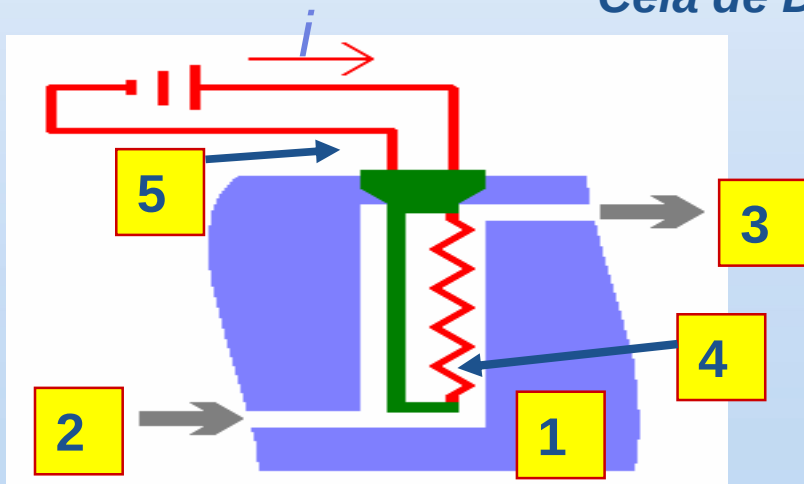
PRINCÍPIO Variação na condutividade térmica do gás quando da eluição de um analito.

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

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



Cela de Detecção do DCT:



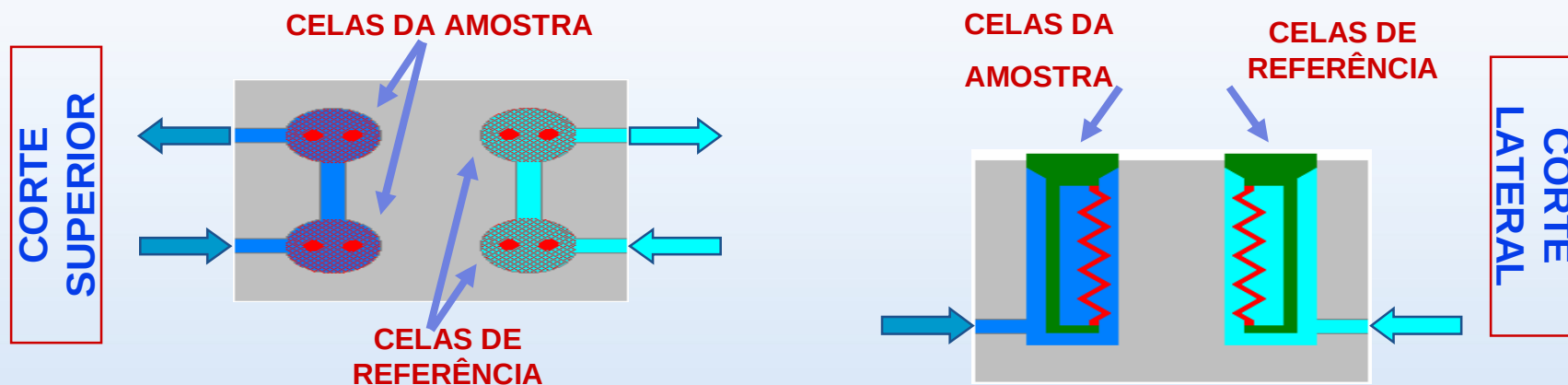
- 1 Bloco metálico (aço)
- 2 Entrada de gás de arraste
- 3 Saída de gás de arraste
- 4 Filamento metálico (liga W-Re) aquecido
- 5 Alimentação de corrente elétrica para aquecimento do filamento



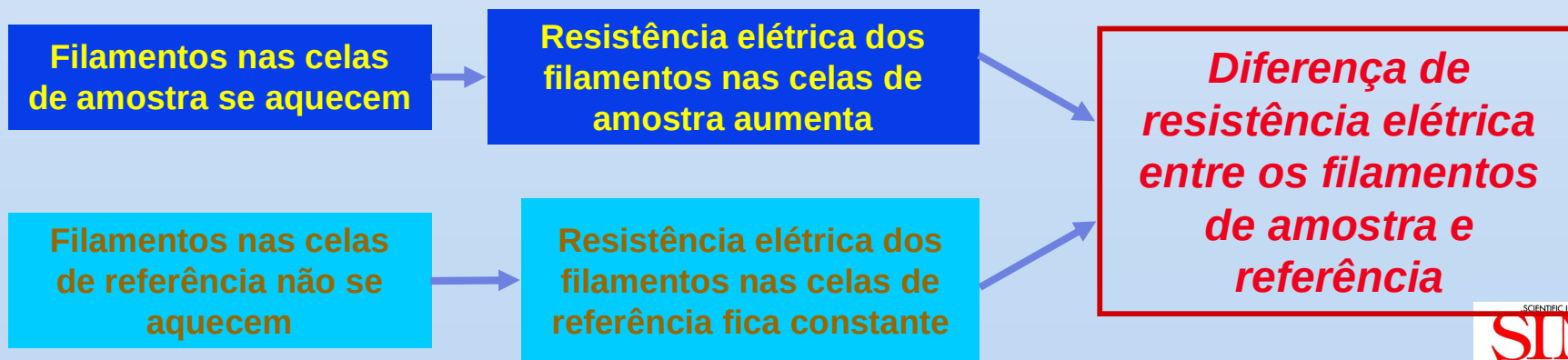
DETECTORES

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:

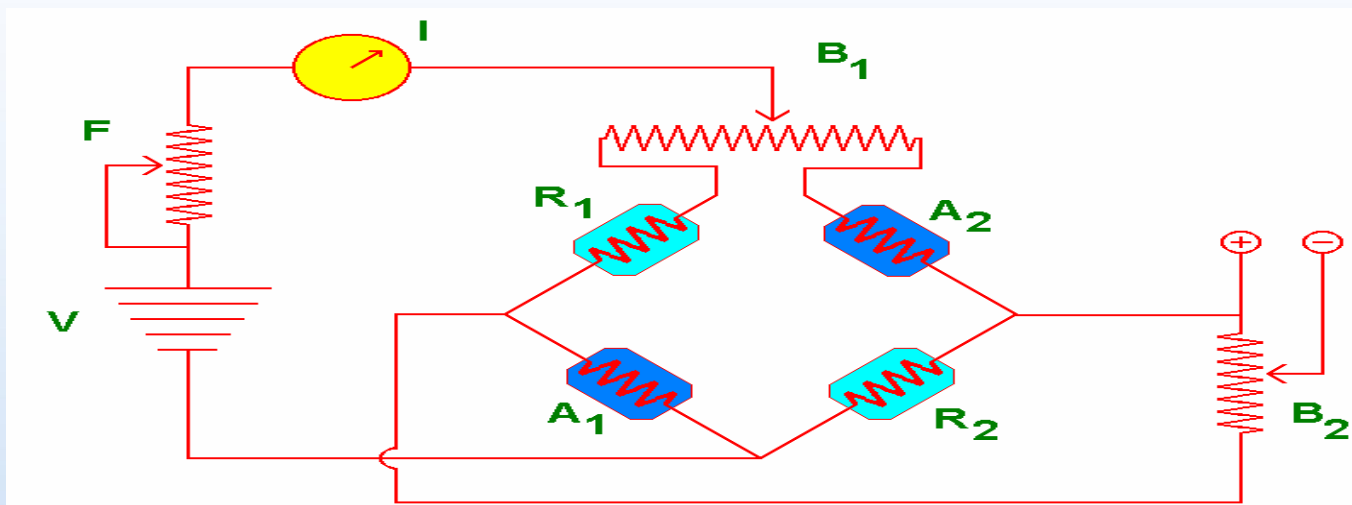




DETECTORES

Detector por Condutividade Térmica

Os filamentos do DCT são montados numa ponte de Wheatstone que transforma a diferença de resistência quando da eluição de amostra numa diferença de voltagem:



V Fonte de CC / Bateria (18 V a 36 V, típico)

F Ajuste da corrente nos filamentos

I Medida da corrente nos filamentos (100 mA - 200 mA, típico)

B₁ B₂ Balanceamento / ajuste de zero

R₁ R₂ Filamentos das celas de referência

A₁ A₂ Filamentos das celas de amostra



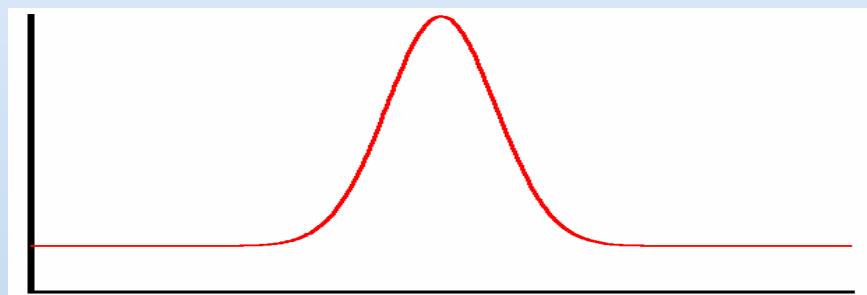
DETECTORES

Características Operacionais do DCT

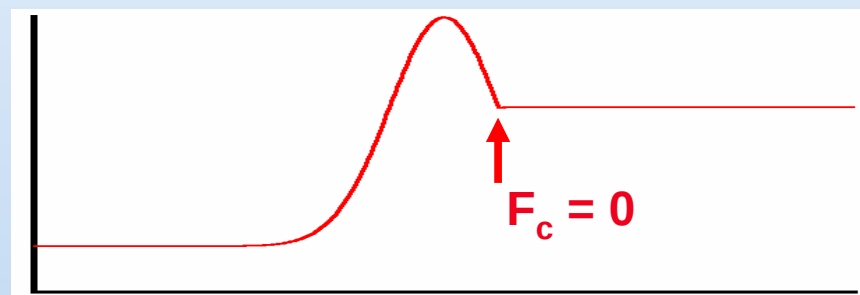
SELETIVIDADE *Observa-se sinal para qualquer substância eluída diferente do gás de arraste = UNIVERSAL*

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

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 .



i



T_F



Sinal

Limitações:

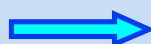
- Correntes excessivas podem fundir o filamento ($\varnothing$ típicos do filamento = 20 μm)
- Diminuição do tempo de vida útil dos filamentos (oxidação por traços de O_2 no gás de arraste)



Temperatura do bloco, T_B : mantida tão baixa quanto possível



T_B



Sinal

Limitação:

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



DETECTORES

DCT: Aplicações

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

Separação de Gases Fixos e Hidrocarbonetos:

Coluna: CP Sil 5CB

(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 N₂

2 CH₄

3 CO₂

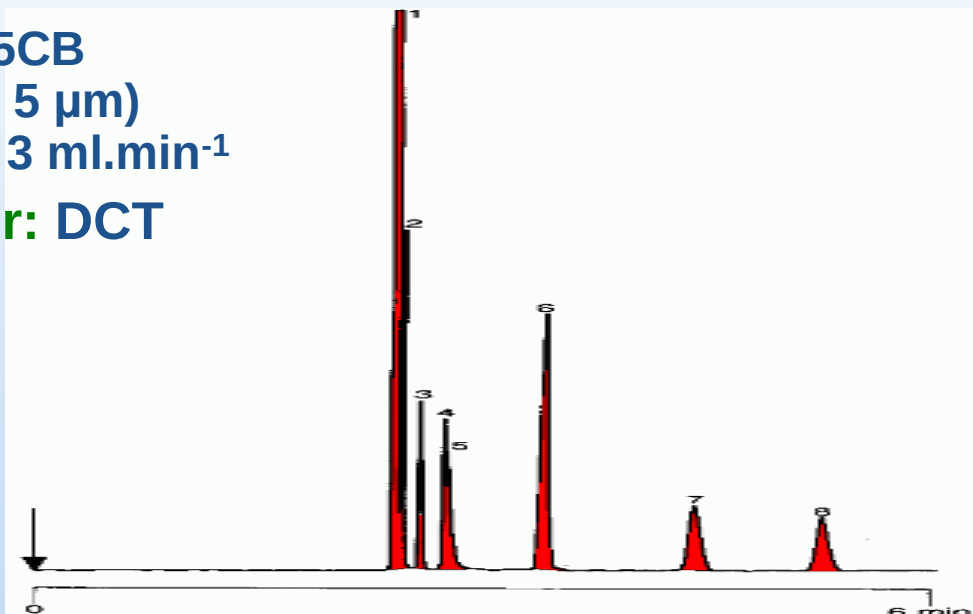
4 n-C₂

5 NH₃

6 n-C₃

7 i-C₄

8 n-C₄



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



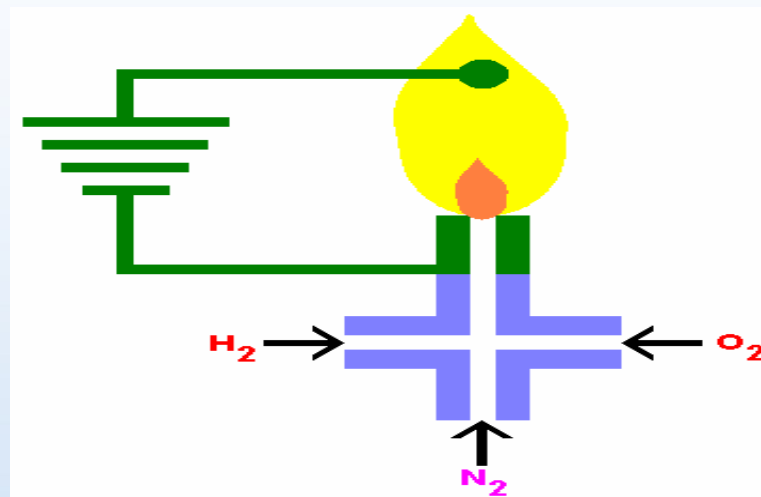
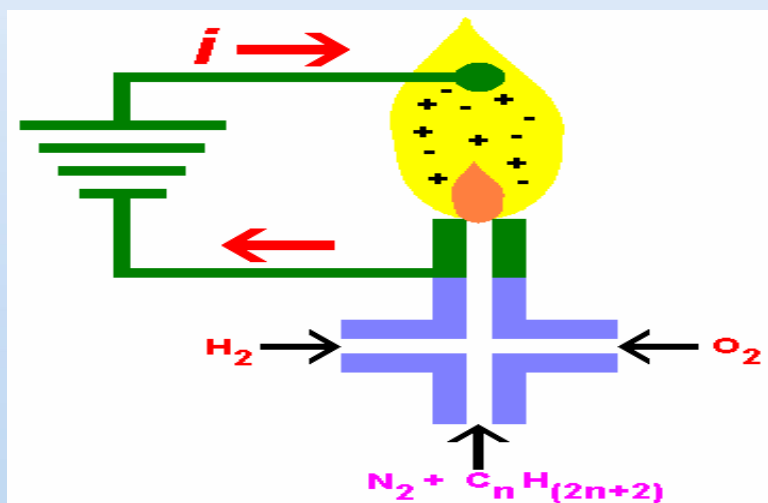
DETECTORES

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

COLETOR

AR

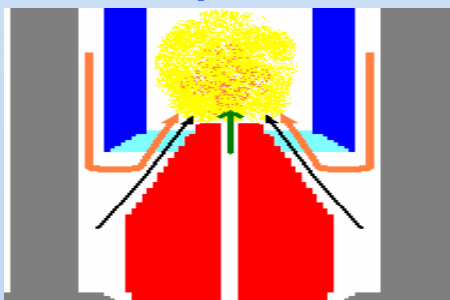
H₂

FLAME TIP

BLOCO

COLUNA

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:



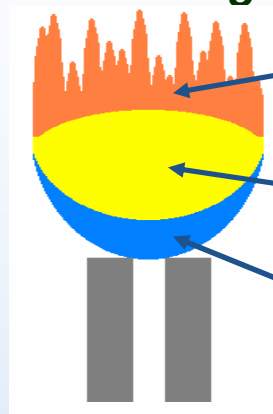


DETECTORES

Detector por Ionização em Chama

Química da Chama de Hidrogênio:

*Estrutura da chama
três regiões básicas*



Incandescência

Reação

Quebra

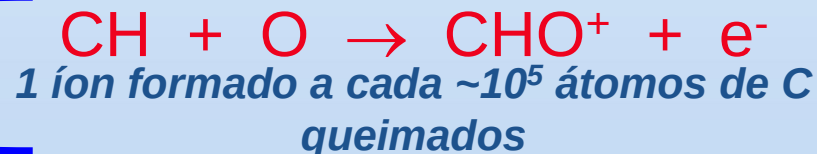
Região de quebra Mistura dos gases, pré-aquecimento, início da quebra das moléculas de H_2 , O_2 e dos analitos.

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

H₂, O₂, N₂

CO, CO₂, CS₂

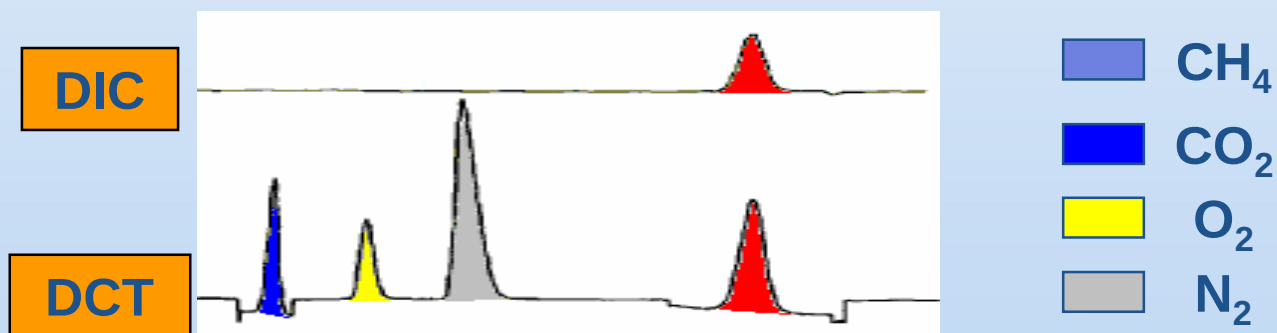
CCl₄, peralogenados

NH₃, N_xO_y

SiX₄ (X = halogênio)

H₂O

HCOOH, HCHO *



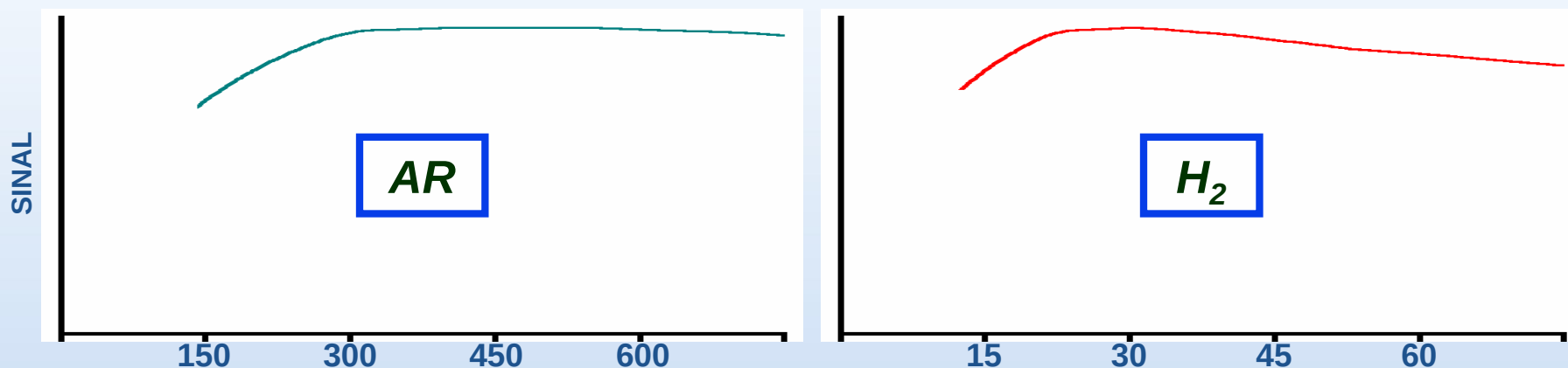


DETECTORES

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



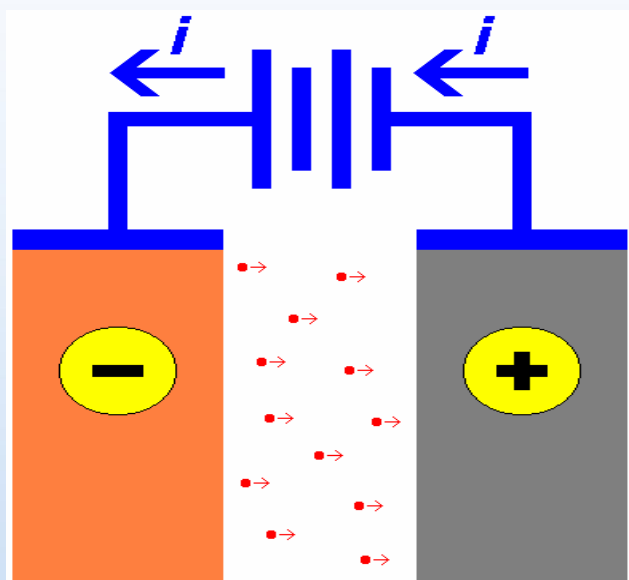
VARIAÇÕES NAS VAZÕES DE AR E H₂ AFETAM APENAS MARGINALMENTE O SINAL = MAIORES REPRODUTIBILIDADE E REPETIBILIDADE



DETECTORES

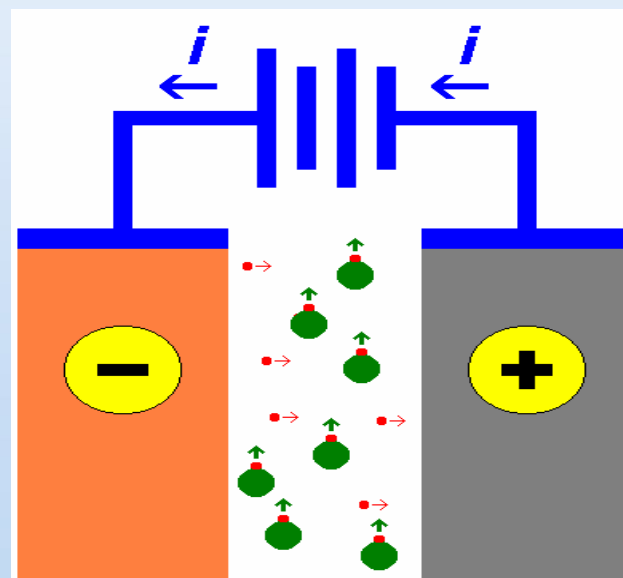
Detector por Captura de Elétrons

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



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

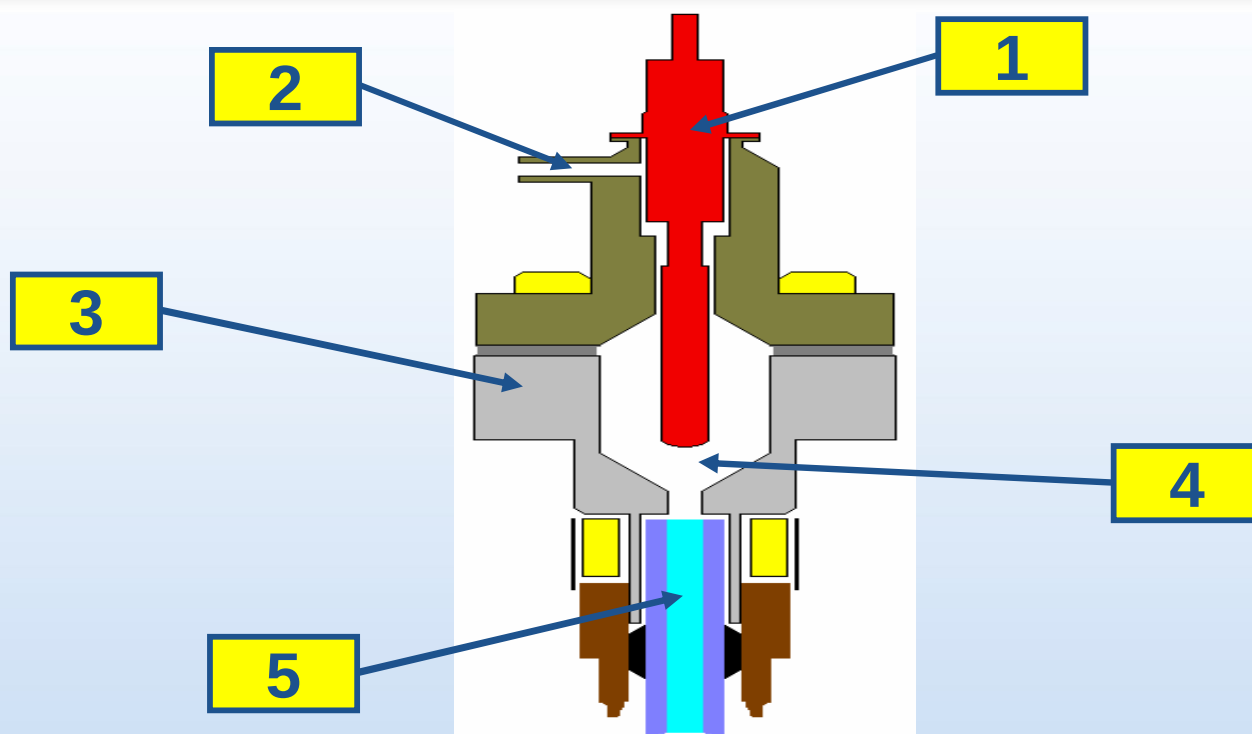
*Na passagem de uma **substância eletrofílica** alguns elétrons são absorvidos, resultando uma supressão de corrente elétrica.*





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 Eletrons

Mecanismo de Captura de Eletrons

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



2 *Eletrons 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



DETECTORES

Características Operacionais do DCE

FONTE RADIOATIVA *O ânodo deve estar dopado com um isótopo radioativo β^- - ou α - emissor*

Emprego universal em DCE comerciais:

^3H (β^- , 0,02 MeV)

Sob a forma de Ta^3H_3

Maior sensibilidade

T_{det} deve ser $< 225^\circ\text{C}$

^{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
- Maior estabilidade térmica
- Menor risco de uso (radioatividade)

*Raramente
usados:*

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



DETECTORES

Características Operacionais do DCE

POLARIZAÇÃO DOS ELETRODOS *Vários modos de polarização possíveis*



VOLTAGEM CONSTANTE Pouco usada modernamente - picos cromatográficos podem ser deformados.



VOLTAGEM PULSADA Menos anomalias elétricas: maior sensibilidade e linearidade.

TEMPERATURA DO DETECTOR *Dependência do sinal com temperatura de operação bastante significativa*

Variação de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ na temperatura



Erro de $\sim 10\%$ na área dos picos

Magnitude e sinal do erro depende do composto analisado !

TEMPERATURA DO DCE DEVE SER RIGIDAMENTE CONTROLADA

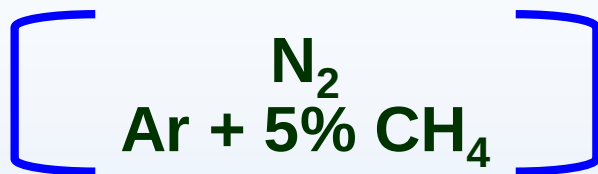


DETECTORES

Características Operacionais do DCE

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

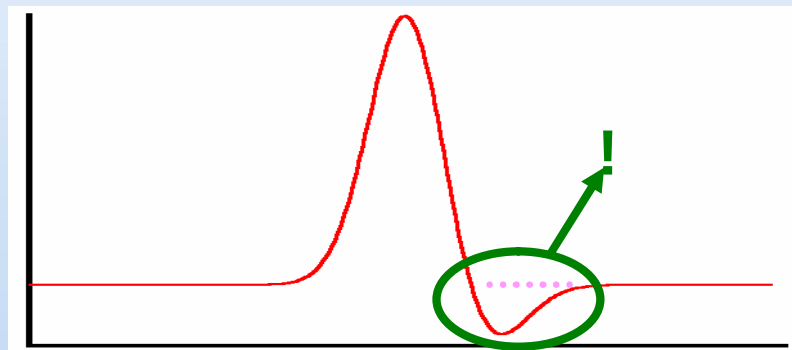
MAIS USADOS:



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

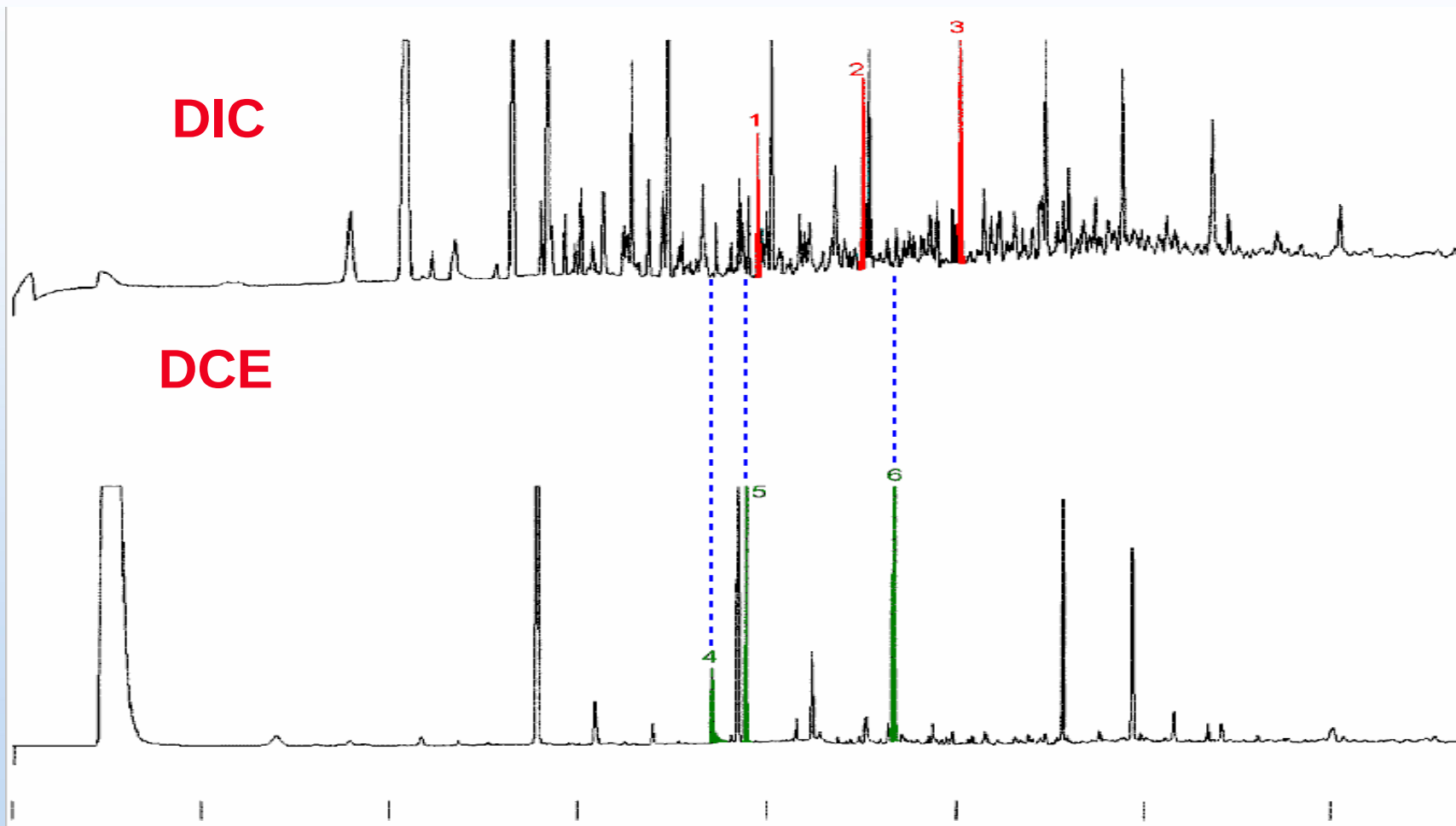




DETECTORES

DCE: Aplicações

Contaminantes em ar atmosférico - detecção paralela DIC + DCE



1, 2, 3 - Hidrocarbonetos aromáticos

4, 5, 6 - Hidrocarbonetos clorados



Tipos de Injeção - Líquida

- **Maioria das amostras introduzidas no GC são líquidas**
- **Microseringa é normalmente usada para injeção de amostras líquidas**
 - **Capacidade da seringa: normalmente 10 microlitros**
 - **Formato da agulha:**

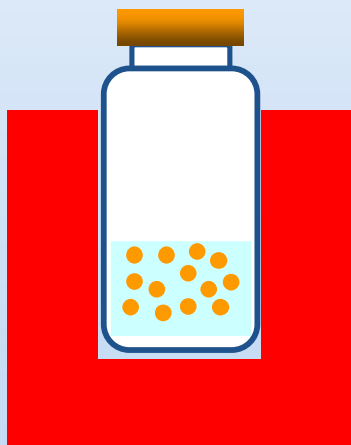




Amostragem Headspace (HS)

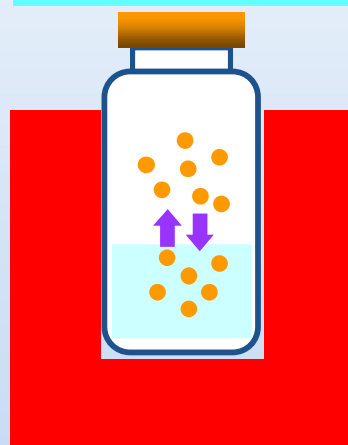
- Extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis presentes na matriz líquida ou sólida, por ex. VOCs na água, solventes residuais no material de embalagem, fragrâncias em alimentos, etc....
- Como funciona:

Incubação

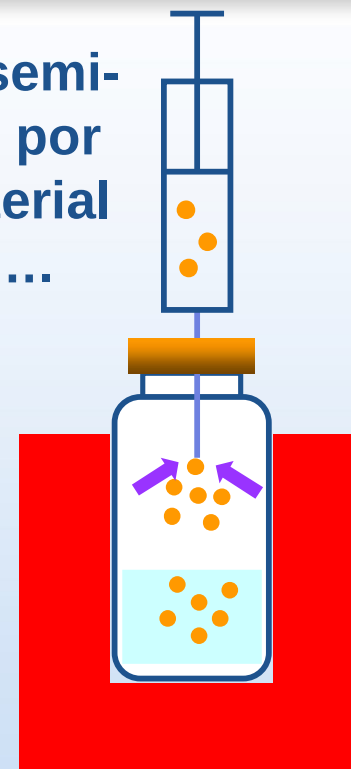


1. Incubação da amostra

Equilíbrio



2. Equilíbrio termodinâmico.
Concentração dos analitos na fase vapor é representativa àquele presente na amostra original

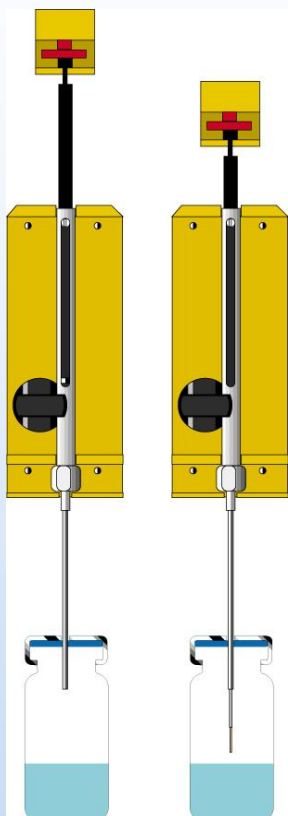


3. Um volume fixo de vapor é amostrado e introduzido para dentro do GC



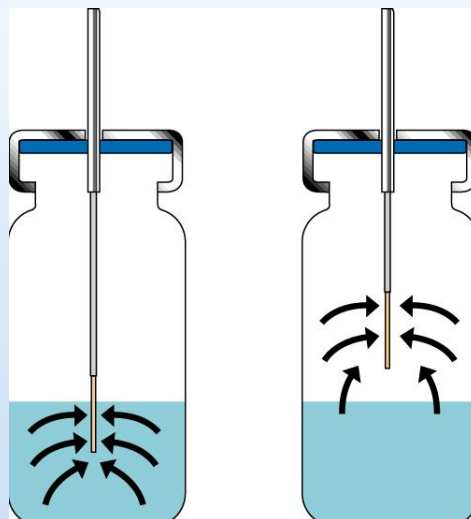
Amostragem SPME

Dessorção

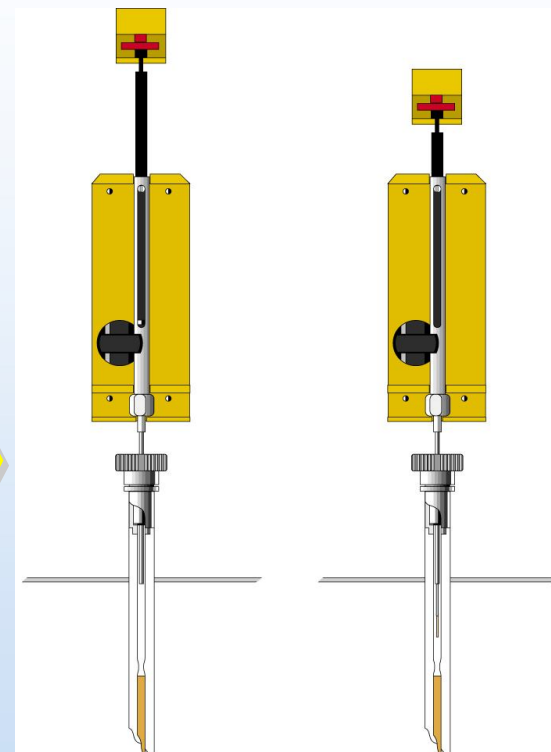


Fibra de sílica fundida revestida com material adsorvivo é exposta a amostra num vial selado.

Adsorção



Analitos são adsorvidos no material de revestimento da fibra, tanto da solução ou do headspace.



Analitos são termicamente dessorvidos da fibra e entra no GC



Injeção de Amostra Automatizada

- Shimadzu Auto-injetor / Auto-amostrador:
 - AOC-20i e AOC-20s
 - Injeção de amostras líquidas
 - AOC-5000
 - Injeção Líquida
 - Injeção/amostragem de Headspace
 - Injeção/amostragem de SPME





- Obrigado pela atenção!!!