



# Capítulo X-5

# CROMATOGRAFIA GASOSA

*Principles of Instrumental Analysis*

Skoog, West, Holler, Nieman

Thomson Learning; ISBN: 0030020786

Na cromatografia de fase gasosa (**GC**) a amostra é volatizada e injectada numa coluna cromatográfica.

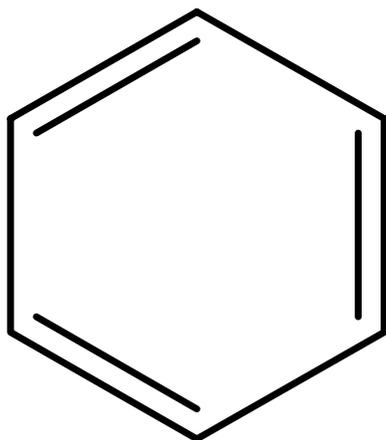
A eluição é levada a cabo por um **gás inerte** (fase móvel). A fase móvel não interactua com a espécie que está a ser analisada, a sua função é única e exclusivamente de transporte.

Existem dois tipos de cromatografia gasosa:

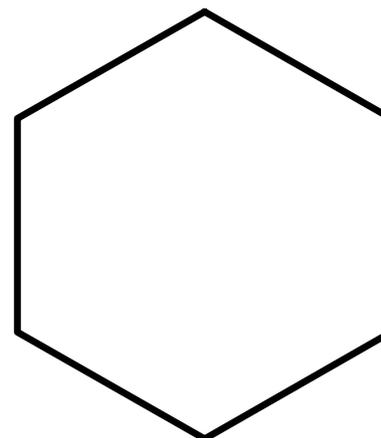
- cromatografia gás-sólido, **GSC**
- cromatografia gás-líquido, **GLC**

Na *cromatografia gás-sólido* a fase estacionária é sólida e a espécie a analisar é adsorvida na fase estacionária. É uma cromatografia pouco utilizada.

A *cromatografia gás-líquido* é baseada na partição da espécie a analisar entre a fase móvel gasosa e a fase líquida immobilizada na superfície de um sólido inerte. Muitas vezes esta cromatografia é designada incorrectamente por GC e tem um grande campo de aplicação.



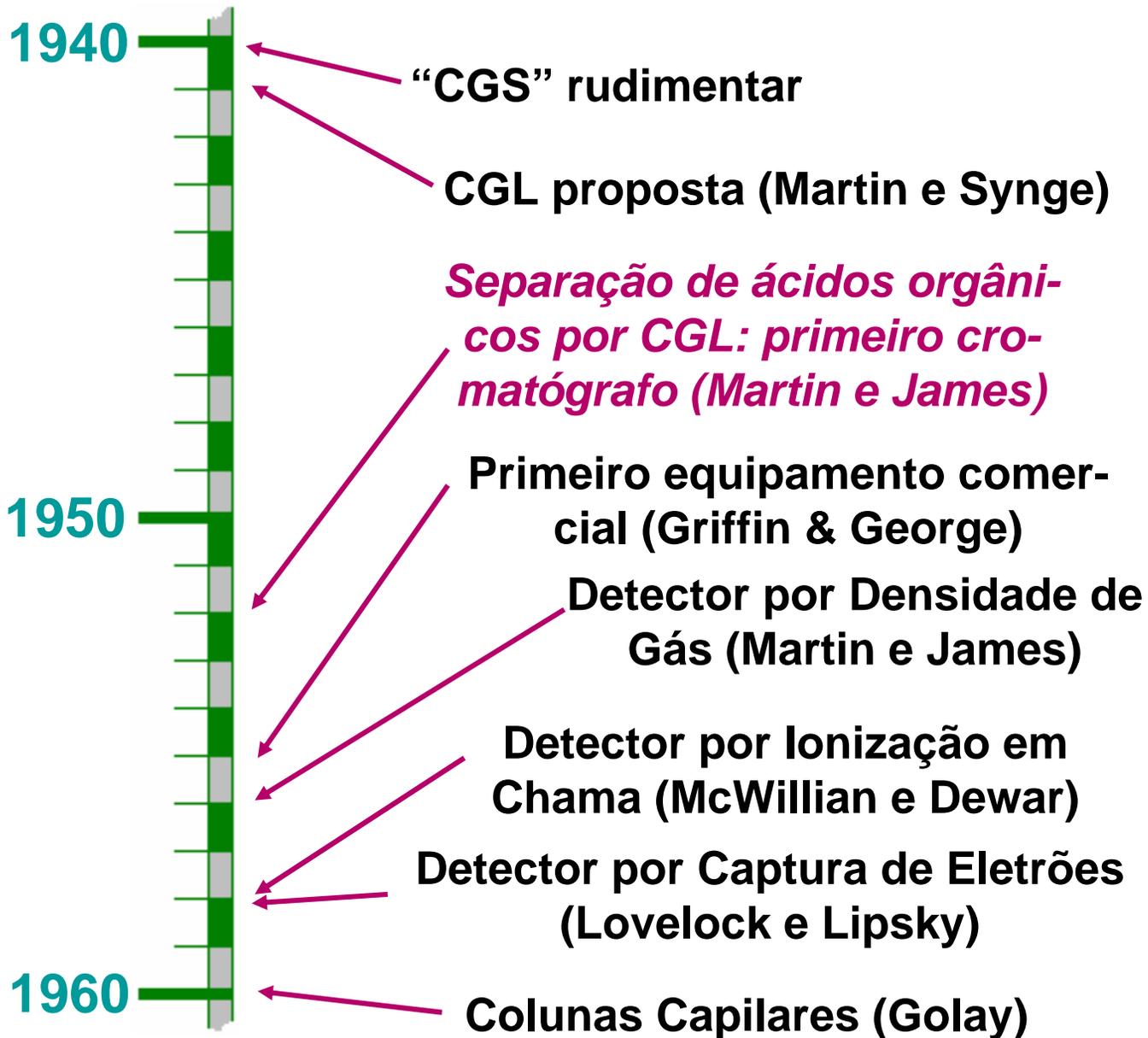
p. e. 80.1



p. e. 80.8

A separação/quantificação de uma mistura de benzeno e ciclohexano é impossível por destilação fraccionada.

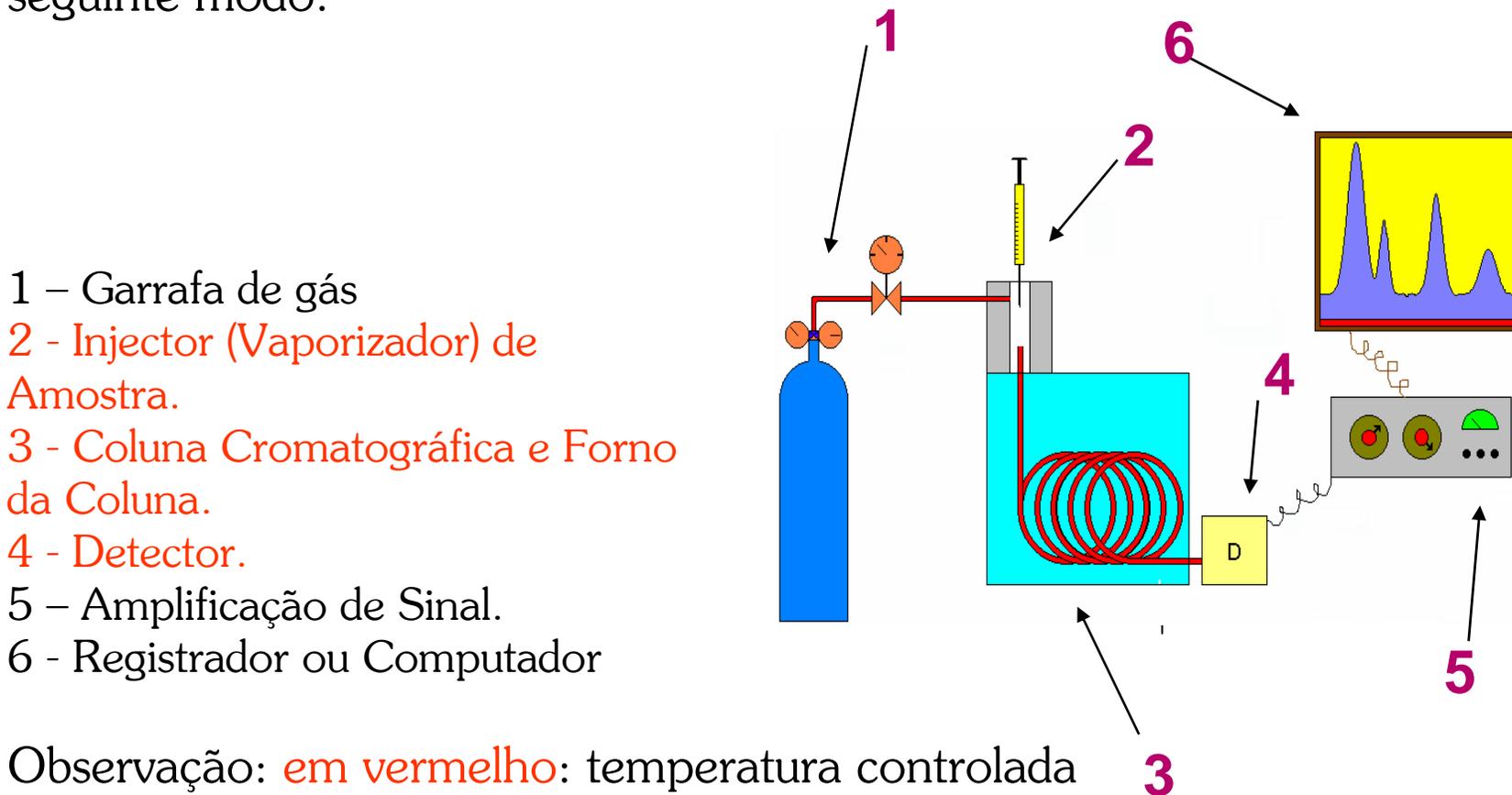
Por [Cromatografia de Fase Gasosa](#) é trivial.



# Cromatografia gás-líquido

## Instrumentação

Hoje em dia existem cerca de 130 modelos diferentes de cromatógrafos gasosos, no entanto, podemos esquematizar os componentes básicos do seguinte modo:



## **Fase móvel – gás arrastador**

O gás arrastador deve ser puro e quimicamente inerte, por exemplo hélio, azoto, hidrogénio.

O tipo de detector usado determina qual o gás que se deve usar.

## **Sistema de injeção da amostra**

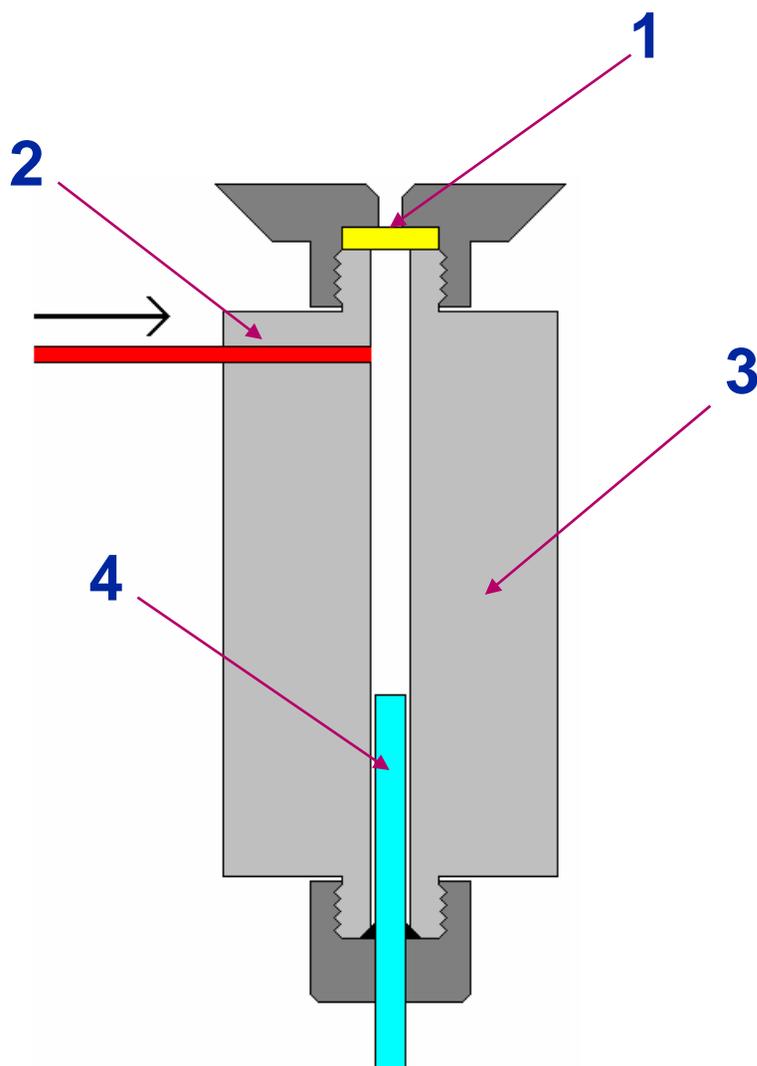
A eficiência do processo cromatográfico depende do tamanho da amostra e da velocidade de injeção. A injeção lenta de grandes amostras causa alargamento das bandas, resultando numa má resolução.

A amostra pode ser líquida ou gasosa mas depois tem que ser vaporizada antes de entrar na coluna. O método mais comum de injeção envolve o uso de uma micro seringa.

A temperatura do injector deve ser suficientemente elevada para que a amostra se vaporize imediatamente, mas sem decomposição.

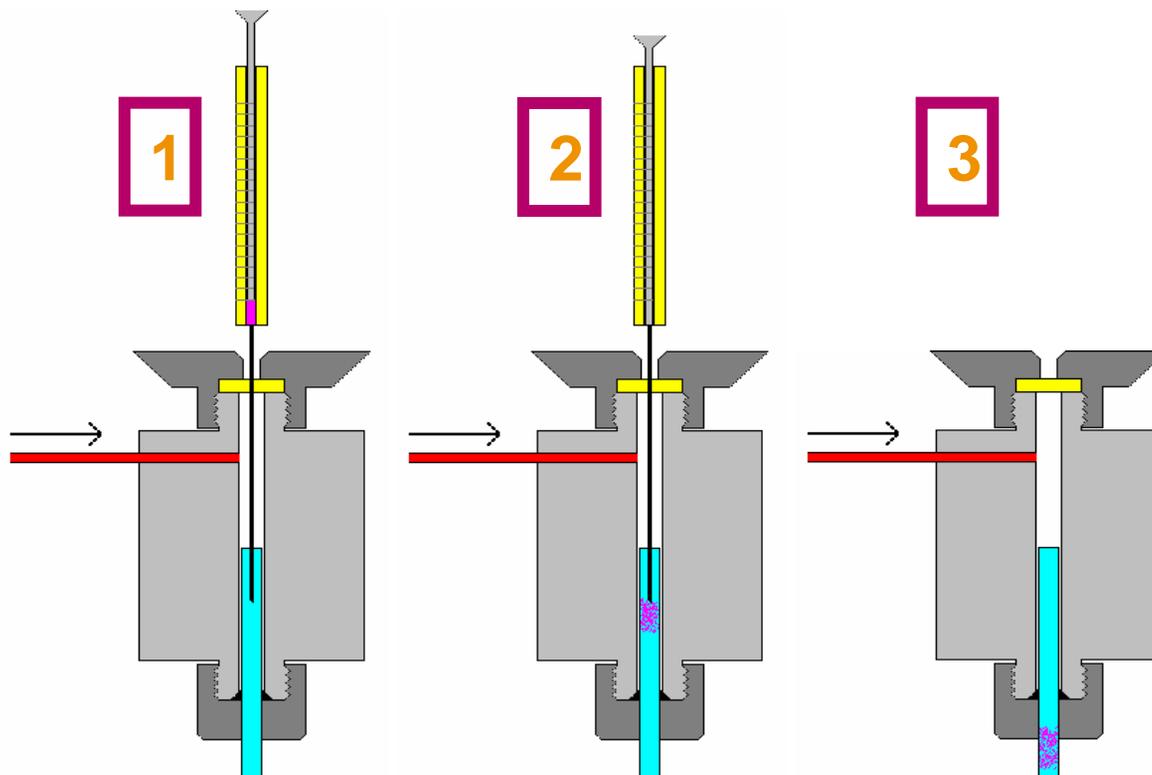
*Regra Geral:*  **$T_{inj} = 50^{\circ}\text{C}$**  acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil

## Injector *on-column* Convencional



- 1 - Septo (silicone)
- 2 - Alimentação do gás arrastador
- 3 - Bloco metálico aquecido
- 4 - Ponta da coluna cromatográfica

## Injeção “on-column” de líquidos



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

## Colunas e fornos

Existem dois tipos de colunas na cromatografia gasosa:

➤ colunas empacotadas



colunas capilares



As colunas empacotadas podem variar de comprimento desde de 120 a 150 cm, com diâmetros de 2 – 9 mm.

O comprimento das colunas capilares pode ir de 30 a 300 metros, com diâmetros de 0.25 a 0.5 mm.

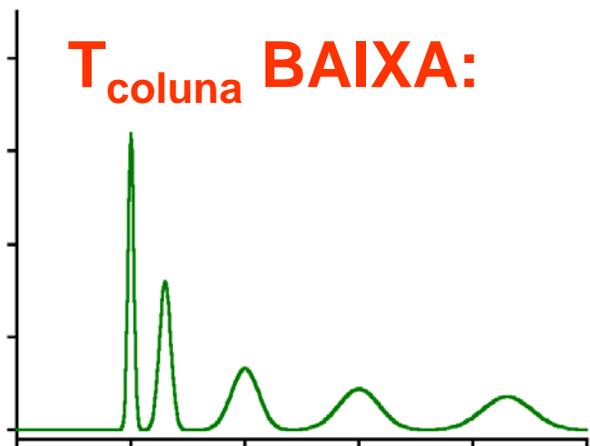
De modo a que estas colunas caibam nos fornos, elas são enroladas com diâmetros de 10 a 30cm.



A temperatura da coluna é um parâmetro bastante importante e deve ser controlada com grande precisão. A temperatura óptima depende do ponto de ebulição da amostra e do grau de resolução requerido.

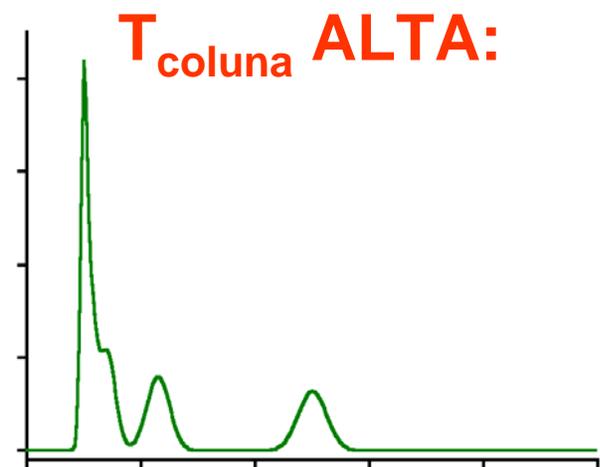
De um modo geral, a resolução óptima está associada à temperatura mínima, no entanto ter em atenção que a diminuição de temperatura leva a um aumento do tempo de eluição.

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



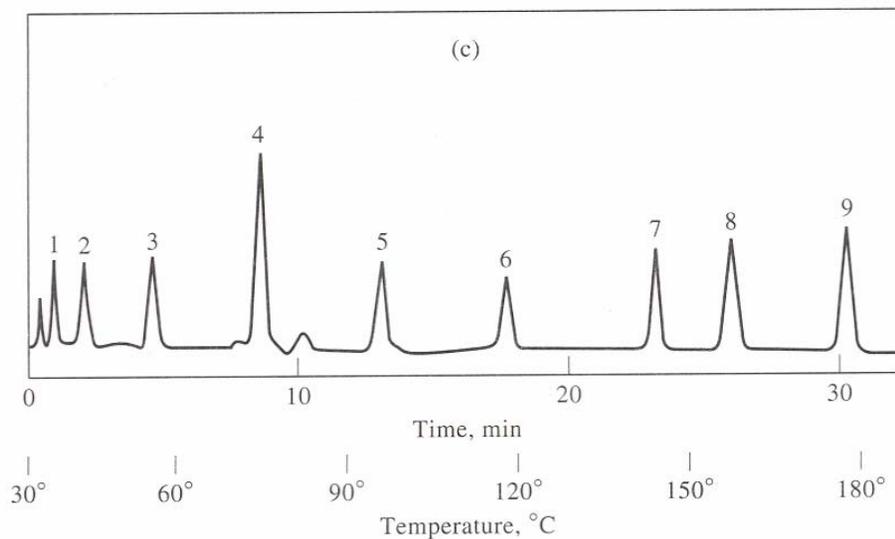
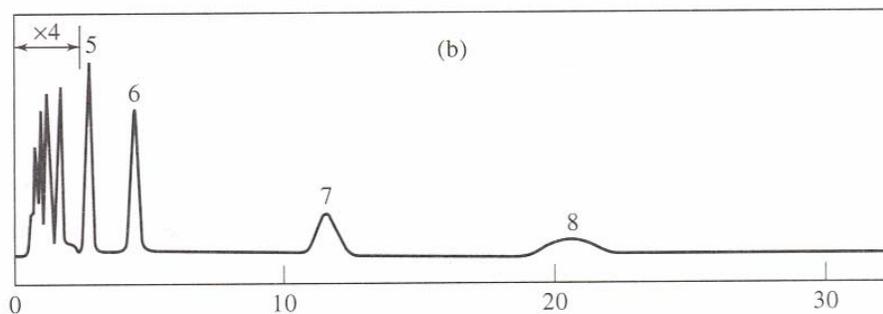
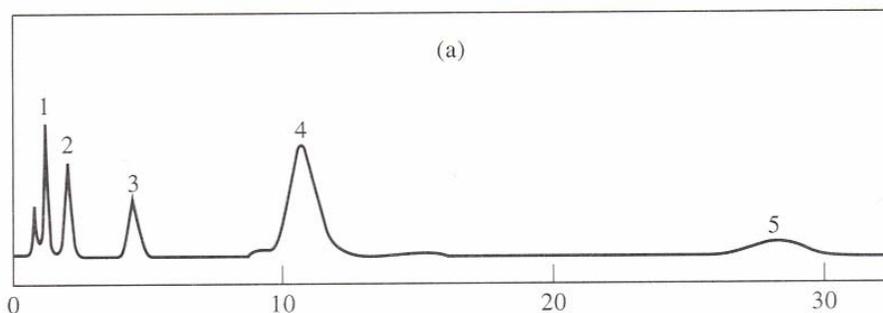
Componentes mais voláteis são separados.

Componentes menos voláteis demoram a eluir, saindo como picos mal definidos.



Componentes mais voláteis não são separados.

Componentes menos voláteis eluem mais rapidamente.



## Efeito da temperatura na cromatografia gasosa

- a) isotérmica a 45°C
- b) isotérmica a 145°C
- c) programado para um gradiente de temperatura 30° - 180°C.

O suporte sólido das colunas empacotadas imobiliza a fase líquida estacionária de modo a que esteja exposta à fase móvel.

O suporte ideal deve ser constituído por partículas esféricas, pequenas, uniformes e inertes a elevadas temperaturas.

O material de suporte mais usado é terra de diatomáceas.

### ***Fase estacionária – fase líquida***

Propriedades da fase líquida imobilizada na coluna de cromatografia gás-líquida:

- baixa volatibilidade – idealmente o ponto de ebulição do líquido deve se 100°C acima da temperatura máxima de operação.
- estabilidade térmica
- inércia química
- valores de K apropriados.

- Para que o tempo de retenção do soluto na coluna seja razoável, o soluto deve ter um certo grau de compatibilidade com a fase estacionária, ou seja o princípio “**igual dissolve igual**”, onde “**igual**” se refere à polaridade do soluto e da fase estacionária, deve verificar-se.
- As fases estacionárias polares contêm grupos funcionais tais como: -CN, -CO e -OH, as não polares contêm hidrocarbonetos e dialquil siloxanos. Os solutos polares incluem os alcoois, ácidos e aminas; os de polaridade média são os éteres, cetonas e aldeídos.
- Hidrocarbonetos saturados são solutos não polares.
- Quando a polaridade do soluto e da fase estacionária é semelhante, a ordem de eluição é determinada pelo ponto de ebulição dos eluentes.

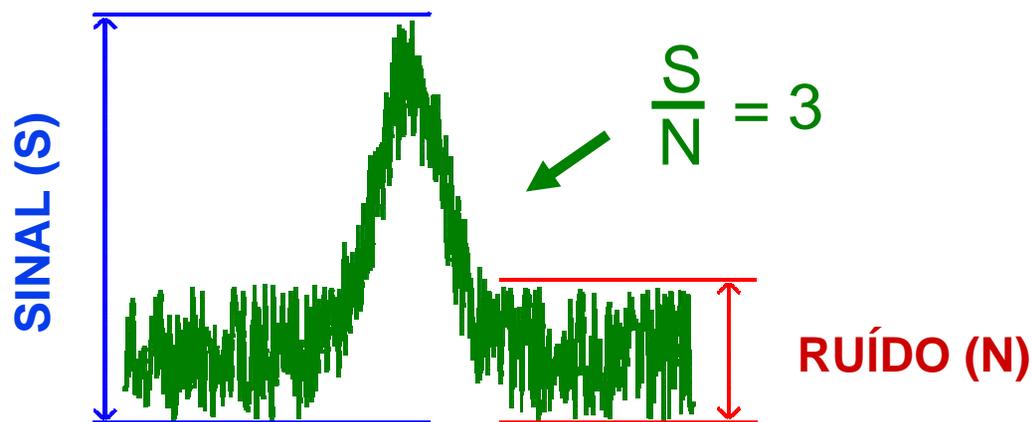
## Detectores

Um detector ideal para cromatografia gasosa, tem que ter as seguintes características:

- baixo limite de detecção
- resposta linear com a concentração
- resposta uniforme
- calibração simples
- resposta rápida
- nível de ruído baixo

### Quantidade mínima detectável

Massa de uma substância que gera um pico com altura igual a três vezes o nível de ruído



## *Interface com Métodos Espectroscópicos*

A cromatografia gasosa é muitas vezes acoplada a técnicas selectivas espectroscópicas e electroquímicas, originando métodos extremamente úteis na identificação de componentes de misturas complexas.

As interfaces mais utilizadas são:

- Cromatografia gasosa/espectrometria de massa – **GC/MS**
- Cromatografia gasosa/espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier – **GC/FTIR**.