

Cromatografia a Gás: Curso em Diapositivos

Fábio Augusto *

augusto@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo
Criado em Julho de 2000

Palavras-Chaves

Cromatografia
Cromatografia gasosa
Coluna cromatográfica
Colunas tubulares
Colunas empacotadas
Fase estacionária
Detectores

Resumo

A separação e análise de misturas de substâncias voláteis podem ser feita por meio da Cromatografia Gasosa (CG). O uso desta técnica exige alguns cuidados, dentre eles a escolha correta da fase estacionária (FE) e da fase móvel (FM). A temperatura deve ser também controlada, para assegurar a reprodutibilidade das análises. Estes e outros pontos críticos da técnica de Cromatografia Gasosa serão abordados neste artigo.

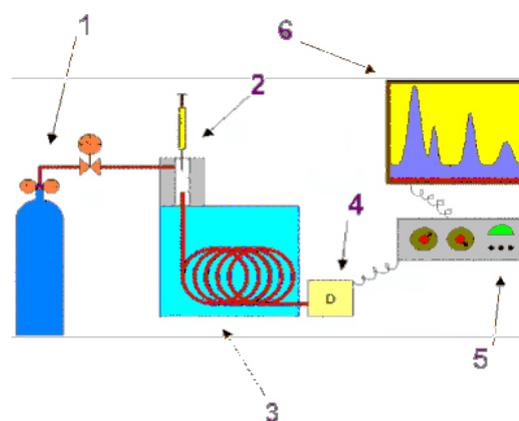
Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste (**Figura 1**).

Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução).

Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que



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).

Figura 1 - Esquema de um cromatógrafo a gás

governam a separação dos constituintes de uma amostra são:

- a solubilidade na FE: quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais lentamente ele caminha pela coluna.
- a volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (**Figura 2**).

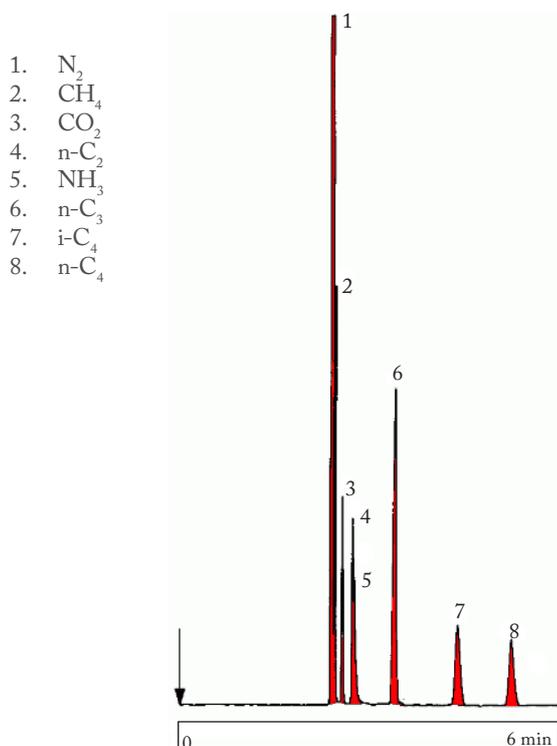


Figura 2 - Exemplo de um cromatograma

Instrumentação Básica

Os constituintes básicos de um sistema cromatográfico são:

- **Reservatório de Gás de Arraste.** O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão. Assim, a escolha do

gás de arraste independe da amostra a ser separada. O parâmetro mais importante é a sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os gases mais empregados são H₂, He e N₂ e a vazão do gás de arraste, que deve ser controlada, é constante durante a análise.

- **Sistema de Introdução de Amostra.** Na CG, a seção do cromatógrafo gasoso onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Este bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microseringas hipodérmicas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um solvente adequado. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra. A amostra deve entrar na coluna na forma de um segmento estreito, para evitar alargamento dos picos.

A quantidade de amostra injetada depende da coluna e do detector empregado. Para colunas empacotadas, volumes de 0,1 µl a 3,0 µl de amostra líquida são típicos. Volumes altos prejudicam a qualidade de injeção (alargamento dos picos) ou saturam a coluna cromatográfica. Para a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), os volumes de injeção deveriam ser da ordem de nanolitros. Entretanto, não existe meio simples de se medir um volume tão pequeno com a precisão necessária. Assim, os injetores para CGAR são dotados de “divisão de amostra”, de modo que apenas uma fração do volume injetado (tipicamente entre 1/10 e 1/300) chega à coluna, sendo o restante descartado.

- **Coluna Cromatográfica e Controle de Temperatura da Coluna.** Após injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna cromatográfica, onde é efetuada a separação. Na CG a “afinidade” de um soluto pela FM é determinada pela volatilidade do soluto, sua pressão de vapor, que é função da estrutura do composto e da temperatura. Alterando-se a temperatura, altera-se também a pressão de vapor e, por conseguinte, a “afinidade” de uma substância pela FM.

Se a temperatura da coluna for excessivamente baixa, todos os constituintes da amostra terão pressões de vapor muito baixas e ficarão quase que todo o tempo dissolvidos na FE, fazendo com que a sua migração pela coluna será muito lenta. O resultado pode ser um tempo excessivo de análise e picos muito largos e baixos (quanto mais tempo a substância passa na coluna, mais ela se espalha). Eventualmente, o composto pode nem sair da coluna. Por outro lado, uma temperatura muito alta implica pressões de vapor também muito grandes e os compostos quase não passam tempo nenhum dissolvido na FE, saindo muito rapidamente da coluna sem serem separados. Assim, a temperatura da coluna é uma condição que deve ser ajustada para se obter uma determinada separação. Além de considerações sobre a separação, a temperatura empregada deve ser compatível com a FE empregada, pois as FE líquidas se volatilizam ou se degradam com temperaturas excessivas. A temperatura da coluna deve ser rigorosamente controlada, para assegurar a reprodutibilidade das análises.

No caso de amostras contendo constituintes com pressões de vapor muito diferentes, se a temperatura for ajustada para separação adequada dos compostos menos voláteis (temperaturas altas), os voláteis serão muito pouco retidos e não serão separados. Por outro lado, se o acerto for feito para separar os voláteis (temperaturas baixas), os constituintes pesados se apresentarão sob a forma de picos excessivamente largos e baixos ou ficarão retidos na coluna. Este problema pode ser contornado usando a programação linear de temperatura (PLT), através da qual a temperatura da coluna vai sendo aumentada gradualmente durante a análise. A PLT permite separações de amostras muito complexas (petróleo, óleos essenciais, etc.), não analisáveis com temperatura de coluna constante (CG Isotérmica).

- **Detector.** O último bloco de um CG é o detector, que será discutido detalhadamente mais adiante.

Parâmetros Fundamentais

As características fundamentais de um sistema de CG são: retenção / seletividade, eficiência e resolução.

- **Retenção e Seletividade.** Na CG, o parâmetro de

retenção é o tempo de retenção, t_r . Ele é definido como o tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico. Porém, mesmo que a substância não interagisse de forma alguma com a FE, o seu tempo de retenção não seria nulo, pois transcorreria algum tempo entre a sua injeção e a sua passagem pelo detector. Este tempo corresponde ao tempo que o gás de arraste demora para percorrer a coluna, e é denominado tempo de retenção do composto não retido (ou tempo morto), t_m . O parâmetro que realmente reflete as características físico-químicas de retenção de um determinado composto é o tempo de retenção descontado do tempo morto, chamado de tempo de retenção ajustado, t_r' :

$$t_r' = t_r - t_m$$

A seletividade, capacidade de um sistema diferenciar dois compostos, é definida por:

$$\alpha = \frac{t_{r2}}{t_{r1}}$$

sendo uma característica que, na CG, é mais associada à coluna cromatográfica.

- **Eficiência.** Na CG, a eficiência é expressa pelo número de pratos teóricos, que é calculada usando-se um parâmetro de retenção (o t_r) e a largura do pico cromatográfico - no caso, a largura de base, w_b :

$$n = 16 \cdot \left(\frac{t_r}{w_b} \right)^2$$

A altura equivalente a um prato teórico é calculada por:

$$h = \frac{L}{n}$$

sendo L o comprimento da coluna cromatográfica. A dependência de h com a velocidade da FM é descrita pela equação de van Deemter:

$$h = A + B/V + C_V$$

de forma que $V = L/t_m$ é a velocidade do gás de arraste. O termo A está relacionado com o alargamento do pico e o termo B com a difusão molecular do soluto na fase móvel.

- **Resolução.** Na CG, a resolução entre duas substâncias é a razão entre a diferença das distâncias de migração e a média das larguras das bandas. Na CG, ela é definida de maneira similar:

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{r2} - t_{r1})}{W_{b1} + W_{b2}}$$

ou, se as larguras dos picos forem próximas,

$$R_s = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{W_{b1}}$$

Fases estacionárias

Na CG existe um grande número de fases estacionárias líquidas e sólidas disponíveis comercialmente, de modo que a natureza da FE é a variável mais importante na otimização da seletividade.

As FE líquidas são as mais empregadas em CG. FE sólidas (carvão ativo, sílica, peneiras moleculares e polímeros porosos) são aplicadas para separação de gases e compostos de baixa massa molar. Em princípio, para um líquido ser usado como FE em CG ele deve ser pouco volátil (pressão de vapor até 0,1 mmHg ou 13,332 Pa na temperatura de trabalho) e termicamente estável. Para esta fase ser empregada em uma separação em particular, ela precisa:

- ser um bom solvente para os componentes da amostra, caso contrário o efeito será o mesmo de temperaturas de coluna excessivamente altas (os compostos ficarão quase que o tempo todo no gás de arraste, sendo eluidos muito rapidamente e sem separação);
- ser um bom solvente diferencial, isto é, além de dissolver bem todos os constituintes da amostra, fazê-lo com solubilidades suficientemente diferentes para que eles possam ser separados; e
- ser quimicamente inerte em relação à amostra.

Via de regra, FE com estruturas similares à da amostra dissolverão melhor seus constituintes, provendo melhores seletividades e separações. FE polares dissolvem melhor compostos polares, etc. Por exemplo: hidrocarbonetos podem ser separados eficientemente usando esqualano (um alceno de massa molar elevada).

As FE mais populares são os silicones. Silicones são polímeros extremamente estáveis e inertes, o que os torna especialmente adequados à CG. Nesta classe, as polidimetilsiloxanas são os menos polares. A substituição

dos grupos metila na cadeia por outros grupos (fenil, ciano, trifluoropropil, etc.) fornece FE com polaridades crescentes. Deste modo, eles podem ser empregados na separação de misturas das mais diversas polaridades. Comercialmente, são disponíveis sob diversas denominações, muitas delas praticamente equivalentes. SE-30, OV-1 e DC-200 são nomes comerciais para polidimetilsiloxano de fabricantes diferentes.

Outra classe de FE importante é a dos poliglicóis. São polímeros de etilenoglicol e epóxido, preparados com diferentes tamanhos de cadeia polimérica. São FE moderadamente polares, adequadas para separação de álcoois, aldeídos, éteres, etc. A denominação comercial “Carbowax” designa a série de poliglicóis mais conhecida (p.ex., Carbowax 20M é polietilenoglicol com massa molar média de 20.000.000 g/mol).

Um terceiro grupo importante de FE é o dos poliésteres. São obtidos por condensação de diácidos com glicóis. São fases altamente polares. As fases mais comuns desta categoria são o succinato de dietilenoglicol (DEGS) e o adipato de dietilenoglicol (DEGA).

Colunas empacotadas

A coluna cromatográfica é o local onde ocorre a interação entre a amostra e a FE. Existem duas geometrias básicas de colunas para CG: as colunas empacotadas (ou recheadas), e as colunas tubulares abertas (ou capilares).

Nas colunas empacotadas, a FE líquida é depositada sob a forma de um filme fino e uniforme sobre partículas de um suporte adequado. O suporte deve ser um sólido poroso com grande área superficial, inerte e de boa resistência mecânica. O tamanho das partículas e dos poros deve ser o mais uniforme possível. O material mais empregado como suporte é a diatomite, esqueletos fósseis de algas microscópicas (diatomáceas), compostos principalmente de SiO₂ amorfa e traços de óxidos metálicos. Muitas vezes, o material é submetido a tratamentos químicos para diminuir a sua atividade superficial, e torná-lo mais inerte. A diatomite preparada para suporte de CG é comercializada com o nome de “Chromosorb”, dentre outros.

Para preparar uma coluna empacotada, o material de enchimento (FE sobre suporte) é colocado da forma mais uniforme e compacta possível (“empacotado”) em um tubo de comprimento e diâmetro adequados. Os materiais mais

usados para os tubos de colunas são o aço inox e o vidro, sendo o primeiro preferido pelo manuseio mais fácil. Se o material de enchimento não for colocado na coluna de forma compacta e uniforme, os espaços vazios resultantes funcionarão como câmaras de diluição para a amostra. O resultado serão picos mais largos e menor eficiência.

O tamanho da coluna é variável. Tipicamente são usadas colunas com diâmetros internos de 1 mm a 4 mm e 1 m a 3 m de comprimento. Quanto maior a coluna, maior a eficiência; entretanto, também aumenta o tempo de análise. Colunas muito longas oferecem uma resistência muito alta à passagem de gás, exigindo pressões excessivamente altas.

Além da natureza da FE e da qualidade do empacotamento, existem duas variáveis importantes que influem no desempenho de uma coluna empacotada:

- A percentagem de FE no material de enchimento. A percentagem de FE sobre o suporte é um parâmetro que deve ser rigidamente controlado. Se a quantidade de FE for muito baixa, partes da superfície do suporte ficarão expostas à amostra, que poderá ser adsorvida. O resultado é o alargamento ou deformação dos picos. Quanto mais FE, maior a retenção. A seletividade também aumenta, porém às custas de aumento do tempo de análise e diminuição da eficiência. Atualmente, colunas contendo de 2 % a 10 % de FE são as mais usadas. Dificilmente são empregadas colunas com mais de 30 % de carga.
- O diâmetro das partículas do suporte. Quanto menor o diâmetro das partículas do suporte, maior a eficiência da coluna. A uniformidade das partículas também é importante. Recheios com partículas cuja distribuição de tamanho seja muito grande serão pouco eficientes. Normalmente, empregam-se suportes com 80-100 mesh (149 μm a 177 μm de diâmetro) ou 100-120 mesh (125 μm a 149 μm). Se for usado suporte com partículas excessivamente finas, a resistência à passagem de gás será muito alta.

Colunas tubulares abertas

Nas colunas tubulares abertas (genericamente denominadas de “colunas capilares”), a FE é depositada na forma de um filme sobre a superfície interna de um tubo fino. A sua grande vantagem sobre as colunas empacotadas é que,

pelo fato de serem tubos abertos, podem ser feitas colunas capilares de grandes comprimentos. Como, quanto maior o comprimento, mais pratos teóricos contém a coluna (e maior a sua eficiência), colunas capilares são muito mais eficientes que as empacotadas. Normalmente, encontram-se colunas de 5 m até 100 m, embora já tenha sido fabricada uma coluna com 2175 m. Podem-se empregar tubos metálicos, de vidro ou de sílica fundida, sendo os últimos atualmente os preferidos pela sua flexibilidade e inércia química.

Nas colunas empacotadas, o desempenho é afetado pelo diâmetro e uniformidade das partículas do recheio e pela carga de FE. Nas colunas capilares, são importantes o diâmetro interno da coluna e a espessura do filme de FE. Quanto mais fina for a coluna, mais eficiente ela será. Entretanto, colunas muito estreitas suportam pouca FE, o que diminui a sua seletividade. Tipicamente, usam-se colunas com diâmetros internos entre 0,1 mm e 0,5 mm. A espessura do filme de FE equivale à percentagem de FE das colunas empacotadas, de modo que quanto mais espesso for o filme, maior a retenção e a seletividade. Filmes excessivamente espessos causam alargamento dos picos e grandes tempos de análise. Normalmente, empregam-se filmes de 0,1 μm a 3,0 μm .

As FE são as mesmas usadas para colunas empacotadas. Muitas vezes, para minimizar as perdas de fase por volatilização durante o uso, a FE é fixada às paredes do tubo por algum meio. Pode-se polimerizar parcialmente a fase após a deposição (fases imobilizadas) ou então ligá-la quimicamente às paredes (fase ligada).

A capacidade de processamento de amostra das colunas capilares é menor que aquela das empacotadas. Dependendo da coluna, ela pode ser saturada com quantidades tão pequenas quanto 0,001 μl de amostra. Como a injeção direta de volumes de amostra desta ordem de grandeza é inviável, deve-se recorrer ao artifício da divisão de amostra na injeção. Porém, o uso de divisão de amostra apresenta alguns inconvenientes. É difícil ajustar reproduzivelmente a razão de divisão (fração da amostra injetada que entra na coluna), o que pode acarretar erros na análise quantitativa. Além disso, amostras contendo constituintes com volatilidades muito diferentes podem ser alteradas pela divisão: a fração da amostra que realmente vai para a coluna fica enriquecida com os componentes menos voláteis.

Dada a grande eficiência das colunas capilares, podem ser realizadas separações de misturas extremamente complexas: frações de petróleo, essências, amostras biológicas, etc. No caso específico de análises de interesse

ambiental (poluentes em águas e ar, por exemplo), é quase que obrigatório o seu uso. A tendência atual é que a maioria das análises seja feita com o uso de colunas capilares. Isto não significa que as colunas empacotadas estão sendo abandonadas, porém o seu uso deve ficar restrito à aplicações específicas.

Detectores: características básicas

O detector é um dispositivo que indica e quantifica os componentes separados pela coluna. Um grande número de detectores têm sido descritos e usados em CG. Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrever seu desempenho:

- **Seletividade.** Alguns detectores apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste que passe por ele. Estes são os chamados detectores universais. Por outro lado, existem detectores que respondem somente a compostos que contenham um determinado elemento químico em sua estrutura, que são os detectores específicos. Entre estes dois extremos, alguns detectores respondem a certas classes de compostos (detectores seletivos).
- **Ruído.** São os desvios e oscilações na linha de base (sinal do detector quando só passa o gás de arraste). Pode ser causado por problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e no detector, etc. Por melhor que seja o funcionamento do sistema, sempre existe ruído.
- **Tipo de Resposta.** Alguns detectores apresentam um sinal que é proporcional à concentração do soluto no gás de arraste; em outros, o sinal é proporcional à taxa de entrada de massa do soluto no detector. Isto depende do mecanismo de funcionamento de cada detector.
- **Quantidade Mínima Detectável (QMD).** É a quantidade de amostra mínima para gerar um sinal duas vezes mais intenso que o ruído. É uma característica intrínseca do detector. Quanto menor a QMD, mais sensível o detector.
- **Fator de Resposta.** É a intensidade de sinal gerado por uma determinada massa de soluto, que depende do detector e do composto estudado. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal com a massa de um soluto (curva de calibração). Quanto

maior o fator de resposta, mais confiável a análise quantitativa.

- **Faixa Linear Dinâmica.** É a razão entre a menor e a maior massa entre as quais o fator de resposta de um detector para um soluto é constante, isto é, onde a curva de calibração é linear.

Os dois detectores mais significativos em CG são o Detector por Condutividade Térmica (DCT) e o Detector por Ionização em Chama (DIC).

O detector por condutividade térmica (DCT)

O funcionamento do DCT é baseado no fato de que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para um corpo mais frio é proporcional, dentre outros fatores, à condutividade térmica do gás que separa estes corpos. Um filamento metálico muito fino (de W, Au ou liga W-Re) é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica constante. Este filamento fica montado dentro de um orifício em um bloco metálico (cela), aquecido à uma temperatura mais baixa que aquela do filamento, por onde o gás de arraste proveniente da coluna passa continuamente (**Figura 3**).

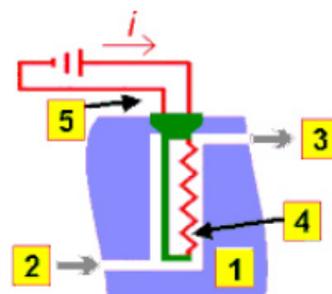


Figura 3. Cela de um detector de condutividade térmica. 1) Bloco metálico (aço); 2) Entrada de gás de arraste; 3) Saída de gás de arraste; 4) Filamento metálico (liga W-Re) aquecido; 5) Alimentação de corrente elétrica para aquecimento do filamento

Enquanto passar gás de arraste puro pela cela, a taxa de perda de calor do filamento para o bloco é constante e a temperatura do filamento não varia. Quando um componente é eluído da coluna, ele sai misturado com o gás de arraste e passa pelo detector. Se a condutividade desta mistura for diferente daquela do gás de arraste puro, o filamento passa a perder calor para o bloco numa taxa diferente daquela do equilíbrio. Por exemplo, se a taxa de perda de calor diminuir, o filamento se aquece quando a amostra é eluída. O aquecimento do filamento causa

uma variação na sua resistência elétrica e a resistividade de um metal aumenta com a temperatura. O filamento é montado em um circuito de ponte de Wheatstone, que converte a variação na resistência elétrica do filamento numa variação de voltagem, que é coletada em um registrador gerando o cromatograma.

O DCT é um detector universal, sensível à concentração do soluto no gás de arraste. Geralmente, quando se usa DCT, o gás de arraste é He ou H₂. Pelo fato destes gases terem condutividades térmicas altíssimas, as misturas gás de arraste mais o soluto sempre terão condutividades térmicas menores que a do gás de arraste puro, o que impede sinais negativos, além de se obter maiores fatores de resposta.

Entretanto, ele é considerado um detector pouco sensível. A QMD de um modelo moderno, para propano, é de 400 pg/ml de gás de arraste, com faixa linear de 10⁶. Apesar disso, o fato de ser universal, barato e de operação simples, o faz extremamente útil para análises que não necessitem de alta sensibilidade.

O detector por ionização em chama (DIC)

Durante a queima de um composto orgânico, são formados diversos íons e como consequência, a chama resultante torna-se condutora de eletricidade. O funcionamento do DIC baseia-se neste fenômeno. O gás de arraste saindo da coluna cromatográfica é misturado com H₂ e queimado com ar ou O₂. A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma voltagem constante (Figura 4). Como a chama de H₂ forma poucos íons, ela é um mau condutor elétrico e quase nenhuma corrente passa entre os eletrodos. Ao eluir um composto orgânico, ele é queimado e são formados íons na chama, que passa a conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica resultante, da ordem de pA, é amplificada e constitui o sinal cromatográfico.

Quase todos compostos orgânicos podem ser detectados pelo DIC. Apenas substâncias não inflamáveis (CCl₄, H₂O) ou algumas poucas que não formam íons na chama (HCOOH) não dão sinal. Assim, ele é um detector praticamente universal. De um modo geral, quanto mais ligações C-H tiver o composto, maior a sua resposta (maior sensibilidade). Ele é muito mais sensível que o DCT, pois dependendo do composto, podem ser detectados

entre 10 pg e 400 pg, com faixa linear dinâmica de 10⁷. Provavelmente é o detector mais usado em CG.

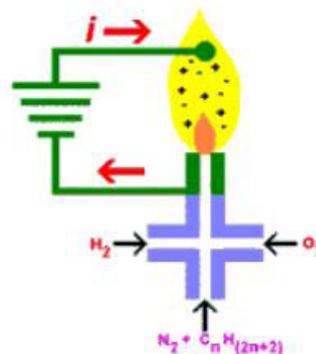


Figura 4. Cella de um detector por ionização de chama. Quando um composto orgânico elui, ele também é queimado. Como na sua queima são formados íons, a chama passa a conduzir corrente elétrica.

Análise quantitativa

A CG é uma técnica eminentemente quantitativa. O princípio básico da quantificação é que a área dos picos registradas no cromatograma é proporcional à massa do composto injetada. Assim, é fundamental para a confiabilidade da análise que a área dos picos seja medida o mais exata e reprodutível possível. Existem vários modos de se medir a área de um pico cromatográfico:

- **Técnicas Manuais.** Quando o cromatograma é coletado por um registrador analógico, usualmente a área dos picos é medida manualmente. O procedimento mais empregado consiste em supor que o pico cromatográfico se aproxima de um triângulo isósceles. Mede-se a altura do pico (h) e a sua largura de base (w_b) ou à meia-altura (w_h), e calcula-se a área pelas fórmulas usadas para cálculo de área de triângulo:

$$A = \frac{h \cdot w_b}{2} \quad \text{ou} \quad A = h \cdot w_h$$

A conveniência de se usar uma ou outra forma depende da largura do pico, da assimetria, etc. Pode-se também substituir a área pela altura do pico. Isto só é possível para picos estreitos e simétricos.

- **Integradores Eletrônicos.** Integradores são dispositivos baseados em microprocessadores que coletam o sinal cromatográfico, digitalizam-no (transformam o sinal elétrico em números), detectam

a presença de picos e calculam a sua área. Integradores são muito mais precisos e rápidos que qualquer método manual de medida, desde que empregados convenientemente. Embora sejam dispositivos caros, quando é necessária rapidez na produção de resultados, o seu uso é quase mandatário.

- **Computadores.** O integrador pode ser substituído por um computador, desde que este tenha um dispositivo para converter o sinal elétrico em números que possam ser guardados em memória (conversor analógico-digital), e se disponha de programas adequados para fazer a análise do cromatograma digitalizado. O custo de um computador com os acessórios necessários para coletar e analisar cromatogramas é, via de regra, inferior ao de um bom integrador. Além disso, com um software e operação adequada, pode fornecer resultados mais confiáveis que este último.

Qualquer que seja o modo usado para medir a área dos picos, o procedimento geral de uma análise quantitativa por CG envolve a obtenção do cromatograma da amostra, a medida da área dos picos de interesse e o cálculo da massa correspondente a cada um dos picos. Este cálculo deve ser feito empregando uma curva de calibração: um gráfico correlacionando a área do pico com a massa do composto. A curva de calibração é obtida cromatografando-se padrões contendo massas conhecidas dos compostos a serem quantificados. Para cada substância, deve ser feita uma curva de calibração própria, já que cada composto responde de maneira diferente ao detector.

O esquema geral proposto acima é chamado de padronização externa. Como é muito difícil conseguir boa reprodutibilidade entre injeções diferentes, ele é muitas vezes sujeito à grande imprecisão e inexatidão. Para contornar este problema, pode-se usar a chamada padronização interna, onde a cada solução a ser injetada adiciona-se uma quantidade exatamente igual de um composto que seja separável dos componentes da amostra, e que não exista nela (padrão interno). Como para todas as soluções, tanto das amostras como dos padrões existe a mesma massa do padrão interno, a área do seu pico deverá ser a mesma. Este fato faz com que este pico possa ser usado para corrigir a área dos picos dos constituintes da amostra e dos padrões, eliminando-se, pelo menos parcialmente muitas deficiências da injeção.

Arquivos para download

(disponível no resumo do artigo)

Este texto sobre cromatografia gasosa é acompanhado de um conjunto de 120 diapositivos (transparências), que ilustram a matéria e acrescenta elementos que devem ser considerados pelo leitor para futuros usos e estudos. Estes diapositivos estão compactados em 21 arquivos e, para utilizá-los, deve-se:

1. Salvá-los em um diretório do seu computador;
2. Descompactá-los usando um programa apropriado, tal como o EasyZip 2000 (versão 4.6), disponível como “freeware” nesta página, ou o seu equivalente WinZip (versão 12.1 ou superior), disponível como “shareware” em [www.winzip.com], e
3. Abrir os arquivos com o programa PowerPoint (parte do pacote Microsoft Office) ou o seu equivalente no pacote StarOffice, disponível em [www.sun.com/staroffice].

Cada pacote de arquivo [zip] contém de 4 a 7 diapositivos e estão apresentados abaixo.

Tabela 1. Conteúdo dos arquivos para download

| | |
|--------------|--|
| EasyZip 2000 | Programa para livre uso (“freeware”) para quaisquer propósitos. |
| CG01 | Histórico Princípio Básico Modalidades e Classificação Cromatografia Gasosa: Histórico Cromatografia Gasosa: Aplicabilidade O Cromatógrafo a Gás |
| CG02 | Instrumentação: Gás de Arraste Instrumentação: Gás de Arraste Instrumentação: Alimentação de Gás de Arraste Instrumentação: Dispositivos de Injeção de Amostra Instrumentação: Injetor “on-column” Convencional Instrumentação: Injetor “on-column” de Líquidos |
| CG03 | Instrumentação: Parâmetros de Injeção Instrumentação: Microseringas para Injeção Instrumentação: Colunas: Definições Básicas Instrumentação: Temperatura da Coluna Instrumentação: Temperatura da Coluna Instrumentação: Forno da Coluna Instrumentação: Forno da Coluna |
| CG04 | Instrumentação: Programação Linear de Temperatura Instrumentação: Programação Linear de Temperatura Instrumentação: Programação Linear de Temperatura Instrumentação: Detectores Instrumentação: Detectores |

| | | | |
|------|--|------|--|
| CG05 | Teoria Básica: Tempo de Retenção Ajustado, t_R' Teoria Básica: Tempo de Retenção Ajustado, V_R' Teoria Básica: Constante de Distribuição, K_C Teoria Básica: Fator de Retenção, k Teoria Básica: Razão de Fases, β Teoria Básica: Relações entre V_R' , K_C' e β | CG14 | Detecores: Características Operacionais do DCT Detecores: Características Operacionais do DCT Detecores: Características Operacionais do DCT Detecores: Características Operacionais do DCT Detecores: DCT: Aplicações |
| CG06 | Teoria Básica: Eficiência de Sistemas Cromatográficos Teoria Básica: Quantificação da Eficiência Teoria Básica: Quantificação da Eficiência Teoria Básica: Otimização da Eficiência Fases Estacionárias: Conceitos Gerais | CG15 | Detecores: Detector por Ionização em Chama Detecores: Detector por Ionização em Chama Detecores: Detector por Ionização em Chama Detecores: Características Operacionais do DIC Detecores: Características Operacionais do DIC Detecores: Características Operacionais do DIC Detecores: Características Operacionais do DIC |
| CG07 | Fases Estacionárias: Características de uma FE ideal Fases Estacionárias: Características de uma FE ideal Fases Estacionárias: FE Sólidas: Adsorção Fases Estacionárias: FE Sólidas Fases Estacionárias: FE Líquidas: Adsorção | CG16 | Detecores: Detector de Nitrogênio – Fósforo Detecores: Detector por Captura de Elétrons Detecores: Detector por Captura de Elétrons Detecores: Detector por Captura de Elétrons |
| CG08 | Fases Estacionárias: Famílias de FE Líquidas Fases Estacionárias: Famílias de FE Líquidas | CG17 | Detecores: Características Operacionais do DCE Detecores: DCE: Aplicações |
| CG09 | Fases Estacionárias: FE Quirais Fases Estacionárias: FE Quirais Fases Estacionárias: FE Quirais Fases Estacionárias: FE Quirais: Aplicações Fases Estacionárias: FE Quirais: Aplicações Fases Estacionárias: FE Quirais: Aplicações | CG18 | Análise Qualitativa: Conceitos Gerais Análise Qualitativa: Tempos de Retenção Análise Qualitativa: Tempos de Retenção Análise Qualitativa: Tempos de Retenção Análise Qualitativa: Índice de Retenção de Kovàts Análise Qualitativa: Índice de Retenção de Kovàts Análise Qualitativa: Índice de Retenção de Kovàts |
| CG10 | Colunas Empacotadas: Definições Básicas Colunas Empacotadas: FE Líquidas: Suporte Colunas Empacotadas: FE Líquidas: Suporte Colunas Empacotadas: FE Líquidas: Carga de FE | CG19 | Análise Qualitativa: Retention Time Locking (RTL) Análise Qualitativa: Métodos de Detecção Qualitativos Análise Qualitativa: Espectrometria de Massas Análise Qualitativa: Espectrômetro de Massas Análise Qualitativa: Espectro de Massas |
| CG11 | Colunas Capilares: Definições Básicas Colunas Capilares: Diâmetro Interno Colunas Capilares: "Fast GC": Colunas Capilares Finas Colunas Capilares: Colunas Capilares: Injeção Colunas Capilares: Large Volume Injection (LVI) Colunas Capilares: Large Volume Injection (LVI) Colunas Capilares: Colunas Multicapilares | CG20 | Análise Qualitativa: Acoplamento CG – EM Análise Qualitativa: Acoplamento CG – EM Análise Qualitativa: CG – EM: Geração do Cromatograma Análise Qualitativa: Acoplamento CG – EM: TIC x SIM Análise Qualitativa: Identificação de Eluatos Análise Qualitativa: Identificação de Eluatos |
| CG12 | Detecores: Definições Gerais Detecores: Parâmetros Básicos de Desempenho Detecores: Parâmetros Básicos de Desempenho Detecores: Parâmetros Básicos de Desempenho Detecores: Parâmetros Básicos de Desempenho | CG21 | Análise Qualitativa: Emissão Atômica em Plasmas Análise Qualitativa: Geração e Sustentação de Plasmas Análise Qualitativa: Espectro de Emissão Atômica Análise Qualitativa: Esquema Típico de um CG – DEA Análise Qualitativa: DEA: Geração de Plasma Análise Qualitativa: Interface CG - DEA |
| CG13 | Detecores: Classificação Detecores: Detector por Condutividade Térmica Detecores: Detector por Condutividade Térmica Detecores: Detector por Condutividade Térmica | | |

Referências Bibliográficas

1. **McNair, H.M.; Miller, J.M.**, Basic Gas Chromatography; John Wiley & Sons, New York, 1997.
2. **Scott, R.P.W.; Perry, J.A.**, Introduction to Analytical Gas Chromatography. 2ª Ed., Marcel Dekker, New York, 1995.
3. **Bonato, P.S.**, Cromatografia Gasosa In: Introdução a Métodos Cromatográficos, **Collins, C.H.; Bonato, P.S.; Braga, G.L. (Editores)**, 6ª edição, Editora da Unicamp, Campinas, 1995.