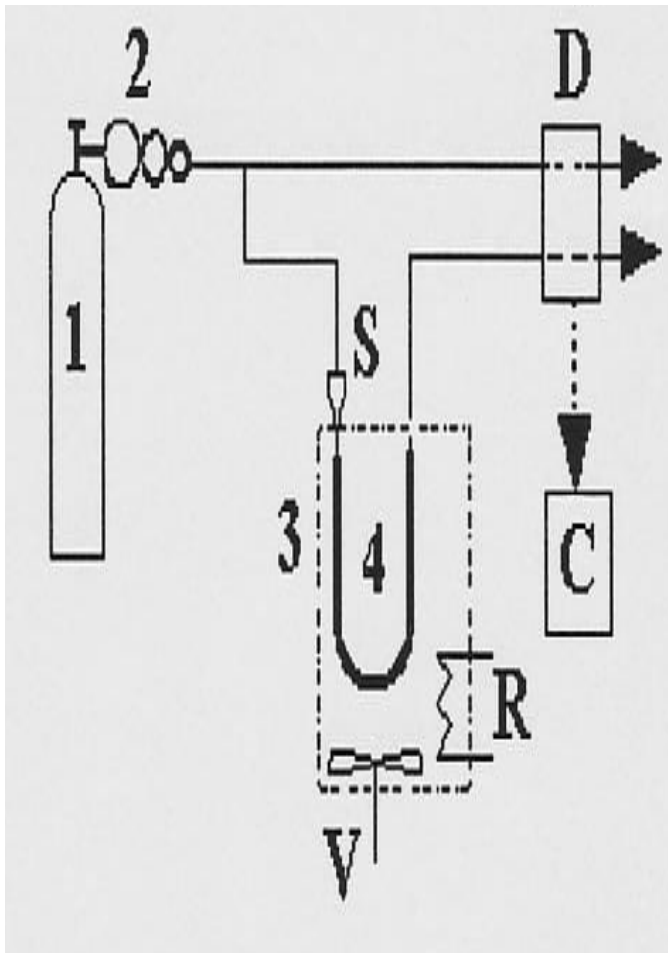


# **Cromatografia de gaze**

- Compușii amestecului supus separării nu trebuie să fie neapărat gaze, ci pot fi și lichide sau chiar solide volatile.
- Substanțele de analizat se introduc în coloana de separare, la o temperatură potrivită, prin intermediul unui dispozitiv de introducere a probei.

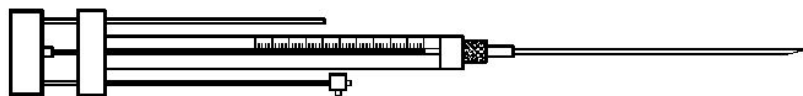
# Schema de principiu a unui cromatograf de gaze



- Astfel gazul purtător (eluentul), de exemplu hidrogenul sau heliul, părăsește *cilindrul sub presiune*, 1, în care acesta se găsește inițial și pătrunde în coloană, la o presiune de intrare, cu ceva peste cea atmosferică (1 - 3 atm), prin intermediul unui *reductor* 2. Apoi gazul se ramifică (opțional) prin două conducte. O parte intră în coloană, în mod continuu iar cealaltă ramură, direct în detector. *Coloana*, 4, se află într-o *etuvă - termostat*, 3, izolată termic și prevăzută în exterior cu un *dispozitiv pentru introducerea probei* (care de regulă include și o microseringă), notat S, etuvă care mai este dotată în interior cu un ventilator V și cu un dispozitiv electric de încălzire - termostatare, R. În coloana cromatografică se produce separarea probei. Aceasta se introduce în coloană doar după ce instrumentul este în regim de funcționare continuă și a fost adus la temperatura de lucru. După ce părăsește coloana, 4, gazul purtător intră, antrenând pe rând componentele separate, în celula de măsură din *detector* de unde iese în atmosferă sau se colectează separat.

- *Faza mobilă* în această tehnică este un gaz: hidrogenul, heliul, azotul sau argonul.
- Gazul nu trebuie să conțină urme de apă, oxigen sau dioxid de carbon care pot prejudicia fazele staționare. De aceea se mai intercalează filtre cu dublu rol: uscare, respectiv, reducerea oxigenului, dispozitive situate imediat după sursa de gaz.

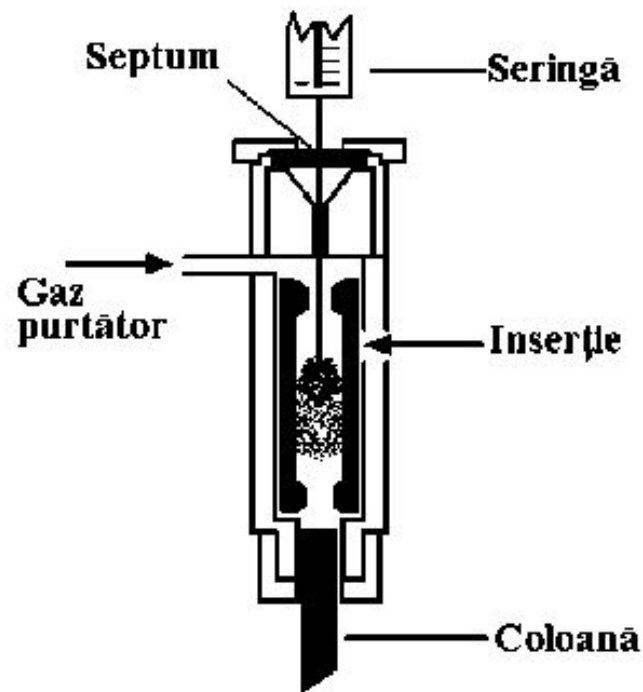
# Aspectul unei seringi micrometrice folosite în GC



- *Introducerea probei se realizează cu așa-numitele seringi micrometrice în cazul probelor care au volumele în domeniul 0,1 - 10  $\mu$ l.*
- Cu acestea, după umplerea cu volumul de probă necesar, apăsând pistonul, se injectează conținutul prin cauciucul siliconic sau garnitura inelară a unui “septum” din dispozitivul de introducere a probei.

# Dispozitivele pentru injecție

- *Dispozitivele pentru injecție* au rolul de a permite introducerea seringii și totodată, de a provoca volatilizarea probei în curentul de gaz purtător cât mai aproape de intrarea în coloană. Aceste dispozitive sunt diferite în funcție de coloanele utilizate.



- Incinta termostată în care se află coloana, numită *etuvă-termostat*, are temperatura reglabilă într-un domeniu larg (40 – 450 °C) fiind foarte precis stabilizată ( $\pm 0,1$  °C) și totodată ventilată, pentru o egalizare rapidă a temperaturii.
- La anumite cromatografe, se pot executa “*programe de temperatură*”, adică încălziri controlate ale coloanei, în timp, pe parcursul efectuării analizei. Are loc în acest fel o volatilizare treptată a compușilor - la început ies cei volatili și la urmă, cei mai puțin volatili. Programele se stabilesc prin încercări experimentale.

# Detectorii gaz cromatografici

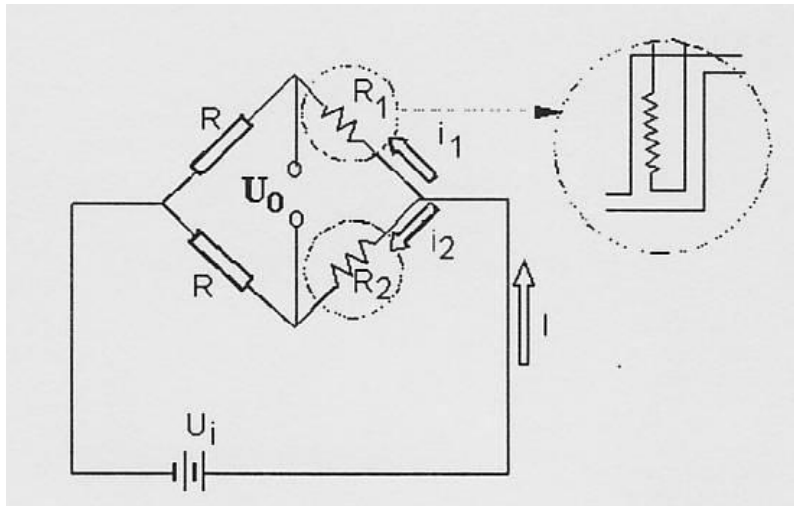
- Detectorii sunt instrumentele analitice propriu zise din gaz cromatografe, având rolul de a sesiza în mod continuu, rapid și cu o mare sensibilitate, componentele din proba supusă analizei.



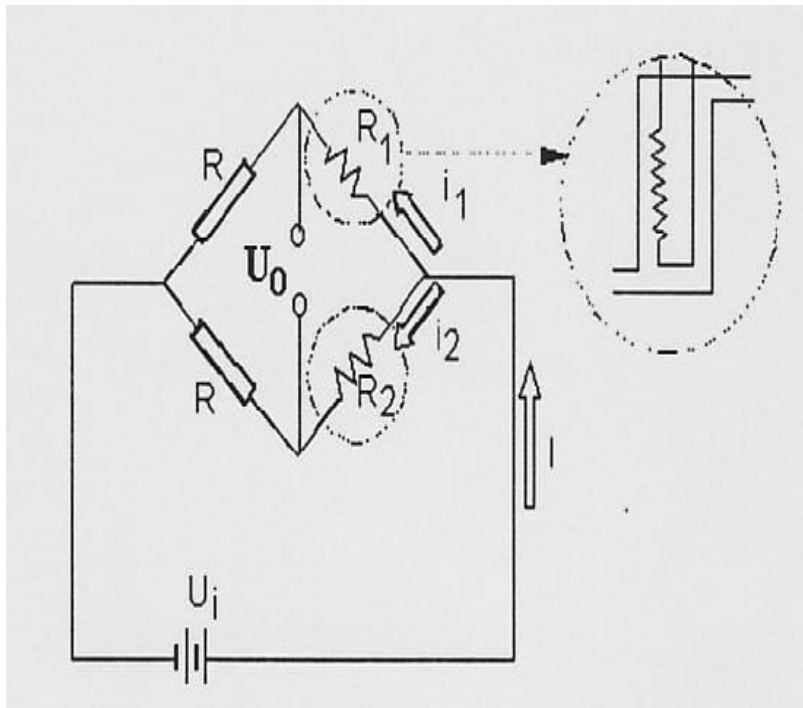
# Detectorii gaz cromatografici

<b>Detector</b>	<b>Limita de detecție (g/ml)</b>	<b>Domeniul dinamic liniar</b>
FID – cu ionizare în flacără	$10^{-12}$	$10^7$
ECD – cu captură de electroni	$10^{-14}$	$10^4$
TCD – catarometru	$10^{-7}$	$10^4$
NPD – cu emisie termoionică	$10^{-14}$	$10^5$
FPD – flamfotometrici	$10^{-11}$	$10^4$
PID – bazați pe fotoionizare	$10^{-12}$	$10^5$

# Principiul de funcționare al detectorului catarometric

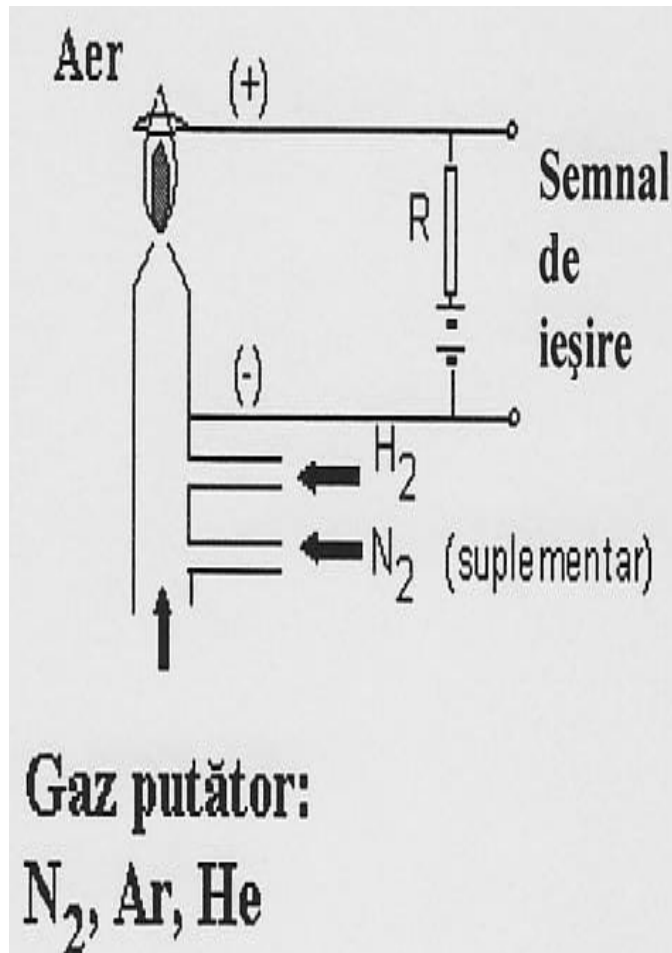


- Catarometrul a rămas detectorul cel mai utilizat și în zilele noastre deoarece este simplu, nedistructiv, universal, are stabilitate bună precum și un domeniu larg de liniaritate.
- Funcționarea sa se bazează pe diferența dintre conductibilitatea termică dintre component și eluentul gazos. Astfel fiecare gaz este caracterizat printr-o conductibilitate termică constantă și diferită, de la un gaz la altul. Pentru detecție se utilizează de regulă un montaj în punte Wheatstone. Curentul  $I$ , generat de sursa de tensiune  $U_i$ , se bifurcă scurgându-se prin cele două brațe ale punții. Tensiunea de ieșire  $U_o$  depinde de diferența dintre  $R_1$  și  $R_2$ . Astfel se observă că dacă  $R_1 = R_2$  atunci  $U_o = 0$ .



- Rezistența este un filament metalic spiral (asemănător cu cel din becurile electrice) izolat electric față de incintă, prin care circulă gazul purtător. Detectorul are două *celule*: una de *măsură*,  $R_1$ , căreia îi variază rezistența în funcție de componentul intrat și alta - numită *celulă de referință*,  $R_2$ , prin care trece doar gazul purtător (a cărei rezistență rămâne constantă). Volumul celulelor diferă, fiind cuprins între 2,5 - 100  $\mu\text{l}$ . Cea mai ridicată conductivitate termică dintre toate gazele o au hidrogenul și heliul. De aceea acest detector este preferat când gazul purtător este unul dintre acestea. *Catarometrul (TCD) este de altfel singurul detector capabil să analizeze gazele permanente:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc.*, motiv pentru care nu lipsește aproape din nici un gaz-cromatograf.

# Detectorul bazat pe ionizare în flacără

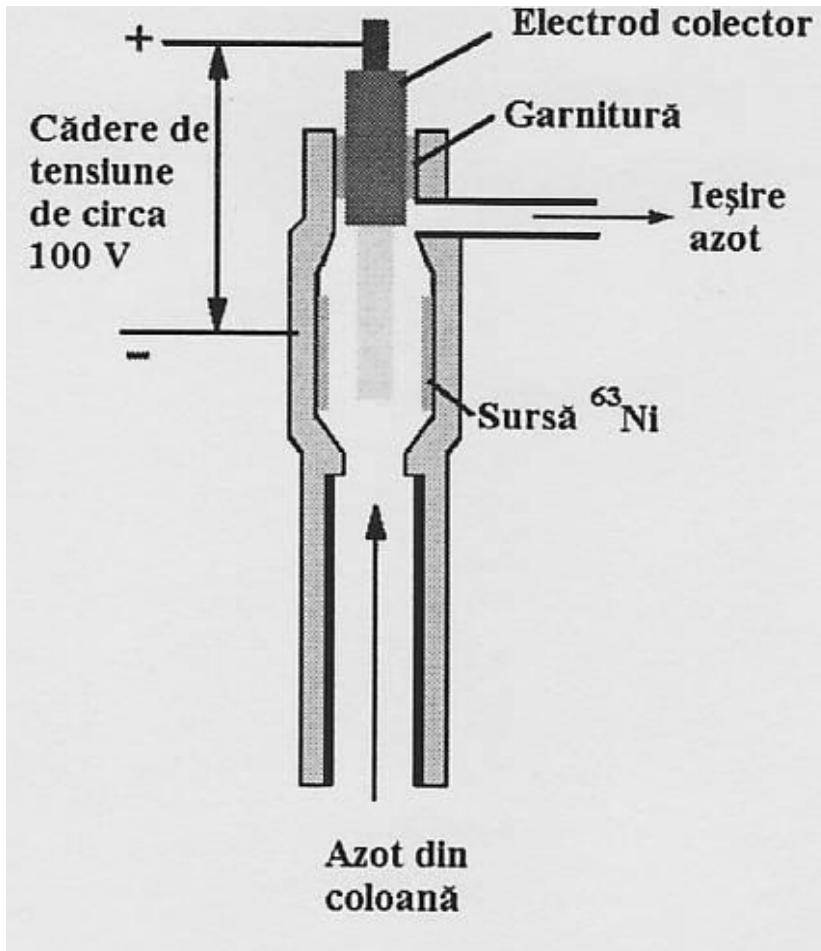


- Acesta este unul din cei mai folosiți detectori, în special datorită sensibilității sale ridicate la compușii cu carbon, practic nelipsiți din orice tip de gaz-cromatograf dedicat analizei substanțelor organice.
- Funcționarea sa are la bază modificarea conductibilității electrice a gazelor în prezența unor particule încărcate (de regulă molecule ionizate). Dacă la presiunea și temperatura ambiantă un gaz aflat între doi conductori este un izolator foarte bun, în momentul când între cei doi electrozi apar particule încărcate electric, în urma deplasării acestora în câmpul creat, apare un curent electric.
- Ionizarea moleculelor probei este intensificată de prezența unei flăcări de hidrogen, care arde într-o incintă aflată în aer, flacără ce atinge temperaturi de 2000 -2200°C. Cele mai slabe semnale, care nu pot servi unei analize chimice, le dau substanțele alcătuite din moleculele covalente simple: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CS<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, oxizi de azot, He și alte gaze rare.

# Detectorul bazat pe ionizare în flacără

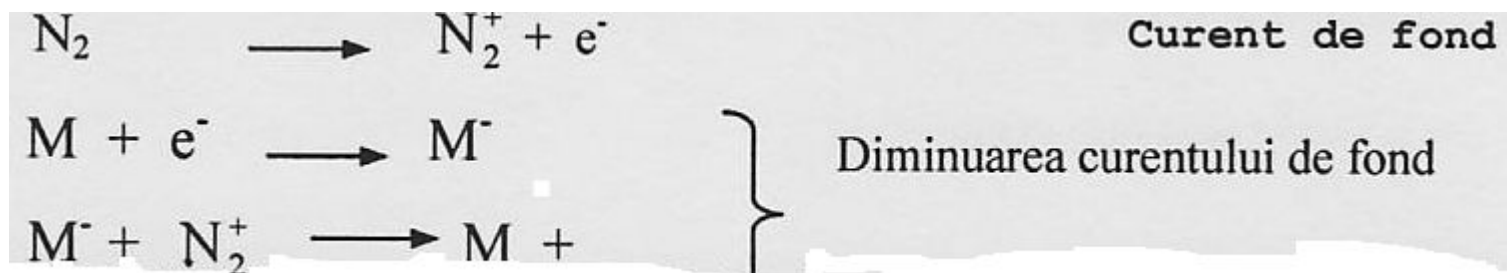
- De aceea gazul purtător în cromatografia de gaze este  $N_2$ , He sau Ar, condiții în care detectorul dă un semnal de bază minim, foarte stabil
- În momentul apariției în flacără a unor molecule organice, de exemplu hidrocarburi sau derivați, ionizarea duce la un semnal (curent) specific fiecăreia dintre acestea. Curentul se transformă în tensiune pe rezistența cu valoare ridicată R. Și aici debitele gazelor trebuie să fie riguros constante.
- Sensibilitatea FID la fluctuațiile debitului și ale temperaturii sunt ceva mai mici decât la detectorul bazat pe conductibilitatea termică. În gazul purtător provenit din coloană, se adaugă hidrogenul necesar și un alt gaz inert ( $N_2$ , Ar), gaz ce sporește sensibilitatea detectorului, din motivul amintit anterior.

# Detectorul cu captură de electroni



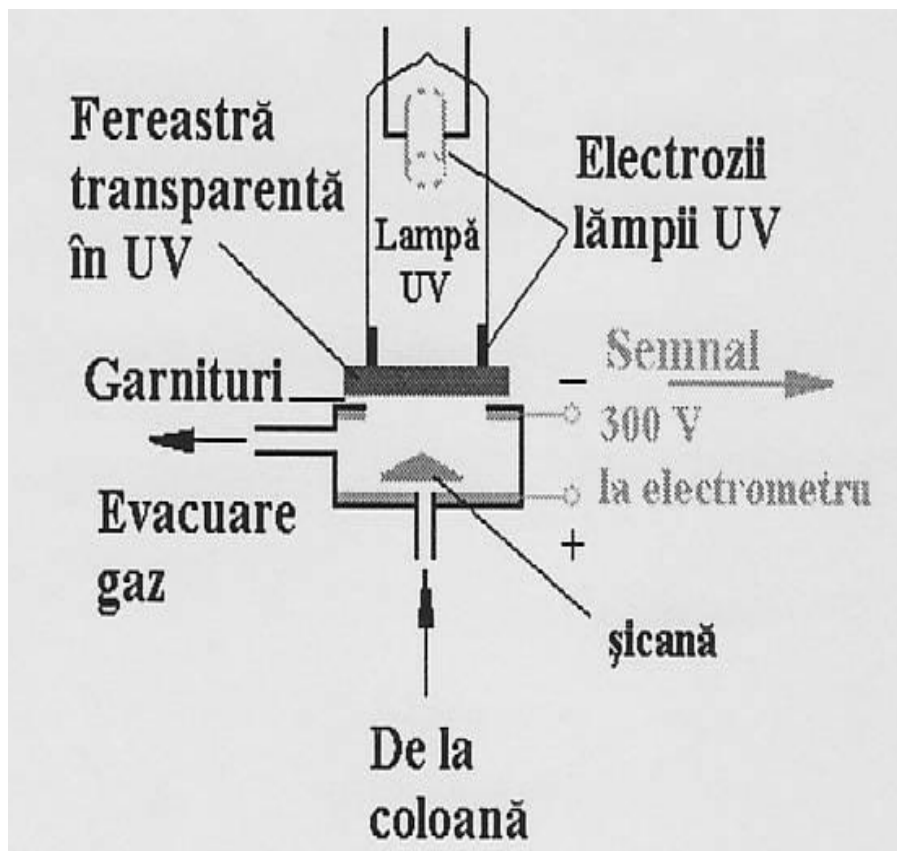
- Gazul purtător este în acest caz azotul. La pătrunderea în detector, acesta este ionizat de către o sursă  $\beta$  – radioactivă. Gazul, trece apoi printre doi electrozi, între care se asigură o cădere de tensiune de o sută de volți de regulă între un electrod central, pozitiv și corpul electrodului - negativ.
- În lipsa oricărei molecule organice în gazul purtător, există un curent de bază redus datorat moleculelor de azot ( $N_2$ ) - ionizate negativ. La apariția în detector a unei molecule organice M, care conține elemente electronegative (ca Cl sau F) - cu mare afinitate pentru electroni, aceasta va "capta" o parte dintre electronii radiației  $\beta^-$ . Va apărea, în consecință, o diminuare a curentului de recombinare a ionilor de semnă contrare.

# Au loc așadar transformările:



Se produc deci picuri negative, ceea ce nu deranjează cu nimic rezultatul final - analiza chimică Fiecare particulă  $\beta^-$  poate genera prin ciocniri între 100 și 1000 electroni termici. Aceștia având o mobilitate ridicată vor fi colectați de anod înainte de a se putea recombina cu ionii pozitivi de diazot. De aici rezultă sensibilitatea mare a metodei.

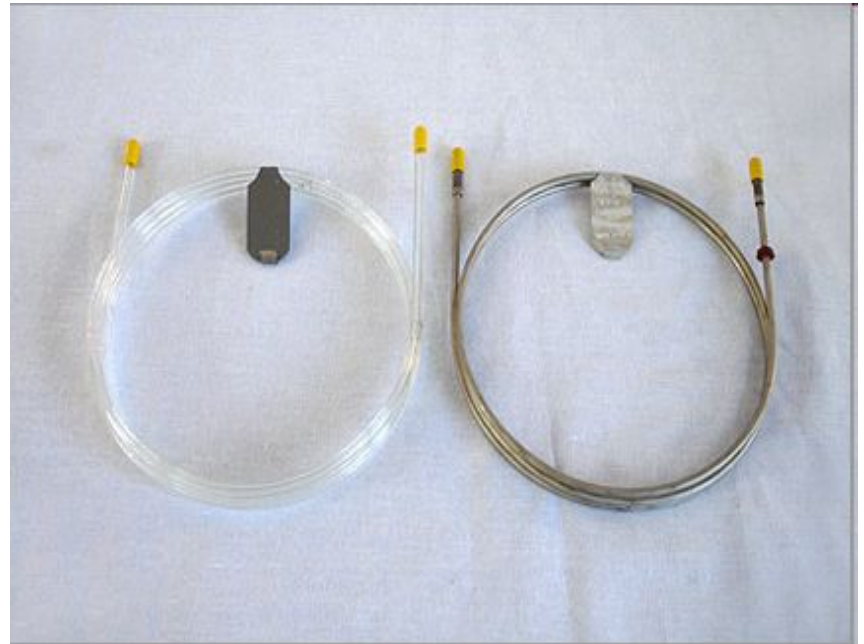
# Detectorul bazat pe fotoionizare



- *Detectorul bazat pe fotoionizare (PID)* este un detector deopotrivă sensibil și specific pentru hidrocarburi aromatice și cu heteroatomi (P și S) în moleculă.
- Dispozitivul se bazează pe capacitatea razelor UV de a ioniza moleculele organice, care părăsesc coloana o dată cu gazul purtător. Analog cu metoda precedentă, bazată tot pe ionizare, ionii produși sunt colectați pe doi electrozi, cel pozitiv fiind cel demontabil (permițând astfel întreținerea periodică). Deoarece fracțiunea moleculelor ionizate este mică, PID se consideră un detector nedistructiv și poate fi înseriat cu alți detectori.



# Coloanele gaz cromatografice



- Coloanele sunt inima oricărui cromatograf de gaze și sediul separării respectiv al corectitudinii rezultatului analizei chimice. Inițial au existat două tipuri de coloane: cu umplutură și coloane capilare.
- Din anii 1990 a mai apărut un tip - coloanele “530  $\mu\text{m}$ ” (*wide bore*) - care deși nu mai sunt coloane capilare, în adevăratul sens al cuvântului, păstrează geometria și tipurile de umplutură ale coloanelor capilare.
- *Coloanele cu umplutură* – primele coloane cunoscute în GC -sunt confecționate din tuburi (oțel, sticlă sau alte materiale), având diametre cuprinse între 2 – 8 mm - și conțin adsorbenți, site moleculare sau un suport inert pe care se găsește depus sau legat chimic un film subțire dintr-o fază staționară.

- Umplutura coloanei constă dintr-o anumită fază staționară-activă care se depune pe granulele umpluturii inerte și poroase, în afara coloanei (după dizolvarea acesteia într-un solvent potrivit ales) prin amestecare urmând apoi evaporarea solventului într-o etuvă.
- Doar apoi umplutura se introduce în coloană și coloana se montează în cromatograf, prin intermediul unor racorduri filetate.

- *Coloanele capilare* sunt, la rândul lor, de cel puțin două tipuri: *cu fază staționară depuse chiar pe peretele coloanei capilare* sau *cu faza staționară depusă pe un suport solid, poros, aderent*, format în prealabil pe peretele acesteia.
- Au diametre 0,1 - 0,35 mm și lungimi între 5 - 100 m, separarea durând ceva mai mult decât la cele cu umplutură. Cu cât coloana este mai lungă durata analizei crește.
- Coloanele capilare se confecționează în ultimul timp mai ales din sticlă de cuarț. În exterior acestea sunt îmbrăcate într-un polimer - poliamidă - pentru a rezista mai bine la șocuri mecanice respectiv la coroziune (în același scop se mai folosește aluminiul).

# *Fazele staționare*

- *Fazele staționare* sunt și ele de mai multe feluri: polare, de exemplu polietilenglicoli, nepolare de exemplu cauciucuri siliconice, intermediare și în sfârșit cele cu punți de hidrogen sau cele specifice (de exemplu cele destinate separării amestecurilor racemice).
- 
- Fazele staționare sunt lichide sau solide. *Fazele staționare lichide* sunt formate din lichide nevolatile având o compoziție chimică foarte variată (peste 100 de tipuri).

# Analiza calitativă

- În GC analiza calitativă se poate realiza fie pe baza utilizării timpilor de retenție ajustați,  $t_R'$  fie pe baza volumelor de retenție ajustate,  $V_R'$  măsurate experimental în cazul probei necunoscute și comparate cu valorile similare ale unor probe cunoscute.
- Deci pentru orice analiză calitativă este nevoie de substanța pură, lucru nu întotdeauna accesibil. De aceea cuplajul cu spectrometria de masă a depășit acest neajuns, devenind una dintre cele mai bune tehnici de analiză calitativă. Dar pentru că ambii parametri depind, în mare măsură, de o serie de condiții experimentale ca temperatura, debitul gazului purtător, cantitatea de fază lichidă etc, identificarea substanțelor se face în mod obișnuit prin utilizarea *indicilor de retenție Kováts*.
- Acești indici, notați în continuare cu  $I$ , sunt practic independenți de factorii amintiți. Astfel, pentru orice substanță se caută o pereche de  $n$ -alcani care dau picuri situate ca timp de retenție unul înainte, altul după substanța amintită. Din cele trei valori  $t_R'$  se calculează valorile  $I$ . *Indicii de retenție Kováts exprimă retenția relativă a unei substanțe oarecare, fie cunoscută, fie necunoscută, raportată la cea a unor alcani normali, luați drept substanțe de referință (sau etalon)*. Formula de calcul, propusă de autorul metodei, pentru indicii amintiți este:

$$I = 100 \cdot \frac{\log t'_{R,X} - \log t'_{R,n}}{\log t'_{R,n+1} - \log t'_{R,n}} + 100Z$$

- unde  $t'_{R,X}$ ,  $t'_{R,n}$  și  $t'_{R,n+1}$  sunt timpii de retenție ajustați pentru substanța necunoscută X respectiv alcanii cu  $n$  respectiv  $n+1$  atomi de carbon. Valoarea  $n$  se alege astfel ca  $t'_{R,n} < t'_{R,X} < t'_{R,n+1}$  adică, în așa fel ca timpul de retenție al substanței necunoscute să fie cuprins între timpii de retenție ai celor doi alcani.

# Analiza cantitativă

- În anumite condiții (pe porțiuni liniare ale răspunsului detectorului, condiții experimentale identice etc), *suprafața dintre linia de bază și curba picului cromatografic - semnalul analitic - este proporțională cu cantitatea de component injectată.*
- Deci, pe domeniul liniar al detectorului, oricare ar fi acesta, există relația:

$$\text{Masa injectată} = K \cdot (\text{Aria picului})$$



# Analiza cantitativă

- Această proprietate poate servi pentru construirea unei ***curbe de etalonare*** fiind general valabilă atât în cazul GC cât și în celelalte tehnici cromatografice.
- Se poate și aici aplica *metoda adausului standard*, mai ales la domenii liniare largi.