

Confiabilidad de un método para la determinación de CO₂ por cromatografía de gases

Reliability of a method for determining CO₂ by gas chromatography

*Romero, H.¹; Acaro, J.¹; Camacho, A.¹; Castillo, A.¹; Vega, C.¹; Dávila, K.¹; Gadvay, K.¹

¹Universidad Técnica de Machala

*hromero@utmachala.edu.ec

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de investigación consistió en determinar la confiabilidad de un método de cromatografía de gases para la determinación de CO₂. Para medir la concentración del gas se utilizó un cromatógrafo de gases, el cual contó con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (30 m X 0,32 mm X40 um). Se usó hidrógeno como gas transportador, el horno estuvo a una temperatura de 250 °C, el inyector a 250 °C y el detector de ionización de llama a 350 °C. Se construyó una curva de calibración a partir de un patrón de CO₂ como estándar de referencia. Todas las lecturas se hicieron por duplicado. Para realizar las diluciones del analito (CO₂) se utilizó una bolsa de propileno, y aire comprimido como disolvente. Para determinar la confiabilidad de un método para la cuantificación de CO₂ se determinó la linealidad, precisión, límite de detección y límite de cuantificación. La linealidad del método fue demostrada a partir del coeficiente de proporcionalidad de 0,9997. El coeficiente de variación (CV) tuvo un valor de 1,72%, lo cual indica que la precisión del método es aceptable. Por su parte el límite de detección y límite de cuantificación corresponden a valores de 1,13 y 5,16 ppm respectivamente.

Palabras clave: Confiabilidad, biogás, CO₂, cromatografía de gases.

ABSTRACT

The objective of this study was to determine the reliability of a gas chromatography method for the determination of CO₂. A Gas Chromatograph, which had flame ionization detector (FID) and a capillary column (30 m X 0.32 mm X40 μm), was used to measure the concentration of gas. Hydrogen was used as carrier gas. The furnace was at a temperature of 250 °C, the injector at 250 °C and the flame ionization detector at 350 °C. A calibration curve was made from a pattern of CO₂ as a reference standard. All readings were performed in duplicate. To make the dilutions of analyte (CO₂) a bag of propylene was used; compressed air was used as a solvent. Linearity, precision, limit of detection, and limit of quantitation were calculated to determine the reliability of the method used for the quantification of CO₂. The linearity of the method was demonstrated from the proportionality coefficient of 0.9997. The coefficient of variation (Cv) had a value of 1.72%, indicating that the accuracy of the method is acceptable. Meanwhile, the LOD and LOQ values correspond to 1.13 and 5.16 ppm respectively.

Keywords: Reliability, biogas, CO₂, gas chromatography.

INTRODUCCIÓN

El mundo de hoy se enfrenta a un problema importante, los residuos de varias industrias, negocios y las actividades humanas son las principales razones para un cambio en las condiciones del clima en todo el mundo. El calentamiento global ha arrojado una manera viable de aprovechar recursos en este caso, el comercio de carbono. También conocidos como Créditos de Carbono, los cuales son un mecanismo basado en el mercado para controlar las emisiones de GEI, que son responsables del calentamiento global y el cambio climático. El comercio de créditos de carbono tiene el potencial de hacer más rentable la silvicultura y sostén en el medio ambiente al mismo tiempo. Por ello, ha atraído considerable atención de los posibles compradores de los productores de créditos (es decir, de garra forestal) y otros. Sin embargo, es difícil mantenerse plenamente informado sobre los créditos de carbono debido a la complejidad y el ritmo de los avances en la materia (Vandana, 2015).

Por otro lado, los residuos agroindustriales se generan durante el procesamiento industrial de los productos agrícolas. Estos residuos se gene-

ran en grandes cantidades durante todo el año, y son los recursos renovables más abundantes en la tierra. Debido a la gran disponibilidad y composición rica en compuestos que se podrán utilizar en otros procesos, hay un gran interés en la reutilización de estos residuos, tanto desde puntos de vista económico y medioambiental (Bhatia, Johri, & Ahmad, 2012).

En este sentido, los desperdicios de alimentos, residuos de frutas u hortalizas, y lodos de aguas residuales deshidratados pueden ser codigeridos en bioreactores para la producción de biogás. En China por ejemplo, se han realizado estudios enfocados principalmente en la producción de biogás y reducción de gas de efecto invernadero (GEI). Según la FAO (2011), en muchos países la producción de biogás se encuentra subvencionada o presenta incentivos económicos, proporciona a los agricultores un ingreso adicional. Debido al tipo de actividad en la que esté involucrada, la materia orgánica se pueden clasificar en: residuos forestales, residuos agropecuarios, residuos industriales y residuos urbanos (Liu, y otros, 2012).

Asimismo, los principales problemas que plantea la mala gestión de los residuos son:

Al acumularse, debido a la humedad y a las altas temperaturas se transforman en foco de plagas que pueden propagarse por los cultivos o por las poblaciones cercanas. A esto contribuye el alto contenido en azúcares de algunos de los productos.

La incineración incontrolada constituye un foco de contaminación y molestias para las zonas cercanas. Cuando estos residuos se encuentran contaminados por restos de tratamientos fitosanitarios, su incineración puede contaminar a la atmosfera con compuestos peligrosos. También es frecuente que se utilicen estos residuos para alimentar al ganado con el consiguiente peligro para el ganado y los consumidores.

La contaminación de las aguas, tanto superficiales como subterráneas constituye uno de los principales problemas que generan estos residuos. Cantidades importantes de fertilizantes y fitosanitarios y de los lixiviados generados por la descomposición de materia orgánica, acaban en las corrientes de agua en cantidades excesivamente altas dando a la contaminación de las aguas por nitratos.

Entre los métodos para la determinación de la concentración de CO₂ en el biogás se encuentra la cromatografía de gases, el cual consiste en que la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte (hidrógeno, helio), y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna (Ozores, 2016).

El grupo de investigación, aplicaciones electroanalíticas y bioenergía de la Universidad Técnica de Machala se encuentra desarrollando varios métodos, entre los que se puede mencionar los electroanalíticos, así como, de cromatografía gaseosa, tal como lo reportaron Williams, Woods, & Umstead, (1972). Esto implica que es necesario comprobar la confiabilidad de estos métodos y determinaciones analíticas. La validación de las técnicas analíticas proporciona un alto grado de confianza y seguridad en los métodos y en la calidad de los resultados que se obtienen.

En este sentido, el objetivo del presente trabajo de investigación consistió en determinar la confiabilidad del método de cromatografía de gases para la determinación de CO₂, que es uno de los gases efecto invernadero que estamos estudiando, debido a que dentro de nuestras líneas de investigación se produce durante el aprovechamiento de residuos agroindustriales.

MATERIALES Y MÉTODOS

El análisis del gas (CO₂) se realizó en un cromatógrafo de gases, el cual está equipado con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (30 m x 0,32 mm x40 µm). Se usó hidrógeno como gas transportador, el horno estuvo a una temperatura de 250 °C, el inyector a 250 °C y el detector de ionización de llama a 350 °C. Se construyó una curva de calibración con CO₂ como estándar de referencia. Todas las lecturas se hicieron por duplicado. Para realizar las diluciones del patrón de CO₂ se utilizó una bolsa de propileno, y aire comprimido como disolvente. Para realizar la inyección de las muestras se utilizó una jeringa de 5 mL para gases marca SOCOREX.

Validación del método analítico

Con el objetivo de validar el método para la cuantificación de CO₂ se determinó la linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación según la validación realizada por Ramírez (2013).

Precisión

La precisión se evaluó mediante el cálculo del porcentaje del coeficiente de variación (%CV) y el criterio de aceptación para métodos instrumentales es $\leq 2\%$ de CV (Cristhian, 2009) (Harvey, 2002).

Linealidad

La linealidad de la curva de calibración se determinó utilizando cinco concentraciones diferentes de 20, 40, 60, 80, 100 ppm, con cuatro repeticiones cada una, obteniéndose 20 lecturas (Miller & Miller, 2002) (Westgard, 2003).

Límite de Detección

Es la concentración mínima de un analito, en la matriz de una muestra que pueda detectarse,

pero no necesariamente cuantificarse, bajo condiciones específicas analíticas. (IUPAC, 2014;

$$\text{Ec. 1} \quad LD = y_B + 3s_B$$

Thompson, et al., 2002; CENAM-ema, 2008a).

Donde:

y_B = concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco.

$3s_B$ = tres veces la desviación estándar del blanco.

Límite de Cuantificación

Es aquel valor de concentración mínima que puede obtenerse con una imprecisión aceptable

$$\text{Ec. 2} \quad LC = y_B + 10s_B$$

(Thompson, et al., 2002; CENAM-ema, 2008a). Se calculó a partir de la siguiente ecuación:

Donde:

y_B = concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco.

$10s_B$ = diez veces la desviación estándar del blanco.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a las condiciones experimentales antes mencionadas, el tiempo de retención para el CO_2 en las condiciones cromatográficas estudiadas es de 5,6 minutos, un área de pico de 145,34 mV.s, y corresponde a un 99,97 % de concentración de CO_2 .

Según el cumplimiento de los parámetros estadísticos establecidos (Tabla 1 y 2) se valida la linealidad del sistema. El conjunto de estos resultados permitió afirmar que el método fue lineal en el rango estudiado, ya que se obtuvo una proporcionalidad (0,9997) entre la respuesta obte-

nida (área de pico) y la concentración de analito (ppm de CO_2), tal como se muestra en la Figura 1 y se demuestra por el cumplimiento de los criterios estadísticos que derivan del análisis de la regresión. Así mismo, el coeficiente de variación (CV), obtenido en la Tabla 3 fue de 1,72%, lo cual indica que la precisión del método es aceptable (CV menor al 2%).

Por su parte, en la Tabla 4 se pueden observar los resultados del límite de detección y límite de cuantificación que es de 1,13 mg L^{-1} y 5,16 mg L^{-1} respectivamente.

CONCLUSIONES

La linealidad del método fue demostrada a partir del coeficiente de proporcionalidad de 0,9997. El coeficiente de variación (CV) tuvo un valor de 1,72%, lo cual indica que la precisión del método es aceptable. Por su parte el límite de detección y límite de cuantificación corresponden a valores de 1,13 y 5,16 ppm respectivamente. El método analítico propuesto para la cuantificación del CO_2 durante el aprovechamiento de residuos agroindustriales, cumple con los requerimientos de confiabilidad para su determinación por cromatografía de gases, los cuáles demostraron ser precisos y lineales. Por lo que, el método puede ser utilizado para cuantificar CO_2 presente en el biogas.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación, al Grupo y Semillero de Investigación Aplicaciones Electroanalíticas (AEA), y Producción de Biocombustibles (PDBio) de la Carrera de Ingeniería Química de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador, por el apoyo brindado al desarrollo del presente trabajo de investigación.

Tabla 1. Áreas de pico obtenidas mediante el método cromatográfico a diferentes concentraciones de CO₂.

ÁREA DE PICO (MV. S)	REPLICA	CONCENTRACIÓN DE CO ₂				
		20ppm	40ppm	60ppm	80ppm	100ppm
	1	28,93	57,86	86,79	115,72	144,65
	2	29,24	59,76	88,18	119,46	149,93
	3	28,32	56,58	83,06	117,98	140,21
	4	30,16	60,36	85,44	113,76	146,75
	Media	29,16	58,64	85,87	116,73	145,39
	Desviación	0,77	1,74	2,18	2,51	4,08

Tabla 2. Datos utilizados para determinar la linealidad del método cromatográfico.

MEDICIONES	CONCENTRACIÓN CO ₂ (PPM)	MEDIAS DEL ÁREA DE PICO (MV.S)
1	20	29,16
2	40	58,62
3	60	85,85
4	80	116,71
5	100	145,34

Tabla 3. Análisis de precisión del método cromatográfico.

CONCENTRACIÓN PPM	ÁREA (MV.S)	REPETIBILIDAD
20	28,93	0,69132389
20	29,24	0,68399453
20	28,32	0,70621469
20	30,16	0,66312997
40	57,86	0,69132389
40	59,76	0,66934404
40	56,58	0,70696359
40	60,36	0,66269052
60	86,79	0,69132389
60	88,18	0,6804264
60	83,06	0,72236937
60	85,44	0,70224719
80	115,72	0,69132389
80	119,46	0,66968023
80	117,98	0,67808103
80	113,76	0,70323488
100	144,65	0,69132389
100	149,93	0,66697792
100	140,21	0,71321589
100	146,75	0,68143101
	Promedio	0,68833103
	Desviación(S)	0,01716213
	CV (%)	1,72

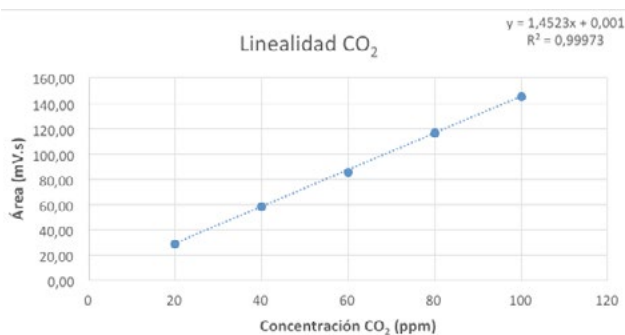

 Figura 1. Curva de calibración para la determinación de CO₂ a concentraciones de 20, 40, 60, 80, 100 ppm.

Tabla 4 . Resultados del límite de detección y límite de cuantificación del método.

ÁREA DE PICO (MV. S)	REPLICA	CONCENTRACIÓN CO ₂					Total
		20ppm	40ppm	60ppm	80ppm	100ppm	
	1	28,93	57,86	86,79	115,72	144,65	
	2	29,24	59,76	88,18	119,46	149,93	
	3	28,32	56,58	83,06	117,98	140,21	
	4	30,16	60,36	85,44	113,76	146,75	
	Media	29,16	58,64	85,87	116,73	145,39	87,16
	Desviación (S)	0,77	1,74	2,18	2,51	4,08	45,94
	Precisión	0,0263	0,0296	0,0254	0,0215	0,0280	0,52
	LD	0,652	1,236	1,668	2,154	2,543	1,13
	LC	0,754	1,503	1,940	2,455	2,996	5,16

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bhatia, L., Johri, S., & Ahmad, R. (2012). An economic and ecological perspective of ethanol production from renewable agro waste: a review. *AMB Express*, 65.
- Cristhian, G. (2009). En *Química Analítica* (págs. 65-113). México: Ed McGraw Hill.
- Harvey, D. (2002). En *Química Analítica. Cuarta edición* (págs. 30-33). México: Ed. McGrawHill.
- IUPAC. (2014). Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement. *Pure and Appl Chem. vol. 71*, 337-348.
- Liu, X., Gao, X., Wang, W., Zheng, L., Zhou, Y., & Sun, Y. (2012). Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste: Focusing on biogas production and GHG reduction. *Renewable Energy*, 463-468.
- Miller, N., & Miller, C. (2002). En N. Miller, & C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica 4ª Edición*. Prentice Hall.
- Ozores, M. (11 de Abril de 2016). *Laboratorio técnicas instrumentales*. Obtenido de <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/cromatografa-de-gases>
- Sabido, C., Rosado, R., Castellanos, R., Betancur, A., Chel, G., & Acereto, E. (2010). Adaptación de un micrométodo espectrofotométrico para determinación de fósforo en hueso. *Rev. Latinoamer. Quím. Vol. 38, No. 2*, 113-122.
- Thompson, M., Ellison, S., & Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *IUPAC Technical Report*, 835-855.
- Vandana, M. (2015). Carbon Credits in India. *Indian Streams Research Journal Vol. III*, 1-8.
- Westgard, O. (2003). *Basic Method Validation. 2nd. Edition*, 29-30, 87-99, 111-122.
- Williams, F., Woods, F., & Umstead, M. (1972). Determination of Carbon Dioxide in the Parts-Per-Million Range With Gas Chromatography. *Journal Chromatographic Science*, 570-572.