

MÉTODO Y SU INCERTIDUMBRE PARA DETERMINACIÓN CARBONATO DE CALCIO EN MUESTRAS DE SUELO.

Carlos Hernández Rodríguez¹, E. Jonathan Suárez-Dominguez.¹, Juvencio A. Betancourt-Mar¹

¹Mexican Institute of Complex Systems. Tlaxcala 111, Col. Unidad Nacional, CP 89410, Cd. Madero, Tamaulipas, México.
chr@chaosexplorer.org

Introducción.

Para determinar carbonatos en una muestra sólida o líquida, se puede hacer cualitativamente una prueba con ácidos minerales, que transforman los carbonatos en ácido carbónico y éste, por ser muy inestable, se descompone en dióxido de carbono y agua produciendo así una efervescencia¹. Al cuantificar carbonato de calcio, si se trata de una muestra que sólo contiene esta sal cálcica, puede utilizarse una valoración con EDTA²; pero tratándose de una muestra de suelo o de rocas el calcio detectado con EDTA puede no sólo provenir del carbonato de calcio, sino de algunos otros compuestos de este metal como CaO, etc que podrían estar presentes. Para calcular el contenido de carbonato de calcio se puede utilizar un método indirecto, agregando un exceso de HCl de concentración conocida a la muestra y titulándola con NaOH, con fenolftaleína como indicador. Al conocer el exceso, obtenemos la cantidad de ácido que reaccionó con el carbonato de calcio y se utiliza en la fórmula para calcular el porcentaje de éste presente en la muestra³.

Para la validación del método, se necesitan calcular parámetros estadísticos como la incertidumbre. La incertidumbre es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando⁴. Es necesario entonces expresar la calidad de los resultados analíticos dando una medida de la confianza que se tiene de ellos, que normalmente es la incertidumbre⁵.

Metodología Experimental.

La muestra de suelo o de roca se tritura o pulveriza y posteriormente se seca a 110°C por una hora. Se pesan aproximadamente 0.50g de muestra del suelo y se agregan 20mL de HCl 0.1N. Se deja reposar de 40 minutos a una hora para asegurar la completa reacción de todo el carbonato presente en la muestra. Después se procede a titular la solución resultante con una de NaOH 0.1N, utilizando fenolftaleína como indicador. Se puede utilizar anaranjado de metilo como indicador en lugar de la fenolftaleína, pero resulta más fácil utilizar este último por la fácil detección de su viraje sobre el del anaranjado de metilo. Se realizan por duplicado los experimentos a cada muestra.

Resultados y discusión.

Se realizó la validación simplificada del método utilizado carbonato de calcio grado reactivo, para esto se calculó la incertidumbre y desviación estándar, así como también el porcentaje de recuperación en la muestra. De siete experimentos, se encontró que la desviación estándar fue de 0.8284, lo anterior da una precisión del

0.83% con un nivel de confianza del 95%. El porcentaje de recuperación obtenido fue del 99.5%.

El modelo para realizar los cálculos del contenido de carbonato de calcio es el siguiente:

$$\%CaCO_3 = \frac{(N_{HCl} V_{HCl} - N_{NaOH} V_{NaOH})(5.004)}{m_0} \quad (1)$$

Donde:

N, V = normalidad y volumen (mL) del ácido y base, respectivamente

m_0 = masa inicial de la muestra en g

5.004 = constante que implica el peso equivalente del $CaCO_3$, la conversión de los volúmenes a mL y la conversión a porcentaje.

A continuación se muestran las ecuaciones de los coeficientes de sensibilidad obtenidas a partir de la ecuación (1) para calcular la incertidumbre. El símbolo “% $CaCO_3$ ” se cambiará por C por simplificación:

$$\frac{\partial C}{\partial N_{HCl}} = \frac{5.004V_{HCl}}{m_0} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial V_{HCl}} = \frac{5.004N_{HCl}}{m_0} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial N_{NaOH}} = \frac{-5.004V_{NaOH}}{m_0} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial V_{NaOH}} = \frac{-5.004N_{NaOH}}{m_0} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial m_0} = \frac{-5.004(N_{HCl} V_{HCl} - N_{NaOH} V_{NaOH})}{m_0^2} \quad (6)$$

La incertidumbre se calculó con la siguiente ecuación:

$$u = \sqrt{(C_M u_M)^2 + (C_v u_v)^2 + (C_B u_B)^2 + (C_N u_N)^2 + u_R^2} \quad (7)$$

Donde:

u = incertidumbre del mesurando en la muestra

u_M = incertidumbre del volumen de muestra en mL

u_V = incertidumbre del volumen gastado de titulante en muestra en mL

u_B = incertidumbre del volumen gastado de titulante en blanco en mL

u_N = incertidumbre de la normalidad del titulante

u_R = repetibilidad del analista en mg/L

En la siguiente tabla se muestra uno de los resultados del cálculo de la incertidumbre para la verificación sencilla

del método:

Incertidumbres combinadas	Valor	<i>u</i>	Coef. de sensibilidad	
Medición de muestra, g	0.5024	0.000172	C_M	-196.19
Volumen HCl, mL	20	0.00816	C_{VH}	13.126
Normalidad HCl	1.32	0.00310	C_{NH}	199.204
Volumen NaOH, mL	16.8	0.01531	C_{VN}	-9.76
Normalidad NaOH	0.9798	0.00153	C_{NN}	-167.33
Habilidad del analista, %		0.3131		

Incertidumbre combinada para la muestra de suelo.

El símbolo “*u*” representa la incertidumbre estándar. Para calcular la incertidumbre en la medición de la muestra, se recurrió a la resolución de la balanza y a las pesas con que se realiza su verificación; las incertidumbres de los volúmenes de las soluciones se calcularon en base a las tolerancias del material volumétrico empleado para hacer las mediciones; las incertidumbres de las concentraciones se calcularon tomando en cuenta los estándares con que fueron valoradas y éstos a su vez con el material volumétrico y de pesado con los que fueron preparados. La incertidumbre de la habilidad del analista se calculó en base a las repeticiones de los experimentos para las determinaciones, que fueron siete. En el caso anterior, el porcentaje determinado de carbonato de calcio fue del $98.6 \pm 1.52\%$. Este último valor corresponde a la incertidumbre expandida, cuyo símbolo es *U*, calculada con un factor de cobertura de 2 ($u=0.76\%$). En el resto de los experimentos se obtuvieron resultados similares.

Conclusiones.

El método indirecto implementado resulta útil para la determinación de carbonato de calcio en muestras cuyas condiciones son las ya mencionadas, es decir, que se sospeche de la presencia de otras sales de calcio y de otros carbonatos. La incertidumbre calculada resultó baja, lo cual nos da confianza en los resultados y en la validez del método. Además, resulta bastante práctico y preciso utilizar este método porque se realizan pocas manipulaciones a la muestra, reduciendo así riesgos de cometer errores metodológicos.

Referencias.

1. NMX-K-111-1965. “METODO DE PRUEBA PARA LA IDENTIFICACION DE CARBONATOS”
2. NMX-K-033-1986. “CARBONATO DE CALCIO PRECIPITADO”.
3. Orozco D., F. Análisis químico cuantitativo. Decimosexta edición. Ed. Porrúa, México 1985. pp 215-217.
4. NMX-CH-140-IMNC-2002. “GUÍA PARA LA EXPRESIÓN DE INCERTIDUMBRES EN LAS MEDICIONES”.
5. Ellison, S. L. R; Rosslein, M. and Williams A. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition, EURACHEM/CITAC Working Group 2000. p. 1