

Evaluación de la incertidumbre en la determinación gravimétrica de humedad, cenizas, grasa y fibra cruda

Kelim Vano H.^{*a}, Ygmar Jiménez^a, Maira G. de Núñez^b

^aDepartamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo.
Av. Salvador Allende, Ciudad Universitaria, Valencia, Venezuela. Tele-fax: 58 241 8678805

^bDivisión Físico-Química, Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial (CIEPE).
Zona Industrial Agustín Rivero, Av. Principal, Edificio CIEPE, San Felipe, Venezuela

Resumen.-

En la evaluación de los alimentos, el análisis proximal resulta de gran utilidad para el sector agroindustrial porque a través de ellos se puede definir la calidad y el valor nutricional, de allí la importancia del resultado analítico y el interés de que sea conocido con certeza. Con la finalidad de conocer las fuentes más significativas de incertidumbre, en el presente estudio se evalúa la incertidumbre de la medición en la determinación de humedad, cenizas, grasa y fibra cruda, aplicando la ley de propagación de incertidumbres descrita en la *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements* (GUM). Los resultados obtenidos indican que la fuente de mayor contribución en las determinaciones de humedad y grasa es la repetibilidad del método de ensayo, mientras que la fuente de incertidumbre más significativa en las determinaciones de cenizas y fibra cruda corresponde a la función calibración de la balanza.

Palabras clave: Incertidumbre, humedad, cenizas, grasa, fibra cruda

Evaluation of the uncertainty in the gravimetric humidity determination, ashes, fat and crude fiber

Abstract.-

In the food evaluation, proximal analysis is useful for the agro-industrial sector because through them you can define the quality and nutritional value, hence the importance of the analytical result and the interest to know it with certainty. With the purpose of to know the most significant sources of uncertainty, the present study evaluates the uncertainty of measurement in humidity determination, ashes, fat and crude fiber, applying the law of uncertainty propagation described in the *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements* (GUM). The obtained results show that the source of greater contribution in the determination of humidity and fat is the repeatability of the method, while the most significant source in the determination of ashes and crude fiber corresponds to the calibration function of the balance.

Keywords: Uncertainty, Humidity, Ashes, Fat, Crude Fiber

1. Introducción

En los alimentos, el propósito principal de un análisis proximal es determinar, entre otros, el contenido de humedad, cenizas, grasa y fibra cruda. Estos análisis resultan de mucho interés porque permiten caracterizar nutricionalmente a los alimentos así como también garantizar la calidad de productos formulados comercialmente [1]. Los métodos para la determinación del contenido de humedad, cenizas, grasa y fibra cruda en

alimentos son de tipo gravimétrico [2–5]. Esta técnica, a pesar de ser usada ampliamente en el análisis de rutina, implica una manipulación extensiva de la muestra por el analista, masas grandes de muestra, tiempo de análisis largo, y pre-tratamiento de la muestra antes del secado o de la incineración que dependen de la naturaleza de los constituyentes presentes [6]. Por esta razón, el resultado analítico requiere conocerse con certeza y está completo únicamente cuando va acompañado de un parámetro, como la incertidumbre, que defina la calidad de ese resultado obtenido. La incertidumbre, *parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos al mensu-*

*Autor para correspondencia

Correos-e: kvano@uc.edu.ve (Kelim Vano H.),
yjimenez@uc.edu.ve (Ygmar Jiménez),
mgunez@ciepe.gov.ve (Maira G. de Núñez)

rando [7], refleja duda acerca de la veracidad del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de incertidumbre y que se han aplicado las correcciones oportunas; por tanto, da una idea de la calidad del resultado [8]. Su importancia y aplicación en los últimos años ha sido objeto de estudios en diversas investigaciones del área analítica, que van desde su estimación en la medición de la cantidad de sustancia por espectrometría de dilución de isótopos de masa [9], pasando por la preparación de mezclas de gases primarios [10] y soluciones patrones de glucosa para el uso en refractometría [11], en el desarrollo de nuevas metodologías para su aplicación en métodos analíticos de rutina [12], así como su uso en el control de calidad [13] y en la determinación de la viscosidad absoluta [14]. En el presente estudio, tomando como base la metodología definida en la *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (QUAM) [15], se evalúa la incertidumbre de la medición en la determinación de humedad, cenizas, grasa y fibra cruda aplicando la ley de propagación de incertidumbres descrita en la *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements* (GUM) [7], con la finalidad de conocer las fuentes más significativas de incertidumbre en cada determinación.

2. Metodología

La estructura de evaluación de la incertidumbre se llevó a cabo en los siguientes pasos [15]:

2.1. Análisis del proceso de medición

Primero se dio una especificación del mensurando, donde se incluyó una definición clara de lo que se mide, conteniendo la relación entre el mensurando y las cantidades de las que depende el mensurando, de acuerdo a lo indicado en los métodos de ensayos [7]. Posteriormente, se realizó una identificación de las fuentes de la incertidumbre efectuando un análisis causa-efecto [15].

2.2. Cálculo de la incertidumbre estándar

Se realizó la cuantificación de los componentes de la incertidumbre considerando cada fuente por separado para obtener la contribución de dicha fuente. Cada una de las contribuciones separadas de la incertidumbre es conocida como un componente de la misma. Cuando un componente es expresado como una desviación estándar, este componente de la incertidumbre es conocido como una *incertidumbre estándar*. Tal como se establece en la GUM [7], la incertidumbre se agrupó en

dos categorías; los componentes tales como los estudios interlaboratorios fueron evaluados según la distribución estadística de una serie de mediciones y caracterizados por las desviaciones estándar (incertidumbre estándar tipo A) [15]. Los otros componentes no provenientes de una serie de mediciones, también fueron caracterizados por las desviaciones estándar, pero evaluados asumiendo alguna función de distribución, tal como la distribución rectangular, triangular o Gaussiana, con base a la experiencia u otros juicios y criterios científicos (incertidumbre estándar tipo B) [15].

2.3. Cálculo de la incertidumbre estándar combinada y expandida

Una desviación estándar total, conocida como incertidumbre estándar combinada (u_c), es estimada como la raíz cuadrada positiva de la variación total obtenida al combinar todos los componentes de la incertidumbre, usando la ley de propagación de incertidumbres [7] (Ec. 1).

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (1)$$

La incertidumbre expandida (U) se obtuvo de multiplicar la incertidumbre estándar combinada (u_c) por el factor de cobertura apropiado, en este caso $k = 2$, para una distribución normal y nivel de confianza de aproximadamente un 95 % [7].

3. Análisis y Discusión de Resultados

3.1. Análisis del proceso de medición

La definición del mensurando y el análisis del proceso de medición en la determinación de humedad, cenizas, grasa y fibra cruda, cuyos detalles se encuentran en la literatura [2–5], permitieron definir y analizar los principales factores que tienen un impacto en la definición del mensurando. Los diagramas causa-efecto de la Figura 1 y 2 muestran las principales fuentes a la incertidumbre.

3.2. Cálculo de la incertidumbre estándar para cada uno de los factores que afectan la incertidumbre en la determinación gravimétrica

3.2.1. Función calibración de la balanza incertidumbre tipo (Bu_{lin}, u_{sen})

La función calibración de la balanza tiene dos fuentes potenciales de incertidumbre identificadas como la sensibilidad de la balanza y su linealidad [15]. La fuente

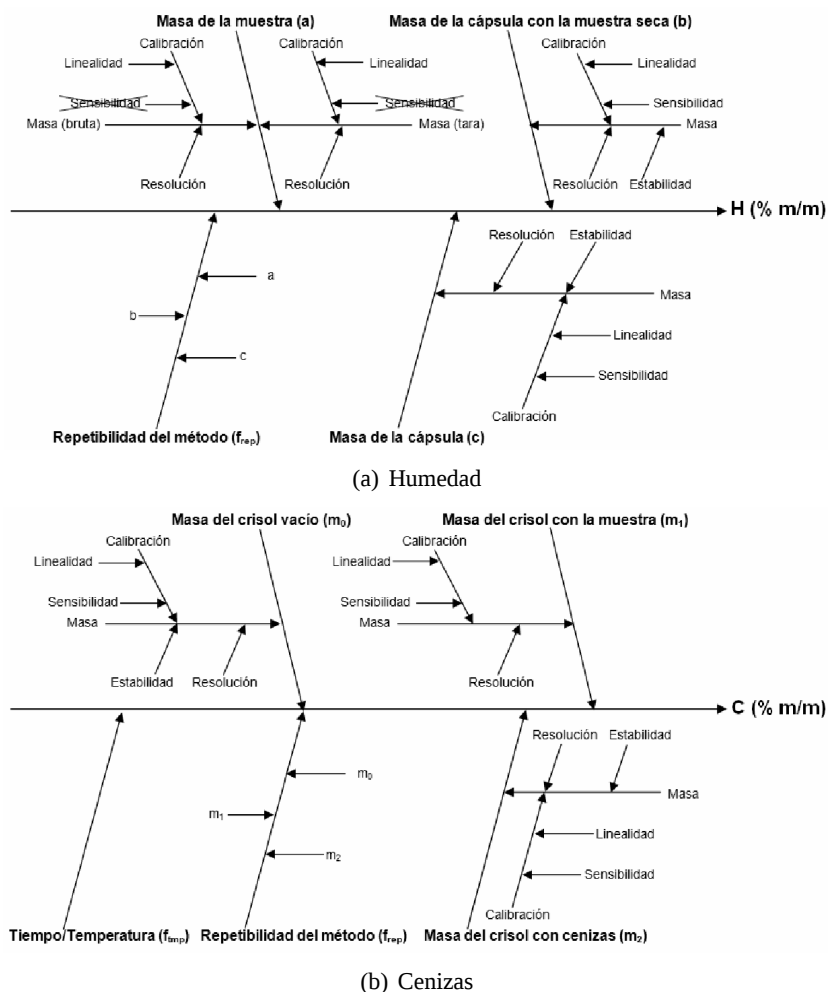


Figura 1: Fuentes de incertidumbre en la determinación de: a) humedad y b) cenizas, en harina de maíz precocida.

debida a la sensibilidad puede ser despreciada cuando la masa es determinada por diferencia de pesadas sobre una misma escala de la balanza y en un rango o límite muy pequeño [15]. La contribución debida a la linealidad (L) y la sensibilidad (S) obtenida del certificado de calibración de la balanza son estimadas, asumiendo una distribución uniforme, por lo tanto, la contribución debida a la calibración de la balanza viene dada por la suma cuadrática de las contribuciones L y S [15] (Ec. 2 y 3):

$$u_{lin}^2 = \frac{L^2}{3} \quad (2)$$

$$u_{sen}^2 = \frac{S^2}{3} \quad (3)$$

3.2.2. Resolución de la balanza incertidumbre tipo B (u_{res})

La habilidad de un instrumento de medición para responder a los cambios de la cantidad que está siendo me-

didada puede ser considerada como la incertidumbre de la medición debido a la resolución. En los instrumentos digitales puede ser considerada como $\pm \frac{1}{2}$ de la menor diferencia que puede haber entre dos lecturas de una indicación de la pantalla del instrumento. Si esta diferencia en el dispositivo indicador (balanza) es δx , el valor del estímulo que produce una indicación x dada puede localizarse en igual probabilidad en cualquier lugar del intervalo $x - \frac{\delta x}{2}$ a $x + \frac{\delta x}{2}$ [7]. El estímulo es entonces descrito mediante una distribución de probabilidad uniforme de anchura δx con una varianza dada por [7, 16] (Ec. 4).

$$u_{res}^2 = \frac{\left(\frac{\delta x}{2}\right)^2}{3} \quad (4)$$

3.2.3. Repetibilidad del método de ensayo incertidumbre tipo A (u_{rep})

La evaluación de la incertidumbre tipo A es normalmente usada para obtener un valor de la repetibilidad

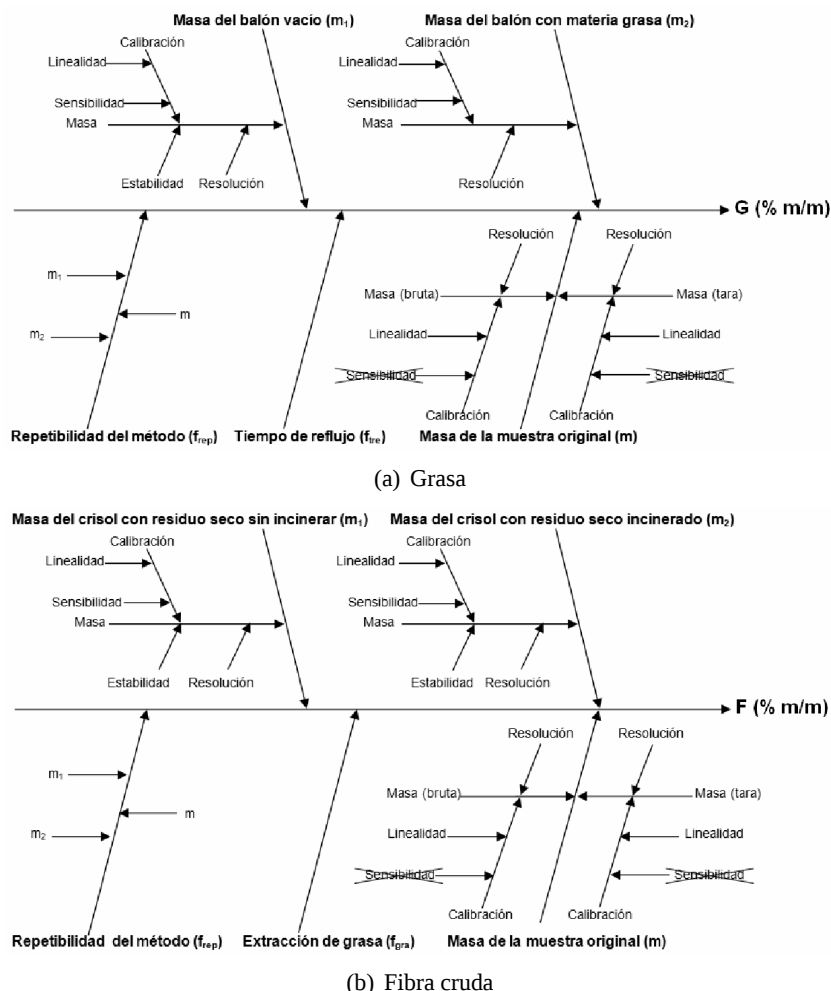


Figura 2: Fuentes de incertidumbre en la determinación de: a) grasa y b) fibra cruda, en harina de pescado.

o aleatoriedad de las mediciones. La contribución de la repetibilidad del método a la incertidumbre puede ser obtenida de resultados de pruebas colaborativas a través de la desviación estándar de reproducibilidad interlaboratorios S_R [12 – 15] (Ec. 5)

$$u_{rep} = S_R \quad (5)$$

3.2.4. Estabilidad de peso constante incertidumbre tipo B(u_{est})

La obtención de un peso constante representa una variable crítica durante las determinaciones gravimétricas generalmente cuando se trabaja en un análisis que involucra la evaporación de componentes. Normalmente la constancia de peso se obtiene de dos pesadas consecutivas que difieren en no más de 0,2 mg [17]. Partiendo de ello, si el cambio en el peso en un intervalo de tiempo es de $\pm m_{pc}$. La varianza se puede obtener, asumiendo una distribución uniforme (garantizando una cobertura amplia) [15], por medio de la

Ecuación (6):

$$u_{est}^2 = \frac{(\pm m_c)^2}{3} \quad (6)$$

3.2.5. Temperatura–tiempo de incineración en la determinación de cenizas incertidumbre tipo B(u_{inc})

La obtención de cenizas, en el caso específico de muestras de cereales y leguminosas se lleva a cabo entre 400° C y 600° C [3], lo que podría introducir una fuente potencial de incertidumbre debida a variaciones en la temperatura definida para la incineración. De igual manera, el tiempo necesario para la obtención de cenizas de color gris claro o peso constante se logra entre 16 y 18 horas, siendo este tiempo una fuente potencial de incertidumbre. Si el cambio en la masa de cenizas para un intervalo de tiempo es de $\pm m_c$, la varianza se puede obtener, asumiendo una distribución uniforme (garantizando una cobertura amplia)

[15], (Ec. 7)

$$u_{est}^2 = \frac{(\pm m_{pc})^2}{3} \quad (7)$$

3.2.6. Tiempo de reflujo en la extracción de grasa incertidumbre tipo B(u_{ext})

La obtención de un extracto graso, en el caso específico de alimentos para animales se lleva a cabo en un lapso entre 5 h a 12 h [4], lo que conduce a una potencial fuente de incertidumbre debido al efecto del tiempo de reflujo sobre los resultados. Si el cambio en la masa del extracto graso para un intervalo de tiempo de reflujo es de $\pm m_{ext}$, la varianza se puede obtener, asumiendo una distribución uniforme (garantizando una cobertura amplia) [15], (Ec. 8)

$$u_{est}^2 = \frac{(\pm m_{ext})^2}{3}. \quad (8)$$

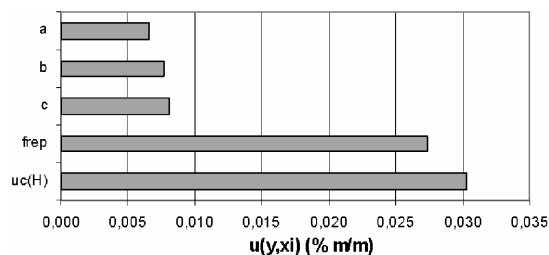
3.3. Cálculo de la incertidumbre estándar combinada (u_c) y la incertidumbre Expandida (U)

Los datos pertinentes a cada parámetro de entrada para cada una de las cuatro determinaciones, han sido resumidos en la Tabla 1 a la Tabla 4.

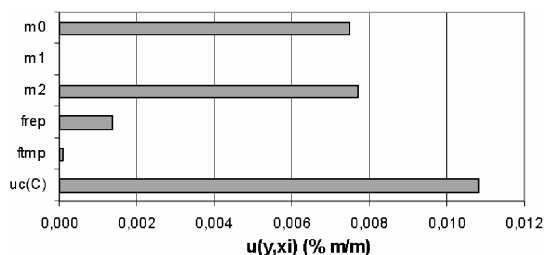
La mayor contribución a la incertidumbre combinada (Figuras 3a y 4a) en la determinación de humedad y grasa está representada por la repetibilidad del método de ensayo, lo que indica que de requerirse mejorar la calidad de la medición, es decir, reducir la incertidumbre, se debería aumentar el número de mediciones.

La Figura 3b muestra claramente que la mayor contribución a la incertidumbre combinada para la determinación de cenizas se debe a las variables m_0 y m_2 , de donde a su vez, la sub-contribución debida al efecto de la función calibración, específicamente la fuente debida a la linealidad de la balanza, es la que conlleva a la mayor contribución sobre la incertidumbre de las variables antes mencionadas (Figura 5a).

En la determinación de fibra cruda, se observa que la mayor contribución a la incertidumbre combinada se debe a las variables m_1 y m_2 , tal como se muestra en la Figura 4b, lo que conduce a su vez a indicar que la sub-contribución debida al efecto de la función calibración, específicamente la fuente debida a la linealidad de la balanza, es la que conlleva, a la mayor contribución sobre la incertidumbre de las variables antes mencionadas (Figura 5b).

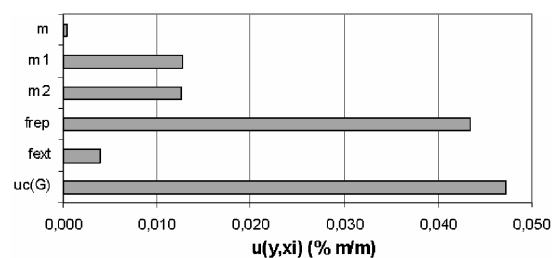


(a) Humedad

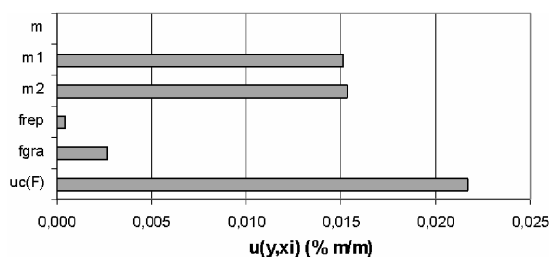


(b) Cenizas

Figura 3: Contribuciones a la incertidumbre combinada en la determinación de: a) humedad y b) cenizas.



(a) Grasa



(b) Fibra cruda

Figura 4: Contribuciones a la incertidumbre combinada en la determinación de: a) grasa y b) fibra cruda.

La incertidumbre combinada fue estimada para cada una de las determinaciones a través de la ley de propagación de incertidumbres, empleando la Ec. 1 [7]. Los resultados para cada una de las determinaciones se resumen en la Tabla 5.

Tabla 1: Contribución de las fuentes de incertidumbre en la determinación de humedad (H, % m/m)

Variable	Estimado	Fuente de incertidumbre	Tipo evaluación	Incetidumbre Original	Distribución	Incetidumbre Estándar, u_i
masa de la muestra (a)	5.0016 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
masa de la cápsula con la muestra seca (b)	18.8896 g	Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
		Estabilidad	B	0.00015 g	Rectangular	0.0866 mg
masa de la cápsula (c)	14.4804 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
		Estabilidad	B	0.00025 g	Rectangular	0.1443 mg
Factor de repetibilidad del método (f_{rep})	1	Repetibilidad	A	0.00231 g/g	Normal	0.00231 g/g

Tabla 2: Contribución de las fuentes de incertidumbre en la determinación de cenizas (C, % m/m)

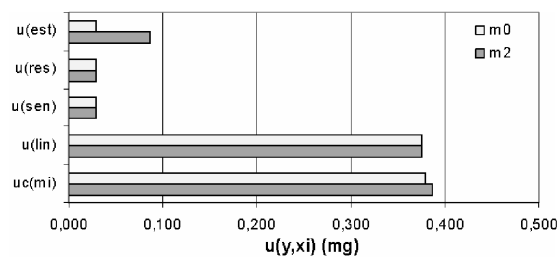
Variable	Estimado	Fuente de incertidumbre	Tipo evaluación	Incetidumbre Original	Distribución	Incetidumbre Estándar, u_i
masa del crisol vacío (m_0)	45.5510 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
		Estabilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
masa del crisol con la muestra (m_1)	50.5803 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
masa del crisol con cenizas (m_2)	45.5820 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
		Estabilidad	B	0.00015 g	Rectangular	0.0866 mg
Factor de repetibilidad del método (f_{rep})	1	Repetibilidad	A	0.00219 g/g	Normal	0.00219 g/g
Factor de Tiempo/Temperatura (f_{tmp})	1	Error por Tiempo/Temperatura de incineración	B	0.00028 g/g	Rectangular	0.00016 g/g

Tabla 3: Contribución de las fuentes de incertidumbre en la determinación de grasa (G, % m/m)

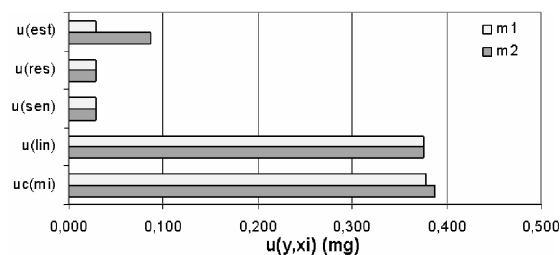
Variable	Estimado	Fuente de incertidumbre	Tipo evaluación	Incetidumbre Original	Distribución	Incetidumbre Estándar, u_i
masa de la muestra original (m)	3.0020 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
masa del balón vacío (m_1)	108.2992 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
		Estabilidad	B	0.00010 g	Rectangular	0.0577 mg
masa del balón con materia grasa (m_2)	108.3790 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
Factor de repetibilidad del método (f_{rep})	1	Repetibilidad	A	0.01636 g/g	Normal	0.01636 g/g
Factor de tiempo de reflujo (f_{re})	1	Error por tiempo de reflujo	B	0.00253 g/g	Rectangular	0.00146 g/g

Tabla 4: Contribución de las fuentes de incertidumbre en la determinación de fibra cruda (F, % m/m)

Variable	Estimado	Fuente de incertidumbre	Tipo evaluación	Incetidumbre Original	Distribución	Incetidumbre Estándar, u_i
masa de la muestra original (m)	2.5180 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
masa del crisol con residuo seco sin incinerar (m_1)	21.1234 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
		Estabilidad	B	0.00015 g	Rectangular	0.0289 mg
masa del crisol con residuo seco incinerado (m_2)	21.1201 g	Linealidad	B	0.00065 g	Rectangular	0.3753 mg
		Sensibilidad	B	0.00005 g	Rectangular	0.0289 mg
		Resolución	B	0.0001 g	Rectangular	0.0289 mg
		Estabilidad	B	0.00015 g	Rectangular	0.0866 mg
Factor de repetibilidad del método (f_{rep})	1	Repetibilidad	A	0.00353 g/g	Normal	0.00353 g/g
Factor de extracción de grasa (f_{ext})	1	Error por extracción	B	0.03550 g/g	Rectangular	0.02050 g/g



(a)



(b)

Figura 5: a) Sub-contribuciones a la incertidumbre de las variables m_0 y m_2 , en la determinación de cenizas; b) Sub-contribuciones a la incertidumbre de las variables m_1 y m_2 , en la determinación de fibra cruda.

Tabla 5: Resultados del análisis de incertidumbre en las determinaciones de humedad, cenizas, grasa y fibra cruda

Variable	Tipo de muestra de harina	Mensurando	Incertidumbre estándar combinada, $u_c(x_i)$	Incertidumbre expandida, $U(x_i)$ con $k=2$
Humedad, % m/m	Maíz precocida	11,844	0,0303	0,061
Cenizas, % m/m	Maíz precocida	0,616	0,0108	0,022
Grasa, % m/m	Pescado	2,658	0,0472	0,094
Fibra Cruda, % m/m	Pescado	0,131	0,0216	0,043

4. Conclusiones

En los métodos de humedad y grasa, la incertidumbre está principalmente determinada por la repetibilidad del método de ensayo, mientras que en los métodos de determinación de cenizas y de fibra cruda la incertidumbre está principalmente determinada por la función calibración, específicamente por linealidad de la balanza. Al estimar la incertidumbre en una determinación gravimétrica en particular, es necesario tomar en cuenta que la calibración de la balanza y la repetibilidad del método de ensayo constituyen las fuentes de incertidumbre más significativas.

Referencias

- [1] Colombato D. (2000), *Análisis de alimentos: Aplicaciones prácticas*. Fac. Agronomía. Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- [2] COVENIN 1553 (1980), *Productos de cereales y leguminosas. Determinación de humedad*. Fondonorma, Venezuela.
- [3] COVENIN 1783 (1981), *Productos de cereales y leguminosas. Determinación de cenizas*. Fondonorma, Venezuela.
- [4] COVENIN 1162 (1979), *Alimentos para animales. Determinación de grasa cruda*. Fondonorma, Venezuela.
- [5] COVENIN 1194 (1979), *Alimentos para animales. Determinación de fibra cruda*. Fondonorma, Venezuela.
- [6] Felsner M., Cano C, Matos J., de Almeida L., y Bruns R. (2004), *Optimization of Thermo-gravimetric Analysis of Ash Content in Honey*. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 15. No. 6, pp. 797-802.
- [7] BIMP, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML (1995), *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. Switzerland.
- [8] Maroto A., Boqué R., Riu J. y Rius R. (2001), *Incertidumbre y Precisión*. Técnicas de Laboratorio. ISSN 0371-5728. No. 266, pp. 834-837.
- [9] Milton M. y Wielgosz R. (2000), *Uncertainty in SI-traceable measurements of amount of substance by isotope dilution mass spectrometry*. Metrologia. No. 37, pp. 199-206.
- [10] Alink A. y Van der Veen A. (2000), *Uncertainty calculations for the preparation of primary gas mixtures. Part 1: Gravimetry*. Metrologia. No. 37, pp. 641-650.
- [11] Vaz D., Castanheira I., Fino H. y Van der Veen A. (2000), *Uncertainty budgets and mpes in refractometry: a project study*. OIML Bulletin, Volume XLI, No. 4, pp. 8-12.
- [12] Maroto A. (2002), *Incertidumbre en métodos analíticos de rutina* (Tesis Doctoral). Facultat de Química, Universitat Rovira i Virgili. España.
- [13] Armishaw P. (2003), *Estimating measurement uncertainty in an afternoon. A case study in the application of measurement uncertainty*. Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement. Vol. 8, No. 5, pp. 218-224.
- [14] Brizard M., Megharfi M. y Verdier C. (2005), *Absolute falling-ball viscometer: evaluation of measurement uncertainty*. Metrologia. No. 42, pp. 298-303.
- [15] EURACHEM/CITAC. (2000), *Quantifying uncertainty in analytical measurement*, Second Edition. Laboratory of the Government Chemistry, London, UK.
- [16] Lira I. (2006), *Resolution Revisited*. Metrologia, Vol. 43, pp. L14-L15.
- [17] Vogel I., A. (1960), *Química Analítica Cuantitativa*. Kapelus, Buenos Aires.