

# Estimación de la Incertidumbre de medida en ensayos por Espectrometría de Emisión Óptica en aceros al carbono y de baja aleación

W. Ávila-Garcés<sup>1\*</sup>, C. M. de los A. Arada-Pérez<sup>2</sup>, A. Hechavarría-Hernández<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Empresa de Aceros Inoxidables ACINOX Las Tunas, Las Tunas, Cuba. <sup>2</sup>Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba. <sup>3</sup>Empresa Nacional de Análisis y Servicios Técnicos, Las Tunas, Cuba..

*Estimation of measurement uncertainty by Optical Emission Spectrometry test in carbon and low-alloy steel*

*Estimació de la Incertesa de mesura en assajos per Espectrometria d'Emissió Òptica en acers al carboni i de baix aliatge*

RECEIVED: 28 FEBRUARY 2018; ACCEPTED: 11 APRIL 2018

## SUMMARY

The laboratories that introduces measurements to quality control or aspire to accredit their test methods, confront the problem released with estimation of measurement uncertainty. This work presents the measurement uncertainty estimation by Optical Emission Spectrometry analysis in the Instrumental Laboratory of ACINOX Las Tunas, through GUM approach. The excitation and vaporization variability and the optical imaging attainment are the principal sources identified. The uncertainty-concentration variation tendency and necessity to report the uncertainty associate to analito concentration level was determinate. The application of this procedure reduce the cost respect other methods applied earlier and enable a unified approach for relative importance study of everyone contributions. The measurement uncertainty was verified by means of Certified Reference Material analysis.

**Keywords:** Measurement uncertainty; GUM; Optical Emission Spectrometry; metrology in chemistry.

## RESUMEN

Los laboratorios que introducen mediciones para el control de la calidad o aspiran a la acreditación de métodos de ensayo enfrentan el problema de la estimación de la Incertidumbre de medida. En este trabajo se presenta la estimación de la incertidumbre de medida en ensayos por Espectrometría de Emisión Óptica en el Laboratorio Instrumental de ACINOX Las Tunas, a través del enfoque GUM. Se identificaron como

principales fuentes, las variaciones por vaporización y excitación y la obtención de la imagen óptica. Se determinó la tendencia de variación de la incertidumbre con la concentración y la necesidad de reportarla asociada al nivel de concentración del analito. La aplicación de este procedimiento reduce el costo respecto a métodos aplicados anteriormente y permite un enfoque unificado para el estudio de la importancia relativa de cada una de las contribuciones. Los estimados de incertidumbre se verificaron mediante ensayos a un Material de Referencia Certificado.

**Palabras clave:** Incertidumbre de medida; GUM; Espectrometría de Emisión Óptica; metrología en química.

## RESUM

Els laboratoris que introdueixen mesures pel control de la qualitat o aspiren a l'acreditació de mètodes d'assaig s'enfronten al problema de l'estimació de la Incertesa de mesura. En aquest treball es presenta l'estimació de la incertesa de mesura en assajos per Espectrometria d'emissió Òptica al Laboratori Instrumental de ACINOX Las Tunas, a través de l'enfocament GUM. Es van identificar com a principals fonts, les variacions per vaporització i excitació i l'obtenció de la imatge òptica. Es va determinar la tendència de variació de la incertesa amb la concentració i la necessitat de reportar-la associada al nivell de concentració de l'analit. L'aplicació d'aquest procediment redueix el

\*Correspondig autor: [instrumental@acinoxtunas.co.cu](mailto:instrumental@acinoxtunas.co.cu)

cost respecte a mètodes aplicats anteriorment i permet un enfocament unificat per a l'estudi de la importància relativa de cadascuna de les contribucions. Els estimats d'incertesa es van verificar mitjançant assajos en un Material de Referència Certificat.

**Paraules clau:** Incertesa de mesura; GUM; Espectrometria d'emissió Òptica; metrologia en química

## INTRODUCCIÓN

Los laboratorios que introducen mediciones para el control de la calidad o aspiran a la acreditación de métodos de ensayo enfrentan el problema de la estimación de la incertidumbre de la medición de los resultados, pues a la hora de expresarlos es obligado dar alguna indicación cuantitativa de su calidad, de forma que quienes lo utilicen puedan evaluar su idoneidad<sup>1,2</sup>. La evaluación y expresión de la incertidumbre de medida permite dar significado a una gran variedad de resultados de medida en los campos de la ciencia, la ingeniería, el comercio, la industria y la reglamentación<sup>3,5</sup>.

La Incertidumbre de medida (frecuentemente denominada en forma abreviada "incertidumbre") es un parámetro que constituye un indicador comparativo de la calidad de la medición, a la vez que permite la obtención de un intervalo de confianza aproximado para el valor verdadero del mensurando<sup>6</sup>. Al tener en cuenta en su cálculo las contribuciones de las componentes de incertidumbre debidas a los errores tanto sistemáticos como aleatorios, permite un enfoque unificado para el estudio de la importancia relativa de cada una de dichas contribuciones, a diferencia de lo que ocurriría antaño, al tener que realizar el "tratamiento estadístico" y la "propagación del error" por separado, sin que se pudieran integrar ambos enfoques<sup>7</sup>.

La incertidumbre de medida puede provenir de fuentes diversas, como del instrumento de medida, del objeto que está siendo medido, del medio ambiente y del operador. La incertidumbre puede estimarse utilizando el análisis estadístico de un conjunto de mediciones y/o utilizando otras fuentes de información de los procesos de medición<sup>1</sup>.

En la norma NC-ISO/IEC 17025:2006 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración" se plantea, como requisito imprescindible para los laboratorios de ensayos, tener y aplicar procedimientos para la determinación de la incertidumbre asociada a la medición<sup>8</sup>.

La Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (GUM) proporciona reglas generales para evaluar y expresar la Incertidumbre de medida sin brindar instrucciones detalladas y específicas, referidas a una técnica concreta. Tampoco se ocupa de cómo utilizar la incertidumbre de un resultado de medida particular, una vez evaluada, para otros fines<sup>1</sup>.

Como complemento de lo señalado en la norma NC-ISO/IEC 17025:2006, el Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC) establece la política de Incertidumbre de la Medición con el obje-

tivo de precisar y establecer las prácticas a seguir en cuanto a la evaluación y el uso de la incertidumbre<sup>9</sup>; pero no describe procedimientos específicos sobre la base de las condiciones técnicas, materiales y de información de que disponen los laboratorios.

De manera general los documentos citados se refieren a la relación de los fundamentos teórico-metodológicos que sustentan la estimación de la Incertidumbre de medida y ofrecen ejemplos prácticos para su aplicación, sin embargo, en la mayoría de los casos se refieren a procesos bajo condiciones experimentales controladas, que no logran reproducir el ambiente rutinario de trabajo.

Todo lo anterior refleja la existencia de una contradicción externa entre los requisitos impuestos a los ensayos de los laboratorios de Análisis Químico Cuantitativo, que tienen como contenido inherente la evaluación y la estimación de la incertidumbre de la medida y su capacidad real para cumplirlos.

En este trabajo se presentan los resultados de la estimación de la Incertidumbre de medida en ensayos por Espectrometría de Emisión Óptica, en muestras de aceros al carbono y de baja aleación; así como la verificación de los estimados mediante ensayos a un Material de Referencia Certificado, como alternativa cuando no se dispone de resultados de participación en ensayos de Aptitud.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Uno de los métodos más utilizados para determinar la composición química en muestras de aceros es la Espectrometría de Emisión Óptica. En este caso, la estimación de la Incertidumbre de medida está relacionada con la determinación del contenido de carbono, manganeso, fósforo, azufre y silicio en muestras de acero al carbono y de baja aleación, siguiendo la Instrucción de Ensayo IEN-0102e<sup>10</sup>, la cual tiene como referencia la Norma ASTM E415-15<sup>11</sup>.

Se utilizó, como gas inerte, Argón grado espectrométrico (Argón 5.0) suministrado por MESSER Group, Alemania. Tela Abrasiva ZK713X (tamaño de grano G-36 y G-60) de VSM-Vitex Abrasivos, S.A., Alemania. Material de Referencia Certificado IARM 194A de Analytical Reference Materials International, Estados Unidos. Material de Referencia Espectrométrico IMZ-114 de Instituto Metalúrgico de Silesia, República de Polonia; distribuido por Brammer Standard Company, Inc., Estados Unidos. Material de Referencia (Setting-up Sample) BS 04D de Brammer Standard Company, Inc., Estados Unidos. Material de Referencia BS 6418 de Brammer Standard Company, Inc., Estados Unidos.

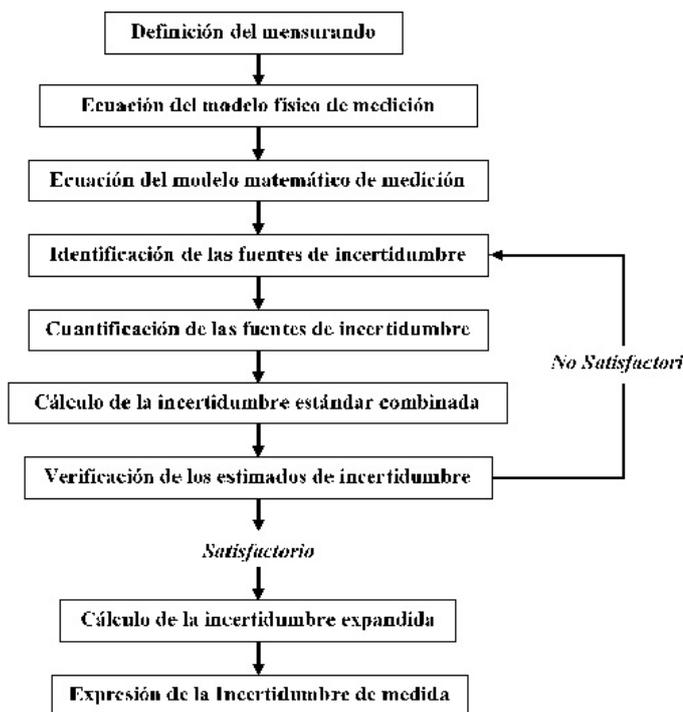
Equipos empleados: Cortadora de disco abrasivo Pedrazzoli A 350 Brown Special de Italia, Esmeriladora G9-250 de la República Popular Democrática de Corea, Rectificadora de dos discos HERZOG HT-350-2 de Alemania, Filtro Purificador de Argón Sircal Instruments MP-2000 de Reino Unido, Cuántometro de Emisión Óptica OBLF QSG 750-II de Alemania.

El procedimiento para la estimación de la Incertidumbre de medida, presentado en este trabajo, está basado en el enfoque de la Guía ISO GUM y responde a lo planteado por la NC ISO/IEC 17025:2006<sup>8</sup> acerca de las exigencias para estimar la incertidumbre asociada a los resultados de ensayo, en correspondencia con la Política de Incertidumbre de la Medición del Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba<sup>9</sup>.

El procedimiento propuesto se distingue por los siguientes rasgos:

- Reproduce las condiciones rutinarias de trabajo
- Incluye todas las fuentes de incertidumbre, determinadas desde el ciclo de medición, mediante un análisis de causa-efecto.
- Tiene en cuenta las contribuciones de las fuentes de incertidumbre debidas a los errores tanto sistemáticos como aleatorios.
- Evalúa la incertidumbre estándar mediante análisis estadístico de series de observaciones y de otros medios.
- Permite el estudio de la importancia relativa de la contribución de cada una de las fuentes de incertidumbre.
- Divide el Rango Cuantitativo de la determinación en intervalos de concentración, para cada uno de los cuales se estima la Incertidumbre de medida.
- Incluye la verificación de los estimados de incertidumbre utilizando Materiales de Referencia (una alternativa cuando no se tienen resultados de participación en un Ensayo de Aptitud).

El mismo responde a la siguiente estructura:



**Fig. 1:** Estructura del procedimiento para estimar la Incertidumbre de medida.

## DISCUSIÓN Y RESULTADOS

### Definición del mensurando

Concentración de C, Mn, P, S y Si, expresada en % m/m, en muestras de aceros al carbono y de baja aleación.

### Ecuación del modelo físico de medición

Este ensayo se fundamenta en la relación directa que existe entre la concentración del elemento de interés y la intensidad de luz emitida por sus átomos, luego de ser excitados por una fuente de energía<sup>12</sup>.

$$\omega_x = f(I_x) \quad (1)$$

$\omega_x$ : Concentración del elemento de interés expresada en % m/m.

$I_x$ : Intensidad de luz emitida por los átomos del elemento de interés.

### Ecuación del modelo matemático de medición

Los resultados de concentración se obtienen a partir de  $n$  observaciones repetidas e independientes:

$$\omega_x = \overline{\omega_x} \quad (2)$$

$\omega_x$ : Concentración del elemento de interés expresada en % m/m.

$\overline{\omega_x}$ : Valor medio de las observaciones repetidas del analito.

### Identificación de las fuentes de incertidumbre

A partir del modelo de medición y siguiendo el ciclo de medición, a través de un análisis causa-efecto, se identificaron las siguientes fuentes de incertidumbre:

- # Variaciones en las observaciones repetidas ( $u_r$ ).
  - Homogeneidad de la muestra.
  - Variaciones en la preparación de la superficie de quema.
    - Variaciones debidas al analista.
    - Homogeneidad del tamaño de grano del abrasivo utilizado.
- # Variaciones asociadas al método de ensayo ( $u_m$ ).
  - Conocimiento incompleto de los efectos de las condiciones ambientales.
  - Variaciones en la imagen óptica.
    - Variaciones por vaporización.
    - Variaciones por excitación.
  - Errores por polarización de la ventana óptica.
  - Error de registro.
- # Resolución finita del instrumento ( $u_{RES}$ ).
- # Error estándar de la curva de calibración ( $u_{SR}$ ).
  - Valores inexactos de la concentración equivalente del fondo espectral.
  - Valores inexactos de las correcciones aditivas (line interference).
  - Valores inexactos de las correcciones multiplicativas (inter-elements effects).
  - Valores inexactos de los coeficientes de regresión.
    - Valores inexactos de los Materiales de Referencia.

La Figura 2 ilustra el diagrama causa efecto con todas las fuentes de incertidumbre identificadas para el sistema analítico.

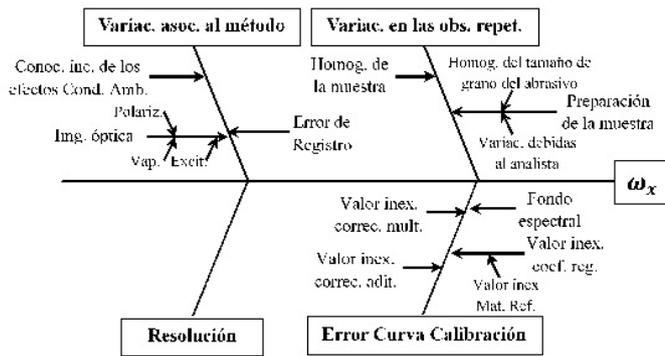


Fig. 2: Diagrama causa-efecto con las principales fuentes de incertidumbre.

### Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

A partir de un análisis exhaustivo del método de ensayo, desde el ciclo de medición<sup>13</sup> y relacionando todas las fuentes de incertidumbre mediante un análisis de causa-efecto, se evaluó la incertidumbre que aporta cada una de las fuentes, expresada como una desviación estándar (incertidumbre estándar).

La Guía ISO GUM /1/ muestra la forma de evaluar esta incertidumbre a partir de una distribución de valores posibles de la magnitud de entrada. Esta distribución de probabilidad puede basarse en una distribución de frecuencias (evaluación Tipo A), es decir, en una serie de observaciones, o puede tratarse de una distribución supuesta a priori (evaluación Tipo B).

Los resultados de la incertidumbre estándar asociada a las fuentes de incertidumbre identificadas se muestran en las Tablas 1, 2 y 3.

La incertidumbre estándar combinada  $u_c$  para cada nivel de concentración se calculó según:

$$u_c = \sqrt{[u_r]^2 + [u_m]^2 + [u_{res}]^2 + [u_{SR}]^2} \quad (3)$$

Los resultados de la incertidumbre estándar combinada se muestran en las Tablas 1, 2 y 3.

Aunque  $u_c(y)$  puede ser utilizada universalmente para expresar la incertidumbre de un resultado de medida, frecuentemente es necesario dar una medida de la incertidumbre que defina, alrededor del resultado de medida, un intervalo dentro del cual pueda esperarse encontrar gran parte de la distribución de valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

La nueva expresión de la incertidumbre, que satisface la exigencia de proporcionar un intervalo tal se denomina incertidumbre expandida y se representa por  $U$  (ver resultados en las Tablas 1, 2 y 3). La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre típica combinada por un factor de cobertura  $k$ :

$$U = ku_c(y) \quad (4)$$

Tabla 1: Evaluación de las fuentes de incertidumbre (contenidos bajos).

Evaluación de las fuentes de Incertidumbre (contenidos bajos)					
Fuente	C	Mn	P	S	Si
ur	0,0014	0,0029	0,0003	0,0004	0,0014
um	0,0067	0,005	0,0016	0,0006	0,0029
ures	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05
uSR	0,0015	0,0014	0,0002	0,0003	0,0013
uc	0,0070	0,0059	0,0016	0,0008	0,0035
U	0,0140	0,0119	0,0033	0,0016	0,0070

Tabla 2: Evaluación de las fuentes de incertidumbre (contenidos medios).

Evaluación de las fuentes de Incertidumbre (contenidos medios)					
Fuente	C	Mn	P	S	Si
ur	0,0021	0,0031	0,0002	0,0009	0,0016
um	0,0067	0,005	0,0016	0,0006	0,0029
ures	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05
uSR	0,0015	0,0014	0,0002	0,0003	0,0013
uc	0,0072	0,0060	0,0016	0,0011	0,0036
U	0,0143	0,0121	0,0033	0,0022	0,0071

Tabla 3: Evaluación de las fuentes de incertidumbre (contenidos altos).

Evaluación de las fuentes de Incertidumbre (contenidos altos)					
Fuente	C	Mn	P	S	Si
ur	0,0027	0,0061	0,0003	0,0010	0,0016
um	0,0067	0,005	0,0016	0,0006	0,0029
ures	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05	2,9E-05
uSR	0,0015	0,0014	0,0002	0,0003	0,0013
uc	0,0074	0,0080	0,0016	0,0012	0,0036
U	0,0147	0,0160	0,0033	0,0024	0,0071

El hecho de tener en cuenta las contribuciones de las componentes de incertidumbre debidas a los errores tanto sistemáticos como aleatorios, permitió un enfoque unificado para el estudio de la importancia relativa de cada una de dichas contribuciones (Fig. 3).

Esto permitió identificar, como principales fuentes de incertidumbre, las variaciones por vaporización y excitación y la obtención de la imagen óptica.

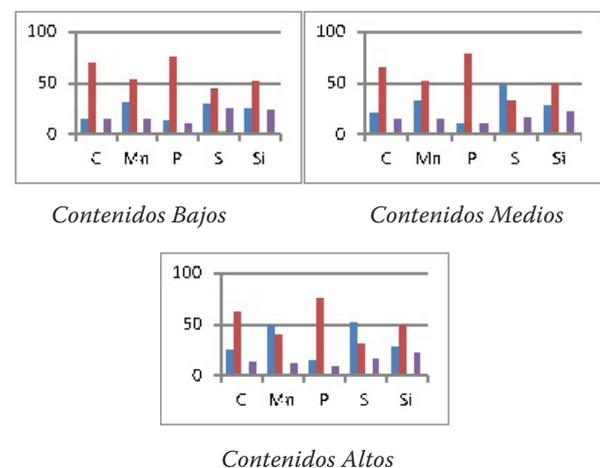


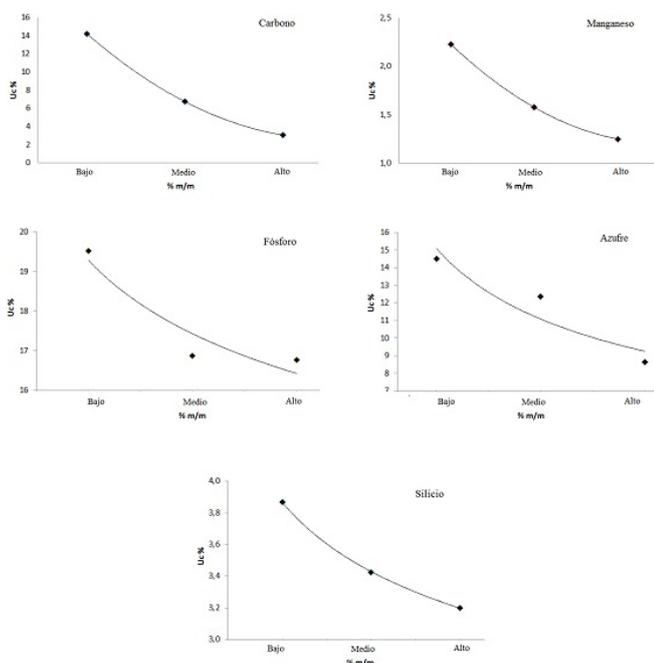
Fig. 3: Importancia relativa de las fuentes de incertidumbre

### Verificación de los estimados de Incertidumbre de medida.

La mayoría de los autores coinciden en la existencia de una relación entre la concentración del analito y su incertidumbre estimada<sup>14-18</sup> en contraposición a la estimación de la Incertidumbre de medida a un único nivel de concentración<sup>19</sup>, que la trata como una propiedad del método más que del resultado en sí.

Por ello, como un primer paso para la verificación de los estimados de Incertidumbre de medida, se determinó la tendencia de variación de la incertidumbre obtenida con la concentración (Fig. 4). El comportamiento observado coincide con el reportado en la literatura<sup>20</sup> aunque para los elementos Fósforo y Azufre, los resultados no se ajustan bien al modelo debido a que, aun cuando se especifican tres niveles de concentración, se trata de contenidos muy bajos de estos elementos.

La comprobación de la existencia de una relación entre la concentración del analito y su incertidumbre estimada demuestra la necesidad de reportarla asociada al nivel de concentración del analito, reduciendo, significativamente, la subestimación o sobreestimación de la Incertidumbre de medida.



**Fig. 4:** Tendencia de variación de la incertidumbre estimada con la concentración.

Para comprobar los estimados de Incertidumbre de medida utilizamos el parámetro estadístico  $T$  según Heydorn que sirve para verificar si la distribución de las diferencias observadas entre los resultados obtenidos y el valor asignado es consistente con la incertidumbre asignada a estos<sup>21</sup>. Este parámetro tiene una distribución aproximada a la distribución Chi cuadrado ( $\chi^2$ ), verificándose el estimado de la incertidumbre combinada si su valor se encuentra en el intervalo  $\chi^2(v, 0,05) \leq T \leq \chi^2(v, 0,95)$  para el número de grados de libertad correspondiente.

$$T = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n \frac{(\omega_{ij} - \mu)^2}{u_c^2} \quad (5)$$

$k$ : Número de grupos de resultados.

$n$ : Número de replicados por grupo.

$u_c$ : Incertidumbre estándar combinada sobre el resultado del laboratorio.

$\omega_{ij}$ : Resultado de la medición.

$\mu$ : Resultado esperado.

El parámetro  $T$  puede evaluarse a través de los resultados obtenidos por el laboratorio en Ensayos de Aptitud<sup>20</sup>. Dado que nuestro ensayo no ha sido incluido aún en ninguno, proponemos verificar los estimados de incertidumbre, evaluando el parámetro  $T$  mediante resultados obtenidos de un Material de Referencia apropiado (Material de Referencia BS 6418 de Brammer Standard Company, Inc., Estados Unidos, Certificado No. 6418-020195), al que se le realizaron cinco determinaciones. Se tomó como resultado esperado ( $\mu$ ), el valor certificado.

**Tabla 4:** Resultados de la verificación de los estimados de incertidumbre.

	C	Mn	P	S	Si
<b>Valor Acept.</b>	0,255	1,42	0,010	0,004	1,54
<b>Réplicas</b>	0,2482	1,4246	0,0089	0,0047	1,5412
	0,2470	1,4209	0,0089	0,0047	1,5407
	0,2476	1,4127	0,0089	0,0051	1,5391
	0,2483	1,4146	0,0090	0,0045	1,5389
	0,2486	1,4164	0,0089	0,0046	1,5457
<b>Uc</b>	0,0072	0,0080	0,0016	0,0008	0,0036
<b>T</b>	<b>4,8389</b>	<b>1,8341</b>	<b>2,2813</b>	<b>4,3750</b>	<b>2,8117</b>
<b>Criterio</b>	<b>Se acepta</b>				

La Tabla 4 muestra que, para este número de grados de libertad, el valor de  $T$  ( $0,7107 \leq T \leq 9,4877$ ) verifica que la distribución de las diferencias observadas entre los resultados obtenidos y el valor esperado, es consistente con la Incertidumbre de medida asociada a estos.

## CONCLUSIONES

De manera general, la literatura relaciona los fundamentos teórico-metodológicos que sustentan la estimación de la incertidumbre de medida y ofrece ejemplos prácticos para su aplicación, sin embargo, en la mayoría de los casos se refiere a procesos bajo condiciones experimentales controladas, que no logran reproducir el ambiente rutinario de trabajo.

La identificación de las fuentes de incertidumbre a través de un análisis causa-efecto, permitió la evaluación de los componentes que contribuyen a la variabilidad de los resultados de ensayos por Espectrometría de Emisión Óptica en aceros al carbono y de baja aleación.

El procedimiento aplicado permitió la estimación de la incertidumbre de medida asociada a los resultados de ensayos por Espectrometría de Emisión Óptica en aceros al carbono y de baja aleación, reproduciendo las condiciones rutinarias de trabajo.

Los estimados de incertidumbre se verificaron mediante ensayos a un Material de Referencia Certifica-

do, comprobándose que la distribución de las diferencias observadas entre los resultados obtenidos y el valor esperado es consistente con la Incertidumbre de medida asociada a estos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Evaluación de datos de medición. Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (GUM: 1995)*. JCGM 100:2008. Edición Digital 1 en Español. Primera Edición, 2008.
2. Valcárcel, M.; Lendl, B. Analytical chemistry at the interface between metrology and problema solving. *Trends Analyt Chem.* **2004**, *23*, 527-533. DOI: 10.1016/j.trac.2004.05.001.
3. Ellison, S.; Barwick V. J.; Williams A. Legislative limits below detection capability. *Accred. Qual. Assur.* **2000**, *5*, 308-313.
4. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. *Optimising your uncertainty-a case study*. Analytical Methods, AMCTB No. 32, 2008. ISSN 1757-5958.
5. Weitzel, J. *Peer Reviewed: Method Validation*. Institute of Validation Technology, 2014. Disponible en <http://www.ivtnetwork.com/article/quality-design-analytical-procedure>.
6. Leito, I.; Jalukse, L.; Helm I. *Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis course*. Tartu University. 2014. Disponible en <https://sisu.ut.ee/measurement>.
7. Derrégibus, M.; Fuentes, J. *Acerca de la incertidumbre de medición en los ensayos químico analíticos*. SCRIBD, 2002. Disponible en <https://es.scribd.com/doc/58981790/Quimica-incertidumbre>.
8. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración [ISO/IEC 17025:2005 + corrigendum técnico 1:2006 (traducción certificada), IDT]*. NC-ISO/IEC 17025:2006. Segunda Edición, 2006.
9. ÓRGANO NACIONAL DE ACREDITACIÓN DE LA REPÚBLICA DE CUBA. *Política de incertidumbre de la medición*. Pol 3. Revisión 04, 2016.
10. EMPRESA DE ACEROS INOXIDABLES LAS TUNAS. *Ensayo por espectrometría de emisión óptica en el Cuantómetro OBLF QSG 750-II*. ACINOX Las Tunas, 2017.
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry*. ASTM International, 2016.
12. Slickers, K. *Automatic Atomic-Emission-Spectroscopy*. Universidad de Brültsche, 1993. ISBN: 3-9803333-1-0.
13. Hechavarría, A. *Estimación de la incertidumbre del resultado en la determinación espectrofotométrica de sulfato en agua, una visión desde el ciclo de medición*. Tesis en opción del título académico de Máster en Química. Universidad de Oriente. Cuba, 2016.
14. Thompson, M. Variation of Precision with Concentration in an Analytical System. *Analyst.* **1988**, *113*, 1579-1587.
15. Thompson, M.; Coles, B. J. Examples of the 'characteristic' function applied to instrumental precision in chemical measurement. *Accred. Qual. Assur.* **2009**, *14*, 147-150. DOI: 10.1007/s00769-008-0476-5.
16. Thompson, M.; Coles, B. J. Use of the 'characteristic function' for modeling repeatability precision. *Accred. Qual. Assur.* **2011**, *16*, 13-19. DOI: 10.1007/s00769-010-0719-0.
17. Thompson, M. The characteristic function, a method-specific alternative to the Horwitz function. *J. AOAC Int.* **2012**, *95*, 1803-1806.
18. Jiménez, J.; Alvarez, M. Modelling uncertainty in a concentration range. *Accred. Qual. Assur.* **2009**, *14*, 15-27.
19. Fortunato, G.; Wunderli, S. Evaluation of the combined measurement uncertainty in isotope dilution by MC-ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 111-116. DOI: 10.1007/s00216-003-2035-6.
20. Hechavarría, A.; Arada, M. de los A. Estimación de la incertidumbre de la medición en análisis químico, un caso de estudio. *Rev. Cubana Quím.* **2017**, *29*, 54-72. e-ISSN: 2224-5421.
21. Heydorn, K.; Stjernholm, B. Verification of uncertainty budgets. *Accred Qual. Assur.* **2005**, *10*, 403-408.