

**MEDICIÓN E
INCERTIDUMBRE, EN
QUÍMICA ANALÍTICA
CURVA DE CALIBRACIÓN
MULTIPUNTO.**



Medición e incertidumbre, en química analítica curva de calibración multipunto.

© José Luis Rosales Saavedra¹, Christian Santander Valeriano¹

Primera edición - Febrero 2026.

LO JUSTO S.A.C.

Composición: Marketing - LO JUSTO S.A.C.

Fotografía: Marketing - LO JUSTO S.A.C.

Jr. Huánuco Nro. 204 Semi Rural Pachacútec, Cerro Colorado, Arequipa, Perú.

Teléf. móvil: (+51) 998 656 536

E-mail: controloperaciones@lojusto.com

Lab-PMR@lojustosac.com

Depósito Legal: 2026-01341

Interpretación de los certificados de material de referencia. © 2 by José Luis Rosales Saavedra¹, Christian Santander Valeriano¹, licensed under CC BY-NC-ND 4.0

© 2026, LO JUSTO S.A.C. - Reservados todos los derechos.

MEDICIÓN E INCERTIDUMBRE, EN QUÍMICA ANALÍTICA CURVA DE CALIBRACIÓN MULTIPUNTO

1. Introducción

La medición en química analítica cuantitativa mediante curvas de calibración se basa en la relación entre la magnitud fisicoquímica registrada por el instrumento (como absorbancia o transmitancia) y su interpretación metrológica a través de Materiales de Referencia Certificados (MRC), expresados en unidades de concentración o cantidad de sustancia.

El proceso comprende tres etapas inseparables: primero, la obtención de la función de calibración (FC) que vincula la señal del instrumento con la cantidad de sustancia; segundo, la aplicación de esta función para determinar la concentración de la muestra; y tercero, la verificación del método realizada por el laboratorio, concebida como un proceso integral de control de calidad y no como una acción aislada del analista.

En cada etapa se resalta la importancia de mantener la trazabilidad metrológica conforme al Sistema Internacional de Unidades (SI), un requisito fundamental para asegurar validez, precisión y comparabilidad nacional e internacional, garantizando resultados confiables y reproducibles. Esta disertación aborda el tema desde un enfoque teórico y holístico, describiendo en detalle los pasos para la correcta obtención y uso de la FC. Se emplea como ejemplo práctico la determinación cuantitativa de cadmio por espectroscopia de absorción atómica, basado en el ejemplo A5: Determinación de la liberación de cadmio de artículos de cerámica por espectrometría de absorción atómica, dado en la referencia [1].

Para facilitar el tratamiento de la data, asumiremos que la muestra a evaluar es líquida, cadmio en agua, para ello se digesto 100mL de muestra y se recomponen a 100mL con agua purificada después de digestión, para ser sometida a análisis por Absorción Atómica, la ecuación fundamental queda establecida por la ecuación dada a continuación:

$$[\text{mg/L}]_{\text{Cd}} = V_{\text{pred}} + \delta_{\text{repro}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$[\text{mg/L}]_{\text{Cd}}$ = Concentración de Cadmio en mg/L

V_{pred} = Valor predicho por regresión

δ_{repro} = Corrección por reproducibilidad su valor es cero, mas no su incertidumbre

2. Función de Calibración

En la mayoría de las mediciones instrumentales en química analítica cuantitativa, la magnitud básica registrada por el equipo no se corresponde directamente con la cantidad de sustancia, salvo excepciones como las balanzas, cuyo resultado se vincula directamente a la unidad fundamental de masa (kilogramo).

Por ejemplo, en espectrofotometría se mide una magnitud fisicoquímica como la absorbancia o la transmitancia, mientras que los resultados se expresan en unidades de concentración, como mg/L, $\mu\text{g/L}$, mol/L etc. Debido a que estas magnitudes instrumentales están funcionalmente relacionadas con la propiedad química o fisicoquímica de interés, es indispensable establecer una FC que relacione la señal del instrumento con la concentración que se busca determinar, aplicando las correcciones correspondientes.

Idealmente, dicha función es lineal o puede ajustarse para aproximarse a la linealidad, como cuando se trabaja con soluciones diluidas bajo la Ley de Beer-Lambert en espectrofotometría. Sin embargo, en ciertos casos la función puede ser polinómica o adoptar formas matemáticas más complejas, lo que complica el ajuste y la estimación rigurosa de la incertidumbre asociada.

La obtención precisa de la FC requiere la selección adecuada de los niveles de concentración y los MRC disponibles. Esto permite estimar la incertidumbre en diferentes rangos, así como definir límites de detección y cuantificación bajo condiciones controladas y aplicando el método correctamente.

Es importante destacar que la incertidumbre es un vínculo inseparable entre calibración y medición, componentes complementarios de un mismo proceso, según lo define el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM): [2]

Calibración: Operación que, bajo condiciones especificadas, establece en una primera etapa una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociados obtenidos a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas; y en una segunda etapa utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

El proceso de medición en química analítica cuantitativa debe seguir pasos rigurosos para

garantizar la trazabilidad metrológica: verificación del sistema de medición, ajuste del instrumento si es posible, y calibración u obtención de la FC.

Al obtener y evaluar la FC debe considerarse:

- **Linealidad o proporcionalidad:** Confirmar que exista una relación proporcional (lineal preferiblemente) adecuada entre el mensurando y la respuesta del instrumento, conforme al método empleado.
- **Regla de decisión:** Establecer criterios para evaluar la función y su incertidumbre, comparándolos con objetivos definidos en la verificación, para determinar conformidad o necesidad de ajustes.
- **Correcciones:** Decidir si aplicar factores de corrección a los resultados o incorporarlos como componentes adicionales de incertidumbre, si no se corrigen explícitamente.

3. Función de calibración y medición

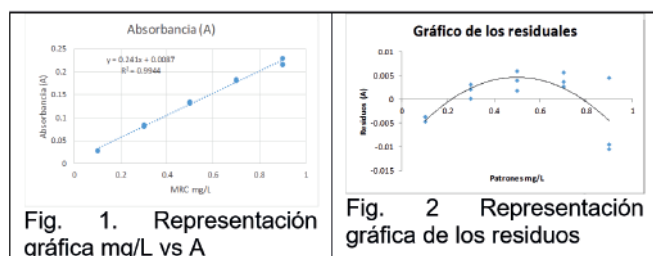
Para ilustrar la obtención de la FC ajustada a nuestro ejemplo inicial y la incertidumbre asociada al valor predicho por regresión, se emplea el ejemplo A5 mencionado previamente [1].

En el ejemplo, se utiliza una matriz de cinco niveles y tres repeticiones de los MRC de cadmio, cuyos resultados se resumen en la siguiente tabla:

Tabla N° 1: Resultados de FC

Concentración MRC mg/L	Absorbancia réplicas		
	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3
0.1	0.028	0.029	0.029
0.3	0.084	0.083	0.081
0.5	0.135	0.131	0.133
0.7	0.180	0.181	0.183
0.9	0.215	0.230	0.216

En la gráfica de los resultados (Fig. 1) se observa una aparente linealidad, pero al analizar los residuos (Fig. 2) surge una tendencia de no linealidad, lo cual es común dado que la linealidad según la Ley de Beer-Lambert solo se mantiene en diluciones ideales.



A pesar de esto, en química suele asumirse linealidad para coeficientes de determinación R^2 mayores a 0.99. Mediante análisis de regresión, usando software común como Excel, se obtuvieron los parámetros:

Parámetro	Valor	Desviación estándar
Coefficiente de determinación R^2	0.9944	-----
Desviación estándar regresión (S)	0.0055	-----
Intercepción (Punto de corte). β	0.0087	0.0029
Pendiente m	0.2410	0.0050

La muestra, tras digestión, fue medida dos veces, con un valor promedio de $V_{pred} = 0.26$ mg/L.

Para hallar la incertidumbre combinada, debemos aplicar la ley general de propagación de la incertidumbre a la ecuación 1, quedando como:

$$u_{[mg/L]_{Cd}} = \sqrt{(u_{V_{pred}})^2 + (\delta_{repro})^2} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$u_{V_{pred}}$ = Incertidumbre típica del valor predicho por la regresión

δ_{repro} = Aporte por reproducibilidad

La incertidumbre combinada del valor predicho por regresión será:

$$u_{V_{pred}} = \sqrt{(u_R)^2 + (u_{P_1})^2 + (u_{P_2})^2 + (u_{P_3})^2 + (u_{P_4})^2 + (u_{P_5})^2} \quad \text{Ec. 3}$$

El aporte por regresión u_R puede ser obtenido por la ecuación sugerida por la Guía CG 4 EURACHEM / CITAC la cual establece:

$$u_R = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(V_{pre} - \bar{P})^2}{\left(\sum(P_i^2) - \frac{(\sum P_i)^2}{n}\right)}} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

S = Desviación estándar de la regresión: 0.0055

m = Pendiente: 0.2410

P = Numero de mediciones a la muestra: 2

n = Matriz: 15

V_{pre} = Valor predicho: 0.26mg/L

\bar{P} = promedio de los patrones: 0.5mg/L

$\sum(P_i^2)$ = Suma cuadrada de los patrones: 1.65

$(\sum P_i)^2$ = Cuadrado suma de los patrones: 6.25

Sustituyendo los valores en la Ecuación 4, queda:

$$u_R = \frac{0.0055}{0.2410} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0.26 - 0.5)^2}{\left(1.65 - \frac{6.25}{15}\right)}} = 0.018 \text{ mg/L}$$

Los patrones fueron preparados a partir de un Material de Referencia Certificado (MRC) de cadmio de 500 mg/L \pm 0.5 mg/L, por lo que es necesario estimar la incertidumbre asociada a cada patrón en función del factor de dilución aplicado. Aunque en el ejemplo citado no se

especifica dicho factor, para obtener los aportes individuales de cada patrón se debe partir de la ecuación fundamental:

$$\left[P_{i\text{mg/L}} \right] = P_M \cdot \frac{A_i}{D_i} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$P_{i\text{mg/L}}$ = Concentración del Patrón i

P_M = Concentración de la solución Madre 500mg/L

A_i = Alícuota de la solución madre para preparar el patrón i

D_i = Dilución usada para el patrón i

La incertidumbre combinada de la concentración de cada patrón se estima aplicando la ley de propagación de incertidumbre, pudiendo emplearse la Regla N° 2, la cual considera las contribuciones parciales de cada variable involucrada.

La incertidumbre estándar asociada a los materiales volumétricos puede considerarse como el Error Máximo Permissible (EMP) dividido por la raíz cuadrada de 3, siempre que se haya establecido conformidad previa con el certificado de calibración correspondiente a cada material volumétrico. $(|E|+U) < \text{EMP}$:

$$u_{c[P_{i\text{mg/L}}]} = \left[P_{i\text{mg/L}} \right] \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{P_M}}{P_M} \right)^2 + \left(\frac{\text{EMP}_{A_i}/\sqrt{3}}{A_i} \right)^2 + \left(\frac{\text{EMP}_{D_i}/\sqrt{3}}{D_i} \right)^2} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

u_{P_M} = Obtenida del MRC, $\frac{U_{CER}}{2}$.

$\left[P_{i\text{mg/L}} \right]$ = Valor preparado del patrón i

La incertidumbre combinada podría ahora ser obtenida para cada patrón según se presenta en la tabla N° 2

Tabla N° 2: Estimación de la incertidumbre de los patrones Pi

V. Nominal	Alícuota	EMP	$u_{P_{i\text{mg/L}}}$
mg/L	μL	μL	mg/L
0.1	20	0.16	0.00048
0.3	60	0.48	0.0014
0.5	100	0.80	0.0024
0.7	140	1.12	0.0033
0.9	180	1.44	0.0043
Dilución de cada patrón			100mL
EMP Matraz aforado de dilución			± 0.1mL
Micropipeta 20μL a 200μL. EMP			± 0.8%
Solución Madre (MRC) 500 mg/L			± 0.5 mg/L
Nota: Las diluciones y el material volumétrico empleado solo se colocaron como ejemplo ya que no son reportadas en la literatura original			

La incertidumbre combinada del valor predicho será obtenida por sustitución de la Ecuación 3, quedando como:

$$u_{pre} = \sqrt{(0.018)^2 + (0.00048)^2 + (0.0014)^2 + (0.0024)^2 + (0.0033)^2 + (0.0043)^2}$$

$$u_{pre} = 0.019\text{mg/L}$$

4. Verificación del método:

Como es sabido por todos, la verificación de un método es exigencia fundamental para poder ejecutar mediciones trazables, para ello se hace necesario la aplicación de diseños experimentales que permitan demostrar a través de evidencias objetivas de que se alcanzan los parámetros de desempeño, para este boletín solo nos centraremos en la reproducibilidad.

La reproducibilidad objetivo a alcanzar puede ser la tomada del estándar método, donde se reporta que la reproducibilidad objetivo por Absorción Atómica (AA) y digestión total sigue la ecuación:

$$S_R = 0.0300[\mu\text{g/L}] + 0.94$$

Donde:

$[\mu\text{g/L}]$ = Concentración 9 μg/L a 1 943 μg/L

En consecuencia, para un nivel de 0.26 mg/L (260 μg/L), el laboratorio debe demostrar que alcanza una reproducibilidad mejor a:

$$S_R = 0.0300 \cdot 260 + 0.94 = 8.74\mu\text{g/L}$$

8.74 μg/L (0.0087mg/L)

Esta verificación podría ser realizada a través de diseños experimentales, por ejemplo, 8 periodos dos repeticiones y "n" niveles según lo recomienda la Guía Eurachem [2].

Para efectos de cálculo asumiremos que el laboratorio alcanza una reproducibilidad menor, pero la maximiza usando la reportada por el estándar método. En consecuencia, la reproducibilidad sería 0.0087mg/L, la incertidumbre combinada del valor predicho sería obtenida por sustitución en la **Ecuación 2**:

$$u_{[mg/L]_{cd}} = \sqrt{(0.019)^2 + (0.0087)^2} = 0.021\text{mg/L}$$

Los grados efectivos de libertad pueden ser obtenidos por la ecuación de Welch-Satterthwaite

$$v_{eff} = \frac{u_{[mg/L]_{cd}}^4}{\sum \frac{u_i^4}{GL}}$$

Los grados efectivos de libertad están limitados por la regresión 14 grados de libertad y el diseño empleado en la verificación (ocho periodos dos repeticiones, equivalen a 15 grados de libertad por nivel)

$$v_{eff} = \frac{0.021^4}{\frac{0.018^4}{15} + \frac{0.0087^4}{15}} = 26$$

5. Incertidumbre expandida

Por la teoría del límite central que establece que las combinaciones de diferentes distribuciones originan una distribución normal a menos que exista una distribución no normal muy superior a las demás, la distribución resultante será normal.

El factor de cobertura k para un 95,45% es 2,1009, la incertidumbre expandida vendrá dada por la ecuación

$$U_{Exp} = k \cdot u_{[mg/L]Cd} = 0.0044 mg/L$$

Reporte:

- 0,260mg/L \pm 0,005mg/L; Una cifra significativa, redondeo por exceso.
- 0,2600mg/L \pm 0,0044mg/L; Dos cifras significativas

6. Conclusiones:

- La obtención y uso adecuado de la Función de Calibración (FC), fundamentada en principios metrológicos y soportada por Materiales de Referencia Certificados, constituye un elemento esencial para asegurar la validez, trazabilidad y confiabilidad de los resultados en la química analítica cuantitativa.
- Si bien la linealidad de la FC representa una condición ideal, en la práctica su aceptación debe basarse no únicamente en valores elevados del coeficiente de determinación (R^2), sino también en el análisis crítico de los residuos y en la evaluación de su impacto sobre la incertidumbre de medición, evitando interpretaciones simplificadas del desempeño del método.
- La estimación rigurosa de la incertidumbre debe abordarse como un proceso integral que incorpore de manera consistente las contribuciones derivadas de la regresión, la preparación de los patrones, la reproducibilidad del método y las decisiones adoptadas durante la calibración. Solo bajo este enfoque es posible obtener resultados metrológicamente válidos, comparables y técnicamente defendibles.
- Finalmente, la verificación del método se consolida como un requisito indispensable para demostrar la aptitud del sistema de medición bajo condiciones reales de uso, reforzando el concepto de que calibración, medición e incertidumbre no son etapas aisladas, sino componentes inseparables de un mismo proceso analítico trazable.

7. Bibliografía

- Ellison, S. L. R., & Williams, A. (Eds.). (2012). Guía CG 4 EURACHEM / CITAC: Cuantificación de la incertidumbre en medidas analíticas (3ª ed. inglesa; 1ª ed. española). LGC, Reino Unido.
- Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). Disponible en www.eurachem.org



AREQUIPA:

Jirón Huánuco 204,
Semi Rural Pachacútec,
Cerro Colorado - Arequipa.

LIMA:

Calle Beta Nro. 147. - Urb. Parque de la
Industria y Comercio, Callao - Callao.

MOQUEGUA:

Pampas de San Antonio Mz. C-4B,
Lt. 18 Sector A - Moquegua.

Contáctanos:

