

El problema oculto de la referencia: blancos, patrones, controles y calibraciones forman parte del sistema de medición

Juan Segurola

3Dresyns by Resyner Technologies S.L.

© 2026 Juan Segurola. Todos los derechos reservados.

Correspondencia: info@3Dresyns.com · www.3Dresyns.com

HEB-005 · Artículo técnico independiente · Versión v0.2

DOI: 10.5281/zenodo.22915086

Resumen

Una referencia suele tratarse como la parte estable de un experimento: se supone que el blanco es cero, que el patrón es correcto, que el control define el comportamiento normal y que un certificado de calibración ancla el instrumento. En la práctica, cada referencia es en si misma un objeto medido integrado en un sistema de medición. Su identidad, preparación, matriz, geometría, envejecimiento, momento de uso, exposición ambiental, intervalo, incertidumbre y modo de empleo pueden formar parte del error final. Este artículo desarrolla el problema oculto de la referencia como un fallo metodológico general en el que la confianza se transfiere desde la etiqueta de una referencia hasta una conclusión científica sin demostrar que la referencia siga siendo válida para la muestra, el momento y la decisión estudiados. Un caso fotoquímico documentado ilustra la inválidación temporal: una referencia de benzofenona químicamente apropiada podía convertirse en metrológicamente inadecuada cuando la respuesta instrumental derivaba entre la referencia y la muestra desconocida. La calibración radiométrica ofrece un segundo ejemplo: la trazabilidad en un espectro, una geometría o un plano no válida automáticamente lecturas realizadas en condiciones diferentes. La discusión distingue blancos, patrones, controles, artefactos de calibración y muestras de verificación, y propone un marco de validez de referencia basado en identidad, conmutabilidad, proximidad temporal, intervalo, estado, incertidumbre, mediciones de referencia antes y después y verificación independiente. La conclusión central es que una referencia no está fuera del experimento. Es uno de los componentes experimentales que también debe cualificarse.

Palabras clave: material de referencia; blanco; control; calibración; trazabilidad; conmutabilidad; deriva; bracketing; incertidumbre de medición; sistema de medición; fotoquímica; radiometría; inferencia científica

1. Propósito y límite de evidencia

Muchos experimentos se organizan alrededor de un objeto de comparación aparentemente estable. Un blanco define el fondo. Un patrón define una escala. Un control positivo o negativo define el comportamiento esperado. Un artefacto de calibración vincula la indicación de un instrumento con un valor de referencia. Una muestra de verificación controla si un proceso sigue bajo control. Estos recursos son indispensables, pero su autoridad puede resultar engañosa cuando la referencia se trata como intrínsecamente correcta en lugar de condicionalmente válida.

Este artículo es metodológico. No propone un intervalo universal de calibración, un criterio universal de blanco ni un límite de aceptación específico de un dominio. Esos aspectos corresponden a las normas técnicas y a los Engineering Reviews pertinentes. La pregunta HEB es anterior a la cualificación: ¿qué supuestos se están haciendo cuando una referencia se utiliza para transformar una indicación en una afirmación?

HEB-001 estableció que el sistema de medición incluye el instrumento, la probeta, la referencia, el entorno, el operador, el protocolo y el tratamiento estadístico actuando conjuntamente [1]. HEB-005 desarrolla el componente de referencia de ese sistema.

La proposición central es:

Una referencia solo es válida para las condiciones en las que se ha demostrado su relación con la muestra desconocida.

2. Una referencia no es una etiqueta

El Vocabulario Internacional de Metrología distingue el resultado de medición de la indicación producida por un instrumento y trata la trazabilidad metrológica como una propiedad de un resultado de medición relacionado con una referencia mediante una cadena documentada e ininterrumpida de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a

la incertidumbre de medición [2]. La implicación es importante: la palabra «calibrado» no queda unida permanentemente a un instrumento con independencia de las condiciones de uso.

Una referencia tiene estado físico. Puede envejecer, evaporarse, polimerizar, adsorber humedad, cambiar de concentración, acumular contaminación, sufrir fotoblanqueo, derivar termicamente, perder homogeneidad o manipularse de forma distinta a la muestra desconocida. Incluso cuando su valor certificado o asignado es correcto, su uso en un experimento concreto puede seguir siendo inválido.

Conviene separar cinco preguntas: ¿es correcta la identidad de la referencia? ¿Es apropiado su valor asignado? ¿Es la referencia físicamente comparable con la muestra desconocida? ¿Se midió en el mismo estado instrumental relevante? ¿Es suficientemente pequeña la incertidumbre introducida por la referencia para la decisión prevista?

La validez de una referencia tiene, por tanto, al menos dos capas: validez del valor y validez de uso. Una referencia puede superar la primera y fallar la segunda.

3. Los blancos son mediciones, no ceros

Un blanco se resta habitualmente del resultado de una muestra como si representara un cero exacto. En realidad, un blanco estima contribuciones de disolventes, reactivos, recipientes, offsets del detector, radiación de fondo, contaminación, estructura de línea base u otra parte del procedimiento. Si esas contribuciones varían, el blanco tiene su propia incertidumbre y puede presentar su propia deriva.

Por tanto, la sustracción del blanco solo puede reducir el sesgo cuando el blanco reproduce el fondo que afecta a la muestra desconocida. Un blanco de disolvente puede no reproducir la dispersión de una muestra cargada. Un blanco de celda vacía puede no reproducir reflexiones de una interfaz de probeta. Un blanco de reactivos preparado en otro día puede no representar la contaminación introducida durante la secuencia real de muestras.

La regla general es sencilla: la sustracción no elimina un efecto que el blanco no contenía y puede introducir un error si el blanco contiene un efecto que la muestra no comparte.

4. Los patrones requieren conmutabilidad con la muestra desconocida

Un patrón puede ser exacto como artefacto y, aun así, ser un mal comparador para una muestra concreta. La relación entre patrón y muestra desconocida depende de aquello a lo que responde el sistema de medición. La matriz, la geometría, la distribución espectral, el índice de refracción, las propiedades térmicas, la viscosidad, el estado superficial y la distribución espacial pueden alterar la respuesta incluso cuando el analito o la propiedad nominal sean los mismos.

Se trata de un problema de conmutabilidad en sentido metodológico amplio: ¿se comporta la referencia de forma suficientemente similar a la muestra desconocida para la relación de medición prevista? La respuesta no puede deducirse de un nombre compartido o de un valor nominal.

Una referencia diseñada para calibrar un intervalo también puede dejar de ser fiable cuando se extrapola. La linealidad, el rango del detector, la saturación, la fracción de fondo y la relación señal-ruido pueden cambiar a lo largo de un intervalo de medición. Una referencia situada cerca del centro de un rango no válida automáticamente sus extremos.

5. Caso de estudio I: una referencia correcta medida en el momento equivocado

HEB-001 documenta un caso fotoquímico retrospectivo procedente del trabajo doctoral del autor. Las mediciones relativas del rendimiento cuántico de fosforescencia utilizaban benzofenona como referencia. La referencia químicamente adecuada no resolvía el problema completo porque la respuesta de luminiscencia cambiaba durante una sesión de medición [1]. De forma más general, la metodología de rendimiento cuántico relativo depende de la comparación con una referencia establecida bajo condiciones controladas [4].

Si la muestra desconocida se mide mucho antes o después de la referencia, el denominador utilizado en el cálculo relativo podía representar un estado instrumental diferente. La respuesta práctica consistió en acotar temporalmente la muestra con mediciones de referencia realizadas inmediatamente antes y después. Cuando la deriva era suficientemente suave, la respuesta local de referencia podía estimarse por interpolación.

La lección metodológica es más amplia que la espectroscopía de luminiscencia:

Una referencia correcta medida en un estado equivocado del sistema es una referencia incorrecta para esa medición.

La proximidad temporal forma, por tanto, parte de la validez de la referencia siempre que no se haya demostrado que el sistema es estacionario.

6. Caso de estudio II: la calibración puede ser espectral y geoméricamente incorrecta

ER-203 trata la trazabilidad radiométrica y actinométrica en el procesado de fotopolímeros y establece que la trazabilidad es una cadena ininterrumpida de calibración con incertidumbres declaradas, no una marca comercial ni una pegatina de calibración reciente [5]. También muestra por qué un medidor de trabajo calibrado bajo un espectro y una geometría determinados no hace trazables todas las lecturas posteriores cuando no se controlan el desajuste espectral, la respuesta angular, el intervalo o la temperatura.

Este es un ejemplo de transferencia de referencia. El detector o la fuente calibrados no son el mensurando final. Una cadena conecta la referencia con el instrumento de trabajo y después con el plano de la muestra. Cada paso de transferencia introduce condiciones e incertidumbre.

El punto de HEB-005 no es diseñar el procedimiento radiométrico. ER-203 conserva la titularidad de ese problema de ingeniería. El principio general es que la calibración válida es una relación, no un objeto de forma aislada.

7. Los controles responden preguntas más estrechas de lo que parece

Un control positivo puede mostrar que un sistema es capaz de producir una respuesta esperada. Un control negativo puede mostrar que una respuesta está ausente bajo una condición de comparación declarada. Ninguno de los dos demuestra automáticamente que la muestra experimental este libre de cualquier explicación alternativa.

La interpretación de los controles depende del modo de fallo. Si un control positivo funciona, el ensayo todavía puede ser insensible a una matriz distinta. Si un control negativo está limpio, la contaminación aún puede entrar por una etapa de preparación específica de la muestra. Si ambos controles se comportan como se espera, la muestra desconocida todavía puede encontrarse fuera del intervalo de respuesta válido.

Por tanto, la pregunta debe formularse de manera estrecha: ¿qué modo de fallo excluye este control y bajo qué condiciones? Un control no debe heredar responsabilidad sobre fallos que nunca fue diseñado para detectar.

8. Bracketing, patrones de verificación y validez local

Cuando la deriva es plausible, las comprobaciones locales suelen aportar más información que eventos de calibración lejanos. El bracketing sitúa observaciones de referencia alrededor de la muestra desconocida en el tiempo. Los patrones de verificación comprueban si una relación previamente establecida sigue siendo válida. Las referencias duplicadas pueden revelar variabilidad de preparación o manipulación. La rotación de referencias puede revelar si un artefacto ha desarrollado un defecto oculto.

Estas estrategias no eliminan la incertidumbre. La hacen visible. Su propósito es hacer observable el estado de la referencia en lugar de asumirlo.

Una secuencia de validez de referencia puede expresarse así: definir el mensurando objetivo; identificar el papel de la referencia; verificar identidad y valor asignado; comprobar conmutabilidad con la muestra desconocida; establecer intervalo y geometría relevantes; controlar el estado temporal; propagar la incertidumbre de la referencia [3]; y desafiar el resultado con una comprobación independiente cuando la decisión sea trascendente.

9. El intervalo de calibración es una cuestión científica antes que administrativa

Un intervalo fijo de calendario es conveniente para los sistemas de calidad, pero la validez científica depende de la estabilidad entre calibraciones. Un instrumento estable puede permanecer dentro de tolerancia durante mucho tiempo; un sistema alterado o envejecido puede derivar rápidamente. La evidencia apropiada no es, por tanto, solo la fecha del certificado, sino la combinación del historial de calibración, comprobaciones intermedias, severidad de uso, historial ambiental y sensibilidad de la decisión a la deriva.

La misma lógica se aplica a soluciones de referencia, patrones de trabajo y materiales de control. Las fechas de caducidad y las instrucciones de almacenamiento son controles necesarios, pero no demuestran que una preparación concreta permaneciera inalterada después de abrirse, manipularse repetidamente o exponerse al ambiente.

10. Las referencias independientes son valiosas cuando fallan de manera diferente

La confianza aumenta cuando dos referencias restringen el mismo resultado por vías físicas distintas. La concordancia entre un patrón espectroscópico y un patrón gravimétrico preparado de forma independiente puede ser más informativa que mediciones repetidas del mismo patrón. Un segundo instrumento basado en el mismo artefacto de calibración puede reproducir el mismo error oculto y proporcionar, por tanto, una falsa tranquilidad.

Las referencias independientes son especialmente útiles para detectar fallos de modo común: una concentración errónea compartida, un valor asignado incorrecto, una disolución madre contaminada, un desajuste geométrico o una corrección de software aplicada tanto a la medición primaria como a la de verificación.

11. Modos de fallo de la referencia

Entre los modos de fallo recurrentes se encuentran el fallo de identidad, el fallo en la asignación de valor, la contaminación, el envejecimiento, el desajuste de matriz, el desajuste geométrico, la deriva temporal, la extrapolación de rango, la no linealidad, el desajuste ambiental, la asimetría de manipulación, el desajuste de correcciones de software y la dependencia de modo común entre comprobaciones nominalmente independientes.

Los fallos más peligrosos a menudo no son grandes errores aleatorios. Son sesgos estables que sobreviven a la replicación porque el mismo supuesto sobre la referencia se repite de forma consistente.

La replicación puede demostrar que un procedimiento de referencia es repetible. No puede demostrar que la relación de referencia sea correcta.

12. Relación con el corpus Engineering Review

HEB-005 pregunta si una referencia sustenta realmente el papel inferencial que se le asigna. HEB-002 aborda límites conceptuales ocultos en el razonamiento científico, HEB-003 aborda el razonamiento visual basado en estructura en química y fotoquímica, y HEB-004 aborda el desajuste entre un proxy y el mensurando que pretende representar. HEB-005 es distinto: aborda la validez del propio comparador, blanco, patrón, control o relación de calibración. Los Engineering Reviews específicos de aplicación conservan los problemas detallados de cualificación. ER-203 trata la trazabilidad radiométrica y actinométrica. ER-209 trata el diseño de ejercicios interlaboratorio, incluido el estado de calibración, el cegamiento y la capacidad de medición distribuida [5,6]. HEB-001 conserva los casos históricos del sistema de medición de los que se deriva la presente generalización [1].

El límite es, por tanto, metodológico: HEB-005 identifica el fallo de referencia como una clase de error de razonamiento y del sistema de medición; el corpus ER define la evidencia necesaria para controlar ese fallo en contextos de ingeniería concretos.

13. Conclusiones

Las referencias son indispensables porque la medición es relacional. Su peligro comienza cuando la palabra referencia se trata como una garantía en lugar de como un papel que debe validarse.

Las principales conclusiones son:

1. Un blanco, patrón, control o artefacto de calibración forma parte del sistema de medición; no es una fuente externa de certeza.
2. La validez de una referencia incluye tanto la corrección del valor asignado como la corrección de su uso para la muestra desconocida.
3. La sustracción de blanco solo es válida para componentes de fondo realmente compartidos por blanco y muestra.
4. Un patrón debe ser suficientemente conmutable con la muestra desconocida para la relación de medición prevista.
5. Una referencia correcta puede dejar de ser válida cuando se mide en un estado temporal, ambiental, espectral o geométrico distinto.
6. La calibración válida una relación bajo condiciones declaradas; no convierte un instrumento en universalmente correcto.
7. Los controles excluyen modos de fallo definidos, no todas las explicaciones alternativas.
8. El bracketing y los patrones de verificación hacen observable la estabilidad de la referencia y deben utilizarse cuando la deriva sea relevante para la decisión.
9. Las referencias independientes son más informativas cuando sus modos de fallo son genuinamente diferentes.
10. La repetibilidad de un procedimiento de referencia no establece la corrección de la relación de referencia.

La referencia que nunca se cuestiona puede convertirse en la fuente de error más estable del experimento.

Referencias

[1] Seguro, J. The Hidden Error Budget: Measurement-System Failure, False Precision and Experimental Design in Laboratory Science. HEB-001. 3Dresyns Independent Technical Articles (2026). DOI: 10.5281/zenodo.22862642.

[2] Joint Committee for Guides in Metrology. International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM), 3rd ed., JCGM 200:2012. DOI: 10.59161/JCGM200-2012.

[3] Joint Committee for Guides in Metrology. Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. JCGM 100:2008, with JCGM 100:2008/Amd.1:2026. Base document DOI: 10.59161/JCGM100-2008E. Amendment DOI: 10.59161/PPDI3267.

[4] Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry 83(12) (2011) 2213-2228. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-31.

[5] Segurola, J. Radiometric and Actinometric Traceability for Photopolymer Processing: Irradiance, spectral dose, geometry and calibration transfer. ER-203. 3Dresyns Engineering Publications (2026). Versión DOI: 10.5281/zenodo.22842498.

[6] Segurola, J. Interlaboratory Round-Robin Design for Vat-Photopolymer Materials: Specimen state, protocol transfer and reproducibility statistics. ER-209. 3Dresyns Engineering Publications (2026). Versión DOI: 10.5281/zenodo.22862020.

Limite de conocimiento

Este artículo utiliza definiciones metrológicas ya establecidas en los corpus HEB y ER y trata el caso de rendimiento cuántico de HEB-001 como ejemplo metodológico documentado. No crea nuevos requisitos para materiales de referencia certificados, no define reglas de acreditación de laboratorios ni sustituye ninguna norma sectorial.

Limitaciones

No se intenta realizar un metaanálisis cuantitativo de deriva de referencias, conmutabilidad o intervalo de calibración. La importancia relativa de cada modo de fallo de referencia depende del principio de medición, la muestra, el requisito de incertidumbre y la decisión. Los ejemplos son ilustrativos y no deben convertirse en límites numéricos universales de aceptación.