

Gravimetría. Volumetría. Potenciometría. Conductimetría. Fundamentos, descripción e instrumentación. Aplicaciones en el ámbito alimentario y de seguridad industrial.

Ejercicio 1 · Esquema del tema 36 · Actualizado el 21 de julio de 2026

01
INTRODUCCIÓN

02
GRAVIMETRÍA

03
VOLUMETRÍA

04
POTENCIOMETRÍA

05
CONDUCTIMETRÍA

06
CONCLUSIÓN

01 INTRODUCCIÓN

Los Laboratorios del SOIVRE forman una red con 16 laboratorios periféricos de ensayo, algunos acreditados, y un Laboratorio Central en Madrid (creado en 1989), también acreditado. Los acredita la **ENAC** según la norma **UNE-EN ISO/IEC 17025:2017**, que regula el sistema de gestión de la calidad de los laboratorios y los requisitos para demostrar su competencia. La ENAC es el único organismo con potestad pública para acreditar (**Real Decreto 1715/2010** y **Reglamento (CE) 765/2008**), y su marca cuenta con el respaldo de acuerdos multilaterales de reconocimiento suscritos por más de 120 países, gestionados por EA y por Global ACI, resultante desde el 1 de enero de 2026 de la fusión de ILAC e IAF.

El Laboratorio Central coordina y armoniza la red, gestiona adquisiciones, asesora sobre reactivos y calibración, pone a punto metodologías, organiza ejercicios de intercomparación y sigue el programa de acreditación.

El **control de calidad** es el conjunto de medidas para conservar la fiabilidad de un método analítico. Puede ser interno o intralaboratorio (evaluación diaria de las determinaciones rutinarias) y externo o interlaboratorio (pruebas de intercomparación). El interno tiene tres fases:

- **Preanalítica:** toma de muestras y su tratamiento previo
- **Analítica:** validación de métodos, muestras de control y gráficos de control
- **Postanalítica:** procesamiento estadístico y archivo de resultados

El tema describe cuatro ensayos fisicoquímicos fundamentales: fundamentos, instrumentación, calibración y aplicaciones alimentarias y de seguridad industrial.

02 GRAVIMETRÍA

2.1 Descripción y fundamentos

Gravimetría. Técnica basada en separar un componente de la muestra, por precipitación, extracción u otro procedimiento, en su estado inicial o como derivado de composición conocida y estequiométricamente relacionado, y pesarlo. Es una determinación de masa, larga y tediosa pero exacta y segura.

- **Directas:** se pesa la propia sustancia. Son de precipitación, electrodeposición, extracción por disolvente y volatilización, y las más usadas en alimentos son precipitación, extracción y volatilización
- **Indirectas:** no se mide directamente el peso del analito. Son la volatilización y las técnicas termogravimétricas

2.2 Gravimetría directa

Gravimetría de precipitación. El analito reacciona con un reactivo para dar un compuesto de composición definida y

solubilidad muy pequeña, que se filtra y se pesa. Sus etapas son:

- Pesada de la muestra, directa o por diferencia, y disolución con agua, ácidos, bases o fundentes según su naturaleza
- Precipitación con el reactivo añadido lentamente y en ligero exceso, preferiblemente en caliente porque da cristales grandes y más filtrables
- Envejecimiento, o reposo del precipitado en la disolución para obtener cristales grandes y puros. Cerca de la ebullición se llama digestión
- Filtración y lavado con crisoles de placa filtrante, filtros de papel o filtros Millipore, según el precipitado
- Secado en estufa entre 100 y 105 °C, o calcinación para obtener cenizas
- Pesada en balanza analítica tras enfriar en desecador

Los cálculos se basan en la estequiometría de la reacción. Si el precipitado no es el analito sino una especie relacionada con él, la relación estequiométrica se llama **factor gravimétrico**, factor químico o factor de conversión.

Electrodeposición. Precipitación con corriente eléctrica como reactivo, depositando metales sobre el cátodo (-) o aniones sobre el ánodo (+), por ejemplo haluros de plata sobre ánodo de plata.

Volatilización. Tiene tres modalidades:

- Por evaporación, para el extracto seco
- Por incineración de la materia orgánica y pesada del residuo inorgánico, como las cenizas de alimentos
- Por absorción, reteniendo el analito volatilizado en un desecante sólido y midiendo su aumento de peso. El agua se determina con perclorato de magnesio anhidro

Extracción con disolventes. Se extrae el analito con un disolvente adecuado, se evapora y se pesa el residuo.

- **Líquido/líquido:** la sustancia, disuelta en un líquido, se extrae con otro inmiscible, como la grasa de la leche
- **Sólido/líquido:** un disolvente extrae la sustancia de un sólido. Es el caso más aplicado en alimentos para la grasa de quesos o magdalenas, mediante la técnica **Soxhlet**

2.3 Gravimetría indirecta

- **Por volatilización:** se pesa la muestra antes y después de calentarla (hacia 105 °C) y la diferencia es lo volatilizado. Se usa para la humedad de los alimentos, aunque también pueden volatilizarse otros compuestos. Los métodos más comunes son los de agua y CO₂
- **Termogravimétricas:** relacionan el peso con la diferencia de temperatura

2.4 Instrumentación necesaria y calibración

Se necesitan balanzas, estufas y muflas. A las **balanzas**, instrumentos fundamentales, se les exige exactitud y sensibilidad. Su calibración se organiza por periodos:

- **Diaria:** control de nivel, punto cero y calibración con una pesa de referencia contrastada con una pesa certificada, por ejemplo de 100 g
- **Semestral:** verificación de exactitud y precisión y cálculo de la incertidumbre, para emitir el certificado de calibración
- **Anual:** calibración de las pesas de uso diario frente a las certificadas
- **Trienal:** recalibración de las pesas certificadas por organismos acreditados

Las **estufas y muflas** se calibran semestralmente, verificando exactitud, precisión y constancia de temperatura.

2.5 Aplicaciones en el ámbito alimentario

Se usa sobre todo para cloruros, fósforo y hierro. También para muchos metales, sobre todo en pescado y derivados, aunque la espectrometría de absorción atómica la ha desplazado por ser más ágil en rutina. Aplicaciones principales:

- Cloruros en carne, por precipitación como AgCl con AgNO₃
- Ca²⁺ como oxalato cálcico monohidratado

2.6 Aplicaciones en el ámbito de la seguridad industrial

- **Cromo VI en calzado o guantes:** en cuero, límite de $\leq 3,0$ mg/kg del **Reglamento (UE) 301/2014**, con referencia de ensayo en la norma de calzado **UNE-EN ISO 20345:2022**. En partes textiles, $\leq 1,0$ mg/kg del **Reglamento (UE) 2018/1513**
- **Sustancias solubles en agua** de las partes del calzado (**UNE-EN ISO 20869:2010**) y materiales volátiles

03 VOLUMETRÍA

3.1 Descripción y fundamentos

Se añade a la disolución problema una disolución de reactivo de concentración exactamente conocida (**disolución valorada**) hasta que reaccionen cantidades equivalentes. El **punto de equivalencia** es el momento en que se combinan cantidades estequiométricamente equivalentes, un valor teórico no observable directamente. Lo que se detecta es el **punto final**, un cambio de color, de potencial o de conductividad que da por terminada la valoración, y que idealmente coincide con el de equivalencia.

En las valoraciones potenciométricas el punto final se obtiene con gran precisión del punto de inflexión de la curva de valoración (potencial frente a volumen añadido), y con indicadores químicos lo marca el cambio de color.

Los **indicadores internos** pueden ser coloreados o auto-indicadores, conductimétricos, potenciométricos y amperométricos, o luminiscentes y fluorescentes. En los **externos** se toma una pequeña muestra del vaso de titulación y se comprueba con un reactivo en placa de porcelana o papel de filtro.

3.2 Clasificación de los métodos volumétricos

Los métodos se clasifican con tres criterios.

- **Por el tipo de reacción química**

- **Neutralización o ácido-base:** transferencia de H⁺ entre ácidos y bases. Las bases se valoran con ácidos (clorhídrico, sulfúrico, nítrico, perclórico) y los ácidos con NaOH o KOH. En alimentos sirve para acidez y grado de saponificación (mg de KOH para saponificar 1 g de grasa) de materias grasas, acidez de zumos, vino y cerveza, y nitrógeno por el método Kjeldahl
- **Formación de complejos:** usa iones complejos o complejos neutros, con EDTA como agente acomplejante y negro de eriocromo T o murexida como indicador. Se aplica a la dureza total del agua, calcio y magnesio
- **Óxido-reducción:** los reductores se valoran con oxidantes (permanganato, dicromato, yodo) y los oxidantes con reductores como el tiosulfato, con engrudo de almidón como indicador habitual. Se aplica a los índices de peróxidos y de yodo de las grasas, cloro, oxígeno disuelto y materia orgánica del agua, azúcares reductores por el método de Fehling y anhídrido sulfuroso en zumos y vino
- **Precipitación:** el final es la aparición del precipitado o que deje de formarse. Se aplica a los sulfatos del vino. El método de **Mohr** determina cloruros y el de **Volhard**, halógenos

• Por el modo de valorar

- **Directa:** valorado y valorante reaccionan de forma conocida y un indicador marca el punto final
- **De retorno o retroceso:** se añade un exceso de reactivo y el exceso se valora con un tercer reactivo de concentración conocida
- **Indirecta:** el analito no reacciona de forma clara con el valorante, así que se le hace dar otro compuesto valorable. En alimentos se usa sobre todo para valorar H⁺

• Por la cantidad de problema o valorante

- **Micrométodo:** 0,4 a 1 mL de valorante o 1 a 10 mg de muestra
- **Semimicrométodo:** 1 a 10 mL o 10 a 100 mg
- **Macrométodo:** 10 a 100 mL o 100 a 1.000 mg

3.3 Instrumentación necesaria y calibración

El material (buretas, pipetas y matraces aforados) debe ser de **clase A**. La calibración se hace a la recepción, por muestreo aleatorio (por ejemplo 1 de cada 10 piezas del mismo lote), y con reactivos agresivos se recalibra con periodicidad según el uso.

El fundamento es igual para los tres tipos de material y consiste en medir el volumen contenido a la temperatura t y calcularlo a 20 °C, teniendo en cuenta presión y humedad ambiental. La Comisión Permanente de Pesas y Medidas fija tablas con los límites de error, y si el error supera el tolerado el material se retira.

04 POTENCIOMETRÍA

4.1 Descripción y fundamentos

Un electrodo metálico sumergido en una solución de sus propios iones establece el equilibrio M con $M^{n+} + ne^-$. Si va hacia la formación de iones es una oxidación y si va hacia la formación de metal, una reducción. El conjunto es un sistema de óxido-reducción.

Dos electrodos de metales distintos, cada uno en su solución de iones y separados por un tabique poroso, forman una **pila o celda galvánica**. El electrodo con más tendencia a oxidarse es el **ánodo** y desprende electrones, y el otro, que se reduce, es el **cátodo**. Los electrones circulan por el circuito externo del

ánodo al cátodo y, en la solución, los cationes van al cátodo y los aniones al ánodo.

La **fuerza electromotriz** de la pila es la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo: $E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$. Los métodos potenciométricos determinan la concentración del analito midiendo esa FEM mediante la **ecuación de Nernst**, que la relaciona con las actividades o concentraciones de los reactivos.

4.2 Descripción e instrumentación necesaria

Los **potenciómetros** miden la FEM y constan de tres elementos:

- **Electrodo de referencia:** de potencial conocido, independiente de la concentración del analito
- **Electrodo indicador:** sumergido en el analito, desarrolla un potencial que depende de su actividad
- **Galvanómetro:** mide la FEM entre ambos electrodos

Hay cinco tipos de electrodos:

- **De gases**, como el de hidrógeno
- **De metal e ion metálico:** los más corrientes y sencillos, como el de plata (Ag/Ag^+), útil para valorar Cl^- potenciométricamente, o los de amalgama para metales alcalinos
- **De no metal e ion no metálico:** solo en casos especiales, como $Pt/Br_2/Br^-$
- **De metal y sal insoluble:** se usan como referencia, como el de calomelanos y el de $Ag/AgCl$
- **De óxido-reducción:** conviven las formas oxidada y reducida, siendo el más interesante el de quinhidrona

La medida directa es rápida y cómoda: se mide el potencial del electrodo indicador en la disolución desconocida y después en otra de concentración conocida. Si el electrodo responde específicamente al analito, no hace falta separación previa. Estos aparatos se llaman pHmetros, aunque serían más propiamente medidores iónicos, y algunos llegan a una precisión de 0,001 a 0,005 unidades de pH.

4.3 Aplicaciones en el ámbito alimentario

- pH para la acidez de conservas y zumos
- Punto final de valoraciones de neutralización, óxido-reducción y precipitación
- Electrodos ion-selectivos sencillos, para fluoruros en sal fluorizada y alimentos infantiles, cloruros en agua, leche y zumos, bromuro en vino, sulfuros en agua, y sodio en carnes y pescado ahumado y calcio en leches
- Electrodos especiales, para nitratos en espinacas, nitritos en pescado ahumado, SO_2 en vino, NH_3 en agua y lactosa en leche

4.4 Aplicaciones en seguridad industrial

- Determinación del pH en cuero, textil y calzado, según **UNE-EN ISO 4045:2019**

05 CONDUCTIMETRÍA

5.1 Descripción y fundamentos

Al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos en una solución electrolítica, los aniones van al ánodo (positivo), donde se oxidan, y los cationes al cátodo (negativo), donde se reducen. Este fenómeno es la **electrólisis**, y el montaje, la celda electrolítica.

Conductimetría. Técnica electroanalítica basada en la medida de la conductancia de soluciones electrolíticas. La conductancia es su capacidad de conducir la corriente, la inversa de la resistencia, que depende de la superficie transversal de los electrodos y de la distancia entre ellos. Se mide la intensidad, la diferencia de potencial, la resistencia o una combinación de ellas, y la medida se relaciona con la concentración del analito.

5.2 Descripción e instrumentación necesaria

El **conductímetro** consta de:

- **Célula conductimétrica:** dos electrodos de platino dentro de un recipiente de vidrio, con la solución entre ellos
- **Fuente de potencial:** necesariamente de corriente alterna, porque la continua provocaría electrólisis y polarización de los electrodos que falsearían la medida
- **Detector del paso de corriente alterna:** suele ser un osciloscopio

Se recomienda calibrarlo cada mes con soluciones de conductividad conocida.

5.3 Aplicaciones en el ámbito alimentario

- Cenizas de productos azucarados y pruebas de pureza
- Pureza de agua destilada o desionizada, identificación de agua corriente o mineral y control de aguas residuales. Detecta la adición de agua a la leche, si es fresca
- Miel adulterada, midiendo su conductividad eléctrica
- Ácidos grasos libres, para conocer la estabilidad a la oxidación de las grasas, y caracterización de aceites vegetales y aromas
- Punto final de valoraciones ácido-base y de precipitación

06 CONCLUSIÓN

Gravimetría, volumetría, potenciometría y conductimetría son las técnicas clásicas de uso cotidiano en la Red de Laboratorios del SOIVRE. Siguen siendo referencia obligada en muchos análisis oficiales por su exactitud y fiabilidad, y a menudo son el método normalizado frente al que se validan técnicas más modernas.

Su dominio, con la instrumentación y la calibración asociadas, es indispensable para el inspector, porque se aplican tanto al control de calidad comercial de alimentos como a la seguridad industrial, por ejemplo en cromo VI o pH en calzado y EPI. Son versátiles y baratas frente a otras técnicas instrumentales.