



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

La Química Analítica ayer y hoy

discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

Jaime Gracián Tous

en el acto de recepción como académico numerario

el día 31 de mayo de 1989

y

contestación del académico numerario

Ilmo. Sr. D.

Francisco González García

LA QUIMICA ANALITICA AYER Y HOY

Discurso pronunciado por el ILMO. SR.

D. JAIME GRACIAN TOUS

*Académico Numerario de la Academia
en el acto de su recepción como Académico
Numerario, celebrado el 31 de Mayo de 1989.*

Excmo Sr. Viceconsejero de Educación y Ciencia, Excmo. Sr. Vicerrector de la Universidad, Excmas. e Ilmas. Autoridades y Representaciones, Excmo. Sr. Presidente de la Academia, Ilmos. Sres. Académicos, Señoras y Señores:

Antes de comenzar a exponer el tema de mi disertación, quiero dar públicamente las gracias a los Miembros de esta Academia por el honor que me hacen al admitirme como Académico de número, siendo consciente de mis escasos méritos y mis limitaciones, y que sólo puede estar justificado como premio a una vida profesional limpia y entusiasta, tanto en el terreno de la docencia, como en la actividad investigadora en el campo del análisis y en el ejercicio profesional. La amistad y el compañerismo de todos los ilustres miembros de esta Academia, han sido los únicos motivos que han dado lugar a que yo esté aquí; amistad y compañerismo que, para algunos, se ha forjado a lo largo de muchos años de convivencia, luchando en el mismo campo, compartiendo alegrías y malos ratos, en este discurrir de la vida en que se forjan las verdaderas y entrañables amistades.

Al tratar de elegir un tema que me sirviera de base para la que iba a constituir mi primera Comunicación a esta Academia, y que debería ser expuesto en una sesión pública, pensé, en primer lugar, que no debería circunscribirme a un tema específico y concreto de mi especialidad, cuya exposición y desarrollo tendría interés para un número muy reducido de especialistas, resultando tedioso y sin interés para la mayoría de los asistentes. Por este motivo, debía elegir un tema amplio, que pudiese ofrecer interés para la mayoría de los asistentes, tocando problemas y puntos de discusión actuales. Desde mis primeros estudios, nunca me he sentido atraído hacia las materias abstractas; y los principios teóricos me han ocupado gustosamente como orientación de los procedimientos y métodos de trabajo que han de conducir a la resolución de problemas de índole

práctica, relacionados con la salud, el bienestar, la industria, el comercio, etc.

En este orden de ideas, me decidí por intentar hacer una exposición de lo que ha sido la Química Analítica a lo largo de su historia, desde sus comienzos a finales del siglo XVIII, hasta nuestros días, con el fin de poner en evidencia las vicisitudes que ha pasado en estos dos siglos de desarrollo ininterrumpidos; su incidencia en el desarrollo de otras ciencias como la Medicina y la Bioquímica; y en la industria. Al mismo tiempo hacer un intento de trazar el perfil del analista en el siglo XVIII y parte del XIX, que podemos considerarlo como el período de la Química Analítica clásica, contrastándolo con el del especialista en Química Analítica de la época actual, que pueda responder eficazmente a lo que representa en la Ciencia Química y lo que pide la sociedad de nuestra época.

Debo hacer, no obstante, una aclaración que matice adecuadamente la intención que acabo de exponer y es que no trato de hacer un resumen de la Historia de la Química Analítica; mi pretensión se reduce a destacar ante ustedes, lo más claramente posible, las variaciones que ha experimentado el concepto y la metodología analítica a lo largo de los dos siglos de su historia; y como se ha ido creando la que se considera hoy como una subdisciplina dentro del amplísimo campo de la Química. Es lógico que, para poner esto en evidencia, tendré que referirme a hechos o situaciones históricas, pero sin que las citas de personajes y descubrimientos tengan necesariamente el rigor histórico que deberían tener si mi pretensión tuviera sólo la finalidad de hacer historia. Es a todo esto a lo que alude el título de mi trabajo "La Química Analítica ayer y hoy".

1. PRINCIPIOS DE LA QUIMICA ANALITICA: DESARROLLO DE LA EPOCA CLASICA.

El desarrollo de la Química Analítica va unido indiscutiblemente a la historia de la química como ciencia, en la que el análisis, complementado con la síntesis, constituían las operaciones fundamentales que irían dando a conocer las leyes que rigen los fenómenos químicos del universo. Las manipulaciones de índole química, realizadas por los hombres con finalidades distintas, bien la de obtener riquezas mediante la preparación de oro a partir de otros metales más abundantes, de preparados con fines medicinales, o también de productos con fines industriales, constituyó la actividad de muchos desde los siglos más remotos, encontrándose referencias de estas actividades desde el siglo II a. de J.C.. En el siglo XII, aparecen ya en Europa las referencias a la Alquimia, en traducciones hechas en España de obras árabes (1). Durante todos estos siglos, se había acumulado una información notable sobre los productos y las operaciones más diversas, aunque todo esto formaba un caos difícilmente ordenable, obtenido mediante una experimentación realizada e interpretada de una forma poco inteligible, por el uso que se hacía del lenguaje y la utilización de términos y signos que empleaban los alquimistas.

Es a principios del siglo XVI cuando se empieza a experimentar de una forma

más sistemática, aislando productos y estudiando sus propiedades; es el comienzo de la química experimental. Comienzan a realizarse importantes aportaciones a la Química, aunque en las filas de los que aportaron mayores conocimientos a la química de la época figuran, quizás, más médicos y farmacéuticos que químicos puros. En esta época destacan Johann Baptista van Helmont, nacido en Bruselas (1577 - 1644), que estudió medicina en Lovaina dedicándose después por entero al estudio de la Química; y Robert Boyle, irlandés (1627 - 1691), que siguió los pasos de van Helmont, dedicándose fundamentalmente al estudio de los gases, enunciando la ley de compresibilidad que todavía hoy se incluye en nuestros libros de texto con el nombre de Boyle - Mariotte. A Boyle, se le considera por muchos historiadores como el más destacado fundador de la Química moderna, principalmente, por haber sido el primero que consideró a la Química con méritos y motivos suficientes para constituir una disciplina que fuese estudiada por sí misma y no como era considerada entonces, subordinándola a una auxiliar de la medicina, o un conjunto de datos prácticos con un esquema parecido al de los antiguos alquimistas.

Pero, en la primera mitad del siglo XVIII la Química no podía ser considerada, todavía, como una ciencia; la mayoría de las experiencias correctamente realizadas, daban lugar a unos resultados que no podían ser interpretados, al carecer de una base teórica que los relacionara y los explicara razonablemente. Muchos seguían utilizando todavía los signos de los alquimistas de siglos anteriores, por lo que los escritores de la época resultan, en muchos casos, confusos y difícilmente inteligibles.

Esta situación se vino a enturbiar más todavía con la introducción de la denominada teoría del "flogisto", basada en unas ideas dadas a conocer por el químico alemán Johann Joaquin Becher, en un libro que escribió en el año 1669 con el título de "Physicoe subterraneoe", (2) admitiendo que la materia se compone de cinco elementos: aire, agua y tres tierras, una de ellas inflamable. El tratado de Becher fue reimpreso en 1703 por Stahl, acompañando un extenso comentario, perfeccionando su presentación y proponiendo fórmulas que trataban de representar las reacciones químicas observadas en muchos casos. Stahl, alemán nacido en Aspach, estudió y ejerció la medicina, siendo además profesor de Química en Jena y más tarde en la Universidad de Halle y, desde su posición de profesor, difundió y popularizó con la denominación de "teoría del flogisto" las ideas originarias de Belcher.

Desgraciadamente, la "teoría del flogisto" continuó siendo aceptada durante casi un siglo, sirviendo para oscurecer la mente de los experimentadores de aquella época, algunos de los cuales hicieron importantes aportaciones a la metodología analítica. Entre estos, quiero destacar al sueco Tobern Bergman, reconocido generalmente como el fundador del análisis inorgánico cualitativo, siendo el primero en presentar en su libro, publicado en 1779(3), un esquema para la separación sistemática de cationes utilizando el sulfuro de hidrógeno; y describiendo reacciones de precipitación y patrones de color. Este esquema, con

muchas modificaciones y adiciones, es el que ha llegado hasta nuestros días, como trabajo práctico fundamental en nuestros cursos de análisis cualitativo. Todas estas reacciones y sistemas de trabajo se establecían de una forma empírica, pues Bergman, como todos los químicos de su época, era un ardiente defensor de la “teoría del flogisto”.

Fue el genio de Lavoisier (1743 - 1794) el que pudo derribar los últimos reductos del “flogisto”, mediante la aplicación de medidas analíticas cuantitativas precisas que interpretadas correctamente, sin los prejuicios de épocas anteriores, le condujo al establecimiento de la primera ley de la química denominada “de la conservación de la masa”, completada por Proust (1799) como conclusión de sus investigaciones sobre el cobre, con la “ley de las proporciones definidas”, y por Richter (1795) con la “ley de las proporciones recíprocas o ley de los equivalentes”. Como culminación de todos estos trabajos se da a conocer la teoría atómica, enunciada por Dalton (1802 - 1803). John Dalton (1766 - 1844), que vivió en Manchester, era un hombre modesto, que se ganaba la vida como profesor particular, siendo su teoría el fruto del estudio de todas las publicaciones e ideas anteriores.

Como resumen de todas estas nuevas teorías que constituyeron la base de la química, puede citarse la obra de Lavoisier publicada en 1789 en París, con el título “*Traité Élémentaire de Chimie*”, unido a una nomenclatura química dada a conocer como “*Méthode de Nomenclature Chimique*” (1787) (4).

Análisis Gravimétrico y Volumétrico.

Los trabajos de Lavoisier y seguidores, establecieron la metodología adecuada para la realización del análisis gravimétrico.

En la utilización del análisis volumétrico, existen ya antecedentes de la segunda mitad del siglo XVIII de haberse empleado por Home en 1757 (5) para valorar el calcio del agua, utilizando una disolución de carbonato potásico y cloruros con nitrato de plata, fijando el punto final al cesar de formarse precipitado en la disolución clara. Pero, generalmente, se atribuye a Descroizilles (4) el establecimiento de un procedimiento volumétrico, diseñando un cilindro graduado para la medida del volumen consumido de la disolución de índigo, colorante natural muy utilizado en aquella época en la industria textil. En otro trabajo(3), describe una serie de alcalimetrías y acidimetrías, empleando como indicador jarabe de violetas. Veinte años más tarde Gay-Lussac, perfecciona notablemente los instrumentos de medida, adoptando diseños que se utilizan aún en nuestros días y que permiten realizar medidas de relativa precisión (4).

El disponer de estos medios y la simplificación que suponía en las operaciones cuantitativas, da lugar a que se aplicaran estos procedimientos en numerosos tipos de reacciones, como, por ejemplo, la argentometría por Gay-Lussac, ampliada por Levöl a la determinación de sales halógenas, con el cromato potásico como indicador(4); la manganometría, por Margueritte (1846); la

iodometría, por du Pasquier(1840); las iodometrías indirectas, haciendo uso del tiosulfato sódico, reacción descubierta por M.J.Fordos y A. Gelis (1842); la arsenometría, por el mismo Gay- Lussac(1835). Pero, es indudable que a la difusión de todos estos métodos contribuyó poderosamente la obra de Friedrich Mohr, publicada en 1855 (6). En las valoraciones de ácidos y bases, se empleaba, tan solo, el tornasol, y no fué hasta 1877 que Lück introdujo la fenoltaleína para la valoración de los ácidos débiles con bases fuertes y, en el mismo año, Lunge recomienda el naranja de metilo para la valoración de ácidos fuertes con bases débiles.

Por lo que respecta al análisis orgánico elemental, Justus Liebig en 1837 había dado a conocer su aparato de combustión para efectuar las determinaciones de carbono e hidrógeno. En 1831, Dumas había ya descrito su dispositivo para la determinación de nitrógeno; y cincuenta años más tarde, Kjeldahl, describió su método, que ha venido siendo utilizado hasta nuestros días. Los halógenos y el azufre eran determinados por el método de Carius.

Métodos Físicos de Análisis.

Las determinaciones analíticas mediante la utilización de constantes físicas fueron realizadas desde los primeros tiempos de la Química. Determinaciones de peso específico fueron realizadas por Baumé, contemporáneo de Lavoisier, en la segunda mitad del siglo XVIII, utilizando un areómetro graduado construido por él que fue estudiado más detenidamente por Hassenfratz, desarrollando un método gráfico para determinar la concentración de soluciones salinas (4). Este mismo aparato fue aplicado por Gay-Lussac, veinticinco años después (1824) para la determinación del contenido alcohólico de las disoluciones hidro-alcohólicas, con lo que se denomina alcohómetro centesimal, en uso en la actualidad.

Otras de las medidas físicas que cuentan con más antigüedad en el análisis, son la colorimetría y la espectroscopía. La colorimetría, era ya utilizada en el siglo XVIII en su forma más elemental, simplemente valiéndose de una escala de comparación, perfeccionándose estos procedimientos en la segunda mitad del siglo XIX al introducirse el colorímetro Dubosq (1870) (7). La utilización de las coloraciones a la llama como criterio de identificación, fué conocido y utilizado desde los tiempos más antiguos, pero no llegó a constituir un método de uso generalizado en el análisis inorgánico hasta que aparecieron las publicaciones clásicas de Kirchhof y Bunsen en 1860.

No puedo dejar de mencionar, también, la utilización de la espectrofotometría, cuya aplicación a las disoluciones de productos coloreados tuvo una gran importancia a finales del siglo pasado, habiendo sido desarrollados sus principios teóricos por Lambert y Beer, separadamente, en la ley conocida como ley de Lambert-Beer. Una de sus aplicaciones más destacadas fué la realizada por Preyer en 1873 para la determinación de la oxihemoglobina en la sangre(8).

La polarimetría, también fue utilizada, aplicada a la determinación de

glucosa, albúmina, alcaloides, etc (8).

Concepto de la Química Analítica y del Analista durante el Siglo XIX y principios del XX.

En lo que antecede, he intentado trazar unas pinceladas que dieran una idea muy general de la situación de la química analítica al final del período al que nos referimos y que puede considerarse de desarrollo de la química analítica clásica. Es muy difícil entender la mentalidad del químico de la época, pues para ello tendríamos que desprendernos de todos los principios teóricos que ha ido aportando la química - física a lo largo del siglo, y que han ido conformando la base de nuestra Química analítica actual.

En primer lugar, desde Lavoisier y durante todo el siglo XIX, el análisis constituía un método de trabajo en la Química, en cuyo desarrollo habían contribuido, como ya apuntábamos con anterioridad, no sólo químicos, sino experimentadores interesados en otros campos, para los que la Química y el análisis constituían tan sólo un medio. El análisis gravimétrico, practicado de una forma sistemática y rigurosa, es el que sirvió de base para el establecimiento de las leyes fundamentales de la Química, por lo que se atribuye a Lavoisier la frase "la Química es la ciencia del análisis"(9), lo cual parece indicar que se distaba mucho de entrever la creación de una rama de la Química que se ocupara del estudio concreto de los problemas analíticos. Pero esto es lógico; e igual ocurría para las que más adelante constituyeron ramas derivadas dentro de la ciencia Química, como son la Orgánica, la Inorgánica, Química - Física, etc..

La Química en este período era eminentemente experimental; y las leyes y fundamentos teóricos que se habían enunciado, a la luz de nuestros conocimientos modernos, resultan algo vagos e imprecisos. Como bien dice Le Chatelier en su obra magistral "De la Méthode dans les Sciences experimentales"(10) una noción abstracta, es decir, una ley, no es dada nunca por la experimentación directa; en su primera enunciación, constituye sólo una base o plataforma de trabajo, que ha de ser completada y perfeccionada por los esfuerzos acumulados de experimentadores y pensadores que han de darle su forma o expresión definitiva. Encauzada la investigación por un camino científico, es decir racional y metódico, se desarrolló un trabajo ingente, acumulando una enorme información, de la que dan fé los libros aparecidos a partir de mediados del siglo XIX. La obra más importante de esta época es la de Carl Remigius Fresenius (1818 - 1897),(11) (12) que publicó un tomo de Análisis Cualitativo, y otros dos tomos, dedicado el primero a "Análisis químico cuantitativo general" y, el segundo, a "Análisis aplicado". Fresenius, fue también el fundador de la famosa revista "Zeitschrift für Analytischen Chemie", que hizo su primera aparición en 1862, continuando todavía su publicación. La revista The Analyst, órgano de la Society of Public Analyst a la que me referiré más adelante, fué fundada en Inglaterra catorce años después, en 1876. Otro libro muy importante, que constituye un manual de análisis volumétrico cuya primera edición

apareció en Inglaterra en el año 1863 y, en su versión francesa, en París en 1885, es la obra de Sutton(13); de este libro se han ido haciendo ediciones sucesivas revisadas, habiendo aparecido la duodécima en 1935.

La obra de Koepplin(14), aparecida en su traducción española del francés en 1943, comparada con las obras anteriormente mencionadas, pone en evidencia las grandes aportaciones realizadas a la Química en los veinte años transcurridos hasta la aparición de los grandes tratados de análisis.

Toda esta acumulación de métodos analíticos que se realizó a lo largo del siglo XIX, constituía una aportación dentro de la Química, y la destreza operativa que se exige a todo experimentador, era una cualidad que necesitaba el químico, sin que el analista presentase un carácter diferenciador; al mismo tiempo, la introducción y desarrollo de métodos analíticos se hacía por procedimientos empíricos, contribuyendo, como ya hemos apuntado antes, investigadores de otros campos, principalmente de la Medicina y de la Farmacia.

Desde principios del siglo XIX, la situación fué evolucionando como consecuencia del desarrollo de la industria en Europa, que planteaba problemas de control, solucionables por el análisis químico. Concretamente, fué necesario poner a punto una metodología analítica aplicada exigida por las industrias del hierro y del acero, jabonería, papel y textiles, ácido sulfúrico, fertilizantes, etc.. Al mismo tiempo, como cuenta Irving(7), refiriéndose a la Inglaterra de la segunda mitad del XIX, la polución ambiental y la adulteración de alimentos y medicinas, había llegado a constituir un escándalo público, lo que obligó a establecer normas analíticas y el establecimiento de la figura del "public analyst", equivalente a lo que se llamó en Francia "expertise".

Los más diligentes en la creación de todos los métodos de análisis aplicado que demandaba la sociedad de la época, fueron los alemanes, considerados, como es bien sabido, los adelantados de la industria química mundial; superando a los ingleses, por una serie de causas que han sido estudiadas en detalle por D.H. Aldcroft(15), entre las que destaca la importancia concedida a la investigación, alentada y fomentada por una unión estrecha entre la industria y las universidades. Consecuencia de esto es la abundante bibliografía analítica alemana de la época, de la que he citado ya los títulos más destacados, y haberse fundado allí la primera revista especializada en análisis químico.

Un hecho que debe, también, ser considerado es la aparición, a mediados del siglo XIX, de casas comerciales dedicadas al suministro de material de laboratorio y productos químicos, que se organizaron primero en Alemania. En Inglaterra, la casa Griffiths, editó la segunda edición de su catálogo en 1876; y Gallenkamp, en 1880. Los productos químicos, principalmente ácidos y sales, tenían una calidad muy deficiente, y debían ser purificados previamente a su utilización en los métodos analíticos. En cuanto al instrumental, lo más importante era el vidrio, limitándose los aparatos a balanzas, colorímetros, areómetros, etc., todos ellos de diseño sencillo, pero que constituían todo lo necesario para la realización de

aquellos análisis poco sofisticados, y que respondían a la información simple y algo burda que la química y la industria de la época exigían al análisis; disponiendo, además, el analista de cantidades grandes de muestra. Es importante reflexionar aquí sobre las causas que han motivado e impulsado el desarrollo de la Química analítica. Con una Química eminentemente experimental y una industria escasamente desarrollada; la no limitación de muestra para la práctica de los análisis, ni del tiempo necesario, por disponer de una mano de obra barata; y, al mismo tiempo, la información escasa que se requería, y que puede sintetizarse en las preguntas, ¿qué hay? y ¿cuánto hay?, la metodología analítica, que responde a una función de servicio, era en aquellos primeros tiempos muy sencilla, sin que su aplicación requiriese una formación matemática o física. A medida que todos estos condicionantes van cambiando como veremos en el capítulo siguiente, la Química Analítica se ve obligada a evolucionar, desarrollándose como lo hace toda ciencia, en anchura y en profundidad.

Estas exigencias de control en la industria y en la sociedad, determinó una gran demanda de personas capacitadas para realizar el trabajo de análisis, para lo que se requería sólo un entrenamiento adecuado en los métodos ya sancionados, y habilidad manual para su aplicación a los problemas planteados en cada caso. Surge así la profesión de “analista”, para lo que se requería, tan sólo, una cualificación obtenida por el entrenamiento en un centro o laboratorio adecuado; estos analistas, podían ser ocupados en los laboratorios de las industrias, laboratorios privados de asesoramiento, o investidos de una función oficial de inspección de los artículos de uso o consumo público, como es el caso del “public analyst” en Inglaterra y del “expertise” en Francia.

De la formación de estos analistas, se encargan algunas Universidades y Centros de Enseñanza Técnica, como, también, algunos laboratorios privados, según se puede comprobar en anuncios aparecidos en publicaciones periódicas de la época.

La función de analista, pues, considerada en realidad como una profesión, ejercida por personas sin una formación científica amplia, que practicaban rutinariamente por métodos analíticos que habían aprendido en sus cursos de entrenamiento, convirtió el análisis en un arte, separándose cada vez más de la ciencia química(3). Cuando a finales del siglo XIX, se inició un gran desarrollo de la Físico - Química, los químicos analistas permanecieron ajenos e ignorantes de este movimiento, continuando con su metodología sobre una base empírica, lo que trajo como consecuencia el descrédito académico del análisis y de los analistas(3). Irving(7), abundando en este mismo criterio al referirse a la situación de la Química analítica en el último cuarto del siglo XIX, menciona el abismo que se había abierto dentro de la Chemical Society, creada en el año 1841, entre los denominados “químicos académicos” o químicos teóricos, y el número considerable de químicos prácticos, que podían ser designados bajo la denominación general de “químicos analíticos y consultores”. Es de suponer que estos últimos no se encontrarían muy a gusto en el seno de la Chemical Society, a lo que atribuye Irving

el gran éxito que tuvo la fundación de la "Society of Public Analyst", creada en 1874 para agrupar a todos aquellos que ejercían la profesión de analistas. Es indudable que muchos de los químicos que trabajaron en este campo, alcanzaron renombre en su época, resolviendo, quizás, problemas de transcendencia sanitaria o industrial, cuyos nombres son recogidos por Chirnside y Hamence en su Historia de la Sociedad de Química Analítica(16).

Este concepto sobre el análisis, considerado básicamente como un arte de aplicación, y a los químicos analistas como técnicos, ejerciendo funciones auxiliares dentro del campo de la técnica o de los servicios, continuó durante muchos años. Hasta bien entrado el siglo XX, la enseñanza de la Química Analítica se limitaba a las Escuelas o Universidades Técnicas; y, en las primeras cátedras que se establecieron en las Facultades científicas europeas, se orientaban, todavía, las enseñanzas sobre programas y textos de carácter eminentemente práctico.

II. ESTABLECIMIENTO DE LAS BASES TEÓRICAS DE LOS PROCESOS ANALÍTICOS: CONFIGURACION DEL ANALISIS COMO UNA RAMA DE LA QUIMICA.

Los importantes progresos experimentados durante la segunda mitad del siglo XIX en el campo de la físico - química, permitían explicar de una forma racional y matemática la mayoría de los procesos químicos en solución. Los avances más importantes en este campo se deben a los noruegos Guldberg y Waage que descubrieron la ley de acción de masas en 1867; al sueco Svante Arrhenius, que formuló la teoría de la disociación electrolítica (1887). Basándose en la teoría de Arrhenius y aplicando la ley de acción de masas, se establecieron los denominados productos de solubilidad y una interpretación del comportamiento de los indicadores ácido-base, de tanta transcendencia en los problemas de la Química Analítica. Otra aportación muy importante fueron los trabajos de Josiah Willard Gibbs, profesor de Física Matemática en la Universidad de Yale, que desarrolló la aplicación de la Termodinámica a la Química, llegando a enunciar la regla de las fases (1873-1878) de tan fecundos resultados en la aplicación del concepto termodinámico del equilibrio en los procesos analíticos.

Todos estos principios básicos, de enorme utilidad para explicar de una forma racional y científica los procesos que constituían la base del análisis, pasaron desapercibidos por los analistas, que persistían en considerar el análisis como una actividad eminentemente práctica, ejercitada por procedimientos semi-empíricos, desdeñando todo planteamiento teórico que consideraban inútil y embarazoso.

Fue Wilhem Ostwald, uno de los padres de la Física-Química, el primero que intentó aplicar los nuevos principios físico - químicos a los procesos de la química analítica, publicando en 1894 su conocida obra "Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie"(17) , con el claro propósito de estimular la aplicación de estos principios, sin los cuales la química analítica seguiría condenada a constituir

un servicio. En el pequeño libro de Ostwald, se pueden encontrar algunas ausencias en trabajos e investigadores muy importantes que no son citados, como hace resaltar Kolthoff(3) pero, de todas formas, fué un libro fundamental para concienciar a aquellos que no veían aún con claridad lo que debía ser la química analítica. Al libro de Ostwald, siguieron otras publicaciones orientadas hacia el mismo fin, siendo la más importante la de Walter Herz, profesor de físico - química en la Universidad de Breslau, que en 1907 publica un libro(18) con la misma finalidad que el de Ostwald y que viene a completar el de este último, haciendo una segunda edición en 1922 y, una tercera, en 1930, estas dos notablemente aumentadas y revisadas. Durante estos años, finales del siglo XIX y principios del actual, todos los esfuerzos dirigidos a establecer las bases teóricas del análisis, fueron realizados por físicos y físico-químicos, sin que los considerados especialistas en análisis tomaran parte alguna en estos trabajos. Esto se explica si se considera lo difícil que es cambiar los objetivos y las orientaciones arraigadas en una determinada colectividad, máxime cuando ello exige, como en este caso, una revisión y reestructuración de todos los principios básicos de su trabajo. Es pasada la primera guerra mundial de 1914 - 19, que se generaliza, en los químicos dedicados al análisis, el establecimiento de la Química Analítica como una disciplina derivada de la Química y asentada sobre principios científicos tomados de la Físico - Química. La Química Analítica teórica o básica es, por tanto, una aplicación de la Físico - Química dirigida al establecimiento de los principios y de las leyes que rigen los procesos del análisis.

En este orden, es de justicia citar en primer lugar a Izaak M. Kolthoff, que estudió en la Universidad de Utrech (Holanda), teniendo como profesor de Química Analítica a Nicolas Schoorl, que a su vez había recibido en la Universidad de Amsterdam una sólida formación físico - química del famoso trio van't Hoff, Bakhuis - Rozeboom y Lobry de Bruyn. Es indudable que esta formación teórica inicial, le capacitó y despertó su interés por contribuir a establecer sólidamente las bases de la Química Analítica como ciencia. Trasladado pronto a la Universidad de Minnesota, en los Estados Unidos de Norteamérica, es allí donde ha realizado una labor ingente, reflejada en cerca de mil publicaciones científicas y nueve libros, que han sido reeditados en ediciones sucesivas, en algunos casos en colaboración con otros especialistas, y traducidos a varios idiomas. El profesor Kolthoff, ha constituido para los químicos de mi generación que nos hemos dedicado al análisis, el maestro que ha orientado nuestros estudios y que más ha contribuido a nuestra formación en este campo del análisis. Los trabajos del Profesor Kolthoff se han referido, principalmente, al estudio de los indicadores; termodinámica de las reacciones en solución, tanto en medio acuoso como en disolventes orgánicos; y aplicaciones de la electroquímica y de la polarografía a la resolución de problemas analíticos.

Otro de los primeros libros teóricos sobre los problemas analíticos en solución acuosa, es el publicado en 1914 por el físico danés Niels J. Bjerrum(19) sobre las valoraciones acidimétricas y alcalimétricas; en este libro, Bjerrum

calculaba por primera vez las variaciones del pH en los procesos de valoración, construyendo las denominadas curvas de neutralización, que permiten prever los errores de titulación en los virajes del indicador. Según afirma el mismo Kolthoff(3), el libro de Bjerrum le sugirió el desarrollo de una interpretación teórica de todos los métodos de análisis volumétrico, que dió lugar a la publicación en 1926 de su conocida obra en dos volúmenes, con el título el tomo primero "Die Theorie der Massanalyse", y el tomo segundo, "Die Praxis der Massanalyse", libros que fueron traducidos al inglés, y de los que se han hecho varias ediciones(20). Podría citar aquí a otros varios científicos que, con sus investigaciones o sus enseñanzas en las cátedras universitarias, han contribuido de manera destacada a configurar la Química Analítica como una nueva rama, con entidad propia dentro de la Química. Prefiero, no obstante, citarlos más adelante al referirme concretamente a las técnicas en las que han destacado. Es en estos años, finalizada la primera Guerra Mundial, cuando empieza a introducirse en las Universidades la enseñanza de los principios teóricos de la Química analítica. En 1929, T. B. Smith, profesor en la Universidad de Sheffield (Inglaterra) publica un libro sobre una interpretación físico - química de los problemas analíticos (21), que tiende a servir de guía para el curso de análisis que se explicaba en dicha Universidad. En el prólogo de la primera edición, se hacían determinadas manifestaciones que pueden considerarse como un resumen de las ideas que se aceptaban ya como indiscutibles en aquella época. "El valor y la eficacia que pueda tener un curso en Química Analítica depende en gran medida, de la claridad con que son entendidas las teorías y principios básicos de las operaciones que constituyen la metodología a aplicar en el análisis. Esto se hace más evidente si consideramos el tema desde un punto de vista educacional o formativo, pero es también válido para aquellos que tienden a considerar el análisis desde un punto de vista utilitario. Los procesos analíticos, practicados de una forma elemental o rutinaria, por aquellos que tienen conocimientos teóricos escasos y no comprenden, por tanto, los mecanismos físico - químicos que regulan la operación, puede dar resultados satisfactorios cuando se aplica a muestras homogéneas y en circunstancias muy parecidas. No ocurre lo mismo si los mismos métodos han de ser utilizados con materiales más complejos, o si la información obtenida va a ser utilizada con una finalidad diferente; para que los resultados sean fiables, en estos casos, el analista debe estar capacitado para garantizar la aplicabilidad del proceso, teniendo en cuenta las nuevas circunstancias; y modificando la metodología si fuese necesario".

III. DESARROLLO DE NUEVAS TECNICAS ANALITICAS.

La situación de relativa tranquilidad y simplismo en que se desenvolvía la actividad de los químicos analistas durante el siglo pasado, consecuencia de una industria escasamente desarrollada, y unos problemas limitados y no demasiado

complejos, situación a la que aludí en líneas anteriores, comenzó a cambiar rápidamente en los últimos años del siglo y principios del siguiente. El desarrollo de la industria siderúrgica y metalúrgica, exigía la determinación de un número mayor de componentes y en concentraciones más bajas; la cantidad de muestra disponible para la realización de los análisis se reduce notablemente; en algunos casos, por las limitaciones inevitables en su origen, como ocurre en el estudio de productos naturales y, en otros, porque al reducir la cantidad de muestra, se acortan los procesos necesarios de preparación y tratamiento, que es otro de los condicionantes que se le plantean al analista: obtener la información necesaria que se espera del análisis en un tiempo lo más breve posible. Estas exigencias crecientes en el ritmo de trabajo del analista, se van sumando a la información cada vez más compleja que se pide en los análisis; como hace destacar Meinke(12), y hace suyo, también, Irving(7) no basta ya, en muchos casos, determinar la composición básica o elemental del problema, expresada en forma cualitativa y cuantitativa, sino que es necesario determinar la estructura, distribución espacial y homogeneidad. Más adelante, han ido surgiendo otras complicaciones, como son determinar la fiabilidad de la muestra con que se opera, en función del análisis que se va a realizar; y el tratamiento de datos para su interpretación correcta.

La necesidad de dar solución a todas estas exigencias de las diversas ramas de las ciencias, de la industria y el comercio y de la sociedad en general, trajo como consecuencia un gran desarrollo de la tecnología analítica, entendiendo como tal los fenómenos e instrumental aplicados al análisis; y una metodología mucho más amplia y sofisticada que la que había venido constituyendo el arsenal del químico analista durante todo el siglo XIX, al que he denominado de la química analítica clásica. Este proceso de renovación se intensifica como consecuencia de la Guerra Europea de 1914, tomando parte en su desarrollo, como ocurrió también durante todo el siglo XIX, físicos, químicos - que no se consideraban como analistas por trabajar en un campo más reducido de la química, - bioquímicos, biólogos, ingenieros, etc-. La magnitud del trabajo desarrollado a partir de estas fechas, puede apreciarse en el crecimiento de las publicaciones de las revistas especializadas; en Norteamérica, la "American Chemical Society" no tenía una revista especializada en el análisis, incluyendo los artículos relacionados con esta materia en la publicación titulada "Industrial Engineering Chemistry", que, en el año 1929, fue desglosada, apareciendo la "Analytical Edition" y, posteriormente, fué denominada "Analytical Chemistry".

Resumir de una manera coherente y ordenada toda la inmensa labor realizada durante las cuatro primeras décadas de este siglo, es decir, todo el periodo anterior a la Segunda Guerra Mundial, sería muy difícil y requeriría una extensión que no me puedo permitir en estos momentos. Sin embargo, ajustándome a mi finalidad de dar una idea de lo que es actualmente la Química Analítica, e intentar trazar el perfil de lo que debe ser, a mi juicio, un especialista en esta materia, considero necesario señalar las principales direcciones de investigación que se han seguido en el periodo a que me refiero, y los avances que pueden

considerarse más destacados y más fecundos en sus resultados. Algunos de estos avances constituyen, en realidad, perfeccionamientos en la técnica operatoria o ensanchamientos de su base de aplicación, consecuencia de nuevos descubrimientos en ciencia básica de técnicas que se venían utilizando desde muchos años antes; otros avances, en cambio, han constituido la introducción de técnicas nuevas, de las que no existen antecedentes en la época clásica.

1. Reacciones en solución.

La teoría de Arrhenius de ácidos y bases y la aplicación de esta teoría al estudio de las reacciones de neutralización en medio acuoso realizada por Bjerrum, está todavía vigente, y explica adecuadamente los fenómenos que se desarrollan en los procesos analíticos relacionados. Sin embargo, en disolventes no acuosos, en los que no existe disociación en protones e hidroxiliones, la teoría de Arrhenius no es aplicable, y no se podía establecer una sistemática a seguir, basada en un conocimiento teórico del proceso. La teoría de ácidos y bases desarrollada separadamente por el danés Brönsted y el americano Lowry, conocida por "teoría Brönsted - Lowry" y dada a conocer en 1923, completada o ampliada por la propuesta por el físico - químico G. N. Lewis, vino a abrir las posibilidades de realizar valoraciones en todo tipo de disolventes. Según Lewis, una base es un donador de electrones y, un ácido, un receptor de electrones; la teoría de Brönsted - Lowry, hace intervenir el protón, considerando como ácidos a los productos de neutralización de una base con un protón. Las dos teorías no se contradicen, simplemente el concepto de Lewis es mucho más amplio, y puede abarcar a un número elevadísimo de reacciones, entre las cuales se encuentran las complexométricas, a las que me referiré seguidamente.

Las teorías de Brönsted - Lowry y de Lewis, pronto tuvieron aplicaciones prácticas, siendo los americanos Conant y Hall los que dieron a conocer en 1927 el comportamiento del ácido acético glacial como disolvente en reacciones ácido - base. Desde entonces, se han publicado muchísimos trabajos, principalmente en revistas americanas, siendo Kolthoff y su escuela los que más se han destacado en este campo, haciendo posible la utilización de todo tipo de disolventes, incluso aprotónicos, como el benceno, en las determinaciones volumétricas cuantitativas. Un elemento que ha contribuido notablemente al desarrollo de todas estas metódicas analíticas, ha sido la introducción de nuevos electrodos potenciométricos, principalmente los electrodos de membrana de vidrio, aparecidos en 1920; los electrodos metálicos, como el de wolframio; y electrodos selectivos de iones.

La teoría de Werner, relativa a la estructura de los complejos, no tuvo aplicación en análisis hasta los trabajos de Schwarzenbach, basados en la teoría de Werner, sobre la formación de complejos de los ácidos aminopolicarboxílicos con cationes inorgánicos. Esto le indujo a desarrollar la valoración de los metales alcalinotérreos con el ácido etilendiamintetracético, denominado vulgarmente

EDTA, y a la introducción de los indicadores metalocromos, dando lugar al desarrollo de un importante capítulo del análisis denominado Quelatometría (23).

Una nueva reacción dada a conocer en 1935 es la reacción de Karl Fischer, de importantes aplicaciones en el análisis. El reactivo de Karl - Fischer consiste en una solución totalmente anhidra de dióxido de azufre, yodo y piridina en metanol. La introducción de agua en esta solución, determina la oxidación del dióxido de azufre por el yodo, decolorando la solución, lo cual puede constituir un indicador del punto final, o bien determinar este, - lo que es mucho más sensible, - mediante la medida del potencial de oxidación - reducción del sistema. Esta reacción constituye la base de un procedimiento muy sensible, exacto y cómodo para la determinación de agua, aplicable de forma indirecta a la determinación de muchos tipos de compuestos inorgánicos y orgánicos que reaccionan con el agua o pueden producirla. Este conjunto de procedimientos ha dado lugar a lo que se denomina "Acuometría" (24).

2. Métodos micro-analíticos.

A finales del siglo pasado y principios del actual, se despertó un gran interés por el estudio de los productos orgánicos naturales, cuyo aislamiento de las fuentes naturales producía, casi siempre, cantidades muy pequeñas sobre las que era necesario operar. El material heredado de la química clásica para las medidas cuantitativas de peso y volumen, eran muy poco sensibles, diseñados para las macrodeterminaciones que se realizaban en aquella época. Para responder a esta necesidad, diseñó Kuhlman, en 1911, su microbalanza sensible a 10^{-2} miligramos, siendo Fritz Pregl, en 1910(25) (26) el primero que desarrolló una metodología micro-analítica con la que se operaba en la escala de los miligramos, siendo importantes en esta dirección las aportaciones de Benedetti - Pichler, Kirk Clarke, Hallet, Kirner, Niederl y otros. Al desarrollo e introducción de estos métodos, y el instrumental necesario para su aplicación, se deben importantísimos logros y avances en el campo de la biología, de la bioquímica y de la fisiología.

Creo que en este apartado del micro-análisis cabe citar los grandes avances conseguidos en la primera mitad de este siglo en la selección de reactivos orgánicos específicos, aplicables tanto en el análisis mineral como en el análisis orgánico funcional. La utilización de estos reactivos se hace en escala micro, en el llamado "análisis a la gota", en el que se emplean diversos soportes: cápsulas, placas con oquedades, papel de filtro en el denominado análisis capilar, estufa anular, etc. El que más se ha destacado en este campo es el químico alemán Feigl(27), debiéndose señalar también, a Dubsky, Spacu, y otros.

3. Técnicas de separación.

Los métodos de separación tienen una importancia fundamental en todo el ámbito de la química y de la bioquímica. El químico que trabaja en síntesis orgánica, debe disponer de los medios adecuados para separar los productos

brutos de sus síntesis, siendo necesario, en muchos casos, comprobar la pureza u homogeneidad de cada fracción separada e identificar los compuestos puros encontrados. En el análisis, los procesos de separación constituyen una parte fundamental en la resolución de los problemas que se nos plantean, bien sea para aislar los compuestos integrantes de la mezcla e identificarlos sin interferencias perturbadoras, o bien, como medio de concentración de los componentes menores, que faciliten la aplicación de las técnicas de identificación y cuantificación. Al decir de Tiselius, descubridor de la electroforesis y premio Nobel de Química, “La bioquímica se enfrenta casi diariamente con problemas de separación y, en muchos casos, tales métodos de separación constituyen una llave para la solución de sus problemas”; y algo análogo podría decirse refiriéndose al análisis en general.

Los métodos de separación utilizados en la época clásica, basados fundamentalmente en la cristalización y destilación fraccionada, aunque se hayan realizado muchos esfuerzos para perfeccionar el instrumental y ampliar su utilización, tienen una aplicación muy limitada, principalmente por la cantidad de muestra que exige su utilización. En esta dirección debo citar el instrumental desarrollado por Hilditch, profesor de Química Industrial en la Universidad de Liverpool, destinado al fraccionamiento de las mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos; con este instrumental, y el esquema de trabajo establecido por él, realizó con sus colaboradores, durante años, una labor paciente y minuciosa para establecer la composición cualitativa de la fracción de ácidos grasos de las grasas naturales, publicando con todos estos datos una obra básica para los especialistas en estas materias, y de la que se han hecho varias ediciones sucesivas(28). Es curioso observar que el análisis de la fracción de ácidos grasos de una grasa, realizado por el método de Hilditch, requería unos cincuenta gramos de muestra, como mínimo; tardándose unos quince días en ultimarlos. En la actualidad, utilizando la cromatografía gaseosa, bastan unos miligramos, obteniéndose el cuadro de composición cualitativo y cuantitativo en unos quince minutos. Y en relación a estos avances de la técnica, quisiera contar una anécdota que, a su vez, me la contó un colega hace ya muchos años y que encierra una profunda realidad. En los años cincuenta, en los comienzos de la cromatografía en fase gaseosa, cuando James y Martín trabajaban ya con los aparatos construidos en su laboratorio y Hilditch estaba en el ocaso de su vida, el profesor James le comentaba las posibilidades que ofrecía la técnica que acababan de poner a punto, y le dijo Hilditch, “todo eso me parece muy bien, pero tenga cuidado en no descubrir demasiados ácidos grasos”. La sorna que encierra esta frase, revela por un lado la aversión y recelo natural que siente hacia algo nuevo todo aquel que se ha pasado la vida obteniendo penosamente una información que ahora, con la nueva técnica, podría obtenerse en un tiempo infinitamente más breve. No quiero entrar en discusiones filosóficas, pero no se me podrá negar que esto es una realidad. Pero hay también una verdad en esta frase relacionada con un hecho más general al que aludiré luego al final de mi disertación, y es el grave riesgo que se corre en la utilización de técnicas muy sensibles y de fácil ejecución, de interpretar

erróneamente los resultados, bien sea realizando asignaciones falsas o cuantificaciones equivocadas.

Voy a hacer, a continuación, una referencia expresa a tres técnicas o grupos de técnicas de separación que considero han tenido una mayor relevancia en la química analítica actual.

a) Técnicas cromatográficas.

Bajo esta denominación, se incluyen una serie de metodicas de separación, que tienen todas un principio básico común, modificándose su tratamiento termodinámico de acuerdo con el principio físico participante en el proceso de separación y el estado físico de la fase móvil. El principio físico puede ser adsorción, partición entre dos fases no miscibles o intercambio iónico. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa; y la naturaleza del soporte que mantiene a la fase fija da lugar a una serie de subdivisiones o tipos de cromatografía, cuales son en columna, sobre papel y en capa fina.

La combinación de todos estos elementos y circunstancias ha dado lugar a un número elevadísimo de procedimientos operativos, que se modifica constantemente con el fin de adaptarse, en cada caso, a las condiciones específicas del problema.

Entre todas estas técnicas, son de destacar por la frecuencia de utilización y el mayor número de problemas que resuelve, la cromatografía gaseosa; la cromatografía líquido - líquido operando a alta presión; y la cromatografía en capa fina. Las dos primeras de estas tres, entran dentro de las que se denominan hoy día técnicas instrumentales, a las que haré referencia más adelante. Todas ellas tienen, fundamentalmente, una función de separación, pudiendo dar en muchos casos una información cuantitativa bien sea por espectrofotometría de las manchas separadas, o mediante la utilización de detectores cuantitativos en las cromatografías gaseosas y líquido - líquido.

Para dar una idea de la sensibilidad que pueden tener estos métodos, diré que una cromatografía en capa fina, realizada en una hoja de aluminio revestida, por oxidación anódica, de una capa de algunas micras de espesor de óxido de aluminio, puede separar cantidades del orden de nanogramos (10^{-9} g) de metales en forma de ditizonatos; y cuantificar las manchas por espectrofotometría. La cromatografía en fase gaseosa, puede separar y cuantificar, también, cantidades del orden de los microgramos (10^{-6} g).

b) Electroforesis de zona.

La electroforesis consiste, esencialmente, en provocar el movimiento de especies cargadas en un medio adecuado, bajo la influencia de un campo eléctrico. Se diferencia de la electrolisis en que mientras en esta se permite la descarga de las partículas cargadas en sus respectivos electrodos, en la electroforesis se detiene la operación antes de que se produzca esta descarga.

observándose posteriormente la posición de las partículas. La electroforesis de interface libre, fué propuesta por Tiselius en 1937 y se aplica, fundamentalmente, para el estudio de la pureza de macromoléculas aisladas. Es una técnica altamente especializada, que requiere un instrumental de precio muy elevado, por lo que no ha tenido mucha difusión. Este sistema de trabajo, sugirió a Tiselius y Flodin, en 1952, la electroforesis de zona o electrocromatografía. En esta, las moléculas cargadas se desplazan bajo la influencia de un campo eléctrico, haciéndolo a través de un medio estabilizante, en el que se fijan cuando la corriente se desconecta, permitiendo así su detección de una forma similar a como se hace en un cromatograma en papel o capa fina. Este procedimiento de separación puede emplearse, pues, para cualquier ión, molécula o partícula que exista en forma polar; pero el éxito real de la electroforesis de zona, en la que no puede ser sustituida por otros métodos cromatográficos, es para el análisis de las macromoléculas, siendo la aplicación más importante, sin duda, el análisis de las proteínas del suero de la sangre que, en época relativamente reciente, se ha combinado con la técnica inmunológica, en el campo de la inmunoelectroforesis, desarrollada por Grabar y Williams (1955) y por Kohn (1957).

c) Análisis por microdifusión.

Este tipo de análisis se asocia con el nombre de Edward J. Conway, profesor de Bioquímica en la Universidad de Dublín, que desarrolló el método en un período de muchos años, describiendo los fundamentos y técnicas en un conocido libro publicado en su primera edición en 1937, y cuya tercera edición revisada y ampliada apareció en 1950(29). El método se aplica al análisis de compuestos volátiles o que pueden originar un compuesto volátil por la acción de un determinado reactivo suficientemente específico. El producto volátil producido se recoge cuantitativamente por absorción en un medio adecuado, realizándose toda la operación en la denominada "unidad de Conway", que es un utensilio de vidrio de construcción sencilla y que se encuentra en el comercio. Este método tiene varias ventajas, siendo la más importante la posibilidad de determinar cantidades muy pequeñas de material con una precisión muy alta; cantidades menores de 1 mg y, frecuentemente, del orden de los microgramos, pueden determinarse con una precisión comparable a la de los métodos volumétricos normales.

4. Métodos físicos de análisis.

En este apartado, tendría que citar muchas técnicas, todas ellas de gran importancia en el desarrollo del análisis; algunas de ellas, eran conocidas y aplicadas ya en el siglo pasado, pero los avances de la física y de la físico - química, dieron lugar a su perfeccionamiento y amplitud del campo de aplicación; otras, son totalmente nuevas, derivadas de los avances en la investigación básica de la primera mitad de este siglo. Trataré sólo de dar una visión muy rápida de las que más significan actualmente en el análisis.

El análisis espectral, cuya utilización se remonta a los primeros años de la química, se desarrolló notablemente al llegar a entenderse la estructura y propiedades de los átomos y de las moléculas, desarrollándose la espectroscopia de emisión cuantitativa, mediante la utilización de placas fotográficas. Posteriormente, al aplicar Lundegårdth las células fotoeléctricas, (1928), simplificó la determinación, haciendo posible la fabricación del Quantómetro, instrumento que permite la determinación simultánea en 10 segundos de varios elementos metálicos. Este instrumento, ha sido de enorme importancia en la industria metalúrgica, permitiendo realizar análisis rápidos y exactos de aleaciones especiales, cuyos componentes tienen unos límites críticos muy estrechos para garantizar sus propiedades físicas.

La espectrofotometría recibió un gran impulso al construirse los monocromadores, sustituyendo a los filtros selectivos de bandas, dando lugar a la aparición de los espectrofotómetros Beckman DU en América y Unicam SP 500 en Inglaterra (1941), que han constituido una ayuda tan importante para la investigación y la aplicación rutinaria de multitud de métodos de análisis.

En la espectroscopia infrarroja, las investigaciones de Lecompte en 1928, hicieron ver la importancia de las bandas características de absorción en el análisis funcional y estructural orgánico, lo que motivó la aparición de instrumentos comerciales, cuyo manejo se facilitó notablemente al aparecer en 1947 el primer instrumento de doble haz, gracias a los trabajos de Wright y Herschel.

La fluorescencia de rayos X, descubierta en 1907 por Barka y Sadler, fue aplicada con fines analíticos en 1923 por Hevesy y Hadding, habiendo tenido posteriormente aplicaciones importantísimas. Esta fué una de las técnicas utilizadas para realizar análisis de los materiales de la superficie de la Luna mediante equipos transportados en la nave espacial Apolo 15; los datos de estos aparatos eran transmitidos a la Tierra, siendo aquí procesados e interpretados. De esta forma, fueron realizadas determinaciones seriadas de magnesio, aluminio y sílice.

Los métodos electrométricos, conocidos desde antiguo, experimentaron grandes avances, especialmente en lo que respecta a la introducción de nuevos electrodos en el análisis potenciométrico, a los que ya hice antes alusión.

Los estudios teóricos realizados por Jaroslav Heyrovsky sobre el electrodo de gotas de mercurio, le sugirieron en el año 1922 la posibilidad de montar una nueva técnica analítica cualitativa y cuantitativa y, en el año 1925, en colaboración con Shikata, construyeron el primer aparato que denominaron polarógrafo, naciendo así un nuevo capítulo del análisis que se denominó Polarografía (30) , que se desarrolló muy rápidamente, aplicándola a numerosísimos problemas, tanto de la química mineral como de la química orgánica; prácticamente y en las diversas modalidades en que se utiliza, se ha aplicado ya a la determinación de todos los metales, adaptándose especialmente a la determinación de trazas de impurezas. En el análisis de compuestos orgánicos reducibles en el electrodo de gotas, ofrece un

amplio abanico de posibilidades, todas ellas de gran utilidad.

No puedo cerrar este capítulo sin hacer mención expresa de otra de las técnicas más importantes que vieron la luz a principios de este siglo, y me refiero a la espectrometría de masas, que tiene sus antecedentes históricos en los trabajos de J.J. Thomson sobre los rayos canales, en la primera decena del siglo XX, siendo F. W. Aston el que construyó el primer espectrógrafo en el año 1919, con la finalidad de efectuar determinaciones muy precisas de masas moleculares, prestándole poca atención a las medidas de composición. El primer prototipo de espectrómetro de masas moderno fue construido por Nier en 1940, cuyo esquema fundamental se sigue empleando aún en la actualidad, constituyendo una técnica de enorme utilidad en el campo del análisis estructural orgánico, como asimismo en el estudio de isótopos, que ha hecho posible el establecimiento de la geocronología sobre bases rigurosamente científicas.

IV. LA QUIMICA ANALITICA EN LOS MOMENTOS ACTUALES.

Al desencadenarse la Segunda Guerra Mundial, se plantearon un sin fin de problemas técnicos que afectaban a todos los campos de la producción industrial, alimentación, transportes, etc, muy especialmente a las industrias relacionadas con las actividades militares, dando lugar, como ocurre siempre en estos casos, a una movilización general y desesperada de todos los medios científicos y técnicos con el fin de encontrar soluciones, con la mayor eficacia y rapidez posible, a todos estos problemas. En todos los programas de trabajo e investigación, juega un papel importantísimo la labor de los químicos analíticos, citándose como destacada en Inglaterra la labor realizada por H. W. Thompson, analizando los combustibles utilizados por la aviación alemana mediante técnicas de espectrofotometría en el infrarrojo y que sirvieron para orientar la estrategia de los bombardeos (7). Pero, un ejemplo muy ilustrativo de lo que se hace en tiempos de emergencia, lo constituye el famoso Proyecto Manhattan que fue el nombre asignado, por los Cuerpos de Ingenieros del Departamento de Guerra de los Estados Unidos de Norteamérica, al conjunto amplísimo de actividades científicas y de ingeniería que fueron iniciadas en el año 1944 y que tenían como objetivo la utilización de la energía atómica con fines militares. Terminada la guerra, se consideró útil la publicación de toda la información acumulada y la investigación desarrollada en este proyecto, agrupándola en ocho Divisiones, que al iniciarse la publicación en el año 1950, se esperaba ocupara unos 60 volúmenes.

Los problemas iniciales que había que resolver, que afectaban al estudio de materias primas y métodos analíticos elegidos para todos estos trabajos, fueron encomendados a una comisión analítica, y el informe de la labor realizada ocupa un volumen de más de 700 páginas (31). Si se examinan los métodos descritos en esta publicación, se ve que todos eran conocidos con anterioridad, y que la

Comisión se limitó a seleccionar los más adecuados, en función de las circunstancias que se daban en cada caso.

Pero yo quisiera destacar aquí tres puntos importantes: el primero, la importancia básica que se le dió a la Química analítica para el desarrollo de todo el proyecto; lo segundo, que para encontrar las soluciones más adecuadas en cada caso, se designó una Comisión de especialistas en Análisis, profesores universitarios y técnicos de industrias particulares; por último, que las circunstancias no permitían el desarrollo de nuevas técnicas, que hubiera requerido un tiempo del que no se disponía, pero, indudablemente, alumbró una serie de sugerencias, especialmente en el aspecto instrumental, que empezaron a tener una pronta respuesta en las casas comerciales fabricantes de este material.

Terminada la Guerra Mundial, el enorme desarrollo técnico que se inició en este periodo, tuvo como consecuencia una gran demanda de tecnología analítica, exigiéndose cada vez más automatismo y mayor precisión, con la finalidad de reducir la mano de obra y el tiempo necesario para los análisis, lo cual solo podía encontrarse en los que se han denominado "métodos instrumentales". Los instrumentos, sobre todo para las determinaciones físicas, se han empleado desde los primeros tiempos del análisis, pero lo que hoy se designa como "análisis instrumental" es aquella técnica analítica que requiere para su aplicación el empleo de un instrumento que no puede ser montado en el laboratorio, exigiendo la utilización de un equipo de fábrica.

En el estudio y desarrollo de todos estos equipos que constituye hoy el arsenal más importante del químico analítico, han tomado parte, fundamentalmente, los gabinetes y laboratorios de investigación de las casas comerciales que, con unos medios económicos abundantísimos, contratan a investigadores de primera fila, atraídos por sus generosas retribuciones y los abundantísimos medios que ponen a su disposición.

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear, dada a conocer por Purcell y Bloch en 1945, se aplica ya como una técnica corriente para determinación de estructuras orgánicas de moléculas complejas, gracias a una instrumentación muy desarrollada. El campo de aplicación de la cromatografía gaseosa, se ha ampliado extraordinariamente, gracias al desarrollo de nuevos sistemas de detección que aumentan notablemente la sensibilidad, la especificidad y la linealidad de la respuesta cuantitativa; como, también, la utilización de columnas con una mayor estabilidad térmica y capacidad de separación. Las posibilidades analíticas se han aumentado considerablemente en la conexión directa, a la salida de la columna, de espectrómetros de masa, y espectrofotómetros para trabajo en la región ultravioleta y de infrarrojo, gracias a la técnica, en este último caso, de las transformadas de Fourier.

La simplificación en el manejo de todos estos aparatos y su automatización, se ha conseguido con la introducción de los sistemas electrónicos y el acoplamiento de ordenadores que recogen los datos del instrumento, lo procesan y suministran la

información con arreglo al programa establecido.

Como ejemplos de lo que ha llegado a conseguirse hoy día en estos análisis automatizados que no necesitan para nada, durante todo el proceso analítico, de la intervención humana, citaré un caso industrial y otro de interés sanitario.

El primero se refiere a la determinación de la riqueza en sacarosa de la remolacha que entra en las fábricas azucareras y que debe ser pagada al agricultor con arreglo a su contenido de azúcar. Los pagos por este concepto eran muy discutidos creando muchas situaciones conflictivas. El problema se resolvió montando un sistema automático de análisis, en el que la sacarosa se valoraba por refractometría, utilizando un interferómetro. Los análisis son efectuados al ritmo de entrada de los suministros, y entregados inmediatamente con todos los cálculos complementarios.

Otro equipo automático de gran valor práctico es el denominado "Auto - Analyzer", para análisis de sangre, diseñado para realizar lo que se denomina "perfil bioquímico total", constituido por veinte determinaciones analíticas diferentes, realizadas consecutivamente sobre una pequeña muestra de unos 2ml de sangre del paciente; el Auto - Analyzer que conozco puede analizar aproximadamente unas 300 muestras por hora. Los datos analíticos son procesados por un ordenador y, es posible, que en un futuro próximo, de forma análoga a como ocurre ya con los espectrómetros de masa, se dote al ordenador de un banco de datos de historias clínicas, con el que se pueda comparar cada "perfil" y emitir un diagnóstico e, incluso, prescribir un tratamiento. El fundamento analítico con el que opera este aparato, lo constituyen una serie de reacciones coloreadas estudiadas recientemente y que se desarrollan mediante la intervención de enzimas.

¿En qué dirección camina en la actualidad la Química Analítica?. Es evidente, por el panorama que acabo de dibujar, que en lo que se avanza con el mayor ímpetu es en el perfeccionamiento cada vez mayor de la instrumentación, aplicable a las técnicas físicas, especialmente aquellas en las que las medidas son el resultado de interacción de energía, usualmente electromagnética o eléctrica, medidas estas que son más fácilmente automatizables; como, asimismo, a la introducción de sistemas de control regidos por dispositivos electrónicos; y el procesamiento de datos por ordenador.

Todo esto, que conduce a un instrumental cada vez más sofisticado, obedece, indudablemente, por un lado a la demanda de la sociedad, que desea más rapidez y menos intervención de mano de obra; pero, también, hay que admitir que esta, podemos decir popularización de los métodos instrumentales, viene alentada por los intereses comerciales de las poderosas casas fabricantes, que con una propaganda hábilmente orientada fomenta la adquisición de todos estos equipos, haciendo creer al gerente de empresa, o al responsable de laboratorios de control, que sus problemas quedarán resueltos con la instalación de tal o cual aparato que, además de dar una información amplia y precisa, su sencillez de manejo, permite

ponerlo en manos de un auxiliar de laboratorio.

Sin embargo, este concepto de los métodos instrumentales, y que pretende convertirlos en "robots" del análisis, no es cierto. El instrumento ha de constituir una herramienta más en manos del analista, cuyo perfeccionamiento y utilidad ha de exigir siempre una interpretación correcta de resultados, que constituye, precisamente, la labor del químico especializado. La utilización de un equipo instrumental, sin información analítica y sin una comprensión adecuada de la técnica que se maneja, conduce, en la mayoría de los casos, a errores considerables; y podría citar un largo anecdotario recogido en mi ya larga vida de dedicación al análisis químico.

Han surgido de aquí una serie de problemas que los teóricos del análisis han señalado ya, y para cuya resolución se vienen haciendo importantes esfuerzos. Uno de estos aspectos es el que afecta a los problemas de cuantificación y expresión de los resultados con datos numéricos. Es necesario, como señaló el Profesor K. Kayser hace unos años (32), unificar y definir con precisión los conceptos, adoptando un tratamiento estadístico uniforme para ayudar a la comprensión correcta de los resultados.

La repetibilidad de las medidas físicas realizadas con los instrumentos existentes en el mercado, generalmente es aceptable; pero, en cambio, la repetibilidad entre diversos aparatos, es francamente deficiente. Es necesario disponer de patrones de pureza garantizada para el calibrado y corrección de las medidas realizadas. Otro aspecto al que hay que conceder mucha importancia, es al origen y naturaleza de las muestras utilizadas en los análisis, como asimismo, al tratamiento estadístico del muestreo.

He pasado revista al concepto de Química Analítica desde los tiempos iniciales de la Química en que el análisis lo era todo, creándose en la época clásica del siglo pasado la figura del analista, que se limitaba a aplicar de manera rutinaria los métodos propuestos con fines determinados, ajeno a los progresos de la ciencia, hasta llegar a la Química Analítica de la época actual, configurada como una rama aplicada de la Química, dedicada al desarrollo de la metodología analítica y a la interpretación correcta de sus resultados, nutriéndose en sus principios básicos de las aportaciones de la Físico-Química, Química Orgánica y Química Mineral, procurando satisfacer las necesidades que demanda la sociedad.

Ante esta panorámica de la Química Analítica actual, aparece claramente lo que debe ser el perfil del analista moderno, entendiendo como tal al científico no al práctico, que ha elegido el análisis como campo de especialización; creo que su misión será resolver, de la manera más adecuada posible, los problemas de índole analítica, dentro de la química, teniendo en cuenta el alcance que se pretende y los medios de que dispone. Para ello, deberá poseer, en primer lugar, una formación teórica química y físico-química de los procesos básicos que se utilizan en el

análisis, complementado con un conocimiento, lo más amplio posible, de las posibilidades y limitaciones que ofrecen las técnicas disponibles en la actualidad, con el fin de poder aplicarlas correctamente a los problemas prácticos que se presenten. Los esquemas y conceptos decimonónicos que limitaban la especialidad del análisis a la química mineral, están ya ampliamente superados, y hay que contemplar el panorama con un horizonte mucho más amplio, que comprenda desde el análisis de los productos minerales hasta la bioquímica, aunque en la práctica, como es lógico, se exija una especialización. No hay que confundir, por tanto, al científico analista con el analista práctico del laboratorio, reflejo de lo que era el analista del siglo XIX, cuyo papel se limitaba a la aplicación o ejecución de los esquemas de trabajo previamente establecidos, análogamente a como ocurre entre el ingeniero que estudia el diseño o esquema de un aparato y el montador que se limita a ejecutar lo que se le dice.

Este perfil que acabo de trazar, muy esquemáticamente, para lo que debe ser, a mi juicio, un analista moderno que responda a lo que pide la sociedad de nuestra época, tiene como complemento la orientación y organización de la enseñanza en las Facultades universitarias y Escuelas Técnicas superiores, que son las responsables de la formación de estos profesionales y de orientar las investigaciones en este campo. Los esquemas de hace treinta años ya no sirven, evidentemente, y hace falta replantear todo el sistema de formación, con el fin de lograr que nuestra juventud se capacite para hacer frente al futuro que les espera.

Muchas gracias por vuestra atención.

BIBLIOGRAFIA

- (1). J.R. Partington.- "Historia de la Química".-Traducción al español de G.E. Prélat.-Comp^a Editora : Espasa-Calpe, Argentina, S.A.- Buenos Aires, 1945, Pág. 45.
- (2). Cita (1), pág. 99.
- (3). Izaak M. Kolthoff.- "Development of Analytical Chemistry as a Science".- Analytical Chemistry, 45 (1973) 24 A - 37 A.
- (4). A. Jouniaux.- "Les origines françaises de la Chimie Analytique".- Hermann, Cie, Editeurs.- París 1934.
- (5). Cita (3).
- (6). F. Mohr.- "Lehrbuch der Chemisch -Analytischen Titriermethoden".- Vieweg Sohn.- Braunscheweing, Germany 1855.
- (7). H. M. N. H. Irving.- "Centenary Lecture. One Hundred Years of Development in Analytical Chemistry".- The Analyst, 99 (1974) 787 - 801.
- (8). Cita (12). Prólogo del traductor.
- (9). J. R. Gómez Pano.- "Manual de Análisis Química.- 4^a edición. Madrid, 1882.
- (10). Henry Le Chatelier.- "De la Méthode dans les Sciences expérimentales".- París, 1936.
- (11). C. Remigio Fresenius.- "Análisis Cualitativo".- Traducción del alemán por Vicente Peset y Cervera.- Editorial Pubul.- Valencia, 1885.
- (12). C. Remigio Fresenius.- "Tratado de Análisis Cuantitativa".- 2 tomos.- Tomo I. "Análisis Química Cuantitativa General".- Tomo II. "Análisis Química Cuantitativa Aplicada".- Traducción del alemán por Vicente Peset y Cervera.- Editorial Pubul. Valencia.
- (13). Francis Sutton.- "A Systematic Handbook of Volumetric Analysis".- J. and A. Churchill Ltd.- London.- 1^a edición, 1863.- 12^a edición revisada y ampliada por A. D. Mitchell.- London, 1935.
- (14). Koepelin.- "Curso elemental de Química teórico y práctico".- Traducido al español de la 2^a edición francesa.- Boix, Editor.- Madrid, 1843.
- (15). D. H. Aldcroft.- Editor.- "The Development of British Industry and Foreign Competition, 1875 - 1914".- G. Allen and Unwin, Ltd.- London, 1968.
- (16). R. C. Chirnside y J. H. Hamence.- "The Practising Chemists'. A History of the Society for Analytical Chemistry: 1874 - 1974" - Society for Analytical Chemistry.- London, 1974.
- (17). W. Ostwald.- "Die wissenschaftlichen Grundlangen der Analytischen Chemie." W. Engelmann.- Leipzig, 1894.
- (18). W. Herz.- "Physikalische Chemie als Grundlage der Analytischen Chemie." - Ferdinand Enke - Stuttgart. 1^a ed. 1930.

(19). N. Bjerrum.- "Die Theorie der alkalimetrischen und azidometrischen Titrierungen". Ferdinand Enke. Stuttgart, 1914.

(20). Izaak M. Kolthoff.- "I. Die Theorie der Massanalyse".- "II. Die Praxis der Massanalyse".- Springer.- Berlín, 1927.

Traducción inglesa de la 2ª edición alemana aparecida en 1930, revisada y ampliada con la colaboración de V.A. Stenger.- "Volumetric Analysis. I. Theoretical Fundamentals." Interscience Publishers, Inc. New York, 1942. "Volumetric Analysis. II. Titration Methods".- Interscience Publishers, Inc. New York, 1947.

(21). T. B. Smith.- "Analytical Processes. A Physico-Chemical Interpretation." Edward Arnold and Co.- London, 1ª ed. 1929, 2ª ed. 1940.

(22). W. Wayne Meinke.- "Analytical Chemistry. A Fading Discipline?" Analytical Chemistry, 42 (1970) 26A - 29A.

(23). G. Shwarzenbach y H. Flaschka.- "Complexometric Titrations." - 2ª ed. inglesa. Traducción de H.M.N.H. Irving.- Methuen, - London, 1969.

(24). J. Mitchell y D. M. Smith.- "Aquametrica. Application of the Karl Fischer Reagent to Quantitative Analysis Involving Water".- Interscience Publishers, Inc.- New York, 1948.

(25). F. Pregl.- "Quantitative Organische Mikroanalyse." 5ª ed. revisada por H. Roth.- Edit. Springer.- Wien, 1946.

(26). P. L. Kirk.- "Quantitative Ultramicroanalysis." - John Wiley & Sons.- New York, 1950.- Chapman Hall, Ltd. London.

(27). F. Feigl.- "Chemistry of Specific and Selective Reactions". Academic Press.- New York, 1949.

(28). T. P. Hilditch.- "The Chemical Constitution of Natural Fats".- John Wiley and Sons, Inc. 1ª ed. 1940.

(29). E. J. Conway.- "Microdiffusion Analysis and Volumetric Error".- Crosby Lockwood and Son, Ltd.- 1ª ed. London, 1939.- 3ª ed. revisada, 1950.

(30). Izaak M. Kolthoff y J.J. Lingane.- "Polarography".- 1ª ed. 1941.- 2ª. revisada, 1946.- Interscience Publishers, Inc.- New York.

(31). Editor -in- Chief: Clement J. Rodden.- "Analytical Chemistry of the Manhattan Project".- 1ª ed. 1950.- McGraw- Hill Book Company, Inc.

(32). H. Kaiser.- "Quantitation in Elemental Analysis".- Analytical Chemistry, 42 (1970).- Part. I: nº 2, págs. 25 A - 41 A.- Part II: nº 4, págs. 26 A - 59 A.

**DISCURSO PRONUNCIADO POR EL
EXCMO. SR. D. FRANCISCO GONZALEZ GARCIA**

*Académico Numerario de la Academia en
contestación al leído por el
ILMO. SR. D. JAIME GRACIAN TOUS
en el acto de su recepción como Académico
Numerario celebrado el 31 de Mayo de 1989.*

Excmo. Sr. Viceconsejero de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía.
Excmas. Autoridades y Representaciones. Ilustres Sres. Académicos. Señoras y
Señores:

En Junta General Extraordinaria celebrada el 18 de Octubre de 1.988 la
Academia Sevillana de Ciencias me confirió el encargo de contestar al discurso de
ingreso como Académico Numerario del Ilustrísimo Señor Don Jaime Gracián Tous
cuya brillante disertación sobre el tema "La Química Analítica ayer y hoy"
acabamos de oír; encargo con el que me siento tan honrado por la atención y
confianza que el recibirlo representa, como complacido por poder expresar con
este motivo la elevada estima personal y científica en que tengo al Prof. Gracián.

Para satisfacer este último deseo me brinda ocasión adecuada la tradición ya
establecida por las corporaciones de esta índole y para actos de esta clase de
realizar, junto a la glosa del discurso del candidato, el elogio de sus cualidades
personales y en particular de sus méritos científicos, de lo que paso a ocuparme en
primer lugar y lo que quisiera poder realizar con el acierto que el nuevo Académico
y la propia Academia merecen.

Alumno destacado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, se
licenció en Química en 1.940, doctorándose en la Universidad de Madrid, entonces
Universidad Central, con una Tesis sobre "Valoraciones potenciométricas en medios
no acuosos" realizada en la de Sevilla bajo la dirección de Don Francisco Yoldi a la
sazón Titular de la Cátedra de Química Inorgánica y de las enseñanzas de Química
Analítica.

La vida científica del Profesor Gracián ha estado marcada desde su
graduación como Licenciado por dos constantes: la dedicación a la Química
Analítica y su vocación por la docencia.

La vocación docente le acompañaría siempre, ejerciéndola primero en la
Facultad de Ciencias, en la que fue Profesor Adjunto de Química Analítica,
impartiendo las enseñanzas de esta disciplina hasta 1.953 y prolongándola más

tarde en los cursos de especialización en técnicas y criterios analíticos aplicados al estudio de las materias grasas desarrollados de un modo regular en el Instituto de la Grasa y sus Derivados, de los que fue Profesor desde 1.964 a 1.983, así como en cursos de especialización celebrados en Madrid, Barcelona, Valencia y Murcia y en conferencias y seminarios impartidos o dirigidos en diversas ciudades españolas y de otros países, en particular en Perú y en Puerto Rico invitado por la Organización de Estados Americanos y por otras entidades.

Coronó todavía esta labor docente, incluso después de su jubilación, impartiendo como Profesor invitado de la Facultad de Química desde 1.982 a 1.986 las enseñanzas de Química y Análisis de Grasas incluidas como materia optativa en el 5º curso de Licenciatura.

Tan larga y dilatada docencia, en particular en el campo de la química y el análisis de grasas, completada con la dirección de Tesinas de Licenciatura y de ocho Tesis Doctorales, permite afirmar que la inmensa mayoría de los titulados que trabajan en la actualidad en este campo en nuestro país han recibido las enseñanzas del Dr. Gracián.

Su vida científica se cimentaría con firmeza desde la realización de su Tesis Doctoral con el Profesor Yoldi que, además de relevante químico inorgánico, era asimismo excelente analista como solía ser frecuente en los inorgánicos de su tiempo; y se centraría a partir de 1.948, en que obtuvo por oposición una plaza de Colaborador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas adscrita al Instituto de la Grasa y sus Derivados de reciente creación en Sevilla, en el estudio y aplicación de métodos de análisis e investigación analítica de grasas y aceites. En dicho centro ocupó los cargos de Jefe de la Sección de Análisis en 1.953 y del Departamento del mismo nombre desde 1.956 y fue Investigador Científico, primero, y Profesor de Investigación más tarde, hasta su jubilación en Diciembre de 1.983.

Dedicación tan prolongada e intensa le permitió realizar una destacada aportación científica en el campo de la química de las grasas y en particular en su investigación analítica que perfeccionó con importantes contribuciones originales.

Sería imposible el resumir siquiera en este acto la totalidad de estas aportaciones, entre las que pueden destacarse la puesta a un punto de métodos potenciométricos para la valoración de álcali libre en jabones y de la acidez en materias grasas oscuras o turbias, aplicación esta última adoptada con carácter internacional; el estudio sobre el reconocimiento de compuestos de función alcohólica presentes en los aceites vegetales que entre otros resultados le llevó al aislamiento y caracterización por vez primera del eritrodiol en el aceite de oliva y al desarrollo de un procedimiento para su determinación cuantitativa que fue adoptado asimismo por la Comisión Internacional de Grasas; el estudio de los alcoholes grasos de la fracción insaponificable de dicho aceite, estableciendo la base científica y racionalizando el procedimiento de diferenciación entre aceites de presión y de extracción; el mejoramiento de la metodología para la determinación de tocoferoles, estableciendo el patrón de composición de diversos aceites y la

influencia en el mismo de las operaciones de refinación en relación con el valor de estos productos en la alimentación humana; o el estudio de las alteraciones que grasas y aceites sufren en el almacenamiento y en los tratamientos industriales, como base para su mejoramiento; o la crítica razonada y profunda, en el laboratorio de los numerosos métodos empleados para la caracterización de los distintos aceites y la identificación de los posible adulterantes del de oliva ya sea por mezcla con otros aceites de naturaleza diferente o con aceites de oliva refinados lampantes, o de orujo, o con aceites esterificados (caso este último a cuya clarificación y conocimiento han contribuido también otros investigadores del mismo Instituto) que le ha permitido establecer con precisión las mejores condiciones de aplicación de cada método y seleccionar para cada estudio la mejor batería de tests o procedimientos para la resolución de problemas técnicos; o, como consecuencia de todo esto, la gran labor realizada como Presidente de la Comisión Nacional del IRANOR, que constituye un verdadero manual de análisis con más de 120 títulos que han sido adoptados por otras comisiones nacionales e internacionales.

Tan importante labor científica ha dado lugar a cerca de un centenar de publicaciones en revistas y a una monografía especial de unas 300 páginas titulada *"The Chemistry and Analysis of olive Oils"* aparecida en el volumen 2 de *"Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fat Products"*, publicado por Interscience Publishers en 1.968, así como a centenares de informes y dictámenes técnicos, a formar parte de la Comisión de Materia Grasas de la IUPAC, a la colaboración activa en la Comisión de Aceites y Grasas del Codex Alimentarium, con sede en Londres, etc. y a la obtención de numerosos premios y distinciones, como el de la Federación Internacional de Oleicultura, en 1.959, el Premio Nacional Francisco Franco de Investigación Técnica, en 1.971, las Encomiendas de las Ordenes de Alfonso X el Sabio, en 1.964, y del Mérito Agrícola, en 1.974 y otros.

Señala el Profesor Gracián que el propósito de su discurso sobre "La Química Analítica ayer y hoy" ha sido el de destacar la evolución del concepto y la metodología de la Química Analítica hasta constituir la rigurosa disciplina actual, mostrando al mismo tiempo sus relaciones con otras ciencias y contrastando el perfil del analista en lo que denomina periodo de la Química Analítica clásica de los siglos XVIII y XIX, con lo que se exige del especialista actual en esta rama de la ciencia química; señalando a renglón seguido que aquella evolución y desarrollo se inserta de un modo directo en el general de la propia Química como ciencia y, en definitiva, en el proceso de diferenciación de las ciencias experimentales en el que, como ha recordado en algunas partes de su discurso, resulta difícil a veces separar o diferenciar el papel de químicos, físicos, farmacéuticos, médicos y biólogos, como se comprende contemplando entre otros muchos los trabajos de Van Helmont (1.577-1.644), médico nacido en Bruselas, dedicado a la Química; o los de Robert Boyle (1.627-1.691), inglés, investigador por afición y hábil experimentador, a caballo entre la Química y la Física, que influyó fuertemente en los químicos posteriores, como Lavoisier, o en el propio Newton (1.642-1.727) a quien llegó a

interesar mucho la Química, algunas de cuyas cuestiones incluyó en su obra "Optics"; o los de Georg Erns Stahl (1.660-1.737) médico y Profesor de Química que perfeccionó dió forma, popularizó y divulgó entre los científicos de su tiempo la teoría del flogisto, debida en realidad a su maestro Johan Joachin Becher (1.635-1.682).

Ha señalado el Profesor Gracián en su discurso tres capítulos principales que, aunque superpuestos parcialmente en el tiempo, corresponden a tres grandes periodos sucedidos en la definición del concepto y metodología de la Química Analítica, que el autor denomina "Desarrollo de la Química Analítica en la época clásica", "Establecimiento de las bases teóricas de los procesos analíticos" y "Desarrollo de nuevas técnicas experimentales"; los cuales pueden identificarse: el primero, con la acumulación de datos analíticos obtenidos por procedimientos empíricos; el segundo, con la fundamentación de la metodología analítica en la interpretación de los procesos químico-analíticos a la luz de los principios que sirven de fundamento a toda la Química, establecidos por la Química Física; y el tercero, con el de creación y aplicación de toda clase de métodos físicos y químicos utilizables con fines analíticos, dentro de una concepción moderna de la Química Analítica apoyada en la poderosa y variada tecnología instrumental cuyo uso caracteriza a toda la Química moderna.

La primera de estas etapas se desarrolló en un largo periodo de tiempo que se dilata desde el siglo XVI hasta la segunda mitad del XIX en que aparecen las primeras obras importantes y las revistas de Química Analítica; hunde sus raíces en el Renacimiento y en los últimos tiempos de la Alquimia (ya casi Química), y enlaza con los grandes avances de la Química Física que a finales del XIX y comienzos del XX sentaron las bases para el progreso de todas las ramas de la Química y para la estructuración de la Analítica.

Químicos, médicos, farmacéuticos y biólogos fueron a lo largo de este periodo acumulando hechos y datos experimentales que encontrarían más tarde la explicación científica de que al comienzo carecían, como ha señalado el Profesor Gracián con una cuidada selección de aportaciones al desarrollo y empleo de métodos analíticos volumétricos por Home (1.757) y Descroizilles (1.745-1.825), Gay Lusac (1.778-1.850), Levöl, Margueritte (1.846), Pasquier (1.840), Fordes y Gelis (1.848) y otros; así como las de Dumas (1.800-1.884) y Liebig (1.803-1873) primero y de Kjeldhal después, para el análisis elemental de compuestos orgánicos; o la de Bergman que estableció en 1.779 por primera vez una marcha analítica para la determinación de cationes; o las del propio Lavoisier (1.743-1.794) que en el siglo XVIII realizó numerosas determinaciones cuantitativas precisas que le llevaron con Proust (1.754-1.826) al establecimiento de las leyes de la combinación y a John Dalton (1.766-1.844) al de la teoría atómica en 1.803; o la aparición de un conjunto de métodos físicos, densimétricos, colorimétricos, espectroscópicos, espectrofotométricos etc. desarrollados asimismo por Beaumé, Gay Lusac, Duboscq, Bunsen (1.811-1.899), Kirchoff (1.764-1.833) y otros durante los siglos XVIII y XIX, que iniciaron entonces la extensa aplicación que alcanzarían en nuestros días.

Tres observaciones sobre este periodo de la Química Analítica hace en su discurso el nuevo Académico. En primer lugar la de que desde Lavoisier y durante todo el siglo XIX el Análisis era solamente un método de trabajo de la Química, realizado no solo, ni en especial, por químicos, sino también por médicos, farmacéuticos etc., encontrándose lejos de constituir una rama independiente de la Química, sino siendo más bien una disciplina incipiente y de carácter empírico. En segundo lugar, la de analista fue durante casi todo ese tiempo una profesión empírica ejercida por personas sin una verdadera formación científica que practicaban de un modo asimismo empírico, lo que convertía al análisis más bien en un arte bastante alejado de la ciencia química. Finalmente, y como consecuencia, cuando se inicia el gran desarrollo de la Química Física, y con él el de los principios que sirven de fundamento a los procesos químicos, entre ellos a los químico-analíticos, los analistas permanecieron al margen del trabajo que había de establecer las bases científicas del análisis químico, que fue desarrollado por los físicos y los fisicoquímicos.

Esta situación que a primera vista podría considerarse excepcional o sorprendente, no es otra cosa, sin embargo, que una parte del proceso normal de evolución por el que ha transcurrido el desarrollo de todas las ciencias experimentales y por el que, con los desfases y diferencias debidos a las particulares circunstancias de cada uno, se ha realizado también el de las ciencias físicas y, en especial, el de todas las ramas de la Química.

Como ha dicho Henry M. Leicester, no cabe duda de que la Química moderna es una ciencia occidental, como tampoco de que su origen y evolución se ha estudiado más tarde y con menor atención por los historiadores de la ciencia que el de otras ramas de esta como la Astronomía, las Matemáticas e incluso la propia Física.

Mucho antes de que aquella evolución condujera a su estructuración como verdadera ciencia, la Química incorporó importantes y valiosas experiencias de otras civilizaciones, llegadas a occidente por vías y caminos históricos e integradas en la Europa medieval en lo que de un modo genérico se denominó la Alquimia. Ni Alquimia ni alquimista son, sin embargo, términos que designaran siempre algo invariable y único. La primera incluyó desde teorías filosófico-místicas y místicas a elucubraciones y actividades que estarían en el campo del ocultismo, pero también a experimentos y descubrimientos realizados con creciente perfección que aportan datos de gran valor para el mejor conocimiento del mundo natural y de sus transformaciones. Los alquimistas ejercían simultáneamente todas o algunas de estas actividades, y sus descripciones sobre los hechos experimentales, cada vez más precisas, se recopilaron por los grandes enciclopedistas del siglo XIII como Vincent de Beauvais (1.190-1.264) y Alberto Magno (1.193-1.280), y se perfeccionaron en los siglos XIV y XV con Arnaldo de Vilanova (muerto en 1.311), Roger Bacon (muerto en 1.292), Nicolas de Cusa (1.401-1.464) y otros; y con criterios cada vez más cercanos a la verdadera Química (no pocos químico-analíticos) en los siglos XV y XVI con Juan Bautista de la Puerta (1.545-1.613),

Vannoccio Biringuccio (1.480-1.539), Jorge Bauer (1.494-1.555) que publicó la obra *"De re metálica"*, Lázaro Ercker (fallecido en 1.574) que escribió un tratado *"Sobre minerales y Ensayos"*, Felipe Teofrasto Bombastus de Hohenheim (1.493-1.541) o Paracelso, uno de los hombres más notables de su tiempo, con Andrés Libavio (1.540-1.616), profesor y médico (ambos iatroquímicos); y ya en el XVII, en el que tiene lugar una verdadera revolución química técnica, con Jean Beguin (muerto en 1.620), Angelo Sala (1.576-1.637), el propio Van Helmont, ya citado, y otros, en especial Juan Rodolfo Glauber (1.504-1.670) que después de estudiar el desarrollo de los métodos químicos en varios países creó una excelente escuela en Amsterdam y realizó numerosos descubrimientos en la química de los metales, en ácidos, bases y sales, todos los cuales implicaban la aplicación de métodos químicos de análisis, etc. Este proceso empírico fue por lo tanto común a toda la Química y prosiguió en los siglos XVIII y XIX, transformado cada vez más en racional y científico con figuras estelares como Lavoisier, Berzelius, Avogadro, Cannizzaro, Döbereiner, Newlands, Lothar Meyer, Mendeleiev, Cavendish, Lord Rayleigh, Ramsay, Liebig, Chevreul, Wöhler, Laurent, Gerhardt, Gmelin, Beilstein, Wurtz, Williamson, Friedel, Kekulé, Couper, Van't Hoff, Le Bel, Fischer, Bayer, Prevost, Gulberg, Waage, Berthelot, Arrhenius, Clement, Desormes, Davy, Ostwald, Clapeyron, Carnot, Joule, Clausius, Lord Kelvin, Raoult, Hess, Gibbs, Von Grottuss, Daniell, Devy, Hückel y otros muchos cuyos trabajos se adentran ya en el siglo XX y cuyos esfuerzos, con los de los anteriores, condujeron a la definición y estructuración que las diversas ramas de la Química, con excepción de la Química Analítica, habían alcanzado ya a finales del siglo XIX.

Ha precisado con acierto el nuevo Académico el desfase producido en este desarrollo en lo que concierne a la Química Analítica, en una evolución de signo racionalizador que, aunque acelerada a partir de la publicación de las obras de Fresenius y Sutton y de la aparición de las primeras revistas especializadas en la segunda mitad del XIX, no alcanza su máxima intensidad hasta finales del mismo o, con más propiedad, hasta comienzos del XX con la publicación de la obra de Ostwald *"Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie"* en 1.907, para alcanzar su plenitud con las de Kolthoff *"Die Theory der Massanalyse"* y *"Die Praxis der Massanalyse"*, de 1.927, así como la de T.B. Smith *"Analytical Process: A Physico-Chemical Interpretation"*, de 1.929.

Es evidente que la vertiginosa acumulación de hechos experimentales y el descubrimiento acelerado de elementos y compuestos químicos, que no hubiera podido realizarse, sin embargo, sin el análisis químico, desvió hacia aquellos hechos la atención de los investigadores químicos y aceleró la estructuración y desarrollo de la Química Orgánica, la Inorgánica y la Química Física.

El enriquecimiento del panorama químico que todo ello representó y, en especial, el establecimiento de las leyes y principios que rigen los fenómenos químicos, condujo también a la Química Analítica, ya en la plenitud del siglo XX, a su estructuración definitiva como una nueva rama de la ciencia química. Numerosas figuras destacadas, citadas por el nuevo Académico, implicadas unas en

el trabajo y la investigación comunes a toda la Química, como Arrehnius, Brönsted, Lowry, Bjerrum, G. N. Lewis, Schwarzenbach, Hildich, Lundegardth Barka, Sadler etc., e impulsoras otras de un modo practicamente exclusivo o principal del análisis químico, como Kuhlman, Fritz Pregl (1.910), Kirner, Niederl, Feigl, Dubsky, Conway, Lecompte, Heyrovsky etc., a los que podríamos añadir importantes figuras españolas como Pagés Virgili, Casares Gil, Piñerúa y Angel del Campo, han llevado a la Química Analítica y al análisis químico a su brillantísima situación actual, con personalidad propia y como poderoso instrumento para toda la ciencia química.

Con gran acierto ha dicho nuestro Académico que durante la larga etapa de acumulación de hechos experimentales analíticos que ocupó hasta la segunda mitad del siglo XIX, el análisis era solamente un método de trabajo de la Química ejercido de un modo empírico, lo que le convertía más bien en un arte que en una disciplina científica.

En la historia del desarrollo de la humanidad y del progreso en el conocimiento del medio natural y de sus transformaciones, las artes o modos de hacer precedieron a la ciencia; y hasta en el fondo de las teorías filosóficas más antiguas los hechos concretos, obtenidos por el cultivo de las artes, están en la base de las explicaciones sobre el universo y sobre sus particularidades y fenómenos.

Como ha dicho en fecha reciente el Profesor Felipe Calvo, en un excelente ensayo sobre "Antiguas artes, Nuevas Tecnologías", "la historia de la ciencia como esfuerzo intelectual no puede ser entendida... sin prestar más atención a los precursores no estrictamente intelectuales", y añade que "la historia de las artes es aún más interactiva con la historia social que lo es la de la ciencia" (lo que probablemente comienza ya a no ser totalmente cierto en nuestros días), y que "aquella historia comienza con la experiencia de un ser humano que se ocupaba con materiales y artefactos".

Es en efecto un hecho cierto que la historia de las artes, es decir de los artífices, artesanos y maestros, en el más noble sentido de este término, forma parte esencial de la historia de la humanidad y de su evolución cultural. Y las ciencias experimentales fueron también precedidas en su desarrollo por las creaciones de maestros y artífices realizadas a veces con un grado de perfección que sorprende aún en nuestros días. La perfección de las obras cerámicas de antigüedades remotas, la belleza y el trabajo de los vidrios y la preparación del lápiz lázuli realizadas por los artesanos egipcios; las sorprendentes técnicas del dorado en frio con ayuda del mercurio practicadas en el mundo antiguo; o la del dorado por trabajo mecánico en caliente realizada en lo que sería después el nuevo mundo por artesanos precolombianos, que implicaba una difusión en estado sólido; la destreza alcanzada en el manejo del hierro quince siglos antes de Cristo, etc. son solamente unos cuantos ejemplos de los muchos que podrían ponerse de la importancia del trabajo de artesanos y maestros como precursores del desarrollo de las ciencias experimentales.

Todas ellas y en especial la Química continuaron recibiendo durante mucho

tiempo el valioso concurso del trabajo bien concebido y bien hecho, como lo recibió también en tiempos y épocas que ha citado nuestro Académico del establecimiento y desarrollo cada vez más preciso de los métodos de análisis todavía empíricos. Esta contribución del análisis práctico, en algún tiempo casi artesanal, prestó un extraordinario servicio al desarrollo de todas las ramas de la Química, siendo este tal vez uno de los mayores méritos del análisis y de los analistas.

Pienso que también aquellas devolvieron pronto y con generosidad las aportaciones recibidas de los analistas, contribuyendo con sus importantes trabajos de síntesis y estudio de propiedades de numerosísimos compuestos químicos, muchos de los cuales pasaban pronto a convertirse en reactivos analíticos, y con el establecimiento de las leyes y principios que rigen los procesos químicos, a la definición, consolidación y desarrollo de la moderna Química Analítica.

Todos estos logros alcanzados en el desarrollo del proceso racionalizador que ha explicado nuestro Académico y que estamos comentando, han conducido finalmente, y ya casi sin fronteras entre las ciencias, como es frecuente en la época actual, a la creación, desarrollo y perfeccionamiento de toda clase de técnicas, desde las puramente químicas a las electroanalíticas, espectrométricas, espectroscópicas y espectrofotométricas diversas, a las ópticas y ópticoelectónicas, las termoanalíticas, las de difracción y fluorescencia, las de resonancia magnética nuclear y de spin electrónico, las cromatográficas en sus variados modos de realización, etc. utilizadas en todos los campos de la investigación y de la aplicación, entre ellos en el químico analítico, muchas de las cuales ha usado con acreditada sabiduría y éxito nuestro nuevo Académico y que han ensanchado considerablemente las perspectivas y perfeccionado, hasta límites hace poco no previsibles, las posibilidades y el grado de precisión que caracteriza a la Química Analítica actual y a su metodología dentro de la brillante ciencia química de nuestro tiempo. Así fue el desarrollo de la Química, así transcurrió el de la Química Analítica, como ha referido nuestro nuevo Académico, y así ha sido también el proceso seguido por todas las ciencias experimentales, con etapas a veces largas pero siempre de trabajo constante y tenaz, gracias al cual ha sido posible el alumbramiento y el prodigioso desarrollo de la ciencia moderna que está trasformando el mundo de nuestros días.

La toma de posesión de un nuevo miembro es no solo uno de los hechos de mayor importancia, sino con toda certeza el más feliz de los que pueden acontecer en una Academia. Cada nueva incorporación significa a la vez que un enriquecimiento de la Corporación y de cada uno de sus miembros, una ampliación de las posibilidades de trabajo que acerca a ésta al mejor cumplimiento de sus fines en lo que concierne a su misión principal de fomento, promoción y difusión de la ciencia, circunstancias que se acentúan cuando concurren en el recipiendario cualidades y méritos científicos tan sobresalientes como los que caracterizan al protagonista del acto que estamos celebrando.

Querido compañero y amigo Jaime Gracián, bien venido a esta Academia

Sevillana de Ciencias que te recibe a la vez con justificado gozo y con la seguridad de los relevantes servicios que a ella vas a prestar.

Solo me resta agradecer al Excmo. Sr. Viceconsejero de Educación y Ciencia su asistencia y el haberse dignado presidir este acto; al Sr. Director y a la Junta de Gobierno de este Instituto las facilidades tan gentilmente ofrecidas para que haya podido celebrarse en este Centro tan ligado a la propia obra científica del Profesor Gracián; y a las Excmas. e Ilmas. autoridades y representaciones, así como a tan selecto auditorio, su asistencia con la que han honrado a la Academia.

He dicho.