



-1-

299902

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "APARATO PARA  
LA DETECCION DE VAPOR DE MERCURIO EN UN GAS"

a favor de

CORDERO MINING COMPANY

domiciliado en 131 University Avenue, Palo Alto,  
California, EE.UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de Patente estadouni-  
dense No. 281.088 del 17 Mayo 1963.

INVENTOR: Samuel Hathaway Williston, de naciona-  
lidad estadounidense.

15

299902



La presente invención se refiere a un método y un aparato para la detección y medición de vapor de mercurio en el aire, y particularmente para mediciones de concentraciones de vapor sumamente bajas.

5 Las finalidades de la invención se comprenderán mejor si se consideran las concentraciones de vapor de mercurio que pueden existir en el aire. Aire común, saturado con vapor de mercurio a temperaturas comunes, puede contener aproximadamente  $1,5 \times 10^{-2}$  gramos de mercurio por metro cúbico. Con anterioridad a la presente invención se disponía de detectores  
10 capaces de indicar concentraciones del orden de  $1 \times 10^{-4}$  gramos de mercurio por metro cúbico. Esos detectores se usaban principalmente para prevenir riesgos sanitarios que, según se considera comúnmente, existen si la concentración de mercurio  
15 sube a más de aproximadamente  $3 \times 10^{-4}$  gramos por metro cúbico, y esos dispositivos son satisfactorios para fines de alarma, por ejemplo en caso de fugas de calderas de mercurio, laboratorios químicos, y lo similar. De acuerdo con la presente invención se pueden efectuar mediciones de concentraciones  
20 de mercurio cuando el aire contiene menos de  $4 \times 10^{-9}$  gramos por metro cúbico, y las mediciones pueden ser efectuadas en condiciones de flujo continuo del aire.

25 En nuestra patente 285.403 concedida el 27 de febrero de 1963, se expone un aparato para detectar y medir vapor de mercurio en concentraciones como las mencionadas en último término.

30 Si bien el aparato descrito en dicha solicitud, y en la presente, puede ser usado evidentemente para la detección general de pequeñísimas cantidades de vapor de mercurio en el

299902



aire, es particularmente útil para detectar depósitos minera-  
les subterráneos que contienen mercurio. Se ha observado que  
sobre minerales de mercurio existen en el aire concentracio-  
nes de mercurio que exceden en mucho las concentraciones que  
se pueden medir mediante <sup>el</sup>aparato. Durante un día normal en  
5 California, en la zona costera, el contenido de mercurio del  
aire a 2,5 m sobre el suelo es del orden de  $4 \times 10^{-8}$  a  $8 \times 10$   
 $^{-8}$  o más gramos por metro cúbico, en sitios alejados de minas  
y de fábricas que usan mercurio. Sobre minerales de mercurio  
10 que podrían ser explotados económicamente, esta concentración  
aumenta fuertemente.

Cabe hacer notar aquí que si bien los depósitos explota-  
bles de mercurio en todo el mundo tienen generalmente forma  
de cinabrio, éste parece contener siempre mercurio libre, a  
15 menudo efectivamente visible cuando los depósitos se encuen-  
tran cerca de la superficie. Según la teoría, ese mercurio  
libre resulta de la oxidación del sulfuro y luego, o tal vez  
directamente, la reducción por materiales orgánicos, de modo  
que la detectabilidad de los depósitos de mercurio no se debe  
20 a la detección directa del sulfuro relativamente no volátil,  
sino más bien al mercurio libre que lo acompaña.

Lo que precede es cierto no solamente de los minerales  
desde los cuales el mercurio puede ser extraído económicamen-  
te, sino también en regiones sobre otros depósitos de mine-  
25 rales que, de por sí, pueden contener sólo cantidades muy  
pequeñas de mercurio, tales como depósitos de plata, oro,  
plomo, antimonio y cinc. Por lo tanto, el aparato está dise-  
ñado particularmente para fines de exploración a efectos de  
localizar minerales potenciales, no solamente de mercurio,  
30 sino también de dichos otros metales.

299902



5

El principio comprendido por dicha patente anterior y en la presente solicitud es la detección de la absorción de radiación ultravioleta por el vapor de mercurio, que se realiza de una manera sumamente sensible y segura. Ambos tipos de aparatos pueden ser portátiles de modo que pueden ser llevados por un avión volante sobre regiones en que se buscan minerales. Si así se descubre mercurio, mediciones mejores y más exactas pueden ser efectuadas con los mismos tipos de aparatos llevados por un camión para examinar más cuidadosamente las regiones de interés.

10

Si bién el aparato de dicha patente anterior ha resultado altamente satisfactorio y útil, es sin embargo cierto que para trabajos de alta sensibilidad debe efectuarse y mantenerse un ajuste sumamente cuidadoso. Además, el sistema de detección es del tipo de corriente continua el cual, como se sabe, requiere mucho cuidado en su accionamiento para eliminar los efectos de la deriva. Se usan fotocélulas del tipo de vacío equilibrado, por su gran estabilidad, pero las mismas carecen inherentemente de la característica de sensibilidad de las fotocélulas multiplicadoras. Sin embargo, estas últimas son sumamente difíciles de manipular y mantener en funcionamiento correcto, y la equilibración correcta de un par de estas fotocélulas en relación mutua sólo es factible bajo condiciones de laboratorio más cuidadosas.

15

20

25

La finalidad general de la presente invención consiste en proveer un aparato que funciona según los mismos principios generales que el aparato descrito en dicha patente anterior, pero que ofrece ventajas muy sustanciales en cuanto a su ajuste y mantenimiento.

30

En primer lugar, la presente invención hace posible el



239902

5 uso de una fotocélula multiplicadora con las ventajas de su  
alta sensibilidad. El uso de una fotocélula multiplicadora  
se hace posible mediante la provisión de un sistema óptico  
que puede ser ajustado para proveer una iluminación de inclu-  
so la misma área catódica de la fotocélula por iluminación  
que recorre dos trayectos diferentes, uno que pasa por una  
región carente de mercurio mientras el otro pasa por una re-  
gión que contiene el aire a examinar. Además, la iluminación  
a lo largo de los dos recorridos es derivada sustancialmente  
10 de la misma región de origen de una lámpara a vapor de mer-  
curio. Mediante interrupciones alternativas de los rayos de  
iluminación, señales alternativas son derivadas de la foto-  
célula. Estas señales alternativas pueden ser entonces alta-  
mente ampliadas y filtradas y finalmente medidas, usando la  
15 técnica de rectificación sincrónica con sus grandes efectos  
discriminatorios contra ruido así como contra otras señales  
accidentales a la operación. Si bien las fotocélulas multi-  
plicadoras son muy inestables con respecto a salidas de co-  
rriente continua, son razonablemente estables con respecto  
20 a señales alternativas, por lo menos durante intervalos que  
exceden en mucho los períodos de las señales que se pueden  
producir mediante interrupciones prácticas. Como resultado  
de lo que precede, factores perturbadores que tienen períodos  
de tiempo largos son de poca importancia para el estableci-  
25 miento de un funcionamiento altamente sensitivo.

Otra finalidad de la invención está relacionada con  
el logro de una mejora considerable de la relación de la ilu-  
minación deseada con la iluminación de fondo, haciendo así  
más fácilmente alcanzable la discriminación de las señales  
30 útiles contra un fondo intenso. Resumiendo, se provee una



292802

disposición de monocromador muy eficaz, a pesar de no ser completamente eficiente, aprovechando simplemente el hecho de que lentes de cuarzo simples no son acromáticas. Este aspecto de la invención es útil aun cuando se usen fotocélulas menos sensitivas que las fotocélulas multiplicadoras.

5

Las precedentes finalidades generales, así como otras relacionadas con detalles de construcción y funcionamiento, se desprenderán de la siguiente descripción considerada conjuntamente con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

10

La figura 1 es un diagrama mecánico-eléctrico, ilustrando una forma preferida de realización de la invención;

La figura 2 es una vista fragmentaria, ilustrando la construcción del interruptor para la iluminación; y

15

La figura 3 es un diagrama de ondas, que ilustra el funcionamiento del aparato.

Si bien, según se verá, ciertos aspectos del aparato pueden ser usados para la detección específica de pequeñísimas cantidades de otras sustancias, su utilidad principal reside en la detección específica de vapor de mercurio, su disposición siendo tal que solo vapor de mercurio es detectado con exclusión de otras sustancias que puedan estar presentes y que podrían efectuar una absorción en las mismas bandas del espectro que el mercurio.

20

Haciendo referencia a la figura 1, se ilustra en 2 y 4 un par de tubos que, según se verá mas adelante, contienen muestras de aire que han de ser comparadas. Sucintamente, uno de éstos, en este caso el tubo 4, contendrá aire fluyente que contiene el vapor de mercurio, mientras que el otro tubo 2 contendrá aire que proviene de la misma fuente pero con el vapor de mercurio quitado. Estos tubos, convenientemente oscu-

25

30

10 MAY



239902

5

recidos internamente por un esmalte cocido, están cerrados con excepción de elementos de lente hechos de cuarzo o vidrio transmisor de luz ultravioleta. Convenientemente, los tubos tienen dimensiones sustancialmente idénticas y están separados por una pared plana 6, para que los tubos puedan estar cerca entre sí para proveer un sistema óptico óptimo, según se verá mas adelante.

10

En 8 está provista una fuente luminosa a vapor de mercurio, la que emite la radiación característica de vapor de mercurio ionizado, Convenientemente, según se indica, dicha fuente luminosa tiene forma de tubo de diámetro pequeño, extendiéndose perpendicularmente al plano de la figura 1.

15

Es sumamente conveniente que el tubo de lámpara de mercurio sea del tipo común de baja presión, como el que comúnmente se usa para fines terapéuticos, ya que tal tubo es superior a una lámpara de alta presión por cuanto la radiación mas útil se encuentra en la banda de 2537 Å que es reversible, y en una lámpara de alta presión el vapor de mercurio en la región que emite puede proveer una absorción sustancial, reduciendo la eficacia de la radiación útil. En una lámpara de baja presión, aproximadamente el 75 por ciento de la radiación se encuentra en la banda de 2537 Å, el resto encontrándose en la banda ultravioleta más elevada y en la banda visible. Se usa un tubo de diámetro pequeño para proveer lo

20

25

que es sustancialmente una fuente lineal. Si bien es cierto que en tal caso la intensidad de la iluminación puede ser menor que la obtenida con un tubo de mayor diámetro, se asegura así de manera simple un sistema óptico conveniente, según se verá más adelante, y la alta sensibilidad de la fotocélula multiplicadora que se usa hace innecesaria una ilumina-

30



299502

nación de gran intensidad.

5 Para los presentes fines, no es conveniente que el tubo  
8 sea excitado por corriente que circula convencionalmente  
entre electrodos, dado que se observa que la excitación por  
corriente alterna de baja frecuencia causa oscilaciones  
del plasma y reduce la sensibilidad general del aparato. Por  
ello, los electrodos pueden ser puestos a tierra y la excita-  
ción es provista a alta radiofrecuencia, rodeando el tubo  
con un electrodo exterior provisto de una abertura por la  
10 cual la radiación puede salir del tubo. La excitación es efec-  
tuada, alimentando este electrodo exterior 9 con corriente  
de alta frecuencia dimanante de un oscilador 10. La frecuen-  
cia del oscilador puede ser regulada por cristal piezoeléc-  
trico a aproximadamente 30 megaciclos. Esta frecuencia es más  
15 bien arbitraria y no crítica, pero es convenientemente cons-  
tante para producir resultados uniformes. Mediante el uso de  
esta excitación de alta frecuencia se provee una ionización  
sustancialmente continua, ya que los intervalos entre los  
ciclos son tan cortos que no se produce ninguna desionización.  
20 La frecuencia del orden mencionado es mucho mayor que la  
frecuencia de interrupción que se usa, según se describirá  
más adelante. Para asegurar un funcionamiento constante, el  
oscilador es excitado por una fuente regulada de alimentación  
de energía 12. La fuente de alimentación de energía y el os-  
25 cilador pueden ser de cualquier tipo apropiado, comúnmente  
usado para fines de comunicación por radio con ondas conti-  
nuas, y por ello no necesitan ser descritos detalladamente.

30 Considerando primero el tubo 2, una lente de cuarzo 14  
de tipo convexo efectua la proyección de rayos desde la  
lámpara 8 en un trayecto indicado por líneas interrumpidas,



299902

5

10

15

20

25

30

trayecto que incluye un espejo reflector 16, una hendidura 18 en un obturador 20, un espejo 22 y, convenientemente, una semilente de cuarzo 24, todo lo cual proyecta los rayos sobre el cátodo de la fotocélula multiplicadora 26 que está representada en el diagrama como una fotocélula simple; pero se comprenderá que, además de su cátodo, contiene los diodos y el ánodo usuales, alimentados con corriente desde una fuente de tipo convencional. Esta fotocélula multiplicadora es accionada de acuerdo con la buena práctica convencional, pero en vista de la operación de que aquí se trata no son necesarias las precauciones extremas que a veces se emplean para el accionamiento de fotocélulas multiplicadoras.

Usando un tubo 2 largo, es evidente que el recorrido de la iluminación por el mismo es aproximadamente tres veces su largo, y un largo considerable del tubo es deseable en el caso de cada uno de los tubos 2 y 4, que comprenden trayectos ópticos idénticos, de modo que en el caso del segundo tubo se encuentra interpuesta la cantidad máxima de vapor de mercurio. Sin embargo, el largo de los tubos está limitado por consideraciones prácticas de estabilidad térmica y mecánica.

La distancia focal de la lente 14 es suficiente para enfocar la imagen lineal de la lámpara 8 sobre la hendidura 18 por vía del espejo 16. Convenientemente, el obturador 20 es ajustable con medios convencionales (no representados) para lograr un enfoque nítido sobre la hendidura 18 en la banda de  $2537 \text{ \AA}$  que se usa deseablemente. Debido al hecho de que la lente 14 no es acromática, rayos periféricos de iluminación con otras longitudes de onda no son enfocados nítidamente en la hendidura que convenientemente es muy angosta, y en consecuencia un gran porcentaje de esta otra radiación es obsturado

10 MAY



299902

5

por el obturador. Rayos axiales son convenientemente obturados por obturadores centrales en la lente o cerca del mismo, ya que rayos axiales de todas las longitudes de onda pasarían por la hendidura. Si bien la acción de monocromador así lograda dista lejos de ser perfecta, se obtiene sin embargo un aumento considerable en la relación de la iluminación deseada a 2537 Å con respecto a la otra iluminación de ondas de longitudes tanto mayores como menores, que forma un fondo.

10

Cabe hacer notar aquí que una discriminación adicional contra la iluminación de fondo indeseada puede ser lograda mediante el uso de una fotocélula multiplicadora que tiene relativamente poca sensibilidad para longitudes de onda indeseadas. Tal fotocélula es una célula Dumont K-1688 que es insensible a iluminación superior a 3000 Å y sólo tiene poca sensibilidad en la banda de 2800-3000 Å, pero tiene mucha sensibilidad en la banda reversible de 2537 Å.

15

20

Un sistema óptico idéntico está provisto en el tubo 4 por la lente 28, el espejo 30, la hendidura 32 en el obturador 34, el espejo 36 y la semilente 38, estando convenientemente dispuesto y enfocado el sistema de la manera arriba descrita con respecto al primer sistema, y dirigido contra la misma porción del cátodo del fototubo multiplicador que recibe la iluminación del primer sistema. Para obtener ajustes equilibrados, con el mismo largo del recorrido óptico, los espejos 22 y 36 son convenientemente llevados a pivote por bloques corredizos 40 y 42, ajustados mediante los tornillos 44 y 46. Se comprenderá que los demás elementos del sistema también son capaces de ajustes de precisión para lograr trayectos idénticos y un enfoque correcto.

25

30

Un motor 48 acciona un disco interruptor 50 que está provisto de ranuras pasantes radiales 52, por las cuáles los --

10M



239902

haces dimanantes de la lámpara 8 pasan a ambos sistemas ópticos, Según se desprende de la posición del disco interruptor ilustrado en la figura 1, los dos haces son interceptados alternadamente y se dejan pasar de modo de proveer en la fotocélula 26 una iluminación alternativa. Convenientemente, las ranuras pasantes están dimensionadas de tal manera que cuando un rayo puede pasar, el otro está obturado, y viceversa, para proporcionar una respuesta máxima según se verá a continuación. Convenientemente, el motor 48 es del tipo asincrónico, por ejemplo un motor de inducción con resbalamiento de modo que, suponiendo una alimentación de energía para el sistema a una frecuencia determinada, la frecuencia de la interrupción no tenga un factor común con la frecuencia de la alimentación. Ello ayuda, en razón de la restitución sincrónica, a suprimir señales vagabundas que puedan provenir de la fuente de alimentación de energía que puede funcionar, por ejemplo, a 60 ciclos o 400 ciclos, o a cualquier otra frecuencia que convenientemente se pueda usar.

La fotocélula multiplicadora 26 alimenta un preamplificador 54 de manera convencional, y las señales procedentes del preamplificador son convenientemente filtradas en 56 utilizando, por ejemplo, uno o más filtros en T paralelo para suprimir señales de ruido como las que pueden originarse en la fuente de alimentación de corriente alterna. El filtro 56 es seguido por el amplificador 58 que alimenta el rectificador sincrónico 60, que recibe una señal de referencia de la fotocélula 62 por medio del amplificador y el desplazador de fase 64. La fotocélula 62 es iluminada desde la lámpara 8 a través de ranuras pasantes o hendiduras 52. La rectificación sincrónica proporciona una salida de corriente continua,



299902<sup>46</sup>...

aunque posiblemente variante, como resultado del paso de las señales por un filtro pasa-bajos 66 que alimenta un registrador 68 para proveer una curva registrada de manera convencional.

5           Lo que ocurre en la rectificación sincrónica se desprende de la figura 3, en la cual el gráfico A representa la entrada del rectificador sincrónico en razón del paso de la iluminación por el tubo 2, y el gráfico B representa la entrada resultante del paso de la iluminación por el tubo 4. Los  
10           impulsos ilustrados, resultantes de las interrupciones, son sumados según lo indica el gráfico C por el choque de la iluminación proveniente de ambos tubos, contra la fotocélula 26. El resultado es la producción de un componente alternante  
15           que tiene el período ilustrado en D. Mediante la rectificación sincrónica, esto proporciona la salida continua del filtro 66 al registrador 68. Las oscilaciones momentaneas de poca duración son eliminadas en gran parte por el filtro 56, y de manera sustancialmente completa por la acción del rectificador sincrónico.

20           Las muestras son tomadas de la misma manera que la descrita en nuestra patente anterior. El aire es aspirado al aparato por vía de un tubo 74, mediante una bomba de aire 106. Típicamente, en funcionamiento, una corriente de aire de aproximadamente 1 hasta 10 litros por minuto ha resultado  
25           ser conveniente.

          Mientras que para una investigación preliminar de una región el aire puede ser aspirado directamente desde una atmósfera ambiental, se ha observado que, cuando una región se verifica más a fondo, es mas conveniente proveer en la  
30           tierra seca cavidades playas con una profundidad de aproxima-



299902

5 damente 30 cm, como se indica en 77. Se provee una tapa 70  
para cerrar el extremo superior del agujero, y aire carente  
de mercurio es llevado al fondo de agujero por vía de una  
cámara 71 que absorbe mercurio y un tubo 72, y es secado en  
10 el extremo superior del agujero por el tubo 74. La cámara  
71 puede contener un material absorbente del tipo que más  
adelante se explicará. Procediendo de esta manera, se asegu-  
ra típicamente una mejora de diez veces en la concentración  
de mercurio en el aire que entra en el aparato. Para explicar-  
lo, se puede decir que aparentemente encima de un depósito mer-  
curífero, la tierra contiene mercurio líquido. Que ello es así  
parece surgir del hecho de que, medida en la atmósfera ambien-  
tal, la concentración de mercurio varía según los cambios de  
15 temperatura durante el día, la concentración siendo relativa-  
mente baja durante la noche cuando la tierra está fría, y au-  
menta a medida que la tierra se va calentando durante el día;  
parece que el mercurio experimenta sucesivamente evaporación  
y absorción o condensación. La lluvia reduce la concentración  
del mercurio en la atmósfera, y una superficie mojada parece  
20 obstruir la evaporación de modo que las mediciones se efectúan  
convenientemente durante tiempo seco y de día cuando la tie-  
rra está relativamente caliente. Es evidente que si se saca  
el vapor de mercurio de un agujero tal como el ilustrado en  
77, existe un aspecto de mayor concentración y, particular-  
25 mente, una independencia de los efectos del viento que pueden  
crear perturbaciones mayores en las lecturas. La cámara de  
absorción 71 elimina las variaciones perturbadoras de la con-  
centración de mercurio en la atmósfera ambiental.

30 El tubo 74 conduce a una T 76 conectada en un lado con un  
tubo 78 que conduce a través de una válvula 80 a una cámara



239907

101

5 de absorción de mercurio 82, a su vez conectada con una admisión al tubo 2 por medio de la conexión 84. Para fines de calibración, el tubo 82 puede ser puesto en derivación por un conducto 88 que contiene una válvula de cierre 90 y también una válvula ajustable 91.

10 El otro lado de la T 76 está conectado por medio de un tubo 92 y una válvula ajustable 93 con una cámara 94 que no absorbe mercurio y contiene un material 96, el tubo 94 estando conectado con la admisión del tubo 4 por medio de una conexión 98.

15 Los tubos 2 y 4 están conectados con los respectivos tubos de salida 100 y 102, para sacar el aire de los mismos, y éstos están conectados con una T 104 conectada con la admisión de la bomba de aire 106. En nuestra patente anterior, el aire así retirado se limpiaba de mercurio y luego se hacía pasar por cajas que encerraban la fuente de luz ultravioleta y un par de fotocélulas. Aunque una disposición similar puede ser usada en el presente aparato, se puede hacer caso omiso de ella debido al hecho de que esencialmente una sola porción de la

20 fuente proporciona la iluminación y los dos sistemas ópticos dirigen la iluminación contra la misma área del cátodo de la fotocélula. Así, sean cuales fueren las condiciones ambientales los trayectos de iluminación son sustancialmente idénticos con respecto a sus porciones fuera de los tubos 2 y 4.

25 Las cámaras de absorción de mercurio 71 y 82 contienen medios absorbentes altamente eficaces para la eliminación específica del mercurio a partir del aire fluyente, en comparación con cualesquiera otras sustancias contenidas en el aire. Para tal fin es útil lana de vidrio cuyas fibras están revestidas con oro puro. También se puede usar un revestimiento de

30

10M



200002

plata, pero éste no es tan deseable como el oro por su tenden-  
cia a formar sulfuro de plata bajo la acción del contenido  
de sulfuro de hidrógeno del aire, pero puede ser usado en  
atmósferas carentes de azufre y carentes de cloro. Se pue-  
den usar otros metales que se caracterizan por su humecta-  
bilidad por, y alguna solubilidad en, el mercurio, pero  
ninguno de ellos ha resultado ser más eficaz que el oro. El  
oro puede ser depositado sobre la lana de vidrio mediante  
métodos de deposición comunes y convenientes, por ejemplo  
humectando simplemente la lana con una sal de oro tal como  
el cloruro, y descomponiendo la sal térmicamente para la  
deposición del oro. En lugar de la lana de vidrio se puede  
usar lana de níquel sobre la cual el oro es depositado de  
la misma manera, o por precipitación del níquel a partir de  
una solución de una sal de oro. Una dificultad que presenta  
la lana de vidrio es que el vidrio absorbe, en cierta medida  
mercurio y por lo tanto la cámara 94, que contiene la misma  
cantidad de vidrio pero en forma de lana de vidrio no reves-  
tida, debe ser saturada en la medida de esa absorción, antes  
del uso. En cambio, en el caso del níquel la absorción de  
mercurio es insignificante. También se pueden usar otros  
portadores para el oro o la plata, tales como alúminas, com-  
pletamente revestidos para impedir la absorción de agua. Las  
propiedades generales del portador deben ser las de una for-  
ma física, de modo de presentar una superficie absorbente  
máxima del metal noble por unidad volumétrica, una resisten-  
cia razonablemente baja el flujo, adhesión en su revestimien-  
to absorbente, e indestructibilidad por el calor usado para  
eliminar el mercurio. El portador mismo no debe absorber mer-  
curio, o por lo menos exhibir una absorción uniforme de éste

5

10

15

20

25

30

299902<sup>1</sup>



5 Esta última propiedad puede ser descrita mejor, diciendo que el portador no debe ser humectable por el mercurio. Para poder usarlo en la cámara 94, no debe absorber otras sustancias que absorben las bandas de radiación absorbidas por el mercurio. El revestimiento de metal noble del portador debe ser muy delgado, con un espesor desde una pequeña fracción de 0,0254 mm hasta no más de unos pocos múltiplos de 0,0264 mm. La razón de esta última limitación es que si se usa un revestimiento grueso de oro, por ejemplo, el mercurio absorbido penetra por difusión profundamente en el mismo y no es eliminado completamente en la regeneración del material absorbente por calor a temperaturas moderadas.

10 La cámara 94 que no absorbe mercurio se provee porque entre la T 76 y la T 104 deben ser interpuestos dos pasajes derivados para el aire, que ofrezcan sustancialmente la misma resistencia al flujo del aire durante la medición. Ello se debe a que el aparato compara en todo momento las muestras en los tubos 2 y 4 y por tanto es conveniente que la muestra de aire que es aspirada al aparato y que entra en la T 76 aparezca simultáneamente en ambos tubos y salga simultáneamente, de modo que el aire conteniendo mercurio y el aire carente de mercurio en estos tubos provenga de la misma muestra de la fuente. Por lo tanto la cámara 94 contiene el mismo material fibroso 96, lana de vidrio, lana de níquel, alúmina u otro portador, no revestido, que se usa en la cámara 82 rellena de manera similar.

20 Desde luego, los tubos de trabajo deben tener largos sustancialmente idénticos en los ramales de tubo, para asegurar la misma simetría del flujo.

25 Si bien la equilibración debe preceder al funcionamiento

30

2999 12



to, sus aspectos se comprenderán mejor cuando se describa la operación de medición normal, y por tanto las cuestiones de -  
equilibración se tratarán más adelante.

5           Suponiendo que el aparato esté equilibrado eléctrica, -  
mecánica, óptica y neumáticamente, el funcionamiento es el si  
guiente:

10           El aire aspirado por el tubo 74, ya sea directamente de  
la atmósfera o desde un agujero en la tierra tal como el ilus  
trado en 77, pasa a la T 76 y allí es dividido de manera pare  
ja desde el punto de vista del flujo, de modo que la mitad de  
dicho aire pasa por el tubo 78 y la otra mitad pasa por el tu  
bo 92. En este momento, la válvula 90 está cerrada y la válvu  
la 80 está abierta. El material absorbente 83 elimina sustan  
cialmente todo el contenido de mercurio del aire que pasa por  
15           la cámara 82, y por tanto la muestra que pasa por el tubo 2 -  
carece sustancialmente de mercurio. Pueden quedar pequeñísi  
mas cantidades residuales de mercurio, pero éstas son insigni  
ficantes y, de todos modos, son tenidas en cuenta al calibrar  
el aparato, considerando que lo que interesa son sólo cantida  
20           des de mercurio significativas que indiquen, por ejemplo, la  
presencia de áreas que proporcionan en el aire entrante canti  
dades sustanciales, aunque pequeñísimas, de mercurio.

25           La mitad del flujo que pasa por el tubo 92 y por la cá  
mara 94 conserva su contenido de mercurio, y por ello la mues  
tra que pasa por el tubo 4 contiene sustancialmente el conte  
nido original de mercurio, del aire. El resultado es una ab  
sorción diferencial de la iluminación característica, particu  
larmente en la banda de longitud de onda de  $2537 \text{ \AA}$ . Una can  
tidad de esta absorción es sustancialmente linealmente propor  
30           cional al mercurio presente en el aire en el tubo 4. Por lo

299902 16 MAY 1955



5 tanto, la iluminación sobre la fotocélula 26, proveniente de los dos trayectos, difiere en el contenido de la banda de absorción, y las interrupciones producen impulsos de amplitudes diferentes según se indica en A y B, ambos recibidos por la fotocélula para proveer una iluminación eficaz según se indica en C. (Se comprenderá que los impulsos representados en la figura 3 son muy exagerados en cuanto a sus amplitudes diferentes, para mayor claridad de la ilustración). El resultado es la producción de una señal alternante con un período D, cuya amplitud es sustancialmente proporcional a la concentración de mercurio del aire del que se está obteniendo muestras. Esta señal alternante, después de su filtración, amplificación y rectificación sincrónica seguida por una filtración final, --  
10 proporciona las señales continuas que se registran. Debido al hecho de que los trayectos ópticos son idénticos en una medida alta de exactitud, y el trayecto eléctrico es común a ambas señales ópticas, se obtiene una sensibilidad extrema contra perturbaciones de fondo.

15 Es obvio que el uso de una alta frecuencia de interrupción compara los impulsos A y B en períodos de tiempo muy breves, de modo que cambios tanto en la intensidad de la iluminación por el tubo 8 como en la sensibilidad de la fotocélula multiplicadora quedan sustancialmente eliminados como factores que puedan afectar adversamente el resultado. Si bien la deriva de la corriente continua de una fotocélula multiplicadora  
20 es, por lo general, seria, el hecho de que dicha fotocélula trabaje de modo de producir señales alternantes como resultado de la iluminación alternativa, elimina prácticamente los efectos de la deriva de la corriente continua. La amplificación es sólo  
25 lo levemente alterada por la deriva de la corriente continua,  
30

289902<sup>1</sup> 6 MAR



de modo que se obtiene una gran estabilidad del funcionamiento para señales alternantes.

5 Se ha descrito la toma de muestras directamente de la atmósfera o desde un agujero en la tierra. El aparato puede ser usado también, en la prospección, de otra manera, particularmente cuando se trata de tomar muestras mediante aviones, muestras en las cuales el contenido de mercurio puede ser particularmente bajo. En tal caso, el aparato puede estar en un laboratorio y las muestras recogidas pueden ser aspiradas sobre un material absorbente tal como oro o plata (usando un medio absorbente como él en 83, ya descrito); el medio absorbente con el mercurio recogido es entonces llevado a un laboratorio donde el medio absorbente puede ser calentado para separar el vapor de mercurio que es arrastrado por el aire aspirado al aparato, y sometido al análisis de la manera arriba descrita. De esta manera se puede obtener una concentración elevada de mercurio, para los fines de la medición. Este recurso de una concentración intermedia del mercurio puede ser usado en otros casos en que la concentración de mercurio es muy baja.

10  
15  
20  
25  
30 Se explicarán ahora las cuestiones de ajuste y calibración. Estas operaciones pueden ser efectuadas de diversas maneras. El ajuste inicial a cero puede ser logrado cerrando la válvula 80 y abriendo plenamente la válvula 90 de modo que el aire, que posiblemente contenga mercurio, pueda pasar por ambos tubos 2 y 4. En estas condiciones, el desplazador de fase 64 y los espejos 22 y 36 se ajustan de modo de obtener lo más cerca que sea posible una salida cero registrada en 68. Desde luego, se comprenderá que los obturadores 20 y 34 se ajustan lo mismo que los espejos 16 y 30 para lograr la ali-

2999021



neación óptica correcta, conjuntamente con el enfoque de la imagen de la fuente sobre las hendiduras 18 y 32 con respecto a la banda de absorción. Las válvulas 91 y 93 pueden ser ajustadas de modo de estrangular los flujos a fin de igualar los regímenes de flujo durante los ajustes.

Después de ello, la válvula 90 puede ser cerrada y la válvula 80 abierta, y el aparato puede ser ensayado en cuanto a la estabilidad e igualdad de cambios de flujo: la manera más conveniente de hacerlo consiste en introducir en el tubo 74 aire carente de mercurio en el cual se pueden introducir pequeñas cantidades de acetona. La acetona se usa porque exhibe absorción en la banda ultravioleta de interés, alrededor de 2537 Å, pero a la vez no es absorbida por el medio absorbente 83. Si se observan pequeñas diferencias de flujo, detectadas por respuestas momentáneas cuando son introducidas las muestras de acetona, la válvula 80 puede ser ajustada de modo de producir el mismo flujo por ambos recorridos alternativos del aparato. Cabe hacer notar que, para hacer ello posible, el recorrido de flujo por la cámara 94 se puede hacer inicialmente un poco más resistente que el recorrido por la cámara 82 con la válvula 80 abierta, de modo que esta válvula, una válvula de aguja ajustable con precisión, puede ser usada para equilibrar el flujo.

Finalmente, el aparato puede ser calibrado con respecto al contenido de mercurio, inyectando en un volumen medido de aire que ha de ser aspirado al aparato muestras pequeñas y medidas de aire cuya concentración de mercurio es conocida, por ejemplo aire que puede ser obtenido de una atmósfera ambiental sobre mercurio líquido a una temperatura conocida.

El mercurio residual puede ser eliminado del aparato -



térmicamente mediante la provisión de serpentines calentados, no ilustrados.

Si se usa lana de vidrio en 96, es generalmente conveniente saturar el vidrio con vapor de mercurio dado que el vidrio absorbe pequeñísimas cantidades de éste. Los medios absorbentes del mercurio pueden ser regenerados después de un uso prolongado para mejorar su capacidad de absorción de mercurio, sometiéndolos a un tratamiento térmico para eliminar lo que ha sido absorbido. Diversos otros recursos para estabilizar el aparato contra la acumulación de mercurio serán obvios.

El aparato según descrito, es completamente específico para mercurio. Aparte del mercurio hay otras sustancias en el aire del que se han tomado muestras, que exhiben una absorción de la iluminación ultravioleta y que también pasan por los ramales del aparato sin dar una respuesta diferencial. El medio absorbente de oro es totalmente inerte con respecto a todas esas sustancias. Se pueden usar aleaciones de oro y plata si su contenido de oro es suficientemente elevado para que no sean afectadas por el sulfuro de hidrógeno. Se puede usar plata sola, pero su vida útil es acortada por la formación de sulfuro.

Se pueden efectuar varios cambios en el aparato sin apartarse de la invención. Si bien una fuente luminosa a vapor de mercurio de baja presión es la más conveniente por su gran emisión en la banda de  $2537 \text{ \AA}$ , se pueden usar otras fuentes luminosas, por ejemplo una fuente de llama de banda ancha que tenga una emisión sustancial en esa banda, aunque por lo general esas fuentes proporcionarán un fondo intenso de radiación inútil y requieren, para obtener resultados prácticos,-

16 MAY



el uso de un monocromador más eficaz que el tipo descrito, -  
para aumentar el contenido de radiación útil.

Es conveniente que las corrientes de aire se mantengan  
en movimiento. Si se trata de medir muestras estacionarias,  
5 pueden existir varios factores perturbadores. Una muestra -  
estancada puede entregar mercurio a las paredes de la cámara  
de medición: o, alternativamente, mercurio en o sobre estas  
paredes puede ser entregado a la muestra. Pero una razón --  
principal para evitar muestras estancadas es que la radiación  
10 a 2537 Å convierte el oxígeno en ozono, que absorbe esta ban-  
da un poco más que el oxígeno. Peor, aun, la formación de -  
ozono trae consigo la oxidación del mercurio, formando óxido  
mercúrico que no es volátil y que en consecuencia estorba --  
las mediciones por formar partículas de polvo. Manteniendo  
15 el flujo, estos factores perturbadores son reducidos al míni-  
mo porque los materiales perturbadores son arrastrados rápi-  
damente fuera de las cámaras de medición y porque las muestras  
son expuestas durante un tiempo mínimo a acciones de deposición  
de mercurio o absorción de mercurio.

20 De una manera compatible con el mantenimiento del flu-  
jo y el funcionamiento equilibrado, el recorrido del aire pue-  
de ser modificado para alimentar las cámaras de medición en  
serie en lugar de en paralelo. En esta modificación, una -  
muestra de aire conteniendo mercurio se puede hacer pasar --  
25 primero por el tubo de medición 4, y luego en serie por la -  
cámara absorbente 82 y el tubo de medición 2, desde el cual  
puede pasar al conducto 104. Los resultados de este proce-  
dimiento son satisfactorios cuando el aire aspirado mantiene  
un contenido sustancialmente constante de mercurio y otros -  
30 vapores que absorben la radiación. Pero la disposición de -

16 MAY



200902

5 corriente partida descrita en primer lugar es considerablemen-  
 te mejor, siempre en comparación con otras muestras que ten--  
 gan el mismo origen en el tiempo. Además, en la disposición -  
 en serie las caídas de presión que se presentan causan dife--  
 5 rencias en las presiones, aunque leves, en las dos cámaras de  
 medición.

10 Otra alternativa que puede ser empleada puede compren--  
 der el uso de corrientes de aire independientes, que originan  
 en la misma región de la atmósfera o en el mismo agujero tal  
 como el representado en 77, pero impulsadas por un par de bom-  
 bas que trabajan al mismo régimen volumétrico (es decir, bom-  
 bas idénticas accionadas por el mismo motor), las corrientes  
 independientes pasando a través de las respectivas cámaras de  
 medición, con eliminación previa del mercurio de una de las co-  
 15 rrientes.

Ha de quedar entendido que diversos cambios pueden ser  
 efectuados en los detalles del aparato, sin apartarse de la -  
 presente invención tal como se define en las siguientes reivin-  
 dicaciones.

20 En resumen, La Patente de Invención que se solicita, de-  
 berá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Aparato para la detección de vapor de mercurio en  
 un gas, caracterizado por comprender una fuente de luz ultra-  
 25 violeta, absorbible por vapor de mercurio; un par de cámaras  
 transmisoras de luz; un elemento eléctricamente fotosensitivo,  
 respondiente a la luz ultravioleta que proviene de dicha fuen-  
 te; medios asociados con dicha fuente proporcionando dichas -  
 cámaras y dicho elemento fotosensitivo trayectos de largo sus-  
 30 tancialmente igual para la luz desde dicha fuente a dicho ele-

16 MAY



20902

5           mento fotosensitivo a través de ~~las~~ cámaras respectivas; me-  
dios capaces de producir alternación de la luz a lo largo de  
los trayectos respectivos; medios respondientes a señales al-  
ternativas que se originan en dicho elemento fotosensitivo -  
10           debido al accionamiento de los medios mencionados en último  
término: y medios que proporcionan muestras de gas a dichas  
cámaras, cuyos medios incluyen medios capaces de extraer mer-  
curio de una de dichas muestras, medios capaces de hacer pa-  
sar la muestra mencionada en último término por una de dichas  
15           cámaras después de la extracción de mercurio de dicha mues-  
tra, y medios capaces de hacer pasar la otra de dichas mues-  
tras por la otra de dichas cámaras.

2. Aparato con arreglo a la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la luz a través de ambas dichas cámaras está -  
15           dirigida a sustancialmente la misma área sensitiva del ele-  
mento fotosensitivo.

3. Aparato con arreglo a cualquiera de las reivindica-  
ciones 1 ó 2, caracterizado por incluir un interruptor rota-  
tivo interpuesto en dichos trayectos de la luz.

20           4. Aparato con arreglo a cualquiera de las reivindica-  
ciones precedentes, caracterizado porque los medios respon-  
dientes incluyen un rectificador sincrónico, sincronizado con  
la alternación de la luz.

25           5. Aparato con arreglo a cualquiera de las reivindica-  
ciones precedentes, caracterizado por incluir en cada uno de  
dichos trayectos de la luz dispositivos de monocromador capa-  
ces de aumentar la intensidad relativa de la luz que tiene -  
una longitud de onda predeterminada, con respecto a la ilumi-  
nación total que llega a dicho elemento fotosensitivo.

30           6. Aparato con arreglo a la reivindicación 5, caracte

1 F MAY



209902

rizado porque cada uno de dichos dispositivos de monocromador incluye una lente no acromática y un obturador provisto de una abertura en la cual es enfocada la luz de dicha longitud de onda predeterminada, proveniente de la fuente.

5 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "APARATO PARA LA DETECCION DE VAPOR DE MERCURIO EN UN GAS".

10 Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de veinticinco páginas escritas a máquina, y dibujos que se acompañan.

Madrid, 16 de Mayo de 1.964

ALFONSO UNGRIA  
P.P.

15

20

25

30

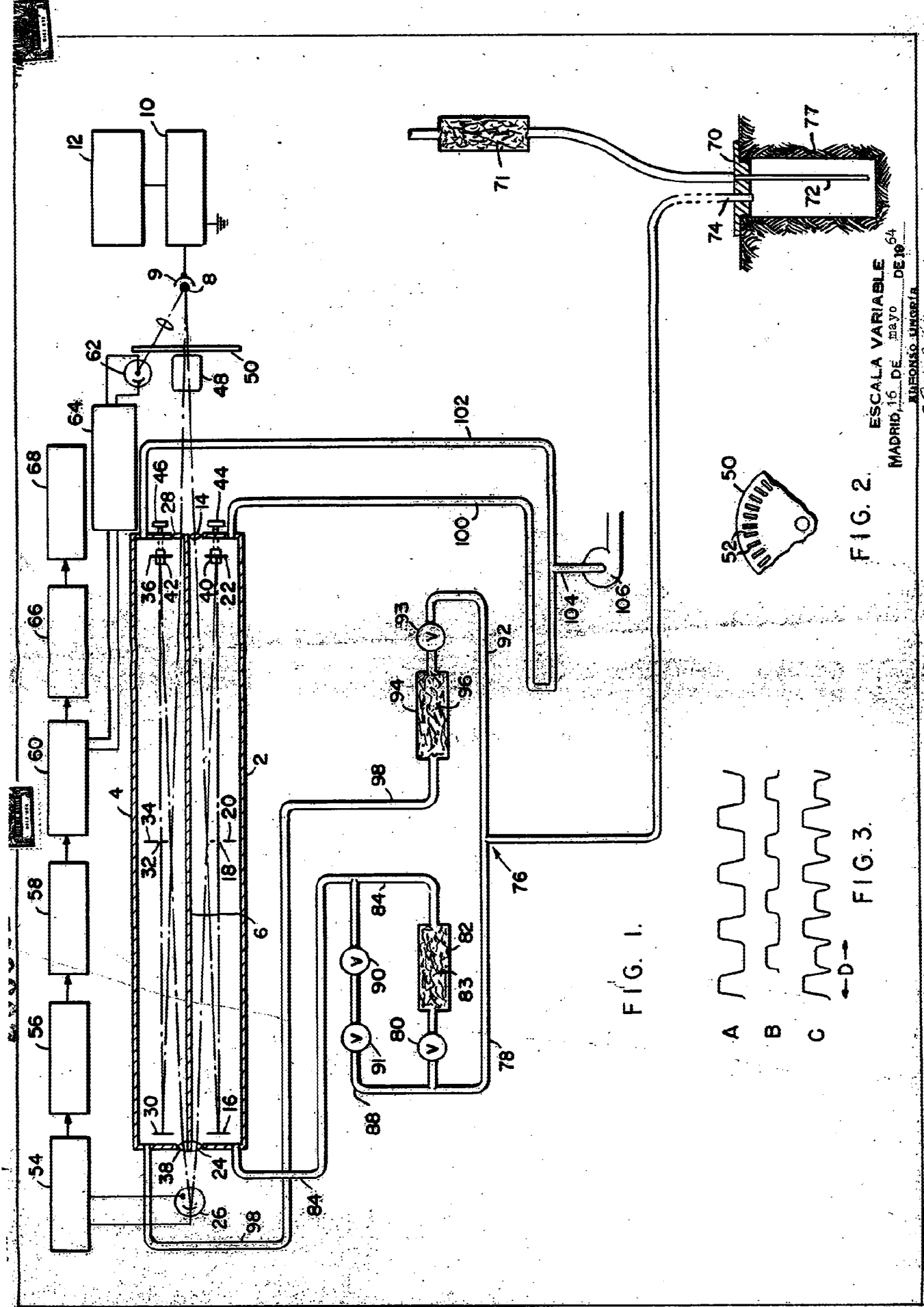


FIG. 1.

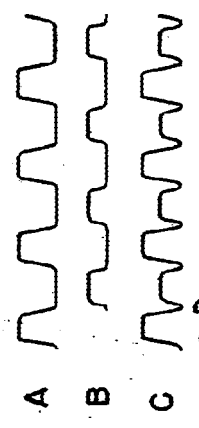


FIG. 3.



FIG. 2.

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 16 DE mayo DE 1954  
ALFONSO LUISERIA

*Handwritten signature*