

Patente de Invención.

ICI 68/14 -

ICI Case MD 21 525.

SECCION TECNICA	
REPUBLICACION I. P. C.	
CASE	G-01
SUBCLASIF.	N

374065

374065

Memoria Descriptiva

sobre:



Procedimiento y aparato para la realización
del análisis de mercurio.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

La invención se relaciona con el análisis de va-
por de mercurio y compuestos de mercurio.

Ya se conoce la posibilidad de un análisis rápi-
do de mercurio mediante la absorción espectrométrica de

5. vapor de mercurio elemental (por ejemplo, a una longitud



- de onda de 2.537 \AA). El mercurio combinado no absorbe la misma longitud de onda que el mercurio elemental y para un análisis espectrométrico que incluya al mercurio presente en forma combinada, es necesario una etapa de reducción con el fin de presentar el mercurio total al espectrometro en forma de vapor elemental. Ya es conocido realizar la reducción de muchos compuestos de mercurio por la acción de calor, y ya ha sido sugerido una mezcla de polvo de hierro y carbón activo como agente para proporcionar una reducción eficaz y cuantitativa de todos los compuestos de mercurio. Si bien esta mezcla constituye un agente adecuado para ensayos lentos, no es adecuada en los métodos rápidos de medición a causa de la dificultad de limpieza de la mezcla entre las muestras. Se ha descubierto ahora que una tela metálica o estopa calentada de muchos metales proporciona una reducción cuantitativa de todos los compuestos de mercurio y permite tomar unas mediciones espectrométricas rápidas. Lo anterior permite una determinación del mercurio total (es decir, elemental y combinado conjuntamente).
5. Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para el análisis de mercurio en una muestra que contiene un compuesto de mercurio, el cual comprende reducir dicho compuesto de mercurio mediante contacto con una superficie calentada de un metal o aleación metálica con un punto de fusión superior a 800°C en forma de una masa auto-soportante de elevada área superficial, y determinar espectrofotométricamente el mercurio elemental así producido.
10. Como un aspecto más de esta invención, se proporciona un aparato para el análisis de mercurio en una mues-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374065



5. tra que contiene un compuesto de mercurio, que comprende una masa de contacto hecha de un metal o aleación metálica de punto de fusión superior a 800°C en forma de una masa auto-soportante de elevada área superficial, medios para calentar la masa de contacto, medios para poner en contacto dicho compuesto con la citada masa de contacto y medios espectrofotométricos para determinar el mercurio elemental así producido.

10. Los compuestos de mercurio a ser analizados pueden estar presentes en cualquier medio fluido, tal como una solución o suspensión. Los mismos pueden convenientemente ponerse en contacto con la masa metálica mediante inyección en la proximidad de la superficie calentada de la masa metálica. Alternativamente, los compuestos de mercurio pueden

15. llevarse desde una atmósfera a ensayar o desde una cámara de vaporización de la muestra, tal como una niebla o una mezcla de vapor, mediante un flujo de gas inerte vehículo, en la región de la masa metálica calentada. El gas vehículo puede ser, por ejemplo, aire, nitrógeno, argón o dióxido de carbono.

20.

La masa auto-soportante de elevada área superficial empleada para la reducción posee el fin de proporcionar una gran área superficial para la reacción que se ha de verificar y , adicionalmente, una rápida transferencia térmica

25. por toda la estructura metálica. Una masa consistente en partículas aglomeradas no proporciona una buena transferencia térmica y por consiguiente no es de utilidad. Constituyen ejemplos de formas preferidas de la masa metálica para esta invención, una tela metálica de alambres delgados,

30. una malla cortada de una hoja delgada, un nudo comprimido

374065



de alambres delgados o un rollo de tira delgada.

5. El metal utilizado puede ser cualquier metal o aleación que no se oxide o funda apreciablemente a la temperatura de la reacción, es decir, entre 200 y 800°C. Puede ser, por ejemplo, cualquier elemento metálico que funda por encima de 800°C o una aleación metálica, por ejemplo, acero dulce, acero inoxidable, latón, bronce, metal Monel e Inconel. Los elementos que pueden emplearse son aquellos de los Grupos IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII y IB de la Tabla Periódica. Los elementos que han resultado especialmente adecuados son los metales del Grupo del platino, por ejemplo, platino y paladio, y los metales cobre, plata, oro y titanio. La plata metálica se prefiere ya que es posible de operar a una temperatura inferior y conserva su potencial eléctrico y el metal platino resulta muy adecuado a causa de que la superficie permanece químicamente limpia durante largos periodos. El empleo de los metales del Grupo IB y del Grupo del platino en la reducción de compuestos de mercurio se describe en nuestra solicitud copendiente 56.778/68.
- 10.
- 15.
- 20.

- La temperatura a la cual se calienta el metal puede estar comprendida entre 200 y 800°C, siendo la temperatura preferida distinta para los diferentes metales utilizados, pero en general es conveniente seleccionar una temperatura tan baja como sea posible, con arreglo a la obtención de una conversión cuantitativa en vapor de mercurio elemental. La plata, cobre y platino trabajan efectivamente a cualquier temperatura por encima de aproximadamente 200°C y, preferiblemente, entre 350 y 450°C, pero otros metales, por ejemplo, hierro, cobalto, níquel o titanio re-
- 25.
- 30.

374065



quieren una temperatura más elevada para operar más efectivamente y, por consiguiente, se emplean mejor a temperaturas por encima de 500°C aproximadamente y, con preferencia a temperaturas de 650-750°C.

5. La masa metálica se rellena convenientemente en un tubo con el fin de proporcionar una resistencia suficiente al flujo de gas de forma que el calor se imparta rápidamente al compuesto de mercurio. El tubo puede calentarse más convenientemente mediante un elemento de calefacción eléctrica, situado tanto externa como internamente, con el fin de que no esté en contacto con los compuestos de mercurio y así evitar una rápida deterioración del elemento de calefacción.
- 10.

15. El líquido o gas entrante, que contiene los compuestos de mercurio, y que ha de analizarse, se precalentará opcionalmente para evitar un enfriamiento local de la masa metálica.

20. El vapor de mercurio elemental se pasa a una célula de absorción diseñada para análisis espectrofotométrico. La célula y el analizador instrumental con la cual se utiliza, pueden ser de cualquier diseño convencional. La concentración de vapor de mercurio se mide a continuación mediante cualquier aparato adecuado, por ejemplo, el descrito por O. Lindström, *Analytical Chemistry* 31, 3, 461 (1.959) o en la especificación de la solicitud de patente belga 59.506.
- 25.

30. Si la muestra a analizar constituye una atmósfera que ofrece sospechas de contener vapor de mercurio o compuestos de mercurio en forma sólida, puede introducirse aire en la cámara de calentamiento, efectuar la reducción

374065

20 ENE.



a vapor de mercurio como se ha descrito y pasarse a la célula de absorción en corriente continua. Alternativamente, pueden introducirse o inyectarse muestras discontinuas y pasarse a la célula de absorción mediante un cambio momen-

5. táneo de presión o impulso de gas. En otro método de muestreo, las muestras líquidas de las cuales se sospecha contienen mercurio, por ejemplo, muestras de orina, pueden inyectarse directamente en un evaporador utilizado para muestreo en la cromatografía de gas/líquido, y conducirse
10. sobre el metal calentado, permitiéndose a continuación a los vapores fluir en el interior de la célula de absorción para realizar la medida espectrofotométrica.

La invención se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos:

15. EJEMPLO 1

- Se construyó un pequeño aparato para convertir compuestos de mercurio en vapor de mercurio montando un rollo de tela metálica de plata en el interior de un tubo de sílice de diámetro interno 12,7 mm con el fin de producir una
20. resistencia al flujo de gas y una pequeña caída de presión a través de la tela metálica. El tubo se rodeó por un horno eléctrico y se mantuvo a 450°C. La salida del tubo se conectó a una célula de absorción U.V. de vapor de un detector de vapor de mercurio de relé Hendrey.

25. Se pasaron a través del tubo que contenía la tela metálica de plata al detector, atmósferas de un contenido en mercurio conocido pero conteniendo solamente vapor de mercurio y se comparó con las lecturas para las mismas atmósferas detectadas por el mismo instrumento pero sin emplear la tela metálica de plata. Se observó a partir de
- 30.

374065



los resultados mostrados en la tabla I que se obtuvieron lecturas similares con y sin la tela metálica de plata, siempre que la velocidad de flujo se mantuviera por encima de 350 litros/hora.

Tabla I

	Escala de lectura Microgramos Hg/metro ³	Velocidad de flujo l/hr
Sin tela metálica de plata	95	510
	97	510
	92	510
Con tela metálica de plata	95	625
	95	500
	92	400

Estos resultados indican que la tela metálica de plata no afecta adversamente la determinación del mercurio elemental.

20.

EJEMPLO 2

Se realizaron ensayos como en el ejemplo 1, excepto que la velocidad de flujo se mantuvo en 500 litros/hora y la atmósfera contenía concentraciones de mercurio en forma de cloruro mercuríco en lugar de mercurio elemental.

25.

Se determinaron independientemente las concentraciones de mercurio presentes mediante métodos químicos standard de análisis descritos por G.A. Sergeant, B.E. Dixon y R.G.

Lidzey en "The Analyst", enero 1.957, vol 82, p. 27 y en

30.

"Toxic Substances in Air", H.M. Stationery Office Booklet



No. 13.

374065

Los resultados indicados en la tabla 2 muestran que el mercurio presente en la atmósfera podía analizarse mediante el aparato que incluía la tela metálica de plata pero no por el aparato que no la contenía.

5.

Tabla 2

Concentraciones de Mercurio en Microgramos Hg/metro³ en un periodo de muestreo de 20 minutos.

Muestra de atmosfera	Métodos Instrumentales U.V.		Métodos químicos		
	Sin tela metálica de plata	Con tela metálica de plata	Método de la mancha D.S.I.R.	Método colorimétrico con di-tizona	Absorción en $KMnO_4/H_2SO_4$
1	0	60	50 - 100		
2	0	103	apr. 100		
3	0	170	> 100	180	
4	0	390	> 200	410	
5	0	95	> 50	-	82
6	0	170	100 - 200		165
7	0	700	> 200		740

EJEMPLO 3

Se realizaron los ensayos como en el ejemplo 2, excepto que se analizó una muestra de atmósfera que contenía mercurio, tanto en forma elemental como combinada, en diferentes tiempos y ocasionalmente después de que el polvo había sido deliberadamente incrementado (indicado por D).

25.

- 9 -
374065

Tabla 3

Concentraciones de Mercurio en Microgramos Hg/metro³
en un periodo de muestreo de 20 minutos.



Muestra de atmosfera	Métodos Instrumentales U.V.		Métodos químicos	
	Sin tela metálica de plata	Con tela metálica de plata	Método de la mancha D.S.I.R.	Método colorimétrico con ditizona
1	10	23	< 25	
2	15	15	< 25	
3	10	17	< 25	
4	9	9	< 25	
5 D	31	70	50-100	
6	8	9	< 25	
7	38	65	50-100	
8 D	33	81	apr. 50	
9	34	39	25-50	
10	44	53	25-50	
11	48	69	apr. 50	
12 D	55	137	100-200	130
13	61	81	apr. 50	
14	61	72	apr. 100	
15	60	82	apr. 50	
16 D	76	130	100-200	140
17	95	100	apr. 100	
18	108	110	apr. 100	
19	100	116	50-100	
20 D	87	142	apr. 100	110

374065



EJEMPLO 4

5. Se fijó un nudo de alambre de platino como un tapón en un tubo de sílice de diametro interno 12,7 mm y el tubo se mantuvo a 450°C mediante un horno eléctrico que lo circundaba. La salida se conectó a una célula de absorción U.V. de vapor de un detector de vapor de mercurio de relé Hendrey. La entrada al tubo se proporcionó con un vaporizador de muestras líquidas utilizado en la cromatografía gas/líquido y los vapores de muestra generados se condujeron sobre el alambre de platino y en el interior de la célula de absorción U.V. mediante un flujo de aire.

10. Se inyectaron muestras de orina de las cuales se sospechaba contenían mercurio en la unidad de muestreo y se registró la lectura de la escala de máximos del analizador de mercurio aproximadamente 5 segundos después de la inyección. Se determinó el contenido en mercurio de las mismas muestras de orina mediante el método standard de extracción con ditizona después de la descomposición con una solución de ácido sulfúrico/permanganato potásico, como se describe por Fabre, Touhaut & Boudene en Anal. Biol. Chim. 1958, vol. 16, p. 286, mostrándose los resultados en la tabla 4.

Tabla 4

Miligramos de mercurio/litro de orina	
Método Instrumental	Método con Ditizona
0,45 , 0,36	0,40
0,28 , 0,21	0,24
0,18 , 0,20	0,20
0,45 , 0,38	0,45



374065

EJEMPLO 5

5. Se ensayó a intervalos una atmósfera que contenía cloruro mercurico y se tomaron las lecturas instrumentalmente como se describe en el ejemplo 2, excepto que para muestras alternadas se sustituyó la plata por otros metales y se determinó la capacidad de los mismos para reducir el cloruro mercurico a mercurio a 450°C mediante la toma de las lecturas instrumentales de la concentración de vapor de mercurio. Los resultados se muestran en la

10. tabla 5.

Tabla 5

Lecturas instrumentales en microgramos de mercurio/metro ³		
Metales ensayados	Comparación con plata	
Tubo vacio	0	40
Cobre	40	45
Latón	43	43
Acero dulce	35	43
Acero inoxidable	25	45
Monel	20	45
Inconel	15	45
Titanio	35	45

25. EJEMPLO 6

Se realizaron experimentos similares a los descritos en el ejemplo 5, excepto que se compararon ciertos metales a 700°C con el efecto del alambre de platino.

Los resultados se indican en la tabla 6.

Tabla 8 **374065**



Lecturas instrumentales en microgramos de mercurio/metro ³		
Metales ensayados		Comparación con Pt
Tubo vacío	10	25
Acero dulce	32	32
Acero inoxidable	35	35
Niquel	40	45

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 29 de noviembre de 1968 y bajo el número 56779/68; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA REALIZACION DEL ANALISIS DE MERCURIO; caracterizándose por lo siguiente.

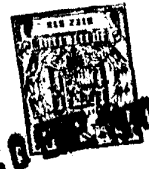
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento y aparato para la realización del análisis de mercurio, en una muestra que contiene un compuesto de mercurio, caracterizado porque comprende reducir dicho compuesto por contacto con una superficie calentada de una aleación metálica con un punto de fusión superior a



800°C en forma de una masa auto-soportante de elevada área superficial y determinar espectrofotométricamente el mercurio elemental así producido.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la masa auto-soportante se compone de un alambre o tira.
- 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la masa auto-soportante es una tela metálica o una malla.
10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal o aleación metálica comprende un metal de los grupos IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII y IB.
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el metal se elige entre cobre, plata, oro, platino, paladio y titanio.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa de metal se calienta a una temperatura en la escala de 200 a 800°C.
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura se encuentra en la escala de 350 a 750°C.
- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea un gas inerte de vehículo para poner en contacto el compuesto de mercurio con la masa de metal.
25. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de mercurio se calienta con anterioridad a su contacto con la masa de metal.
- 30.

374065



10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una medida espectrofotométrica ultra-violeta para la determinación del mercurio elemental.

5.

11.- Aparato para llevar a cabo el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende una masa de contacto del tipo descrito, medios para calentar dicha masa de contacto, medios para poner en contacto el compuesto de mercurio con la masa de contacto y medios espectrofotométricos para determinar el mercurio elemental así producido.

10.

12.- Procedimiento y aparato para la realización del análisis de mercurio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 ENE. 1970
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.
J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ
D. P. Firmado: F. Hernández Rolo