



Patente de Invención.

ICI 68/13 -

ICI Case MD 21 524.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>G. 01</u>	_____
SUBCLASE <u>N</u>	_____

374066

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 com-
puestos 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

374066



de onda de 2.537 Å. El mercurio combinado no absorbe la misma longitud de onda que el mercurio elemental y para un análisis espectrométrico que incluya al mercurio en forma combinada, es necesario una etapa de reducción con

5. anterioridad a la medición con el fin de presentar el mercurio total al espectrómetro 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
10. todos los compuestos de mercurio. Si bien ésta 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
15. ha descubierto ahora que una superficie calentada de otros ciertos metales proporciona una reducción cuantitativa de todos los compuestos de mercurio y permite tomar unas mediciones espectrométricas más rápidas. Lo anterior permite una determinación del mercurio total (es decir, elemental y combinado conjuntamente).
- 20.

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 del Grupo IB ó del grupo del platino y determinar espectrofotométricamente el mercurio elemental así producido.

- 25.
30. Como un aspecto más de esta invención, se proporciona un aparato para el análisis de mercurio en una muestra que contiene un compuesto de mercurio, que comprende

374066



5. una superficie de contacto de un metal del Grupo IB ó del Grupo del platino, medios para calentar la superficie metálica, medios para poner en contacto dicho compuesto de mercurio con la citada superficie metálica y medios espectrofotométricos para determinar el mercurio elemental así producido.

10. El metal usado para la superficie de contacto se encuentra preferiblemente en una forma que presente una gran área superficial y una resistencia suficiente al flujo de gas de forma que el calor se imparta rápidamente al compuesto de mercurio, por ejemplo, en forma de virutas, polvo, limaduras, alambre delgado o tela metálica.

15. El metal puede seleccionarse de los metales del Grupo IB ó del Grupo del platino de la Tabla Periódica, esto es, los metales cobre, plata y oro o rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, y aleaciones que contengan uno o más de dichos metales en una proporción principal. El cobre es el metal más barato de este Grupo y se encuentra facilmente disponible en forma preparada, por ejemplo, alambre o tela metálica de cobre. Los metales nobles o preciosos, por ejemplo, platino, plata u oro, son preferidos para uso continuo en un aparato analítico ya que permanecen más limpios sobre la superficie y poseen una vida útil mas larga. Las formas especialmente preferidas de la invención son una tela metálica fina de plata o una masa de alambre de platino.

20. El metal (por ejemplo, en la forma de polvo, fragmentos, alambre o tela metálica) puede convenientemente empacarse en un tubo que se calienta tanto externa como internamente, por un elemento de calefacción eléctrico

25.

30.

374066



que no esté en contacto con los compuestos de mercurio y evitar así una rápida deterioración del elemento de calefacción.

5. La temperatura usada se encuentra generalmente comprendida entre 200 y 800°C y preferiblemente entre 400 y 700°C, pero la temperatura particular empleada en cualquier caso dado dependerá del metal seleccionado. Si se utiliza un metal de punto de fusión bajo, por ejemplo, plata, deberá ser usado el extremo inferior de la gama de temperaturas, por ejemplo, 400-500°C, pero si el metal empleado es uno que tiene un punto de fusión elevado, por ejemplo cobre o platino, puede ser preferible una temperatura más alta.

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 superficie metálica calentada mediante inyección en la proximidad de la superficie ó mediante un flujo de gas inerte vehículo que transporte el compuesto de mercurio como vapor o niebla.

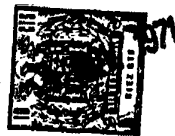
15. El líquido o gas entrante, que contiene los compuestos de mercurio, y que ha de analizarse, se precalentará opcionalmente para evitar un enfriamiento local de la masa metálica.

20. Los vapores que abandonan la superficie metálica de contacto calentada contienen mercurio, tanto el producido por reducción de los compuestos de mercurio como el originalmente presente en la muestra, y son pasados a una célula de absorción adaptada para el análisis espectrofotométrico de mercurio. La célula y el analizador con la cual

25.

30.

374066



5. se utiliza pueden ser de cualquier diseño convencional. Así, la concentración de vapor de mercurio, puede medirse, por ejemplo por el aparato descrito por O. Lindstrom, Analytical Chemistry 31, 3, 461 (1.959) o en la especificación de la solicitud de patente belga 59.506. El vapor de mercurio puede llevarse a la célula de absorción mediante un flujo de gas inerte y estable a la temperatura, por ejemplo, nitrógeno o argon, pero puede usarse satisfactoriamente el aire.

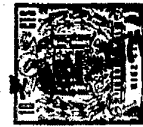
10. Si la muestra a analizar constituye una atmosfera que ofrece sospechas de contener vapor de mercurio o compuestos de mercurio en forma sólida, puede introducirse aire en la cámara de calentamiento, descomponerse y pasarse a la célula de absorción en corriente continua. Alternativamente, pueden introducirse o inyectarse muestras discontinuas y pasarse a la célula de absorción mediante un cambio momentáneo de presión. En otro metodo 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 sobre el metal calentado, permitiéndose a continuación a los vapores fluir en el interior de la célula de absorción para realizar la medida espectrométrica.

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

25. EJEMPLO 1

30. 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

374066



una 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.

5.

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 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.

10.

15.

Tabla 1

	Escala de lectura microgramos/ 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

20.

25.

30.

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



elemental.

374066

EJEMPLO 2

- Los ensayos se realizaron 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 mercurico en lugar de mercurio elemental. 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 "Toxic Substances in Air", H.M. Stationery Office Booklet No. 13.

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

Tabla 2

Concentración de Mercurio en microgramos/metro³ en un periodo de muestreo de 20 minutos.

Atmosfera de muestra	Métodos instrumentales U.V.		Metodos quimicos		
	Sin tela metálica de plata	Con tela metálica de plata	Metodo de mancha D.S.I.R.	Metodo colorimétrico de ditizona	Absorción en $KMnO_4/H_2SO_4$
1	0	60	50 - 100		
2	0	103	apr. 100		
3	0	170	7 100	180	
4	0	390	7 200	410	
5	0	95	7 50	-	82
6	0	170	100 - 200		165
7	0	700	7 200		740

374066

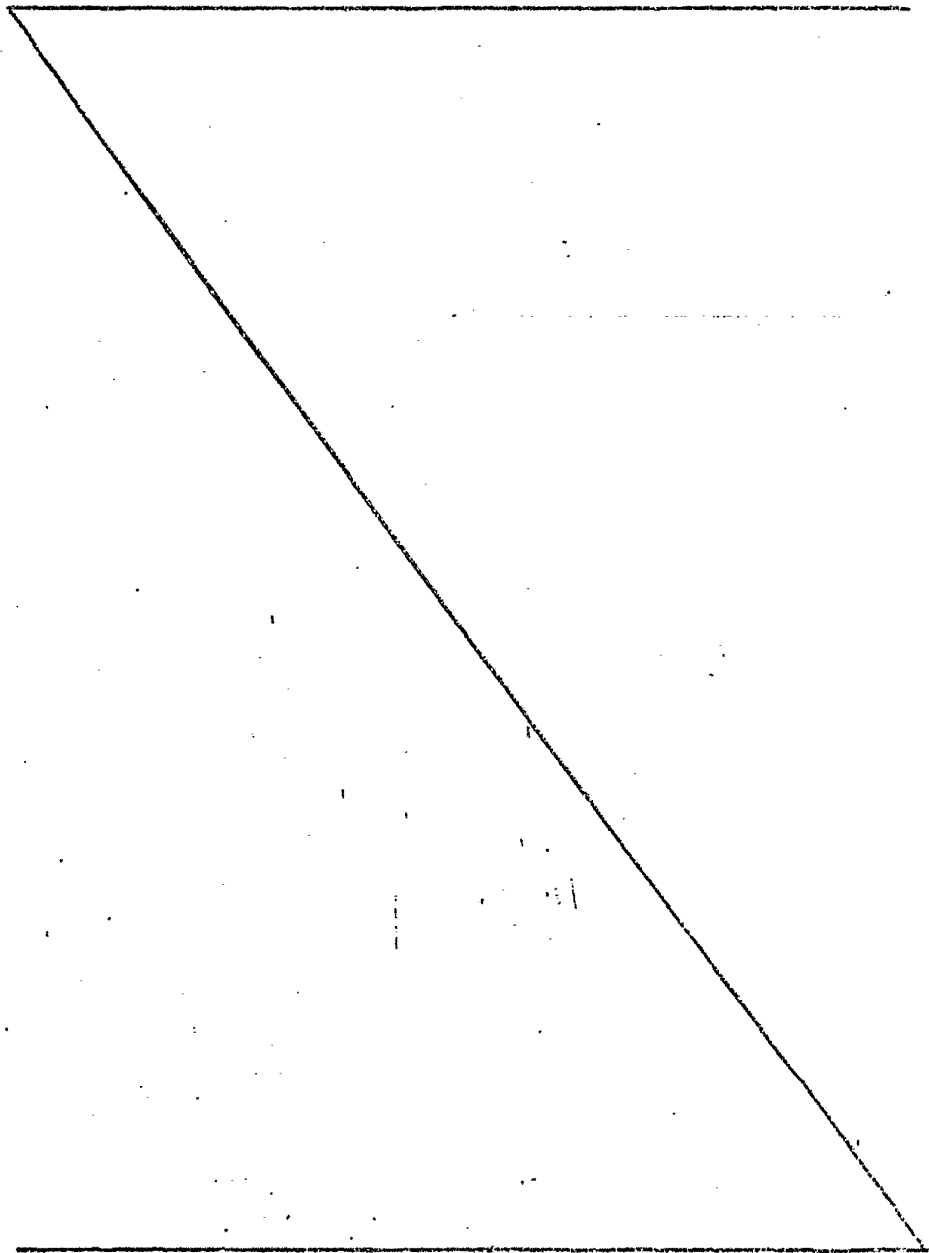


EJEMPLO 3

Los ensayos se realizaron como en el ejemplo 2, excepto que se analizó una muestra de atmósfera que contenía mercurio tanto en forma elemental como combinada.

5. Las muestras marcadas con D incluían polvo.

Los resultados se indican en la tabla 3.



374066

Tabla 3



Concentración de Mercurio en microgramos/metro³
en un periodo de muestreo de 20 minutos.

Atmosfera de muestra	Metodos instrumentales U.V.		Metodos quimicos	
	Sin tela metá- lica de plata	Con tela metálica de plata	Metodo de mancha D.S.I.R.	Metodo co- lorimétrico de 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

374066



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.

15. 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.

20.

Tabla 4

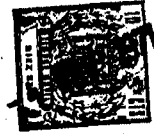
25.

Miligramos de Mercurio/litro de orina		
<u>Metodo Instrumental</u>		<u>Metodo con Ditizona</u>
0,45	, 0,36	0,40
0,28	, 0,21	0,24
0,28	, 0,20	0,20
0,45	, 0,38	0,45

30.

374066

NOTA



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicados, 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 56778/68; 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.
- 5.
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento 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 un metal del Grupo IB o del Grupo del platino y determinar espectrofotométricamente el mercurio elemental así producido.

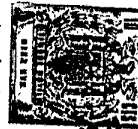
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal es plata.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal es platino.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal se encuentra en una forma dotada de gran área superficial.

30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-

- 12 -
374066



4 NOV. 1971

- terizado porque el metal se encuentra en forma de tela metálica o de alambre delgado.
5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie metálica se calienta a una temperatura en la escala de 200 a 800°C.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura se encuentra en la escala de 400 a 700°C.
10. 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 superficie metálica calentada.
15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto se calienta con anterioridad a su contacto con la superficie metálica calentada.
20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un método espectrofotométrico ultra-violeta para determinar el mercurio elemental.
25. 11.- Aparato para llevar a cabo el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende una superficie de contacto de un metal del Grupo IB o del Grupo del platino, medios para calentar la superficie metálica, medios para poner en contacto el compuesto de mercurio con la citada superficie y medios espectrofotométricos para determinar el mercurio elemental así producido.
30. 12.- Procedimiento y aparato para la realización

374066-4 NOV



del análisis de mercurio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

- 4 NOV. 1971

Madrid.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODET
s. p. Firmado: F. Hernández Ruiz