

1237

7.6.44

54(04)

**BIBLIOTECA FAC. DE QUIMICA**

**DETERMINACION DE MERCURIO  
EN AMBIENTE Y ELIMINACION  
DEL  
PELIGRO DE INTOXICACION**

TESIS PROFESIONAL

1957

*Alicia Martínez Pedregal*



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1 Gráfica.  
1 Esquema.

54(04)

FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS  
INCORPORADA A LA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**DETERMINACION DE MERCURIO  
EN AMBIENTE Y ELIMINACION  
DEL PELIGRO DE INTOXICACION**

TESIS  
QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE  
QUIMICO  
PRESENTA

*Alicia Martínez Pedregal*

MEXICO, D. F.

1957

*Con todo respeto a mi maestro,  
Dn. Luis M. Vereca,  
por la dirección de este trabajo.*

*Con mi agradecimiento  
al Dr. Gustavo Viniegra,  
Director de Higiene Industrial  
por su ayuda para la realización  
de este trabajo.*

*A mis padres con mi gratitud y cariño.*

*Sr. José Martínez Cuartas.*

*y*

*Sra. Adela Pedregal de Martínez.*

*A mis hermanos.*

*A mis compañeros y amigos.*

*Al laboratorio de la Dirección  
de Higiene Industrial.*

*A mis maestros.*

## *Sumario:*

CAPITULO I.—Introducción.

CAPITULO II.—Cuanteo con Ditizona.

CAPITULO III.—Aplicación a Problemas Prácticos.

CAPITULO IV.—Conclusiones.

CAPITULO V.—Bibliografía.

## I.—INTRODUCCION



El mercurio es uno de los más antiguos tóxicos industriales, ya era conocido por los romanos quienes clasificaron el mercurialismo o hidragirismo entre las enfermedades de los esclavos.

Actualmente han desaparecido ciertos procesos industriales en que se utilizaba mercurio, pero han aparecido nuevos y muy variados usos de este. A causa de las propiedades de este metal constituye una fuente potencial de riesgos para considerable número de trabajadores, que diariamente están expuestos a los vapores del mismo. Por lo tanto su empleo representa un problema de considerable magnitud desde el punto de vista de la Higiene Industrial.

Para dar una idea del empleo tan amplio que tiene el mercurio, a continuación se enumeran sus principales usos: en las artes, en la manufactura de termómetros y barómetros, en industrias químicas, en los procesos de bronceado y fotografiado de trabajos de imprenta, en la industria de seda artificial, etc. Fuentes autorizadas señalan 18 tipos diferentes de industrias grandes que comprenden alrededor de 80 actividades diferentes y quince tipos de industrias varias en que se utiliza mercurio.

La toxicidad de mercurio y sus compuestos depende de sus propiedades físico-químicas (solubilidad, disociabilidad y volatilidad), así como del tiempo de exposición, sensibilidad individual y vía de introducción al organismo humano.

Este metal es el único que se encuentra líquido a la temperatura ordinaria, siendo interesante hacer notar que se evapora a 0°C a la presión normal. Es obvio entonces que cuando el mercurio metálico se expone al aire en las salas de trabajo, el aire respirado por los trabajadores contendrá cantidades apreciables de éste.

Según Gothlin de 0.4 mg. a 1.0 mg. de mercurio por 28 c.c. de aire o 0.020 mg. según Turner, son suficientes para producir la intoxicación crónica por este metal. Henderson y Haggard han calculado que bajo ciertas condiciones, las concentraciones producidas en el aire por el mercurio metálico llegarían a ser de 1.84 partes por millón a 20° C y de 4.10 partes por millón a 30° C. La cantidad considerada como máxima permisible sería de 0.025 partes por millón o de 0.1 mg/mt<sup>3</sup> de aire.

La introducción del mercurio al organismo puede realizarse por las vías siguientes:

### 1.—Ingestión.

A.—La administración oral de mercurio metálico, toxicológicamente hablando, no tiene importancia. Sin embargo si permaneciera en el tubo digestivo en partículas muy pequeñas podría acarrear efectos muy graves.

B.—Los compuestos del mercurio introducidos al tubo digestivo se transforman en bicloruro formando un precipitado con la albúmina, el cual circula por el organismo como cloro albuminato de peróxido de mercurio u oxicloraalbuminato. El mercurio se elimina principalmente a través de las glándulas salivales, del revestimiento mucoso del intestino grueso y de los riñones. Según Tomig, Taylor y Merrit, el mercurio se deposita en los huesos y en menor cantidad en el hígado. Esta acumulación es influenciada por el pH de la dieta y la administración de alcalis y ácidos.

### 2.—Inhalación.

Las gotas pequeñas de mercurio suspendidas en el aire se volatilizan rápidamente a la temperatura normal del cuerpo, cuando entran a la boca o a la nariz a través del árbol respiratorio. Es de notarse que en estos casos la sintomatología es de tipo neurológico, siendo los síntomas más ostensibles, temblores, espasmos y excitabilidad mental.

Los vapores y las gotas de mercurio pueden producirse durante todos aquellos procesos industriales, en los cuales intervienen los compuestos de mercurio, por lo tanto éstos constituyen un peligro que deberá tenerse presente cuando se manejan estas sustancias. Algunos compuestos orgánicos del mercurio (dietil y dimetil) son sustancias tóxicas y volátiles.

### 3.—Piel.

La absorción por la piel a través de los folículos pilosos y las glándulas sudoríparas es posible, si la piel está agrietada. También puede

ocurrir por la piel intacta si se mezcla con sustancias grasas y se frota intensamente.

#### 4.—Tejido Celular Subcutaneo.

La absorción por esta vía se realiza en la industria solamente en forma accidental, por ejemplo: cuando se rompe el bulbo de un termómetro o cualquier otro recipiente de vidrio que contenga mercurio y cause una herida y este penetre por la piel.

La descripción que tenemos de los síntomas del mercurialismo crónico fueron descritos durante los primeros 50 años del siglo XVI por Andrés Mattioli de Siena que observó el padecimiento entre los mineros de Hidria.

En la actualidad es raro encontrar casos de intoxicación aguda por mercurio en el medio industrial y la mayor parte de los trabajadores presentan desde el principio los síntomas claros de la intoxicación crónica. Durante mucho tiempo el único signo ostensible de la intoxicación crónica por el mercurio, fue la anemia gradual manifestada por la palidez de los tegumentos y de las conjuntivas, estomatitis y trastornos gástricos.

El temblor y la incoordinación muscular son generalmente signo precoces y en ocasiones los únicos, especialmente después de la inhalación de vapores de mercurio. La estomatitis puede ser acompañada de manifestaciones objetivas, dolor de las encías durante la masticación, dolor de cabeza, etc., o de síntomas funcionales como anorexia, fatiga o depresión mental. El temblor muscular es fino y afecta al principio solamente a los pequeños músculos de la cara, lengua y los dedos, el temblor aumenta con los esfuerzos por evitarlo. Cuando el temblor afecta a la lengua, la persona tiene dificultad para hablar especialmente al iniciar una frase la palabra es balbuceante e indecisa. En los casos más severos pueden producirse somnolencia, apatía y pérdida de la memoria.

Las alteraciones en la sangre no pueden ser consideradas como características. Si la intoxicación progresa se presenta anemia en mayor o menor grado; pero generalmente moderada, con linfocitosis y eosinofilia. Sin embargo estos hallazgos en la sangre no deben considerarse por sí mismos como signos evidentes de hidrargirismo.

Por todos estos motivos, dondequiera que se utilice el mercurio o al-

gunos de sus compuestos, será esencial determinar la extensión de los riesgos potenciales mediante estudios científicos del medio ambiente. Al llevar a cabo cualquier valorización deberá recordarse que las muestras atmosféricas y los análisis de laboratorio deben realizarse de acuerdo con los métodos patrón aceptados en la actualidad. De acuerdo con las últimas investigaciones se considera como concentración máxima permisible para una exposición diaria de 8 horas, 0.01 mg. de vapores o polvos de mercurio por metro cúbico; cuando sea excedido este grado de concentración máxima permisible y se encuentren correlativamente alterados los resultados de los exámenes físicos de los trabajadores, deberán aplicarse inmediatamente los métodos de control que se estimen necesarios.

En la aplicación industrial del mercurio y sus compuestos, así como en su producción, existe un buen número de trabajos que implican condiciones especiales, que exponen a los trabajadores a los vapores y polvos de mercurio y sus compuestos.

La protección de la salud y el bienestar de los obreros ha merecido una atención muy reducida y en algunos casos nula, de parte de los industriales; quienes le dan únicamente importancia al aspecto inmediato del mantenimiento y protección de la maquinaria y del equipo de proceso, y desconocen la gran importancia que tiene el primer aspecto, tanto desde el punto de vista humanitario, como económico.

Por lo mencionado anteriormente, es evidente que el esfuerzo encaminado a resolver los problemas relacionados con la higiene del medio de trabajo y el abatimiento de las enfermedades ocupacionales tienen una utilidad incalculable, cuyos resultados económicos no son tan evidentes como en el caso de la protección de la maquinaria y equipo, debido a los múltiples factores que intervienen.

### *"EVALUACION DE LA PELIGROSIDAD DEL AMBIENTE DE TRABAJO"*

La expresión "evaluación de la peligrosidad del ambiente" no es muy concisa y generalmente se utiliza como sinónimo de determinación de materiales nocivos existente en el aire que circunda al trabajador y su comparación con las concentraciones máximas permisibles.

Para evaluar en forma apropiada los peligros para la salud de un ambiente se debe recopilar y estudiar un conjunto de datos, tales como

substancias químicas empleadas, su toxicidad y efectos que han causado en los obreros. Siempre debe tenerse en cuenta que las enfermedades crónicas son causadas por exposiciones diarias repetidas a concentraciones bajas de materiales tóxicos. A menudo estas concentraciones son tan pequeñas que no causan ninguna molestia aparente para el trabajador, por este motivo, ni él ni la empresa se dan cuenta de la peligrosidad de la exposición, pues esperan que las concentraciones sean aparentes y produzcan intoxicaciones agudas. Por el contrario los trabajadores se quejan de estar expuestos, aun en el caso de concentraciones inferiores al máximo permisible, cuando éstas son molestas por su irritabilidad; por ejemplo, cuando están expuestos a sustancias tales como el formaldehído, el píerato de amonio, etc. Este tipo de exposición aun cuando no sea perjudicial, merece ser atendido por el ingeniero; ya que para que un trabajador resulte bueno es necesario que esté contento con su trabajo, y no podrá estarlo si se encuentra en un ambiente molesto.

Es un hecho que la existencia de un peligro para la salud depende de que los trabajadores se esten intoxicando o no. Por otro lado es puramente teórico el depender enteramente de los registros médicos; ya que con frecuencia no se efectúan exámenes médicos apropiados y los datos obtenidos no se registran, el daño causado por determinadas sustancias químicas en algunos órganos del cuerpo humano son irreparables, al principio de la intoxicación causada por tales materiales tóxicos no se manifiesta con signos aparentes; por lo tanto la intoxicación avanza antes de que esta sea diagnosticada mediante el exámen médico. Se ha demostrado en muchos estudios que una apreciación cuidadosa de la atmósfera que circunda a los trabajadores constituye un índice excelente de la peligrosidad para la salud de dicho medio. Por lo tanto no hay duda que el estudio periódico de la exposición de los obreros no solo vale la pena, sino que es indispensable como complemento de los registros médicos.

Además de los estudios ambientales y de los registros médicos, existe otro procedimiento que revela la existencia de exposiciones graves a algunas sustancias, tales como el Plomo, Mercurio, etc. Este procedimiento consiste en la determinación del contenido de tales sustancias en la secreción urinaria.

## II.—CUANTEO CON DITIZONA

## (A).—MUESTREO AMBIENTAL.

La existencia o la gravedad de un peligro para la salud en el ambiente de trabajo depende de la concentración del material tóxico en el aire. De la toxicidad de éste y del periodo de exposición del trabajador, así como de otros factores, tales como la susceptibilidad individual. Este último factor es bastante complejo y no se tiene suficiente conocimiento de él y como los riesgos para la salud se determinan basándose en el individuo promedio, la susceptibilidad se puede omitir en la determinación de la peligrosidad de un ambiente.

La medición de la concentración que existe en el aire de un material, consiste en dos pasos: a) muestreo y b) análisis.

Muestreo.—El muestreo puede ser de dos tipos:

1.—Colección de un volumen conocido de aire contaminado, en la zona de respiración del trabajador.

2.—Colección del contaminante contenido en una cantidad conocida de aire, tomada en la zona respiratoria del individuo (mediante el precipitador electrostático, el impinger, etc).

Debido a la variedad de características de las diferentes sustancias por coleccionar, existe una variedad de procedimientos de muestreo que se han modificado conforme aumentan los conocimientos en el campo de la Higiene Industrial.

Es muy importante recolectar muestras representativas. En general las muestras se coleccionan por una o más de las siguientes razones: 1) Para determinar la exposición de los trabajadores en todas las operaciones en que se crea que existan peligros para la salud: 2) Para determinar el

promedio balance de exposición de los individuos que han resultado afectados (enfermos); 3) Para determinar los procedimientos del control por utilizar; 4) Para determinar la eficiencia de los métodos de control protección ya existentes.

Al efectuar exploraciones desde el punto de vista de la Higiene Industrial en una determinada fábrica o industria, debe colectarse un número apropiado de muestras a la altura de la respiración de los trabajadores, en todas las operaciones en que se crea que existe peligro para la salud. Para que la exploración de una industria grande valga la pena, se requiere que la duración de ésta sea de dos meses o más; se deben tomar suficientes muestras de cada operación potencialmente peligrosa en diferentes días, para asegurarse de que los resultados son representativos. Son indispensables cuando menos tres muestras tomadas en tres días distintos para evaluar la exposición.

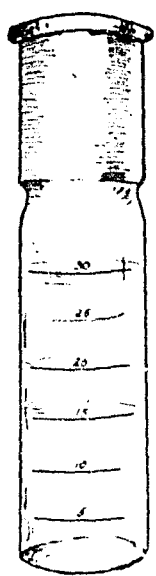
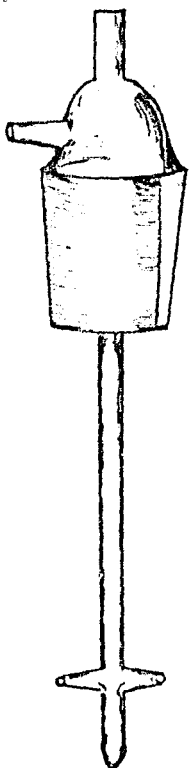
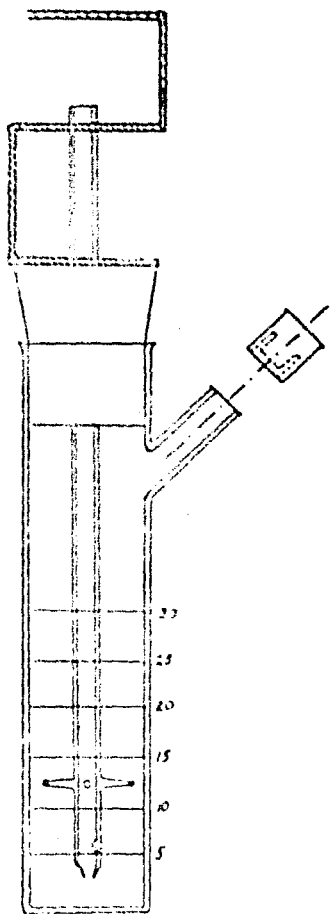
Mediante estas exploraciones es posible instalar las medidas de control necesarias o mejorar las ya existentes, así como obtener datos relativos a la exposición para correlacionarla con los datos médicos encontrados.

Al efectuar una exploración de este tipo, es conveniente, llevar a cabo una exploración preliminar y un análisis ocupacional. Esta información servirá para familiarizar a las personas encargadas de la exploración de la industria en estudio, con los riesgos potenciales existentes y donde deben tomarse las muestras. La experiencia ha demostrado que tales exploraciones preliminares son de un gran valor, particularmente cuando se trata de una industria que se estudia por primera vez.

Los aparatos diseñados para el muestreo de polvo se basan en uno o varios principios físicos: tales como la condensación, sedimentación, absorción, floculación, precipitación electrostática y métodos que utilizan el principio del impacto (impingement).

Muchos de los instrumentos que han tenido mayor éxito en la determinación de polvos y vapores en el campo de la Higiene Industrial son los basados en el principio del impacto. En estos dispositivos, el polvo o vapores se hacen chocar contra una superficie preparada o contra un medio tal como el agua donde se atrapan. Entre los instrumentos que hacen uso de este principio tenemos: el conímetro, el contador de polvos de Owens y el impactor de Greensburg Smith y sus modificaciones.





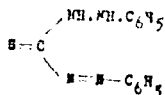
## (B) METODO DE MUESTREO UTILIZADO.

Para el muestreo de mercurio se hace uso del muestreador manual por impacto (Midget impinger), el cual trabaja proyectando las partículas de polvos sobre el fondo plano de vidrio de un frasco que contenga un líquido absorbente. El muestreador manual por impacto es un frasquito cilíndrico de vidrio de 11 cm. de largo y 2.5 cm. de diámetro con un brazo lateral de 1cm. de diámetro adaptado oblicuamente, formando un ángulo de  $45^\circ$  y con dirección hacia arriba. El frasco está graduado a intervalos de 5 ml. hasta 30; tiene además una marca a 5 mm. que es donde debe llegar el tubo de entrada de los gases y cuyo diámetro es de 1 mm. (Véase Fig. 1). Para operar se usan dos frasquitos impactores en serie, con el objeto que uno de ellos sea el frasco receptor y el otro sirva para recibir los vapores del contaminante que no se absorbieron en el primero. Con el objeto de proyectar el aire con suficiente velocidad se emplea una bomba de succión o dispositivo de succión a mano, siendo estos últimos los más empleados para este tipo de instrumentos.

La sustancia absorbente es una mezcla de 5 c.c. de solución 0.1 N de permanganato de potasio y 5 c.c. de ácido sulfúrico al 10%. Ya preparados los tubos para operar se conecta la bomba al brazo lateral por medio de un tubo de hule; se debe asegurar que la boquilla esté a la altura adecuada y el tiempo de succión se toma con un cronómetro. La bomba de succión debe trabajar con un gasto de 60 a 80 litros por hora y a una presión negativa de 12 pulgadas de agua, con el objeto de que el burbujeo sea moderado y no se pierda solución de permanganato y con ella parte de mercurio.

## (C) DEFINICION DE DITIZONA.

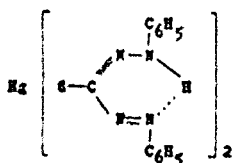
La ditizona o difenitio-carbazona es un sólido negro violeta cuya fórmula química es la siguiente:



La ditizona es soluble en un gran número de solventes orgánicos, siendo los más usados el cloroformo y el tetracloruro de carbono. Fue pri-

meramente preparada por Emil Fischer, quien notó la reacción de este compuesto con los metales pesados, dando productos coloreados brillantes, denominados ditizonatos.

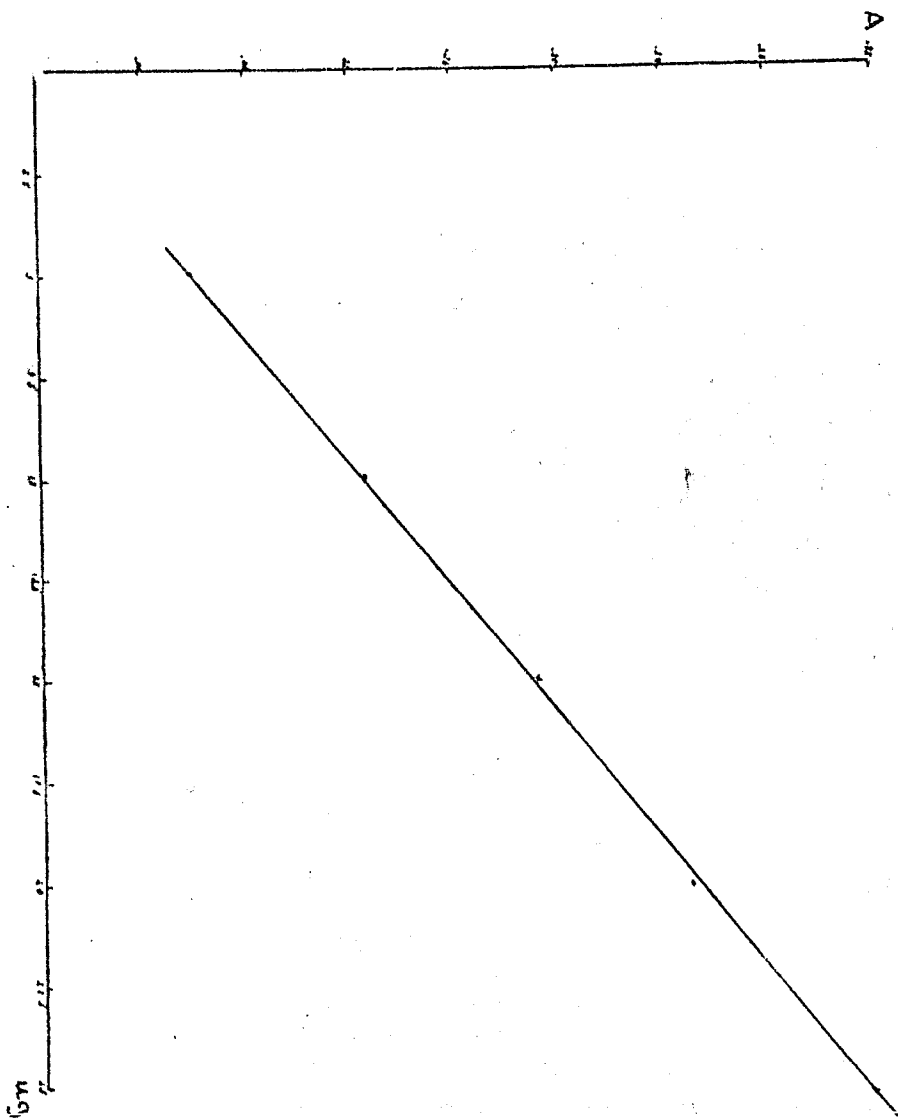
En el caso particular que se estudia, el mercurio divalente reacciona con un exceso de ditizona en medio ligeramente ácido (1 N de ácido mineral) produciendo un ceto complejo soluble en tetracloruro de carbono o en cloroformo, que presenta una coloración naranja y tiene como fórmula la siguiente:



El método de la mezcla de colores es el más apropiado para la determinación de mercurio con ditizona. Este método está basado en la medición de la transmitancia de la capa de solvente orgánico, mediante un espectrofotómetro, utilizando una longitud de onda apropiada para facilitar la determinación de la concentración del ditizonato de mercurio formado o de los restos de ditizona remanentes después de agitar con un exceso de reactivo.

En este método puede haber error por las siguientes causas: Una solución del ditizonato mercúrico en tetracloruro de carbono o en cloroformo es marcadamente sensible a la luz, la cual si es intensa origina un cambio en el color naranja original a verde anaranjado y algunas veces a verde o morado azulado. Como la reacción es reversible el color del ditizonato mercúrico es restaurado en la obscuridad y también por agitación del solvente orgánico con ácido. Reith y Gerritsma encontraron que la descomposición fotoquímica se previene añadiendo ácido acético a la solución acuosa de mercurio antes de agitarse con la solución clorofórmica de ditizona. Algo del ácido acético se extrae mediante el cloroformo de la solución ditizónica, y hace que el complejo mercúrico formado sea más estable.

Otros metales tales como cobre, plata, oro, paladio y platino diva-



lente reaccionan con la ditizona en medio ácido. Si la plata se encuentra en pequeñas cantidades, ésta no interfiere cuando la concentración de cloruro es grande; en cambio el cobre si interfiere aun en pequeñas cantidades, por lo que debe eliminarse. El bismuto puede interferir si se emplea medio básico en la determinación, constituyendo esto una razón más para utilizar el medio ácido.

#### (D) METODO DE ANALISIS.

El metodo que se llevó a cabo para las determinaciones ambientales es el que se detalla a continuación:

La solución problema del impactor, se reduce a la temperatura del cuarto con un ligero exceso de clorhidrato de hidroxilamina y se afora la solución a 25 c.c. Se transfiere la solución a embudos Squibb de 250 c.c. usando la hidroxilamina al 1% para enjuagar los impactores.

Se lleva la solución hasta un pH 2 con amoniaco, usando como indicador púrpura de metacresol, deteniendo la adición del amoniaco cuando el indicador vire a rosado. El mercurio se extrae de la solución mediante porciones sucesivas de 5 ml. de ditizona extractora agitando durante 2 minutos hasta que la capa cloroformica de la ditizona no cambie de color. Aparte se prepara un embudo Squibb con 50 c.c. de ácido clorhídrico 0.1N, y ahí se pasan los extractos de ditizona.

Los 50 c.c. de ácido clorhídrico 0.1N y los extractos de ditizona se agitan dos minutos; con esto se separan dos capas; una inferior cloroformica en donde está el mercurio y otra superior que no interesa; la capa cloroformica se pasa a un embudo Squibb limpio y la capa acuosa se lava dos veces con porciones de 5 o 10 c.c. de cloroformo recolectando los lavados con los extractos de ditizona; la capa acuosa se descarta y al embudo que contiene los extractos se le añaden 50 c.c. de ácido clorhídrico 0.1N y 10 c.c. de bromuro de potasio al 40%, y se agitan durante dos minutos. Con esta extracción el mercurio pasa a la forma de bromuro doble de mercurio y potasio; esta extracción en presencia de iones cloruro y de iones bromuro elimina la interferencia de otros metales. La capa cloroformica se descarta y en ella va el cobre y el bismuto que en los pasos siguientes pueden interferir. La capa acuosa se lava con cloroformo desechándose estas porciones. La solución que contiene el complejo mercurico se transfiere a un matraz aforado de 100 c.c. y se completa ese volumen usando ácido clorhídrico 0.1N.

Se transfieren alícuotas de esta solución a un embudo Squibb de 125 c.c. de capacidad y se le añade suficiente ácido clorhídrico 0.1N para completar el volumen a 50 c.c.: se ajusta el pH de la solución a 6 usando para ello 10 c.c. de solución Buffer o amortiguadora de Mc. Ilvaine, y a continuación se hace la extracción final con 20 c.c. de ditizona standard agitando durante dos minutos. Debe evitarse la exposición del compuesto formado a la luz solar o la luz artificial de gran intensidad: se enjuaga 2 veces la celda Corex del Espectrofotómetro (Beckman D. U.) con porciones de 1 o 2 c.c. de la capa del complejo mercuríco ditizónico: filtrando a través de algodón o papel filtro, se llena la celda para leer en el espectrofotómetro la transmitancia contra la solución standard de ditizona a 490 mμ. Es necesario someter al mismo proceso en un embudo Squibb cantidades iguales de reactivo libres de muestra (blanco de reactivos) y determinar su transmitancia la cual debe restarse de las transmitancias de las muestras.

#### (E) CURVA STANDARD.

Como un término de comparación de transmitancia según la concentración por determinar, se utilizan soluciones patrón para los cuales se determina una curva llamada curva standard la cual se obtiene en la siguiente forma: Se toman varios Squibb de 125 c. c. se colocan en cada uno 5 c. c. de la solución de bromuro de potasio al 40%, 10 c. c. de la solución Buffer de Mc. Ilvaine, y suficiente ácido clorhídrico 0.1 N como para completar un volumen total de 65 ml. después de agregar las cantidades adecuadas de solución standard de mercurio Es-I, de acuerdo con las indicaciones que se dan en la tabla siguiente. Se añaden 20 c.c. de solución standard de ditizona y se agita durante dos minutos. Se leen las transmitancias siguiendo los mismos pasos que en el caso de las muestras, y a continuación se leen las observancias correspondientes en tablas existentes para dicho objeto; se traza una gráfica con ellas como ordenadas y los microgramos de mercurio correspondientes como abscisas, la cual constituye la curva standard mostrada en la Fig. 2.

Std.	m1.KBr	Buffer	m1.HCl	m1.Es-I	ug.Hg*/alic.	%T	As.
A-11	5	10	45	5	5	87.0	0.060
B-11	5	10	40	10	10	74.8	0.126
C-11	5	10	35	15	15	64.4	0.191

Std.	ml.KBr	Buffer	ml.HCl	ml.E-1	ug.Hg <sup>2+</sup> /alic.	%T	As.
D-11	5	10	30	20	20	56.2	0.250
E-11	5	10	25	25	25	48.1	0.318
F-11	5	10	0	0	0	100.0	0.000

### (F) REACTIVOS.

Los reactivos utilizados en el método de la ditizona son los siguientes:

a.—Solución Stock de mercurio "E": Se disuelven 0.1354 gr. de cloruro mercurio Q.P. en ácido clorhídrico 0.1N, y se completa hasta 100 ml. con el mismo ácido, a 20°C. Esta solución contiene 1.0 mg. Hg/ml. y es bastante estable. Si se forma alguna opalescencia o sedimento, debe descartarse.

b.—Solución Standard de mercurio "E": Se transfieren 10 ml. de la solución "E" a un frasco volumétrico de 1.0 litros y se completa el volumen con agua bidestilada a 20°C. Esta solución contiene 10 ug. de Hg/ml y debe prepararse cada vez que se haga una curva standard.

c.—Solución Standard de mercurio "E-1": Se transfieren 25 ml. de la solución "E", y se lleva a un volumen de 250 ml. con agua bidestilada a 20°C. Esta solución es equivalente a 1.0 ug. de Hg/ml. y se prepara para cada curva standard.

d.—Acido Clo.hídrico: Se prepara una solución 0.1N.

e.—Indicador Meta.cresol púrpura: Se disuelven 0.05 grs. del reactivo en 6 ml. de hidroxido de sodio 0.05 N, y luego se añade agua bidestilada hasta completa 100 ml.

f.—Solución Buffer o amortiguadora de Mc. Ilvaine: Se disuelven 300 grs. de fosfato disódico anhídrido y 75 grs. de carbonato de potasio, en agua bidestilada hasta complet . . . litros a 20°C.

g.—Cloroformo tratado:

1.—Recuperación: Las soluciones de ditizona en cloroformo usadas, se colectan en frascos color ámbar. Cada litro de cloroformo a recuperar se lava con 200 ml. de agua destilada y luego se agita con porciones de 100 ml. de ácido sulfúrico Q.P. Este tratamiento se continúa hasta que la capa clorofórmica queda incolora, se transfiere a una botella color ám-

bar que contenga 5 ml. de alcohol absoluto por cada litro de solvente y algunos trozos de oxido de calcio. Se deja reposar en la obscuridad 12 horas y se destila adicionando más trozos de óxido de calcio. El destilado se recibe en frascos de color ámbar que contengan alcohol absoluto al 1% de su capacidad.

2.—Purificación: Cada litro de cloroformo usado en el método (nuevo o recuperado) se agita con una solución que contenga 2.5 ml. de solución de clorhidrato de hidroxilamina en un volumen de 100 ml., alcalinizando con amoniaco destilado, recibido en agua bidestilada e indicador rojo de fenol. El cloroformo se separa y se filtra a través de papel filtro, recogién dose en un frasco color ámbar que contenga 5 ml. de alcohol absoluto. Se guarda en la obscuridad.

h.—Solución Extractora de ditizona: La solución extractora de ditizona se prepara de la siguiente manera: Se transfiere un volumen de ditizona Stock conocido experimentalmente a 1000 ml. de cloroformo purificado, esta solución debe tener una concentración de 8 mg litro y debe guardarse en el refrigerador.

i.—Solución Standard de ditizona: Se prepara como la anterior o sea transfiriendo un volumen de ditizona Stock conocido experimentalmente para hacer una solución de una concentración de 4 mg litro de cloroformo purificado.

j.—Solución de Bromuro de Potasio: Se prepara una solución al 40% en agua bidestilada.

k.—Clorhidrato de Hidroxilamina: Se prepara una solución en agua bidestilada al 20% neutralizando con amoniaco y meta-cresol púrpura como indicador, precipitando el plomo existente con solución de dietil-ditiocarbamato de sodio. La presencia de complejos organo-metálicos y el exceso del reactivo se extrae agitando con cloroformo destilado y luego se acidula con ácido clorhídrico de punto de ebullición constante hasta coloración rosada.

l.—Clorhidrato de Hidroxilamina: Esta se prepara al 1% y se toma como base para preparar la solución anterior.



### **III.—APLICACION A PROBLEMAS PRACTICOS**

En la ciudad de México existen varias industrias en las que se utiliza mercurio, de las cuales hemos estudiado hasta la fecha varias fábricas de termómetros, una fábrica de anuncios luminosos, y una fábrica de sosa y cloro por métodos electrolíticos.

Los procesos llevados a cabo en las fábricas mencionadas son los siguientes:

### PROCESO DE FABRICACION DE TERMOMETROS

Materia prima.—El tubo capilar se importa de E. U. de donde llega en tramos de 95 cm. de longitud.

El proceso de fabricación consiste en las siguientes operaciones:

1.—Corte con sierra. Los tramos de 95 cm. se dividen en tramos de 22 o 23 cm. mediante una sierra circular. Los tramos de 22 cm. se emplean en la fabricación de los termómetros llamados tipo regular u oral y los de 23 cm. en los de tipo de seguridad.

2.—Formación de Abertura y Cavidad. Los tramos de tubo capilar de 22 o 23 cm. se marcan con crayón en tres puntos: en el centro de su longitud y a una distancia de 1 cm. a uno y otro lado del punto central; se toman de uno por uno, se enchufan por uno de sus extremos a un pequeño tubo de hule conectado a una fuente de aire con una presión aproximada de 2 Kg. por cm<sup>2</sup>; luego su parte media se acerca a la flama de un soplete que utiliza gas natural como combustible; se manipulan hasta que se reblandecè el vidrio, enseguida de lo cual mediante un control de pedal se suministra aire al capilar. El aire tiende a salir por la parte reblandecida inflando ligeramente el capilar debido a que la resistencia del vidrio en esta región es menor, en seguida se estira el tubo formándose lo que se llama abertura o cuello; luego se calienta el capilar en las marcas

adyacentes a la central (primero en una y luego en la otra): mediante el mismo control de pedal se inyecta aire al capilar produciéndose las cavidades o burbujas, en seguida de lo cual los tubos se llevan a un horno templado: allí estos se liberan de los esfuerzos internos mediante un rea-comodamiento molecular.

3.—Formación de Depósito. Los tubos provistos de burbujas y cavidades pasan a formación de depósitos en donde se dividen en dos.

En esta operación se utilizan tubos con un diámetro interior aproximadamente igual a la mitad del diámetro exterior del tubo capilar, que se calientan por uno de sus extremos y luego se estiran, operación que se conoce como formación de puntas. Tanto los tubos ya divididos como las puntas, se calientan y se unen para formar el depósito contiguo a la burbuja, con lo cual queda formado el cuerpo del termómetro: en seguida se se dejan enfriar y pasan al llenado con mercurio.

4.—Llenado de los termómetros. Los tubos listos para el llenado se colocan boca abajo dentro de un recipiente de vidrio (en manojos de 100 unidades), el cual a su vez se coloca dentro de una campana provista de bomba de vacío acoplada a un motor eléctrico. La campana posee en su parte superior un tubo de vidrio provisto de válvula de descarga. El vacío producido en la campana se controla mediante un manómetro especial (de tubos) de mercurio. Para reducir a un mínimo la humedad contenido en la campana, parte del tubo que conecta la campana con la bomba de vacío se encuentra dentro de un termo lleno de hielo seco, con lo cual la humedad contenida se condensa aún cuando la presión de ella sea reducida. Una vez que se ha logrado el vacío apropiado en la campana y por lo tanto en los termómetros, se abren las válvulas que comunican la campana, con los depósitos de mercurio conectados a ellas. El mercurio fluye hacia la campana tendiendo a llenar los termómetros: se elimina el vacío de la campana, se saca el recipiente que contiene los termómetros y se dejan éstos dentro de él durante varias horas para que el mercurio termine el ascenso en el capilar, hasta llenar completamente todo el termómetro. Los termómetros llenos se inspeccionan para eliminar los rotos o defectuosos y separar los que no se hallan llenado.

5.—Calibración de Termómetros. Esta operación consiste en introducir los termómetros en un baño de agua, que se mantiene a 45°C, y se mide la parte de capilar vacía, la cual varía de dos y cuarto pulgadas a tres pulgadas. Según esta medida se clasifican en varios grupos (vr. gr.

dos y cuarto pulgadas, dos y media pulgadas, dos y tres cuartos pulgadas y tres pulgadas).

6.—Formación de Cuellos y Topes. Los termómetros calibrados se marcan con crayón a determinada distancia del extremo opuesto al depósito de mercurio (dicha distancia depende de la calibración de cada termómetro); se calientan en esta marca y se estiran para formar el cuello; luego se calienta el extremo abierto del capilar y mediante unas pinzas se comprime éste hasta cerrarlo por completo; se calienta el depósito de mercurio del termómetro hasta que este metal llene toda la columna y forme el tope; se inspeccionan de nuevo y se pintan los topes con colores distintos de acuerdo con su calibración.

7.—Formación de Constricción. Esta operación es la más delicada de todas; para llevarla a cabo es necesario centrifugar los termómetros de tal manera que el mercurio se desplace hacia los topes, y luego se calienta la parte en que se encuentra la burbuja, con la cual ésta se divide en dos. La constricción tiene por objeto que el descenso de la columna de mercurio sea lento después de efectuar una lectura.

8.—Prueba de Constricción. Esta prueba consiste en someter el termómetro a 60 F, someterlo a determinada fuerza centrifuga mediante una centrifugadora y leer su columna en una carta de calibración de que se dispone para dicho objeto. En esta forma los termómetros se clasifican en: buenos, fáciles, difíciles y malos. Los fáciles y difíciles regresan para vaciarles el mercurio mediante centrifugación.

9.—Acabado. Este consiste en una serie de operaciones tendientes a eliminar el aire contenido en la columna, después de las cuales el termómetro se calienta hasta su temperatura de calibración y por último se calienta el cuello, se estira, se corta la parte donde va el tope y se redondea la cabeza del termómetro. Después de haber cerrado el termómetro se sube a dos temperaturas diferentes (35 y 45°C) se marcan estas alturas; ellas son el punto mínimo y el punto máximo.

10.—Encerado de los Termómetros. Una vez que se han marcado estas alturas en la columna de mercurio para dos temperaturas diferentes, se procede al encerado de éstos el cual consiste en introducirlos en un baño de cera líquida caliente, de tal manera que se deposite una capa de ésta en ellos. Esta capa de cera sirve para grabar en ella la escala y marca del termómetro.

11.—Dividido y Marcado sobre Cera. Los termómetros cubiertos con cera se colocan de uno por uno en la máquina de dividir en donde la distancia comprendida entre las marcas correspondientes a las dos temperaturas diferentes se divide en medios grados o en cuartos de grado según el tamaño del termómetro, luego pasan a la máquina de grabar la cual consiste en un pantógrafo múltiple en el que se marcan a la vez varios termómetros. Estas operaciones tienen por objeto dejar al descubierto el vidrio de los termómetros únicamente en aquellos lugares en que se desee marcar el vidrio.

12.—Marcado con Acido Fluorhídrico. Los termómetros recubiertos de cera, marcados y divididos, se introducen en un baño de ácido fluorhídrico contenido debajo de una caseta provista de un sistema de ventilación, en donde se dejan reposar durante el tiempo necesario, para que el ácido fluorhídrico reaccione con el vidrio, lo suficiente para producir el grabado. Después de esto los termómetros se sacan del baño de ácido, se enjuagan con una solución alcalina y luego en agua pura.

13.—Pintado de los Termómetros. Los termómetros marcados con ácido pasan a la operación de pintado. Para esto se utiliza pintura de consistencia pastosa, que se aplica manualmente, con esta operación los termómetros quedan terminados.

14.—Revisión de Termómetros. Los termómetros terminados se llevan de nuevo a unos baños que se mantienen a determinadas temperaturas y sirven para comprobar la exactitud de éstos. Los termómetros terminados y revisados se guardan por un periodo de tres meses para añejarlos.

## PROCESO DE FABRICACION ELECTROLITICA DE SOSA Y CLORO

En la fábrica de producción electrolítica de cloro y sosa se sigue el procedimiento siguiente:

Se introduce la salmuera a la celda electrolítica, constituida por un ánodo de grafito y cátodo de mercurio circulando; toda la celda va herméticamente cerrada, por lo que no constituye un peligro de intoxicación para el obrero. Al pasar la corriente se descompone la salmuera dando cloro que se recoge en unos tanques, para pasar posteriormente a licuefacción, y la sosa obtenida se recoge en otros tanques de almacenamiento.

Cuando se ha operado un determinado tiempo, puede bajar la eficiencia de la celda y es necesario proceder a su limpieza, para lo cual se destapa, y se vacía totalmente. Para este trabajo los obreros deben usar trajes adecuados y mascarillas.

## PROCESO DE FABRICACION DE ANUNCIOS LUMINOSOS

Este proceso no implica ningún peligro para el trabajador; pues se utilizan cantidades sumamente pequeñas de mercurio y éste va dentro de un recipiente herméticamente cerrado, que se abre únicamente cuando se conecta el tubo para su llenado.

## ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS

### Estudio Clínico y Datos de Laboratorio.

Como complemento al estudio ambiental de las fábricas que utilizan mercurio, es necesario someter a los obreros a un estudio clínico, orientado principalmente hacia los síntomas y signos que pueden ser considerados como capaces de producirse por intoxicación mercurial crónica.

Entre los estudios de laboratorio que deben realizarse tenemos:

- 1.—Biométrica Hemática completa.
- 2.—Examen general de orina.
- 3.—Dosificación de mercurio en orina.

De éstos el que más importa por ser el más específico es la dosificación de mercurio en orina, ya que nos va a dar un índice, de cuáles serán las operaciones más expuestas para el obrero.

Es conveniente hacer notar que la dosificación de mercurio en orina se efectúa siguiendo el mismo método que para las muestras ambientales, efectuando previamente la destrucción de la materia orgánica; esto se lleva a cabo mediante ácido sulfúrico, ácido nítrico y adición de permanganato de potasio. La concentración máxima permisible en orina es de 0.250 mg. de mercurio por litro de orina.

RELACION A LA OCUPACION ESPECIFICA DESEMPEÑADA  
Y A LA CANTIDAD DE MERCURIO ENCONTRADO EN LA  
ORINA DE 40 OBREROS DE LA SECCION DE TERMOMETROS  
DE UNA FABRICA DE ELLOS

Nombre	mg.delHg/lt. de orina	Ocupación
L.N.	1.45	Supervisor en cuarto de llenado de mercurio de termómetros.
L.A.	1.35	Calibración de termómetros.
E.M.	1.12	Topes.
J.O.	1.06	Topes.
A.M.	1.04	Acabado de termómetros.
G.R.	0.90	Depósito.
A.P.R.	0.63	Constricción.
F.CH.	0.60	Constricción.
M.P.F.	0.59	Constricción.
S.C.	0.52	Topes.
C.O.	0.51	Constricción.
M.A.C.	0.48	Depósito.
G.R.B.	0.48	Depósito.
J.CH.	0.46	Constricción.
A.D.	0.45	Válvulas.
V.Z.	0.45	Abertura y Cavidad.
J.M.	0.426	Grabado.
D.G.	0.40	Depósito.
A.P.	0.396	Acabado.
E.V.	0.376	Abertura y Cavidad.
M.E.L.	0.376	Abertura y Cavidad.
M.L.M.	0.372	Certificación.
A.D.	0.370	Inspección de Encerado.
B.D.S.	0.360	Inspección de Encerado.
O.C.	0.348	Inspección de Constricción.
L.M.	0.326	Depósito.
D. L.	0.312	Grabado.

Nombre	mg.deHg/lit. de orina	Ocupación
M.S.R.	0.29	Empacadora.
C.T.	0.26	Inspectora de Encerado.
F.R.	0.25	Inspectora.
E.L.	"	Conteo.
P.J.	"	Depósito.
F.T.	"	Depósito.
M.V.G.	"	Encerado.
M.E.R.	"	Empacadora.
M.L.M.	"	Selección Gráfica.
M.I.O.	"	Grabado.
M.M.	"	Rayado de termómetros.
A.P.Z.	"	Pintadora de termómetros.
F.C.	"	Jefe de departamento.

Esta tabla muestra que las operaciones más expuestas a intoxicación mercurial en la fabricación de termómetros de acuerdo con la hidrargiruria, y tomadas en orden decreciente fueron:

- 1.—Llenado de termómetros.
- 2.—Calibración de termómetros.
- 3.—Topes.
- 4.—Acabado.
- 5.—Depósitos.
- 6.—Constricción.

La influencia del tiempo de exposición en las distintas operaciones se observa por ejemplo en los obreros que trabajan en topes donde, el que tiene dos años ejecutando esta operación presenta una hidrargiruria de 1060 microgramos, mientras que el que solo tiene 6 meses presenta una hidrargiruria de 520 microgramos por litro.

Otras operaciones no se pueden relacionar como la anterior, al tiempo de exposición, sino que pueden existir otros factores que la rijan; tales



son: saturación atmosférica de mercurio en el sitio donde se trabaja, hábitos, características individuales de absorción y eliminación de mercurio, etc.

Es de primordial importancia el hacer notar, que dentro del 70% de personas que presentaron una hidragiruria por arriba de los límites permisibles, existen muchas que no tienen contacto directo, íntimo, con el mercurio y que la única explicación lógica de esta eliminación anormal es que lo están absorbiendo constantemente por sus vías respiratorias, al estar en una atmósfera con vapores de dicho metal.

## RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS INDUSTRIAS VISITADAS

En las fábricas de termómetros los resultados fueron:

### Primera Fábrica.

No. 1	0.305 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en la mesa de centrifugación.
No. 2	0.208 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en el cuarto de llenado.
No. 3	0.333 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en la mesa de topes.
No. 4	0.312 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en centrifugas para desplazar el mercurio.

### Segunda Fábrica.

No. 1	0.209 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en constricción.
No. 2	0.130 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en la mesa de sacar aire.
No. 3	0.640 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en la bola al vacío.

### Tercera Fábrica.

No. 1	0.955 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en la mesa de sacar aire.
No. 2	0.799 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en revisión de topes.
No. 3	0.315 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Tomada en constricción.

En la fábrica de sosa y cloro los resultados fueron:

No. 1.	0.064 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Ambiente general.
No. 2	0.081 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Cerca de la celda.

En la fábrica de anuncios luminosos los resultados fueron:

No. 1	0.062 mg. de Hg/mt <sup>3</sup>	Ambiente general.
-------	---------------------------------	-------------------

Por los datos obtenidos se ve claramente que las industrias que realmente pueden ser un peligro para los trabajadores son las fábricas de termómetros; pues en ellas todas sus operaciones implican el uso del mercurio, además de que en el ambiente generalmente reina una temperatura algo elevada que facilita aún más la vaporización del metal.

#### **IV.—CONCLUSIONES**

El método expuesto presenta las siguientes ventajas:

a.—En un tiempo relativamente corto se pueden analizar gran número de muestras.

b.—El reactivo empleado es sumamente sensible y puede detectar cantidades relativamente pequeñas del orden de microgramos.

c.—El método es sencillo y no requiere gran número de materiales para su realización.

d.—El método tiene el mínimo de error.

e.—El método de muestreo es bastante exacto, y la totalidad del material tóxico queda absorbido en la solución.

Para eliminar el peligro de intoxicación deben llevarse a cabo los siguientes ordenamientos:

a.—Llevar al máximo las precauciones para evitar la dispersión de mercurio en el local.

b.—Los pisos y las paredes deberán ser de un material liso sin cuarteaduras. Nunca se usará madera.

c.—Las mesas de trabajo deben tener sus bordes levantados y un declive suficiente hacia el centro a fin de reunir todo el mercurio depositado y recogerlo totalmente y de inmediato. El mercurio que se colecta en el centro del declive deberá cubrirse con agua hasta que sea recogido.

d.—El mercurio que caiga en mesas, bancos, pisos, etc. deberá ser recogido lo más pronto posible, por medio de barredoras neumáticas de succión y lavado con agua corriente. Se prohibirá el barrido en seco de pisos donde hay mercurio, porque esta maniobra facilita la dispersión del metal, en vez de su recolección.

e.—Tapar todas las rendijas y hendiduras donde pudiera quedar oculto el mercurio.

f.—El mercurio deberá ser depositado en recipientes bien cerrados y de preferencia cubiertos con agua.

g.—Deberá tenerse las precauciones adecuadas para que en el ambiente no se encuentre una temperatura elevada; ésto se lleva a cabo mediante ventiladores.

h.—Los obreros deberán tener ropas de trabajos y al terminar éste deberán cambiarse.

i.—Para tomar sus alimentos deberán lavarse las manos y la cara.

j.—Deberán practicarse exámenes médicos periódicamente.

## V.—BIBLIOGRAFIA

E. B. Sandell, Ph. D., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Beverly L. Clarke, I. M. Kolthoff, New York (1950).

Jacobs, Morris B., "The Analytical Chemistry of Industrial Poisons Hazards, and Solvents", Interscience Publishers, Inc., New York (1949).

Sax, N. Irving, "Handbook of Dangerous Materials", Reinhold Publishing Corp., New York (1951).

Patty, "Industrial Hygiene and Toxicology", Interscience Publishing, Inc. New York (1949).

Williard, Merritt, Dean, "Instrumental Methods of Analysis" D. Van Nostrand Inc. New York.

American Conference of Governmental Industrial Hydenists Approved Method for Mercuys (1951).

"Mercury Vapor Exposure in the Mercury Thermometer Industry "Harry Helman and K. Lee Dennis, N. Y. State Departament of Labor Monthly Review, Division of industrial Hygiene and Safety Standards, 25, No. 5, 4 pp. (1946).

J. Cholak and D. M. Hubbard, Ind. Eng. Chem, Anal. 18, 149 (1946).

"Mercury Vapor Hazards in University Laboratories", Issac L. Beauchamp and Bernard D. Tebbins, American Industrial Hygiene Association Quartely, 12, 171-4 (1951).

"Health Hazards in the Manufacture or Neon Sings", D. B. Dickson Otto Paganini, American Industrial Hygiene Assoc. Querterly, 12, 25-9 (1951).