

OCHRONA DRÓG ODDECHOWYCH	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-82 9542-06
	Sprzęt ochrony dróg oddechowych Oznaczanie czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chloropikryny	
	Grupa katalogowa 1409	

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie czasu ochronnego działania wobec chloropikryny elementów sorpcyjnych w postaci pochłaniaczy, filtropochłaniaczy, wkładów pochłaniających i filtropochłaniających wchodzących w skład sprzętu ochrony dróg oddechowych, stosowanego w skażonym środowisku powietrznym.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę należy stosować przy badaniach odbiorczych elementów sorpcyjnych przeznaczonych do ochrony dróg oddechowych przed chloropikryną lub w badaniach typu dla innych elementów sorpcyjnych.

1.3. Określenia — wg BN-79/9542-02 p. 1.3.1 i 1.3.2.

2. METODA BADANIA

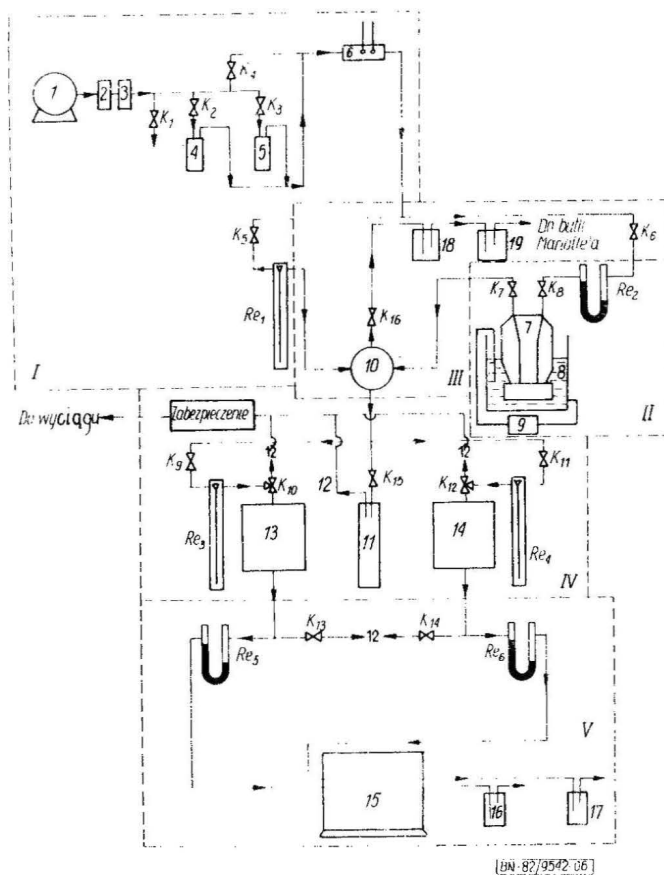
2.1. Zasada metody polega na przepuszczaniu przez element sorpcyjny mieszaniny powietrza i chloropikryny (mieszaniny powietrzno-paraowej) o ustalonym stężeniu do czasu zmiany, określonej normą, barwy roztworu wskaźnikowego w płuczce umieszczonej za elementem pochłaniającym.

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Aparat przedstawiony schematycznie na rysunku, w skład którego wchodzi:

— zespół doprowadzający powietrze (I), obejmujący sprężarkę powietrzną lub inne źródło powietrza (1), o wydajności co najmniej $62 \text{ dm}^3/\text{min}$, dwie płuczki, z których jedna zawiera watę szklaną (2), a druga węgiel aktywny formowany (3), regulator wilgotności składający się z dwóch płuczek (4) i (5) wypełnionych wodą destylowaną (4) oraz silikażelem nasyconym chlorkiem wapnia (5), psychrometr aspiracyjny (6) oraz przepływomierz pływakowy (Re_1) do pomiaru strumienia objętości $30 \text{ dm}^3/\text{min}$ lub $60 \text{ dm}^3/\text{min}$;

— zespół dozujący chloropikrynę (II), obejmujący odparowalnik szklany (7) np. wg BN-82/9542-09, rys. 3, łaźnię wodną (8) lub termostat (9), reometr (Re_2) do po-



Schemat aparatu do badań czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chloropikryny

miaru strumienia objętości powietrza zapewniającego otrzymanie stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-paraowej wg 2.7;

— zespół mieszający powietrze z mieszaniną powietrzno-paraową (III), obejmujący, w przypadku stosowania do oznaczania stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-paraowej metody nadtlenkowej, mieszalnik (10) oraz dwie płuczki typu Drechsle (18) i (19);

— w przypadku stosowania metody wagowej do oznaczania stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-paraowej, zespół (III) obejmuje wyłącznie mieszalnik (10);

Zgłoszona przez Główny Instytut Górnictwa (O)
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa i Energetyki dnia 2 grudnia 1982 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1983 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1983 poz. 4)

— zespół reakcyjny (IV), obejmujący przepływomierze pływakowe (Re_3) i (Re_4) do pomiaru strumienia objętości mieszaniny powietrzno-parowej $15 \text{ dm}^3/\text{min}$ lub $30 \text{ dm}^3/\text{min}$, manostat (11) utrzymujący w aparacie stałe ciśnienie i odprowadzający nadmiar mieszaniny powietrzno-parowej do wyciągu (12) przez zabezpieczenie np. pochłaniacz chloropikryny oraz, w zależności od przeznaczenia, 2 pojemniki metalowe (13) i (14) do umocowania wkładów pochłaniających lub filtropochłaniających lub zaciski (13) i (14) do umocowania filtropochłaniaczy lub pochłaniaczy;

— zespół do oznaczania momentu przebiecia chloropikryny (V), obejmujący rurowy piec oporowy Marscha (15) z regulacją temperatury w zakresie $700 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, dwa reometry (Re_5) i (Re_6) do pomiaru strumienia objętości mieszaniny powietrzno-parowej $1,5 \text{ dm}^3/\text{min}$ oraz dwie płuczki typu Drechsla (16) i (17) zawierające roztwór wskaźnikowy.

b) Czasomierz np. sekundomierz.

c) Butla Mariotte'a pojemności 5 dm^3 .

d) Rotametry o zakresach pomiarowych od 20 do $240 \text{ dm}^3/\text{h}$, od 500 do $3000 \text{ dm}^3/\text{h}$ i od 3000 do $5000 \text{ dm}^3/\text{h}$.

e) Gazomierz mokry o zakresie pomiarowym od 500 do $5000 \text{ dm}^3/\text{h}$.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) Skrobia stabilizowana: $1,5 \text{ g}$ skrobi rozpuścić w 20 cm^3 zimnej wody destylowanej i wlać do 300 cm^3 wrzącej wody destylowanej, gotować przez 1 — 2 min. Po ostygnięciu dodać $0,45 \text{ g}$ jodku potasowego oraz 4 cm^3 jodku potasowo-rtęciowego przygotowanego z $2,5 \text{ g}$ jodku rtęciowego cz.d.a. oraz $2,5 \text{ g}$ jodku potasowego cz.d.a., rozpuszczonego w 100 cm^3 wody destylowanej.

b) Jodek potasowy (KJ) cz.d.a., i skrobia stabilizowana, roztwór wskaźnikowy: 2 cm^3 roztworu skrobi wg poz. a) zmieszać z 8 cm^3 $0,1\text{N}$ roztworu jodku potasowego. Otrzymaną mieszaninę roztworów uzupełnić do 40 cm^3 wodą destylowaną.

Czułość wskaźnika wynosi około $0,002 \text{ mg}$ chloropikryny w płuczce zawierającej 20 cm^3 roztworu wskaźnikowego.

Roztwór jodku potasowego $0,1\text{N}$ należy przygotować rozpuszczając $16,69 \text{ g}$ jodku potasowego w 1 dm^3 wody destylowanej.

c) Chlorek wapnia (CaCl_2) cz.d.a.

d) Chloropikryna (CCl_3NO_2) cz.

e) Kwas siarkowy (H_2SO_4) ($1,25$) cz.d.a.

f) Oranż metylowy ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$) — roztwór wodny $0,1$ -procentowy wskaźnik.

g) Silikażel granulowany.

h) Węgiel aktywny formowany — wg PN-79/C-97554.

2.4. Skalowanie reometrów polega na pomiarze różnicy wysokości słupka cieczy reometrycznej w zależności od strumienia objętości powietrza przepływającego przez kapilarę. Reometr (Re_2) należy cechować przy użyciu butli Mariotte'a. Skalowanie pozostałych reometrów należy wykonać za pomocą zalegalizowanego ro-

tometru lub gazomierza mokrego o dokładności wskazań $\pm 0,015 \text{ dm}^3/\text{min}$.

W czasie skalowania należy zachować następujące warunki:

a) skalowanie reometrów powinno odbywać się na zestawionym aparacie wg 2.2a), przy czym rotametr albo gazomierz powinien być podłączony na wylocie aparatu za elementem sorpcyjnym,

b) temperatura powietrza przepływającego przez kapilarę reometru i temperatura otoczenia powinny być jednakowe i wynosić $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$,

c) pomiary ilości przepływającego powietrza należy przeprowadzać co najmniej dwukrotnie dla każdego punktu pomiaru, których powinno być co najmniej 5,

d) wyniki skalowania należy przedstawić graficznie na papierze milimetrowym, umieszczając na osi rzędnych ilości przepływającego powietrza w dm^3/min , a na osi odciętych różnicę poziomów słupka cieczy reometrycznej w mm,

e) jako ciecz reometryczną należy stosować kwas siarkowy ($1,25$) zabarwiony oranżem metylowym wg 2.3f),

f) różnica poziomów cieczy reometrycznej, przy strumieniu objętości powietrza właściwym dla danego elementu sorpcyjnego, powinna wynosić nie mniej niż 80 mm i nie więcej niż 220 mm .

Jeżeli pomiary wykazują inne wychylenie, należy zmienić kapilarę. Po osiągnięciu powtarzających się wyników należy sporządzić metrykę aparatu, zawierającą różnicę poziomów słupków cieczy:

— w przepływomierzu pływakowym (Re_1) właściwą dla osiągnięcia strumienia objętości mieszaniny powietrza i chloropikryny (zgodnie z wykresem),

— w reometrze (Re_2) właściwą dla osiągnięcia stężenia chloropikryny w mieszaninie w granicach $5 \pm 0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla wkładów pochłaniających i filtropochłaniających i $34,2 \pm 1,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla pochłaniaczy i filtropochłaniaczy.

Do metryki należy dołączyć wykresy skalowania reometrów.

Skalowanie reometrów należy przeprowadzać co najmniej raz w miesiącu, nanosząc odpowiednie poprawki na wykresach i w metryce.

2.5. Przygotowanie aparatury. Zestawić aparaturę wg rysunku. Podłączyć odparowalnik (7) napełniony do $3/4$ objętości chloropikryną wg 2.3d). Sprawdzić szczelność aparatury za pomocą np. butli Mariotte'a, podłączając ją przed jedną z płuczek np. (17), przy równoczesnym zamknięciu płuczki (16). Przy pomiarze szczelności należy odciąć źródło powietrza (1), odparowalnik (7) za pomocą kurków (K_7), (K_8), oraz zamknąć kurki (K_1) (K_{16}) i (K_{15}). Kurki (K_{10}) i (K_{12}) należy postawić w położeniu, jakie mają podczas oznaczania czasu ochronnego działania. Pozostałe w aparaturze kurki należy otworzyć. Aparaturę należy uważać za szczelną, jeżeli po otworzeniu butli Mariotte'a i po ustaleniu się stanu równowagi, brak będzie wycieku wody.

Po sprawdzeniu szczelności aparatury włączyć termostat lub łaźnię wodną o zakresie temperatur $20 \div 30 \text{ }^\circ\text{C}$ z dokładnością $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ i po 15 min, w cza-

się w którym następuje wyrównanie temperatury w odparowniku i termostacie, uruchomić źródło powietrza (I).

Regulując zaciskiem lub kurkiem (K_1) oraz kurkami (K_5), (K_{15}), (K_9) i (K_{11}) ustalić wg reometru (Re_2) oraz przepływomierzy pływakowych (Re_1) i (Re_4) odpowiednią ilość powietrza przepływającego przez aparat.

Po 5 min odczytać różnicę temperatur powietrza na psychrometrze (6) i na tej podstawie odczytać z tablic wilgotność powietrza wewnątrz aparatu. Pokręcając odpowiednio kurkami (K_2), (K_3) i (K_4) ustalić poziom wilgotności do wartości wg 2.7.c).

2.6. Oznaczanie stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej

2.6.1. Rodzaje metod badań. Norma obejmuje dwie metody oznaczania stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej:

- metodę nadtlenkową,
- metodę wagową.

2.6.2. Zakres stosowania metod. Metodę nadtlenkową zaleca się stosować podczas pomiarów długich czasów ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chloropikryny. Metoda ta pozwala na uchwycenie ewentualnych wahań stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej, występujących podczas oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych. Metodę wagową zaleca się stosować podczas pomiarów krótkich czasów ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chloropikryny, ponieważ nie pozwala ona na uchwycenie ewentualnych wahań stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej, występujących podczas oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych.

2.6.3. Metoda nadtlenkowa

2.6.3.1. Zasada metody polega na absorpcji w roztworze alkoholu etylowego par chloropikryny, rozłożeniu zaabsorbowanej chloropikryny nadtlenkiem sodu i następnym oznaczaniu utworzonych jonów chlorkowych przez miareczkowanie azotanem srebra w obecności chromianu potasu.

2.6.3.2. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy, 96-procentowy.
- Azotan srebra ($AgNO_3$) cz.d.a., roztwór 0,02N.
- Chromian potasu (K_2CrO_2), roztwór nasycony.
- Fenoloftaleina ($C_{20}H_{14}O_4$), roztwór alkoholowy 1-procentowy.
- Kwas azotowy (HNO_3) cz.d.a., roztwór 1N.
- Nadtlenek sodu (Na_2O_2) cz.d.a., roztwór 1-procentowy.

2.6.3.3. Wykonanie oznaczania. Do dwóch płuczek typu Drechsla (18) i (19) wg rysunku nalać po 25 cm³ alkoholu etylowego wg 2.6.3.2a). Napełnione płuczki połączyć ze sobą szeregowo i przyłączyć z jednej strony do aparatury przygotowanej wg 2.5a), a z drugiej strony do butli Mariotte'a wg 2.2c). Otworzyć kurki (K_7) i (K_8) i ustalić na reometrze (Re_2) za pomocą kurka (K_6) strumień objętości powietrza pozwalający na otrzymanie stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej wg 2.7b). Następnie otworzyć kurek (K_{16}) i po przepuszczeniu 1 dm³ mieszaniny powietrzno-

rowej przez około 10 min zamknąć kurek (K_{16}) i odłączyć płuczki (18) i (19) od aparatu. Zawartość płuczek przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ i dodać 50 cm³ roztworu nadtlenku sodu wg 2.6.3.2f). Roztwór zobojętnić przez miareczkowanie roztworem kwasu azotowego wg 2.6.3.2e) w obecności 1 kropli fenoloftaleiny. Następnie dodać 2 ÷ 4 kropli chromianu potasu wg 2.6.3.2c) i całość roztworu miareczkować roztworem azotanu srebra do chwili uzyskania koloru pomarańczowego.

2.6.3.4. Wykonanie ślepej próby. Równoległe z oznaczaniem stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej, oznaczyć zawartość chlorków w odczynnikach użytych w oznaczaniu. W związku z tym należy postępować zgodnie z 2.6.3, lecz bez przepuszczania mieszaniny powietrza z chloropikryną przez roztwór w płuczkach Drechsla.

2.6.3.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej (C_1) obliczyć w mg/dm³ wg wzoru

$$C_1 = \frac{1,096 (V_1 - V_2)}{V} \quad (1)$$

w którym:

- 1.096 — masa chloropikryny w mg odpowiadająca 1 cm³ 0,02N roztworu azotanu srebra,
- V_1 — objętość ściśle 0,02N roztworu azotanu srebra zużytego do miareczkowania badanego roztworu, cm³,
- V_2 — objętość ściśle 0,02N roztworu azotanu srebra zużytego do miareczkowania ślepej próby, cm³,
- V — objętość mieszaniny powietrzno-parowej pobranej do analizy, dm³.

2.6.4. Metoda wagowa

2.6.4.1. Zasada metody polega na określeniu ubytku masy chloropikryny w odparowniku w odniesieniu do objętości powietrza przepuszczanego przez aparat w ustalonym czasie trwania pomiaru. Ubytek masy określa się przez ważenie odparownika przed i po pomiarze czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chloropikryny.

2.6.4.2. Wykonanie oznaczania. Odparownik (7) zważyć na wadze analitycznej i podłączyć do aparatury. Uruchomić aparat przygotowany wg 2.5. Otworzyć kurki (K_6), (K_7) i (K_8) i za pomocą kurka (K_6) oraz reometru Re_2 ustalić strumień objętości powietrza pozwalający na otrzymanie stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej wg 2.7b). Równocześnie włączyć czasomierz i postępować dalej wg 2.8, przepuszczając mieszaninę powietrzno-parową przez dalszą część aparatu. Po upływie 10 min zamknąć kurki (K_7) i (K_8), wyłączyć czasomierz, odłączyć odparownik od aparatu, dokładnie osuszyć miękką ściereczką i zważyć wraz z zawartością na wadze analitycznej. Wagi wykonywać z dokładnością do 0,01 g.

2.6.4.3. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej (C_2) obliczyć w mg/dm^3 wg wzoru

$$C_2 = \frac{m_1 - m_2}{t \cdot (V_3 + V_4)} \quad (2)$$

w którym:

- m_1 — masa odparownika z chloropikryną przed pomiarem, g,
- m_2 — masa odparownika z chloropikryną po pomiarze, g,
- t — czas odparowywania, min.,
- V_3 — strumień objętości powietrza przepływający przez reometr (Re_1), dm^3/min ,
- V_4 — strumień objętości powietrza przepływający przez reometr (Re_2), dm^3/min .

2.7. Warunki oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chloropikryny są następujące:

a) strumień objętości mieszaniny powietrzno-parowej przepływającej przez pochłaniacz lub filtropochłaniacz $30 \pm 0,3 \text{ dm}^3/\text{min}$, a przez wkład pochłaniający i filtropochłaniający $15 \pm 0,1 \text{ dm}^3/\text{min}$,

b) stężenie chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej przepuszczanej przez pochłaniacz lub filtropochłaniacz $8,5 \pm 1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i przez wkład pochłaniający i filtropochłaniający $34,2 \pm 1,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$,

c) wilgotność względna mieszaniny powietrzno-parowej $50 \pm 2 \%$,

d) temperatura otoczenia $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$,

e) temperatura mieszaniny powietrzno-parowej wskazywana przez suchy termometr $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$,

f) temperatura łaźni wodnej lub termostatu ustawiona na zakres temperatur $20 \div 30 \text{ }^\circ\text{C}$ z dokładnością $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.8. Wykonanie oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych. Oznaczyć stężenie chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej wg 2.6, stosując aparaturę przygotowaną wg 2.5. W pojemnikach metalowych lub w zaciskach (13) i (14) umieścić badane elementy sorpcyjne. Oznaczanie stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej należy przeprowadzać przed pomiarem, raz w trakcie pomiaru i po pomiarze czasu ochronnego działania, jeżeli czas ochronnego działania elementu sorpcyjnego pozwoli na to.

Po uzyskaniu wymaganego wg 2.7b) stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej, uruchomić sekundomierz i jednocześnie ustawić kurki (K_{10}) i (K_{12}) w takim położeniu, aby mieszanina powietrzno-

parowa dostawała się do pojemników metalowych lub zacisków (13) i (14), w których umieszczone są elementy sorpcyjne. Kurkami (K_{13}) i (K_{14}) wyregulować na reometrze (Re_5) i (Re_6) strumień objętości mieszaniny powietrzno-parowej do wartości $1,5 \text{ dm}^3/\text{min}$. Następnie przepuszczać dalej wyregulowany strumień objętości mieszaniny powietrzno-parowej przez rurki kwarcowe umieszczone w piecu Marscha (15), rozgrzane do temperatury $850 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$, a potem przez płuczki Drechsla (16) i (17), w których znajduje się po 25 cm^3 roztworu wskaźnikowego wg 2.3b). Po zabarwieniu się roztworu wskaźnikowego w płuczkiach na granatowo, przełączyć kurki (K_{10}) i (K_{12}), skierowując strumień mieszaniny powietrzno-parowej do wyciągu (12) przez zabezpieczenie tj. np. pochłaniacz chloropikryny, wyłączając jednocześnie czasomierz. Stosując metodę wagową do oznaczania stężenia chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej należy dodatkowo zamknąć kurki (K_7) i (K_8). Czas w minutach mierzony od momentu rozpoczęcia przepuszczania mieszaniny powietrzno-parowej przez elementy sorpcyjne do momentu przebiccia elementu sorpcyjnego (wystąpieniem granatowego zabarwienia w płuczkiach (16) i (17)) jest oznaczanym czasem ochronnego działania θ_1 wobec chloropikryny.

2.9. Obliczanie wyniku oznaczania. Uzyskany podczas oznaczania czas ochronnego działania elementu sorpcyjnego należy przeliczyć na czas θ , który uzyskałoby się przy wymaganym stężeniu chloropikryny wg wzoru

$$\theta = \frac{\theta_1 \cdot W_s}{C_0} \quad (3)$$

w którym:

θ_1 — oznaczony czas ochronnego działania elementu sorpcyjnego, min,

W_s — stężenie (C_1) lub (C_2) równe średniej arytmetycznej stężeń chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej uzyskane ze stężenia chloropikryny oznaczonego metodą wagową przed i po oznaczaniu czasu ochronnego działania oraz metodą nadtlenkową przed, w trakcie i po oznaczaniu czasu ochronnego działania, mg/dm^3 ,

C_0 — wymagane stężenie chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej, mg/dm^3 .

2.10. Wynik oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć wynik jednego oznaczania czasu ochronnego działania elementu sorpcyjnego wobec chloropikryny w mieszaninie powietrzno-parowej, obliczony wg wzoru (3). Wynik oznaczania należy podać z dokładnością do 1 min.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Główny Instytut Górnicwa, Katowice.

2. Normy związane

PN-74/C-97554 Węgiel aktywny formowany

BN-79/9542-02 Sprzęt ochrony dróg oddechowych. Oznaczanie czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec cyjanowodoru i chlorocyjanu

3. Autorzy projektu normy — dr Marta Rozmarynowicz, mgr inż. Maria Pańkowska, inż. Ryszard Lach — Główny Instytut Górnicwa.