

MATERIAŁY WYBUCHOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-67
	Materiały wybuchowe górnicze Oznaczanie składu chemicznego gazów postrzałowych	6091-25
		Grupa katalogowa X 79

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody oznaczania zawartości tlenków azotu i tlenku węgla w gazach postrzałowych.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę stosuje się przy badaniach kontrolnych i przy badaniach materiałów wybuchowych na dopuszczenie do użytku w górnictwie.

1.3. Normy związane

PN-61/H-74240 Rury stalowe bez szwu zimno walcowane lub ciągnięte ogólnego przeznaczenia. Warunki techniczne

BN-64/6091-02 Materiały wybuchowe górnicze. Pobieranie próbek

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Zasady oznaczania

2.1.1. Zasada oznaczania tlenków azotu polega na przeprowadzeniu ich w kwas azotowy, a następnie w azotan potasowy, który z roztworem kwasu fenolo-2,4-dwusulfonowego daje barwny związek, porównywany metodą kolorymetryczną z roztworem porównawczym.

2.1.2. Zasada oznaczania tlenku węgla polega na redukcji pięciotlenku jodu i miareczkowaniu wydzielonego jodu roztworem tiosiarczanu sodowego.

2.2. Aparatura, urządzenia i przyrządy

a) Komora strzałowa betonowa, gazoszczelna, o pojemności 10 m³ i wymiarach: szerokość 2,00 m, długość 2,50 m, wysokość 2,00 m. Komora wyposażona jest we właz i urządzenie wentylacyjne. W przedniej ścianie komory znajdują się dwie przepustowe rury stalowe, jedna na wysokości 85 cm, druga zaś 160 cm od podłogi komory. W rurach tych osadzone są na uszczelkach gumowych rury mosiężne, zaopatrzone od zewnątrz w końcówki gumowe ze ściskaczami, używane do pobierania próbek gazu.

W przedniej ścianie komory umieszczona jest również przepustowa rura z przewodami zapalnika elektrycznego.

W stropie komory znajdują się 4 haki do zawieszenia ładunku próbnego.

b) Rury stalowe bez szwu o średnicy zewnętrznej 50 mm i grubości ścianek 5,0 mm oraz o średnicy zewnętrznej 48 mm i grubości ścianek 6,0 mm wg PN-61/H-74270.

c) Kolorymetr Pulfricha.

d) Aparat do oznaczania zawartości tlenku węgla wg rysunku.

e) Pipety gazowe pojemności 500 i 750 ml.

f) Pompa próżniowa olejowa.

g) Zapalarka elektryczna dowolnego typu, np. „Barbara 3”.

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”
dnia 3 sierpnia 1967 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1968 r.
(Mon. Pol. nr 68/1967 poz. 330)

2.3. Przygotowanie przyrządów

2.3.1. Przygotowanie ładunku próbnego. Pobrać zgodnie z BN-64/6091-02 wymaganą liczbę naboju materiału wybuchowego. Rurę stalową, o długości i średnicy zależnej od rodzaju badanych naboju materiału wybuchowego, zamknąć z jednej strony przybitką glinianą grubości 10 cm. Następnie umieścić w rurze odpowiednią liczbę naboju o łącznej masie 500 ± 10 g materiału wybuchowego nitroglicerynowego lub 600 ± 10 g amonowo-salertrzanego, odważonych z dokładnością do 1 g. W ostatnim naboju umieścić zapalnik elektryczny mostkowy powietrzny ostry momentalny. Rurę zamknąć przybitką glinianą grubości 10 cm, wyprowadzając przez nią przewody zapalnikowe.

2.3.2. Przygotowanie pipet

a) Przygotowanie pipet próżniowych do oznaczania zawartości tlenków azotu. Do pobierania próbek gazu stosować pipety, w których próżnia około 0,1 mmHg utrzymuje się przez co najmniej 3 godz. W sprawdzonych w ten sposób sześciu pipetach, w tym cztery o pojemności 500 ml i dwie o pojemności 750 ml, wytworzyć próżnię około 0,1 mmHg.

b) Przygotowanie pipet napełnionych solanką do oznaczania zawartości tlenku węgla: sześć pipet o pojemności 500 ml napełnić nasyconym roztworem wodnym chlorku sodowego. Kapilary tych pipet powinny zapewniać opróżnienie pipet z solanki w czasie nie dłuższym niż 2 min.

2.4. Odpalanie ładunku próbnego i pobieranie próbek gazów postrzałowych. Ładunek przygotowany wg 2.3.1 zawiesić w połowie wysokości dokładnie przewentylowanej komory. Rury przepustowe do pobierania próbek gazu zamknąć od wewnątrz komory zatyczkami żelaznymi. Przewody zapalnikowe przesunąć przez rurę przepustową i zamknąć właz komory. Wyprowadzone z komory przewody przyłączyć do zapalarki, a następnie uszczelnić rurę przepustową. Odpalić ładunek zawieszony w komorze. Próbkę gazów pobierać trzykrotnie: po upływie 1, 3 i 5 min od momentu odpalenia. Jako ostatnią pobierać próbkę gazu do większej pipety próżniowej do oznaczania tlenków azotu. Próbkę do oznaczania zawartości tlenku węgla i tlenków azotu pobierać do dwóch pipet równocześnie z górnej rury w następujący sposób:

a) rurę mosiężną wprowadzić do komory na głębokość około 1 m, wypychając zatyczkę tkwiącą w rurze przepustowej,

b) pipetę napełnioną solanką przyłączyć do jednej z gumowych końcówek górnej rury, otworzyć ściskacz i kolejno górny i dolny kran pipety. Gdy w pipecie pozostanie około 1-centymetrowa warstwa solanki, zamknąć kolejno kran dolny i górny, a w końcu ściskacz,

c) pipetę próżniową przyłączyć do drugiej gumowej końcówki rury, otworzyć ściskacz i górny kran pipety, a następnie zamknąć kran pipety i ściskacz.

Po pobraniu wszystkich próbek gazów postrzałowych otworzyć właz komory i dokładnie przewietrzyć komorę.

Badanie wykonać na dwóch ładunkach badanych materiałów wybuchowych. Przed poszczególnymi strzałami zaleca się pobieranie próbek gazów z komory w celu sprawdzenia powietrza w komorze na nieobecność tlenku węgla i tlenków azotu.

2.5. Oznaczanie zawartości tlenków azotu

2.5.1. Odczynniki i roztwory¹⁾

a) Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

b) Woda utleniona, kwaśny roztwór: do butelki z ciemnego szkła dodać około 1,5 ml perhydrolu i 18 ml 0,1n roztworu kwasu siarkowego.

¹⁾Roztwory przygotować na wodzie dwukrotnie destylowanej.

c) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór 0,25n.

d) Kwas fenolo-2,4-dwusulfonowy, przygotowany w następujący sposób: do zlewki pojemności 500 ml odmierzyć 150 ml kwasu siarkowego cz. (1,84) i wsypać porcjami 25 g świeżo przedestylowanego fenolu. Po rozpuszczeniu fenolu dodać 75 ml oleum cz. 20%. Zawartość zlewki ogrzewać pod przykryciem na łaźni wodnej przez 2 godz. Roztwór ochłodzić w zaciemnionym miejscu, a następnie przelać do naczynia z ciemnego szkła ze szlifem.

e) Woda dwukrotnie destylowana wobec nadmanganianu potasowego.

f) Stężony roztwór amoniaku.

g) Azotan potasowy, roztwór wzorcowy przygotowany przez rozpuszczenie 0,2012 g azotanu potasowego w 1 l wody destylowanej (1 ml roztworu odpowiada 0,05 ml dwutlenku azotu w warunkach normalnych).

2.5.2. Przygotowanie próbki gazu do oznaczania. Próbkę gazu, pobraną wg 2.4 c), pozostawić przez 30 min w temperaturze pokojowej. Następnie wyrównać ciśnienie w pipecie z ciśnieniem otoczenia, zanurzając dolną kapilarę pipety w naczyniu z wodą destylowaną i otworzyć na chwilę dolny kran pipety.

Po wyrównaniu ciśnienia zamknąć kran, wprowadzić przez górną kapilarę (przy użyciu wkraplacza) 18 ml 0,1n roztworu kwasu siarkowego i 1,5 ml zakwaszonej wody utlenionej. Zawartość pipety po zamknięciu kranika energicznie wstrząsnąć i pozostawić w spokoju przez co najmniej 2 godz, po czym ponownie wstrząsnąć i przenieść ilościowo, splukując wodą dwukrotnie destylowaną do zlewki pojemności 350 ml. Roztwór lekko zalkalizować 0,25n roztworem wodorotlenku potasowego wobec papierka lakmusowego. Roztwór odparować do sucha na łaźni wodnej, suchą pozostałość ochłodzić i zwilżyć 2 ml kwasu fenolo-2,4-dwusulfonowego, a po 10 min osad rozpuścić w 10 ml wody dwukrotnie destylowanej.

Po całkowitym rozpuszczeniu osadu dodać 10 ml stężonego roztworu amoniaku, całość wymieszać, przesączyć przez sącdek do cylindra pomiarowego i dopełnić wodą destylowaną do objętości 50 ml.

2.5.3. Przygotowanie roztworu porównawczego. Do zlewki pojemności 250 ml odmierzyć mikrobiurętą 2 ml wzorcowego roztworu azotanu potasowego, przygotowanego wg 2.5.1 g), następnie dodać 18 ml 0,1n roztworu kwasu siarkowego i 1,5 ml zakwaszonej wody utlenionej, po czym zawartość zlewki słabo zalkalizować 0,25n roztworem wodorotlenku potasowego z nadmiarem 1 kropli wobec papierka lakmusowego i odparować do sucha na łaźni wodnej. Po ostudzeniu suchą pozostałość zwilżyć 2 ml roztworu kwasu fenolo-2,4-dwusulfonowego, po 10 min osad rozpuścić w 10 ml wody dwukrotnie destylowanej i dodać 10 ml amoniaku. Tak przygotowany roztwór przesączyć przez sącdek do cylindra pomiarowego z doszlifowanym korkiem i uzupełnić przez sącdek do 50 ml wodą destylowaną.

W wyżej podany sposób przygotować 5 roztworów porównawczych, z których pierwszy powinien zawierać 2 ml, drugi - 4 ml, trzeci 6 ml, czwarty - 8 ml i piąty 10 ml wzorcowego roztworu azotanu potasowego.

2.5.4. Cechowanie kolorymetru polega na porównaniu zabarwienia roztworów porównawczych, przygotowanych wg 2.5.3 ze ślepą próbą i sporządzeniu wykresu zależności między natężeniem światła przepuszczonego a ilością zawartego w roztworach azotanu potasowego. Ślepą próbę sporządzić wg 2.5.2 bez próbki gazu. Cechowanie kolorymetru przeprowadzić w następujący sposób: lewą kufkę o pojemności 1 ml napełnić roztworem porównawczym, a prawą roztworem ślepej próby. Pomiar ekstynkcji światła przepuszczonego przeprowadzić przy zastosowaniu filtra niebieskiego S47, odczytując wielkość pięciokrotnie na prawej i pięciokrotnie na lewej skali. Wynikiem pomiaru jest średnia arytmetyczna z 10 odczytów. Sporządzić wykres odkładając na osi rzędnych średnie ekstynk-

oje światła przepuszczonego (w procentach) przez roztwory porównawcze, a na osi odciętych liczbę mililitrów roztworu wzorcowego azotanu potasowego zawartego w 50 ml roztworu porównawczego.

2.5.5. Wykonanie oznaczania kolorymetrem Pulfricha. Lewą kufetę pojemności 1 ml napełnić roztworem badanym, przygotowanym wg 2.5.2, a prawą o takiej samej pojemności - ślepią próbką. Pomiar przeprowadzić jak w 2.5.4. Znając z odczytu na kolorymetrze procentową średnią wartość natężenia światła po przejściu przez roztwór badany - odszukać na wykresie, sporządzonym wg 2.5.4 punkt oraz odciętą odpowiadającą szukanej liczbie mililitrów azotanu potasowego w 50 ml roztworu porównawczego. Następnie obliczyć w procentach objętościowych zawartość tlenków azotu w badanym gazie postrzałowym (X_1), w przeliczeniu na dwutlenek azotu i 500 g badanego materiału wybuchowego, wg wzoru

$$X_1 = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 500 \cdot a}{b \cdot m}$$

w którym:

- a - odczytana z wykresu objętość wzorcowego roztworu azotanu potasowego w 50 ml roztworu porównawczego, ml,
- b - pojemność pipety gazowej próżniowej, ml,
- m - masa badanego materiału wybuchowego, odpalonego w komorze strzałowej, g,
- 0,05 - zawartość gazowego dwutlenku azotu (w warunkach normalnych) w jednostce objętości wzorcowego roztworu azotanu potasowego, ml/l ml,
- 500 - masa materiału wybuchowego, na którą przelicza się wynik, g.

2.5.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń (każdej z trzech próbek gazu), różniących się najwyżej o 0,005.

2.6. Oznaczanie zawartości tlenku węgla

2.6.1. Odczynniki i roztwory¹⁾

- a) Pięciotlenek jodu do oznaczania zawartości tlenku węgla w gazach postrzałowych²⁾.
- b) Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 4-procentowy, sprawdzony na nieobecność wolnego jodu.
- c) Skrobia, roztwór 0,25-procentowy, przygotowany w następujący sposób: do 800 ml wody dodać 11 g jodku kadmowego, roztwór ogrzać do wrzenia. Po 15 min wrzenia dodać 2,5 g skrobi (w postaci zawiesiny w zimnej wodzie). Zawartość zlewki ponownie zagotować, potem ochłodzić, przelać przez sączek do kolby pomiarowej pojemności 1 l i dopełnić wodą do kreski.

Jedna kropla 0,005n roztworu jodu w jodku potasowym powinna zabarwić na niebiesko roztwór sporządzony z 10 kropli przygotowanego roztworu skrobi, rozpuszczonych w 5 ml wody destylowanej.

- d) Silikażel granulowany, suchy przygotowany w następujący sposób: do kolby stożkowej pojemności 3 ÷ 5 l wsypać 500 g handlowego silikażelu, wlać stężonego kwasu azotowego tak, aby przykryć warstwę silikażelu. Kolbę z zawartością ogrzewać na łaźni wodnej aż do ustania wydzielania się tlenków azotu. Pozostałą ciecz zdekantować znad osadu, osad przemyć co najmniej 6-krotnie porcjami po 2 l gorącej destylowanej wody, ogrzewając zawartość kolby przez 30 min na łaźni wodnej po każdym dolaniu wody. Po przemyciu odsączyć osad i wysuszyć go najpierw w temperaturze 100 ÷ 110°C, a następnie w temperaturze 280 ÷ 300°C i przesypać do szczelnie zamykanego słoika.

- e) Silikażel granulowany nasycony kwasem chromowym, przygotowany w następujący sposób: 1 część wagową kwasu chromowego cz. lub trójtlenku chromu cz. rozpuścić w 3 czę-

¹⁾ Roztwory przygotować na wodzie dwukrotnie destylowanej.

²⁾ Pięciotlenek jodu (o wysokiej czystości) do oznaczania zawartości tlenku węgla w gazach postrzałowych będzie rozprowadzany przez POCh - Gliwice po rozpoczęciu jego produkcji.

ściach wody i mieszać z silikażelem przygotowanym wg 2.6.1 d) na jednolitą wilgotną masę. Otrzymaną masę odsączyć na sączku ze szklanym porowatym dnem i wysuszyć w temperaturze 100°C. Jeżeli otrzymany odczynnik jest zbyt ciemny, należy przepłukać go wodą i ponownie wysuszyć.

f) Silikażel granulowany nasycony siarczanem rtęciowym i siarczanem magnezowym, przygotowany w następujący sposób: 164 g tlenku rtęciowego rozpuścić w 715 ml zimnego 20-procentowego roztworu kwasu siarkowego, dodać 480 g krystalicznego siarczanu magnezowego i mieszać do rozpuszczenia. Roztwór przesączyć i mieszać z suchym żelazem krzemionkowym przygotowanym wg 2.6.1 d) na jednolitą wilgotną masę. Otrzymaną masę odsączyć i wysuszyć jak w 2.6.1 e).

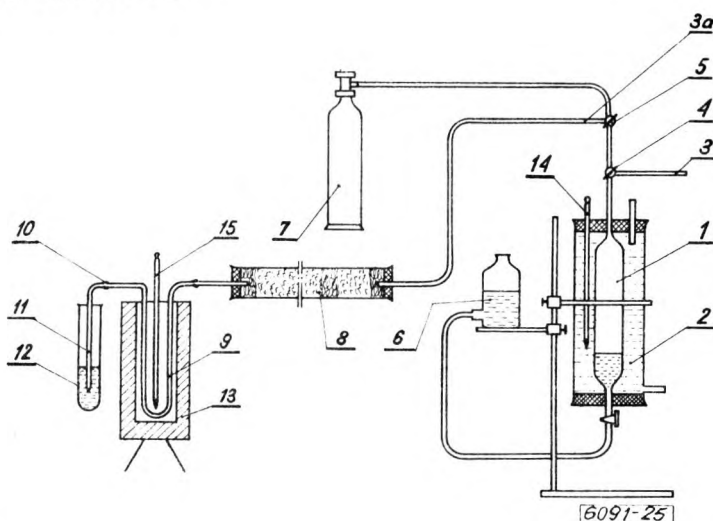
g) Azbest sodowany ¹⁾.

h) Silikażel granulowany, barwiony chlorkiem kobaltowym, wysuszony w temperaturze 160°C.

i) Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,002n.

j) Rtęć lub nasycony roztwór wodny chlorku sodowego do naczynia poziomującego.

k) Azot techniczny sprężony.



Aparat do oznaczania tlenku węgla: 1 - biureta pojemności 200 ml, 2 - płaszcz szklany, 3 - kapilara do wprowadzania próbki gazu, 3a - kapilara do kierowania próbki gazu do rurki reakcyjnej, 4 i 5 - kurki trójdrogowe, 6 - naczynie poziomujące, 7 - butla z azotem zaopatrzona w zawór redukcyjny do regulowania szybkości przepływu azotu przez aparaturę, 8 - rurka absorpcyjna, 9 - rurka reakcyjna, 10 - wylot rurki reakcyjnej, 11 - kapilara, 12 - probówka absorpcyjna wypełniona roztworem jodku potasowego, 13 - piec elektryczny, 14 i 15 - termometry

2.6.2. Przygotowanie aparatury. Szklaną rurkę absorpcyjną 8 aparatu wg rysunku o średnicy zewnętrznej 19 mm i długości 660 mm wypełnić kolejno (w kierunku przepływu gazu od biurety) 10-centymetrowymi warstwami odczynników wg 2.6.1 d) ÷ h), przedzielając je 1-centymetrowymi warstwami waty szklanej. Tak wypełnioną rurkę zamknąć z obu stron najpierw 1-centymetrowymi warstwami waty szklanej, a następnie korkami gumowymi z osadzonymi w nich rurkami szklanymi (jedna z nich zakończona jest szlifem).

Szklaną rurkę reakcyjną 9, o średnicy wewnętrznej 3 ÷ 4 mm i zewnętrznej 7 mm, w kształcie litery U o wysokości 185 mm i rozstępie osi ramion 15 mm, wypełnić 8 ÷ 10 g pięciotlenku jodu o rozdrobnieniu 0,30 ÷ 0,63 mm. Końce rurki reakcyjnej powinny być zakończone szlifami. Rurkę reakcyjną owinąć sznurem azbestowym i umieścić pionowo w piecu elektrycznym 13. W piecu obok rurki umieścić termometr 15. Wylot rurki reakcyjnej 10 zamknąć kapturkiem zdejmowanym tylko w czasie przepuszczania azotu lub oznaczania. Naczynie poziomujące 6 wypełnić rtęcią lub nasyconym roztworem solanki przepłukanym badanym gazem.

Aparaturę zestawzić wg rysunku.

¹⁾Należy stosować azbest sodowany rozprowadzany przez POCh Gliwice.

2.6.3. Wykonanie oznaczania. Wylot rurki reakcyjnej (po zdjęciu kapturka) połączyć poprzez szlif z kapilarą 11 zanurzoną na $1 \div 2$ mm od dna w probówce absorpcyjnej 12 wypełnionej 5 ml 4-procentowego roztworu jodku potasowego. Piec elektryczny 13 z umieszczoną w nim rurką reakcyjną 9, wypełnioną pięciotlenkiem jodu, połączyć ze źródłem prądu. Po osiągnięciu w piecu temperatury 150°C przepuszczać przez rurkę reakcyjną azot z butli 7 przez kurek 5 z prędkością 30 ml/min aż do całkowitego usunięcia wolnego jodu, którym może być zanieczyszczony pięciotlenek jodu. Co pewien czas należy zmieniać roztwór jodku potasowego w probówce absorpcyjnej, przy chwilowo wstrzymanym przepływie azotu.

Z chwilą gdy świeży roztwór jodku potasowego nie barwi się już na żółto, do roztworu w probówce dodać 5 kropli skrobi przygotowanej wg 2.6.1 c). Jeżeli w ciągu 30 sek nie wystąpi niebieskie zabarwienie, proces usuwania wolnego jodu z rurki reakcyjnej należy uważać za zakończony.

Przed wprowadzeniem badanego gazu do biurety należy usunąć powietrze z biurety 1 i przepłukać kapilarę 3 azotem.

Do biurety 1 poprzez kapilarę 3 wprowadzić 200 ml badanego gazu i wyrównać ciśnienie z ciśnieniem otoczenia. Zanotować temperaturę wody w płaszczu szklanym 2 i ciśnienie barometryczne.

Probówkę absorpcyjną wypełnić świeżym jodkiem potasowym, zamknąć dopływ azotu i przestawiając odpowiednio kurek trójdrogowy 5 doprowadzać badany gaz do rurki reakcyjnej z prędkością 30 ml/min podnosząc naczynie poziomujące 6 tak, aby poziom rtęci lub solanki osiągnął kurek 5.

Po przepuszczeniu w ten sposób 200 ml gazu badanego połączyć ponownie rurkę reakcyjną poprzez kurek trójdrogowy 5 z butlą z azotem 7 i przepuszczać przez rurkę reakcyjną przez 30 min azot z prędkością 30 ml/min. Następnie odłączyć probówkę absorpcyjną, roztwór w probówce zadać 5 kroplami skrobi i zmiareczkować 0,002n roztworem tiosiarczanu sodowego. Do miareczkowania używać mikrobiurety.

Zawartość tlenu węgla w gazach postrzałowych w przeliczeniu na 500 g badanego materiału (X_2) obliczyć w procentach objętościowych wg wzoru

$$X_2 = \frac{0,112 \cdot a \cdot 100 \cdot 500}{V_0 \cdot m}$$

w którym:

- a - objętość 0,002n roztworu tiosiarczanu sodowego, ml,
- m - masa badanego materiału wybuchowego odpalonego w komorze strzałowej, g,
- 0,112 - masa tlenu węgla odpowiadająca 1 ml 0,002n roztworu tiosiarczanu sodowego, g,
- 500 - masa materiału wybuchowego, na którą przelicza się wynik, g,
- V_0 - objętość gazu w warunkach normalnych obliczona wg wzoru

$$V_0 = V_t \frac{(B - e) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760}$$

w którym:

- B - ciśnienie barometryczne w czasie prowadzenia pomiaru, mmHg,
- e - prężność pary wodnej, mmHg,
- t - temperatura otoczenia, $^{\circ}\text{C}$,
- V_t - objętość badanego gazu w temperaturze t , ml.

2.6.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń (każdej z trzech próbek gazu) różniących się najwyżej o 0,005.

K O N I E C