

OCHRONA DRÓG ODDECHOWYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-79
	Sprzęt ochrony dróg oddechowych	9542-02
	Oznaczenie czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec cyjanowodoru i chlorocyjanu	
		Grupa katalogowa XIV 07

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych w postaci pochłaniaczy, np. M-16, D-16, P-221-W, filtropochłaniaczy, np. FP-2131-IV-W, i wkładów filtropochłaniających wchodzących w skład sprzętu indywidualnej ochrony dróg oddechowych stosowanego w skażonym środowisku powietrznym.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę należy stosować przy badaniach odbiorczych związanych z oceną skuteczności działania elementów sorpcyjnych.

1.3. Określenia

1.3.1. Czas ochronnego działania — czas pochłaniania przez element sorpcyjny substancji trującej w postaci pary lub gazu znajdującej się w powietrzu, liczony od chwili podania skażonej mieszaniny powietrza do elementu sorpcyjnego do momentu tzw. przebicia, czyli wystąpienia substancji trującej w ilości wykrywanej ustalonym wskaźnikiem chemicznym w powietrzu opuszczającym ten element.

1.3.2. Element sorpcyjny — ciało zdolne do pochłaniania substancji trujących, np. cyjanowodoru lub chlorocyjanu.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody polega na przepuszczeniu przez pochłaniacz, filtropochłaniacz lub wkłady filtropochłaniające mieszaniny powietrza i cyjanowodoru lub chlorocyjanu, o ustalonym stężeniu, do chwili wywołania w płuczce znajdującej się za elementem pochłaniającym zmiany barwy odpowiedniego wskaźnika.

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Aparat dynamiczny do wytwarzania mieszaniny powietrzno-parowej — wg rys. 1 — składający się z następujących zespołów:

— zespół doprowadzający powietrze (I), obejmujący sprężarkę powietrzną lub inne źródło powietrza (I)

o wydajności co najmniej 62 dm³/min, dwie płuczki, z których jedna zawiera watę szklaną (2), a druga węgiel aktywny (3), regulator wilgotności składający się z dwóch płuczek (4) i (5) wypełnionych np. wodą destylowaną (4) oraz silikażelem nasyconym chlorkiem wapnia (5), psychrometr (6) oraz reometr (R_{e1}) o zakresie pomiarowym od 16 do 62 dm³/min;

— zespół dozujący cyjanowodor lub chlorocyjan do mieszaniny powietrzno-parowej (II), obejmujący odparowalnik (7) np. wg rys. 2 dla cyjanowodoru lub np. wg rys. 3 dla chlorocyjanu, łaźnię wodną (8) lub termostat (9), reometr (R_{e2}) o zakresie pomiarowym do 100 cm³/min;

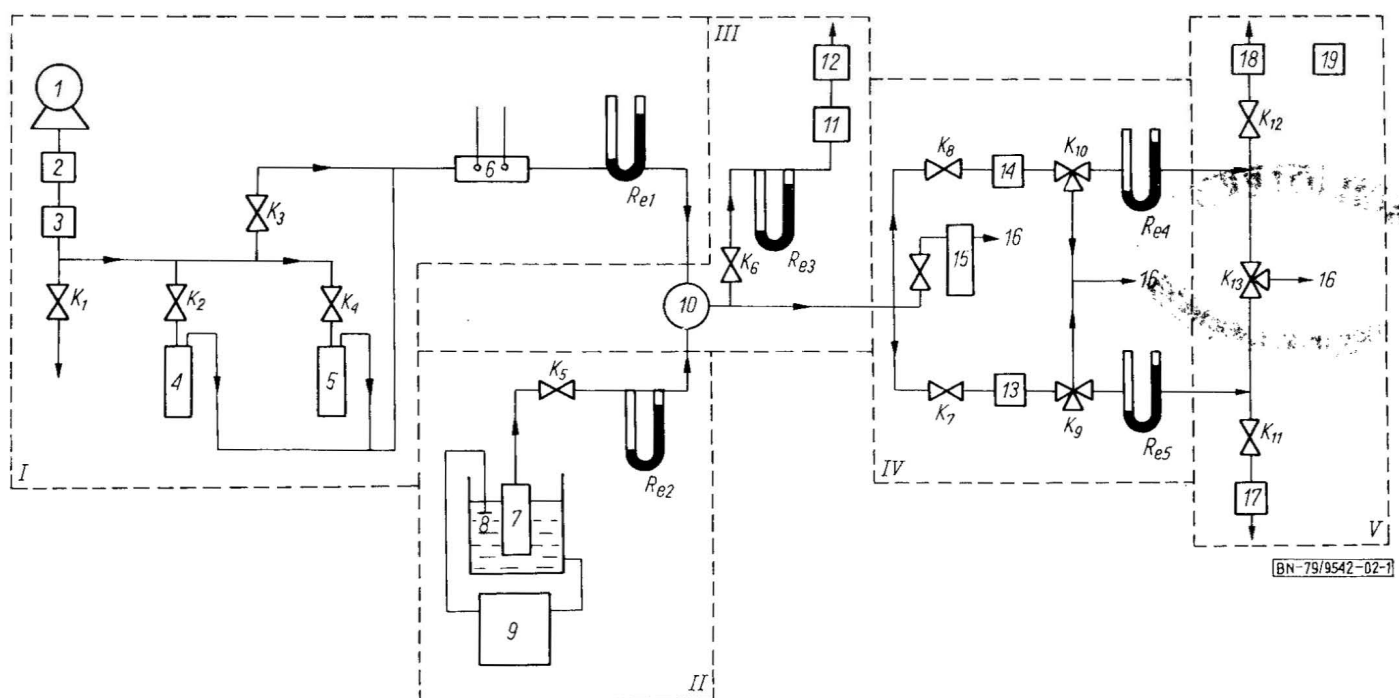
— zespół mieszający powietrze z cyjanowodorem lub chlorocyjanem (III), obejmujący mieszalnik szklany (10), reometr (R_{e3}) o zakresie pomiarowym od 0 do 100 cm³/min, dwie płuczki typu Drechsla (11) i (12) z roztworem pochłaniającym, przeznaczone do pobrania ustalonej objętości mieszaniny powietrzno-parowej dla oznaczenia w niej stężenia cyjanowodoru i chlorocyjanu;

— zespół reakcyjny (IV), obejmujący dwa pojemniki metalowe (13) i (14) przeznaczone do umocowania pochłaniaczy lub wkładów filtropochłaniających, dwa reometry (R_{e4}) i (R_{e5}) o zakresie pomiarowym od 15 do 32 dm³/min, manostat (15) utrzymujący w aparacie stałe ciśnienie i doprowadzający nadmiar mieszaniny powietrzno-parowej do wyciągu (16);

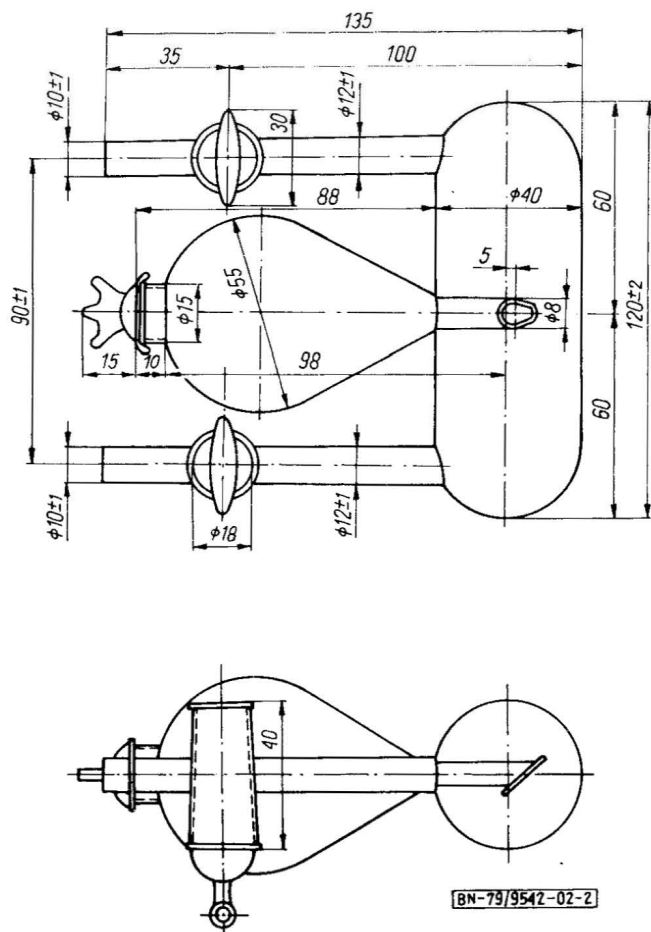
— zespół do oznaczania momentu przebicia cyjanowodoru (V), obejmujący dwie płuczki typu Drechsla (17) i (18) zawierające roztwór wskaźnikowy, a w przypadku oznaczania momentu przeskoku wobec chlorocyjanu dodatkowo płuczkę (19) z roztworem wzorcowym.

Dopuszcza się wprowadzenie w aparaturze zmian dotyczących regulacji temperatury powietrza wlotowego, zapewniających utrzymanie warunków temperatury podanych w p. 2.7 dla cyjanowodoru i chlorocyjanu.

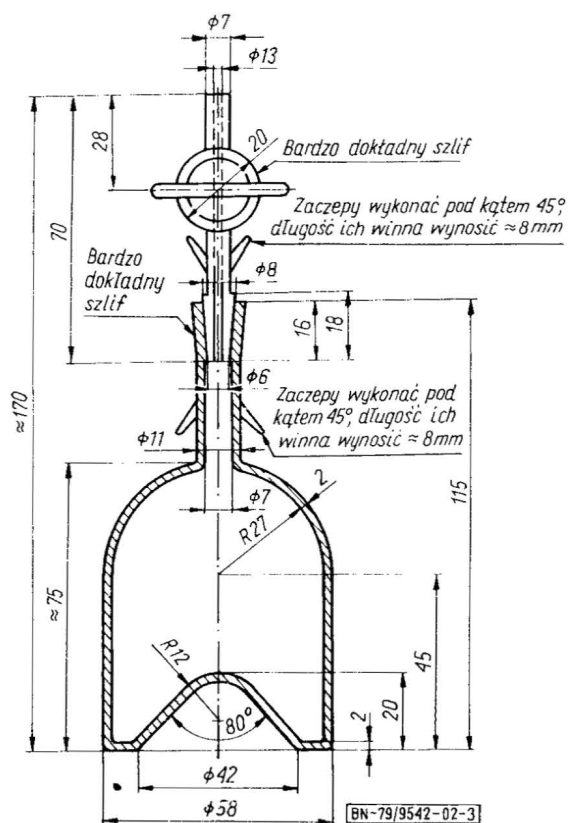
Zgłoszona przez Główny Instytut Górnictwa
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa dnia 27 listopada 1979 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1980 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 1/1980 poz. 3)



Rys. 1. Schemat aparatu do badania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec cyjanowodoru i chlorocyjanu



Rys. 2. Odparowalnik szklany do cyjanowodoru



Rys. 3. Odparowalnik szklany do chlorocyjanu

b) Czasomierz np. sekundomierz.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) Skrobia stabilizowana: 1,5 g skrobi rozpuścić w 20 cm³ zimnej wody destylowanej i wlać do 300 cm³ wrzącej wody destylowanej, gotować w ciągu 1 ÷ 2 min. Po ostygnięciu dodać 0,45 g jodku potasowego oraz 4 cm³ jodku potasowo-rtęciowego przygotowanego z 2,5 g jodku rtęciowego cz.d.a. oraz 2,5 g jodku potasowego cz.d.a., rozpuszczonego w 100 cm³ wody destylowanej.

b) Jodek potasowy (KJ) cz.d.a. i skrobia stabilizowana, roztwór wskaźnikowy: 2 cm³ roztworu skrobi zmieszać z 8 cm³ 0,1N roztworu jodku potasowego i z 0,2 cm³ 0,01N roztworu jodu. Otrzymaną mieszaninę roztworów uzupełnić do 40 cm³ wodą destylowaną.

Czułość wskaźnika wynosi około 0,02 mg cyjanowodoru w płuczce zawierającej 20 cm³ roztworu wskaźnikowego.

Roztwór jodku potasowego 0,1N należy przygotować rozpuszczając 16,69 g jodku potasowego w 1 dm³ wody destylowanej.

Roztwór jodu należy przygotować z 2, 53 g jodu resublimowanego rozpuszczonego w 1 dm³ wody destylowanej.

c) Chlorek wapnia (CaCl₂) cz.d.a.

d) Chlorocyjan (CNCl) czysty, stabilizowany.

e) Czerwień metylowa (C₁₅H₁₅O₂N₃) roztwór 0,01-procentowy w 0,05N roztworze wodorotlenku sodu: 10 mg czerwieni metylowej wsypać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i rozpuścić w niewielkiej ilości 0,05N roztworu wodorotlenku sodu, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski 0,05N, roztworem wodorotlenku sodu. Z otrzymanego roztworu pobrać biuretą lub pipetą 22,5 cm³ i rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³.

Tak przygotowany roztwór jest roztworem wzorcowym zabarwienia.

Trwałość wzorca — 1 miesiąc.

f) Cyjanowodor (HCN) techniczny.

g) Kwas siarkowy (H₂SO₄) (1,25) cz.d.a.

h) Oranż metylowy (C₁₄H₁₄O₃N₃S Na) — roztwór wodny 0,1-procentowy — wskaźnik.

i) Pirydyna (C₅H₅N) cz.d.a. i kwas sulfanilowy (C₆H₇O₃NS) cz.d.a. —

— roztwór wskaźnikowy: w g pirydyny i 0,2 g kwasu sulfanilowego rozpuścić w 100 cm³ wody destylowanej. Czułość wskaźnika wynosi około 0,003 mg w płuczce zawierającej 20 cm³ roztworu wskaźnikowego.

j) Silikażel granulowany.

k) Węgiel aktywny typu N lub A.

2.4. Skalowanie (cechowanie) reometrów polega na pomiarze różnicy wysokości słupka cieczy reometrycznej w zależności od objętościowego natężenia przepływu powietrza przez kapilarę. Skalowanie reometru należy wykonywać za pomocą zalegalizowanego rotametu — dopuszcza się stosowanie butli Mariotta albo gazomierza laboratoryjnego o dokładności wskazań od 0,03 do 0,15 dm³/min w zależności od mierzonego objętościowego natężenia przepływu powietrza.

Reometr (R_{e1}) i (R_{e2}) należy cechować przy użyciu butli Mariotta.

W czasie skalowania należy zachować następujące warunki:

a) Skalowanie reometrów powinno odbywać się na zestawionym aparacie wg 2.2 a), przy czym rotametr albo gazomierz powinien być podłączony na wylocie z reometru.

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

c) pomiary 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; na osi rzędnych umieścić ilość przepływającego powietrza w dm³/min, na osi odciętych różnicę poziomów słupka cieczy reometrycznej w mm.

e) jako ciecz reometryczną należy stosować kwas siarkowy (1,25) zabarwiony 3 ÷ 5 kroplami oranżu metylowego.

f) różnica poziomów cieczy reometrycznej, przy objętościowym natężeniu przepływu 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 reometrze (R_{e1}) właściwą dla osiągnięcia objętościowego natężenia przepływu mieszaniny powietrza i par cyjanowodoru lub chlorocyjanu (zgodnie z wykresem),

— w reometrze (R_{e2}) właściwą dla osiągnięcia stężenia par cyjanowodoru w mieszaninie w granicach $5,6 \pm 0,56$ mg/dm³ lub $3 \pm 0,3$ mg/dm³ i stężenia par chlorocyjanu w mieszaninie w granicach $12,8 \pm 0,13$ mg/dm³ lub $2 \pm 0,2$ mg/dm³ określone doświadczalnie.

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. Oznaczanie stężenia cyjanowodoru w mieszaninie powietrzno-parowej

2.5.1. Metoda miareczkowania jodometrycznego

2.5.1.1. Zasada metody polega na absorpcji w roztworze kwaśnego węglanu sodowego par cyjanowodoru, utworzeniu w wyniku reakcji cyjanku sodu, miareczkowaniu roztworem jodu w jodku potasu wobec roztworu skrobi jako wskaźnika, do fioletowego zabarwienia roztworu.

2.5.1.2. Odczynniki i roztwory

a) Jod (J) cz.d.a., roztwór wodny 0,01N: 4 g jodku potasowego (KJ) cz.d.a. rozpuścić w 10 cm³ wody destylowanej, następnie szybko odważyć 1,27 g krysta-

licznego jodu cz.d.a. i dodać do przygotowanego roztworu jodku potasowego.

Po rozpuszczeniu roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i uzupełnić objętość roztworu wodą destylowaną do kreski. Całość dokładnie wymieszać.

Miano roztworu jodu należy nastawić na tiosiarczan sodu (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) cz.d.a.

b) Skrobia stabilizowana wg 2.3a).

c) Węglan sodowy kwaśny (NaHCO₃) cz.d.a., roztwór wodny 4-procentowy.

2.5.1.3. Wykonanie oznaczania. Do dwóch płuczek typu Drechsla (I1) i (I2) wg rys. 1, w których rurki doprowadzające mieszaninę powietrzno-parową do cieczy zakończone są perforowaną bańką szklaną lub zwężoną rurką nalać po 25 cm³ roztworu kwaśnego węglanu sodu. Następnie płuczki połączyć ze sobą szeregowo i przyłączyć do aparatu poprzez reometr (R_{e3}). Następnie uruchomić czasomierz i otworzyć kurek (K₆). Mieszaninę powietrza z cyjanowodorem odprowadzać z aparatu dynamicznego przez płuczki szybkością 0,1 dm³/min. Po upływie 10 min zamknąć kurek (K₆) i odłączyć płuczki od aparatu. Następnie zawartość płuczek przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać 5 cm³ roztworu skrobi i miareczkować 0,01N roztworem jodu do uzyskania fioletowego zabarwienia.

2.5.1.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie cyjanowodoru w mieszaninie powietrzno-parowej (C) obliczyć w mg/dm³ wg wzoru

$$C = \frac{0,135 \cdot a}{V} \quad (1)$$

w którym:

0,135 — masa cyjanowodoru w mg odpowiadająca 1 cm³ 0,01N roztworu jodu,

a — objętość ściśle 0,01 N roztworu jodu zużytego do miareczkowania, cm³,

V — objętość mieszaniny powietrzno-parowej pobranej do analizy, dm³.

2.5.1.5. Wynik oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć wynik jednego oznaczania stężenia cyjanowodoru w mieszaninie powietrzno-parowej obliczony wg wzoru (1).

2.5.2. Metoda miareczkowania potencjometrycznego

2.5.2.1. Zasada metody — polega na absorpcji w mianowanym roztworze azotanu srebra par cyjanowodoru, utworzeniu w wyniku reakcji cyjanku srebra, miareczkowaniu nadmiaru azotanu srebra chlorkiem sodu i określeniu punktu równoważnikowego miareczkowania, potencjometrycznie.

2.5.2.2. Aparatura i przyrządy. Zestaw przyrządów — wg rys. 4.

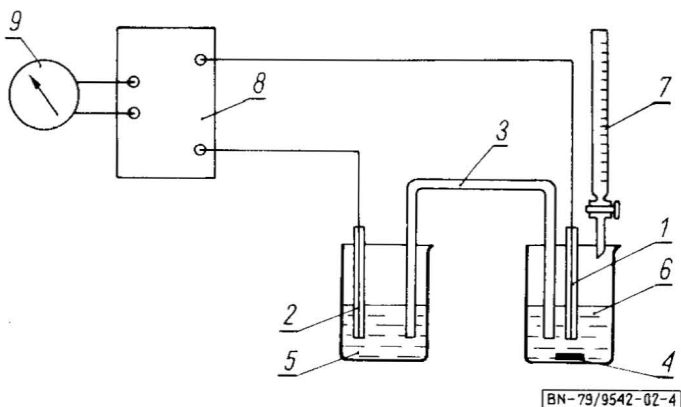
2.5.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Azotan potasowy (KNO₃) cz.d.a., roztwór 1N.

b) Azotan srebra (AgNO₃) cz.d.a., roztwór 0,05N.

c) Agar — agar roztwór 3-procentowy w 1N roztworze wodnym azotanu potasowego.

d) Chlorek sodowy (NaCl) cz.d.a., roztwór 0,05N.



Rys. 4. Zestaw do miareczkowania potencjometrycznego
1 — elektroda srebrna, 2 — elektroda kalomelowa, 3 — mostek elektrolityczny, 4 — mieszkadło magnetyczne, 5 — 1N roztwór azotanu potasu, 6 — roztwór badany, 7 — biureta z 0,05N roztworem chlorku sodu, 8 — pehametr, 9 — przyrząd wskaźnikowy

2.5.2.4. Przygotowanie mostka elektrolitycznego. Do mostka elektrolitycznego w postaci silikonowej U rurki zassać przygotowany na gorąco roztwór agaru.

Po zassaniu roztworu, rurkę wstawić otworami do dwóch próbek zawierających taki sam roztwór agaru i pozostawić do zastygnięcia. W celu zabezpieczenia przed wysychaniem, nieużywany mostek należy zanurzyć otwartymi końcami w roztworze 1 N azotanu potasu.

2.5.2.5. Wykonanie oznaczania. Do dwóch płuczek typu Drechsla (I1) i (I2) wg rys. 1, w których rurki doprowadzające mieszaninę powietrzno-parową do cieczy zakończone są perforowaną bańką szklaną nalać po 10 cm³ 0,05N roztworu azotanu srebra. Napelnione płuczki połączyć szeregowo i przyłączyć do aparatu poprzez reometr (R_{e3}). Następnie uruchomić stoper i otworzyć kurek (K₆). Mieszaninę powietrza z cyjanowodorem przepuszczać przez płuczki z szybkością 0,1 dm³/min.

Po upływie 10 min, zamknąć kurek (K₆) płuczki odłączyć od aparatu. Zawartość płuczek z badanym roztworem przenieść ilościowo do zlewki umieścić w niej elektrodę srebrną, jedno ramię mostka elektrolitycznego i włączyć mieszkadło. W drugiej zlewce umieścić 50 cm³ 1N roztworu azotanu potasowego, elektrodę kalomelową (porównawczą) i drugie ramię mostka elektrolitycznego.

Po włączeniu mieszaniny należy miareczkować roztwór badany 0,05N roztworem chlorku sodowego.

W czasie miareczkowania odczytywać i zapisywać zmiany SEM na pH-metrze w zależności od objętości roztworu miareczkującego. Sporządzić wykres zależności zmian SEM od objętości dodawanego roztworu. Z wykresu wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania.

2.5.2.6. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie cyjanowodoru (C₁) obliczyć w mg/dm³ wg wzoru

$$C_1 = \frac{1,35 (a_1 - b_1)}{V_1} \quad (2)$$

w którym:

- 1,35 — masa cyjanowodoru w mg odpowiadająca 1 cm³ 0,05N roztworu azotanu srebra,
- a_1 — objętość ściśle 0,05N roztworu azotanu srebra wzięta do pochłaniania, cm³,
- b_1 — objętość ściśle 0,05N roztworu chlorku sodowego zużytego do miareczkowania nadmiaru roztworu azotanu srebra, cm³,
- V_1 — objętość pobranego do analizy powietrza, dm³.

2.5.2.7. Wynik oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć wynik jednego oznaczania stężenia cyjanowodoru w mieszaninie powietrzno-parowej, obliczonej wg wzoru (2).

2.5.3. Zakres stosowania metod. Metody wg 2.5.1 i 2.5.2 są równoważne, a ich zastosowanie uzależnione jest od wyposażenia laboratorium.

2.6. Oznaczanie stężenia chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej.

2.6.1. Metoda merkurymetrii

2.6.1.1. Zasada metody — polega na absorpcji chlorocyjanu w alkoholowym roztworze wodorotlenku potasowego, utworzeniu w wyniku reakcji jonów chlorkowych, miareczkowaniu roztworem azotanu rtęciowego wobec roztworu dwufenylokarbazonu jako wskaźnika, i utworzeniu związku kompleksowego o fioletowym zabarwieniu.

2.6.1.2. odczynniki i roztwory

- a) Azotan rtęciowy $\left[\text{Hg} (\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \right]$

cz.d.a., roztwór 0,02N : 3,34 g azotanu rtęciowego rozpuścić w 100 cm³ wody destylowanej zakwaszonej 2,5 cm³ kwasu azotowego (HNO₃) cz.d.a. (1,42) w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³. Następnie roztwór dopełnić do kreski wodą redestylowaną i oznaczyć miano roztworu stosując jako wzorzec roztwór chlorku sodowego (NaCl).

b) Chlorek sodowy (NaCl) cz.d.a., roztwór wzorcowy : 1,169 g chlorku sodowego wyprażonego w temperaturze 400°C rozpuścić w 100 cm³ wody redestylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³, a następnie dopełnić do kreski wodą redestylowaną.

c) Dwufenylokarbazon (C₁₃H₁₂ON₄) — wskaźnik : 1 g dwufenylokarbazonu rozpuścić w 50 cm³ alkoholu etylowego 95-procentowego w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ i dopełnić do kreski alkoholem etylowym. Roztwór przechowywać w butelce ze szkła oranżowego.

d) Kwas azotowy (HNO₃) cz.d.a. (1,42).

e) Kwas azotowy, 1 N roztwór : odmierzyć 64 cm³ kwasu azotowego (1,42) do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i dopełnić do kreski wodą redestylowaną.

f) Wodorotlenek potasowy (KOH) cz.d.a., alkoholowy roztwór : 4,2 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w 50 cm³ wody redestylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 50 cm³. Następnie roztwór dopełnić do kreski 95-procentowym alkoholem etylowym.

2.6.1.3. Wykonanie oznaczania. Do dwóch płuczek typu Drechsla (11) i (12) wg rys. 1, w których rurki

doprowadzające mieszaninę powietrzno-parową do cieczy zakończone są perforowaną bańką szklaną nalać po 25 cm³ alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego. Napelnione płuczki połączyć szeregowo i przyłączyć do aparatu poprzez reometr (R_{e3}). Następnie uruchomić sekundomierz i otworzyć kurek (K_6). Mieszaninę powietrza z chlorocyjanem odprowadzać z aparatu dynamicznego z szybkością 0,1 dm³/min i przepuszczać przez płuczki. Po upływie 10 min, zamknąć kurek (K_6) i płuczki odłączyć od aparatu. Zawartość płuczek z badanym roztworem przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 200 cm³, dodać 5 cm³ 1N roztworu kwasu azotowego oraz kilka kropli roztworu dwufenylokarbazonu, po czym mieszając, dodawać poownie kroplami 1N roztwór kwasu azotowego aż do otrzymania bezbarwnego, a następnie żółtego zabarwienia.

Otrzymany roztwór miareczkować roztworem azotanu rtęciowego do pojawienia się fioletowego zabarwienia.

2.6.1.4. Wykonanie ślepej próby. Równolegle z oznaczaniem stężenia chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej, oznaczyć zawartość chlorków w alkoholowym roztworze pochłaniającym, postępując zgodnie z 2.6.1.3, lecz bez przepuszczania mieszaniny powietrza z chlorocyjanem przez roztwór w płuczkach typu Drechsla.

2.6.1.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej (C_2) obliczyć w mg/dm³ wg wzoru

$$C_2 = \frac{(a_2 - a_3) \cdot 1,23}{V_2} \quad (3)$$

w którym:

- a_2 — objętość ściśle 0,02N roztworu azotanu rtęciowego zużytego do miareczkowania badanego roztworu cm³,
- a_3 — objętość ściśle 0,02N roztworu azotanu rtęciowego zużytego do miareczkowania ślepej próby, cm³,
- 1,23 — masa chlorocyjanu w mg odpowiadająca 0,02N roztworowi azotanu rtęci,
- V_2 — objętość mieszaniny powietrzno-parowej przepuszczanej przez roztwór pochłaniający, dm³.

2.6.1.6. Wynik oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć wynik jednego oznaczania stężenia chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej, obliczony wg wzoru (3).

2.6.2. Metoda Volharda

2.6.2.1. Zasada metody polega na absorpcji chlorocyjanu w alkoholowym roztworze wodorotlenku potasu, utworzeniu w wyniku reakcji jonów chlorkowych, ich wytrąceniu określoną ilością roztworu azotanu srebra i miareczkowaniu nadmiaru azotanu srebra roztworem rodanku amonu wobec alunu żelazawo-amonowego jako wskaźnika.

2.6.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Ałun żelazowo-amonowy $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$ cz.d.a., — roztwór wskaźnikowy: 60 g ałunu rozpuścić w 80 cm³ wody destylowanej, dodawać kwasu azotowego (HNO_3) cz.d.a. (1.42) do chwili uzyskania słomkowego zabarwienia roztworu.

b) Azotan srebra (AgNO_3) cz.d.a., roztwór 0,02N.

c) Fenoloftaleina ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) cz.d.a., — roztwór wskaźnikowy: 1 g fenoloftaleiny rozpuścić w 100 cm³ 96-procentowego alkoholu etylowego.

d) Kwas azotowy (HNO_3) cz.d.a., roztwór 6N.

e) Nitrobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) cz.d.a.,

f) Rodanek amonu (NH_4NHCS) cz.d.a., roztwór 0,02N.

g) Wodorotlenek potasowy (KOH) cz.d.a., roztwór alkoholowy: 56 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w 125 cm³ wody destylowanej i rozcieńczyć 96-procentowym alkoholem etylowym do 1000 cm³.

2.6.2.3. Wykonanie oznaczania. Do dwóch płuczek typu Drechsla (11) i (12) wg rys. 1, w których rurki doprowadzające mieszaninę powietrzno-parową do cieczy zakończone są perforowaną bańką szklaną, nalać po 25 cm³ alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu.

Napełnione płuczki połączyć ze sobą szeregowo i przyłączyć do aparatu poprzez reometr (R_{e3}). Następnie uruchomić sekundomierz, otworzyć kurek (K_6) tak, aby reometr (R_{e3}) wskazywał przepływ 100 cm³/min. Po upływie 10 min zamknąć kurek (K_6) i odłączyć płuczki (11) i (12) od aparatu. Zawartość płuczek przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać 2 krople roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić 6N roztworem kwasu azotowego.

Następnie do próbki dodać 30 cm³ roztworu azotanu srebra, 1 ÷ 2 cm³ roztworu wskaźnikowego ałunu żelazowo-amonowego oraz 3 cm³ nitrobenzenu i wytrząsać do skoagulowania osadu. Nadmiar azotanu srebra odmiareczkować roztworem rodanku amonu. Zmiana zabarwienia roztworu z białego na różowy, świadczy o końcowym punkcie miareczkowania.

2.6.2.4. Wykonanie ślepej próby. Równolegle z oznaczaniem stężenia chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej, oznaczyć zawartość chlorków w alkoholowym roztworze wodorotlenku potasowego, postępując zgodnie z 2.6.2.3, lecz bez przepuszczania mieszaniny powietrza z chlorocyjanem przez roztwór w płuczkach typu Drechsla.

2.6.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej (C_3) obliczyć w mg/dm³ wg wzoru

$$C_3 = 1,23 [a_4 - (b_2 - d)] \quad (4)$$

w którym:

1,23 — masa chlorocyjanu w mg odpowiadająca 1 cm³ 0,02N roztworu azotanu srebra,

a_4 — objętość ściśle 0,02N roztworu azotanu srebra, cm³,

b_2 — objętość ściśle 0,02N roztworu rodanku amonu użytego do miareczkowania, cm³,

d — objętość ściśle 0,02N roztworu rodanku amonu użytego do miareczkowania roztworu w ślepej próbie, cm³.

2.6.2.6. Wynik oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć wynik jednego oznaczania stężenia chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej, obliczony wg wzoru (4).

2.6.3. Zakres stosowania metody. Metody wg 2.6.1 i 2.6.2 są równoważne, a ich zastosowanie jest uzależnione od wyposażenia laboratorium.

2.7. Warunki oznaczania

2.7.1. Warunki oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec cyjanowodoru

a) Objętościowe natężenie przepływu przez pochłaniacz i filtropochłaniacz mieszaniny powietrzno-parowej $30 \pm 0,3$ dm³/min, a przez wkład filtropochłaniający $15 \pm 0,15$ dm³/min.

b) Stężenie cyjanowodoru w mieszaninie powietrzno-parowej przepuszczanej przez pochłaniacze i filtropochłaniacze $5,6 \pm 0,56$ mg/dm³, a przepuszczanej przez wkłady filtropochłaniające $3 \pm 0,3$ mg/dm³.

Jeżeli oznaczane stężenie nie odpowiada wymaganiom, analizę wykonać powtórnie, po uprzednim skorygowaniu temperatury w łaźni wodnej lub termostacie (8) i stopnia otwarcia kurka (K_5).

Stężenie należy kontrolować przed pomiarem, po pomiarze i przynajmniej raz w trakcie pomiaru czasu ochronnego działania.

c) Wilgotność względna mieszaniny powietrza z cyjanowodorem (50 ± 2)%.

d2 Temperatura otoczenia (20 ± 2)°C.

e) Temperatura mieszaniny powietrzno-parowej wskazywana przez suchy termometr (20 ± 2)°C.

2.7.2. Warunki oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chlorocyjanu

a) Objętościowe natężenie przepływu przez pochłaniacz i filtropochłaniacz mieszaniny powietrzno-parowej $30 \pm 0,3$ dm³/min, a przez wkład filtropochłaniający $15 \pm 0,15$ dm³/min.

b) Stężenie chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej przepuszczanej przez pochłaniacze i filtropochłaniacze $12,8 \pm 0,13$ mg/dm³, a przepuszczanej przez wkłady filtropochłaniające $2 \pm 0,2$ mg/dm³.

Jeżeli oznaczane stężenie nie odpowiada wymaganiom, analizę wykonać powtórnie, po uprzednim skorygowaniu temperatury w łaźni wodnej lub termostacie (8) i stopnia otwarcia kurka (K_5).

Stężenie należy kontrolować przed pomiarem, po pomiarze i przynajmniej raz w trakcie pomiaru czasu ochronnego działania.

c) Wilgotność względna mieszaniny powietrza z chlorocyjanem (50 ± 2)%.

d) Temperatura otoczenia (20 ± 2)°C.

e) Temperatura mieszaniny powietrzno-parowej wskazywana przez suchy termometr psychrometru (20 ± 2)°C.

2.8. Wykonanie oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych

2.8.1. Wykonanie oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec cyjanowodoru. Zestawić aparaturę wg rys. 1 składającą się z pięciu podstawowych zespołów zmontowanych na szkieletcie metalowym, połączonych ze sobą przy pomocy węży gumowych. Następnie uruchomić aparat ustawiając kurki (K_7), (K_8), (K_9) i (K_{10}) tak, aby cała ilość powietrza mogła wypływać na zewnątrz aparatu (15). Uruchomić źródło powietrza (1) i poprzez regulację zaciskiem lub kurkiem (K_1) ustalić reometrem (R_{e1}) odpowiednią ilość powietrza przepływającą przez aparat 32 dm³/min lub 62 dm³/min. Po upływie 5 min odczytać różnicę temperatur powietrza na psychrometrze (6) i na tej podstawie podać z tablic wilgotność powietrza wewnątrz aparatu. Pokręcając odpowiednio kurkami (K_2) (K_3) i (K_4) ustalić poziom wilgotności odpowiadający warunkom oznaczania. Po uzyskaniu wymaganego stężenia cyjanowodoru w mieszaninie powietrzno-parowej, ustawić kurki (K_7) i (K_8) w takim położeniu, aby mieszanina powietrzno-parowa dostawała się do pojemników (13) i (14), w których umieszczane są elementy sorpcyjne. Kurkami (K_{11}) i (K_{12}) wyregulować objętościowe natężenie przepływu mieszaniny do wartości $1,5 \pm 0,1$ dm³/min przechodzącej przez płuczki typu Drechsla. Do płuczek tych nalać po 20 cm³ roztworu wskaźnikowego wg 2.3 b). Po wystąpieniu odbarwienia roztworu wskaźnikowego w płuczkach zamknąć kurki odparownika i za pomocą kurków (K_9) i (K_{10}) wyłączyć pojemniki ze strumienia mieszaniny powietrzno-parowej. Czas w minutach mierzony od momentu rozpoczęcia przepuszczania mieszaniny powietrzno-parowej przez elementy sorpcyjne do momentu przebicia elementu sorpcyjnego równoznacznego z wystąpieniem odbarwienia w płuczkach Drechsla jest oznaczanym czasem ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec cyjanowodoru.

2.8.2. Wykonanie oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chlorocyjanu. Zestawić i przygotować aparaturę zgodnie z p. 2.8.1. Po uzyskaniu wymaganego stężenia chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej, ustawić kurki (K_7) i (K_8) w takim położeniu, aby mieszanina powietrzno-parowa dostawała się do pojemników (13) i (14) w których

umieszczone są elementy sorpcyjne. Kurkami (K_{11}) i (K_{12}) wyregulować objętościowe natężenie przepływu mieszaniny do wartości $1,5 \pm 0,1$ dm³/min, przechodzącej przez płuczki Drechsla (11) i (12). Do płuczek tych nalać po 20 cm³ roztworu wskaźnikowego pirydyny wykonanego wg 2.3i). Do osobnej płuczki Drechsla (19) nalać 20 cm³ roztworu wzorcowego wykonanego wg 2.3 c) i ustawić ją na białym tle obok płuczek z roztworem wskaźnikowym. Następnie należy prowadzić obserwację roztworu wskaźnikowego aż do chwili uzyskania zabarwienia identycznego z roztworem wzorcowym. Następnie zamknąć kurek (K_5) ustawić kurkami (K_9) i (K_{10}) tak, aby wyłączyć pojemniki ze strumienia mieszaniny powietrzno-parowej. Czas w minutach mierzony od momentu rozpoczęcia przepuszczania mieszaniny powietrzno-parowej przez elementy sorpcyjne do momentu przebicia elementu sorpcyjnego równoważny z wystąpieniem zabarwienia zgodnego z roztworem wzorcowym, jest oznaczanym czasem ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec chlorocyjanu.

2.9. Obliczanie wyniku oznaczania. Uzyskaną podczas oznaczania wielkość czasu ochronnego działania elementu sorpcyjnego należy przeliczyć na czas, który uzyskałoby się przy stężeniu wymaganym

$$\theta = \frac{\theta_1 \cdot W}{C_0} \quad (5)$$

w którym:

- θ — czas ochronnego działania elementu sorpcyjnego wobec wymaganego stężenia cyjanowodoru lub chlorocyjanu, min,
- θ_1 — czas ochronnego działania elementu sorpcyjnego otrzymany z oznaczania, min,
- W — równe C , C_1 lub C_2 , C_3 — stężenie cyjanowodoru lub chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej podczas oznaczania, mg/dm³,
- C_0 — stężenie cyjanowodoru lub chlorocyjanu wymaganego, mg/dm³.

2.10. Wynik oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć wynik jednego oznaczania czasu ochronnego działania elementów sorpcyjnych wobec cyjanowodoru lub chlorocyjanu w mieszaninie powietrzno-parowej, obliczony wg wzoru (5).

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Główny Instytut Górnicwa.
2. Autorzy projektu normy — dr Marta Rozmarynowicz, mgr Teresa Bryning, mgr Halina Spiczak, mgr Elżbieta Meinhardt, mgr inż. Maria Pańkowska, Główny Instytut Górnicwa.
3. Dokumenty wykorzystane przy opracowaniu normy
PN-70/Z-04053 Oznaczanie zawartości cyjanowodoru w powietrzu
USA ANSI K 13.1 — 1973 Identification of Air — Purifying, Respirator Canisters and Cartridges
Anglia BS 2091:1969 r. Respirators for protection against harm ful dust, gases and scheduled agricultural chemicals

- RFN DIN 3181-1973 r. Atemfilter für Atemschutzgeräte. Kennzeichnung
- ZSRR GOCT 10184-75 Противогазы и респираторы промышленные фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующих коробок по парам вредных веществ.
- NRD TGL 21362/01.65 Filter fuer Atemschutzgeraete; Kennzeichnung
- TGL 21362/02.66 Pruefung der Resistenzzeit Gegen Gase und Dae mpfe