

ICS 71.100.30

G 89

备案号:



中华人民共和国安全生产行业标准

AQ 1102—2014

代替 MT60—1995

煤矿用炸药爆炸后有毒气体量测定方法和 判定规则

Test method and judge rules of the toxic gases formed
by detonation of permissible explosive

(报批稿)

2014 - 02 - 20 发布

2014 - 06 - 01 实施

国家安全生产监督管理总局 发布

前 言

本标准第6章和第7章为强制性的，其余为推荐性的。

本标准按照GB/T1.1—2009给出的规则起草。

本标准代替MT60—1995《煤矿用炸药爆炸后有毒气体量测定方法和判定规则》。本标准与MT60—1995相比，主要有以下变化：

- 增加了第2章规范性引用文件；
- 增加了第4章；
- 取消原标准4.1.1.5；
- 将原标准4.1.2.3.4修改为现标准6.1.2.3.4；
- 增加了6.1.3；
- 取消原标准4.2.6；
- 取消3.1中的c)对真空泵的要求；
- 压力的表示方法：将“hPa”换算成“kPa”；
- 将原标准中3.2 f)“分析天平：“感量0.2mg”改为“0.1mg”；
- 增加了仪器：4.2 n)温度计；
- 在本标准的5.3中将直径大于35mm的，改装成直径为35mm；
- 将% (m/m)和% (V/V)改为质量分数(%)和体积分数(%)；
- 将原标准中4.1.2.1.中“不确定度±1%”改为“相对不确定度±1%”；
- 将原标准4.2.2c中的“1+4+95”和4.2.2e中的“1+2”改为本标准6.2.2c中“1: 4: 9”和6.2.2e中“1: 2”，将4.2.3c中的“10、25mL”改为“10mL、25mL”；
- 取消5中的“有毒气体含量不合格的炸药，不准在井下使用”。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家安全生产监督管理总局提出。

本标准由全国安全生产标准化技术委员会煤矿安全分技术委员会(SAC/TC288/SC1)归口。

本标准起草单位：煤炭科学研究总院沈阳研究院、安标国家矿用产品安全标志中心、煤炭科学研究总院爆破技术研究所。

本标准主要起草人：弓启祥、段赟、凌伟明、夏斌、郑锋、张春雨、王玉成、董春海、刘永明。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

MT60—1995。

煤矿用炸药爆炸后有毒气体量测定方法和判定规则

1 范围

本标准规定了煤矿用炸药爆炸后有毒气体的术语和定义、方法提要、试样的制备和采集、有毒气体量测定和判定规则。

本标准适用于煤矿用炸药爆炸后有毒气体（一氧化碳和氮氧化物）含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 178	化学试剂	水泥强度试验用标准砂
GB/T 625	化学试剂	硫酸
GB/T 629	化学试剂	氢氧化钠
GB/T 631	化学试剂	氨水
GB/T 633	化学试剂	亚硝酸钠
GB/T 658	化学试剂	氯化铵
GB/T 678	化学试剂	乙醇（无水乙醇）
GB/T 1282	化学试剂	磷酸
GB/T 1294	化学试剂	L-酒石酸
GB/T 2306	化学试剂	氢氧化钾
GB 8031	工业电雷管	
HG/T 3—1287	化学试剂	氯化亚铜
HG/T 3—1289	化学试剂	线状氧化铜
SH/T 0417	液体石蜡	

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 有毒气体 toxic gass; poison gas

是指一氧化碳和氮氧化物。

4 方法提要

在一定的条件下，使一定量的炸药在一定容积的爆炸弹筒中爆炸，制得炸药爆炸后的气体试样，分别测定其中一氧化碳和氮氧化物的含量，再换算成有毒气体的总含量。

5 试样的制备和采集

5.1 试剂和材料

试验用材料如下:

- a) 石英砂：二氧化硅含量不低于90%，符合GB178的规定；
b) 雷管：8号金属壳瞬发电雷管，符合GB8031的规定；
c) 液体石蜡：透明，没有悬浮物和机械杂质及水，符合SH/T0417的规定。

5.2 仪器、设备

试验用仪器和设备如下:

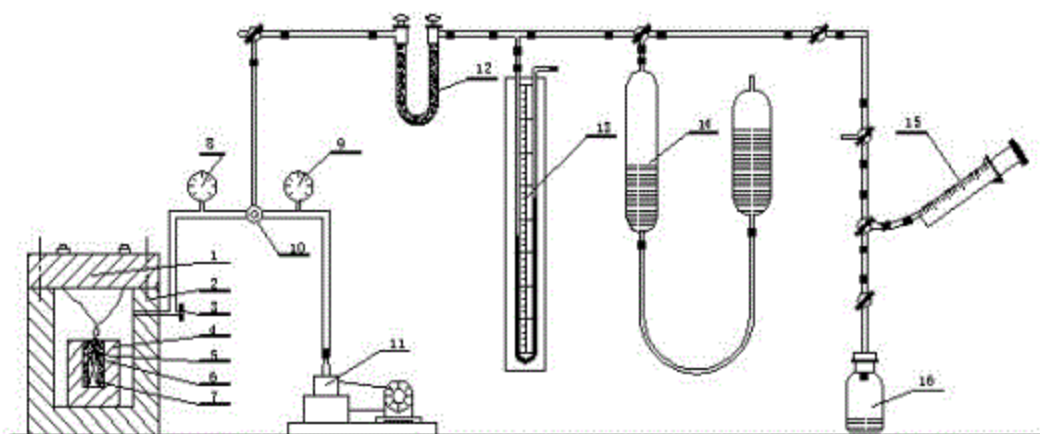
- a) 爆炸弹筒：外径600mm，内径350 mm，内部深度为550mm的钢制圆筒；
- b) 钢炮：外径240mm、高300mm的圆柱体，其中心孔径直径45mm、深度200mm；
- c) 真空泵；
- d) 水槽水银压力计：准确度 $\pm 0.04\text{kPa}$ ；
- e) 架盘天平：感量0.5g；
- f) 分析天平：感量0.1mg；
- g) 真空表：测量范围0~0.1MPa，准确度1.5级；
- h) 压力表：测量范围0~0.1MPa，准确度1.5级；
- i) U型水银压差计：准确度 $\pm 0.1\text{kPa}$ ；
- j) 采样瓶：容量50mL；
- k) 贮气瓶：内盛液体石蜡作限定液；
- l) U型干燥管：内装经焙烧的无水硫酸铜；
- m) 注射器：50mL。
- n) 温度计：精度为0.2℃

5.3 炸药试样制备

随机取2卷炸药,称取 $110.0 \pm 0.5\text{g}$ 炸药卷,将直径大于35mm的,改装成直径为35mm。雷管插入药卷深度为雷管全长的2/3。

5.4 爆炸生成气试样采集

5.4.1 爆炸生成气试样采集装置按图 1 进行组装。



- 1—弹筒盖;
- 2—弹筒;
- 3—阀门;
- 4—钢炮;
- 5—石英砂;
- 6—雷管;
- 7—药卷;
- 8—压力表;
- 9—真空表;
- 10—三通活塞;
- 11—真空泵;
- 12—U型干燥管;
- 13—水银压差计;
- 14—贮气瓶;
- 15—注射器;
- 16—采样瓶。

图1 爆炸生成气试样采集装置示意图

5.4.2 用抽真空方法检查弹筒通气阀门是否通畅,用钢丝刷或砂纸把接线柱上的灰尘和锈垢擦净,并把残留于弹筒中的灰尘用吸尘器清除干净。

5.4.3 将炸药试样装入钢炮(4)内孔中,再将称量好的 $300.0 \pm 0.5\text{g}$ 石英砂自然充填在炸药卷周围与上部。雷管脚线分别接到两个接线柱上。

5.4.4 盖紧弹筒盖(1),然后用真空泵(11)将弹筒(2)内气体抽至真空度 3.33kPa 以下,关闭阀门(3)。

5.4.5 用发爆器起爆药卷(7)。

5.4.6 炸药爆炸后,待弹筒(2)内气体冷却至室温后,开启阀门(3)。读取大气压力、室温和水银压差计(13)压差值。

5.4.7 排放弹筒(2)内一定量气体,以清洗系统内残留气体后,取弹筒一部分气体经过硫酸铜管脱水,置于贮气瓶(14)、球胆中留待测定用。

6 有毒气体量测定

6.1 一氧化碳含量的测定

6.1.1 化学吸收法

6.1.1.1 原理

爆炸生成气体中,二氧化碳用氢氧化钾溶液吸收,氧气用焦性没食子酸溶液吸收,一氧化碳用氨性氯化亚铜溶液吸收,剩余的一氧化碳经氧化铜管燃烧转化成二氧化碳,再用氢氧化钾溶液吸收。根据氨性氯化亚铜溶液吸收后减少的体积和氢氧化钾溶液吸收由一氧化碳转化成二氧化碳的体积,换算成一氧化碳的体积。

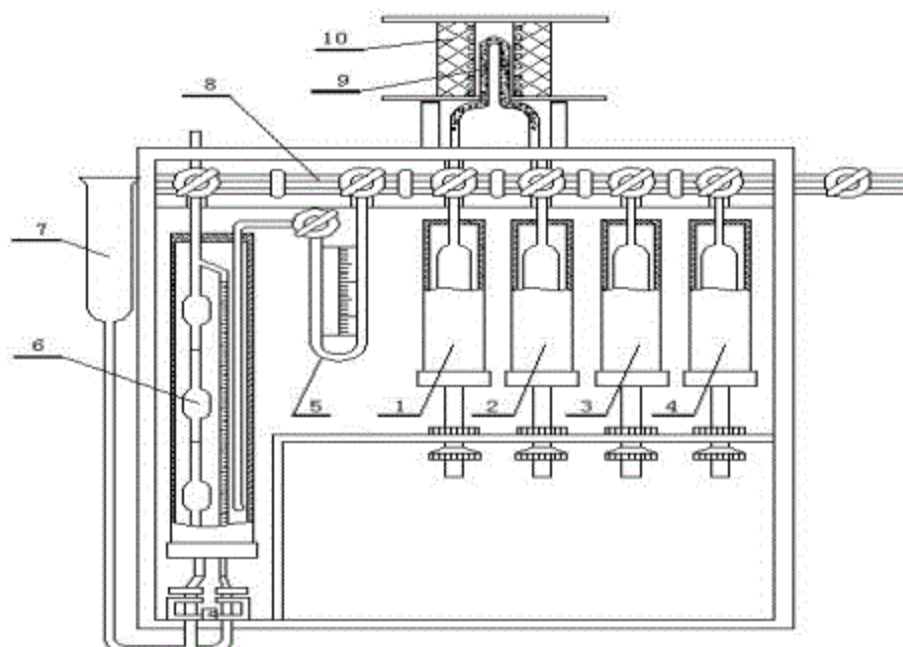
6.1.1.2 试剂和材料

试验用试剂和材料如下:

- a) 线状氧化铜：符合HG/T 3—1289标准的规定；
- b) 氢氧化钾溶液：用符合GB/T 2306规定的氢氧化钾配制成质量分数25%溶液；
- c) 氯化铵溶液：用符合GB/T 658规定的氯化铵配制成质量分数25%溶液；
- d) 硫酸溶液：用符合GB/T 625规定的相对密度为1.84的硫酸配制成质量分数10%溶液；
- e) 碱性没食子酸溶液：用焦性没食子酸配制成质量分数22%溶液（A溶液）；用符合GB/T2306规定的氢氧化钾300g溶于200g水中（B溶液）。使用时，以1份A溶液与6份B溶液加以混合；
- f) 氨性氯化亚铜溶液：称取32g符合HG/T 3—1287规定的氯化亚铜，溶解于110mL符合GB/T 658规定的25%氯化铵溶液中，再加入80mL~100mL符合GB/T 631规定的氨水。

6.1.1.3 仪器

气体分析器见图2。



- 1—氢氧化钾溶液吸收器；
- 2—硫酸溶液吸收器；
- 3—焦性没食子酸溶液吸收器；
- 4—氨性氯化亚铜溶液吸收器；
- 5—补偿压力计；
- 6—量管；
- 7—以水银为限定液的水准瓶；
- 8—梳形管；
- 9—氧化铜管；
- 10—电炉。

图2 气体分析器示意图

6.1.1.4 测定步骤

- 6.1.1.4.1 从氮气瓶冲入氮气检查梳形管（8）等测定系统的气密性；
- 6.1.1.4.2 测定时，取贮气瓶（14）中经脱水的干燥气体试样 40.0 ± 0.1 mL 于仪器量管（6）中。

6.1.1.4.3 将气体试样依次压入氢氧化钾溶液吸收器(1)、焦性没食子酸溶液吸收器(3)、氨性氯化亚铜溶液吸收器(4)。

6.1.1.4.4 用电炉(10)加热氧化铜管(9)燃烧氢气后经硫酸溶液吸收器(2)吸收。剩余的一氧化碳再经氢氧化钾溶液吸收器(1)吸收一氧化碳转化成二氧化碳。

6.1.1.4.5 测定结果的表述

一氧化碳含量按式(1)计算:

$$n_1 = \frac{V_{co}' + V_{co}''}{V_0'} \times 100 \quad (1)$$

式中: n_1 ——一氧化碳百分含量, 体积分数(%);

V_{co}' ——氨性氯化亚铜溶液吸收的一氧化碳量, 单位为毫升(mL);

V_{co}'' ——氢氧化钾溶液吸收的二氧化碳所对应的一氧化碳量, 单位为毫升(mL);

V_0' ——干燥的气体试样量, 单位为毫升(mL)。

平行测定两次, 允许差应不大于0.5%, 取算术平均值作为结果, 结果精确至0.1%。

6.1.2 气相色谱法

6.1.2.1 试剂和材料

- 13X 分子筛: 40~60目;
- 高分子微孔小球;
- 氩气: 纯度体积分数99%;
- 空气中一氧化碳气体标准物质, 标准值体积分数5.00%。相对不确定度±1%。

6.1.2.2 仪器、设备

- 气相色谱仪;
- 色谱柱: 内径3mm、长度2000mm, 分别装填13X分子筛和高分子微孔小球;
- 微处理机;
- 热导检测器。

6.1.2.3 测定步骤

6.1.2.3.1 开机后按下列条件把仪器调整到工作状态:

氩气流量20mL/min~40mL/min, 柱前压0.1MPa, 色谱柱温度和检测器温度为常温。

6.1.2.3.2 待基线稳定后, 打开微处理机, 即可进行气体试样分析。

6.1.2.3.3 用注射器注入一氧化碳一级标准物质两次, 校准仪器, 符合要求后方可进行气体试样分析。

6.1.2.3.4 测定结果的表述

平行测定两次, 允许差应不大于0.5%, 取算术平均值作为结果, 结果精确至0.1%。

6.1.3 红外线气体分析法

6.1.3.1 原理

根据一氧化碳对一定波长红外光有特征吸收,且一氧化碳含量与能量损失符合比耳定律,用一氧化碳标准气校正,直接测得结果。

6.1.3.2 试剂和材料

一氧化碳标准气:标准气中一氧化碳含量应与被测组分中一氧化碳含量接近。

6.1.3.3 仪器

红外线气体分析仪器:精度应不低于0.1%。

6.1.3.4 测定步骤

6.1.3.4.1 启动红外线气体分析器,待其稳定后,校正零点,通入一氧化碳标准气校正满度。

6.1.3.4.2 向红外线气体分析器中通入一定量的气体试样,测出一氧化碳的体积分数。

6.1.3.4 测定结果的表述

平行测定二次,允许差应不大于0.5%,取算术平均值作为结果,结果精确至0.1%。

6.2 氮氧化物含量的测定——分光光度法

6.2.1 原理

炸药爆炸时,生成的氮氧化物是一氧化氮和二氧化氮。其中一氧化氮被空气中的氧氧化成二氧化氮,二氧化氮被氢氧化钠溶液吸收生成硝酸盐和亚硝酸盐,加入显色剂,显现出桃红色,根据显色强度与二氧化氮含量成正比,采用分光光度法可测得二氧化氮含量。

6.2.2 试剂

试验用试剂如下:

- a) 亚硝酸钠:符合GB/T 633的规定;
- b) 氢氧化钠溶液:用符合GB/T 629规定的氢氧化钠配制成 $C(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$ 溶液;
- c) 显色剂:将化学纯萘基盐酸二氨基乙烯、符合GB/T 1294的规定对氨基苯磺酰胺和酒石酸按1:4:95质量比混合,在乳钵中研磨并混合均匀,装入棕色瓶中,置于干燥器内备用;
- d) 显色剂溶液:称取符合6.2.2 c)规定的30g显色剂溶于100mL符合GB/T1282的规定4%磷酸溶液中,用时现配;
- e) 吸收液:将0.1mol/L氢氧化钠溶液与符合GB/T 678的规定无水乙醇按1:2体积比混合配制;
- f) 亚硝酸钠贮备溶液:精确称取0.1500g符合GB/T 633的规定亚硝酸钠,用蒸馏水稀释1000mL容量瓶至刻度,摇匀为(A溶液)。准确取100mL(A溶液)转入1000mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀为(B溶液);
- g) 亚硝酸钠标准溶液(1mL该溶液含0.0015mg NaNO_2 ,相当于0.002mg NO_2):用移液管准确吸取10mL亚硝酸钠贮备溶液(B溶液)转入100mL容量瓶中,符合6.2.2 e)规定的吸收液稀释至刻度,摇匀。

6.2.3 仪器

- a) 分析天平:感量0.1mg;
- b) 分光光度计:波长准确度 $\pm 3\text{nm}$;

- c) 移液管: 10mL、25mL, 准确度±0.04mL;
 d) 刻度吸管: 1mL, 最小分度值0.01mL;
 5mL, 最小分度值0.01mL;
 10mL, 最小分度值0.01mL。

6.2.4 测定步骤

6.2.4.1 工作曲线的绘制

6.2.4.1.1 按照 6.2.2 g) 的要求分别准确吸取亚硝酸钠标准溶液, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 6.0, 7.0mL 于比色管中, 其对应的二氧化氮质量为 0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.008, 0.010, 0.012, 0.014mg。分别加符合 5.2.2 e) 要求的吸收液至 15mL 刻度。

6.2.4.1.2 用移液管分别吸取 5mL 显色溶液 (6.2.2d) 加入比色管 (6.2.4.1.1) 中。然后, 将比色管置于 (25±1)℃ 恒温水浴中, 保温约 30min, 使其完全显色。在分光光度计上, 用 1cm 比色皿, 以零标准溶液作参比, 于波长 545nm 处测定每一标准溶液的吸光度。

6.2.4.1.3 以二氧化氮的质量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6.2.4.2 二氧化氮的测定

6.2.4.2.1 用注射器 (15) 从贮气瓶 (14) 中分别取 40mL 干燥气体试样, 注入装有 15mL 二氧化氮吸收液的两个真空采样瓶 (16) 中, 气体试样经 24h 氧化和吸收。

6.2.4.2.2 准确吸取 5mL 显色溶液 (6.2.2 d) 于采样瓶 (16) 中, 按 5.2.4.1.2 条操作, 以试剂空白溶液作参比测定吸光度。根据吸光度在工作曲线上查得该试样所对应的二氧化氮的质量 (mg), 然后换算成二氧化氮体积百分含量。

6.2.5 测定结果的表述

氮氧化物的含量按式 (2) 计算:

$$n_2 = \frac{0.49 \times \alpha}{V_0} \quad (2)$$

式中: n_2 —二氧化氮百分含量, 体积分数 (%);

0.49—换算系数, 1mg 二氧化氮气体在标准状况下所占的体积, 单位为升每毫克 (L/mg);

α —由工作曲线上查得二氧化氮质量, 单位为毫克 (mg);

V_0 —标准状况下气体试样量, 单位为升 (L)。

平行测定两次, 允许差应不大于 0.3%, 取算术平均值作为结果, 结果精确至 0.01%。

6.3 有毒气体总量的计算

6.3.1 标准状况下, 每千克炸药爆炸后产生的气体的总体积 V_0 (L/kg) 按式 (3) 计算:

$$V_s = \frac{V_6 \times (P_4 + P_1 - P_2 - P_3) \times 273 \times 1000}{101.3 T_m} \quad (3)$$

式中: V_s —标准状况下, 每千克炸药爆炸后产生的干燥气体体积, 单位为升每千克 (L/kg);

V_6 —减去钢炮所占体积后, 弹筒的实际容积, 单位为升 (L);

- P_1 —测定时的大气压力，单位为千帕（kPa）；
 P_2 —抽真空时，弹筒内剩余压力，单位为千帕（kPa）；
 P_3 —温度为 T 度时空气饱和水蒸汽压力，单位为千帕（kPa）；
 P_4 —水银压差计的压差值，单位为千帕（kPa）；
 T —测定时的室温，单位为开尔文（K）；
 m —测定用炸药质量，单位为克（g）。

6.3.2 每千克炸药爆炸后，生成的一氧化碳和氮氧化物的体积分别按式（4）、（5）计算：

$$V_{CO} = V_s \times n_1 \text{ ----- (4)}$$

$$V_{NO_2} = V_s \times n_2 \text{ ----- (5)}$$

式中： V_{CO} —每千克炸药爆炸后生成的一氧化碳体积，单位为升每千克（L/kg）；

V_{NO_2} —每千克炸药爆炸后生成的氮氧化物体积，单位为升每千克（L/kg）。

6.3.3 每千克炸药爆炸后生成的有毒气体总量（按标准状况下折算成一氧化碳计）按式（6）计算：

$$V = V_{CO} + 6.5 V_{NO_2} \text{ ----- (6)}$$

式中： V —每千克炸药爆炸后生成的有毒气体总量，单位为升每千克（L/kg）；

6.5—将氮氧化物折算成一氧化碳时的毒性系数。

6.3.4 测定结果取两次平行测定值的算术平均值，并修约成个数位。平行测定的差值不应超过 10L/kg。

7 判定规则

本标准规定每千克炸药爆炸后生成的有毒气体总量（按标准状况下折算成一氧化碳计），不超过 80L 为合格，超过 80L，应加倍复检，仍以不超过 80L 为合格。