

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Analitycznej

Rozprawa doktorska

**WYTWARZANIE I CHARAKTERYSTYKA GAZOWYCH MIESZANIN
SPECJALNEGO PRZEZNACZENIA**

mgr Barbara Wrzos

Promotor: prof. dr hab. inż. Waldemar Wardencki

Gdańsk 2011

Pragnę serdecznie podziękować:

Panu prof. dr hab. inż. Waldemarowi Wardenkiemu

za wieloletnią opiekę merytoryczną nad prezentowaną pracą,
za wszechstronną pomoc, naukę, praktyczne rady
oraz za ukierunkowanie moich zainteresowań;

Panu dr inż. Mieczysławowi Bownikowi

za inspirację tematem pracy, udostępnienie swojej wiedzy
i doświadczenia z zakresu wytwarzania mieszanin wzorcowych;

oraz

Wszystkim osobom,

które obdarzyły mnie życzliwością i pomocą.

Najcieplejsze podziękowania składam mojej Rodzinie,
że zawsze wiedziałam, iż nie jestem sama.

DZIĘKUJĘ

Spis treści:

Wykaz skrótów i akronimów	1
ABSTRACT.....	2
WSTĘP	3
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	6
1. CHARAKTERYSTYKA, PRZECHOWYWANIE I PRZYRZĄDZANIE CZYNNIKÓW ODDECHOWYCH.	6
1.1. Czynniki oddechowe w nurkowaniu.	6
1.2. Klasyfikacja czynników oddechowych.	6
1.3. Wymagania dotyczące produkcji powietrza.	8
1.4. Wymagania dotyczące mieszanin oddechowych.	10
1.5. Badanie czynników oddechowych.	11
1.6. Przechowywanie czynników oddechowych.	13
1.7. Techniki wytwarzania wzorcowych mieszanin gazowych.	15
1.8. Metody przyrządzania nurkowych mieszanin do oddychania.	32
2. ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ CZYNNIKÓW ODDECHOWYCH.	33
2.1 Zanieczyszczenia pochodzące z gazów stosowanych do sporządzania czynników oddechowych.	33
2.2 Zanieczyszczenia pochodzące ze środków technicznych stykających się z czynnikiem oddechowym.	34
2.3 Zanieczyszczenia, których źródłem jest organizm ludzki.	34
3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA METOD POMIAROWYCH DO OZNACZANIA POSZCZEGÓLNYCH RODZAJÓW ZANIECZYSZCZEŃ.....	42
3.1. Spektroskopia mas.	42
3.2. Spektroskopia w podczerwieni.....	43
3.3. Chromatografia gazowa.	43
3.4. Metody elektrochemiczne.	44
3.5. Metody chemiczne.	44
3.6. Analizatory specjalnego przeznaczenia.....	45
3.7. Analizatory zawartości węgla organicznego.	46
3.8. Analizatory zawartości tlenków azotu.	46
3.9. Oznaczanie zanieczyszczeń po etapie ich wzbogacania.....	47
II. CEL PRACY	48
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	49
1. APARATURA I ODCZYNNIKI.....	49
2. KONSTRUKCJA PNEUMATYCZNEGO GENERATORA DO WYTWARZANIA GAZOWYCH MIESZANIN WZORCOWYCH.	50
2.1. Ogólna zasada przygotowywania wzorcowych mieszanin gazowych.	52
2.2. Wyniki.....	53
2.3. Dyskusja wyników.	53
2.4. Sposób przygotowania mieszanin typu <i>Nitroks</i> , <i>Helioks</i> i <i>Trimiks</i>	54
2.5. Podsumowanie.	57
3. WERYFIKACJA I SPRAWDZANIE SKŁADU WZORCOWYCH MIESZANIN GAZOWYCH.	57
3.1. Analizator helu i tlenu.	57

3.1.1.	Ogólna zasada działania detektorów termokonduktometrycznych.	57
3.1.2.	Konstrukcja taniego i prostego detektora TCD.....	58
3.1.3.	Weryfikacja składu wzorcowych mieszanin gazowych.	60
3.1.4.	Dobór czujnika elektrochemicznego do analizatora mieszanin typu <i>Helioks</i>	62
3.1.5.	Podsumowanie.	65
IV.	POSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.	66
V.	ANEKS.....	67
	Tabela 1. Wymogi dotyczące czystości powietrza [3].	67
	Tabela 2. Wymagania dotyczące czystości tlenu [3].	68
	Tabela 3. Wymagania dotyczące czystości azotu [3].	69
	Tabela 4. Wymagania dotyczące helu przeznaczonego do nurkowania [3].	70
	Tabela 5. Wymagania jakościowe dla mieszaniny nitroksowej [3].	71
	Tabela 6. Wymagania jakościowe dla mieszaniny helioksowej [3].	72
	Tabela 7. Wymagania jakościowe dla mieszaniny trimiksowej [3].	73
	Zaświadczenie z firmy LOTOS Petrobaltic	
VI.	LITERATURA.	74
VII.	DOROBEK NAUKOWY.....	79

Wykaz skrótów i akronimów

Skrót	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
ATP	<i>Adenosine triphosphate</i>	adenozynotrifosforan
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>	detektor płomieniowo jonizacyjny
IR	<i>Infra Red</i>	spektroskopia w podczerwieni
NAD	<i>Nicotinamide adenine dinucle</i>	dinukleotyd nikotyno amido – adeninowy
NADH₂	<i>Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate</i>	fosforan dinukleotydu nikotynamidoadeninowego
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>	detektor ciepłno - przewodnościowy

ABSTRACT

Diving becomes more and more popular sport in Poland. Amateur diving, particularly professional diving is connected with heavy risk of live. Taking depth in consideration, diving above 15 meters is endangered to oxygen poisoning, and diving on 30 meters is risked of nitrogen anaesthesia. Lack of enough insurance is the most popular reason for tragic accidents. It is required to diminish amount of oxygen and nitrogen on such depths. It is achieved, mixing oxygen or nitrogen with helium. In this way we are approaching a pressure oxygen and nitrogen under normal conditions for live advantageous. Consequently oxygen poisoning and nitrogen anaesthesia is eliminated. My doctoral thesis has two fundamental basic purposes.

First, designing and building the pneumatic generator of model gas mixture.

Secondly, devising simple and cheap helium and oxygen analyzer for verification of composition mixture assigned.

In foundation, pneumatic generator of model gas mixture should be designed for generating gas mixtures assigned as trimix, heliox, and nitrox with different percentage compositions. These gas mixtures are assigned to gas analyzers calibration. Generator of model gas mixture is able to use for generating respiratory mixtures destined for depth diving.

The error of two components mixtures generation does not exceed 2.4%, but for three components mixtures the error is higher reaching 8%.

Important part of the doctoral thesis was devising simple, cheap and dependable (reliable) gas analyzer for verification oxygen and helium components for heliox type mixtures. These two components are important parameters guaranteeing safety of diving. The thermal conductivity detector (TCD) was applied for analyzer building and commercially available oxygen cell characterized by 5 years lifetime. This detector is cheap, simple and reliable in use. It is equipped in typical commercially available temperature sensors such as PT 100 or PT 500 as detector heaters.

The analyzer is successfully used during saturated diving in Mining and Searching Petroleum and Gas Deposits of Petrobaltic Company S.A..

WSTĘP

Nurkowanie bez specjalistycznego wyposażenia jest coraz bardziej popularnym sportem w Polsce i na świecie. Nurkowanie sięga bardzo dawnych czasów. Wyposażenie nurka, które zostało wynalezione w XIX wieku (August Siebe, 1836), zasilane było powietrzem. Pierwsze próby zasilania niezależnym sprężonym powietrzem skończyły się niepowodzeniem. W 1860 roku Benoit Rouquayrol i August Denevrouze skonstruowali aparat, ale ich wynalazek się nie upowszechnił. W 1876 roku Henry Fleuss zapoczątkował rozwój tlenowych aparatów nurkowych. Tak więc czysty tlen był historycznie pierwszym sztucznym czynnikiem oddechowym.

Praktyczną granicą dla nurkowań operacyjnych przy użyciu powietrza ustalono w 1915 roku na 93 m wody. Praca na tej głębokości możliwa była jedynie w bardzo krótkim czasie (nie więcej niż 10 min), przede wszystkim ze względu na narkozę azotową i dużą gęstość czynnika oddechowego. W literaturze można spotkać doniesienia o próbach wykorzystania powietrza do nurkowań na dużych głębokościach, są one jednak powszechnie uznawane za niebezpieczne. Prawdopodobnie rekordzistą w tej dziedzinie jest Brent Gilliam, który w 1990 roku osiągnął głębokość 140 m wody, oddychając powietrzem. Po bardzo krótkim pobycie na tej głębokości miał jednak ogromne kłopoty z rozwiązywaniem najprostszych zagadnień arytmetycznych, pomimo że przygotowywał się do tych testów, przechodząc żmudny i długi trening adaptacyjny (w ciągu jednego roku nie miał dłuższej przerwy w nurkowaniach niż 6 dni; przez rok wykonał 627 nurkowań, z czego 103 na głębokości 90 m wody). Teoretyczne podstawy do zastosowania helu jako składnika czynników oddechowych dał Elihu Thomson. W 1924 roku specjaliści z Bureau of Mines przeprowadzili serię eksperymentów z użyciem mieszanin helowo – tlenowych jako czynnika oddechowego. Badania te przeprowadzono w stacji Eksperymentalnej w Pittsburghu w Pensylwanii. W 1927 roku specjaliści z U.S. Navy przenieśli dalsze eksperymenty do Waszyngtonu. Pierwsze eksperymenty prowadzono zarówno na zwierzętach, jak i na ludziach. W 1937 roku nurek ubrany w głębokowodny sprzęt klasyczny, oddychający mieszaniną helowo – tlenową, został sprężony w habitacie do stymulowanej głębokości nurkowania około 152 m wody (symulacja procesu nurkowania wiązała się z wystawieniem nurka jedynie na działanie gazu pod zwiększonym ciśnieniem – podczas normalnego nurkowania nurek jest ekspozowany także na mniejsze lub większe oddziaływanie środowiska wodnego). Nurka nie informowano o głębokości. Poproszony o ocenę, określił ją na niemal 30 m wody. Pierwszym praktycznym testem zastosowania mieszanin helowo –

tlenowych, jako czynnika oddechowego była akcja ratunkowa przeprowadzona na zatopionym, na głębokości około 74 m wody, okręcie podwodnym USS SQUALUS w 1939 roku. W 1940 roku Chris Lambertsen zaproponował użycie mieszanin tlenu z powietrzem lub helem do napełniania aparatów nurkowych i nurkowania do granicy toksyczności tlenu. W roku 1957 Andre Galerne użył mieszaniny 50 % tlenu w azocie podczas prac nurkowych prowadzonych we Francji (na głębokości do 18 ÷ 20 m wody). Uważa się, że były to pierwsze prace praktyczne, wykorzystujące wzbogacone w tlen powietrze, chociaż obecnie wiadomo, że już w 1915 roku firma Dräger zbudowała swój pierwszy aparat (DM40) zasilany mieszaniną tlenową – azotową. U.S. Navy zaczęła stosować *nitrox* od 1959 roku. Nie tylko nurkowie związani z wojskiem używali sztucznych czynników oddechowych. W 1937 roku inżynier Max Gene Nohl osiągnął głębokość 128 m wody w jeziorze Michigan, oddychając mieszaniną helowo – tlenową. W 1946 roku cywilny nurek Jack Brown wykonał symulowane nurkowanie przy użyciu mieszaniny helowo – tlenowej do głębokości 168 m wody. W innych krajach, gdzie dostawy helu objęte były restrykcjami (Stany Zjednoczone były w tym czasie jedynym producentem helu), nurkowie eksperymentowali z innymi rodzajami mieszanin gazowych.

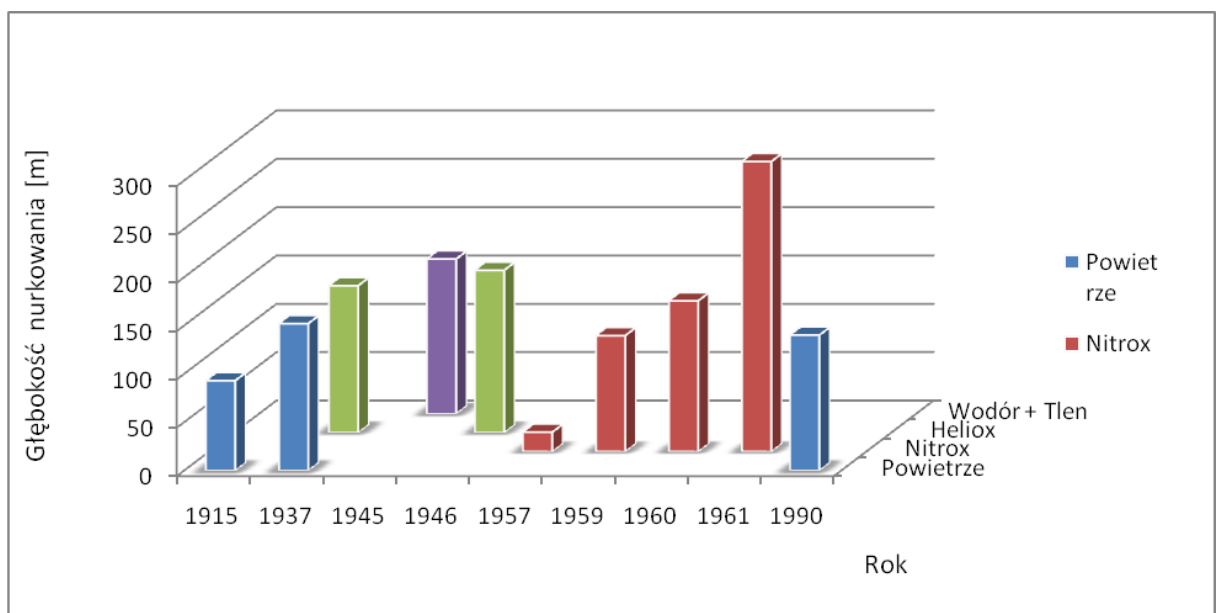
Na przykład szwedzki inżynier Arne Zetterström pracował nad zastosowaniem mieszanin wodorowo – tlenowych jako czynnika oddechowego. W 1945 roku po zakończeniu z powodzeniem testów nurkowych na głębokości 110 m wody, Zetterström osiągnął głębokość 160 m wody. Niefortunnie, na skutek nieporozumienia, został za szybko wyciągnięty na powierzchnię przez personel obsługujący platformę nurkową. Eksperyment zakończył się jego śmiercią. W 1959 roku Keller osiągnął głębokość 120 m wody oddychając mieszaniną 5 %_{obj.} tlenu w azocie. Rok później osiągnął on głębokość 156 m wody, z niezwykle krótką dekompresją. W 1961 roku w Tulonie w bazie nurków francuskich przeprowadził on serie eksperymentalnych nurkowań pozorowanych (przez nurkowanie pozorowane należy rozumieć nurkowanie w komorach wodnych kompleksu hiperbarycznego, gdzie ciśnienie wytworzone atmosferą gazową nad płytkim basenem wodnym pozoruje ciśnienie na żądanej głębokości nurkowania), osiągając 300 m wody. Keller do swoich dalszych eksperymentów zabierał ochotników. Po pierwszych sukcesach (osiągnięcie 222 m wody) w 1962 roku na skutek rozszczelnienia się dzwonu nurkowego doszło do wypadku. Zginął wówczas jeden z jego towarzyszy i jeden z nurków asekurujących dzwon.

Powszechnie uważa się, że „ojcem” powietrznego aparatu do swobodnego nurkowania (niezależnego aparatu powietrznego), tzw. akwalungu (1940), jest komandor Jaques Ives Cousteau. Wiadomo jednak, że koncepcja ta została zrealizowana dużo wcześniej, w 1860

roku, przez Benoita Rouquayrola i Augusta Denayroze'a. Był to jednak wynalazek przedwczesny i nie upowszechnił się. Dopiero konstrukcja Cousteau spowodowała rozwój swobodnego nurkowania.

Nowym rozdziałem w nurkowaniach z użyciem sztucznych czynników oddechowych były nurkowania saturowane rozpoczęte pod koniec lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Używano w nich różnego rodzaju czynników oddechowych w ślad za eksperymentami prowadzonymi podczas nurkowań poza strefą saturacji (krótkotrwałych) opisanych wcześniej. Obecnie jest to podstawowy sposób nurkowania na dużych głębokościach (ponad 150 m wody) oraz podczas prowadzenia długotrwałych prac podwodnych na średnich i dużych głębokościach. Jako czynnika oddechowego w nurkowaniach saturoowanych używa się najczęściej mieszanin helowo – tlenowych i azotowo – tlenowych.

Ogólny schemat stosowania różnych mieszanin stosowanych podczas nurkowania przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1 Zastosowanie różnych typów mieszanin oddechowych do nurkowania.

Celem niniejszej pracy jest skonstruowanie stosunkowo prostego i niezawodnego w działaniu analizatora do pomiaru stężenia helu i tlenu, a więc dwóch niezwykle istotnych podstawowych parametrów gwarantujących bezpieczeństwo nurkowania. Ponadto przedmiotem pracy jest skonstruowanie pneumatycznego generatora wzorcowych mieszanin gazowych. Mieszaniny takie są przeznaczone do kalibracji różnych analizatorów gazów. Pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych może być również wykorzystany do wytwarzania mieszanin oddechowych dla potrzeb nurkowań na różnych głębokościach.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. CHARAKTERYSTYKA, PRZECHOWYWANIE I PRZYRZĄDZANIE CZYNNIKÓW ODDECHOWYCH.

1.1. Czynniki oddechowe w nurkowaniu.

Bardzo ważną rolę w nurkowaniu odgrywa czynnik oddechowy. Czynnikiem oddechowym jest gaz lub mieszanina, którą oddycha nurek. Istotną rolę odgrywa czystość gazu lub mieszaniny dla nurka. O czystości czynników możemy mówić wtedy, gdy poziom zawartości domieszek szkodliwych jest niższy niż próg ujemnego oddziaływania na organizm nurka. Dlatego bardzo ważną rzeczą jest:

- precyzyjne przygotowanie mieszaniny,
- określenie zawartości (objętościowej) poszczególnych składników mieszaniny oddechowej,

oraz

- dokładne określenie zawartości domieszki szkodliwej w 1 m³ mieszaniny oddechowej [1].

Poniżej wyjaśniono kilka pojęć (terminów) pod którymi rozumie się czynniki oddechowe:

nitroks – mieszanina tlenu i azotu o określonym składzie i zawartości tlenu procentowo mniejszej lub większej niż w powietrzu,

helioks – mieszanina tlenu i helu o określonym składzie każdego z komponentów,

trimiks – mieszanina tlenu, azotu i helu o określonym składzie każdego z komponentów,

mieszanina hipooksyczna – mieszanina o zawartości tlenu poniżej 21 %,

mieszanina normooksyczna – mieszanina o zawartości tlenu równej 21 %,

mieszanina hiperooksyczna – mieszanina o zawartości tlenu powyżej 21 %,

tlen – czynnik oddechowy o określonym poziomie czystości stosowany do oddychania lub otrzymywania mieszanin oddechowych [2].

1.2. Klasyfikacja czynników oddechowych.

Czynniki oddechowe dzielimy na kilka grup ze względu na:

Tabela 1. Klasyfikacja czynników oddechowych.

Podział czynników oddechowych ze względu na:	Opis
Liczbę komponentów	<ul style="list-style-type: none"> - jednoskładnikowe – tlen, - dwuskładnikowe – <i>nitroks</i>, <i>helioks</i>, - trójskładnikowe – <i>trimiks</i>
Procentową zawartość tlenu	<ul style="list-style-type: none"> - mieszaniny hipooksyczne, - mieszaniny normooksyczne, - mieszaniny hiperooksyczne
Zastosowanie	<ul style="list-style-type: none"> - robocze stosowane do oddychania przez nurka podczas pracy, - dekompresyjne – stosowane do oddychania tylko podczas dekompresji, - lecznicze stosowane w rekompresji leczniczej, - awaryjne stosowane w przypadku sytuacji awaryjnych
Wykorzystanie w sprzęcie do oddychania	<ul style="list-style-type: none"> - stosowane w nurkowym sprzęcie do oddychania o obiegu zamkniętym (tlen lub gazy obojętne: azot, hel) - stosowane w nurkowym sprzęcie do oddychania o obiegu półzamkniętym (<i>nitroks</i>, <i>trimiks</i> i <i>helioks</i>), - stosowane w sprzęcie do oddychania o obiegu otwartym (powietrze lub <i>nitroks</i>, <i>helioks</i> i <i>trimiks</i> w których zawartość tlenu jest niższa w sprzęcie o obiegu półzamkniętym w odniesieniu do tego samego zakresu głębokości), - stosowane w nurkowym sprzęcie do oddychania typu wentylacyjnego (powietrze, <i>nitroks</i>, <i>trimiks</i>)
Maksymalną głębokość użycia	<ul style="list-style-type: none"> - tlen – w zależności od czasu i głębokości ekspozycji w dopuszczalnych granicach fizjologicznych, - powietrze, <i>nitroks</i>, <i>helioks</i> - do 50 m

Czynniki stosowane w nurkowaniu głębokowodnym powyżej 50 m to:

- *helioks*,
- *trimiks* [3 - 8].

POWIETRZE

Jednym z podstawowych czynników do oddychania jest powietrze. Ten naturalny czynnik do oddychania należy stosować do nurkowania na głębokości do 50 m oraz w sytuacjach awaryjnych – do głębokości 80 m z zachowaniem szczególnych warunków bezpieczeństwa. Czynnik ten może być również wykorzystywany do otrzymania sztucznych mieszanin do oddychania jako gaz – komponent.

Powietrze dla nurków nie powinno zawierać substancji szkodliwych, nie powinno mieć żadnego zapachu i żadnych zanieczyszczeń pyłowych, nawet o dopuszczalnym poziomie domieszek szkodliwych podanych w tabeli 1 w aneksie.

Jeżeli chodzi o powietrze, to wymagania jakościowe dotyczą dwóch klas czystości:

- klasa I – powietrze przeznaczone do nurkowania oraz stosowane jako składnik do przyrządzania mieszanin oddechowych dwu- i trójskładnikowych odpowiadających kl. II;
- klasa II – przeznaczone tylko do nurkowania z użyciem powietrza.

1.3. Wymagania dotyczące produkcji powietrza.

Powietrze należy sprężać, tj. ładować do zbiorników ciśnieniowych, w rejonie i czasie w którym nie występują zagrożenia zanieczyszczenia substancjami mającymi wpływ na jakość czerpanego powietrza atmosferycznego.

Sprężarki czerpiące powietrze atmosferyczne należy tak usytuować, aby lokalne źródła zanieczyszczeń nie wpływały na jakość produkowanego powietrza. Powietrze dla nurków uzyskiwane z powietrza atmosferycznego powinno być przefiltrowane poprzez separator wodno – olejowy ze zrzutem kondensatu, działający mechanicznie na usuwane aerozole oraz przez filtr aktywny usuwający ditlenek węgla, tlenek węgla, wodę lub parę wodną (wilgoć) oraz pary węglowodorów i zapachy.

W aneksie w tabeli 1 przedstawiono informacje o wymaganiach dotyczących jakości powietrza.

TLEN

Tlen przeznaczony do oddychania podczas nurkowania jest wykorzystywany w:

- aparatach tlenowych w zastosowaniu bojowym w zależności od czasu i głębokości ekspozycji (dopuszczalnych granicami fizjologicznymi),
- dekompresji i rekompresji leczniczej w komorach dekompresyjnych (do ciśnienia równoważnego ciśnieniu na głębokości 18 m),

- dekompresji w wodzie tylko do głębokości 8 m, a w wyjątkowych przypadkach do 9 m,
- otrzymywaniu roboczych i leczniczych mieszanin do oddychania.

Tlen dla nurków nie powinien zawierać zanieczyszczeń mechanicznych, powinien być pozbawiony zapachu oraz nie może zawierać domieszek szkodliwych większych niż podane w tabeli 2 w aneksie.

Jakość tlenu powinno określać się w dwóch klasach:

- klasa I – o jakości preferowanej, przeznaczony do przygotowania mieszanin oddechowych dwu- i trójskładnikowych i do bezpośredniego oddychania przez nurka;
- klasa II – przeznaczony do przygotowania mieszanin oddechowych dwu- i trójskładnikowych i do bezpośredniego oddychania przez nurka;

Tlen zgazowany klasy I należy przed dopuszczeniem do stosowania w nurkowaniu oczyścić z zanieczyszczeń mechanicznych [9 - 14].

AZOT

Azot jako naturalny składnik powietrza ma również zastosowanie do produkcji sztucznych mieszanin do oddychania np. *nitroksu*, *trimiksu*.

Azot jest przeznaczony do stosowania w mieszaninach do oddychania, powinien być gazem wolnym od zanieczyszczeń olejowych, zapachu oraz powinien zawierać dopuszczalną ilość domieszek szkodliwych.

W aneksie w tabeli 3 przedstawiono informacje o wymaganiach dotyczących jakości azotu.

Jakość azotu przeznaczonego do oddychania otrzymywanego ze zgazowania ciekłego azotu potwierdza się atestem [15, 16].

HEL

Hel jest gazem obojętnym, w mieszaninach oddechowych składnikiem *helioksu* i *trimiksu*. Jest gazem dopełniającym tlen lub tlen i azot, które są stosowane w mieszaninach używanych do oddychania na głębokości 200 m. Hel przeznaczony do nurkowania nie powinien być zawilgocony. Wymagania dotyczące jakości helu podano aneksie w tabeli 4. Hel przeznaczony do nurkowania uzyskuje się przez zgazowanie helu skroplonego [3, 17].

1.4. Wymagania dotyczące mieszanin oddechowych.

MIESZANINY NITROKSOWE

Mieszaniny *nitroksowe* powinny stosować się jako mieszaniny hiperoksyczne do nurkowania w aparatach o obiegu otwartym i półzamkniętym do głębokości 52 m. Należy je stosować także w dekompresji oraz rekompresji leczniczej. W przypadkach interoperacyjnych działań militarnych, sportowych, medycznych należy stosować typy *nitroksu* przedstawione tabeli 2.

Tabela 2. Typy *nitroksu*

TYP NITROKSU	ZAWARTOŚĆ PROCENTOWA O ₂ i N ₂ W MIESZANINIE	MAKSYMALNA GŁĘBOKOŚĆ NURKOWANIA DLA APARATÓW O OBIEGU OTWARTYM	MAKSYMALNA GŁĘBOKOŚĆ NURKOWANIA DLA APARATÓW O OBIEGU PÓLZAMKNIETYM
TYP I	60 % O ₂ i 40 % N ₂ ,	18 [m]	24 [m]
TYP II	40 % O ₂ i 60 % N ₂ ,	30 [m]	40 [m]
TYP III	32,5 % O ₂ i 67,5 % N ₂	40 [m]	52 [m]

W określonym sprężeniu do oddychania dopuszcza się inny skład *nitroksu* np. 55 % O₂ i 45 % N₂. Inny skład możliwy jest w określonym rekompresyjnym zabiegu leczniczym; typowym *nitroksem* leczniczym jest nitroks o składzie 50 % O₂ i 50 % N₂ stosowany w nurkowaniu do głębokości 20 m.

Mieszaniny *nitroksowe* powinny być wykonane zgodnie z założonym składem przy czym składniki powinny być dobrze wymieszane tzn., że mieszanina powinna być jednorodna.

Czystość mieszaniny zależy od czystości gazów komponentów oraz czystości zbiornika, w którym jest ona przechowywana.

Nitroks można otrzymać dwoma metodami:

- mieszając azot z tlenem,
- mieszając powietrze z tlenem.

Jeśli *nitroks* otrzymuje się z powietrza to do tego celu powinno stosować się powietrze klasy II [18 - 21]. Wymagania jakościowe dla mieszaniny *nitroksowej* przedstawiono w aneksie w tabeli 5.

MIESZANINY HELIOKSOWE

Mieszaniny *helioksowe* to mieszaniny hipooksyczne, które powinno stosować się na głębokościach od 50 m do 200 m. Mieszaniny te mają zastosowanie we wszystkich typach sprzętu do oddychania, tj. o obiegu otwartym, półzamkniętym i zamkniętym.

Mieszaniny *helioksowe* powinny tworzyć mieszaninę jednorodną.

Do otrzymania mieszaniny powinno stosować się hel i tlen o określonej czystości. Dokładność oznaczania tlenu zależy od tego na jakiej głębokości będzie on stosowany; dokładność ta waha się od 0,5 % do 0,1 % objętości (ostatnia wartość dotyczy głębokości 200 m). W celu uzyskania jednorodności należy mieszać mechanicznie lub stosować inne sposoby ujednorodnienia. Mieszaniny *helioksowe* można otrzymywać stosując wszystkie metody.

Wymagania jakościowe dla mieszaniny helioksowej przedstawiono w aneksie w tabeli 6.

MIESZANINY TRIMIKSOWE

Mieszaniny *trimiksowe* to mieszaniny hipooksyczne stosowane we wszystkich trzech typach sprzętu do oddychania na głębokościach od 50 m do 160 m. Mieszaniny *trimiksowe* powinny być mieszaniną jednorodną.

Czystość mieszaniny *trimiksowej* powinna wynikać z czystości gazów komponentów. Gazy te powinny mieć określoną czystość.

Dokładność oznaczenia tlenu powinna wynosi 0,5 % [3, 22 - 24].

Mieszaniny *trimiksowe* można uzyskiwać się trzema sposobami, mieszając:

- powietrze i hel (tlen – opcjonalnie),
- hel, azot i tlen,
- hel i *nitroks*.

Najdokładniejszy wymagany skład *trimiksu* można uzyskać mieszając wcześniej przygotowany *nitroks* i hel. Wymagania jakościowe dla mieszaniny *trimiksowej* przedstawiono w aneksie w tabeli 7.

1.5. Badanie czynników oddechowych.

Wyróżnia się dwa rodzaje badań czynników do oddychania:

- eksploatacyjne,
- produkcyjne lub po wytworzeniu mieszaniny.

Badania eksploatacyjne obejmują sprawdzenie:

- czystości powietrza,

- składu mieszaniny oddechowej.

W eksploatacyjnych badaniach czystości powietrza należy mierzyć lub sprawdzić wskaźnikiem dopuszczalną zawartość domieszek szkodliwych. Są to: ditlenek węgla, tlenek węgla, tlenki azotu, woda i węglowodory. Ponadto sprawdza się zawartość pyłów i organoleptycznie zapach.

W eksploatacyjnych badaniach mieszanin do oddychania wykonywanych bezpośrednio przed użyciem, należy prowadzić następujące badania:

- określenie zawartości tlenu w mieszaninach dwuskładnikowych; dokładność określenia zawartości tlenu może być o klasę niższa niż w badaniach produkcyjnych;
- obligatoryjnie określenie zawartości tlenu i zawartości jednego z gazów obojętnych; w badaniach eksploatacyjnych mieszanin trójskładnikowych;
- jeżeli mieszanina *trimiksowa* wykonywana jest z dwóch składników *nitroksu* lub powietrza i helu, a skład jej po zmieszaniu wymaga dodatkowego uzupełnienia tlenem, dopuszcza się pomiar tylko zawartości tlenu;
- podczas nurkowań saturowanych z wykorzystaniem sprzętu podwodnego w czasie ładowania czynnika oddechowego do zbiorników ciśnieniowych stałe monitorowanie czterech podstawowych zanieczyszczeń, tj. ditlenku węgla, tlenku węgla, wody i węglowodorów; podczas zasilania dzwonu nurkowego i nurków w czynnik oddechowy obligatoryjnie ciągły pomiar zawartości procentowej tlenu w mieszaninie oddechowej;
- w codziennej eksploatacji gazów – komponentów lub tlenu potwierdzenie jakości przez dostawcę stosownym atestem;
- podczas nurkowań saturowanych, gdy istnieje uzasadnione podejrzenie zanieczyszczenia mieszaniny oddechowej przez zbiornik, w którym jest ona przechowywana, zaleca się przeprowadzenie badania danej mieszaniny, polegającego na określeniu zawartości procentowej tlenu [25 - 28].

Pomiary poszczególnych mieszanin oddechowych przeprowadzane w badaniach produkcyjnych powinny być takie same, jak w przypadkach badań eksploatacyjnych, lecz powinny być wykonywane przyrządami o dokładności wyższej co najmniej o jedną klasę.

Badanie składu mieszaniny oddechowej powinno być wykonywane następująco:

- 4 h i 24 h po sporządzeniu mieszaniny; przy czym należy wykonać co najmniej trzy pomiary dla każdego punktu pomiarowego; ostatni pomiar jest podstawą do wystawienia atestu;
- z zastosowaniem innych metod, czas i liczbę pomiarów określa się dla danej metody pomiarowej doświadczalnie;

- gazy do kalibracji przyrządu lub zabezpieczające daną metodę pomiarową powinny być sporządzone z dokładnością minimum o klasę wyższą.

Próbki do badań powinno pobierać się według następujących zasad:

- ze zbiorników transportowych, jeśli używano ich do sporządzania mieszanin,
- ze zbiorników stacjonarnych (jeśli jest to możliwe pobierać z dwóch punktów – z części przedniej i tylnej),
- z wiązek butli, z króćca ładującego,
- z rurociągu bezpośrednio zasilającego systemy nurkowe.

Przed pobraniem próbki należy sprawdzić szczelność połączeń, a urządzenie probiercze co najmniej trzykrotnie przepłukać badaną mieszaniną (napęlnić i opróżnić, w przypadku zbiorników stalowych ciśnienie podnieść do 1 MPa i wypuścić).

Próbki powinny być dokładnie opisane na ścianie naczynia lub etykiecie. Opis powinien zawierać:

- nazwisko osoby pobierającej próbkę,
- rodzaj mieszaniny,
- punkt pobierania próbki,
- dokładny czas pobierania (godzina, dzień, miesiąc, rok) [3 - 31].

1.6. Przechowywanie czynników oddechowych.

Czynniki oddechowe mogą być przechowywane i magazynowane w stanie sprężonym w zbiornikach i butlach. Butle do eksploatacji dopuszcza właściwy Okręgowy Inspektorat Urzędu Dozoru Technicznego lub delegatura Wojskowego Dozoru Technicznego.

Czynniki oddechowe powinno się gromadzić w stanie sprężonym, przy ciśnieniu:

- 30 MPa – tylko w odniesieniu do powietrza,
- 20 MPa – dla gazów komponentów, powietrza i mieszanin.

Zbiorniki wszelkiego rodzaju przeznaczone do gromadzenia czynników oddechowych powinny być wewnątrz czyste, wolne od zanieczyszczeń mechanicznych i chemicznych, zwłaszcza w stanie wolnym. Szczególnie niedopuszczalne jest występowanie zanieczyszczeń olejowych lub innych olejopodobnych i tłuszczowych. Szczególną czystość należy zachować w przypadku czynników do oddychania zawierających więcej niż 25 % tlenu. Armatura powinna odpowiadać armaturze tlenowej, tj. powinna mieć specjalny rodzaj uszczelnień i zawory o bardzo małym skoku.

Dopuszcza się gromadzenie czynników do oddychania w zbiornikach i butlach, których wewnętrzne powierzchnie są pokryte powłokami antykorozyjnymi, których zastosowanie jest dopuszczone w przypadku przechowywania produktów spożywczych.

Za warunki eksploatacyjne przyjmuje się temperaturę od 15⁰ C do 50⁰ C w zakresie od 20 % do 100 % ciśnienia roboczego danego zbiornika. Każdy zbiornik stacjonarny powinien być wyposażony w instalację odwadniającą, a butle transportowe i aparaty niezależne powinny być wyposażone w rurki syfonowe.

Stan techniczny zbiornika, w tym czystość powierzchni wewnętrznych, sprawdza się podczas jego legalizacji. Ponadto stan techniczny i czystość zbiornika należy sprawdzić w przypadku wystąpienia objawów choroby u nurków, gdy istnieje uzasadnione podejrzenie, że objawy te są spowodowane złym stanem technicznym zbiornika.

Napełnienie zbiorników danym czynnikiem do oddychania powinno być poprzedzone trzykrotnym przepłukaniem zbiornika lub butli. W przypadku pierwszego napełniania zbiornika lub zmiany rodzaju mieszaniny w nim przechowywanej można stosować procedury podciśnieniowe i dwukrotne przepłukanie zbiornika.

Przechowywanie czynników do oddychania w butlach magazynowych nie powinno trwać dłużej niż trzy miesiące, należy jednak pamiętać o odwadnianiu butli raz na tydzień.

W przypadku butli aparatowych należy postępować ściśle z zaleceniami producenta zawartymi w instrukcji eksploatacji aparatu.

Każda butla lub zbiornik niestacjonarny powinien być wyposażony w etykiety z informacją zawierającą:

- nazwę dysponenta zbiornika,
- oznaczenie czynnika oddechowego,
- datę napełnienia,
- miejsce pobierania.

Napisy na etykietach powinny być trwałe i zabezpieczone przed działaniem warunków atmosferycznych.

Zbiorniki, w których przechowuje się czynniki oddechowe powinny być pomalowane i opisane zgodnie z normą PN-M-69210:1975 (PN-75/M-69210). Butle powinny być opisane. Barwne napisy i opisy na butlach lub zbiornikach powinny wskazywać czynnik do oddychania dla którego są przeznaczone, np. Powietrze, *Helioks*, *Nitroks*.

Butle zawierające gazy – komponenty do wytwarzania mieszanin do oddychania należy znakować zgodnie z normą PN-M-69219:1975 (PN-75/M-69219). Natomiast butle zawierające mieszaniny oddechowe należy znakować za pomocą barwnego kodu umieszczanego na butli. W przypadku mieszanin dwuskładnikowych kolor kodu nanosi się co 90⁰, a w przypadku mieszanin trójskładnikowych co 60⁰. W tabeli 3 przedstawiono sposób oznaczania czynników oddechowych.

Tabela 3. Oznaczenie kolorami powłok butli i kodu rodzaju czynnika [3].

LP.	NAZWA CZYNNIKA ODDECHOWEGO	BARWNE POWŁOKI ZBIORNIKA LUB BUTLI	BARWA KODU RODZAJU CZYNNIKA
1	2	3	4
1	<i>Nitroks</i>	niebieska	biało – czarne
2	<i>Helioks</i>	szara	biało – brązowe
3	<i>Trimiks</i>	szara	biało -brązowo-czarne

Oznakowanie nie dotyczy butli nurkowych aparatów oddechowych. *Nitroks* oznaczony jest umownym kolorem żółtym z pasem zielonym, *trimiks* – pasem brązowo – czarnym na różnym tle.

Zbiorniki i butle oprócz oznakowania barwnego powinny być opisane. Napisy powinny być:

- białe na niebieskim i brązowym tle,
- czarne na szarym tle.

Napisy należy umieszczać zgodnie z wymaganiami normy PN-M-69210:1975 (PN-75/M-69210).

W przypadku butli transportowych przeznaczonych do magazynowania jednego typu mieszanin należy podać skład tej mieszaniny, np. *nitroks* 40 % O₂ i 60 % N₂ [3, 32, 33].

1.7. Techniki wytwarzania wzorcowych mieszanin gazowych.

Od wielu już lat obserwuje się intensywny rozwój technik analitycznych wykorzystywanych do prowadzenia pomiarów różnych parametrów powietrza (wewnętrznego, zewnętrznego oraz tego na stanowisku pracy) i innych mieszanin gazowych. Z tego względu

istnieje ciągle zapotrzebowanie na gazowe mieszaniny wzorcowe i sytuacja taka będzie jeszcze przez długi czas. Mieszaniny te wykorzystywane są do kalibrowania licznych przyrządów pomiarowych – analizatorów gazu: cieplno – przewodnościowych, magnetycznych, optycznych, fotokolorymetrycznych, chromatografów gazowych, a także licznych typów czujników gazowych ostrzegających o wystąpieniu wybuchu czy też pożaru i szeroko stosowanych w górnictwie, przemyśle przeróbki ropy naftowej, produkcji amoniaku, mocznika i innych. Mieszaniny wzorcowe znalazły także zastosowanie wszędzie tam, gdzie warunkiem optymalnego przebiegu procesu jest stały skład mieszaniny reakcyjnej, a jej zmiana powoduje gwałtowne zmiany stopnia konwersji, szybkości reakcji lub wydajności, co niekorzystnie wpływa na cały proces produkcyjny [34]. Gazowe mieszaniny wzorcowe mają także duże zastosowanie w analizie śladowej związanej z ochroną środowiska, szczególnie tam gdzie zachodzi potrzeba otrzymania wyników o wysokiej jakości, co pociąga za sobą konieczność korzystania zarówno z matrycowych jak i bezmatrycowych materiałów odniesienia. Stosowanie takich materiałów odniesienia, których skład matrycy jak i stężenie analitu jest bliskie temu jakie możemy spotkać w rzeczywistych próbkach, pozwala nam na otrzymanie bardziej wiarygodnych wyników [35].

Mieszaninę gazową możemy określać terminem „wzorcowej” tylko wtedy, gdy spełnia ona ściśle wymienione poniżej wymogi [36, 37]:

- stałe, niezmiennie w czasie stężenie oznaczanego składnika,
- znajomość stężenia analitu w mieszaninie z dokładnością 2,5 – 3 razy większą niż dokładność kalibrowanej aparatury,
- dostateczną dostępność, z uwagi na znaczną, niezbędną ilość oznaczeń na etapie wzorcowania aparatury,
- znajomość wszystkich źródeł błędów [37, 38].

W skład gazowych mieszanin wzorcowych wchodzi ściśle określona ilość oznaczanego składnika (analitu), pełniącego funkcje wzorca analitycznego oraz gaz rozcieńczający [39,40]. Biorąc pod uwagę skład wyróżnia się jedno - i wieloskładnikowe mieszaniny wzorcowe. Te pierwsze zawierają tylko jeden składnik oznaczany [41, 42]. Szczególnym przypadkiem gazowej mieszaniny wzorcowej jest tzw. **gaz zerowy**, który jest czystym gazem rozcieńczającym nie zawierającym analitu. Jest on szeroko stosowany jako gaz rozcieńczający do sporządzania mieszanin wzorcowych, jako gaz nośny do chromatografów gazowych i innych urządzeń pomiarowych, oraz jest niezbędny do wyznaczania położenia punktu zerowego przyrządów analitycznych [43, 44]. Specyficznym rodzajem gazu zerowego jest powietrze zerowe, które

otrzymuje się poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach generowanego elektrolitycznie tlenu i azotu lub poprzez oczyszczanie powietrza z butli ciśnieniowych lub powietrza atmosferycznego. Podstawowym zadaniem do jakiego wykorzystuje się gazowe mieszaniny wzorcowe jest etap kalibracji będący integralną częścią każdej metody analitycznej [45].

Mieszaniny oddechowe wykorzystywane są przede wszystkim w nurkowaniach głębokich, dlatego bezpieczeństwo nurków w warunkach hiperbarycznych (habitat, atmosfera aparatu nurkowego itp.) zależy bezpośrednio od jakości wykorzystywanego czynnika oddechowego (dokładności wykonania i zawartości zanieczyszczeń). Istnieje szereg technik wytwarzania wzorcowych mieszanin gazowych przedstawionych w wielu publikacjach oryginalnych i w pracach przeglądowych. Wieloskładnikowe mieszaniny gazowe, służące jako czynnik oddechowy, można otrzymać różnymi technikami [1, 46 - 49].

Istnieją trzy podstawowe grupy technik sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych: **techniki statyczne, dynamiczne i mieszane**, które stanowią kombinację dwóch poprzednich technik.

Jest rzeczą oczywistą, że proces przygotowania gazowych mieszanin wzorcowych jest dużo bardziej skomplikowany niż procesy wytwarzania wzorców w fazie ciekłej lub stałej. Dodatkowo stopień trudności wzrasta wraz z obniżeniem poziomu stężenia analitu w przygotowywanym wzorcu gazowym, a już szczególnie skomplikowaną sprawą jest przygotowywanie gazowej mieszaniny wzorcowej, w której stężenie analitu powinno znajdować się na poziomie śladów (ppm - ppb v/v) lub mikrośladów (ppt - ppq lub niżej). Dlatego też w praktyce laboratoryjnej możemy spotkać się z szeregiem ważnych problemów i utrudnień pracując z użyciem mieszanin gazowych zawierających niskie lub bardzo niskie stężenia składnika mierzzonego. Do najważniejszych występujących problemów podczas przygotowania mieszanin wzorcowych trzeba zaliczyć [50, 51]:

- procesy adsorpcji i desorpcji analitów na ściankach i stosowanych naczyń i połączeń,
- zmiany składu gazowych mieszanin wzorcowych związane z objętością zanieczyszczeń w gazie wypełniającym naczynie przed wprowadzeniem do niego badanej mieszaniny,
- trudności techniczne związane z dokładnością homogenizacji mieszaniny i wynikające z tego powodu niebezpieczeństwo zaistnienia zjawiska rozwarstwienia (stratyfikacji) mieszaniny gazowej,

- występowanie zanieczyszczeń związanych z samą metodą pomiarową (tzw. szumy przyrządów),
- konieczność oznaczania składnika mierzzonego w gazowej mieszaninie wzorcowej z dokładnością co najmniej o rząd wielkości większą niż w przypadku pomiaru tego samego analitu w gazowych próbkach rzeczywistych,
- trudności w zapewnieniu jednakowego sposobu transportu do detektora zarówno wzorcowej mieszaniny gazowej, jak i analizowanej próbki rzeczywistej,
- konieczność uzyskania mieszaniny wzorcowej o podobnym składzie matrycy jak w przypadku analizowanej próbki,
- możliwość występowania „pików duchów”, które są graficznym obrazem szumów wytwarzanych przez detektor, pojawiających się w trakcie analiz mieszanin gazowych przy wykorzystaniu technik chromatograficznych.

Technika objętościowa dynamiczna: technika, w której strumienie dwóch lub więcej gazów o znanych objętościowych natężeniach przepływu w określonych warunkach łączą się w pojedynczy strumień. Do tej grupy należą m.in. następujące warianty:

- ***technika nasycania (odparowanie):*** technika, w której strumień gazu przepływa nad powierzchnią substancji lub przez substancję zdolną do parowania lub sublimacji utrzymaną w stałej temperaturze. W stanie równowagi stężenie substancji w strumieniu gazu będzie zdeterminowane przez prężność pary tej substancji w danej temperaturze;
- ***technika membranowa (permeacja):*** technika, w której strumień gazu omywa porowatą lub sporządzoną z materiału półprzepuszczalnego rurę lub inny pojemnik, zawierający lotną substancję obecną zwykle w postaci fazy ciekłej i pary nasyconej;
- ***technika dyfuzyjna:*** technika, w której gaz lub para dyfunduje przez element ograniczający kontakt między fazami do strumienia gazu o stałym natężeniu przepływu. Jeśli temperatura i ciśnienie dyfundującej substancji pozostają stałe przy wlocie oraz wewnątrz elementu ograniczającego, wówczas ułamek masowy tej substancji w strumieniu gazu będzie stały;
- ***technika porównawcza:*** technika, w której stężenie składnika w mieszaninie mierzone jest przez porównanie z inną mieszaniną lub mieszaninami, zawierającymi ten składnik o znanym stężeniu;
- ***oraz inne techniki np.:*** elektroliza, reakcje chemiczne oraz mieszanie strumieni gazów

Technika objętościowa statyczna: technika, w której mieszanina jest sporządzona przez zmieszanie dwóch lub więcej gazów pochodzących z dwóch lub więcej pojemników o znanej pojemności, przy czym wszystkie operacje dokonywane są w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Wyliczony ułamek objętościowy składnika w mieszaninie może różnić się od ułamka molowego, jeśli mieszanina nie zachowuje się jak gaz doskonały. Do niej należą m. in. następujące techniki:

- **technika manometryczna:** technika polegająca na sukcesywnym wprowadzaniu składników mieszaniny do uprzednio opróżnionej butli gazowej i pomiarze ciśnienia po wprowadzeniu każdego składnika;
- **technika grawimetryczna:** technika, w której każdy składnik mieszaniny dodawany jest kolejno do butli gazowej zważonej przed napełnieniem i po dodaniu każdego składnika. Stężenia składników podawane są w postaci ułamków masowych lub ułamków molowych;
- **oraz inne techniki np.:** ciśnieniowe - wolumetryczne, pod ciśnieniem atmosferycznym – pojedyncza komora o stałej objętości, szereg komór o stałej objętości, komora o zmiennej objętości (worek) [52, 53].

Dynamiczne techniki objętościowe polegają na wprowadzeniu strumienia gazu **A** o natężeniu przepływu q_A do strumienia gazu dopełniającego **B** o stałym natężeniu przepływu q_B . Gaz **A** może być zarówno czystym składnikiem **I**, jak i sporządzoną inną metodą mieszaniną zawierającą składnik **I** o stężeniu C_{IA} .

Natężenie przepływu powstałej mieszaniny **M** gazów **A** i **B**, w której stężenie składników **I** wynosi C_{IM} , jest określone jako q_M . Wartość stężenia końcowego C_{IM} oblicza się na podstawie natężeń przepływu gazów **A** i **B** lub stosunku q_A/q_B według równania:

$$C_{IM} = C_{IA} \left(\frac{q_A}{q_A + q_B} \right) \quad (1)$$

W równaniu założono, że stężenie C_{IB} składnika **I** w gazie **B** wynosi zero.

Wprowadzanie gazu **A** do gazu **B** może odbywać się w sposób ciągły (jak na przykład w metodzie przenikania) lub pseudociągły (jak przy stosowaniu tłokowych pomp objętościowych). Mieszanina przed wprowadzeniem do analizatora powinna przejść przez mieszalnik. Jest to szczególnie ważne przy pseudociągłym wprowadzaniu gazu **A** do

strumienia gazu **B**. Natężenie przepływu składnika **A** mierzy się bezpośrednio, jako natężenie objętościowe lub masowe, albo pośrednio przez pomiar zmian właściwości fizycznych gazu.

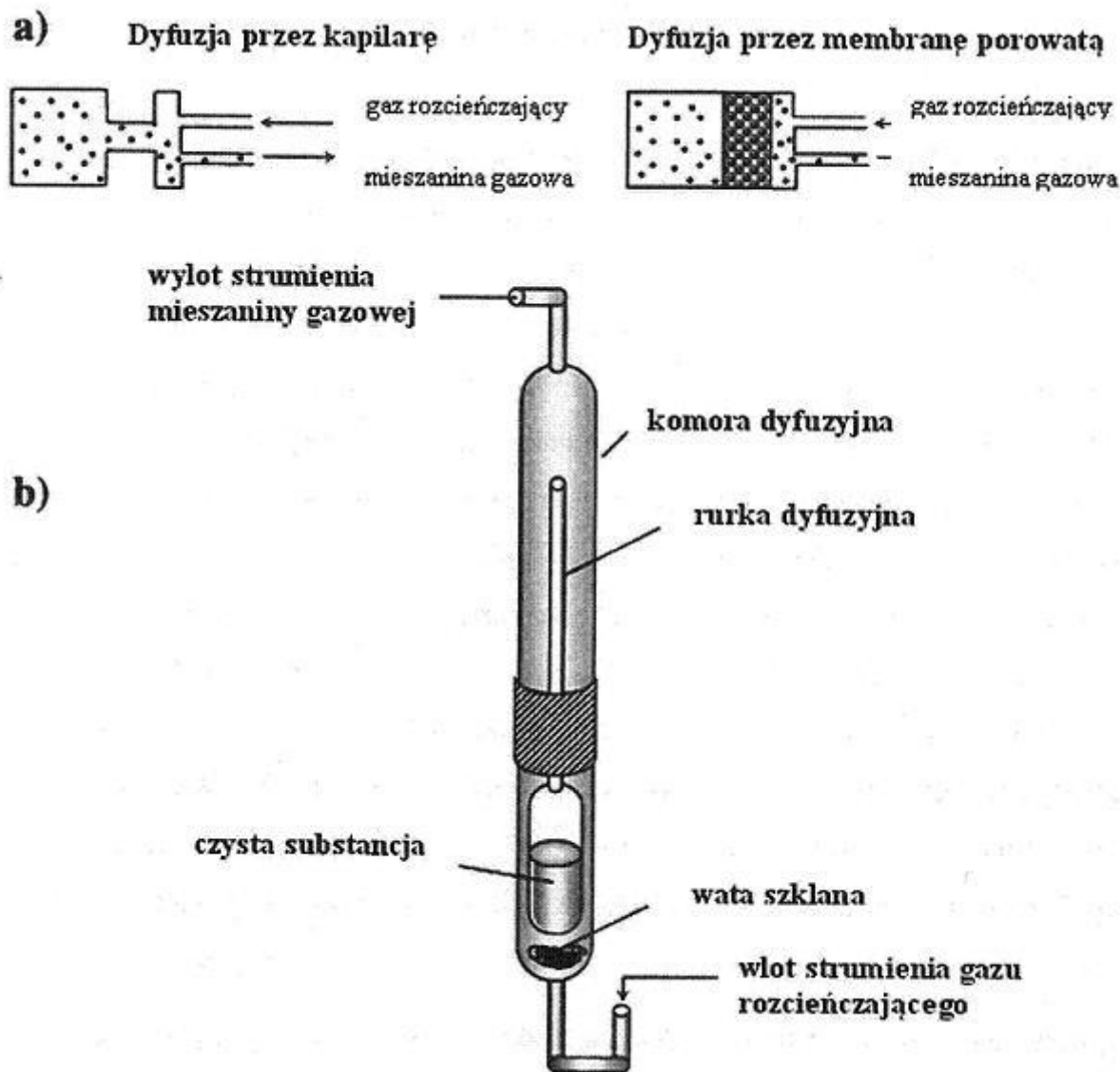
Przy sporządzaniu mieszanin dynamiczną techniką objętościową wytwarzany jest ciągły strumień mieszaniny wzorcowej wprowadzany do analizatora, ale na ogół technika ta nie daje możliwości tworzenia zapasu mieszaniny przez jej magazynowanie pod ciśnieniem.

Podstawowe techniki stosowane do sporządzania mieszanin wzorcowych to techniki oparte na:

1. Działaniu dozujących pomp objętościowych – każdy gaz podawany jest oddzielnie przez olejową pompę tłokową i miesza się z pozostałymi gazami przy wylocie pompy. Jedna pompa poruszana jest ze stałą szybkością przez synchroniczny silnik, a pozostałe poruszane są z prędkościami proporcjonalnymi przez koła zębate. Zmiana kół zębatach powoduje zmianę składu mieszaniny. Pompy mogą mieć tę samą wydajność co umożliwi uzyskanie mieszanin o stężeniach, wynoszących do 10 % lub więcej, lub mogą mieć różne wydajności, dzięki czemu uzyskać można stężenia z zakresu 1 – 10 [%].
2. Okresowym dozowaniu – przez układ przepływa w sposób ciągły gaz dopełniający B. W regularnych odstępach czasu objętość tego gazu jest zastąpiona przez równoważną objętość gazu A.
3. Ciągłym dozowaniu – gazowy lub ciekły wskaźnik wzorcowy o natężeniu przepływu q_A jest wstrzykiwany w sposób ciągły za pomocą mechanicznie poruszanego tłoka strzykawki do przepływającego w sposób ciągły przez układ gazu dopełniającego, którego natężenie przepływu jest równe q_B . Po wymieszaniu, w szklanym aparacie, tak sporządzonej mieszaniny wzorcowej pobierać można próbki pod ciśnieniem atmosferycznym.
4. Przepływie strumienia gazu przez kapilary – składnik wzorcowy q_A przechodzi przez rurkę kapilarną w warunkach stałego spadku ciśnienia do strumienia gazu rozcieńczającego o stałym natężeniu przepływu q_B . Natężenie przepływu strumienia gazu rozcieńczającego mierzyć można za pomocą innej rurki kapilarnej.
5. Przepływie gazu przez zwężki soniczne – korzyścią wynikającą z przepływu sonicznego (szybkość przepływu gazu przez zwężkę jest równa szybkości dźwięku) jest, że temperatura i ciśnienie dla strumienia gazu za zwężką są stałe, gdy stosunek ciśnienia jest większy od 2. Procedurę można łatwo zastosować do sporządzania

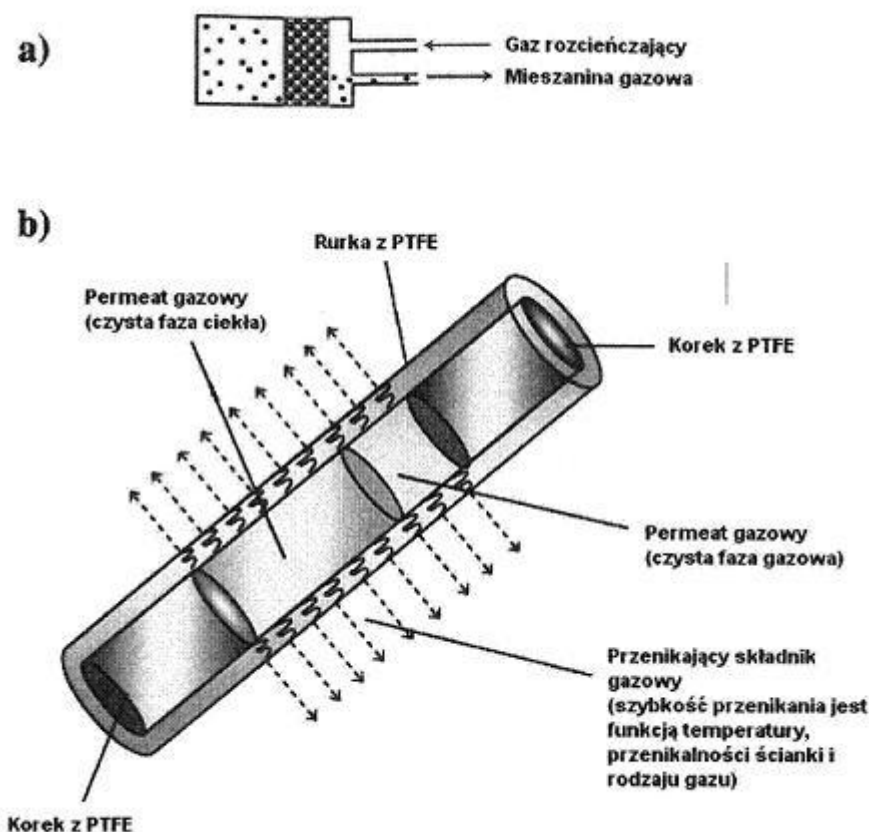
mieszanin, zawierających n składników. Tę technikę sporządzania mieszanin wzorcowych można zastosować tylko wtedy, gdy użyte składniki są całkowicie pozbawione jakichkolwiek stałych lub ciekłych zanieczyszczeń. W przypadku, gdy stosuje się mieszaninę gazową zawierającą składniki w stanie bliskim nasycenia, to należy upewnić się, że nie zachodzi kondensacja tego składnika na skutek obniżenia temperatury w zwężce.

6. Wykorzystaniu regulatorów przepływu masowego – technika, w której stosuje się urządzenia kontrolujące przepływ masy, umożliwia uzyskanie stabilnych przepływów masy jednego lub kilku składników gazowych. Termiczny czujnik przepływu masy wykrywa różnice temperatury przed i po przejściu strumienia gazu nad włóknem żarzoną prądem elektrycznym. Czujniki umieszczone przed i za włóknem są podłączone do mostka Wheatstone’a. Stopień niezrównoważenia mostka zależy od wartości natężenia przepływu, a uzyskany sygnał po wzmocnieniu i linearyzacji wskazuje natężenie przepływu masy i steruje elektrycznym zaworem regulacyjnym. Jeżeli urządzenie kontrolujące przepływ masy zostanie skalibrowane w stosunku do jakiegoś gazu, to kalibrację dla innego gazu można oprzeć na obliczeniach, w których wykorzystuje się odpowiednie znane współczynniki. Wartości liczbowe współczynników zależą głównie, lecz nie wyłącznie, od ciepła właściwego gazów pod stałym ciśnieniem C_p .
7. Zjawisku dyfuzji – technika ta opiera się na stałości dyfuzji par do strumienia gazu dopełniającego przez rurkę połączoną ze zbiornikiem, zawierającym składnik wzorcowy w stanie ciekłym. Natężenie przepływu gazu dopełniającego nie powinno przekraczać 1 [l/min], a ponadto niezbędna jest kontrola temperatury w komorze dyfuzyjnej z dokładnością do $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Szybkość dyfuzji może być określona przez ważenie pojemnika zawierającego składnik wzorcowy.



Rys. 2. Schemat wprowadzania strumienia analitów do strumienia gazu rozcieńczającego przy wykorzystaniu zjawiska dyfuzji przez kapilarę i przez membranę porowatą (a) oraz schemat budowy rurki dyfuzyjnej (b) [35].

8. Zjawisku przenikania – składnik wzorcowy jest zawarty w zamkniętej rurce lub pojemniku, który w całości lub w części sporządzony jest z polimeru, przez który przenikać może składnik. Składnik znajduje się zwykle w rurce w formie cieczy w równowadze z parą, lecz może być również w stanie gazowym. W pierwszym przypadku szybkość przenikania składnika pozostaje stała tak długo, jak obecna jest w układzie faza ciekła, a w drugim przypadku szybkość przenikania maleje przy wzroście ciśnienia gazu. W obydwu przypadkach szybkość przenikania zależy od temperatury, przy czym zależność ta jest silniejsza, gdy stosuje się składnik w fazie ciekłej.



Rys. 3. Schemat wprowadzania strumienia analitów do strumienia gazu rozcieńczającego przy wykorzystaniu zjawiska spermacji (a) oraz schemat budowy rurki permeacyjnej (b) [35].

We wszystkich przypadkach, szczególnie gdy sporządza się mieszaniny o dużym stopniu rozcieńczenia składnika wzorcowego, materiały stosowane do budowy aparatury należy dobierać biorąc pod uwagę ich odporność na korozję oraz właściwości sorpcyjne (zwykle stosuje się szkło, teflon i stal nierdzewną). Należy podkreślić, że zjawiska korozji i sorpcji odgrywają mniejszą rolę w dynamicznych technikach sporządzania mieszanin niż w technikach statycznych.

Przy sporządzaniu mieszanin można brać pod uwagę liczne warianty lub kombinacje podstawowych technik; ponadto wieloskładnikowe mieszaniny mogą być przygotowywane przez kolejne rozcieńczenia.

Niektóre z powyższych sposobów umożliwiają przeprowadzenie obliczeń składu mieszanin wzorcowych na podstawie podstawowych danych fizycznych (np. szybkość dyfuzji masy, szybkość przepływu przez kapilary). Ponieważ wszystkie opisane sposoby sporządzania mieszanin mają charakter dynamiczny i są oparte na stabilnych natężeniach

przepływu, w związku z tym bardzo ważną rzeczą jest kalibracja metod pomiaru natężenia przepływu poszczególnych strumieni lub ich stosunku oraz określenie końcowego składu mieszaniny. Dokładność sporządzenia mieszaniny o danym składzie jest uzależniona od metod kalibracji. Precyzja stosowanej techniki dynamicznej jest również związana z metodami kalibracji. Dane o składzie mieszaniny zależą od zastosowanej metody kalibracji i od techniki sporządzania mieszaniny [54 - 59].

Jedną z technik dynamicznych jest **technika membranowa**. Jest to ciągła, dynamiczna technika służąca do sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych. Wyrażone w postaci ułamka objętościowego stężenie składnika wzorcowego w mieszaninach sporządzonych tą metodą mieści się zwykle w zakresie między 10^{-9} a 10^{-5} , a dokładność, jaką można uzyskać, wynosi 2 % stężenia wzorcowego (w praktyce stężenia mogą być również wyrażone w mikrogramach na metr sześcienny). W rozważanym zakresie stężeń trudno jest uzyskać stabilną mieszaninę gazową; z tego względu niezbędne jest przygotowanie mieszaniny wzorcowej tuż przed jej użyciem i przeniesienie możliwie najkrótszą drogą do miejsca, w którym będzie wykorzystana.

Zasada techniki polega na przenikaniu wybranego składnika wzorcowego (SO_2 , NO_2 , NH_3 itd.) przez odpowiednią membranę do strumienia gazu nośnego, który stanowi uzupełniający składnik sporządzanej mieszaniny. Składnik wzorcowy o dużej czystości jest zawarty w rurze, która jest całkowicie lub częściowo omywana przez gaz dopełniający o stałym strumieniu. Cząsteczki gazu wzorcowego przenikają do gazu dopełniającego, który musi być gazem o wysokiej czystości, a szczególnie nie powinien zawierać nawet śladowych ilości składnika wzorcowego.

Gaz dopełniający powinien być dobrany w taki sposób, by nie było żadnych oddziaływań między nim a materiałem, z którego jest wykonana rura dyfuzyjna.

Szybkość dyfuzji przez membranę zależy od rodzaju substancji, od rodzaju struktury i pola powierzchni membrany oraz od temperatury i różnicy ciśnień cząstkowych gazu wewnątrz i na zewnątrz rury dyfuzyjnej. Niezmienność tych parametrów można uzyskać dzięki odpowiedniemu postępowaniu.

Obecny stan wiedzy nie pozwala na podanie równania, które przedstawiałoby dokładnie omówione powyżej zjawisko przenikania gazu przez membranę półprzepuszczalną.

Jeśli utrzymuje się stałą szybkość dyfuzji, to szybkość tę można określić za pomocą prostej czynności ważenia, wykonywanej w odpowiednich odstępach czasu.

Ponieważ na szybkość dyfuzji wpływa wiele parametrów, sporządzanie mieszaniny wymaga spełnienia podanych poniżej wymagań, które dotyczą rury zawierającej składnik wzorcowy:

- - pomiędzy dwoma ważeniami rura powinna być utrzymana w temperaturze, której wahania są możliwie jak najmniejsze,
- - zewnętrzna część rury powinna być w sposób ciągły omywana gazem nośnym, aby ciśnienie cząstkowe składnika wzorcowego na zewnątrz utrzymane zostało na nieznacznym poziomie,
- - ciśnienie gazu we wnętrzu rury, w czasie pomiędzy ważeniami, powinno być stałe, a więc składnik wzorcowy w rurze powinien: albo znajdować się częściowo w fazie ciekłej, albo jego ilość powinna być duża w porównaniu z ubytkiem masy na skutek przenikania przez materiał półprzepuszczalny.

Stężenie C składnika wzorcowego w tak przygotowanej mieszaninie jest funkcją szybkości dyfuzji tego składnika z rury oraz strumienia gazu rozcieńczającego.

Wyrażone jest ono wzorem:

$$C = \frac{q_m}{q_v} \quad (2)$$

gdzie:

q_m – jest szybkością dyfuzji (czyli masowym strumieniem) składnika wzorcowego w ustalonych warunkach,

q_v – jest, wyrażonym w odpowiednich jednostkach, strumieniem gazu rozcieńczającego [60].

Inną techniką jest *technika porównawcza*.

Techniki porównawcze stosuje się zwykle w przypadku, gdy nie dysponuje się dużymi ilościami gazu np.: w przypadku mieszanek gazowych pod wysokim ciśnieniem. Mieszanki takie są sporządzane w sposób, który nie zawsze charakteryzuje się wysokim stopniem dokładności, lecz z praktycznego punktu widzenia wygodnie jest stosować je do kalibracji po przeprowadzeniu dokładnej analizy pozwalającej na określenie stężeń składników.

Określić należy stężenie każdego składnika mieszanki, ale trzeba zauważyć, że stopień dokładności z jakim podana będzie wartość stężenia zmieniać się może w szerokich granicach w zależności od rodzaju analizatora zastosowanego w technice porównawczej.

Główne zastosowanie znajdują techniki porównawcze przy sporządzaniu dużych ilości gazowych mieszanek wzorcowych, za pomocą których prowadzi się często wzorcowanie analizatorów stosowanych do pomiarów rutynowych.

Zasada techniki porównawczej:

Gazowe mieszanki wzorcowe mogą być sporządzane w różny sposób. Zwykle wybiera się szybkie techniki w których operuje się dużymi ilościami gazu.

Skład tak przygotowanych, właściwie wystabilizowanych i ujednorodnionych mieszanek określa się przez porównanie dokonane za pomocą odpowiedniego analizatora z jedną lub kilkoma mieszanekami wzorcowymi. Skład mieszanek porównawczych musi być bardzo podobny do składu mieszanki badanej. Dokładność, z jaką określony zostanie skład mieszanki badanej, zależy od staranności przeprowadzenia analizy, rodzaju użytego analizatora i od jakości zastosowanych porównawczych mieszanek gazowych.

W celu zminimalizowania niedokładności wyników związanej z działaniem analizatora pożądanym jest wykonanie kilku pomiarów i przeprowadzenie statystycznej analizy rezultatów [61].

Drugi rodzaj technik za pomocą których możemy otrzymywać wzorcowe mieszaniny gazowe to statyczne techniki objętościowe przydatne do sporządzania wzorcowych mieszanin gazowych o ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego.

Techniki można stosować do sporządzania mieszanek gazowych o stężeniu składnika wzorcowego w zakresie od 10^{-6} do 10^{-1} [v/v], przy czym względny błąd sporządzenia mieszaniny mieści się w przedziale od 10^{-3} do 10^{-2} .

Ogólne zasady statycznej techniki objętościowej:

Operacje prowadzone są w danej temperaturze w trzech etapach:

1. odmierzanie ilości składnika wzorcowego: zbiornik o znanej objętości v jest napełniany składnikiem wzorcowym, przy czym mierzy się ciśnienie końcowe p , które jest bliskie lub najczęściej równe ciśnieniu atmosferycznemu;

2. przeniesienie składnika wzorcowego: składnik o objętości v jest przenoszony do pojemnika o znanej objętości V , w którym uprzednio wytworzono próżnię;
3. rozcieńczenie składnika wzorcowego: pojemnik jest napełniany wybranym gazem dopełniającym do momentu osiągnięcia wymaganego ciśnienia końcowego P (ciśnienie to jest zwykle wyższe niż ciśnienie atmosferyczne, aby ułatwić korzystanie z mieszanki).
Stężenie objętościowe składnika C_1 uzyskane po pierwszym rozcieńczeniu jest praktycznie, przy tych wartościach ciśnienia równe stężeniu wynikającemu z ułamka molowego i jest wyrażone wzorem:

$$C_1 = C_0 \frac{p_1 v_1}{P_1 V_1} = C_0 D_1 \quad (3)$$

gdzie;

C_0 - początkowe stężenie składnika wzorcowego ($C_0 \approx 1$),

D_1 – stopień rozcieńczenia w pierwszej operacji.

Powyżej opisana procedura daje zwykle możliwość sporządzenia mieszanki o stężeniu składnika wzorcowego w zakresie 10^{-3} do 10^{-1} (v/v) z dokładnością większą niż 10^{-2} .

Przy obliczaniu stężenia objętościowego sporządzonej mieszanki wzorcowej wartości ciśnień p i P odgrywają jedynie rolę czynników korekcyjnych. Ważny jest jedynie bezwymiarowy stosunek p/P , pomiaru ciśnień p i P można dokonać prostą metodą, np. za pomocą manometru rtęciowego. Jeżeli chce się określić stężenie molowe należy, jeśli jest to niezbędne, uwzględnić współczynnik ściśliwości Z .

Przy obecnym stanie wiedzy na temat współczynników ściśliwości Z dla mieszanek gazowych zakłada się, że współczynnik Z dla mieszanin dwuskładnikowych jest liniową funkcją stężeń składników.

Powyżej opisana procedura daje zwykle możliwość sporządzenia mieszanki o stężeniu składnika wzorcowego w zakresie 10^{-3} do 10^{-1} (V/V) z dokładnością względną większą niż 10^{-2} [62].

Jedną z metod statycznych jest **technika grawimetryczna**.

W technice tej gaz z butli przepływa ze stałą szybkością przez kalibrowane urządzenie. Przepływ gazu trwa wystarczająco długo, by można było dokładnie zmierzyć

ubytek masy butli. Natężenie przepływu gazu oblicza się na podstawie znajomości jego masy oraz czasu przepływu.

Za pomocą tej techniki przygotowuje się mieszaniny, które mają być stosowane bezpośrednio po sporządzeniu, unikając błędów nieaddytywnych, ponieważ podstawą jest oznaczenie mas. Ta sama zasada stosowana jest w wagowej metodzie stosowanej do kalibracji poszczególnych urządzeń służących do pomiaru natężenia przepływu. Uzyskuje się w niej dane dotyczące przepływu masy, na których podstawie można następnie uzyskać molowe natężenie przepływu lub też, z tym samym stopniem niepewności, objętościowe natężenie przepływu. Jeśli do przygotowania mieszaniny zastosuje się urządzenie służące do pomiaru natężenia przepływu, wówczas pojawić się mogą, zgodnie z tym co omówiono poprzednio, problemy związane z brakiem addytywności [54, 61 - 67].

Kolejną techniką jest **technika manometryczna**. Dokładność sporządzenia mieszaniny zawierającej składniki o danym stężeniu może się wahać w zależności od typu sporządzanej mieszaniny. Na przykład, względną dokładność wynoszącą około 1 % stężenia wyrażonego w postaci stosunku ciśnień lub ułamka molowego można uzyskać w przypadku mieszanin gazów, których zachowanie jest zbliżone do gazu doskonałego. W przypadku innych gazów, takich jak węglowodory lub związki polarne, możliwe do popełnienia błędy mogą być znacznie większe.

Ponieważ stosowane metody obliczeń (Daltona, Amagata, Kaya) nie są dokładne, technika manometryczna jest często stosowana do uzyskania mieszaniny, w której wartości stężeń składników w mieszaninie wyznacza się stosując technikę porównawczą lub, jeżeli jest to konieczne, technikę bezpośredniej analizy [68].

Technika manometryczna jest metodą statyczną umożliwiającą sporządzanie dużych ilości gazowych mieszanin wzorcowych pod wysokim ciśnieniem. Składniki wzorcowe (np.: A, B, C itd.) oraz gaz dopełniający są kolejno wprowadzane do naczynia, którego objętość uznaje się za stałą (pomija się rozszerzenie się naczynia na skutek zmian ciśnienia w jego wnętrzu). Naczynie jest uprzednio oczyszczone oraz wytworzona jest w nim próżnia. Po wprowadzeniu każdego składnika należy mierzyć ciśnienie w naczyniu. Stężenie danego składnika wzorcowego jest równe stosunkowi przyrostu ciśnienia wywołanego wprowadzeniem tego składnika, do całkowitego ciśnienia mieszaniny wzorcowej. Stężenie to wyrażone jest w postaci stosunku ciśnień. Przekształcenie wartości stężenia, wyrażonego jako stosunek ciśnień, w wartość wyrażoną jako stosunek molowy uzyskuje się stosując różne metody obliczeń z których najczęściej stosowane:

- metoda Daltona,

- metoda Amagata,
- metoda Kaya [68].

W tabeli 4 przedstawiono zbiorczo wady i zalety dwóch podstawowych grup technik sporządzania wzorcowych mieszanin gazowych.

Tabela 4. Wady i zalety podstawowych technik sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych [69].

Rodzaj techniki	Wady	Zalety	Dodatkowe uwagi
Statyczne	<ul style="list-style-type: none"> • możliwość wystąpienia zjawiska adsorpcji i desorpcji oraz kondensacji • zagrożenia związane z pojawieniem się błędów związanych z wprowadzeniem do gazu rozcieńczającego małych ilości składników mierzonych • brak możliwości przechowywania mieszanin przez dłuższy okres czasu ze względu na możliwe straty składników mierzonych spowodowane adsorpcją lub dyfuzją • możliwość sporządzania mieszanin wyłącznie jednoskładnikowych w przypadku gdy stosujemy metodę pojedynczej komory o stałej objętości • brak możliwości wytwarzania mieszanin w szerokim zakresie stężeń • możliwość sporządzania jedynie ograniczonych ilości mieszanin • niebezpieczeństwo wystąpienia zjawiska rozwarstwienia składników mieszaniny, brak możliwości sporządzenia mieszanin o zróżnicowanej gęstości analitów 	<ul style="list-style-type: none"> • duża precyzja dozowania analitów do gazu rozcieńczającego • techniki proste i charakteryzujące się niskimi kosztami przez to, że nie wymagają skomplikowanej aparatury • możliwość sporządzania mieszanin wieloskładnikowych 	<p>Techniki te stosowane są przede wszystkim do sporządzania małych objętości mieszanin stosowanych do kalibracji detektorów w chromatografii gazowej. Mieszaniny tego typu sporządza się w metalowych cylindrach, w butlach szklanych lub zbiornikach wykonanych z tworzyw sztucznych.</p> <p>Przygotowanie mieszanin wykonanych technikami statycznymi składa się z następujących etapów:</p> <ul style="list-style-type: none"> • sprawdzenie, czy powierzchnia pojemnika i zaworów jest chemicznie niereaktywna • opróżnienie lub oczyszczenie pojemników za pomocą gazu obojętnego (z jednoczesnym ogrzewaniem) • wprowadzenie poszczególnych składników mieszaniny • analiza próbki sporządzonej mieszaniny <p>W celu uzyskania mieszaniny o znanym składzie należy zmierzyć ilość poszczególnych składników oraz wielkość ciśnienia lub objętości albo ich masę.</p>

Tabela 4. c. d.

Rodzaj techniki	Wady	Zalety	Dodatkowe uwagi
Dynamiczne	<ul style="list-style-type: none"> • konieczność stosowania specjalistycznych technik • konieczność stosowania specjalnych naczynek do każdego urządzenia, np. permeacyjnego czy dyfuzyjnego co związane jest ze stosunkowo wysokimi kosztami • brak możliwości zatrzymania pracy generatora nawet po zakończeniu prowadzonych badań co wynika z ciągłego procesu emisji składnika mierzzonego • stosunkowo długi czas przygotowania aparatury do pracy (np. kondycjonowanie naczynek permeacyjnych i dyfuzyjnych) • konieczność posiadania urządzeń zdolnych do bardzo dokładnego pomiaru natężenia przepływu strumienia gazu rozcieńczającego (od dokładności przepływomierzy zależy dokładność określenia stężenia analitu) 	<ul style="list-style-type: none"> • możliwość wytwarzania mieszanin gazowych w szerokim zakresie stężeń dzięki regulacji natężenia przepływu strumieni gazu • możliwość sporządzenia mieszanin wieloskładnikowych • brak lub niewielki wpływ „efektu pamięci ścianki” i problemów związanych z adsorpcją spowodowanych mniejszą powierzchnią kontaktu gaz-ścianka naczyń niż w przypadku technik statycznych • brak zjawiska rozwarstwienia, sporządzone mieszaniny nie są narażone na utratę jednorodności 	Techniki te stosowane są do sporządzenia mieszanin reaktywnych lub nietrwałych składników, których przechowywanie jest praktycznie niemożliwe. Najszersze zastosowanie znalazły technika dyfuzyjna i permeacyjna.

1.8. Metody przyrządzania nurkowych mieszanin do oddychania.

Tabela 5. Metody przyrządzania mieszanin do oddychania dla nurków [1,3].

METODA GRAWIMETRYCZNA	METODA MIESZANIA OBJĘTOŚCIOWEGO	METODA STRUMIENI GAZÓW	METODA CIŚNIENIOWA
Polega na kolejnym dodawaniu gazów do zbiornika ciśnieniowego i określeniu ich masy przez ważenie zbiornika, przed i po dodaniu każdego składnika mieszaniny. Z pomiarów tych określa się zawartość poszczególnych składników. Sposób ten zapewnia otrzymywanie mieszanin z dużą dokładnością, lecz metodą tą można otrzymać tylko niewielkie ilości gazu, dlatego nie znajduje ona zastosowania w technice nurkowej.	Polega na wprowadzaniu do naczynia o znanej objętości, w temperaturze otoczenia i pod ciśnieniem atmosferycznym, określonych objętości gazów. Ze zmierzonych objętości wprowadzonych gazów można określić ich zawartości. Metoda ta służy do otrzymywania niewielkich ilości gazu i dlatego również nie znajduje zastosowania w technice nurkowej.	Polega na jednoczesnym mieszaniu dwóch lub więcej strumieni gazu. Metodami dynamicznymi przygotowuje się mieszaniny gazowe do bezpośredniego użycia lub otrzymaną mieszaninę spręża się w zbiorniku ciśnieniowym.	Jest najczęściej stosowaną metodą otrzymywania dużych ilości mieszanin gazowych. Rozpowszechnienie jej spowodowane jest możliwością otrzymywania dużych ilości gazu za pomocą stosunkowo skromnego wyposażenia technicznego i prostego sposobu postępowania. Jest to jednak metoda pracochłonna. Z tego powodu po wymieszaniu się składników przygotowanej mieszaniny i oznaczeniu jej składu metodami analitycznymi, często należy dokonywać poprawek. Obliczenia ciśnień, do których należy podnosić ciśnienie gazowych komponentów czynnika oddechowego, wykonuje się na podstawie równania stanu gazu.

2. ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ CZYNNIKÓW ODDECHOWYCH.

Człowiek oddycha powietrzem atmosferycznym, powietrzem wewnętrznym czyli inaczej, które występuje w pomieszczeniach zamkniętych przeznaczonych na pobyt stały ludzi, powietrzem na stanowiskach pracy oraz w przypadkach szczególnych tzw. czynnikami oddechowymi [1]. Zanieczyszczenie każdego medium oddechowego składnikami wywołującymi działanie toksyczne na organizm człowieka jest zawsze niepożądane. Działanie to wzrasta wraz ze wzrostem całkowitego ciśnienia medium oddechowego co ma miejsce np. podczas nurkowania. Koniecznością więc jest stała kontrola zanieczyszczeń powietrza i mieszanin oddechowych pod względem zanieczyszczeń w nich występujących. Zanieczyszczenia prowadzące do zagrożenia zdrowia nurka to przede wszystkim: tlenek i ditlenek węgla, węglowodory, tlenki azotu, para wodna, lotne kwasy i zasady, chlorowce oraz pył.

Zanieczyszczenia czynników oddechowych mogą pochodzić z różnych źródeł:

2.1 Zanieczyszczenia pochodzące z gazów stosowanych do sporządzania czynników oddechowych.

W Polsce do sporządzania czynników oddechowych stosuje się przede wszystkim dostępne w handlu gazy sprężone oraz powietrze dla celów nurkowych. Okoliczności towarzyszące sprężaniu powietrza sprawiają, że istnieje duże prawdopodobieństwo jego zanieczyszczenia. W sprężonym powietrzu szkodliwe składniki mogą występować albo na skutek zassania przez sprężarkę powietrza już zanieczyszczonego, albo w wyniku jego zanieczyszczenia w procesie sprężania. Mniejsze znaczenie mają tu reakcje chemiczne zachodzące wewnątrz butli, między poszczególnymi składnikami mieszaniny oddechowej lub między powietrzem w butli a jej ściankami.

Powietrze oddechowe stosowane do nurkowań musi spełniać określone warunki czystości, a jego skład procentowy musi być dokładnie przestrzegany. Najczęściej powietrze zostaje zanieczyszczone spalinami, na skutek ich zassania z silników napędzających sprężarki; zanieczyszczenia mogą być również wprowadzane wiatrem lub pochodzić z wentylacji pomieszczenia. Do zanieczyszczenia powietrza może także dojść olejami smarującymi tłoki sprężarek oraz produktami rozpadu tychże olejów [70 - 73].

Zasadnicze znaczenie ma sprawność techniczna sprężarki, właściwa jej obsługa, jak również sprawne funkcjonowanie filtrów powietrza. Niedopuszczalne jest, aby do

wypełniania butli czynnikiem oddechowym używać sprężarek przeznaczonych do sprężania gazów technicznych. Spalinowy (wysokoprężny lub benzynowy) napęd sprężarki zwiększa w tym przypadku ryzyko zanieczyszczenia.

Główną przyczyną powstawania toksycznych gazów spalinowych jest niepełne spalanie paliwa w trakcie pracy silnika. Im gorszy jest stan techniczny, tym więcej substancji toksycznych zostaje wytworzone. Wbrew powszechnemu mniemaniu, sprawnie pracujący silnik wysokoprężny (Diesla) produkuje mniej substancji toksycznych, niż sprawnie pracujący silnik benzynowy bez ulepszeń, takich jak bezołowiowe paliwo i katalizator.

2.2 Zanieczyszczenia pochodzące ze środków technicznych stykających się z czynnikiem oddechowym.

Generalnie zanieczyszczenia pochodzące od środków technicznych stykających się z czynnikiem oddechowym, występują w odróżnieniu od poprzedniego rodzaju zanieczyszczeń, przede wszystkim w habitatach (dzwonach nurkowych) podczas prowadzenia nurkowań saturowanych, w atmosferze załogowych obiektów podwodnych, kapsułach ratowniczych itp.

2.3 Zanieczyszczenia, których źródłem jest organizm ludzki.

Zanieczyszczenia te występują przede wszystkim w habitatach, podczas prowadzenia długotrwałych nurkowań, podobnie jak w przypadku zanieczyszczeń pochodzących ze środków technicznych stykających się z czynnikiem oddechowym [58].

Jakość i czystość powietrza sprężonego nabiera szczególnego znaczenia w wypadku konieczności oddychania pod zwiększonym ciśnieniem, ponieważ w tych warunkach ciśnienie cząstkowe poszczególnych składników powietrza wielokrotnie wzrasta. Dotyczy to zarówno gazów normalnie wchodzących w skład powietrza atmosferycznego, jak i gazów oraz innych substancji lotnych, niekiedy toksycznych, które w tym powietrzu znalazły się przypadkowo.

W zależności od rodzaju silnika i stosowanego paliwa, w spalinach można wyróżnić następujące produkty: tlenek węgla, ditlenek węgla, węglowodory, aldehydy, tlenki azotu, tlenki siarki, związki ołowiu, sadza i dym.

Tego rodzaju domieszki powietrza podawanego nurkom lub płetwonurkom mogą stać przyczyną zatrucia, co w warunkach pracy pod wodą stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia czy nawet życia nurka. Większość z wymienionych wyżej substancji posiada charakterystyczny zapach, najłatwiej wykryć je można organoleptycznie. Nie wszystkie jednak groźne substancje posiadają jakkolwiek woń. Najgroźniejsze: tlenek i ditlenek węgla są bezwonne i bez smaku.

Zatrucia zanieczyszczonym sprężonym powietrzem (rzadziej innymi czynnikami oddechowymi) stanowią stały problem, od momentu zastosowania sprężarek do podawania powietrza pracującym nurkom lub magazynowania go w butlach.

Poniżej przedstawiono właściwości i najbardziej charakterystyczne objawy towarzyszące zatruciom poszczególnymi związkami lub grupami związków, które mogą dostać się do czynnika oddechowego podczas sprężania.

Zanieczyszczenia powietrza oddechowego podczas operacji sprężania.

ALDEHYDY

Aldehydy posiadają charakterystyczny, mdlący zapach, dzięki czemu te domieszki można stwierdzić już przy pierwszych wdechach pod wodą. Działają silnie drażniąco na śluzówkę górnych dróg oddechowych, wywołując uczucie podrażnienia (drapania w gardle, kaszel, duszności, nudności i wymioty) [70,72,74 -76].

WĘGLOWODORY

Niespalone węglowodory (acetylen, benzen, toluen, pary benzyny i inne) działają toksycznie już w bardzo niewielkim stężeniu. Oddziałują przede wszystkim na układ nerwowy, powodując bóle głowy, nudności i wymioty, zaburzenia równowagi i świadomości, euforie, aż do głębokiej nieprzytomności i zgonu. Mogą również wystąpić zaburzenia pracy serca. Czasem dołączają się objawy podrażnienia dróg oddechowych. Niektóre z nich dodatkowo są rakotwórcze i powodują uszkodzenie układu krwiotwórczego [74, 75, 77].

TLENKI AZOTU

Tlenki azotu (istotny składnik tzw. smogu) charakteryzują się gryzącą przenikliwą wonią, podobnie jak aldehydy. W połączeniu z wodą tworzą silne kwasy między innymi:

kwaz azotowy i kwas azotawy. Czas potrzebny do przeprowadzenia tych reakcji chemicznych tłumaczy istnienie bezobjawowego okresu utajenia, między wchłonięciem tlenków azotu, a wystąpieniem objawów klinicznych uszkodzenia błony śluzowej dróg oddechowych, pęcherzyków i naczyń włosowatych płuc, prowadzącego do rozwoju toksycznego obrzęku płuc. W wyniku połączenia z substancjami zasadowymi, zawartymi w wydzielinie śluzowej, pewna część kwasów ulega przemianie w azotyny, które prowadzą do powstania methemoglobinemii. Na szczęście, wytwarzanie methemoglobiny jest w tym wypadku odwracalne, gdyż nie towarzyszy mu upośledzenie struktury erytrocytów czy hemoliza. Bardzo duże stężenia tlenków azotu mogą wywołać natychmiastowe uczucie dławienia, ból klatki piersiowej, zwolnienie akcji serca, odruchowe zatrzymanie oddechu ze skurczem oskrzeli i głośni oraz utratę przytomności w wyniku asfiksji.

Narastający obrzęk głośni, również w późniejszym okresie może spowodować całkowitą niedrożność dróg oddechowych. Zwykle jednak ostre zatrucia tlenkami azotu przebiegają w trzech okresach:

- *okres podrażnienia* – charakteryzuje się objawami nieżytu spojówek, nosa i gardła. Towarzyszyć mu może kaszel, nudności i uczucie zmęczenia,
- *okres utajenia* - trwa od kilku do kilkunastu godzin, podczas których nie występują żadne objawy,
- *okres ciężki* – charakteryzuje się narastającą dusznością, kaszlem, pienistą, krwistą plwociną i zaburzeniami świadomości. Może dojść do niewydolności krążenia i oddychania, a nawet do zgonu.

Późnym następstwem ostrych zatruc tlenkami azotu mogą być: przewlekły nieżyt oskrzeli, dychawica oskrzelowa, zarostowo – włóknikowe zapalenie oskrzelików i przewlekła niewydolność oddechowa, rzadziej rozlane włóknienie miąższu płucnego i rozedma płuc [70, 72, 74, 76, 78].

DITLENEK SIARKI

Jest to bezbarwny gaz o ostrym zapachu, podobnie jak tlenki azotu łączy się z wodą na wilgotnych błonach śluzowych, tworząc kwas siarkawy. Działa silnie drażniąco na drogi oddechowe, wywołując kaszel i duszność, a przy dłuższym działaniu, zapalenie oskrzeli i płuc [72, 74, 76, 78, 79].

TRITLENEK SIARKI

Także występuje, ale w znacznie mniejszych ilościach, będący bezwodnikiem, o wiele silniejszego niż siarkawy, kwasu siarkowego.

TLENEK WĘGLA

Tak jak poprzednie gazy, powstaje podczas niecałkowitego spalania (spalania przy zbyt małym dostępie tlenu). Tlenek węgla jest bezbarwny i bezwonny, lżejszy od powietrza. Wnikając do organizmu poprzez płuca, wiąże hemoglobinę w związek – karboksyhemoglobinę, która jest niezdolna do przenoszenia tlenu do tkanek, co prowadzi do niedotlenienia organizmu. Tlenek węgla łączy się z hemoglobiną około 300 razy łatwiej i chętniej niż tlen. Stąd nawet niewielka jego domieszka bardzo szybko wywołuje objawy zatrucia. Szybszemu wchłanianiu CO sprzyja oczywiście towarzysząca wysiłkowi większa wentylacja, co jest częstym zjawiskiem podczas prac podwodnych.

Objawy zatrucia zależą w znacznej mierze od ciśnienia parcjalnego CO, czyli procentowej jego zawartości w powietrzu oddechowym i osiągnięciu głębokości, jak i od czasu ekspozycji. Przy małym ciśnieniu parcjalnym zwiększa się częstość oddechów, pojawiają się bóle głowy w okolicy skroniowej, zawroty głowy, nudności, wymioty (czasem krwiste), zaburzenia koordynacji ruchowej i w różnym stopniu nasilone zaburzenia świadomości. Zatruty traci zdolność oceny sytuacji, co jest szczególnie groźne pod wodą. Trzeba pamiętać, że tlenek węgla uszkadza również bezpośrednio mięsień sercowy, co może „zaowocować”, w kilka dni po ekspozycji, nawet jego zawałem. Wyższe stężenia powodują spadek temperatury ciała, sinicę, głęboką nieprzytomność i wstrząs, aż do zgonu przy stężeniach powyżej 0,5 % CO w powietrzu oddechowym.

Warto dodać, jako ciekawostkę, że u nurków zatrutych CO, obserwowano częściowe cofanie się objawów zatrucia (niedotlenienia) przy wzroście głębokości nurkowania. Teoretycznie takie zjawisko nie powinno mieć miejsca, ale mechanizmy fizyczne i fizjologiczne powodują, że wraz ze wzrostem ciśnienia, rośnie ilość tlenu rozpuszczonego w osoczu krwi (a nie związanego z hemoglobiną). Poprawia to dotlenienie organizmu, ale oczywiście nie rozwiązuje problemu zatrucia [72, 74, 75 - 78, 80, 81].

DITLENEK WĘGLA

Gazem znajdującym się zawsze w spalinach, nawet przy idealnym spalaniu, jest ditlenek węgla. Podobnie jak CO, jest bezwonny i bezbarwny, CO₂ jest cięższy od powietrza. Organizm człowieka jest bardzo wrażliwy na wahania poziomu CO₂ we krwi i tkankach, i dlatego stara się utrzymać jego wartość na stałym poziomie. Jakikolwiek odchylenie od stanu równowagi wywołuje natychmiastową reakcję ustroju, zmierzającą do przywrócenia stanu wyjściowego. Przy zwiększonej zawartości CO₂ w powietrzu oddechowym organizm reaguje hiperwentylacją.

Górną granicę zdolności adaptacyjnej człowieka stanowi 17 - krotny wzrost wentylacji w porównaniu ze stanem spoczynku. Należy podkreślić, że tak wielki wysiłek oddechowy możliwy jest tylko przez kilka, kilkanaście minut. Po przekroczeniu tej granicy dochodzi do wyczerpania mięśni oddechowych, gromadzenia się CO₂ we krwi i tkankach, a w konsekwencji do zatrucia ustroju. Klinicznie, w obrazie zatrucia CO₂ można wyróżnić kilka okresów, zależnych od jego ciśnienia parcjalnego.

Początkowo mamy do czynienia z przyspieszonym oddechem i przyspieszoną czynnością serca. Występuje to przy stężeniu CO₂ do ok. 3 %. Wzrost zawartości do ok. 8 % zwiększa natężenie wyżej wymienionych objawów, pojawia się wyraźna duszność, pobudzenie ruchowe, bóle głowy, a przy dłuższym przebywaniu w takiej atmosferze mogą nawet wystąpić drgawki i utrata przytomności. Przy stężeniu gazu 10 % ÷ 20 % duszność nasila się znacznie, występują nudności, wymioty, omamy słuchowe i wzrokowe oraz zaburzenia świadomości. Nasilają się bóle i zawroty głowy, pojawiają się drgawki. W miarę upływu czasu spada częstotliwość oddechu i uderzeń serca. Stężenie powyżej 20 % powoduje drgawki, utratę przytomności, porażenie czynności oddechowej i może doprowadzić w krótkim czasie do zgonu. Ditlenek węgla wdychany w stężeniu ponad 30 % wywołuje natychmiastową śmierć, wskutek porażenia ośrodka oddechowego. Należy podkreślić, że różni autorzy podają różne wartości stężeń, czy ciśnień parcjalnych ditlenku węgla, przy których występują poszczególne grupy objawów [69, 77, 82].

TLEN

Przeważnie przyjmuje się, że tlen nie wykazuje toksycznego działania na ośrodkowy układ nerwowy, gdy jego ciśnienie parcjalne jest równe lub mniejsze od 0,1 MPa [83]. Najczęściej podczas nurkowań mamy do czynienia z ciśnieniami cząstkowymi tlenu

wykraczającymi poza tę granicę. Dodatkową komplikacją jest fakt, że ciśnienie to jest z reguły zmienne w czasie nurkowania. Mechanizm toksycznego działania tlenu nie jest dobrze poznany. Zostanie on tutaj przedstawiony na przykładzie biochemicznej teorii zatrucia tlenowego.

Przemiany biochemiczne wykorzystujące tlen są źródłem energii dla wyższych form życia na Ziemi. Energia potrzebna do życia otrzymywana jest w reakcjach utleniania (łączenia z tlenem) zachodzących w komórkach. Energia wiązań, uwalniana podczas reakcji utleniania węglowodanów, białek i tłuszczów, jest magazynowana porcjami w wiązaniach fosforowych, np. adozynotrifosforanu (**ATP**). Główną część **ATP** otrzymujemy z reakcji transportu elektronów, nazywanej inaczej łańcuchem oddechowym. W reakcjach łańcucha oddechowego mamy do czynienia z reakcją spalania wodoru, transportowanego przez enzymy, takie jak dinukleotyd nikotynoamino – adeninowy (**NAD**) z cyklu Krebsa (**NADH₂**).

Tlen do łańcucha oddechowego dostarczany jest poprzez przenoszące go cytochromy. Cytochromy są to barwniki wykazujące właściwości biokatalizatorów. Zawierają one atom żelaza, zdolny do wiązania i oddawania tlenu (elektronów). Zachodzi wówczas zmiana wartościowości żelaza, a cytochromy przechodzą z formy utlenionej w formę zredukowaną i na odwrót. W reakcji tlenu z **NADH₂** powstaje woda i uwalnia się energia reakcji, która jest wiązana w wiązaniach fosforanowych **ATP**. Jest to podstawowa droga produkcji **ATP** zachodząca w mitochondriach [84].

W przypadku, gdy prężność tlenu w tkankach jest duża, może on wchodzić do łańcucha oddechowego w dużych ilościach. Wtedy reakcje biochemiczne prowadzą do powstania także wolnych anionów O_2^\ominus oraz nadtlenu wodoru (wody utlenionej H_2O_2). Odpowiedzialne za to są *enzymy oksydoredukcyjne*. Zadaniem ich jest przyspieszenie procesu przemieszczania się elektronów od wodoru utlenionego substratu do tlenu. Aniony te i woda utleniona są potencjalnie toksyczne dla komórki (powodują dezaktywację wielu enzymów), lecz w normalnych warunkach są one dezaktywowane przez enzymy zabezpieczające, takie jak: *witamina E, katalazy i peroksydazy (dysmutazy)* [85, 86]. Przy dalszym wzroście prężności tlenu produkcja toksycznych związków ulega zwiększeniu i enzymatyczny mechanizm zabezpieczający nie jest w stanie ich wszystkich zdezaktywować. Sytuacja ta powoduje biochemiczne i fizjologiczne zmiany w funkcjonowaniu organizmu. Zmiany te ujawniają się jako *symptomy zatrucia tlenowego*. Najczęściej wymienia się pośród nich drgawki. Nigdy nie obserwowano jednak, aby objawy te występowały natychmiast po wystawieniu organizmu na działanie tlenu (pośrednio jest to dowodem na wyżej opisany mechanizm). Podczas eksperymentów z zatruciem tlenowym obserwowano często mniej specyficzne symptomy,

takie jak: niepokój, bladość twarzy, drżenie warg i powiek, mdłości, skurcze, oszołomienie, brak koordynacji, halucynacje wzrokowe i słuchowe, zawężanie pola widzenia (tzw. widzenie tunelowe) czy zaburzenia mowy. Symptomy te rzadko jednak poprzedzają postać drgawkową. Początek uogólnionych drgawek jest nagły. Atak zaczyna się od fazy tonicznej, trwającej zazwyczaj 30 sekund, podczas której nurek traci przytomność i ustaje czynność oddechowa. Następnie występuje faza kloniczna drgawek z nieskoordynowanymi ruchami całego ciała. Cały atak trwa najczęściej około 2 min. Jeżeli zatrucie nastąpiło w komorze hiperbarycznej, gdzie jest możliwe zastąpienie tlenu powietrzem, możemy bez szkody dla zatrutego nurka dopuścić, aby okres bezdechu trwał ok. 5 ÷ 8 min. Czynnikiem podnoszącym wrażliwość na zatrucie tlenowe są czynniki zwiększające mózgowy przepływ krwi. Do czynników tych należą: zanurzenie, praca i zwiększenie stężenia ditlenku węgla [87]. Ditlenek węgla może być obecny we wdychanym czynniku oddechowym lub pochodzić z przestrzeni martwych, np.: aparatu nurkowego. Powoduje on, przez jego receptory w organizmie, zwiększenie intensywności wentylacji. Zwiększenie intensywności wentylacji towarzyszy także zwiększeniu gęstości wydychanego czynnika oddechowego, zwiększeniu oporów oddechowych itp. Rola ditlenku węgla w zjawisku toksyczności jest niezwykle istotna. Jak już wspomniano wcześniej, w warunkach podwyższonego ciśnienia cząstkowego tlenu rośnie intensywność reakcji utleniania w komórkach. Zwiększa się więc produkcja energii, wody i ditlenku węgla. W normalnych warunkach oddychania powstający ditlenek węgla mógłby być efektywniej wydalany w procesie wymiany gazowej niż w warunkach hiperbarycznych. Pod zwiększonym ciśnieniem dochodzi do kumulacji ditlenku węgla w organizmie. Powoduje to rozszerzenie naczyń krwionośnych oraz zwiększenie wentylacji. Tym samym wzrasta stężenie tlenu fizycznie nasycającego osocze krwi oraz następuje szybsza jej cyrkulacja. Dochodzi także do zakwaszania krwi powstającym kwasem węglowym. Przez to hemoglobina krwi traci szybciej tlen, zwiększając jego prężność w osoczu.

Tlen, oprócz toksycznego działania na ośrodkowy układ nerwowy, wykazuje także toksyczne działanie na układ oddechowy. Efekt ten zaobserwowano po raz pierwszy podczas długiego (powyżej 24 godzin) oddychania czystym tlenem przy ciśnieniu atmosferycznym. Nazwano go efektem **Lorraina Smitha** od nazwiska odkrywcy, który zaobserwował to zjawisko. Nazywa się go także *ogólnotrującym działaniem tlenu* lub *tlenową toksycznością płucną*. Objawy toksyczności płucnej są bardzo podobne do pneumonii (zapalenia płuc). Należą do nich: suchy kaszel, zwiększenie oporów oddechowych, kłopoty z wykonywaniem pełnych wdechów itp. Podczas nurkowań poza strefą saturacji efekt ten odgrywa mniejszą

rolę w porównaniu z efektem **Paula Berta** (toksyczne oddziaływanie na ośrodkowy układ nerwowy).

3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA METOD POMIAROWYCH DO OZNACZANIA POSZCZEGÓLNYCH RODZAJÓW ZANIECZYSZCZEŃ.

W pomiarach analitycznych duże znaczenie mają metody analizy instrumentalnej. Zastosowanie ich skraca czas wykonania jednostkowej analizy, a co za tym idzie, można wielokrotnie powtórzyć pomiar i na podstawie uzyskanych wyników, przeprowadzić statystyczną weryfikację wykonanych analiz. Dodatkową korzyścią wynikającą ze stosowania statystycznych metod opracowywania wyników pomiarów może być obliczenie maksymalnych błędów wykonywanych analiz [88].

3.1. Spektroskopia mas.

Spektroskopia mas umożliwia scharakteryzowanie masy (z uwzględnieniem ładunku) jonów i zjonizowanych cząsteczek na podstawie odchylenia ich torów w polach magnetycznym i elektrycznym [89]. Spektroskopia mas jest jedną z najczulszych metod analizy instrumentalnej, oddającą nieocenione zasługi, zwłaszcza w analizie jakościowej związków organicznych. Jest metodą niszczącą próbkę, wymagającą przy pomiarach ilościowych wzorcowania szczególnie czystymi substancjami wzorcowymi. Za jej pomocą można analizować tylko próbki gazowe lub dające się przeprowadzić w stan pary o wysokim rozrzedzeniu. Informacją analityczną jest względne widmo masowe, którego interpretacja nie jest rzeczą prostą. Informacje pochodzące z widma masowego nie są jednoznaczne. Jest to wywołane kilkakrotną jonizacją cząsteczek, która przejawia się tym, że w widmie obserwuje się oprócz pasma o przewidzianym stosunku masy do ładunku (m/e), również pasma w innych miejscach. Inną przyczyną złożoności widm jest fakt, że podczas rozpadu różnych substancji mogą powstawać jony o tym samym stosunku masy do ładunku, czyli pasma mogą się nakładać. Już widmo mieszaniny prostych substancji takich jak: CO_2 , CO , O_2 , N_2 , wykazuje silne nakładanie pasm [90]. W dużej mierze, niedogodność w interpretacji widm niweluje się poprzez sprzężenie chromatografu gazowego ze spektrometrem mas. Rozdzielone poszczególne składniki w procesie chromatograficznym oznacza się za pomocą spektrometru masowego. Sprzężenie chromatografu gazowego ze spektrometrem mas wydaje się jednym z najlepszych instrumentów analitycznych, potrzebnych do oznaczania zanieczyszczeń czynnika oddechowego, oraz do oznaczania składu mieszanin wzorcowych dla potrzeb metod analitycznych.

Przy pomocy spektroskopii mas możliwe jest oznaczenie zawartości wszystkich wymienionych zanieczyszczeń.

3.2. Spektroskopia w podczerwieni.

Spektroskopia w zakresie podczerwieni (*Infra Red* – **IR**) jest uznaną i cenioną metodą analizy instrumentalnej, wykorzystywaną do jakościowych oznaczeń związków organicznych. Widma cząsteczek w podczerwieni wykazują w fazie gazowej tylko nieznaczne poszerzenie pasm absorpcyjnych [91]. Metoda ta może być wykorzystywana do wykrywania śladowych ilości związków organicznych. Gazy takie jak: CO₂, i CO dają wyraźne i dobrze rozróżnialne pasma, częściowo tylko zachodzące na siebie. Widmo jest czytelne w zakresie od 800 do 2000 cm⁻¹. Jest to tzw. zakres „odcisku palców” (*finger print*), charakterystyczny dla każdego związku chemicznego posiadającego pasma w tym zakresie. Podobnie w zakresie ok. 3000 cm⁻¹ widmo jest jednoznaczne; pojawiają się w nim zawsze pasma węglowodorów. W tych zakresach energetycznych dużą aktywność absorpcyjną wykazują związki organiczne, mogące występować w atmosferze oddechowej jako produkty metabolizmu. Tak więc można je oznaczać razem z typowymi zanieczyszczeniami jakimi są CO₂, i CO. Pomiary ilościowe tą metodą nie zawsze mogą być prowadzone z dostateczną dokładnością, ze względu na znaczne rozmycie pasm, ich nakładanie się w przypadku mieszanin, niemożność ich dokładnego rozdzielania i scałkowania [92 - 94].

Przy pomocy spektroskopii **IR** możliwy jest pomiar składu mieszanin podczas przepływu czynnika badanego. Metodą tą nie można oznaczać gazów homojądrowych i atomowych, dlatego niemożliwe jest oznaczenie przy jej pomocy zawartości np.: argonu. Poza nim, reszta wymienionych wcześniej zanieczyszczeń jest możliwa do oznaczenia. Duże trudności przy pomiarach w zakresie podczerwieni początkowo sprawiało oznaczanie zawartości pary wodnej, ze względu na bardzo rozległe pasma absorpcyjne tego związku. Dopiero dzięki zastosowaniu przez firmę *Brüel & Kjaer* detektora fotoakustycznego, stało się to stosunkowo proste [95].

3.3. Chromatografia gazowa.

Pomiar chromatograficzny polega na separacji składników analizowanej próbki w wyniku specyficznej adsorpcji na wypełnieniu kolumny chromatograficznej, a następnie oznaczeniu ich za pomocą detektora. Rozdzielenie składników próbki osiąga się poprzez

zmianę parametrów pracy kolumny chromatograficznej (np.: natężenie przepływu strumienia gazu nośnego, jego rodzaju, temperatury, długości, średnicy i rodzaju wypełnienia kolumny). Odpowiednią dokładność pomiaru osiąga się poprzez dobór detektora oraz warunków jego pracy [96, 97,98].

Chromatografia gazowa jest metodą wymagającą wzorcowania. Przy jej pomocy można oznaczyć wszystkie wymienione wcześniej pary i gazy mogące zanieczyszczać czynnik oddechowy. Na szczególną uwagę zasługuje pomiar zawartości pary wodnej w czynniku oddechowym. Dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie do rozdzielania w tym przypadku wypełnień typu *HayeSep*® [99].

3.4. Metody elektrochemiczne.

Od wielu lat, do pomiarów zanieczyszczeń mieszanin gazowych stosuje się metody elektrochemiczne. Zasada pomiaru analizatorów amperometrycznych polega na przenikaniu cząstek gazu przez selektywną lub prawie selektywną przegrodę do wnętrza ogniwa elektrochemicznego, gdzie ulegają one rozpuszczeniu w elektrolicie (z reguły są w nim stężone roztwory różnych soli) i ulegają reakcjom elektrochemicznym na elektrodach ogniwa. Reakcje elektrodowe prowadzą do powstania sygnału prądowego, który po elektronicznym przetworzeniu stanowi sygnał analityczny. Metody te wymagają także wzorcowania.

Inną możliwością jest zastosowanie elektrod jonoselektywnych, choć uzyskane wyniki charakteryzują się mniejszą dokładnością oznaczeń w porównaniu z metodami spektroskopowymi czy chromatograficznymi. Pomiar z wykorzystaniem analizatorów elektrochemicznych mają tę zaletę, że pomiar jest stosunkowo prosty i może być przeprowadzony w warunkach polowych. Przy pomocy takich analizatorów można oznaczyć zawartości CO₂, CO, NH₃, NO_x, CH₄ oraz par innych węglowodorów. Analizatory węglowodorów oraz CO wykazują niską selektywność w stosunku do oznaczanych związków [100].

3.5. Metody chemiczne.

Z metod chemicznych do pomiarów zawartości zanieczyszczeń mieszanin oddechowych, powszechnie używa się obecnie jedynie rurek wskaźnikowych [101]. Zasada pomiaru polega na przeprowadzeniu charakterystycznej reakcji chemicznej z odpowiednimi odczynnikami chemicznymi naniesionymi na wypełnieniu przezroczystej rurki. Najczęściej podłożem reakcji (wypełnieniem rurki) jest żel krzemionkowy. Reakcja następuje wzdłuż

rukki zgodnie z przepływem czynnika gazowego. Stężenie oznaczanego związku chemicznego określa się mierząc odległość przesunięcia pasma reakcji na jednostkę przepuszczonego gazu. Przepływ może być wymuszony przez: pompkę ręczną o znanej objętości (poprzez odpowiednią liczbę dokonanych zassań), urządzenia redukującego ciśnienie np.: rotametryczną kontrolą przepływu, różnego rodzaju pompy stałoprzepływowe lub na zasadzie dyfuzji. Rurki wskaźnikowe mają zaślepione końce, które przed pomiarem należy usunąć. Odczynniki analityczne są naniesione na nośnik (podłoże reakcji) albo znajdują się w wewnętrznych ampułkach. Ampułki te przed lub po adsorpcji zanieczyszczenia należy rozbić i wylanym odczynnikiem nasycić wypełnienie. Rozbijanie ampulek odbywa się przebijakiem lub przez złamanie końców rurki zabezpieczonych specjalną taśmą.

Rurki wskaźnikowe posiadają odpowiednią skalę oraz zaopatrzone są w instrukcję przeprowadzenia pomiaru i obliczenia wyników analizy. Ważną częścią instrukcji jest podanie reakcji analitycznych i wykazu substancji, mogących zakłócić pomiar.

Jeżeli rurki stosuje się do danego problemu pomiarowego po raz pierwszy, należy dokonać analizy możliwości zastosowania konkretnej rurki (rurki wskaźnikowe na wybrany rodzaj substancji chemicznej mogą być wykonane dla różnych zakresów pomiarowych i z wykorzystaniem różnych reakcji analitycznych). Najlepiej, jeśli dokona tego specjalista chemik – analityk. Ponieważ istnieją różne sytuacje analityczne, dlatego dobór odpowiedniej rurki oraz procedury jej stosowania, np. zastosowanie rurek wstępnych czy zabezpieczających, jest rzeczą bardzo istotną.

Metody pomiarowe wykorzystujące rurki wskaźnikowe, jako metody bardzo proste, znalazły w technice nurkowej szerokie zastosowanie, jako wskaźniki progowe. Przy ich pomocy, spośród wymienionych wcześniej zanieczyszczeń, nie można oznaczyć argonu.

3.6. Analizatory specjalnego przeznaczenia.

Niektóre związki chemiczne wykazują specyficzne właściwości. Właściwości te stają się podstawą projektowania i wytwarzania analizatorów specjalnych. Analizatory takie wykazują częstą bardzo małą podatność na zakłócenia, przez co można oznaczać związki chemiczne posiadające specyficzne właściwości, oznaczać z dobrą dokładnością, bez względu na występujące obok nich innych składników analizowanej próbki. Nie mniej jednak, przed zastosowaniem takiego analizatora należy zawsze sprawdzić możliwość wystąpienia zakłóceń zamierzonego pomiaru [102].

Z reguły wykorzystanie uniwersalnych, laboratoryjnych metod pomiarowych nie jest możliwe w warunkach polowych, toteż często są one ograniczone do konkretnych celów, poprzez tworzenie specjalizowanych urządzeń pomiarowych. Co prawda dają one mniejsze możliwości i z reguły mniejszą dokładność metody, ale umożliwiają wykonywanie pomiarów w warunkach poza laboratoryjnych. Typowymi analizatorami specjalizowanymi są np. dedykowane chromatografy gazowe używane do pomiarów składu spalin. Innym przykładem mogą być specjalizowane spektrometry IR do pomiarów emisji CO₂ lub specjalizowane termokonduktometry do pomiarów emisji wodoru.

3.7. Analizatory zawartości węgla organicznego.

Zawartość zanieczyszczeń organicznych w gazach oznacza się zwykle w przeliczeniu na węgiel organiczny lub wybrany węglowodór (najczęściej benzen lub metan). Jednym z typowych analizatorów specjalizowanych służących do tego celu są chromatografy gazowe z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Z reguły są to analizatory, których czujnikiem analitycznym jest sam detektor. Pomiarów zawartości węgla organicznego prowadzone tą metodą mogą być zakłócane przez obecność pary wodnej, CO₂ i CO.

3.8. Analizatory zawartości tlenków azotu.

Analizatory tlenków azotu bazują głównie na wykorzystaniu chemiluminescencyjnej reakcji NO z ozonem. Tlenek azotu NO, jest w warunkach normalnych związkiem nietrwałym i ulega utlenieniu tlenem z powietrza do NO₂ i N₂O₃. Aby wykorzystać zjawisko chemiluminescencji, należy najpierw występujące w próbce trwałe tlenki azotu zredukować do tlenku azotu NO. Służy do tego konwerter NO₂ - NO. Następnie tlenek azotu NO reaguje w komorze pomiarowej z ozonem wytworzonym w generatorze. Wynikiem reakcji są metastabilne cząsteczki NO₂^{*}, które powracając do stanu podstawowego, wypromieniowują nadmiar energii w postaci fali elektromagnetycznej o charakterystycznej długości. Sygnałem analitycznym jest intensywność promieniowania. Metoda ta posiada niewielką wrażliwość na zakłócenia, które powodowane są zderzeniami z cząsteczkami innych par i gazów, z metastabilnymi cząsteczkami NO₂^{*} (badano wpływ cząsteczek CO₂) i relaksacją bezpromienistą. Efekty te, można odpowiednio skompensować, przez użycie mieszanin wzorcowych o składzie jakościowym i ilościowym zbliżonym do analizowanej próbki.

Producentami chemiluminescencyjnych analizatorów tlenków azotu są między innymi firmy *Rotork Analysis* (Wielka Brytania), *Ansyco* (Niemcy) i *Thermo Environmental Instruments* (USA) [103, 104].

3.9. Oznaczanie zanieczyszczeń po etapie ich wzbogacania.

Często poziomy stężenie zanieczyszczeń są wyższe od granicy wykrywalności danej metody analitycznej. Konieczne jest wtedy zastosowanie wzbogacenia zanieczyszczeń w odpowiednich urządzeniach [105]. Umożliwiają one wykonanie uśrednionego pomiaru stężenia zanieczyszczenia w określonym czasie. Zanieczyszczenia są przez dostatecznie długi czas adsorbowane, a następnie desorbowane np.: termicznie i następnie oznaczane. Desorbowany związek czy mieszanina związków występują wtedy w znacznie większym stężeniu, które mogą być wtedy analizowane metodami mniej czułymi [88].

II. CEL PRACY

Nurkowanie amatorskie, a w szczególności zawodowe związane jest ze znacznym ryzykiem narażenia zdrowia. Na głębokościach przekraczających 15 m nurkowi zagraża zatrucie tlenowe, a na głębokości 30 m narkoza azotowa. Takie sytuacje, przy braku odpowiedniej asekuracji są najczęstszą przyczyną tragicznych wypadków. Przy takich głębokościach należy w mieszaninach oddechowych zmniejszać zarówno zawartość tlenu, jak i azotu. Najczęściej osiąga się to poprzez dodawanie do mieszanki oddechowej helu. W ten sposób zbliżamy się do ciśnienia parcjalnego tlenu i azotu w warunkach normalnych, korzystnych dla życia, eliminując jednocześnie narkozę azotową oraz zatrucie tlenowe.

Niniejsza praca doktorska ma dwa zasadnicze cele podstawowe:

1. wykonanie pneumatycznego generatora wzorcowych mieszanin gazowych,
2. skonstruowanie prostego i taniego analizatora helu i tlenu, który umożliwiłby weryfikację składu takich mieszanin.

W założeniu, pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych powinien być przeznaczony do wytwarzania różnych mieszanin gazowych typu: *trimix*, *helioks* i *nitroks* o różnym składzie procentowym poszczególnych składników. Mieszaniny takie przeznaczone mogą być także do kalibracji różnych analizatorów gazów. Generator wzorcowych mieszanin gazowych może być również wykorzystany do wytwarzania mieszanin oddechowych dla potrzeb nurkowań na różnych głębokościach.

Istotnym elementem pracy było skonstruowanie stosunkowo prostego i niezawodnego w działaniu analizatora do pomiaru w mieszaninach typu *helioks* stężeń helu i tlenu, a więc dwóch niezwykle istotnych podstawowych parametrów gwarantujących bezpieczeństwo nurkowania. W projektowanym analizatorze do badania składu zawartości poszczególnych składników mieszanin gazowych wzięto pod uwagę zarówno handlowo dostępne czujniki, jak i możliwość ich wykonania we własnym zakresie. Pod uwagę wzięto czujniki termokonduktometryczne i elektrochemiczne.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. APARATURA I ODCZYNNIKI.

Do realizacji niniejszej pracy stosowano następującą aparaturę i odczynniki:

1. pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych,
2. butle z gazami o znanej czystości: hel 5.0, azot 4.0 i tlen medyczny w butlach o pojemnościach 40 dm³ firmy *Linde Gaz Polska Sp. z o.o.*,
3. reduktory butlowe,
4. precyzyjne regulatory ciśnienia,
5. manometry, dla helu i azotu o klasie dokładności 0.6, a dla tlenu o klasie dokładności 1.6,
6. elektromagnetyczne wejściowe zawory odcinające,
7. przetwornik ciśnienia 12 bitowy,
8. pojemności pneumatyczne (rurki z tworzywa o różnych długościach),
9. elektromagnetyczne wyjściowe zawory odcinające,
10. mieszalnik i tłumik pulsacji,
11. miernik natężenia przepływu,
12. komputer z oprogramowaniem,
13. karta kontrolno – pomiarowa firmy *Ambex*,
14. dzwony wypornościowe: jeden o objętości równej 2200 [cm³] i drugi o objętości równej 24193,5 [cm³],
15. chromatograf gazowy typu GC 8000 Series *FISONS INSTRUMENTS* z detektorem termokonduktometrycznym (TCD), jako gaz nośny zastosowano wodór (o czystości technicznej) o natężeniu przepływu 33,4 cm³/min; separację składników prowadzano w warunkach izotermicznych (60°C) stosując kolumnę pakowaną (sito molekularne 5A, 60-80 mesh), o długości 1,5 m; temperatura detektora wynosiła 60° C, a elementów oporowych 140° C,
16. analizator tlenu i helu,
17. detektor TCD, w którym wykorzystano typowe dostępne w handlu czujniki temperatury typu Pt 100 lub Pt 500,
18. strzykawka gazoszczelna o następujących parametrach: $\Phi = 110$ mm, $l = 43$ cm, $V = 4086$ cm³,
19. gazowe mieszaniny wzorcowe o następujących składach:
 - 55,90 % He, 12,00 % O₂, 32,10 % N₂;

- 54,10 % He, 16,10 % O₂, 29,80 % N₂;
- 32,90 % He, 20,00 % O₂, 47,10 % N₂;
- 15,90 % He, 25,30 % O₂, 48,80 % N₂;

20. czujnik tlenu bez obudowy i czujnik helu,

21. czujnik tlenu z obudową i czujnik helu,

22. amperometryczny czujnik ciśnień cząstkowych tlenu pod wysokimi ciśnieniami, wykorzystano tutaj dwuelektrodowe, galwaniczne czujniki ciśnień cząstkowych typu Clarka, skonstruowane w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej,

23. roztwór chlorku potasu o stężeniu 1 mol/dm³, zalkalizowany do pH = 10,

24. folia polietylenowa o grubości 20 μm.

2. KONSTRUKCJA PNEUMATYCZNEGO GENERATORA DO WYTWARZANIA GAZOWYCH MIESZANIN WZORCOWYCH.

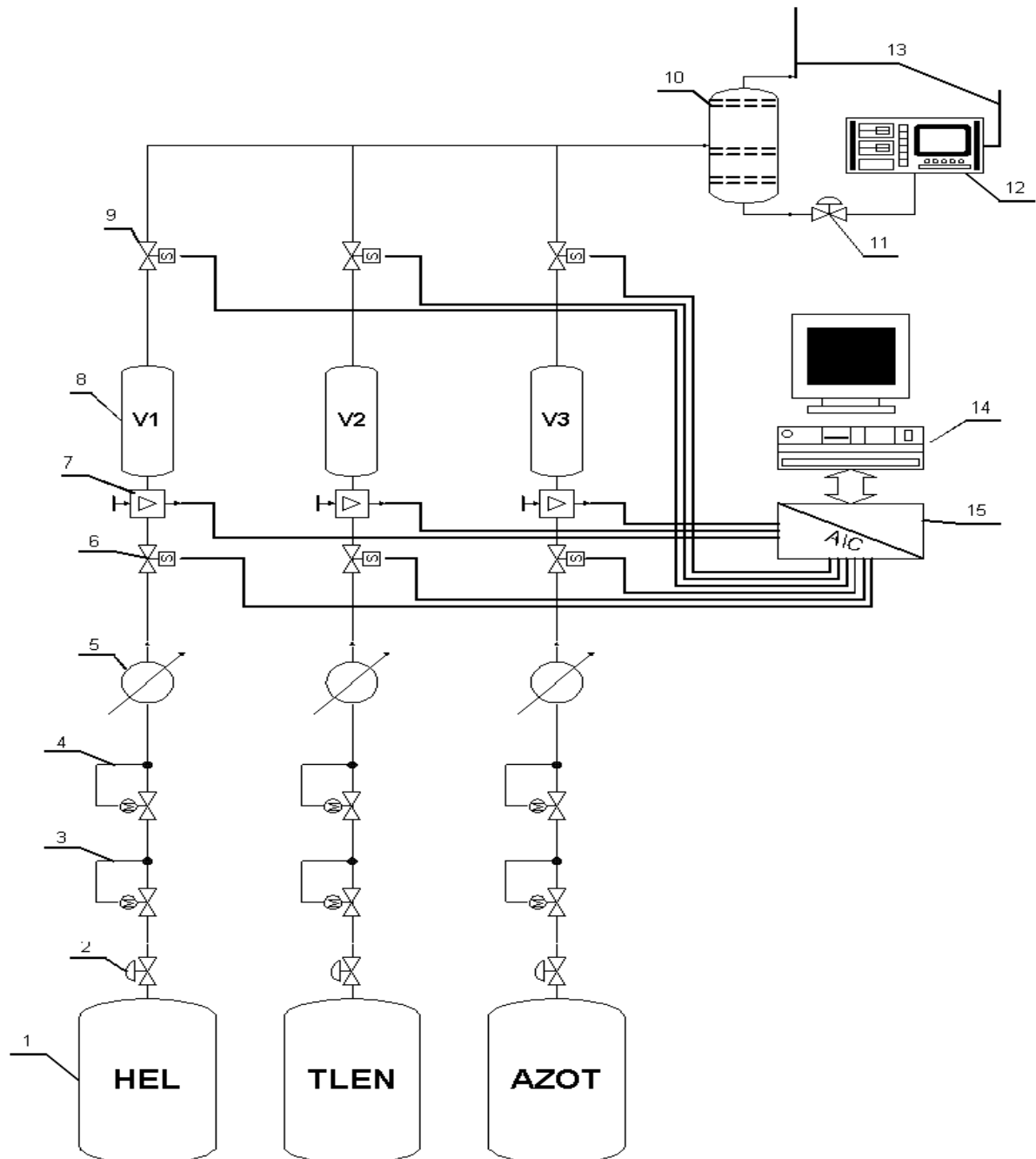
Jednym z podstawowych celów pracy było skonstruowanie pneumatycznego generatora wzorcowych mieszanin gazowych przeznaczonych do kalibracji różnych analizatorów gazów. Pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych może być również wykorzystywany do wytwarzania mieszanin oddechowych dla nurków pracujących na różnych głębokościach. W założeniu mogą to być mieszaniny dwuskładnikowe typu *Nitroks* i *Helioks* oraz trójskładnikowe typu *Trimiks* o różnym składzie procentowym.

Po zestawieniu całego układu, którego schemat przedstawia rys. 4, należało po pierwsze sprawdzić powtarzalność otrzymywania określonych objętości poszczególnych gazów tj.: helu, azotu i tlenu, mających wchodzić w skład odpowiedniej mieszaniny oddechowej, a po drugie sprawdzić dokładność sporządzonej mieszaniny wzorcowej. Objętości poszczególnych gazów sprawdzono poprzez zastosowanie:

1. rurek o różnej długości (10, 50, 100, 200, 500 i 1000 [cm]), zwanych pojemnościami pneumatycznymi (8) przez które przepływał gaz,
2. różnych czasów napełniania gazem T_1 (1, 2, 3 [s]) i wylotu gazu T_2 (0,1; 0,2 [s]),
3. różnych wartości ciśnień (5) pod którymi gaz przepływał (1, 2, 4, 6 [atm]),
4. określonej liczby cykli (n) napełniania i wylotu gazu.

Objętości poszczególnych gazów mierzono za pomocą dzwonów wypornościowych: jednego o objętości równej 2200 [cm³] i drugiego o objętości równej 24193,5 [cm³]. Po wykonaniu tych badań stwierdzono, że badane objętości poszczególnych rodzajów gazów przy

zastosowaniu powyższych parametrów są identyczne przy zastosowaniu takich samych ciśnień, takiej samej długości rurki, takich samych czasów napełniania T_1 , a różnych czasów wylotu gazu tj.: $T_2=0,1$ [s]; $T_2=0,2$ [s] oraz tej samej liczby cykli napełniania i wylotu gazu.



Rys. 4. Schemat budowy pneumatycznego generatora mieszanin gazowych.

1 – butle z gazami o znanej czystości, 2 – zawory odcinające przy butlach, 3 – reduktory butlowe, 4 – precyzyjne regulatory ciśnienia, 5 – manometry, 6 – elektromagnetyczne wejściowe zawory odcinające, 7 – przetwornik ciśnienia (12 bitowy), 8 - pojemności pneumatyczne, 9 – elektromagnetyczne wyjściowe zawory odcinające, 10 – mieszalnik i tłumik pulsacji, 11 – miernik natężenia przepływu, 12 – analizator, 13 – wylot gazu, 14 - komputer z oprogramowaniem, 15 – karta kontrolno – pomiarowa firmy *Ambex*.

2.1. Ogólna zasada przygotowywania wzorcowych mieszanin gazowych.

Aby otrzymywać mieszaninę wzorcową lub oddechową należy najpierw otworzyć zawory odpowiednich butli z gazami (1). Gazy, których używano znajdowały się w butlach o pojemności 40 dm³ i charakteryzowały się o następującą czystością: hel czysty klasy 5.0, azot czysty klasy 4.0 i tlen medyczny. Następnie należy, po pierwsze ustawić na manometrach odpowiednie ciśnienie zredukowane (3), oraz wcześniej obliczone ciśnienie na miernikach ciśnienia (5), które znajdowały się przy precyzyjnych regulatorach ciśnienia (4). Mierniki ciśnienia, które zastosowano w pracy były o następującej dokładności: dla helu i azotu posiadały klasę dokładności 0.6, a miernik do tlenu klasę dokładności 1.6. Generator mieszanin gazowych współpracował z przetwornikami ciśnienia (7), które transformowały ciśnienie na napięcie. Przetworniki ciśnienia połączone były z torami pomiarowymi przetwornika analogowo - cyfrowego (A/C). Zawory elektromagnetyczne sterowane były bezpośrednio z karty kontrolno – pomiarowej firmy *Ambex* (15). Do zaworów należało przykręcić rurki o odpowiednich długościach (tutaj zwanymi pojemnościami pneumatycznymi) - (8). Na końcu rurek znajdowały się wyjściowe zawory odcinające (9). Za nimi znajdował się mieszalnik tłumik pulsacji (10) oraz miernik natężenia przepływu (11). Otrzymaną mieszaninę zbierano w pojemniki (balony), które następnie poddawano analizie na wcześniej wykalibrowanym odpowiednim wzorcem chromatografie gazowym.

W celu określenia dokładności przyrządzania mieszanin oddechowych tj.: *NITROKS*, *TRIMIKS* i *HELIOKS* za pomocą pneumatycznego generatora mieszanin oddechowych przeprowadzono badania ich składu procentowego stosując szereg układów, które różniły się między sobą: długością rurki, czyli tzw. pojemnością pneumatyczną (2, 3, 5 [m]) i różnymi ciśnieniami (w przedziale 2 - 6 [atm]). Analizę otrzymanych mieszanin oddechowych przeprowadzano stosując chromatograf gazowy typu GC 8000 Series *FISONS INSTRUMENTS* z detektorem termokonduktometrycznym (TCD). Jako gaz nośny zastosowano wodór (o czystości technicznej) o natężeniu przepływu 33,4 cm³/min. Separację składników prowadzono w warunkach izotermicznych (60°C) stosując kolumnę pakowaną (sito molekularne 5A, 60- 80 mesh), o długości 1,5 m. Temperatura detektora wynosiła 60°C, a elementów oporowych 140°C. Uzyskane wyniki, będące średnią z trzech pomiarów, zestawiono w tabelach 2.1 – 2.2.

2.2. Wyniki.

Tabela 2. 1. Skład procentowy mieszaniny *NITROKS* w zależności od długości rurki i ciśnienia poszczególnych składników.

Długość rurki [m]	Ciśnienie O ₂ /N ₂ [atm]	Skład obliczony O ₂ /N ₂ [%]	Skład oznaczony O ₂ /N ₂ [%]	Błąd bezwzględny [%v/v]
5,00 O ₂	2,00	40,00	39,77	-0,23
5,00 N ₂	3,00	60,00	60,23	+0,23
5,00 O ₂	4,00	40,00	39,48	-0,52
5,00 N ₂	6,00	60,00	60,52	+0,52
2,00 O ₂	2,00	40,00	39,50	-0,50
3,00 N ₂	2,00	60,00	60,50	+0,50
2,00 O ₂	4,00	40,00	40,02	+0,02
3,00 N ₂	4,00	60,00	59,98	-0,02
2,00 O ₂	6,00	40,00	40,78	+0,78
3,00 N ₂	6,00	60,00	59,22	-0,78

Tabela 2. 2. Skład procentowy mieszaniny *TRIMIKS* w zależności od długości rurki i ciśnienia poszczególnych składników

Długość rurki [m]	Ciśnienie He/O ₂ /N ₂ [atm]	Skład obliczony He/O ₂ /N ₂ [%]	Skład oznaczony He/O ₂ /N ₂ [%]	Błąd bezwzględny [%v/v]
2,00 He	4,65	56,35	54,35	-2,00
2,00 O ₂	1,10	13,33	12,74	-0,59
2,00 N ₂	2,50	33,39	32,96	-0,43
5,00 He	1,30	16,25	16,93	+0,68
5,00 O ₂	2,00	25,00	24,91	-0,09
5,00 N ₂	4,70	58,75	58,16	-0,59
5,00 He	4,65	56,35	57,01	+0,66
5,00 O ₂	1,10	13,33	12,98	-0,35
5,00 N ₂	2,50	30,32	30,66	+0,34

2.3. Dyskusja wyników.

Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że otrzymywanie mieszanin dwuskładnikowych typu *NITROKS* jest obarczone stosunkowo małym błędem wynoszącym maksymalnie 0,78 %. Nieco gorzej przedstawia się sytuacja w przypadku mieszaniny typu *TRIMIKS*, gdzie błąd waha się od 0,09 % ÷ 2,00 %. Jest to związane z tym, że do wytwarzania mieszanin są wykorzystywane przetworniki ciśnienia, które przed przystąpieniem do pracy wykalibrowano. Kalibracja polegała na ustawieniu żądanych ciśnień na manometrach w zakresie od 1 ÷ 5 [atm] dla każdego toru pomiarowego i odczytania wartości sygnału z przetwornika ciśnienia (czyli przetworzonego ciśnienia na

napięcie). Podczas kalibracji zauważono różnice w otrzymywanych wartościach sygnałów z przetworników ciśnienia. Sygnały te zmieniają się przy najmniejszym poruszeniu jednego z elementów układu pomiarowego. Ponadto klasa czujników była stosunkowo niska, co też miało wpływ na otrzymane wyniki. Duży wpływ na wartość błędu może mieć szczelność aparatury. Ważny jest także odpowiedni dobór czasów napełniania, zamknięcia i opróżniania pojemności pneumatycznych. Należy uznać, że układ jest szczelny, jeśli po zamknięciu rurki ciśnienie nie ulega zmianie przez 5 sekund. Czas zamknięcia można ograniczyć do 0,1 sekundy. Wyniki będą obarczone małym błędem, jeśli czasy napełniania i opróżniania będą mieścić się w granicach 1 - 5 sekund. Istotnym parametrem jest również precyzyjny pomiar ciśnienia. Generalnie różnica ciśnień pomiędzy stosowanymi gazami nie powinna przekraczać 5 atm.

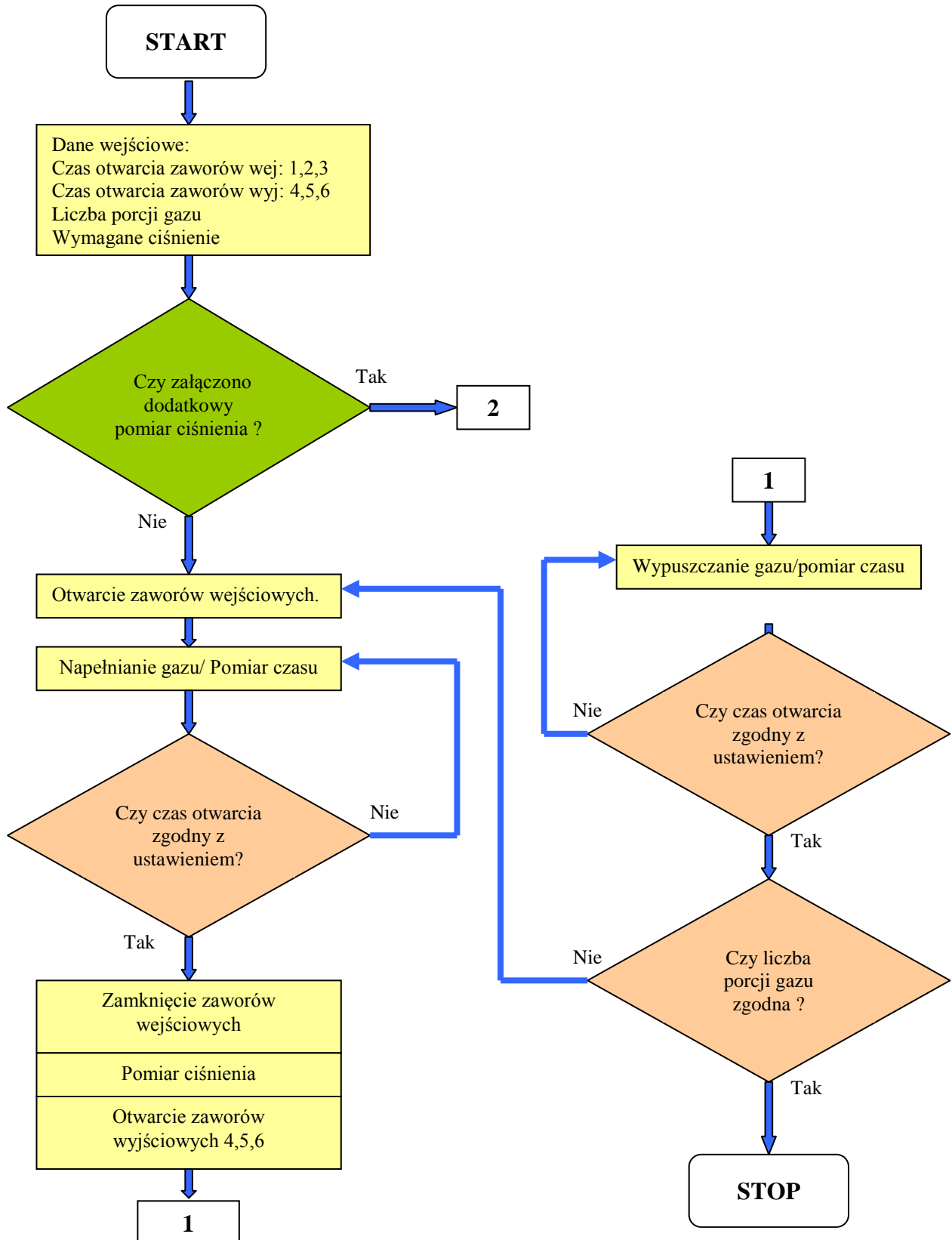
2.4. Sposób przygotowania mieszanin typu *Nitroks*, *Helioks* i *Trimiks*.

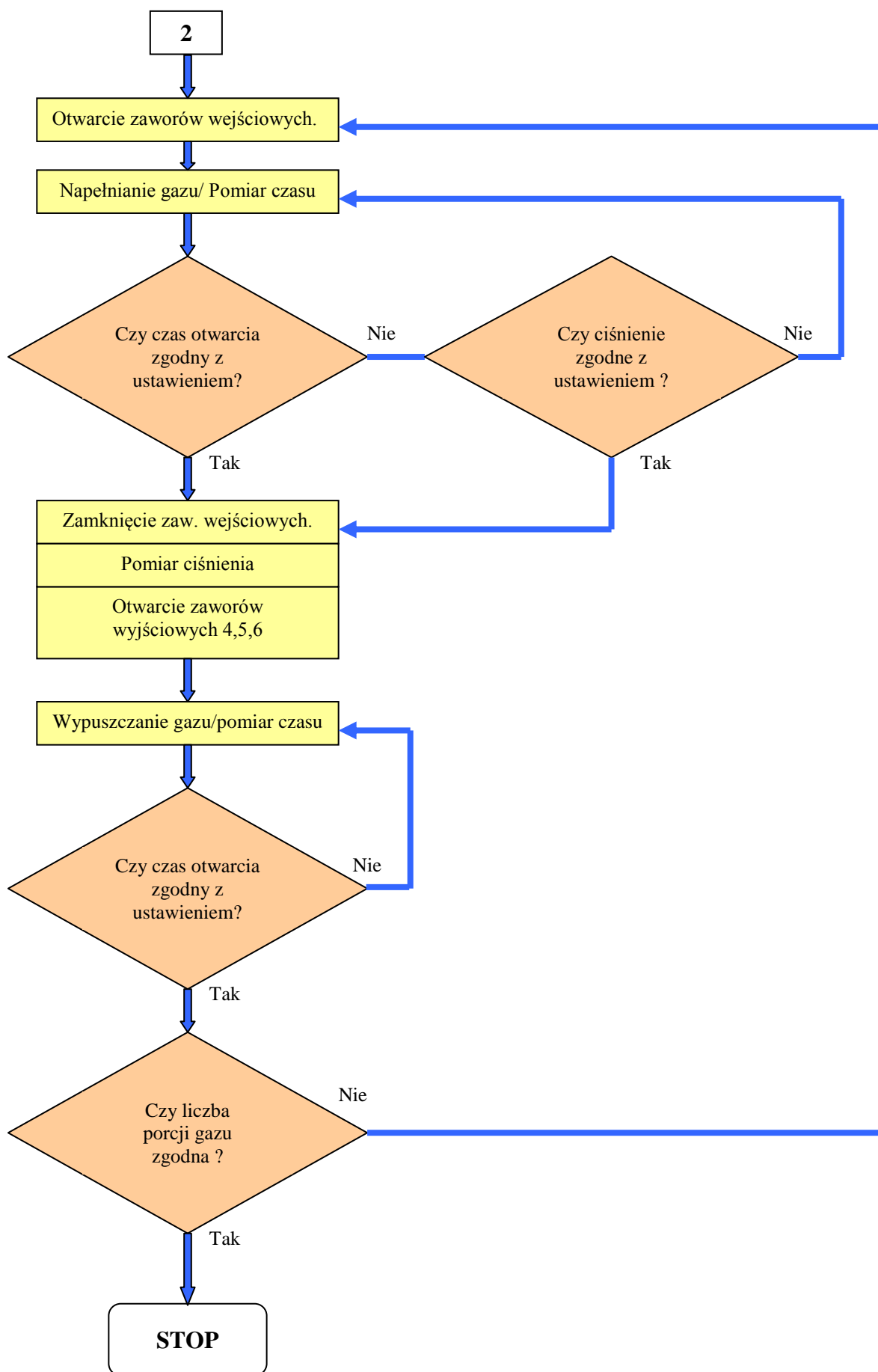
Opracowany układ do sporządzania mieszanin oddechowych został w pełni zautomatyzowany poprzez zastosowanie komputerowego programu GASMIX, który steruje wlotowymi i wylotowymi zaworami, czasem napełniania i opróżniania rurek oraz ilością cykli. Algorytm działania programu GASMIX przedstawiono na rys. 5. Operator ustawia tylko warunki wyjściowe, tj. czas otwarcia zaworów wlotowych, maksymalne ciśnienie, ilość cykli i żądany skład mieszaniny.

Chcąc otrzymać żadaną mieszaninę typu *Nitrox*, *Heliox* czy *Trimix* należy wykonać następujące czynności:

1. przygotować odpowiednie gazy np.: do mieszaniny *Nitroks* - tlen i azot,
2. w programie GASMIX (rys. 5) należy wpisać żadaną liczbę porcji gazu, którą chcemy uzyskać,
3. zaznaczyć w programie odpowiednie tory, które będą pracować tzn. w programie przypisany jest każdemu torowi jeden gaz, należy więc zaznaczyć odpowiedni tor odpowiadający gazowi z którym chcemy pracować,
4. wpisać w odpowiednie pola dla wybranego gazu ciśnienie, które wcześniej obliczono chcąc otrzymać żadaną mieszaninę,
5. takie same ciśnienia jak wyżej należy ustawić na manometrach,
6. wmontować odpowiedniej długości pojemności pneumatyczne dla żadanej mieszaniny.

Tak przygotowany układ gotowy jest do pracy poprzez naciśnięcie w programie przycisku „START”. Mieszaninę zbiera się w balony i analizuje na wcześniej wykalibrowanym chromatografie gazowym.





Rys. 5. Algorytm działania programu „GASMIX”.

2.5. Podsumowanie.

Pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych umożliwia otrzymywanie mieszanin dwu i trójskładnikowych (tj. *NITROKS*, *HELIOKS* i *TRIMIKS*) w stosunkowo krótkim czasie (ok. 3 min.) w porównaniu z innymi metodami. Ponadto, zautomatyzowany układ generacji pozwala uzyskać żadaną mieszaninę dla potrzeb nurkowań na różnych głębokościach. Z przeprowadzonych badań wynika, że otrzymywanie żądanej mieszaniny dwuskładnikowej tj. *NITROKS* i *HELIOKS* oraz mieszaniny trójskładnikowej typu *TRIMIKS* za pomocą pneumatycznego generatora jest zadawalające i obarczone jest stosunkowo małym błędem nie przekraczającym w większości przypadków 2,0 %. Jest to związane, jak wcześniej wspomniano, z kalibracją przetworników ciśnienia, podczas której, otrzymywano różne wartości sygnałów pomiarowych dla trzech torów, dla tych samych ustawionych wartości ciśnień na manometrach. Gdyby w pracy zastosowano przetworniki ciśnienia o klasę wyższą to błąd w przypadku otrzymywania mieszanin byłby jeszcze mniejszy niż obecnie.

3. WERYFIKACJA I SPRAWDZANIE SKŁADU WZORCOWYCH MIESZANIN GAZOWYCH.

3.1. Analizator helu i tlenu.

W założeniu analizator powinien służyć do badania składu procentowego mieszanin gazowych typu *Helioks*. Do budowy analizatora postanowiono wykorzystać detektor termokonduktometryczny własnej konstrukcji i dostępną w handlu elektrochemiczną celkę tlenu o żywotności ok. 5 lat.

3.1.1. Ogólna zasada działania detektorów termokonduktometrycznych.

Detektor termokonduktometryczny (TCD) zwany również katarometrem jest detektorem uniwersalnym, gdyż reaguje na obecność wszystkich gazów i par w gazie nośnym. Przy właściwie dobranych warunkach chromatograficznych /stabilna faza ciekła, stabilna temperatura, szybkie wymywanie pików/ posiada umiarkowaną wykrywalność.

Stosowanie azotu, jako gazu nośnego prowadzi do pewnych warunkach do zniekształceń, rozszczepiania i powstania ujemnych pików. Azot, jako gaz nośny daje wąski zakres liniowości, podczas gdy gazy o dużym przewodnictwie cieplnym nie powodują takich

efektów. Stosowanie helu i wodoru zapewnia liniowość do 10 % objętościowych stężenia w gazie nośnym.

Ujemną cechą katarometrów jest podatność włókien oporowych na utlenianie się. Dlatego obecność tlenu w gazie nośnym nawet rzędu części na milion ($1:10^6$ ppm), względnie dyfuzja przez komorę nastrzykową, połączenia kolumny i inne uszczelnienia powodować może ciągle, nie zdefiniowane zmiany linii podstawowej. Nie zaleca się również wprowadzania do detektora próbek z powietrzem. W pewnych przypadkach może następować także korozja włókien bądź katalityczny rozkład próbek. Wszystkie takie negatywne efekty mogą być minimalizowane przez dobór odpowiedniego metalu lub przez pokrywanie włókien oporowych szkłem, złotem lub teflonem. Katarometr jest prawie idealnym detektorem do chromatografii preparatywnej, ponieważ nie niszczy próbki i jest względnie nieczuły na wysokie stężenia składników [34,43, 98].

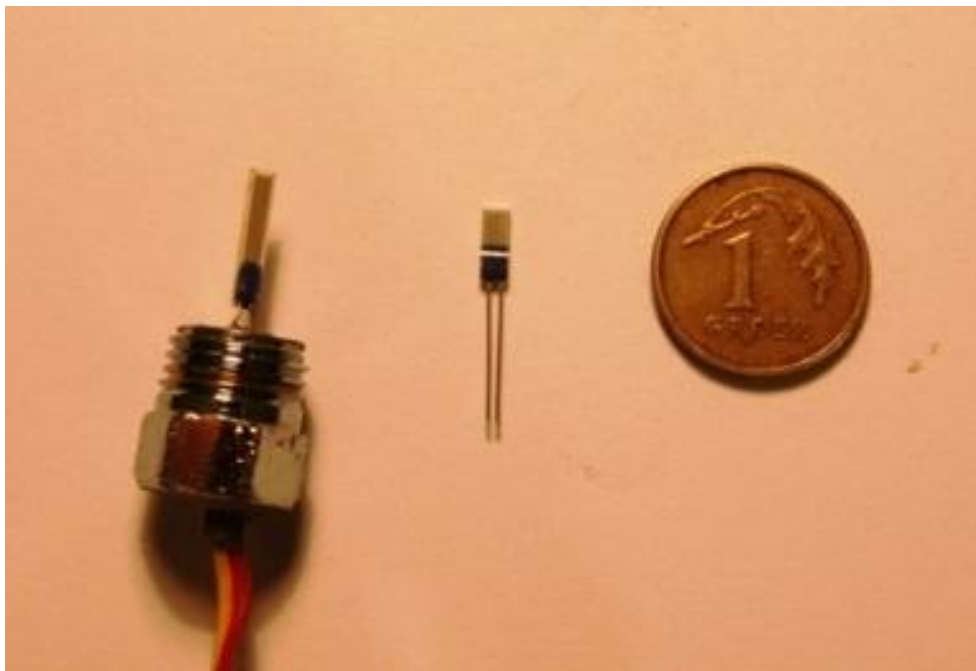
3.1.2. Konstrukcja taniego i prostego detektora TCD.

Do konstrukcji stosunkowego taniego i prostego detektora TCD postanowiono wykorzystać typowe dostępne w handlu czujniki temperatury typu Pt 100 lub Pt 500. Zmiany oporności czujnika zależne są wyłącznie od temperatury co ujmuje odpowiednie normy (PN – EN 60751+A2).

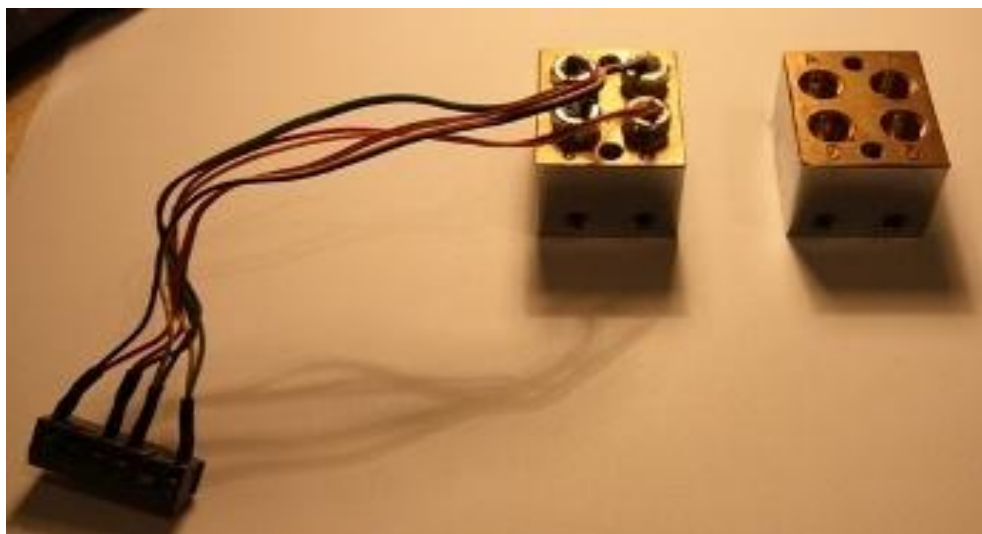
Tabela 3. 1. Zmiany oporności czujnika typu Pt 100 od temperatury.

TEMPERATURA (°C)	REZYSTANCJA (Ω)	TEMPERATURA (°C)	REZYSTANCJA (Ω)	TEMPERATURA (°C)	REZYSTANCJA (Ω)
-200	18,52	160	161,06	520	287,62
-180	27,10	180	168,48	540	294,21
-160	35,55	200	175,86	560	300,75
-140	43,88	220	183,19	580	307,26
-120	52,12	240	190,47	600	313,71
-100	60,26	260	197,72	620	320,11
-80	68,34	280	204,91	640	326,48
-60	76,34	300	212,05	660	332,79
-40	84,27	320	219,15	680	339,06
-20	92,16	340	226,21	700	345,28
0	100,00	360	233,21	720	351,45
20	107,79	380	240,17	740	357,58
40	115,54	400	247,09	760	363,67
60	123,25	420	253,95	780	369,71
80	130,90	440	260,78	800	375,70
100	138,51	460	267,55	820	381,64
120	146,07	480	274,29	840	387,54
140	153,59	500	280,98	850	390,48

Dla czujnika Pt 100 w temperaturze 0°C /273,15 K/ oporność wynosi 100 omów, natomiast dla czujnika Pt 500 w tej samej temperaturze 500 omów. Tego typu czujniki przydatne są do pomiarów temperatur w przedziale -50°C do 600°C . W przypadku pomiarów temperatur czujniki zasilane są małym prądem /niskim napięciem/, tak aby sam czujnik ulegał podgrzaniu wyłącznie od obiektu, a w minimalnym stopniu od prądu. Ponadto powinien być zapewniony dobry kontakt termiczny, małe przestrzenie martwe wypełnione substancją o dobrej izolacji elektrycznej i w miarę dużej przewodności cieplnej (Al_2O_3 , MgO). Okazuje się, że tego rodzaju czujnik może być wykorzystany, jako grzejnik dla detektorów TCD. Łatwo można określić temperaturę grzejnika poprzez pomiar jego oporności, mierząc prąd i napięcie. Czułość i liniowość detektora TCD w znacznym stopniu zależy od jego geometrii, co związane jest z warunkami przewodzenia ciepła w układzie grzejnik - blok detektora. Duże znaczenie ma średnica kanału, w której umieszczony jest grzejnik, która w dużym stopniu wpływa zarówno na czułość, jak również na liniowość sygnału. Praktycznie stwierdzono, że optymalna wartość wynosi 4,5 mm. Eksperymenty przeprowadzono dla następujących kanałów średnic bloku czujnika: 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 mm. Koszt takiego detektora jest relatywnie niski, obejmuje cenę czujników Pt 100 – 25zł/szt x4 szt =100,-zł, oraz koszt wykonania bloku detektora, łącznie z materiałem stanowi to ok. 150,- zł/szt, całkowity koszt z montażem nie przekracza kwoty 300,- zł. Elementy czujnika przedstawiono na rys. 6 i ogólny widok opracowanego czujnika na rys. 7.



Rys. 6. Elementy czujnika TCD (dla porównania rozmiaru obok umieszczono monetę jednogroszową).



Rys. 7. Ogólny widok czujnika TCD (z prawej pusty blok).

3.1.3. Weryfikacja składu wzorcowych mieszanin gazowych.

Do weryfikacji składu wzorcowych mieszanin gazowych stosowano mieszaniny wzorcowe przygotowane poprzez odmierzenie składników gazowych o znanej czystości np.: 99,99 %:

- z wykorzystaniem cylindra z tłokiem (duża strzykawka 3,5 dm³),
- z wykorzystaniem dzwonu odciążonego i wypełnionego cieczą zaporową (nasycony roztwór NaCl),
- z zastosowaniem opisanego w pracy pneumatycznego generatora mieszanin gazowych.

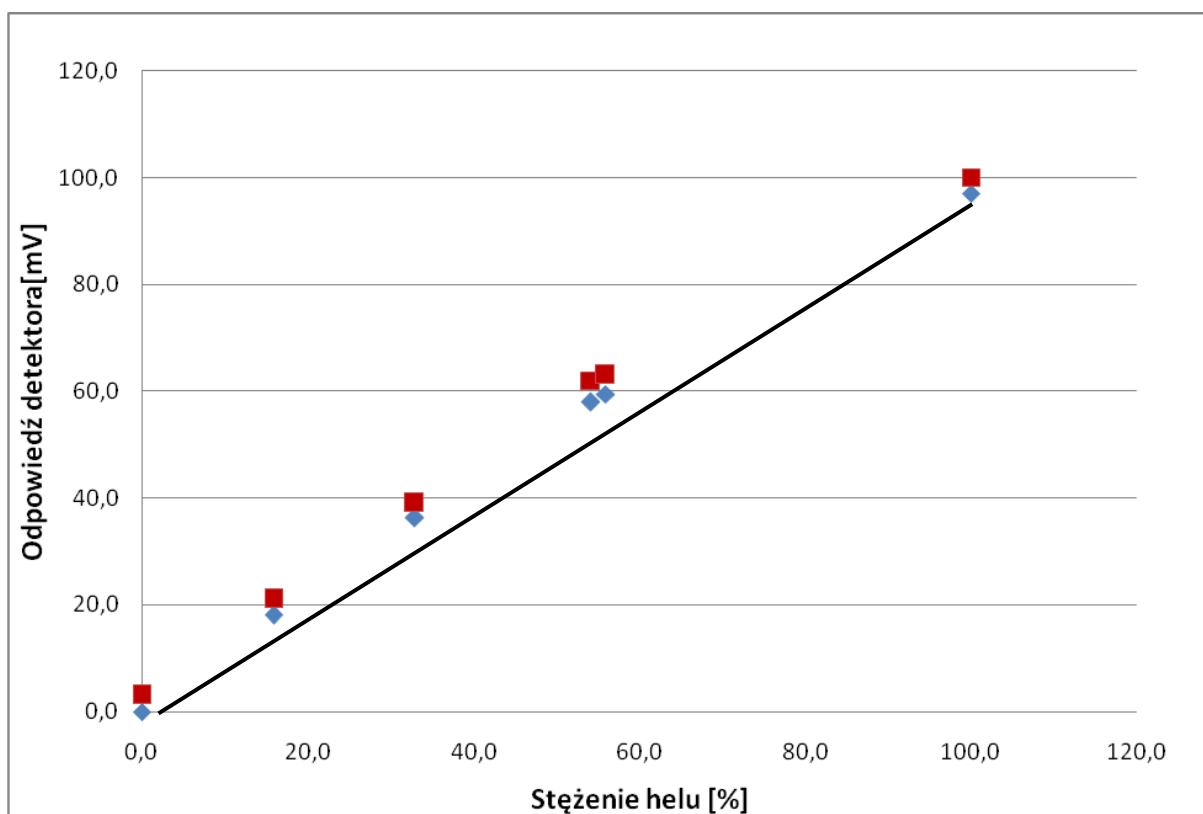
Sporządzone tymi sposobami mieszaniny podawano na analizator helu i tlenu i jednocześnie na chromatograf gazowy. W każdym przypadku sygnały pomiarowe były prawie identyczne.

Uznano więc wszystkie trzy sposoby odmierzenia składników za równorzędne.

Tabela 3. 2. Zależność sygnału i czułości detektora TCD od temperatury czujników przy 100% zawartości helu.

Napięcie mostka (V)	Prąd mostka (mA)	Oporność (Ω)	Temperatura czujników ($^{\circ}\text{C}$)	Sygnal przy 100 % helu (V)	Czułość % ozn. He
27	123	219	320	7,2	72
25	119	210	295	6,2	62
20	108	185	230	4,0	40
15	92	163	165	2,1	21
10	71	145	119	0,77	7,7

Tabela 3. 2. przedstawia sygnał i czułość detektora w funkcji temperatury czujnika bez elektronicznego przetwarzania. Postanowiono dostosować wyjście z detektora (7,2V) do standardowego sygnału stosowanego w układach elektronicznych 0 – 1 V. Uzyskano to poprzez wykorzystanie dzielnika napięcia, stosując oporności 6,2 M Ω i 1 M Ω . Napięcie w zakresie 0 – 1 V zbierano z oporności 1 M Ω , przy oporności wejściowej przetwornika elektronicznego 100 M Ω . Krzywa na wykresie 3.1 przedstawia sygnał standardowy z przetwornika elektronicznego. Kwadratami zaznaczono punkty uzyskane przy pomocy cylindra z tłokiem. Natomiast kółkami przy pomocy generatora pneumatycznego. Widać tu dobrą zgodność składu uzyskanych mieszanin gazowych. Prosta obrazuje sygnał po linearyzacji równania $y = 0,0015 x^2 + 1,15 x + 0,0454$, współczynnik korelacji wynosi 1.



Wykres 3.1. Wykres przedstawiający sygnał analizatora w funkcji zawartości helu.

- - punkty uzyskane przy pomocy cylindra z tłokiem,
- - punkty uzyskane przy pomocy generatora pneumatycznego.

3.1.4. Dobór czujnika elektrochemicznego do analizatora mieszanin typu *Helioks*.

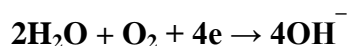
W niniejszej pracy wzięto pod uwagę i badano trzy rodzaje czujników elektrochemicznych:

1. Amperometryczny czujnik ciśnień cząstkowych tlenu pod wysokimi ciśnieniami.

W badaniach wykorzystywano dwuelektrodowe, galwaniczne czujniki ciśnień cząstkowych typu Clarka, skonstruowane w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej [105]. Katoda w tym czujniku wykonana jest ze srebra (średnica czynnej powierzchni czołowej pręta $\Phi = 2,0$ mm lub 1,2 mm). Anodę wykonana była z cynku, zaś elektrolitem był wodny roztwór chlorku potasu o stężeniu 1 [mol/dm³], zalkalizowany do pH = 10. Jako membrany używano folii polietylenowej o grubości 20 μm . Korpusy czujników, wykonane z polimetakrylanu metylu, posiadały labiryntowe kanały, zapewniające kontakt pomiędzy roztworem elektrolitu a gazami otaczającymi czujnik.

W czujniku zachodzą następujące reakcje:

- na katodzie:



- na anodzie:



Pomimo dobrej charakterystyki badanego egzemplarza czujnika zrezygnowano z jego wykorzystania ze względu na krótki czas życia.

2. Handlowy czujnik amperometryczny firmy *City Technology* (Wielka Brytania), typ 40X [106], elektrody: złota i ołowiowa.

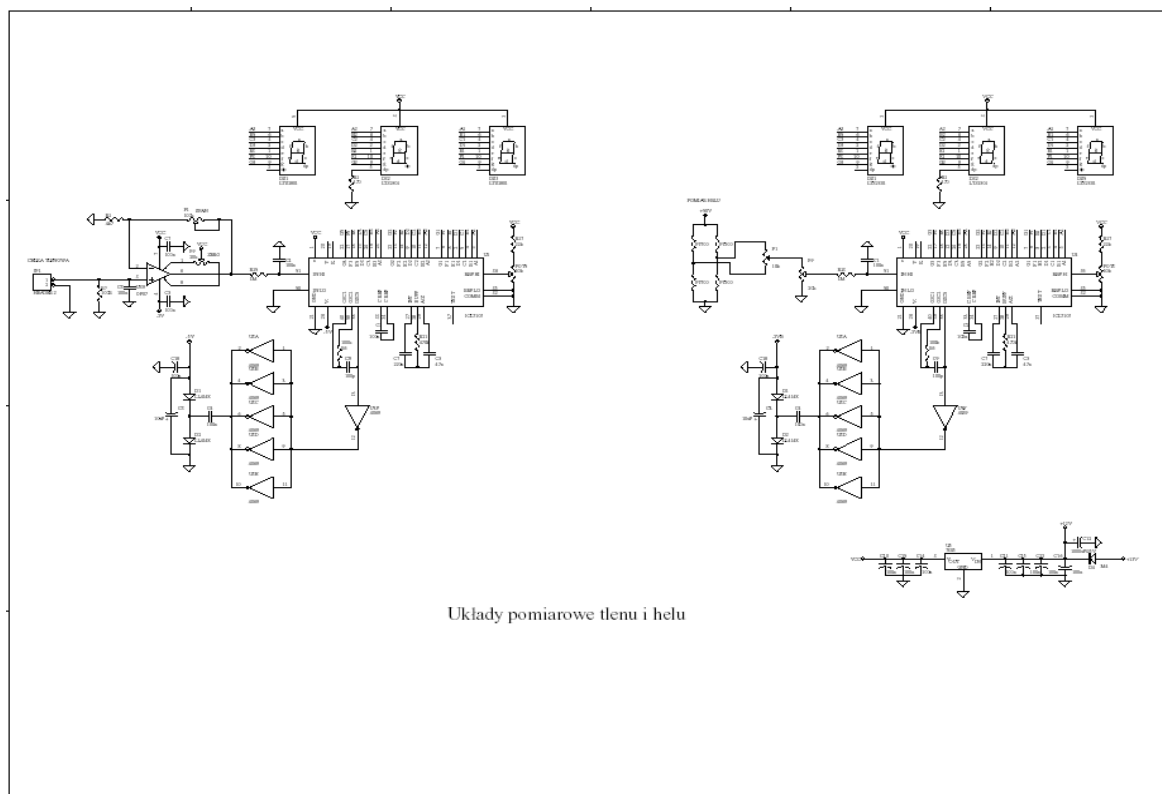
Badania wykazały, iż czujnik charakteryzował się zbyt dużą histerezą. Po przepuszczeniu przez niego mieszaniny zawierającej hel wskazania czujnika nie wracały do wartości pierwotnej.

3. Handlowy czujnik firmy *Figaro*, typ KF 24 [107].

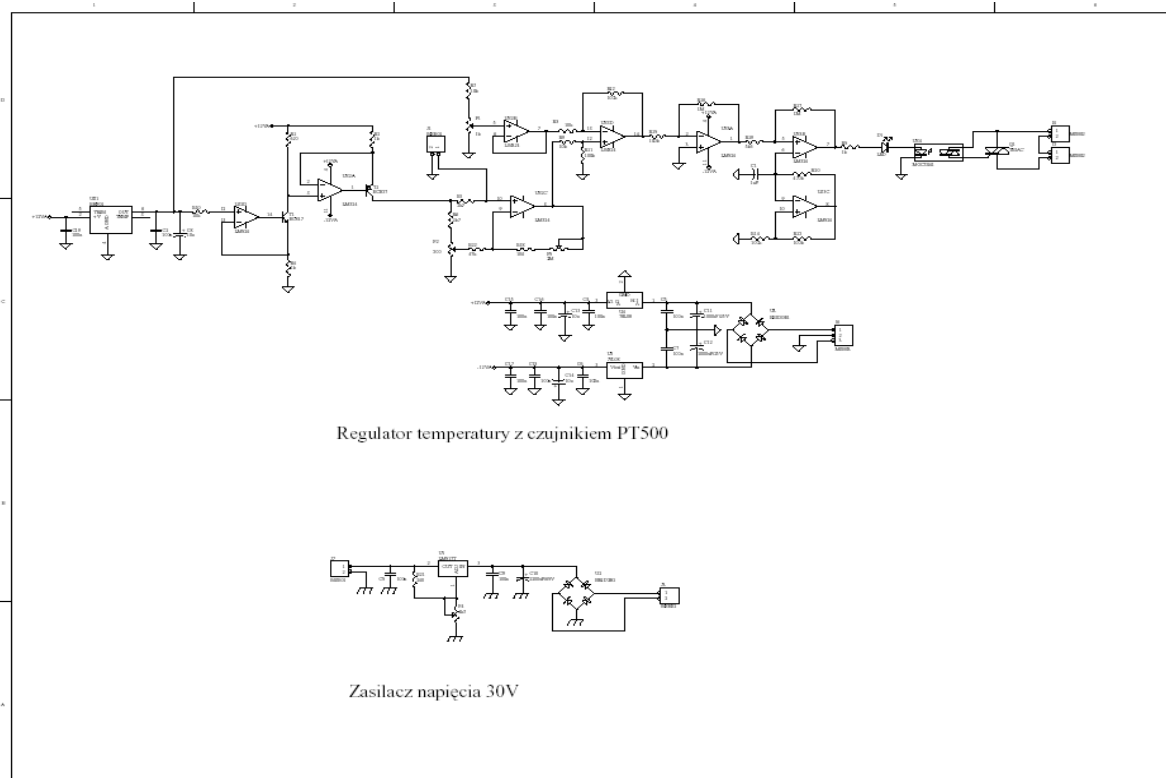
Czujnik stanowi ogniwo galwaniczne oryginalnie przeznaczone do oznaczeń tlenu. Podstawowe jego zalety to duża trwałość i odporność chemiczna. Ponadto jest niewrażliwy na obecność wielu gazów m.in. CO₂, CO, H₂S, NO_x, H₂. Wszystkie te zalety potwierdziły się w badaniach. Ostatecznie ten właśnie czujnik zastosowano do konstrukcji analizatora.

Testowanie analizatora przy użyciu mieszanin typu *helioks*.

Na rys. 8. przedstawiono ogólny schemat elektryczny skonstruowanego analizatora, natomiast na rys. 9 schemat budowy układu regulatora temperatury.

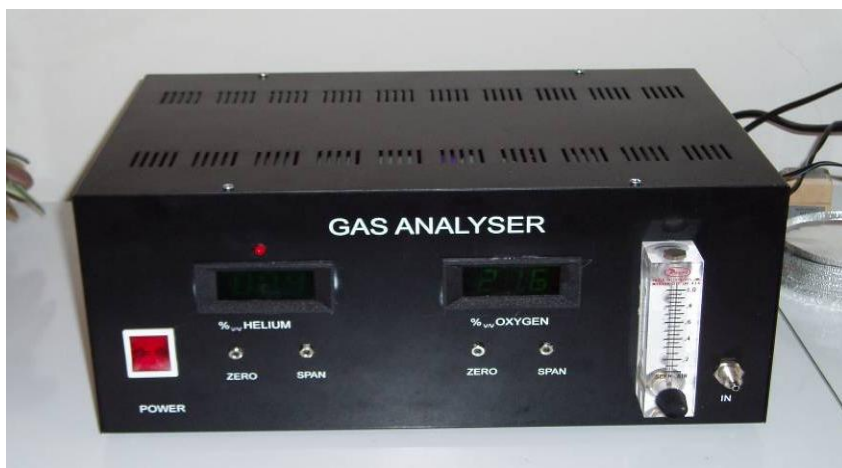


Rys. 8. Schemat budowy elektrycznego układu pomiarowego w analizatorze zawartości tlenu i helu.



Rys. 9 Schemat budowy regulatora temperatury z czujnikiem PT00 i zasilacza napięcia w analizatorze tlenu i helu.

Ogólny widok analizatora mieszanin tlenu i helu przedstawia rys. 10 .



Rys. 10. Ogólny widok analizatora helu i tlenu.

Przy pomocy skonstruowanego analizatora analizowano mieszaniny *Helioksu* o różnym składzie procentowym badanych składników. Mieszaniny te przygotowano stosując hel o czystości 5.0 i powietrze z otoczenia. Do przygotowania takich mieszanin wykorzystano strzykawkę gazoszczelną o średnicy 110 mm, długości 43 cm i objętości 4086 cm³. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 3.3 i 3.4. Przedstawione wyniki są średnią z trzech pomiarów.

Tabela 3. 3. Charakterystyka metrologiczna analizatora helu z uwzględnieniem elektronicznej linearyzacji.

Lp.	Obliczona zawartość helu [% _{v/v}]	Wskazania helu [% _{v/v}]	Błąd względny [%]
1.	0,00	0,00	0,00
2.	10,00	10,50	5,00
3.	20,00	20,80	4,00
4.	30,00	31,10	3,60
5.	40,00	41,30	3,25
6.	50,00	51,40	2,80
7.	60,00	60,80	1,33
8.	70,00	70,50	0,71
9.	80,00	80,30	0,37
10.	90,00	90,10	0,11
11.	100,00	100,00	0,00

Tabela 3. 4. Charakterystyka metrologiczna analizatora tlenu.

Lp.	Obliczona zawartość tlenu [% _{v/v}]	Wskazania tlenu [% _{v/v}]	Błąd względny [%]
1.	20,8	20,9	0,48
2.	18,7	19,0	1,60
3.	16,6	16,4	1,20
4.	14,6	14,4	1,36
5.	12,5	12,3	1,60
6.	10,4	10,2	1,92
7.	8,3	8,2	1,20
8.	6,2	6,1	1,61
9.	4,2	4,1	2,38
10.	2,1	2,2	4,76
11.	0,0	0,2	0,2

Średni błąd względny wynosi ok. 2,5 % co można uznać za wynik zadowalający [107].

3.1.5. Podsumowanie.

Analizator helu i tlenu umożliwia badanie składu procentowego mieszanin gazowych typu *Helioks*. Wykorzystano w nim detektor termokonduktometryczny własnej konstrukcji i dostępną w handlu elektrochemiczną celkę tlenu o żywotności ok. 5 lat. Detektor ten jest stosunkowo tani i prosty w użyciu w stosunku do detektorów obecnych na rynku. W jego konstrukcji wykorzystywane są typowe dostępne w handlu czujniki temperatury typu Pt 100 lub Pt 500, jako grzejniki tego detektora. W przypadku amperometrycznego czujnika ciśnień cząstkowych tlenu pod wysokimi ciśnieniami otrzymane wyniki są obciążone mniejszym błędem, nie występuje zjawisko przeładowania czujnika. Szybki jest również czas stabilizacji wyników.

Skonstruowany analizator stosowany jest z powodzeniem podczas nurkowań saturowanych w Przedsiębiorstwie Wydobywania i Poszukiwań Złóż Ropy i Gazu Petrobaltic S.A.

IV. POSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.

- I. Skonstruowany pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych umożliwia uzyskanie żądanych mieszanin o różnym składzie procentowym w zależności od głębokości na której będzie odbywało się nurkowanie.
- II. Czas uzyskania mieszanin jest stosunkowo krótki ok. 1 min.
- III. Otrzymywanie mieszanin dwuskładnikowych typu *NITROKS* i *HELIOKS* oraz trójskładnikowych *TRIMIKS* za pomocą skonstruowanego pneumatycznego generatora wzorcowych mieszanin gazowych jest obarczone błędem nie większym niż 2 %.
- IV. Zaprojektowany i wykonany analizator tlenu i helu umożliwia oznaczanie zawartości dwóch istotnych składników mieszaniny oddechowej tj. tlenu i helu niezależnie od składu procentowego mieszaniny typu *HELIOKS*. W analizatorze wykorzystano amperometryczny czujnik ciśnień cząstkowych tlenu pod wysokimi ciśnieniami oraz detektor termokonduktometryczny własnej konstrukcji.
- V. Czas odpowiedzi czujnika tlenu jest krótki i nie występuje zjawisko przeładowania.
- VI. Wykorzystywany detektor termokonduktometryczny jest prosty i tani w użyciu w porównaniu do detektorów dostępnych na rynku.
- VII. Handlowy czujnik tlenu firmy *Figaro* jest trwały i niewrażliwy na obecność innych gazów.

V. ANEKS

Tabela 1. Wymogi dotyczące czystości powietrza [3].

Lp.	Składniki powietrza i zanieczyszczenia	Zawartość wymagana lub dopuszczalna		Dopuszczalny błąd względny oznaczania zawartości dopuszczalnej
		klasy II	klasy I	[%]
1.	Tlen, %	20 - 22	20 - 22	0,5
2.	Azot, %	78-80	78-80	0,5
3.	Gazy szlachetne w %, nie więcej niż	0,9	0,9	nie oznacza się
4.	Ditlenek węgla w %,nie więcej niż	0,05	0,01	5
5.	Tlenek węgla w [ppm] - nie więcej niż	10	3	20
6.	Tlenek azotu, w [ppm] – nie więcej niż	1,0	0,5	20
7.	Pary węglowodorów w przeliczeniu na węgiel, [mg/m ³], nie więcej niż	5,0	1,0	10
8.	Para wodna zależnie od maksymalnego ciśnienia sprężenia w instalacji zasilającej nurka, [mg/m ³]	50	35	10
	- do 20MPa – nie więcej niż, - od 20MPa – do 30MPa – nie więcej niż	30	25	10
9.	Pył o wymiarach drobiny do 5 [µm] ²⁾	brak	brak	oznaczanie
10.	Zapach	bez zapachu	bez zapachu	-

1) Wszystkie wartości odnoszą się do ciśnienia atmosferycznego równego 101,3 kPa i temperatury otoczenia równej 20°C.

2) W celu ograniczenia możliwości pojawienia się zanieczyszczeń stałych (z wewnętrznej powierzchni zbiorników, kolektorów, węży napełniających) pomiędzy źródłem zasilania a napełnianą butlą w miejscu jak najbliższym napełnianego zbiornika istotne jest umieszczenie filtra dokładnego oczyszczenia o filtracji 5 µm.

Jakość powietrza potwierdza się odpowiednim atestem.

Tabela 2. Wymagania dotyczące czystości tlenu [3].

Lp.	Składniki podstawowe i domieszki szkodliwe	Zawartość wymagana lub dopuszczalna		Dopuszczalny względny błąd oznaczenia zawartości dopuszczalnej
		Kl. II	Kl. I	[%]
1.	Tlen, w [%] , nie mniej niż	99,5	99,5	0,1
2.	Wilgotność, w [mg/dm ³], nie więcej niż	20	5	10
3.	Ditlenek węgla, w [ppm], nie więcej niż	10	5	20
4.	Tlenek węgla, w [ppm], nie więcej niż	1	1	20
5.	Suma węglowodorów w przeliczeniu na metan (CH ₄), w [ppm], nie więcej niż	50	30	20
6.	Gazy szlachetne, w [%], nie więcej niż	nie oznacza się	nie oznacza się	-
7.	Zapach	bez zapachu	bez zapachu	-
<p>1) Wszystkie wartości odnoszą się do ciśnienia atmosferycznego równego 101,3 kPa i temperatury otoczenia równej 20°C.</p> <p>2) W celu ograniczenia możliwości pojawienia się zanieczyszczeń stałych (z wewnętrznej powierzchni zbiorników, kolektorów, węży napełniających) pomiędzy źródłem zasilania a napełniana butlą w miejscu jak najbliższym napełnianego zbiornika istotne jest umieszczenie filtra dokładnego oczyszczenia o filtracji 5 µm.</p>				

Jakość tlenu potwierdza się atestem.

Tabela 3. Wymagania dotyczące czystości azotu [3].

Lp.	Składniki podstawowe i domieszki szkodliwe	Zawartość wymagana lub dopuszczalna	dopuszczalny względny błąd oznaczenia zawartości dopuszczalnej [%]
1.	Azot, w [%], nie mniej niż	99,996	± 0,1
2.	Tlen, w [ppm], nie więcej niż	5	10
3.	Suma węglowodorów w przeliczeniu na metan (CH ₄), w [ppm], nie więcej niż	1	10
4.	Wilgotność, w [ppm], nie więcej niż	5	10
<p>1) Wszystkie wartości odnoszą się do ciśnienia atmosferycznego równego 101,3 kPa i temperatury otoczenia równej 20°C.</p> <p>2) W celu ograniczenia możliwości pojawienia się zanieczyszczeń stałych (z wewnętrznej powierzchni zbiorników, kolektorów, węży napełniających) pomiędzy źródłem zasilania a napełnianą butlą w miejscu jak najbliższym napełnianego zbiornika istotne jest umieszczenie filtru dokładnego oczyszczenia o filtracji 5 µm.</p>			

Jakość azotu potwierdza się atestem.

Tabela 4. Wymagania dotyczące helu przeznaczonego do nurkowania [3].

Lp.	Składniki podstawowe i domieszki szkodliwe	Zawartość wymagana lub dopuszczalna	Dopuszczalny względny błąd oznaczenia zawartości dopuszczalnej [%]
1.	Hel, w [%], nie mniej niż	99,997	0,005
2.	Wilgotność, w [ppm], nie więcej niż	5	20
3.	Węglowodory, w [ppm], nie więcej niż	1	50
4.	Tlen, w [ppm], nie więcej niż	3	30
5.	Azot, w [ppm], nie więcej niż	3	20
6.	Wodór, w [ppm], nie więcej niż	1	10
7.	Suma ditlenku i tlenku węgla, w [ppm], nie więcej niż	6	20
8.	Neon, w [ppm], nie więcej niż	10	10
<p>1) Wszystkie wartości odnoszą się do ciśnienia atmosferycznego równego 101,3 kPa i temperatury otoczenia równej 20°C.</p> <p>2) W celu ograniczenia możliwości pojawienia się zanieczyszczeń stałych (z wewnętrznej powierzchni zbiorników, kolektorów, węży napełniających) pomiędzy źródłem zasilania a napełnianą butlą w miejscu jak najbliższym napełnianego zbiornika istotne jest umieszczenie filtra dokładnego oczyszczenia o filtracji 5 µm.</p>			

Jakość helu potwierdza się atestem.

Tabela 5. Wymagania jakościowe dla mieszaniny nitroksowej [3].

Lp.	Oznaczane składniki szkodliwe	Zawartość dopuszczalna		Dopuszczalny względny błąd oznaczenia zawartości dopuszczalnej
		Kl. I	Kl. II	%
1.	Tlen, w %, nie mniej niż	±0,5	±0,5	0,5
2.	Azot, w %, nie więcej niż	reszta	reszta	0,5
3.	Wilgotność, w mg/dm ³ , nie więcej niż	35	50	10
4.	Ditlenek węgla, w ppm, nie więcej niż	50	100	10
5.	Tlenek węgla, w ppm, nie więcej niż	1	1	20
6.	Tlenki azotu, w ppm, nie więcej niż	nie oznacza się	0,5	20
7.	Suma węglowodorów w przeliczeniu na metan, w ppm, nie więcej niż	30	50	20
8.	Gazy szlachetne, w %, nie więcej niż	nie oznacza się	nie oznacza się	-
9.	Zapach	bez zapachu	bez zapachu	-

Tabela 6. Wymagania jakościowe dla mieszaniny helioksowej [3].

Lp.	Oznaczane składniki szkodliwe	Zawartość dopuszczalna		Dopuszczalny względny błąd oznaczenia zawartości dopuszczalnej
		Kl. I	Kl. II	%
1.	Tlen $\leq 10\%$, w%, nie więcej niż	$\pm 0,25$	$\pm 0,25$	0,5
2.	Tlen $> 10 \leq 20\%$, w%, nie więcej niż	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	0,5
3.	Tlen $> 20\%$, w%, nie więcej niż	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	0,5
4.	Hel, w %, nie więcej niż	reszta	reszta	0,5
5.	Wilgotność, w mg/dm^3 , nie więcej niż	35	50	10
6.	Ditlenek węgla, w ppm, nie więcej niż	50	100	20
7.	Tlenek węgla, w ppm, nie więcej niż	1	1	20
8.	Suma węglowodorów w przeliczeniu na metan, w ppm, nie więcej niż	30	50	20
9.	Zapach	bez zapachu	bez zapachu	-
10.	Wodór, w ppm, nie więcej niż	1	1	nie oznacza się
11.	Neon, w ppm, nie więcej niż	10	10	nie oznacza się

Tabela 7. Wymagania jakościowe dla mieszaniny trimiksowej [3].

Lp.	Oznaczone składniki szkodliwe	Zawartość dopuszczalna		Dopuszczalny względny błąd oznaczenia zawartości dopuszczalnej
		Kl. I	Kl. II	%
1.	Tlen $\leq 10\%$, w %, nie więcej niż	$\pm 0,25$	$\pm 0,25$	0,5
2.	Tlen $> 10 \leq 20\%$, w %, nie więcej niż	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	0,5
3.	Tlen $> 20\%$, w %, nie więcej niż	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	0,5
4.	Hel% $\leq 20\%$, w %, nie więcej niż	$\pm 0,5$	$\pm 1,0$	0,5
5.	Hel% $> 20\%$, w %, nie więcej niż	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$	0,5
6.	Azot, w %, nie więcej niż	reszta	reszta	0,5
7.	Wilgotność, w mg/dm ³ , nie więcej niż	35	50	10
8.	Ditlenek węgla, w ppm, nie więcej niż	50	100	20
9.	Tlenek węgla, w ppm, nie więcej niż	1	1	20
10.	Suma węglowodorów w przeliczeniu na metan, w ppm, nie więcej niż	25	30	20
11.	Wodór, w ppm, nie więcej niż	1	1	nie oznacza się
12.	Neon, w ppm, nie więcej niż	10	10	nie oznacza się
13.	Zapach	bez zapachu	bez zapachu	-

VI. LITERATURA.

1. Kłós R., *Nurkowanie z wykorzystaniem nitroksu*; Akademia Marynarki Wojennej, Poznań, 1999
2. *Nurkowanie - Klasyfikacja i terminologia*; PN – V – 01003:1997
3. *Nurkowanie w celach militarnych. Czynniki oddechowe. Klasyfikacja, wymagania i badania*. NO – 07 – A005: 2010
4. Chimiak J. *US Navy Nitrox Diving Application*, NEDU, 1991, 23
5. Neal J., Gilliam B., *Nitrox: a user –friendly guide to enriched air mixtures*, TDI, Bath, ME., 1995, 75
6. Rossier R., *Recreational nitrox diving*, Best Flagstaff, 2000, 82
7. Rutkowski D., *Nitrox Manual*, Hyberbaric International, Key Largo, 1989, 107
8. Bove A., *Diving Medicine: Nitrox & Mixed Gas*, Skin Diver, 1989, 26,28
9. Gilliam B., *Clearing The air About Nitrox*, Advanced Diving, 1993,36
10. Gilliam B., *Deep Tech Special Report on Nitrox*, Deep Tech, Issue 8, 20-23
11. Betts E., *Application of enriched air mixtures*, American Nitrox Divers, Freeport, 1992, 128
12. Hamilton B., *Workshop conclusions: evaluating enriched air (nitrox) diving technology*, Scuba Diving Resource Group, Boulder, 1992, 22
13. Hamilton B., Pearce D., Kesling D., *Assessment and feasibility of technical diving operations for scientific exploration*, AAUS, Nahant, MA., 2000, 83
14. Hamilton R., Silverstein J., *A guide to diving with oxygen enriched air*, Naui, 1999,
15. Lang M., *Dan Nitrox Workshop Proceedings*, DAN, Durham, NC, 2001, 197
16. *Azot sprężony techniczny*, PN – C – 84912:1971 (PN – 71/C – 84912)
17. *Hel sprężony i skroplony*, PN – C 84922
18. Neal J., Morrissette D., *Advanced Nitrox: Diver's Manual*, TDI, Bath, 1995, 113
19. *Advanced Diver*, DNAx Denitogenated Air, 3, 1999, 49 - 50
20. Morson, *Nitrogen – Oxygen Diving*, Sources, 1993, 51, 52
21. Yee M., *Nitrox and Diving*, Discover Diving, 1992, 40, 41
22. Brylske A., *The Physiology of Nitrox*, Dive Training, 1992, 32 - 38
23. Slobonick B., Wallick M., Chimiak J., *Effectiveness of oxygen – nitrogen gas mixtures in including hypoxia at 1 ata*, NEDU, 1991, 23
24. Somers L., *Enriched air nitrox diver instructor's manual*, IANTD, 1992, 116

25. Mount T., Gilliam B., *Mixed Gas Diving*, Watersport Publications, San Diego, CA., 1992, 392
26. Gilliam B., *Deep tech special report on nitrox*, Deep Tech, Issue 12, 11 – 18
27. Hamilton B., Silverstein J., *Enriched air breathing mixtures in recreational diving*, Third Quarter, 1998, 24-26.
28. Hill K., *Modest mixtures proposal*, Sources, 1992, 68
29. Morson, *Nitrogen – oxygen diving*, Sources, 1993, 51 - 52
30. Rossier R., *Unnatural gas*, Alert Diver, 1999, 27
31. Sawatzky D., *Nitrox and recreational diving*, Diver, 1995, 12 - 14
32. *Zbiorniki transportowe do gazów – Barwy rozpoznawcze i znakowanie*, PN – M – 69210:1975 (PN – 75/M – 69210)
33. *Butle do gazów – Butle stalowe bez szwu*, PN – M – 69222: 1970 (PN – 70/M – 69222)
34. Namieśnik J., *Gazowe mieszaniny wzorcowe, w: Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, (Praca zbiorowa pod redakcją J. Namieśnika i Z. Jamrógiewicza), WNT, Warszawa, 1998, 366 - 375
35. Naganowska – Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namieśnik J., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2005, 31, 35
36. Namieśnik J., *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Chemia 28*, Gdańsk, 1985
37. Namieśnik J., *J. Chromatogr.*, 300, 1984, 79
38. Namieśnik J.(red.), *Kontrola chemicznych zanieczyszczeń środowiska*, skrypt Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1994
39. Hedrich M., Heine H. J., *Spec. Publ. – R. Soc. Chem.*, 1999, 115, 238
40. King B., *Accred. Qual. Assur.*, 2003, 8,
41. Morris C., Berkley R., Bumgarner J., *Anal.Lett.*, 1983, 16,
42. Rhoderick G. C., Zieliński W.L., *Anal. Chem.*, 1988, 60,
43. J. Namieśnik (red.), *Metody instrumentalne chemicznych zanieczyszczeń środowiska*, skrypt Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1992
44. Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., *Chem. Inż. Ekol.*, 4, 1999, 7
45. Olszański R., Skrzyński S., Kłós R.: *Problemy medycyny i techniki nurkowej; Okrętownictwo i Żegluga S-ka z o.o.*, Gdańsk, 1997
46. Wienke B., *Mixed gases in diving*, Sources, 1992, 59 - 62
47. Wohler B., *Supervising enriched – air divers*, Dive Training, 1998, 55- 59
48. Padi, *Padi enriched air operation & resource guide*, PADI, 1995, 37
49. Hewavitharana A. K., *Crit.Rev. Anal. Chem.*, 2009, 39,

50. J. P. Konieczka, *Chem. Inż. Ekol.*, 4, 1997, 37
51. *Analiza gazu. Terminologia*; PN-ISO 7504:1994
52. Świtaj A., Przyk E., Namieśnik J., *Chem. Inż. Ekol.*, 9, 2002, 63
53. *Analiza gazu - Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych – Dynamiczne metody objętościowe – Część 1: Metody kalibracji*; PN – ISO, 6145 – 1: 1994
54. Brylske A., *To breathe or not to breathe*, Dive Training, 1992, 24 - 31
55. Cush C., *Its a gas: nitrox.*, Alert Diver, 1996, 32 - 36
56. Cush C., *Nitrox: Is it for everyone?*, Scuba Times, 1992, 14 - 16
57. Stone T., *Nitrox.*, Discover Diving, 1993, 47 - 48
58. Wells M., *The use of nitrogen – oxygen mixtures as a diver’s breathing gas, in oceans ’89*, Maritime Technology Society, 1989, 1305 - 1308
59. *Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych – Metoda membranowa*; PN – ISO 6349:1994
60. *Analiza gazu – Określanie składu gazowych mieszanek wzorcowych – Metody porównawcze*; PN – ISO 6143: 1993
61. *Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanek wzorcowych – Statyczne metody objętościowe*; PN – ISO 6144:1993
62. Yee M., *Nitrox and diving*, Discover diving, 1992, 40 - 41
63. Meyers J., *Advanced breathing: the nuts and bolts of teaching nitrox*, Dive Training, 2003, 65 - 68
64. McMahon S., *The ultimate guide to nitrox*, Scuba Diving, 1997, 31 - 37
65. Layman L., *a novice diver’s guide to nitrox*, Dive training, 1998, 29 - 34
66. Lang M., *The state of oxygen – enriched air (nitrox)*, SPUMS, 2006, 87 - 93
67. *Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych – Metoda manometryczna*; PN – ISO 6146, 1994
68. Zygmunt B., Kremer E., Rompa M., Naganowska – Nowak A., Świtaj – Zawadka A., Konieczka P., Namieśnik J., *Materiały odniesienia, w: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, (Praca zbiorowa pod redakcją Konieczki P. i Namieśnika J.), WNT, Warszawa, 2007, 117 – 184
69. Dolatkowski A., Ulewicz K.,: *Zarys fizjopatologii nurkowania*; PZWL, Warszawa, 1973
70. Lazariew N. W.: *Szkodliwe substancje w przemyśle*; PWT, Warszawa, 1956
71. Paluch E.: *Toksykologia przemysłowa*, PWT, Warszawa, 1954
72. Przyłipiak M., Torbus J.: *Sprzęt i prace nurkowe*; MON, 1981
73. Bogdanik T.: *Toksykologia kliniczna*; PZWL, Warszawa, 1988

74. Dreisbach R. H.: *Vademecum zatruc*; PZWL, Warszawa, 1982
75. Mycelak Z., Starzyński Z.: *Zarys kliniki i leczenia ostrych zatruc*; PZWL, Warszawa, 1976
76. Orłowski W.: *Nauka o chorobach wewnętrznych*; t. VIII, PZWL, Warszawa, 1990
77. Rusiecki W, Kubikowski P.: *Toksykologia współczesna*; PZWL, Warszawa, 1977
78. Dutkiewicz T., Keszy – Dąbrowska I., Piotrowski J.: *Oznaczanie związków toksycznych w powietrzu*; PZWL, Warszawa, 1965
79. Bauer P. H., Lambert H., Larcan A.: *Collective carbon monoxide poisoning*; Bull Medsubhyp, 1994,
80. Guanghua X., Guangcai F., Xiaowen P., Fensheng H., Xibao L.: *study of clinical diagnosis and physiopathology of carbon monoxide poisoning and its delayed encephalopathy*; Proceedings of the XI International congress on Hyperbaric Medicine. Best Publishing Co., 1995
81. Simard A. A., Maltais F., Le Blanc P.: *Functional outcome of patients with chronic obstructive pulmonary disease and exercise hypercapnia*; Eur. Respir. J., 1995
82. Betts E. A.: *Oxygen enriched air (a primer)*; New York Sub Aqua Journal, 1991, 13
83. Stryer L.: *Biochemia*; PWN, Warszawa, 1986
84. Bartosz G.: *Druga twarz tlenu*; PWN, Warszawa, 1995
85. Nowotny F., Samotus B., *Biochemia ogólna*; PWR i L, Warszawa, 1971
86. Vann R. D.: *Oxygen exposure management*; Aqua Corps, 1993, 7
87. Kłós R: *Możliwości zastosowań metod analizy instrumentalnej do pomiarów wybranych domieszek substancji szkodliwych czynnika oddechowego w technice nurkowej*; AMW, Gdynia, 1991
88. Danzer K. i in.: *Analityka*, WNT, Warszawa, 1980
89. Ewing W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa, 1980
90. *Sadtler Standard Spectra*, Sadtler Laboratory, 1987
91. Alpert N. D. i in.: *Spektroskopia w podczzerwieni*, PWN, Warszawa, 1974
92. Barrow G. M.: *The structure of molecules*, New York, 1963.
93. Kęcki Z.: *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa, 1975
94. *Photoacoustics in gas detection*, Brüel & Kjaer Technical Review, 1990.
95. Cowper C. J., De Rose. J.: *Chromatograficzna analiza gazów*, WNT, Warszawa, 1989
96. Thompson B.: *Fundamentals of gas analysis by gas chromatography*, Varian Associates Inc., 1977,

97. Pollock N., Vann R., Stanton G.: *No-Stop Enriched Air (Nitrox) Diving With Surface Interval Oxygen Breathing-Field Evaluation*, in Cahoon, L. (Ed.) *DIVING FOR SCIENCE...*1992, AAUS, Costa Mesa, CA., 1992, 115-123
98. Witkiewicz Z., Hetper J., „*Chromatografia gazowa*”, WNT, Warszawa, 2009
99. Camman K. *Zastosowanie elektrod jonoselektywnych*, WNT, Warszawa, 1977
100. *Detector tube handbook*, Drägerwerk AG., 1985
101. *US Navy Diving Manual*, Best Publishing Co. Carson California, 1980
102. Harrison R. M. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1, 1984, 15
103. *Thermo Electron Instruments*, Model 14/B Chemiluminescent NO Analyzer Data Sheet, Hopkinton, MA, US
104. Namieśnik J., Górecki T.: *Pol. J. Environ. Stud.*, 10, 2001, 77
105. Chachulski B., Podstawczyński J. i Szczepaniak J., „*Własności amperometrycznego czujnika ciśnienia cząstkowego tlenu pod wysokimi ciśnieniami*” Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, Mat. IV Konferencji Naukowej, Szczyrk, 1996
106. City Technology, *Oxygen CiTecel Specification*, Doc. Ref.: 40x2rev04.pmd Rev:04 QA1124:751 Issue 1.
107. Figaro Engineering Inc., Product information, Rev: 08/03
108. Stejter B., Wardencki W., *Chemia, Dydaktyka, Ekologia Metrologia*, X,1-2 (2004) 65-69.

VII.DOROBEK NAUKOWY

Publikacje

1. B. Stejter, *Czynniki oddechowe w nurkowaniu*, Podwodny Świat, 4 (2002), 10 - 13
2. B. Stejter, W. Wardencki, *Charakterystyka, przyrządzenie i przechowywanie czynników oddechowych*, „Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia”, 9, 1-2 (2004), 59 - 64
3. B. Stejter, W. Wardencki *Metody pomiarowe do kontroli składu i czystości czynników oddechowych*, „Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia”, 9, 1-2 (2004), 65 - 69
4. B. Wrzos (de domo B. Stejter), W. Wardencki, *Wytwarzanie wzorcowych mieszanin gazowych za pomocą generatora pneumatycznego*, Pomiary Automatyka Kontrola, Warszawa, 56, (2010), 9, 1089 - 1091
5. B. Wrzos (de domo B. Stejter), W. Wardencki, *Analizator do weryfikacji składu mieszanin gazowych dla nurków*, Inżynieria Morska i Geotechnika, Gdańsk, 6 (2009), 494 - 497

Komunikaty

1. B. Stejter, W. Wardencki, M. Bownik, *Construction and characteristics of pulsatory generator for preparation of diver's breathing air mixtures*, 7th International in Analytical Separation Science – Chromatography and Electrophoresis, Pörschach (Austria), 2002
2. B. Stejter, W. Wardencki, M. Bownik, *Preparation of diver's breathing mixtures using a pulsatory generator*, 8th International Symposium on Separation Sciences, Toruń , 2002

Referaty

1. B. Stejter, *Czynniki oddechowe w nurkowaniu*, VII Konferencja Naukowo – Szkoleniowa pt.: „Problemy medycyny i techniki nurkowej”, Gdynia, 2000