

**Barbara WRZOS, Waldemar WARDENCKI**

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ, KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
CENTRALNY ZAKŁAD SPRZĘTU RATOWNICZEGO MARYNARKI WOJENNEJ, Śmidowicza 48, 81-106 Gdynia

**Wytwarzanie wzorcowych mieszanin gazowych za pomocą generatora pneumatycznego****Mgr inż. Barbara WRZOS**

Absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza Poznaniu (1989), obecnie pracuje w Centralnym Zakładzie Sprzętu Ratowniczego Marynarki Wojennej w Gdyni na stanowisku starszego specjalisty w Dziale Kontroli Jakości i Produkcji. Zainteresowania naukowe: jakość powietrza oddechowego oraz mieszanin oddechowych dla nurków.



e-mail: basterchem@wp.pl

**Prof. dr hab. inż. Waldemar WARDENCKI**

Zatrudniony w Politechnice Gdańskiej (PG) od 1968 roku, profesor nauk chemicznych od 2006, autor/współautor 6 książek, autor ok. 130 artykułów i 140 referatów, prodziekan Wydziału Chemicznego PG (2002-2005), wiceprzewodniczący Normalizacyjnej Komisji ds. Imisji i Zanieczyszczeń Powietrza, zainteresowania naukowe: chromatografia, przygotowanie próbek do analizy, analiza środowiskowa i monitoring, instrumentalizacja, zielona chemia, zrównoważony rozwój



e-mail: waldemar.wardencki@pg.gda.pl

**Streszczenie**

W pracy przedstawiono konstrukcję 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. Błąd bezwzględny wykonania mieszanin dwuskładnikowych i trójskładnikowych za pomocą skonstruowanego generatora nie przekracza 2%.

**Słowa kluczowe:** gazowe mieszaniny wzorcowe, czynniki oddechowe, nurkowanie, generator pneumatyczny.

**Generation of standard gaseous mixtures using pneumatic generator****Abstract**

The paper presents the construction of pneumatic generator for obtaining standard gaseous mixtures used for calibration of different gas analyzers. The system consists of gas cylinders with appropriate valves, electromagnetic valves, pneumatic containers, mixer and pulse suppressor. The generator is operated by programmed controller. The operator adjusts only the initial parameters, i.e. time of opening of inlet and outlet valves, pressure values, number of gas rations and composition of the desired gas mixture (two or three components). The developed program is responsible for automatic preparation of the desired mixture after pushing button "Start". The results are displayed on a screen enabling correction of initial parameters. The pneumatic generator of standard gaseous mixtures may be also applied for generating of breathing mixtures for divers working at different depths. The maximum error for binary and ternary gaseous mixtures generation does not exceeds 2%. The correctness of the desired mixture composition strongly depends on the leak tightness of the whole system. Filling and emptying times of pneumatic volumes also influences on the final results.

**Keywords:** standard gaseous mixtures, breathing factors, diving, pneumatic generator.

**1. Wstęp**

Bardzo ważną rolę podczas nurkowania odgrywają tzw. czynniki oddechowe. Czynnikiem oddechowym to gaz lub mieszanina gazów, którą oddycha nurek. Dla nurka, oprócz składu, istotną rolę odgrywa czystość gazu lub mieszaniny. O czystości czynników mówi się wtedy, gdy poziom zawartości domieszek szkodliwych jest niższy niż próg ujemnego oddziaływania na organizm nurka. Dlatego bardzo ważną rzeczą jest zarówno precyzyjne przyrządzenie mieszaniny, jak i określenie zawartości (objętościowej) poszczególnych składników mieszaniny oraz dokładne określenie zawartości szkodliwych domieszek w 1 m<sup>3</sup> mieszaniny oddechowej [1-4].

Czynniki oddechowe klasyfikuje się ze względu na [5-7]:

- liczbę składników: jednoskładnikowe (tlen), dwuskładnikowe (nitroks i helioks) oraz trójskładnikowe (trimiks);
- procentową zawartość tlenu: hipooksyczne (o zawartości o zawartości O<sub>2</sub> poniżej 21%), normooksyczne (o zawartości tlenu równej 21%) i hiperoooksyczne (o zawartości O<sub>2</sub> powyżej 21%);
- zastosowanie: robocze, dekompresyjne, lecznicze i awaryjne;
- rodzaj sprzętu w którym się je stosuje: o obiegu zamkniętym, półzamkniętym, otwartym i do oddychania typu wentylacyjnego;
- głębokość, na której mają być użyte.

Celem pracy jest wykonanie pneumatycznego generatora wzorcowych mieszanin gazowych. Mieszaniny te są przeznaczone do kalibracji różnych analizatorów gazów. Pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych może być również wykorzystany do wytwarzania mieszanin oddechowych dla potrzeb nurków na różnych głębokościach.

**2. Odczynniki i aparatura**

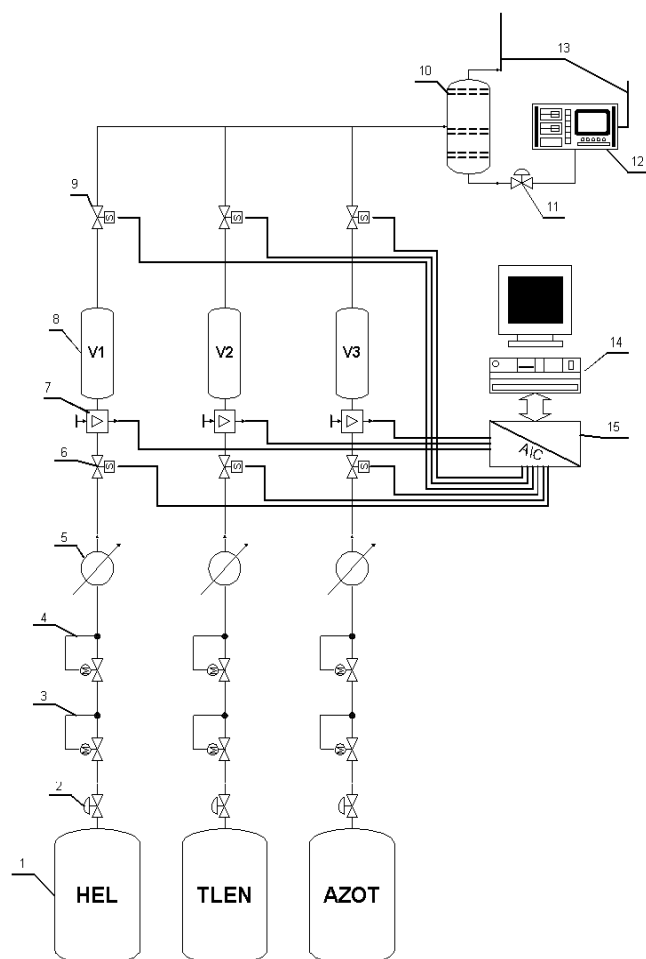
Odczynniki w poniższej pracy są gazy o odpowiedniej czystości (hel czysty klasy 5.0, tlen medyczny, azot czysty klasy 4.0), znajdujące się w butlach o pojemności 40 dm<sup>3</sup>.

Ponadto w pracy zastosowano manometry do pomiaru ciśnienia w butli, ciśnienia zredukowanego wychodzącego z butli i mierniki ciśnienia znajdujące się przy regulatorach ciśnienia. Mierniki ciśnienia do helu i azotu posiadają klasę dokładności 0.6, a miernik do tlenu posiada klasę dokładności 1.6. Analizę otrzymanej mieszaniny oddechowej przeprowadzono na chromatografii gazowym typu GC 8000 series FISON'S INSTRUMENTS z detektorem termokonduktometrycznym (TCD). Jako gaz nośny zastosowano wodór techniczny o przepływie 33,4 [cm<sup>3</sup>/min]. Rozdzielenia składników dokonano na kolumnie pakowanej o długości 1,5 m z wypełnieniem sito molekularne 5A (60-80 mesh) w warunkach izotermicznych. Temperatura detektora wynosi 60°C, a elementów oporowych 140°C.

**3. Otrzymywanie mieszanin oddechowych tj.: NITROX, TRIMIX i HELIOX za pomocą pneumatycznego generatora mieszanin oddechowych**

Pracę rozpoczyna się od przygotowania odpowiednich gazów (rys. 1). W zależności od rodzaju generowanej mieszaniny należy otworzyć zawór butli z określonym gazem (1) i ustawić na manometrze odpowiednie ciśnienie zredukowane (3). Następnie należy ustawić wcześniej obliczone ciśnienie na miernikach ciśnienia (5), które znajdują się przy precyzyjnych regulatorach ciśnienia (4).

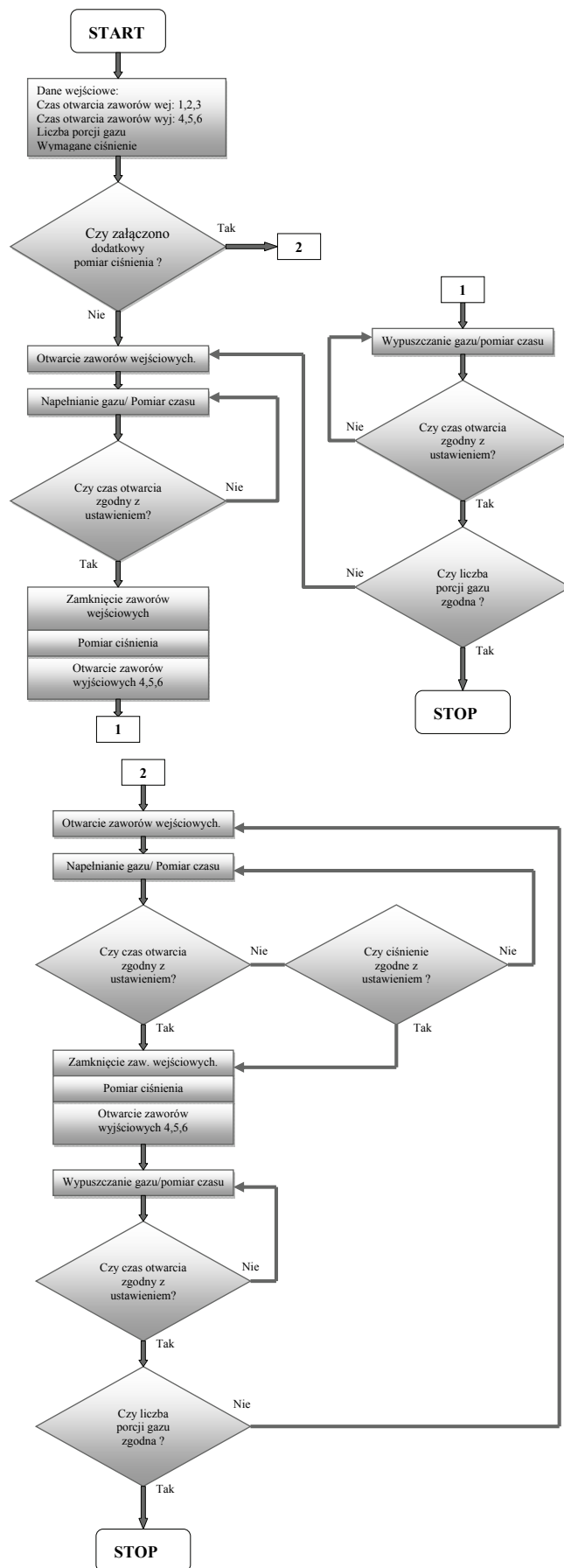
Generator mieszanin gazowych współpracuje z przetwornikami ciśnienia, które transformują ciśnienie na napięcie. Przetworniki ciśnienia połączone są z torami pomiarowymi przetwornika analogowo - cyfrowego (A/C). Zawory elektromagnetyczne sterowane są bezpośrednio z karty kontrolno – pomiarowej firmy Ambex (złącze RS 232) (15). Do zaworów należy przykręcić rurki o odpowiednich długościach (tutaj zwane pojemnościami pneumatycznymi) – (8). Na końcu rurek znajdują się wyjściowe zawory odcinające (9). Za nimi jest mieszalnik i tłumik pulsacji (10) oraz miernik natężenia przepływu (11). Otrzymaną mieszaninę zbiera się w pojemniki (balony), które następnie poddaje się analizie na wcześniej wykalibrowanym odpowiednim wzorcu chromatografie gazowym.



Rys. 1. Pneumatyczny generator 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 – przetworniki ciśnienia (12 bitowe), 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

Fig. 1. Pneumatic generator of standard gaseous mixtures. 1 – cylinders with known purity gas, 2 – cylinders' valves, 3 – valves attached to cylinders, 4 – precise pressure regulator, 5 – manometers, 6 – electromagnetic inlet cut-off valves, 7 – pressure converter, 8 – pneumatic containers, 9 – electromagnetic outlet cut-off valves, 10 – mixer and pulse suppressor, 11 – flowmeter, 12 – analyzer, 13 – gas outlet, 14 – computer with program, 15 – “Ambex” operation and measuring card

Na rys. 2 przedstawiono diagram algorytmu programu GASMIX do wytwarzania wzorcowych mieszanin gazowych.



Rys. 2. Diagram algorytmu programu GASMIX  
Fig. 2. Algorithm diagram of the program GASMIX

#### 4. Opis programu dla pneumatycznego generatora wzorcowych mieszanin gazowych

Podstawowym zadaniem programu jest sterowanie zaworami elektromagnetycznymi i pomiar ciśnienia w czasie pracy układu pomiarowego. Program „GASMIX” został zaprojektowany w środowisku programowym DELPHI 1.0. Współpracuje z kartą kontrolno – pomiarową firmy AMBEX( złącze RS 232).

Główne funkcje programu to:

1. wykonanie żądanej liczby porcji mieszaniny gazowej,
2. pomiar ciśnienia podczas otwarcia zaworów wejściowych i tuż po ich zamknięciu,
3. pomiar czasu otwarcia zaworów wejściowych i wyjściowych,
4. rejestracja wyników pomiarowych.

Podstawowe zadanie programu polega na przygotowaniu zadanej liczby porcji gazu przy zadanych czasach otwarcia zaworów wejściowych i wyjściowych. Operator ustawia w programie warunki początkowe, tj. czas otwarcia zaworów wejściowych i wyjściowych oraz maksymalną wartość ciśnienia, jak również liczbę porcji gazu i skład mieszaniny tzn. czy jest to mieszanina dwuskładnikowa czy trójskładnikowa. Może być dodatkowo mierzone ciśnienie podczas otwarcia zaworów wejściowych. Jest to zabezpieczenie w przypadku gdy ciśnienie ustawione na manometrach byłoby większe od ciśnienia wymaganego, wówczas zawory wejściowe zostaną zamknięte przed upływem zadanego czasu. W czasie działania programu nie są możliwe zmiany parametrów wejściowych mieszania. Operator może je zmienić po zatrzymaniu programu lub po zakończeniu cyklu mieszania. Program samoczynnie przygotowuje mieszaninę po naciśnięciu przycisku „START”. Wyniki analizy zapisywane są w polu tekstowym. Umożliwia to korektę parametrów wejściowych.

#### 5. Sposób przygotowania mieszanin typu Nitrox, Heliox i Trimix

Chcąc otrzymać mieszaninę typu Nitrox, Heliox czy Trimix o badanym składzie należy wykonać następujące czynności:

1. przygotować odpowiednie gazy np.: do mieszaniny Nitrox - tlen i azot,
2. w programie GASMIX należy wpisać żądaną liczbę porcji gazu, którą chcemy wykonać,
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 żądaną mieszaninę,
5. takie same wartości ciśnienia jak wyżej należy ustawić na manometrach,
6. zamontować rurki o odpowiedniej długości (pojemności pneumatycznej) dla żądanej mieszaniny.

Tab. 1. Skład procentowy mieszaniny Nitrox (O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>) w zależności od długości rurki i ciśnienia poszczególnych składników

Tab. 1. Dependence of percentage composition of Nitrox mixture on tube length and pressure of particular components

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

Tab. 2. Skład procentowy mieszaniny Trimix (He, O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>) w zależności od długości rurki i ciśnienia poszczególnych składników

Tab. 2. Dependence of percentage composition of Trimix mixture on tube length and pressure of particular components

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

Przygotowany w powyższy sposób układ gotowy jest do pracy przez naciśnięcie przycisku „START” w programie. Mieszaninę zbiera się w balony i analizuje na wcześniej wykalibrowanym chromatografie gazowym. Przykładowe wyniki uzyskane z generacji mieszanin dwu- i trójskładnikowych w zależności od długości rurki (pojemności) i stosowanych ciśnień zestawiono w tabelach 1-2.

#### 6. Dyskusja wyników

Na podstawie przedstawionych wyników w tabelach 1 i 2 można zauważyć, że otrzymywanie mieszanin dwuskładnikowych i trójskładnikowych jest obciążone stosunkowo małym błędem bezwzględnym (<2%). Duży wpływ na wartość błędu ma nie 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 obciążone 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.

#### 7. Podsumowanie

Pneumatyczny generator wzorcowych mieszanin gazowych umożliwia otrzymywanie mieszanin dwu i trójskładnikowych (tj. NITROX, HELIOX i TRIMIX) w stosunkowo krótkim czasie (około 3 min.). Ponadto, zautomatyzowany układ generacji pozwala uzyskać żądaną mieszaninę dla potrzeb nurków na różnych głębokościach. Z przeprowadzonych badań wynika, że otrzymywanie żądanej mieszaniny dwuskładnikowej tj. NITROX i HELIOX za pomocą pneumatycznego generatora jest zadawalające i obciążone jest stosunkowo małym błędem wynoszącym maksymalnie około 2%.

#### 8. Literatura

- [1] Technologia prac podwodnych: Powietrze dla nurków, PN-W-88503, styczeń 1998.
- [2] Powietrze sprężone dla nurków, BN-79, 3746-12, lipiec 1979.
- [3] Stejter B., Wardencki W.: Charakterystyka, przyrządzenie i przechowywanie czynników oddechowych. Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia, IX, 1-2, 59-64 (2004).
- [4] Stejter B., Wardencki W.: Metody pomiarowe do kontroli składu i czystości czynników oddechowych. Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia, IX, 1-2, 65-69 (2004).
- [5] Nurkowanie w celach militarnych. Czynniki oddechowe: klasyfikacja, wymagania i badania. NO-07-A005, maj 1998.
- [6] Kłos R.: Aparaty nurkowe z regeneracją czynnika oddechowego. AMW, Poznań, 2000.
- [7] Kłos R.: Nurkowanie z wykorzystaniem nitroksu. AMW, Poznań, 1999.

otrzymano / received: 09.11.2009

przyjęto do druku / accepted: 02.08.2010

artykuł recenzowany