



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA: Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

„System monitoringu stężeń zanieczyszczeń powietrza emitowanych z układów wydechowych samojezdnych maszyn górniczych na potrzeby zarządzania jakością powietrza w podziemnych wyrobiskach kopalń KGHM PM S.A.”.

mgr Marcin Przybyła

Promotor:

dr hab. Andrzej Szczurek, prof. PWr.

Słowa kluczowe: monitorowanie, spaliny silników o zapłonie samoczynnym, emisja, podziemne kopalnie, maszyny górnicze, bezpieczeństwo i higiena pracy.

WROCŁAW 2023

Spis treści

Spis używanych skrótowców:	6
Rozdział 1. Wstęp.....	7
Rozdział 2. Teza	10
2.1. Teza	10
2.2. Koncepcja badań	10
2.3. Plan badań.....	10
Rozdział 3. System monitorowania zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w podziemnych wyrobiskach górniczych – podstawy prawne	12
3.1. Pomiar stężeń zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym – regulacje prawne	12
3.2. Pomiary stężeń zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym na stanowiskach pracy – regulacje prawne	15
Rozdział 4. Metody pobierania próbek gazów, pyłów i aerozoli z powietrza	19
4.1. Wstęp.....	19
4.2. Metody pobierania próbek do oznaczania gazowych zanieczyszczeń powietrza	19
4.2.1. Metoda izolacyjna	20
4.2.2. Metoda dyfuzyjna.....	21
4.2.3. Metoda dynamiczna	23
4.3. Pobieranie próbek powietrza na złoża, sorbety, filtry oraz włókna.....	23
4.4. Pobieranie próbek do roztworów pochłaniających	24
4.5. Metody pobierania próbek do oznaczania pyłowych zanieczyszczeń powietrza	24
4.5.1. Pobierania próbek pyłu na oznaczanie stężenia węgla elementarnego w podziemnych wyrobiskach górniczych.....	25
4.6. Podsumowanie metod pobierania próbek	27
Rozdział 5. Metody pomiarowe	28
5.1. Wstęp.....	28
5.2. Metody optyczne.....	28
5.2.1. Spektrofotometria i fotometria	29
5.2.2. Fluorymetria	30
5.2.3. Chemiluminescencja.....	31
5.2.4. Kolorymetria	32
5.3. Metody jonizacyjne	32
5.4. Metody elektrochemiczne.....	33
5.5. Metody chromatograficzne	35
5.5.1. Analiza jakościowa w metodach chromatograficznych	37
5.5.2. Analiza ilościowa w chromatografii	37

5.5.3. Metody chromatograficzne w pomiarach środowiskowych oraz w podziemnych wyrobiskach górniczych.....	38
5.6. Metody termiczne	39
5.7. Metody paramagnetyczne.....	39
5.8. Kalibracja i wzorcowanie	40
5.9. Walidacja i weryfikacja metod, analiza danych	43
Rozdział 6. Metody pomiarowe oraz pobierania próbek wykorzystane podczas realizacji pracy doktorskiej.....	47
6.1. Wstęp.....	47
6.2. Metoda oznaczania stężenia cząstek stałych w spalinach pochodzących z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych – pomiary i pobieranie próbek do badań	47
6.3. Oznaczanie stężenia tlenków azotu (NO i NO ₂) w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy – pobieranie próbek oraz metody analityczne	50
6.3.1. Wykrywanie i wstępna ocena stężenia tlenków azotu w spalinach, powietrzu kopalnianym oraz na różnych stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach przy użyciu rurek wskaźnikowych	50
6.3.2. Pomiary stężenia tlenków azotu w spalinach, powietrzu kopalnianym oraz na różnych stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach przy użyciu metod mokrych - płuczki z roztworami pochłaniającymi.....	51
6.3.3. Pomiary stężenia tlenków azotu w spalinach, powietrzu kopalnianym oraz na różnych stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach przy użyciu czujników elektrochemicznych.....	52
6.4. Pomiar stężenia tlenków węgla (CO i CO ₂) w spalinach silników o zapłonie samoczynnym, powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy – pobieranie próbek oraz metody analityczne ..	55
6.4.1. Pomiar stężenia tlenków węgla czujnikami elektrochemicznymi.....	55
6.4.2. Pomiar stężenia ditlenku węgla w powietrzu kopalnianym, stanowiskach pracy zlokalizowanych w kopalniach oraz w spalinach metodą NDIR.....	57
6.4.3. Pomiar stężenia tlenku i ditlenku węgla w powietrzu kopalnianym, stanowiskach pracy zlokalizowanych w kopalniach oraz w spalinach metodami chromatograficznymi	58
6.5. Pomiar stężenia węglowodorów (np. aromatycznych, alifatycznych, WWA) oraz aldehydów i ketonów w spalinach, powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy – pobieranie próbek oraz metody analityczne	59
6.5.1. Pobieranie próbek i oznaczanie metodami analitycznymi stężenia węglowodorów w powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy zlokalizowanych pod ziemią	59
6.5.2. Pomiar stężenia węglowodorów w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym w samojezdnych maszynach górniczych w podziemnych wyrobiskach górniczych.....	61
Rozdział 7. Koncepcja systemu monitorowania wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin maszyn górniczych.....	62
Rozdział 8. Pomiary stężeń wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w kabinach operatorów samojezdnych maszyn górniczych oraz innych stanowiskach pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych	67

8.1. Wstęp.....	67
8.2. Opis stanowiska pomiarowego.....	67
8.3. Metody pobierania próbek.....	68
8.4. Metody pomiarowe.....	68
8.5. Niepewność pobierania próbek oraz niepewność analizy.....	69
8.6 Wyniki pomiarów stężeń dla węglowodorów aromatycznych, alifatycznych, ich pochodnych i innych lotnych związków organicznych	70
8.7. Wyniki pomiarów stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.....	71
8.8. Wyniki pomiarów stężeń dla formaldehydu i akroleiny	73
8.9. Wyniki pomiarów stężeń dla tlenu i ditlenku azotu.....	75
8.10. Wyniki pomiarów stężeń dla tlenu i ditlenku węgla	77
8.11. Podsumowanie i wnioski	79
Rozdział 9. Pomiar stężeń zanieczyszczeń z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym przenośnym analizatorem spalin	80
9.1. Wstęp.....	80
9.2. Opis stanowiska pomiarowego.....	80
9.3. Opis metodyki i zakresu pomiarowego oraz procedury pomiaru i pobierania próbek	81
9.4. Procedura pomiaru stężeń wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w podziemnych wyrobiskach górniczych.....	84
9.5. Walidacja metody pomiarowej wraz z oszacowaniem niepewności pomiarów poszczególnych parametrów uwzględniająca inne niż na powierzchni warunki wentylacyjno-klimatyczne w kopalni podziemnej.....	86
9.5.1. Oszacowanie niepewności związanej z gazami wzorcowymi	86
9.5.2. Szacowanie niepewności związanej z wzorcowaniem aparatu	88
9.5.3. Szacowanie niepewności związanej z powtarzalnością metody pomiarowej	88
9.5.4. Szacowanie niepewności związanej z odtwarzalnością wewnątrzlaboratoryjną metody pomiarowej.....	92
9.5.5. Szacowanie niepewności precyzji pośredniej wynikającej z pomiarów próbek rzeczywistych różnych samojezdnych maszyn górniczych w podziemnych wyrobiskach.....	95
9.5.6. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia wybranych zanieczyszczeń gazowych z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych	102
9.6. Opis metodyki pomiaru i określenia stężenia cząstek stałych w spalinach	108
9.6.1. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia cząstek stałych w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym	109
9.7. Wyniki pomiarów stężeń wybranych zanieczyszczeń z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych.....	111
9.7.1. Pomiar stężenia tlenu węgla (CO) z układów wylotowych maszyn górniczych w zależności od typu silnika (odpowiedni poziom STAGE) dla różnych prędkości obrotowych	113

9.7.2. Pomiar stężenia tlenków azotu (suma tlenku i ditlenku azotu) z układów wylotowych maszyn górniczych w zależności od typu silnika (odpowiedni poziom STAGE) dla różnych prędkości obrotowych	121
9.7.3. Pomiar stężenia cząstek stałych z układów wylotowych maszyn górniczych w zależności od typu silnika (odpowiedni poziom STAGE) dla różnych prędkości obrotowych	126
9.8. Wykorzystanie monitorowania maszyn w zarządzaniu parkiem maszynowym oraz odpowiednią jakością powietrza i bezpieczeństwem pracy na oddziałach wydobywczych.....	128
Rozdział 10. Oznaczanie węgla elementarnego pochodzącego ze spalin w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych.....	130
10.1. Wstęp.....	130
10.2. Opracowanie metody pobierania próbek - badanie pyłu kopalnianego	131
10.3. Walidacja metody pobierania próbek węgla elementarnego w podziemnych wyrobiskach górniczych.....	142
10.4. Walidacja metody analitycznej oznaczania węgla elementarnego w próbkach powietrza kopalnianego oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych	146
10.4.1. Powtarzalność, odtwarzalność, precyzja pośrednia metody analitycznej oznaczania węgla elementarnego	146
10.4.2. Liniowość metody pomiarowej	153
10.4.3. Odzysk i poprawność metody.....	155
10.4.4. Kalibracja aparatu.....	156
10.4.5. Niepewność całkowita metody.....	156
10.5. Pomiar stężenia węgla elementarnego na wytypowanych stanowiskach pracy w podziemnych kopalniach w warunkach rzeczywistych.	158
Rozdział 11. Oznaczanie lotnych związków organicznych na stanowiskach pracy i w powietrzu kopalnianym metodą chromatografii gazowej przy użyciu przenośnego chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym.....	161
11.1. Metody pobierania próbek.....	161
11.2. Metoda analityczna	162
11.3. Kalibracja i rutynowa kontrola chromatografu gazowego Torion T9	163
11.4. Opracowanie, wdrożenie i walidacja metody pomiarowej	164
11.4.1. Analiza roztworu zawierającego przykładowe związki organiczne z grupy węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych oraz innych związków organicznych występujące jako zanieczyszczenia powietrza pochodzące np. ze spalin lub substancje szkodliwe/rakotwórcze na stanowiskach pracy (matryca – powietrze)	165
11.4.2. Skład mieszaniny: chloroform, bromoform, dibromochlorometan, bromodichlorometan, czterochlorek węgla, 1,1,2,2 tetrachloroetan, trichloroetylen, tetrachloroetylen –metanol jako rozpuszczalnik (matryca – powietrze).....	167
11.4.3. Skład mieszaniny: pentan, heksan, heptan, oktan, dekan – ksylen jako rozpuszczalnik (matryca – powietrze).....	169

11.4.4 Skład mieszaniny: cykloheksan, cykloheksanol, cykloheksanon, styren, fenol, krezol (mieszanina izomerów meta, orto i para) – mieszanina acetonitryl/toluen jako rozpuszczalnik (matryca powietrze)	170
11.4.5. Skład mieszaniny: naftalen, acenaften, acenaftylen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylen, benzo(k)fluoranten, chryzen, dibenzo(ah)antracen, fluoranten, fluoren, indeno(123cd)piren, fenantren, piren - rozpuszczalnik acetonitryl (matryca powietrze)	171
11.4.6. Wnioski i podsumowanie	173
11.5. Lotne związki organiczne a węgiel elementarny jako wskaźniki ekspozycji na emisję z silników o zapłonie samoczynnym na przykładzie kopalni podziemnej	174
Rozdział 12. Podsumowanie i wnioski	179
Literatura	181

Spis używanych skrótów:

CBJ – Centrum Badań Jakości w Lubinie

CIOP-PIB – Centralny Instytut Ochrony Pracy-Państwowy Instytut Badawczy

DPF – Diesel Particulate Filter

EC – węgiel elementarny

GC – chromatografia gazowa

GC/MS – chromatografia gazowa sprzężona z detektorem masowym

GUM – Główny Urząd Miar

KGHM – Kombinat Górniczo Hutniczy Miedzi

LZO – Lotne Związki Organiczne

NDIR – Nondispersive infrared

NDS – Najwyższe Dopuszczalne Stężenie

NDSCH – Najwyższe Dopuszczalne Stężenie Chwilowe

NIST – National Institute of Standards and Technology

PCA – Polskie Centrum Akredytacji w Warszawie

SCR – Selective Catalytic Reduction

SMG – samojezdna maszyna górnicza

SPME – Solid Phase Microextraction

THM – Trihalomethanes (trihalometany: chloroform, bromodichlorometan, dibromochlorometan, bromoform)

UŚ – Uniwersytet Śląski

WWA – Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne

Rozdział 1. Wstęp

Górnictwo jest jedną z najstarszych gałęzi przemysłu na świecie i jest jedną z podstaw rozwoju cywilizacji [1]. Sektor górnictwa podziemnego stoi jednak w obliczu szeregu zagrożeń dla środowiska i zdrowia, które są spowodowane czynnikami naturalnymi lub powstają w wyniku działalności człowieka w podziemnych wyrobiskach podczas prowadzenia prac górniczych [2,3,4]. Prowadzenie eksploatacji w polskich kopalniach wiąże się z występowaniem wielu zagrożeń naturalnych i technicznych [5]. Do najczęściej spotykanych zagrożeń należą tąpnięcia i zawały, wyrzuty skał i gazów, temperatura, wilgotność i ciśnienie (warunki wentylacyjno-klimatyczne) oraz związane z eksploatacją złoża np. zwiększone stężenia gazów podczas robót strzałowych, zwiększone zapylenie oraz stężenia zanieczyszczeń pochodzących ze spalin podczas fedrunku czy inne związane np. z pracami przygotowawczymi na przodkach oddziałów (zagrożenie spowodowane przez ruch maszyn górniczych, oberwanie się skał czy brak właściwej wentylacji) [6,7,8].

Jednym z istotnych zagrożeń dla prowadzenia robót górniczych w podziemnych kopalniach są zanieczyszczenia powietrza. Zanieczyszczenia powietrza możemy podzielić na pochodzenia naturalnego (np. gazy takie jak metan, siarkowodor lub inne) oraz wynikające z prowadzenia eksploatacji w samej kopalni (działalność człowieka) [9,10]. W przypadku siarkowodoru może on występować w górotworze i przedostawać się do powietrza kopalnianego powodując uciążliwość zapachową oraz potencjalne narażenie na jego działanie dla załogi pracującej pod ziemią [11,12]. W przypadku metanu najczęściej spotyka się go w podziemnych kopalniach węgla kamiennego, jednak może on również pojawiać się w kopalniach innych złóż np. rud czy soli [12,13,14,15,16,17]. W przypadku prowadzenia robót górniczych, w wyniku pracy człowieka, jednym ze źródeł zanieczyszczeń powietrza kopalnianego są roboty strzałowe, podczas których uwalniane są różne gazy postrzałowe m.in. tlenki azotu [18,19,20,21].

W wielu podziemnych kopalniach jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń powietrza kopalnianego są maszyny górnicze, w których pracują silniki o zapłonie samoczynnym [22,23]. W obecnych czasach górnictwo podziemne opiera się w wielu przypadkach na korzystaniu z maszyn górniczych. Jest to kluczowe dla całego ciągu produkcyjnego związanego z fedrunkiem złoża. Korzystanie z maszyn górniczych jest konieczne z kilku powodów m.in. w celu obniżenia kosztów operacyjnych, zwiększenia produkcji przy jednoczesnej redukcji ilości pracowników wykonujących niektóre prace w podziemnych wyrobiskach oraz w celu ochrony pracowników przed zagrożeniami mogącymi wystąpić podczas ich pracy. Maszyny górnicze służą najczęściej do transportu załogi, fedrunku, prac pomocniczych czy załadunku lub rozładunku materiałów. Silniki wysokoprężne są szeroko wykorzystywane w pojazdach i maszynach górniczych ze względu na ich trwałość, wydajność i stosunkowo niskie koszty eksploatacji. Jednocześnie oprócz wyżej wymienionych zalet mają one również wady w postaci emisji spalin, które przyczyniają się do zanieczyszczenia powietrza kopalnianego [24,25,26,27,28, 29,30].

Silniki o zapłonie samoczynnym (tzw. silniki Diesla) są wykorzystywane powszechnie na całym świecie od ponad 80 lat w samochodach osobowych, pojazdach i maszynach transportowych w różnych sektorach przemysłu czy rolnictwa, w tym w sektorze górnictwa podziemnego. Spaliny tych silników są mieszaniną złożoną z kilkuset substancji chemicznych, emitowanych w postaci gazów, par oraz cząstek stałych i ciekłych [31]. Skład wszystkich trzech frakcji zależy od rodzaju silnika, składu paliwa, dodatków modyfikatorów oraz warunków wentylacyjno-klimatycznych w jakim pracują maszyny górnicze [32,33, 34]. W skład fazy gazowej wchodzi tlenki węgla, tlenki azotu, tlenki siarki oraz związki organiczne takie jak węglowodory alifatyczne i ich pochodne, węglowodory aromatyczne i ich pochodne, aldehydy, ketony czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Zjawiskiem charakterystycznym dla

silników o zapłonie samoczynnym jest emisja cząstek stałych. Do cząstek stałych, oznaczanych symbolem PM (z ang. Particulate Matter), zaliczane są wszystkie substancje, które opuszczają wylot w stanie innym niż gazowy, czyli ciekłym lub stałym. Spaliny emitowane z silników o zapłonie samoczynnym zawierają 20 ÷ 100 razy więcej cząstek stałych niż spaliny pochodzące z silników benzynowych. Na wielkość natężenia emisji tych cząstek ma wpływ wiele czynników, między innymi zawartość siarki w paliwie, liczba cetanowa oraz gęstość paliwa. Węgiel elementarny (pierwiastkowy) jest głównym składnikiem cząstek stałych, na których powierzchni są zaadsorbowane związki organiczne i nieorganiczne (głównie siarczany) [34,35,36,37,38,39,40,41,42,43].

W skład organicznej frakcji rozpuszczalnej, stanowiącej od około 15% do 45% masy cząstek stałych, wchodzi frakcje:

- parafinowa: mieszanina węglowodorów alifatycznych C5 ÷ C40,
- aromatyczna: mieszanina węglowodorów aromatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych, octanów, aldehydów,
- kwasowa: mieszanina fenolu i jego pochodnych,
- zasadowa: anilina i jej pochodne, pirydyna i jej pochodne, – przejściowa: dioksan, metoksyfenantren.

Frakcja nierozpuszczalna, poza węglem, zawiera również związki siarki, metale oraz wodę związaną z siarczanami. Proporcje między węglem pochodzenia organicznego i nieorganicznego w spalinach zależą od bardzo wielu czynników, a przede wszystkim od rodzaju oleju napędowego, typu silnika, trwania cyklu spalania, stanu technicznego silnika, sposobu pracy operatora/kierowcy oraz zastosowanych urządzeń ograniczających emisję. Z reguły węgiel elementarny stanowi większą część masy cząstek stałych spalin silników o zapłonie samoczynnym niż rozpuszczalna frakcja organiczna [34,35,36,37,38,39,40,41,42,43].

Ocena narażenia przez pomiar stężeń tych substancji w powietrzu jest trudna do wykonania ze względu na skomplikowany skład matrycy i próbki, a ponieważ węgiel elementarny (ang. elemental carbon) stanowi większą część masy cząstek stałych spalin silników o zapłonie samoczynnym, został wybrany jako marker wielkości narażenia i ryzyka zawodowego pracowników zatrudnionych podczas obsługi pojazdów, maszyn i urządzeń z tymi silnikami [31,44,45,46,47]. Dlatego zgodnie z obecnie obowiązującymi regulacjami prawnymi, monitorowanie narażenia pracowników na natężenie emisji spalin z silników o zapłonie samoczynnym będzie odbywać się poprzez pomiar stężenia węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy, w tym również pod ziemią.

W kopalniach stosuje się różnego rodzaju systemy monitorowania. Obejmują one często parametry związane z technologią czy produkcją. Nie są to jednak jedyne monitorowane parametry. W wielu podziemnych zakładach górniczych monitoruje się również jakość powietrza oraz parametry związane z jego stanem w poszczególnych obszarach kopalni [48,49,50,51,52]. Jednymi z najczęściej monitorowanych gazów są metan, tlen, siarkowodór, tlenki azotu, tlenki siarki czy tlenki azotu. Część z wyżej wymienionych gazów emitowana jest to atmosfery kopalnianej ze spalin pochodzących z pracujących maszyn górniczych [53,54,55,56]. Nie są to jedyne zanieczyszczenia pochodzące z pracujących silników o zapłonie samoczynnym, dlatego w świetle wyżej przedstawionych informacji, niezwykle istotną sprawą podczas prowadzenia ruchu kopalni podziemnej jest właściwe monitorowanie parametrów związanych z jej funkcjonowaniem, w tym zanieczyszczeń powietrza.

W kolejnych rozdziałach pracy przedstawiono m.in. przegląd regulacji prawnych w Polsce dotyczących pomiarów i monitorowania wybranych zanieczyszczeń powietrza w obszarze dotyczącym podziemnych wyrobisk górniczych, przegląd metod pomiarowych, które są wykorzystywane podczas pomiarów,

koncepcję systemu monitorowania wybranych zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym oraz wyniki pomiarów wytypowanych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin maszyn górniczych w warunkach rzeczywistych w podziemnych kopalniach.

Rozdział 2. Teza

2.1. Teza

„Na obecnym etapie rozwoju techniki pomiarowej możliwe jest stworzenie systemu monitorowania, który będzie dostarczał w sposób niezawodny dobre pod względem jakościowym i ilościowym informacje o wybranych zanieczyszczeniach powietrza emitowanych z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych, wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalń KGHM PM S.A.”.

2.2. Koncepcja badań

Przyjęta w pracy koncepcja badań obejmuje ogół ustaleń dotyczących celu, głównych faz (etapów) i aspektów procesu badawczego z wykorzystaniem wyników własnych oraz opublikowanych w czasopismach specjalizujących się w tej tematyce. Przyjęte ustalenia tworzą całość i mają postać stwierdzeń lub pytań, zależnie od tego, jakiej fazy czy aspektu badań dotyczą. Koncepcja zawiera też decyzje dotyczące poszczególnych planów badawczych. Z założenia jest ona ukierunkowana na opracowanie koncepcji systemu monitorowania stężeń zanieczyszczeń powietrza emitowanych z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych na potrzeby zarządzania jakością powietrza w podziemnych wyrobiskach górniczych. Przyjęto, że podstawę funkcjonowania takiego systemu będą stanowiły pomiary wykonane za pomocą odpowiednio wyselekcjonowanych przyrządów, zgodnie z opracowanymi i sprawdzonymi metodami i procedurami pomiarowymi. Kluczową kwestią jest, aby rozwiązania stosowane w proponowanym systemie monitorowania miały uzasadnienie w rezultatach badań terenowych, które w całości lub w znacznej części powinny być wykonane w podziemnych wyrobiskach kopalni.

2.3. Plan badań

Osiągnięcie postawionego celu w pracy wymaga pozyskania szeregu informacji oraz poczynienia licznych uzasadnień i ustaleń. Przyjęte w koncepcji zadania wyznaczają plan badań, który składa się z następujących etapów:

- uzasadnienia potrzeby funkcjonowania systemu monitorowania stężeń zanieczyszczeń powietrza emitowanych z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych,
- wyselekcjonowania substancji chemicznych (zanieczyszczeń powietrza), które powinny być monitorowane (wieloaspektowe podejście do tematu uwzględniające regulacje prawne w tym obszarze, szkodliwość poszczególnych zanieczyszczeń emitowanych ze spalin oraz ich ilość/stężenie w spalinach, możliwość monitorowania w warunkach rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych),
- przegląd metod i technik pomiarowych pozwalających mierzyć wybrane zanieczyszczenia powietrza w warunkach występujących w podziemnych wyrobiskach kopalni,
- pomiary stężenia wybranych zanieczyszczeń powietrza,
- analiza danych pomiarowych,
- opracowanie koncepcji systemu monitorowania.

Opracowana koncepcja systemu monitorowania stężeń zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin samojezdnych maszyn górniczych pozwoli na:

- wypracowanie metodyki pomiarowej w celu jednakowego podejścia metrologicznego oraz pomiarowego, co będzie niezwykle istotne do późniejszej interpretacji uzyskanych wyników,
- w wyniku opracowanej metodyki (walidacja poprzez badania w warunkach laboratoryjnych oraz pomiary w podziemnych wyrobiskach górniczych wybranych zanieczyszczeń powietrza emitowanych ze spalin maszyn górniczych) pozwoli na oszacowanie niepewności pomiarowej wraz z uwzględnieniem specyficznych warunków wentylacyjno-klimatycznych w podziemnych wyrobiskach górniczych oraz ich wpływ na niepewność pomiarów,
- uzyskanie danych, które będą mogły być wykorzystane do bieżącej kontroli i monitorowania stężeń zanieczyszczeń z układów wylotowych w przyjętej dziedzinie czasu,
- uzyskane informacje mogą również służyć do oceny podejmowanych działań mających na celu zmniejszenie stężenia niektórych gazów (np. tlenków azotu, węglowodorów czy węgla elementarnego) w powietrzu kopalnianym, a co za tym idzie na stanowiskach pracy. Jest to niezwykle istotne ze względu na bezpieczeństwo i komfort pracy osób przebywających i pracujących w tych warunkach.

Rozdział 3. System monitorowania zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w podziemnych wyrobiskach górniczych – podstawy prawne

3.1. Pomiar stężeń zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym – regulacje prawne

Jedną z możliwych definicji monitorowania są regularne jakościowe i ilościowe pomiary lub obserwacje zjawiska, obecności lub stężenia np. różnych substancji czy zanieczyszczeń przeprowadzane w określonym czasie.

Monitorowanie zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w podziemnych wyrobiskach górniczych powinien obejmować zarówno pomiar stężeń z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych jak i skutki tej emisji w postaci pomiarów obejmujących narażenie pracowników na stanowiskach pracy. Oba obszary (emisja z układów wylotowych jak i pomiar na stanowiskach pracy) znajdują się w obszarach regulowanych prawnie.

Emisja szkodliwych związków do atmosfery kopalnianej zależy od wielu czynników (np. stanu silnika, rodzaju paliwa, warunków wentylacyjno-klimatycznych i innych).

Wymagania dotyczące dopuszczenia do stosowania napędów spalinowych w podziemnych wyrobiskach górniczych zawarte są między innymi w normie „*PN-G-36000:1997: Napędy spalinowe dla podziemnych pojazdów górniczych – Wymagania*” oraz normie „*PN-G-36001:1999: Napędy spalinowe dla podziemnych pojazdów górniczych – Badania*”.

W normie z 1997 r. możemy znaleźć zapis, że silnik maszyny z napędem spalinowym powinien być tak skonstruowany, aby stężenie substancji toksycznych w spalinach w żadnym ustalonym stanie pracy silnika nie przekraczała następujących wartości dopuszczalnych:

- tlenek węgla – 500 ppm,
- tlenki azotu – 750 ppm,
- węglowodory – 200 ppm,
- sadza (cząstki stałe) – stan zaczernienia: 3 wg skali Boscha.

Z kolei w norma z 1999 r. zaleca pomiary stężeń szkodliwych składników w spalinach nierozrzedzonych w miejscu wskazanym przez dokumentację techniczno-ruchową przez określenie zawartości następujących substancji:

- tlenku węgla (CO) – za pomocą analizatora działającego na zasadzie pochłaniania promieniowania podczerwonego,
- tlenków azotu (N_xO_y) – za pomocą analizatora działającego na zasadzie chemiluminescencji,
- węglowodorów (C_xH_y) – za pomocą analizatora płomieniowo-jonizacyjnego,
- cząstek stałych (sadzy) – należy przeprowadzać zgodnie z punktem 5 normy PN-ISO 8178-3, stosując dymomierz filtracyjny działający wg metody Boscha.

Opierając się na informacjach zawartych w literaturze, pomiary należy wykonać na stanowisku badawczym hamowni [57]. Badania tego typu trzeba przeprowadzić przy zasilaniu silnika powietrzem niezawierającym metanu. W przypadku napędów spalinowych przewidzianych do pracy w kopalniach zagrożonych wybuchem metanu należy dodatkowo wykonać pomiary:

- przy zasilaniu powietrzem zawierającym 1,0% metanu,
- przy zasilaniu powietrzem zawierającym 1,5% metanu.

Pomiary szkodliwych składników spalin wykonuje się tylko dla maszyn wprowadzanych do eksploatacji. Brak jest przepisów, które wymagałyby prowadzenia pomiarów kontrolnych w trakcie eksploatacji. W rozporządzeniu w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych z 2017 r. zapisano, że układy wylotowe silników powinny spełniać wymagania, w których określono, że zawartość tlenku węgla w spalinach wyrzucanych do atmosfery nie może przekraczać 500 ppm. Niemniej jednak nie podano, po jakim czasie eksploatacji maszyny z silnikiem spalinowym należy dokonać pomiaru (*Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych*).

W powyższym rozporządzeniu możemy również znaleźć kolejne informacje, które w §635 zawiera następujące zapisy:

Liczbę pojazdów i maszyn z napędem spalinowym pracujących równocześnie w wyrobisku ustala się w sposób zapewniający nieprzekroczenie dopuszczalnych wartości stężenia szkodliwych gazów w powietrzu, o których mowa w §142 ust. 2 (tj. ditlenku węgla maks. 1%, tlenku węgla maks. 0,0026 %, tlenku azotu maks. 0,00026%, ditlenku siarki maks. 0,000075%, siarkowodoru, maks. 0,0007% przy zachowaniu zawartości tlenu min. 19%).

Dodatkowo dopuszczalna emisja jednostkowa substancji toksycznych w spalinach silników instalowanych w maszynach przeznaczonych do pracy pod ziemią podano w tabeli 1. Są one zgodne z wartościami zawartymi w normie PN-EN1679-1+A1:2011, zharmonizowanej z dyrektywą maszynową. Dotyczą one silników spalinowych o mocy od 37 kW do 560 kW [37,58].

Tabela 1. Dopuszczalna emisja jednostkowa substancji toksycznych w spalinach silników instalowanych w maszynach przeznaczonych do pracy pod ziemią podano w tabeli 1. Są one zgodne z wartościami zawartymi w normie PN-EN1679-1+A1:2011, zharmonizowanej z dyrektywą maszynową. Dotyczą one silników spalinowych o mocy od 37 kW do 560 kW

Dopuszczalna emisja jednostkowa substancji toksycznych według PN-EN 1679-1+A1:2011[4]				
Moc silnika	Tlenek węgla (CO)	Węglowodory (HC)	Tlenki azotu (NO _x)	Cząstki stałe (PM)
[kW]	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]
37-75	6,5	1,3	9,2	0,85
75-130	5,0	1,3	9,2	0,70
130-560	5,0	1,3	9,2	0,54

W tabeli 2 podano dopuszczalną emisję jednostkową substancji toksycznych w spalinach określonych w uchylonej dyrektywie spalinowej (Dyrektywa 97/68/WE; ETAP=STAGE) [37,58].

Tabela 2. Dopuszczalna emisja jednostkowa substancji toksycznych w spalinach określone w uchylonej dyrektywie spalinowej (Dyrektywa 97/68/WE; ETAP=STAGE)

Moc	Data wprowadzenia	Tlenek węgla (CO)	Węglowodory (HC)	Tlenki azotu (NO _x)	Cząstki stałe (PM)
[kW]	-	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]
Etap I (STAGE I)					
37-75	04.1999	6,5	1,3	9,2	0,85
75-130	01.1999	5,0	1,3	9,2	0,70
130-560	01.1999	5,0	1,3	9,2	0,54
Etap II (STAGE II)					
19-37	01.2001	5,5	1,5	8,0	0,8
37-75	01.2004	5,0	1,3	7,0	0,4
75-130	01.2003	5,0	1,0	6,0	0,3
130-560	01.2002	3,5	1,0	6,0	0,2
Etap IIIA (STAGE IIIA)					
19-37	01.2007	5,5	NO _x +HC -7,5		0,6
37-75	01.2008	5,0	NO _x +HC -4,7		0,4
75-130	01.2007	5,0	NO _x +HC -4,0		0,3
130-560	01.2006	3,5	NO _x +HC -4,0		0,2
Etap IIIB (STAGE IIIB)					
37-56	01.2013	5,0	NO _x +HC -4,7		0,025
56-75	01.2012	5,0	0,19	3,3	0,025
75-130	01.2012	5,0	0,19	3,3	0,025
130-560	01.2011	3,5	0,19	2,0	0,025
Etap IV (STAGE IV)					
56-130	10.2014	3,5	0,19	0,4	0,025
130-560	01.2014	5,0	0,19	0,4	0,025

W zakresie emisji jednostkowej spalin dla pojazdów nie drogowych od 1 stycznia 2017 roku obowiązuje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/1628 z dnia 14 września 2016 r. uchylające dyrektywę spalinową i wprowadzające wymagania etapu V (tab. 3). Wymagania te znacząco obniżyły poziom stężenia cząstek stałych w stosunku do wymagań etapu IV uchylonej dyrektywy spalinowej [37,58].

Tabela 3. Dopuszczalna emisja jednostkowa substancji toksycznych według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/1628 z dnia 14 września 2016 r.

Moc	Data wprowadzenia	Tlenek węgla (CO)	Węglowodory (HC)	Tlenki azotu (NO _x)	Cząstki stałe (PM)
[kW]	-	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]	[g/(kW×h)]
Etap V (STAGE V)					
37-56	01.2019	5,0	NO _x +HC -4,7		0,015
56-130	01.2020	5,0	0,19	0,4	0,015
130-560	01.2019	3,5	0,19	0,4	0,015

Analizując powyższe informacje dotyczące pomiarów stężeń lub emisji zanieczyszczeń z układów wylotowych samojedznych maszyn górniczych zawarte w normach, rozporządzeniach oraz dyrektywach, w podziemnych wyrobiskach górniczych powinno się prowadzić monitorowanie stężeń zanieczyszczeń pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym dla tlenu węgla, węglowodorów, tlenków azotu oraz cząstek stałych. Podane są wartości dopuszczalne dla poszczególnych zanieczyszczeń natomiast nie ma wyraźnych wytycznych co do częstotliwości wykonywania pomiarów.

3.2 Pomiary stężeń zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym na stanowiskach pracy – regulacje prawne

Zgodnie z przepisami rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. z 2011 r. Nr 33, poz. 166):

Pracodawca wskazuje czynniki szkodliwe dla zdrowia w środowisku pracy, dla których wykonuje się badania i pomiary, po przeprowadzeniu rozpoznania źródeł ich emisji oraz warunków wykonywania pracy, które mają wpływ na poziom stężeń lub natężeń tych czynników lub na poziom narażenia na oddziaływanie tych czynników, ze szczególnym uwzględnieniem:

- rodzaju tych czynników oraz ich właściwości,
- procesów technologicznych i ich parametrów,
- wyposażenia technicznego, w tym maszyn, urządzeń, instalacji i narzędzi, które mogą być źródłem emisji czynników szkodliwych dla zdrowia, z uwzględnieniem wyników pomiarów tej emisji dostarczanych przez producentów,
- środków ochrony zbiorowej i danych dotyczących ich użytkowania,
- organizacji pracy i sposobu wykonywania pracy,

- rzeczywistego czasu narażenia na oddziaływanie czynników szkodliwych dla zdrowia, z uwzględnieniem obowiązującego u pracodawcy systemu i rozkładu czasu pracy.

Najwyższe dopuszczalne stężenia chemicznych i pyłowych czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy określone są w wykazie stanowiącym załącznik nr 1 do rozporządzenia Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

W przypadku występowania w środowisku pracy szkodliwego dla zdrowia czynnika chemicznego lub pyłu, nie będącego czynnikiem rakotwórczym lub mutagennym, badania i pomiary przeprowadza się:

- co najmniej raz na dwa lata - jeżeli podczas ostatniego badania i pomiaru stwierdzono stężenie czynnika szkodliwego dla zdrowia powyżej 0,1 do 0,5 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS),

- co najmniej raz w roku - jeżeli podczas ostatniego badania i pomiaru stwierdzono stężenie czynnika szkodliwego dla zdrowia powyżej 0,5 wartości NDS.

Odrębnie przepisy regulują częstotliwość wykonywania badań i pomiarów w przypadku występowania w środowisku pracy czynnika o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Przeprowadza się je:

- co najmniej raz na sześć miesięcy - jeżeli podczas ostatniego badania i pomiaru stwierdzono stężenie czynnika o działaniu rakotwórczym lub mutagennym powyżej 0,1 do 0,5 wartości NDS,

- co najmniej raz na trzy miesiące - jeżeli podczas ostatniego badania i pomiaru stwierdzono stężenie czynnika o działaniu rakotwórczym lub mutagennym powyżej 0,5 wartości NDS.

Jeżeli wyniki dwóch ostatnich badań i pomiarów szkodliwych dla zdrowia czynników chemicznych lub pyłów, o których mowa w § 4 (Dz. U. z 2011 r. Nr 33, poz. 166), wykonanych w odstępnie co najmniej dwóch lat, a w przypadku czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, o których mowa w § 6 - co najmniej sześciu miesięcy, nie przekroczyły 0,1 wartości NDS, pracodawca może odstąpić od wykonywania badań i pomiarów.

Obecnie, w wielu zakładach górniczych, ocena narażenia na zanieczyszczenia emitowane ze spalin polega na pomiarach frakcji pyłu respirabilnego oraz pomiarach innych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin takich jak tlenki azotu, tlenki węgla czy szeroko rozumiane węglowodory (aromatyczne, alifatyczne, aldehydy, ketony i WWA).

Rozporządzenie Ministra Pracy, Rozwoju i Technologii z dnia 18 lutego 2021 r. (Dz.U z 2021 r., poz.325), zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, wprowadza nowe podejście do wyrażania narażenia na spaliny emitowane z silników o zapłonie samoczynnym. Od dnia 20.02.2023 r. ma ono być mierzone jako zawartość węgla elementarnego w spalinach silnika o zapłonie samoczynnym z najwyższym dopuszczalnym stężeniem ustalonym na 0,05 mg/m³. Jednocześnie spaliny silnika o zapłonie samoczynnym zostały zakwalifikowane jako czynnik rakotwórczy, co generuje obowiązek przedstawiania sprawozdania o czynnikach rakotwórczych do Państwowej Inspekcji Pracy oraz Państwowego Inspektoratu Sanitarnego.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy badania i pomiary czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy wykonują laboratoria, które uzyskały akredytację w tym zakresie na podstawie przepisów ustawy z dnia 30 sierpnia 2002 r. o systemie oceny zgodności.

Zgodnie z zapisami Rozporządzenia Ministra Rozwoju, Pracy i Technologii z dnia 18 lutego 2021r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy:

- do dnia 20 lutego 2023r. wartość NDS spalin emitowanych z silników Diesla jako frakcji respirabilnej wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$ (od 21 lutego 2023r. obowiązuje NDS $0,05 \text{ mg/m}^3$ mierzonych jako węgiel elementarny) np. dla powierzchniowych zakładów górniczych,
- do dnia 20 lutego 2026 r. dla sektora górnictwa podziemnego i budowy tuneli wartość NDS spalin emitowanych z silników Diesla jako frakcji respirabilnej wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$, po tym dniu zaczyna obowiązywać wartość $0,05 \text{ mg/m}^3$ mierzonych jako węgiel elementarny.

W sierpniu 2018 r. weszło w życie rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Zmieniło ono NDS dla tlenu azotu (NO) z $3,5 \text{ mg/m}^3$ do $2,5 \text{ mg/m}^3$. Dla sektora górnictwa podziemnego i budowy tuneli przyjęto okres przejściowy do 21.08.2023 r. Jest to niezwykle istotna informacja dla sektora górnictwa podziemnego, ponieważ wartość NDS została obniżona o 30%, co może powodować konieczność podjęcia dodatkowych działań mających na celu obniżenie narażenia pracowników na ten czynnik.

Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych precyzuje jakie są dopuszczalne stężenia poszczególnych gazów w powietrzu kopalnianym (art. 142):

- ilość powietrza doprowadzana do wyrobisk zapewnia utrzymanie w tych wyrobiskach wymaganego składu powietrza i temperatury.
- wszystkie dostępne wyrobiska i pomieszczenia przewietrza się w taki sposób, aby zawartość tlenu w powietrzu nie była mniejsza niż 19% objętościowo, a stężenie gazów w powietrzu było nie większe niż dla:
 - ditlenku węgla 1%;
 - tlenu węgla 0,0026%;
 - tlenu azotu 0,00026%;
 - ditlenku siarki 0,000075%;
 - siarkowodoru 0,0007%

W przypadku stwierdzenia, że skład powietrza nie odpowiada wymaganiom określonym w § 142 ust. 2, niezwłocznie wycofuje się ludzi z zagrożonego wyrobiska, a wejście do niego zabezpiecza się. W tych miejscach wykonuje się wyłącznie prace mające na celu przywrócenie prawidłowego składu powietrza lub prowadzi akcję ratowniczą.

Z powyższych informacji można wnioskować o konieczności pomiarów zanieczyszczeń emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym na stanowiskach pracy w podziemnych zakładach górniczych. Z danych literaturowych wynika, że grupa docelowa związków, która może być monitorowana jest bardzo duża i obejmuje wiele różnych analitów z różnych grup (związki organiczne i nieorganiczne). Podczas realizacji pracy doktorskiej, do monitorowania wybrano niektóre z zanieczyszczeń kierując się kryteriami rakotwórczości, toksyczności oraz potencjalnej szansie na ich obecność w powietrzu kopalnianym na stanowiskach pracy oraz wytypowanymi w poprzednim rozdziale związkami, które będą monitorowane podczas pomiarów stężeń gazów z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych:

- spaliny silników o zapłonie samoczynnym mierzone jako węgiel elementarny (cząstki stałe)
- tlenki azotu
- tlenki węgla
- węglowodory

W tabeli (tab. 4) przedstawiono różne dopuszczalne stężenia w powietrzu kopalnianym, na stanowiskach pracy oraz w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla wybranych zanieczyszczeń.

Tabela 4. Dopuszczalne stężenia w powietrzu kopalnianym, na stanowiskach pracy oraz w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla wybranych zanieczyszczeń

Związek	Powietrze kopalniane [%]	Powietrze na stanowiskach pracy [mg/m ³]	Stężenia w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym [ppm]
Ditlenek węgla (CO ₂)	1	9000	b.d
Tlenek węgla (CO)	0,0026	23	500
Tlenek azotu (NO)	0,00026	2,5	750 jako suma tlenków azotu (NO _x)
Ditlenek azotu (NO ₂)	b.d	0,7	
Cząstki stałe/węgiel elementarny	b.d	0,05	3 w skali Boscha
Węglowodory np. benzen, benzo(a)piren	b.d	Benzen – 1,6 Benzo(a)piren – 0,002	200

Rozdział 4. Metody pobierania próbek gazów, pyłów i aerozoli z powietrza

4.1. Wstęp

Pomiar, według jednej z wielu jego definicji, jest to oddziaływanie przyrządu pomiarowego z badanym obiektem, zachodzący w czasie i przestrzeni, dzięki czemu możemy uzyskać informacje o własnościach badanego obiektu. Na całość tego złożonego procesu składa się zespół czynności, dzięki którym możliwe jest określenie wartości liczbowej lub umownej charakteryzującej mierzony obiekt [59].

Wyróżniamy dwa rodzaje pomiarów:

- pomiar ciągły – rodzaj pomiaru, dostarczającego wyniki w sposób ciągły. Wyniki te mogą być dostępne na bieżąco lub z pewnym opóźnieniem w zależności od rodzaju pomiaru oraz mierzonej wartości czy badanego obiektu,
- pomiar dyskretny (łac. discretus – oddzielny) – rodzaj pomiaru dostarczającego wyniki w sposób nieciągły. Pomiar ten może być prowadzony w sposób cykliczny lub nieregularny [59].

Pomiary związane z badaniem próbek środowiskowych obejmują zasadniczo następujące etapy:

- pobieranie reprezentatywnej próbki ze środowiska,
- przygotowanie próbki w taki sposób, aby można było wykonać jej analizę,
- kalibrację przyrządu pomiarowego,
- walidację metody pomiarowej,
- ilościowe oznaczanie analitu za pomocą przyrządu pomiarowego.

Zanieczyszczenia powietrza w podziemnych wyrobiskach górniczych możemy podzielić na dwie główne grupy. Pierwszą są zanieczyszczenia w formie/fazie gazowej lub aerozolowej zawieszanej w powietrzu kopalnianym, natomiast drugą są zanieczyszczenia w postaci pyłów i/lub cząstek stałych. Poniżej przedstawiono przegląd metod pobierania próbek oraz metod analitycznych, które możemy wykorzystać do pomiarów zanieczyszczeń gazowych oraz pyłowych w próbkach środowiskowych podczas analiz próbek powietrza oraz możliwych do zastosowania w podziemnych wyrobiskach górniczych.

4.2. Metody pobierania próbek do oznaczania gazowych zanieczyszczeń powietrza

Metody pobierania próbek powietrza możemy podzielić na trzy główne grupy:

- metody izolacyjne,
- metody dyfuzyjne (pasywne),
- metody aspiracyjne.

Próbki do worków Tedlar oraz FlexFoil najczęściej pobiera się ręczną pompką lub aspiratorami (rys. 2). Pobieranie próbek do pipet gazowych może odbywać się za pomocą pompek ręcznych lub aspiratorów, natomiast najczęstszą metodą jest tak zwane pobieranie na mokro, które polega na napełnieniu pipety gazowej wodą destylowaną. Następnie w miejscu pobierania próbki otwiera się zawór, przez który wypływa woda, a w jej miejsce pobierana jest próbka powietrza. W przypadku kanistrów ciśnieniowych można zastosować dwa sposoby pobierania próbek. Pierwszy polega na tłoczeniu próbki powietrza do kanistra, co powoduje powstanie w nim nadciśnienia (najczęściej około 20 psi do 30 psi). Druga metoda polega na wcześniejszym wytworzeniu podciśnienia w kanistrze np. przy użyciu pompy próżniowej. W ten sposób powstaje podciśnienie (około -20 psi do -30 psi). W miejscu pobierania próbek należy otworzyć zawór. W wyniku procesu wyrównywania ciśnień powietrze zostanie pobrane do wnętrza kanistra, aż do momentu osiągnięcia równowagi z otoczeniem. W tym przypadku możliwa jest również regulacja pracy zaworu, który umożliwia pobierania próbki od np. 1 min do aż 24 godzin.

Pobierając próbki powietrza do worków Tedlar lub FlexFoil w podziemnych wyrobiskach górniczych należy pamiętać, że w kopalniach podziemnych bardzo często panuje inne ciśnienie oraz temperatura niż na powierzchni, co może powodować zmiany objętości pobranej próbki i rozerwanie worka w przypadku, gdy został on napełniony do maksymalnej swojej objętości. Dlatego worki powinny być napełniane tylko do około 75% swojej nominalnej objętości, co w zupełności wystarczy do wykonania analizy i jednocześnie zabezpieczy worek przed uszkodzeniem. Próbki należy transportować oraz przechowywać w temperaturze pokojowej, w zależności od rodzaju oznaczanych zanieczyszczeń, próbki możemy przechowywać od 24 godzin do 72 godzin do czasu analizy.



Rysunek 2. Przykładowa pompka ręczna służąca do pobierania próbek w metodzie izolacyjnej (po lewej) oraz przykładowy aspirator firmy Gilian (po prawej). Źródło: narzędziak.pl, sensidyne.com (06.2023)

4.2.2. Metoda dyfuzyjna

Dyfuzja to proces samoistnego mieszania się cząsteczek lub energii, będący konsekwencją chaotycznych zderzeń cząsteczek dyfundującej substancji między sobą lub z cząsteczkami otaczającego ją ośrodka [60]. Podczas pobierania próbek środowiskowych wykorzystuje się zjawisko, podczas którego dyfundujące cząsteczki dążą do wyrównania stężeń w swoim otoczeniu. Dzięki temu zjawisku działają próbniki pasywne, służące do pobierania różnego rodzaju zanieczyszczeń gazowych zawieszonych

w powietrzu oraz w czujnikach np. elektrochemicznych służących do pomiarów różnego rodzaju gazowych zanieczyszczeń powietrza. Zanieczyszczenia gazowe wchodzi w reakcję z próbnikiem lub czujnikiem bez wymuszonego przepływu powietrza. Próbniki pasywne są szeroko stosowane do pomiarów zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych oraz na stanowiskach pracy. Dzięki braku konieczności stosowania urządzeń aspiracyjnych, są one np. wykorzystywane w miejscach oraz stanowiskach pracy, gdzie jest utrudnione pobieranie próbek lub niemożliwe jest stosowanie dodatkowych urządzeń do zateżnienia próbek. Są one również dedykowane do pobierania bardzo lotnych zanieczyszczeń powietrza, które w metodzie aspiracyjnej mogą nie być w całości adsorbowane na sorbencie, ze względu na zastosowany przepływ, który powoduje migrację zanieczyszczeń do warstwy kontrolnej (krótkiej) z np. w rurce sorpcyjnej, co w konsekwencji może prowadzić do niewłaściwego pobierania i konieczności jego powtórzenia. Próbniki wykorzystywane w metodzie dyfuzyjnej mogą mieć postać sorbentu, złoża, filtra lub włókna.

Metody dyfuzyjne są również wykorzystywane do pobierania próbek w podziemnych wyrobiskach górniczych, zarówno w próbnikach jak i w czujnikach gazów wykorzystywanych do monitorowania zanieczyszczeń w powietrzu kopalnianym (rys. 3). Próbniki pasywne nie wymagają używania dodatkowego osprzętu np. w postaci aspiratora oraz wężyków i przewodów, przez co można je w łatwy sposób użyć w podziemnych wyrobiskach górniczych w dozymetrii indywidualnej, ponieważ nie przeszkadzają one w pracy osobom pracującym pod ziemią oraz nie wymagają do procesu pobierania urządzeń iskrobezpiecznych w środowiskach górniczych, gdzie istnieje realne zagrożenie wybuchem czy pożarem. Podobnie wygląda sytuacja z czujnikami gazów, które wykorzystują metody dyfuzyjne podczas pomiaru. Ich zaletami jest prosta i szybka obsługa oraz uzyskanie wyniku w krótkim czasie. Czujniki te trudniej jest zatruć w przypadku wysokich stężeń, ponieważ zjawisko dyfuzji jest wolniejsze, niż pobieranie aktywne próbki (jednak jest to jednocześnie ich wada, ponieważ wolniej reagują na zmiany stężenia w miejscu pobierania próbek).



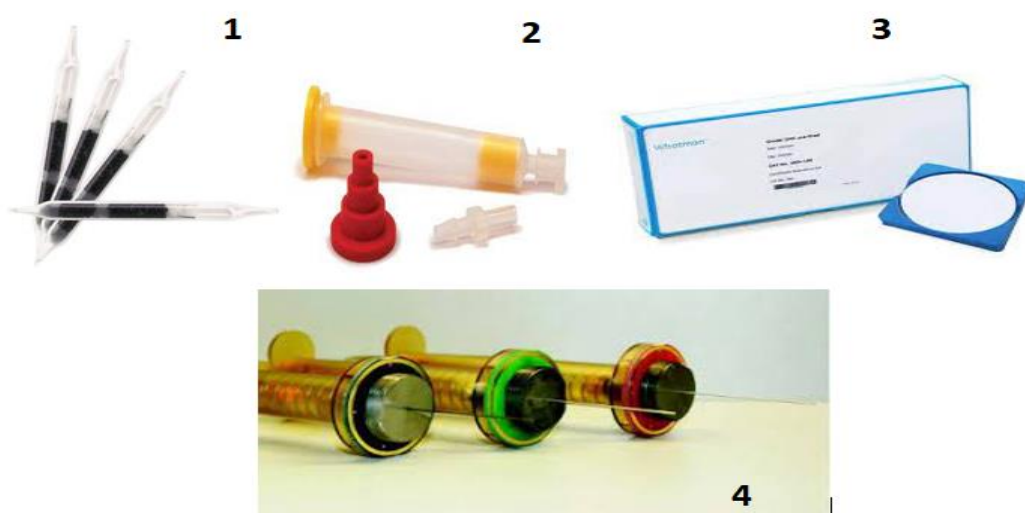
Rysunek 3. Przykładowy próbnik pasywny firmy SKC do pobierania próbek na oznaczenie gazowych zanieczyszczeń powietrza (po lewej) oraz przykładowy miernik z czujnikiem elektrochemicznym firmy Dräger (po prawej). Źródło: skc.com, drager.com (06.2023)

4.2.3. Metoda dynamiczna

Metody zatężające próbki stosujemy najczęściej do oznaczeń ilości śladowych zanieczyszczeń w ogólnej próbce powietrza lub w celu separacji interesującej nas grupy lub konkretnego związku od pozostałych zanieczyszczeń np. poprzez wybór specyficznych sorbentów pozwalających zatężyć konkretne związki lub grupy związków. Ogólnie możemy podzielić metody zatężające próbki na metody „suche” (pobierania na różnego rodzaju sorbenty, złoża, filtry czy włókna) oraz metody „mokre” gdzie pobieranie odbywa się do różnego rodzaju roztworów pochłaniających lub w niektórych przypadkach do wody np. destylowanej.

4.3. Pobieranie próbek powietrza na złoża, sorbety, filtry oraz włókna.

Próbki powietrza pobierane na złoża, filtry, sorbenty czy włókna można wykonać metodą aspiracyjną (z wymuszonym przepływem np. przez aspirator lub pompkę ręczną lub za pomocą metody pasywnej wykorzystującej zjawisko dyfuzji opisanej powyżej) (rys. 4). Metoda aspiracyjna umożliwia w krótkim czasie (minuty) lub dłuższym (kilka godzin) zatężyć próbki na wybranym przez nas sorbencie czy filtrze, co znacznie skraca czas pobierania próbki. Należy zwrócić uwagę na czas oraz prędkość przepływu powietrza podczas pobierania próbki, ponieważ możemy doprowadzić do tak zwanego przebicia złoża czy sorbentu, co spowoduje błędny wynik podczas analizy tak pobranej próbki (do kontroli przebicia złoża służy warstwa krótka/kontrolna np. w rurkach sorbentowych). Należy pamiętać również o właściwym dobraniu złoża, filtra czy sorbentu, który powinien być dedykowany do pobierania konkretnego związku lub grupy związków (związki polarne łatwiej adsorbują się na sorbentach polarnych np. na węglu aktywnym, zaś związki niepolarne na sorbentach niepolarnych takich jak żel krzemionkowy). Próbki pobrane na sorbenty, złoża czy włókna mogą być przechowywane w zamrażarce najczęściej do 14÷30 dni od daty pobrania (w zależności od analitu i złoża). Próbki pobrane na filtry należy przechowywać w ekssykatorze lub w zamrażarce, również najczęściej do 14÷30 dni od daty pobierania. Czas przechowywania należy wcześniej sprawdzić w eksperymencie walidacyjnym dotyczącym trwałości pobranej próbki.



Rysunek 4. Przykładowe rurki sorpcyjne z węglem aktywnym (1), kolumny DNPH służące do pobierania aldehydów i ketonów w próbkach powietrza (2), filtry kwarcowe (3) oraz włókno SPME (4). Źródło: skc.com, whatman.com, restek.com (06.2023)

4.4. Pobieranie próbek do roztworów pochłaniających

Sorbenty ciekłe obejmują różne roztwory pochłaniające, które są dobierane w zależności od rodzaju badanej substancji (np. sorbentem ciekłym dla amoniaku jest woda lub kwas, dla ditlenku siarki roztwór jodu lub roztwór tetrachlorortęcianu sodu). Najczęściej stosowanym rodzajem pochłaniaczy są płuczki szklane (rys. 5). Prędkość przepływu (podobnie jak dla pobierania próbek na sorbenty czy filtry) ustala się przy użyciu kalibratorów gazu czy rotametrów. Metody „mokre” są najczęściej używane do pobierania próbek na oznaczenie gazowych zanieczyszczeń powietrza takich jak tlenki azotu czy tlenki siarki. W zależności od rodzaju pobranego gazu i roztworu pochłaniającego próbki należy analizować od razu po pobieraniu lub przechowywać do 48 godzin w lodówce.



Rysunek 5. Przykładowe płuczki szklane do pobierania próbek na oznaczenie gazowych zanieczyszczeń powietrza. Źródło: www.equimed.com.pl (06.2023)

4.5. Metody pobierania próbek do oznaczania pyłowych zanieczyszczeń powietrza

Pył, zgodnie z jedną z definicji, jest to substancja mineralna jako zanieczyszczenie powietrza, pozostałość procesu spalania, a także ścierania lub kruszenia substancji stałych takich jak minerały nieorganiczne, organiczne oraz metale [31,77].

Pył zawieszony (ang. Particulate Matter, skrót PM) to drobne cząsteczki swobodnie unoszące się w powietrzu (stanowiące część tzw. aerozolu atmosferycznego). Mogą być pochodzenia naturalnego np. pył mineralny, aerozol morski, popioły wulkaniczne itp., mogą również stanowić produkt działalności człowieka. Do tej grupy należą np. drobne cząsteczki sadzy powstające w procesie spalania węgla lub innych paliw, czy też cząsteczki pyłu wtórnego, powstające w wyniku przekształceń innych zanieczyszczeń obecnych w powietrzu, np. tlenków siarki i azotu [78].

Obecnie podczas pomiarów środowiskowych zapylenia najczęściej mierzy się frakcje pyłu PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ (odpowiednio wielkość do 10, 2,5 i 1 μm). Natomiast w pomiarach na stanowiskach pracy najczęściej mierzonymi frakcjami jest tak zwany pył całkowity i respirabilny (wielkość cząstek pyłu do 4 μm). Wyróżniamy również frakcję torakalną (tchawiczną) gdzie wielkość cząsteczek określa się w zakresie do 10 μm [31,78].

Pobieranie próbek pyłu może odbywać się metodą aspiracyjną (z wykorzystaniem aspiratorów, cyklonów oraz odpowiednich próbników czy głowic) lub metodą pasywną bezpośrednio na filtr.

Oznaczanie stężenia poszczególnych frakcji pyłu odbywa się najczęściej na stanowiskach pracy z wykorzystaniem metody filtracyjno-wagowej.

W niniejszej pracy doktorskiej pobierano frakcję respirabilną pyłu do oznaczeń stężeń węgla elementarnego pochodzącego ze spalin silników o zapłonie samoczynnym jako jednego ze składników frakcji respirabilnej, dlatego w rozdziale opisano sposób postępowania podczas pobierania próbek na oznaczanie tego składnika pyłu oraz możliwych do zastosowania próbników/głowic do pobierania próbek, przepływów oraz filtrów.

4.5.1. Pobierania próbek pyłu na oznaczanie stężenia węgla elementarnego w podziemnych wyrobiskach górniczych

Zgodnie z przedmiotową literaturą, przed przystąpieniem do pobierania próbek na oznaczanie węgla elementarnego pochodzącego ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych, należy dokładnie przeanalizować miejsce pobierania próbek, ponieważ w zależności od danego miejsca pobierania należy użyć właściwego zestawu do pobierania wraz z odpowiednim przepływem (walidacja metody pobierania próbek w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalń rud została szczegółowo opisana w kolejnym rozdziale pracy doktorskiej) [31,34,47].

W przypadku pobierania próbek pyłu frakcji respirabilnej w kopalniach podziemnych, możemy zastosować identyczne aspiratory, próbniki/głowice oraz filtry jak podczas pobierania próbek na powierzchni (pamiętając ewentualnie o sprawdzeniu ich iskrobezpieczności w środowiskach potencjalnie narażonych na wybuchy lub pożary w kopalniach).

Podczas pobierania próbek na oznaczanie węgla elementarnego, musimy ustalić rodzaj kopalni w jakiej będzie się odbywać pobieranie próbek. W przypadku kopalń węgla kamiennego oraz brunatnego, jedynym w tej chwili rekomendowanym próbnikiem do pobierania próbek na oznaczanie EC w powietrzu, jest próbnik firmy SKC DPM (Diesel Particulate Matter) nr kat. 225-317 wraz z odpowiednimi akcesoriami (np. cyklonem, wężykami czy holderami), które w komplecie umożliwiają pobranie próbek w kopalni węglowej (rys. 6). Konstrukcja zestawu oraz dobrany odpowiedni przepływ (dla kopalni węglowej wynosi on 2 dm³/min), pozwalają na oddzielenie frakcji węgla elementarnego pochodzącego ze spalin maszyn górniczych od frakcji węgla pochodzącego z samej kopalni, która w przypadku pobrania na filtr, mogłaby zawyżyć wyniki analiz. Kasety DPM są zabezpieczone w celu zapewnienia szczelności próbki. Opływowa kasetka z tworzywa sztucznego zawiera impaktor, pod którym umieszczone są dwa filtry kwarcowe. Impaktor ekranuje cząstki respirabilne $\geq 1,0 \mu\text{m}$. Cząstki mniejsze niż 1,0 μm są zbierane na pierwszym filtrze. Drugi służy jako filtr zerowy.



Rysunek 6. Po lewej kaseta SKC DPM do pobierania próbek na oznaczenie węgla elementarnego w powietrzu. Po prawej przedstawiono przykładowy próbnik, w którym umieszcza się kasetę SKC DPM oraz podłącza aspirator ustawiając prawidłowy przepływ w danym miejscu pobierania próbek

Zestawy te można również stosować w kopalniach nie węglowych np. gipsu i anhydrytu, rud metali czy soli. W tych miejscach należy jednak stosować inny przepływ przez zestaw (1,7 dm³/min). Ze względu na to, że zestaw SKC DPM jest jednorazowego użytku, jego cenę oraz konieczność wykonania analiz dwóch filtrów z zestawu (właściwego z próbką oraz zerowego), w kopalniach nie węglowych można zastosować inne zestawy do pobierania próbek, w celu redukcji kosztów oraz przyspieszenia czasu uzyskania wyników pomiarów, po wcześniejszej walidacji metody pobierania próbek w danej kopalni podziemnej. Ze względu na różną specyfikę podziemnych kopalń nie węglowych, istnieje możliwość pobierania próbek na oznaczenie węgla elementarnego stosując różne zestawy. Podczas etapu walidacji metody pobierania należy sprawdzić, który wariant będzie właściwy do danego miejsca (istnieje możliwość pobierania frakcji pyłu głowicami do pyłu całkowitego w przypadku małego zapylenia i braku innych źródeł węgla elementarnego niż spaliny silników o zapłonie samoczynnym lub głowicami do frakcji respirabilnej, które są wielokrotnego użytku i do wykonania oznaczenia wystarczy pobranie i analiza jednego filtra, a nie dwóch jak w przypadku kasety DPM).

Na poniższych rysunkach przedstawiono różne możliwe do zastosowania zestawy do pobierania próbek na oznaczenie węgla elementarnego w powietrzu, w tym powietrzu kopalnianym (rys. 7 i 8).

PRÓBNIKI DO POBIERANIA SPALIN SILNIKA DIESLA DO OZNACZANIA WĘGLA ELEMENTARNEGO **ZALECANE**

Respirabilny Cyklon GS-1

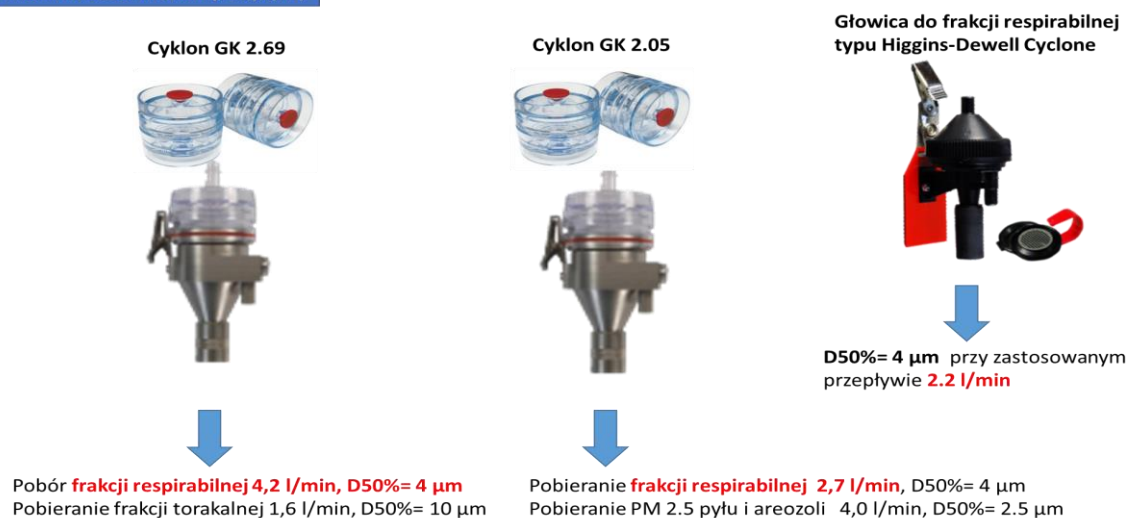
Zaprojektowany jest do stosowania z kasetami SKC Diesel Particulate Matter (DPM), może on również współpracować ze standardowymi kasetami filtracyjnymi 25 mm lub 37 mm, przesiewając duże cząsteczki, aby zapobiec przeciążeniu filtra.



- 2 L/min dla 4- μ m 50% punkt odcięcia
- 3 L/min for a 3.5- μ m cut-point (MSHA silica standard)
- 1.7 or 2 L/min dla DPM Cassette

Rysunek 7. Próbniki do pobierania spalin z silników o zapłonie samoczynnym w celu oznaczenia stężenia węgla elementarnego w powietrzu w podziemnych wyrobiskach górniczych. Źródło: materiały własne opracowane wspólnie z CIOP-PIB

Możliwe zestawienia i przepływy



Rysunek 8. Schemat przedstawiający różne zestawy do pobierania próbek na oznaczanie węgla elementarnego pochodzącego ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w powietrzu możliwe do zastosowania np. w kopalniach nie węglowych. W celu weryfikacji użycia właściwego zestawu należy wcześniej przeprowadzić metodę walidacji pobierania próbek. Źródło: materiały własne opracowane wspólnie z CIOP-PIB

4.6. Podsumowanie metod pobierania próbek

Wszystkie powyższe metody pobierania próbek (izolacyjna, dyfuzyjna, aspiracyjna) mogą i są wykorzystywane podczas etapu pobierania w podziemnych wyrobiskach górniczych. Należy jednak pamiętać o pewnych ograniczeniach, które zostały opisane w przypadku pobierania próbek w kopalniach, które nie występują podczas pobierania próbek na stanowiskach powierzchniowych. Przede wszystkim należy pamiętać o zupełnie innych warunkach wentylacyjno-klimatycznych panujących w kopalniach, w porównaniu do stanowisk zlokalizowanych na powierzchni. Kolejnym aspektem są stężenia, które mogą być często wyższe, co determinuje odpowiednie dobranie próbnika, przepływu oraz czasu pobierania próbek. Z reguły, w podziemnych wyrobiskach górniczych, matryca jaką jest powietrze kopalniane, ma dużo bardziej skomplikowany skład niż próbki powietrza na powierzchni, co również powoduje konieczność walidacji metod pobierania próbek w tych specyficznych warunkach, ponieważ proste przeniesienie parametrów pobierania danego analitu na powierzchni w warunkach kopalnianych najczęściej nie będzie właściwym rozwiązaniem.

Rozdział 5. Metody pomiarowe

5.1. Wstęp

W niniejszym rozdziale opisano metody pomiarowe, które mogą być wykorzystane do pomiarów gazowych zanieczyszczeń powietrza. W pracy skupiono się przede wszystkim na metodach, które można wykorzystać do pomiarów zanieczyszczeń pochodzących ze spalin maszyn górniczych wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym. Przegląd obejmuje metody klasyczne czy referencyjne wykorzystywane w pomiarach środowiskowych na powierzchni oraz możliwość ich wykorzystania w pomiarach w podziemnych wyrobiskach górniczych.

Podział omawianych metod pomiarowych:

- metody optyczne,
- metody jonizacyjne,
- metody elektrochemiczne,
- metody termiczne,
- metody paramagnetyczne,
- metody chromatograficzne.

5.2. Metody optyczne

W rozdziale opisano metody optyczne, które są wykorzystywane do pomiarów gazowych zanieczyszczeń powietrza w próbkach środowiskowych pobieranych na powierzchni oraz ich potencjalne wykorzystanie do pomiarów próbek pobieranych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Głównym prawem opisującym pomiar w metodach optycznych jest Prawo Lamberta-Beera. Ogólny wzór opisujący to prawo ma postać:

$$A = kcl,$$

gdzie „A” to absorbancja, „k” to stała proporcjonalności (współczynnik pochłaniania promieniowania, często nazywany współczynnikiem absorpcji), „c” to stężenie badanej substancji w roztworze, a „l” to grubość warstwy absorbującej (droga jaką pokonuje promieniowanie przechodząc przez roztwór służący np. do pobierania próbek gazowych zanieczyszczeń powietrza).

Prawo Lamberta-Beera stosuje się najczęściej do roztworów rozcieńczonych. Przy wyższych stężeniach wartość współczynnika pochłaniania promieniowania jest często zależna od stężenia badanego analitu. Odstępstwa od prawa mogą mieć charakter chemiczny lub analityczny/instrumentalny. Odstępstwa natury chemicznej najczęściej dotyczą zjawisk związanych z dysocjacją i/lub asocjacją badanych cząsteczek w roztworze lub oddziaływaniem badanego analitu z cząsteczkami roztworu pochłaniającego użytego podczas pobierania próbek lub ze sobą np. poprzez kondensację, polimeryzację, kompleksowanie czy hydrolizę. W przypadku odstępstw związanych z aparaturą pomiarową najczęściej jest to związane z niedostateczną monochromatyzacją promieniowania [61,62,63,64,65,66].

Wśród metod optycznych możemy wyróżnić m.in.:

- spektrofotometrię,
- fotometrię,
- fluorymetrię,
- chemiluminescencję,
- kolorymetrię.

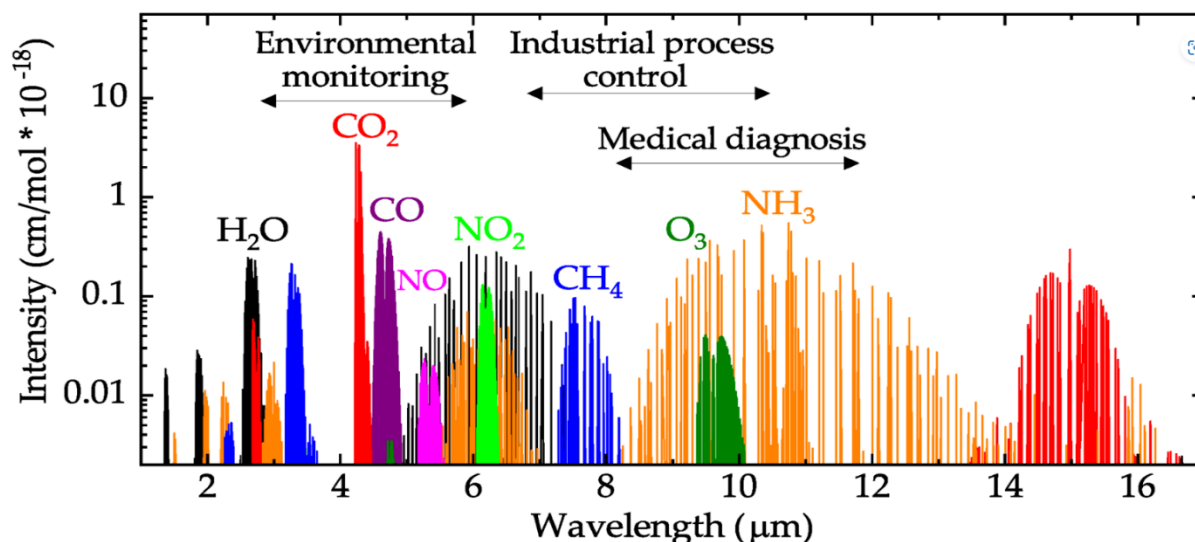
5.2.1. Spektrofotometria i fotometria

Spektroskopia UV-VIS – rodzaj spektroskopii świetlnej, w którym wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne leżące w zakresie światła widzialnego ("VIS") oraz bliskiego ultrafioletu ("UV") - długość fali od ok. 200 nm do 850 nm. Podczas pomiarów wykorzystujących spektroskopię wykonuje się pomiar widma, natomiast w przypadku fotometrii mierzy się wybrany zakres widma lub konkretną długość fali. Obok spektroskopii UV-VIS, wyróżniamy również spektroskopię w podczerwieni, spektroskopia IR (z ang. infrared spectroscopy) – jest to rodzaj spektroskopii, w której stosuje się promieniowanie podczerwone.

W pomiarach środowiskowych, metody spektrofotometryczne i fotometryczne stosuje się do pomiarów np. różnych gazowych zanieczyszczeń powietrza. Najbardziej popularne są różnego rodzaju fotometry np. wykorzystujące czujniki NDIR - nondispersive infrared (niedispersyjna spektroskopia w podczerwieni) oraz FTIR - (Fourier Transform Infrared) wykorzystujące transformację Fourierską. Jest to technika pomiarowa, w której widma nie obserwuje się bezpośrednio, tylko otrzymuje się je poprzez dokonanie transformaty Fouriera sygnału mierzonego w funkcji czasu [61,62,63,64].

Pomiar stężeń niektórych gazowych zanieczyszczeń powietrza np. ditlenku siarki można zmierzyć przy pomocy metod spektrofotometrycznych. Próbkę pobiera się metodami aspiracyjnymi do roztworów pochłaniających i mierzy się przy właściwej długości fali np. 580 nm. Metoda może być z powodzeniem stosowana w pomiarach na powierzchni, jednak w przypadku podziemnych wyrobisk górniczych musimy liczyć się z wieloma czynnikami przeszkadzającymi np. dużym zapyleniem, metalami zawieszonymi w powietrzu pochodzącymi np. z fedrowanego urobku oraz różnymi zanieczyszczeniami gazowymi np. siarkowodorem czy siarczkami. Istnieją oczywiście metody pozwalające zniwelować wpływ poszczególnych czynników przeszkadzających, jednak powoduje to wzrost kosztów i skomplikowania analizy, dlatego w podziemnych wyrobiskach górniczych do szybkich i wstępnych pomiarów stężenia ditlenku siarki stosuje się czujniki elektrochemiczne, natomiast metody instrumentalne oznaczania ditlenku siarki służą do potwierdzania lub weryfikacji uzyskanych wyników badań wykonanych np. czujnikami elektrochemicznymi czy rurkami wskaźnikowymi.

Przykładem urządzeń wykorzystujących metody fotometryczne są np. czujniki gazów, które wykorzystują czujniki NDIR do pomiarów wybranych zanieczyszczeń powietrza. Poniżej przedstawiono wykres (rys. 9) pokazujący charakterystyczne zakresy lub długości fal, które służą do pomiarów wybranych zanieczyszczeń. Ze względu na łatwość obsługi, szybkość pomiaru, możliwość archiwizacji danych oraz wykonywania pomiarów ciągłych jak i pojedynczych odczytów te urządzenia pomiarowe mogą być również zastosowane w pomiarach w podziemnych wyrobiskach górniczych.



Rysunek 9. Źródło: <https://internationallight.com/ndir-gas-sensors-and-detectors> (06.2023)

Należy jednak pamiętać o ograniczeniach podczas pomiarów czujnikami gazów w podziemnych kopalniach dotyczących głównie temperatury, wilgotności, stężeń mierzonych gazów oraz wielu innych składników występujących w matrycy, które mogą powodować odpowiedzi skrośne (obniżanie lub zawyżanie wyniku pomiaru). Dlatego częstą praktyką w pomiarach w kopalniach, w przypadku uzyskania wyników wątpliwych lub np. przekraczających dopuszczalne stężenia lub wcześniej nie spotykanych w danych rejonach kopalni, jest wykorzystywanie alternatywnych metod pobierania próbek i pomiarów w celu potwierdzenia lub wykluczenia zmierzonych stężeń np. w przypadku metanu i tlenków węgla mogą być to metody chromatograficzne, dla tlenków siarki i tlenków azotu klasyczne metody z pobieraniem próbek do roztworów pochłaniających (metody mokre pobierania próbek) i analiza z wykorzystaniem metod optycznych. Alternatywą do szybkiego sprawdzenia obecności poszczególnych gazowych zanieczyszczeń mogą być również rurki wskaźnikowe, które mogą pomóc potwierdzić lub wykluczyć obecność poszczególnych gazów w miejscu pomiarowym.

5.2.2. Fluorymetria

Fluorymetria to instrumentalna metoda analityczna, która wykorzystuje zjawisko emisji promieniowania fluorescencyjnego przez cząsteczki oznaczanego składnika. Analiza wykorzystuje zależność natężenia promieniowania fluorescencyjnego od stężenia substancji oznaczanej [61,62,63, 64,65].

Jedną z referencyjnych metod pomiarowych wykorzystywanych w pomiarach środowiskowych jest pomiar ditlenku siarki metodą fluorescencyjną. Jest ona szeroko stosowana w pomiarach np. emisyjnych lub imisyjnych w różnego rodzaju urządzeniach wykorzystywanych do pomiarów lub monitorowania (rys. 10).



Rysunek 10. Analizator ditlenku siarki firmy Horiba wykorzystywany w pomiarach np. emisyjnych lub imisyjnych na powierzchni. Źródło: horiba.com (06.2023)

Ze względu na rozmiary oraz wymagania co do warunków w jakich powinien odbywać się pomiar, urządzenie nie jest wykorzystywane w pomiarach w podziemnych wyrobiskach górniczych. W przypadku wysokich temperatur (powyżej 30°C) i wysokiej wilgotności powietrza, urządzenie nie będzie pracowało w sposób prawidłowy (zgodnie ze specyfikacjami technicznymi producentów). Dlatego najczęściej w podziemnych wyrobiskach górniczych stosuje się do rutynowych pomiarów metody czujnikowe (np. amperometryczne czujniki ditlenku siarki), które mają szerszy zakres pracy, jeśli chodzi o warunki wentylacyjno-klimatyczne oraz zapewniają odczyt w czasie rzeczywistym w miejscu pomiarowym, co jest niezwykle istotne z punktu widzenia bezpieczeństwa załogi pracujących w miejscach potencjalnie narażonych na występowanie podwyższonych stężeń gazów. Również kompaktowe wymiary i możliwość posiadania urządzenia przez wielu pracowników równocześnie przemawia na korzyść stosowania czujników gazów do codziennego użytku, pamiętając również o ich ograniczeniach.

5.2.3. Chemiluminescencja

Chemiluminescencja to zjawisko emisji fal świetlnych w wyniku reakcji chemicznych. Ta metoda pomiarowa wykorzystywana jest np. podczas pomiarów tlenków azotu w analizatorach gazów [61,62, 63,64,65,66]. Analizatory są wykorzystywane do pomiarów emisyjnych i/lub imisyjnych. Ich możliwość zastosowania do pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych jest ograniczona w podobny sposób jak w przypadku pomiarów ditlenku siarki. Zgodnie ze specyfikacjami samych producentów, warunki wentylacyjno-klimatyczne panujące w podziemnych wyrobiskach górniczych nie pozwoliłyby na prawidłową pracę urządzenia. Ich użytkowanie wiązałoby się z koniecznością stworzenia specjalnych miejsc, w których zapewniono by właściwe warunki pomiarowe. Jednak wiązałoby się to z dużymi kosztami oraz koniecznością ciągłego ich przemieszczania ze względu na postęp prac górniczych i przesuwanie się frontu robót. Również niska mobilność i kompaktowość urządzeń nie pozwala na ich szersze zastosowanie w kopalniach. Dlatego podobnie jak w przypadku ditlenku siarki, również w pomiarach tlenków azotu w podziemnych wyrobiskach górniczych, stosuje się metody czujnikowe np. amperometryczne czujniki tlenku i ditlenku azotu, które pozwalają na szybkie i powtarzalne monitorowanie miejsc oraz stanowisk pracy w porównaniu do stacjonarnych urządzeń. Urządzenia te

pozwalają również na specjację tlenków, osobny pomiar tlenku i ditlenku azotu, w przypadku analizatorów gazów mierzona jest często suma (NO_x), co również w wielu przypadkach jest ich wadą, ze względu na konieczność monitorowania obu tlenków oddzielnie w podziemnych kopalniach np. ze względu na wymagania prawne w różnych obszarach np. stanowisk pracy (należy również pamiętać o ograniczeniach metod czujnikowych). W przypadku monitorowania tlenków azotu możemy również dla porównania używać metod z pobieraniem próbki na mokro oraz rurek wskaźnikowych, które mogą wstępnie określić obecność oraz stężenie w miejscu pomiarowym.

5.2.4. Kolorymetria

Kolorymetria jest to technika pomiarowa, która służy do określania stężeń w badanych roztworach przy pomocy porównania barwy badanej próbki z barwą roztworu wzorcowego lub ze skalą barw we wzorniku. Można wykonać również tzw. miareczkowanie kolorymetryczne, w którym dodaje się do roztworu substancję oznaczaną do momentu, aż barwa zrówna się z barwą roztworu oznaczanego (barwą próbki). Metody te zostały już w dużej mierze zastąpione i wyparte przez inne metody optyczne np. opisane powyżej w niniejszym rozdziale [67].

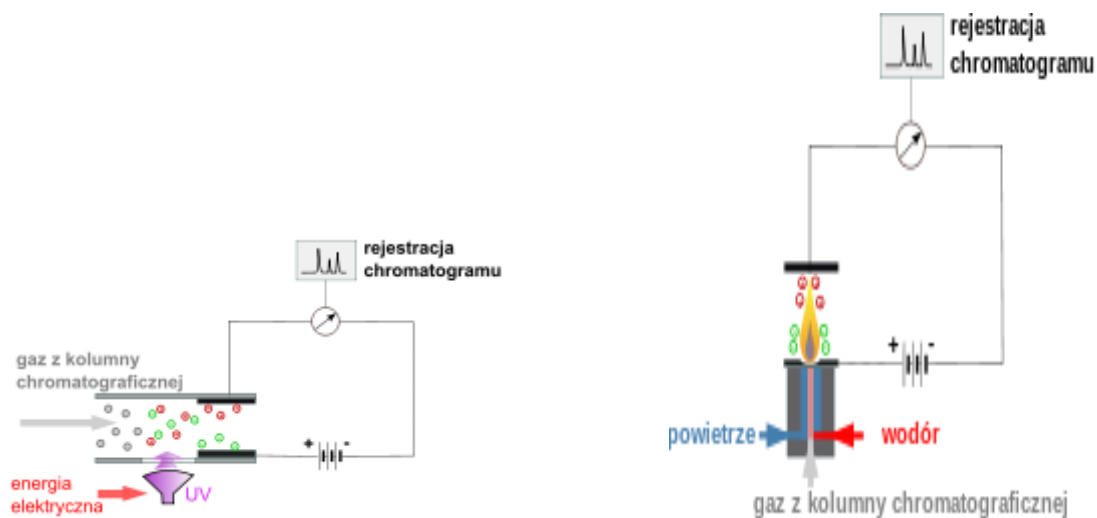
5.3. Metody jonizacyjne

Detektory promieniowania jonizującego rejestrują zmianę energii promieniowania na formę mierzalną (reakcje chemiczne, światło, prąd elektryczny, ciepło) [68]. Najczęściej występują dwie odmiany, pierwsza to jonizacja płomieniowa np. wykorzystywana w detektorach do pomiarów węglowodorów (np. detektor FID – detektor płomieniowo-jonizacyjny), często jest to metoda referencyjna w pomiarach środowiskowych na powierzchni. Detektor FID jest detektorem masowym, niszczącym próbkę.

Druga metoda to tak zwana fotojonizacja płomieniowa, której przykładem może być detektor PID (photoionization detector) [69]. W przeciwieństwie do detektora FID, detektor PID jest detektorem niszczącym próbkę, co może być wykorzystane w układach z wieloma detektorami połączonymi szeregowo (detektory niszczące próbkę umieszczone są na końcu takiego zestawu). Jest on również często wykorzystywany jako element analizatorów lub chromatografów do pomiarów węglowodorów. Detektor PID ma jednak znacznie węższy liniowy zakres pomiarowy w stosunku do detektora FID, co jest jego wadą, natomiast nie potrzebuje on do pracy takiej ilości gazów jak detektor FID, co czyni go lepszym rozwiązaniem do urządzeń przenośnych.

Obie metody pomiarowe mogą być zastosowane w pomiarach w podziemnych wyrobiskach górniczych, ale ze względu na konieczność użycia sprężonych gazów w przypadku detektora FID (wodór, powietrze, azot lub hel) powoduje to, że jest on trudniejszy do wykorzystania w kopalniach, w szczególności w obszarach zagrożonych pożarem lub wybuchem. Oba detektory są również detektorami nieselektywnymi, które nie zapewniają właściwej identyfikacji oznaczanych zanieczyszczeń lub służą do oznaczania sumy LZO. Jako uzupełnienie, do identyfikacji gazowych zanieczyszczeń węglowodorami w powietrzu kopalnianym, można stosować przenośne chromatografy gazowe sprzężone z detektorem masowym, które pozwalają na identyfikacje poszczególnych zanieczyszczeń w powietrzu [70].

Poniżej przedstawiono schematy budowy detektora FID i PID (rys. 11).



Rysunek 11. Schemat budowy detektora PID (po lewej) oraz FID (po prawej). Źródło: wikipedia.pl (06.2023)

5.4. Metody elektrochemiczne

Czujnikami nazywamy urządzenia służące do odbierania w sposób bezpośredni informacji o badanym obiekcie. Istotną cechą czujników powinno być również to, że nie mogą one podczas pomiaru zmieniać badanego obiektu. Powinny one również umożliwiać szybkie, ciągłe, proste i powtarzalne pomiary wielkości mierzonej. Czujniki powinny umożliwiać pomiar jakościowy oraz ilościowy.

Czujniki możemy podzielić na dwie główne grupy:

- parametryczne – pod wpływem wielkości mierzonej zmieniają się właściwości (parametry) czujnika, a wraz z nimi sygnał wyjściowy,
- generacyjne – w trakcie pomiaru powstaje pewna ilość energii, która jest najczęściej przetwarzana na inną, łatwiejszą do zmierzenia formę.

Czujnikami do pomiarów chemicznych nazywamy układy służące do przekształcania informacji chemicznej na użyteczny sygnał analityczny. Ogólna zasada działania czujnika chemicznego polega na wywołaniu przez mierzoną wielkość zmiany przynajmniej jednej z jego właściwości, w wyniku czego są one przetwarzane na mierzalny sygnał, który jest przesyłany do miernika. Sygnał może być przesyłany bezpośrednio lub po wzmocnieniu, po standaryzacji lub przekształceniu na postać cyfrową [71,72,73].

Czujniki elektrochemiczne najczęściej pracują wykorzystując zjawisko dyfuzji, gdzie gaz z otoczenia przedostaje się do wnętrza czujnika. Niektóre przyrządy pomiarowe mogą wykorzystywać wbudowane pompki, w celu dostarczenia próbek gazów lub mieszaniny powietrza do czujnika. Częstym zabiegiem jest stosowanie w czujnikach membrany np. z PTFE, w celu zapobiegania przenikania wody lub olejów do wnętrza czujnika.

Czujniki elektrochemiczne mają wiele zalet. W zależności od rodzaju gazu lub pary, która ma być oznaczana, mogą one być specyficzne i selektywne, często w zakresach części na milion [ppm]. Stopień selektywności zależy jednak od wielu czynników:

- typu czujnika,
- mierzonego gazu,
- stężenia mierzonego gazu,
- składu matrycy w jakiej znajduje się mierzony gaz.

Czujniki z tej grupy charakteryzują się często wysoką dokładnością oraz powtarzalnością. Wiele z nich jest odporna na zatrucia innymi gazami. Jedną z największych wad czujników elektrochemicznych jest wrażliwość na zanieczyszczenia skrośne. W przypadku skomplikowanych matryc, takich jak np. powietrze kopalniane, mogą być one podatne na inne gazy będące w otoczeniu. W celu zmniejszenia tego efektu można stosować filtry.

Istnieją trzy główne czynniki wpływające na żywotność czujnika:

- temperatura,
- narażenie na bardzo wysokie stężenia gazów
- wilgotność.

Wysokie lub niskie temperatury mogą wpływać na trwałość i miarodajność czujników elektrochemicznych. Również wysokie stężenia gazów mogą skrócić żywotność niektórych czujników elektrochemicznych. Istotną rolę odgrywa również wilgotność, w zależności od jej wartości, może dojść do rozcieńczenia lub odparowania elektrolitu, co w istotny sposób wpłynie na jakość pomiarów [71,72,73,74,75].

Czujniki elektrochemiczne są powszechnie wykorzystywane podczas monitorowania w podziemnych wyrobiskach górniczych zarówno jako czujniki stacjonarne (stacje monitorowania ciągłego lub okresowego wytypowanych gazów) lub przenośne/personalne jako pierwszy wskaźnik zmieniających się warunków otoczenia w powietrzu kopalnianym dla wielu różnych gazów, w tym pochodzących ze spalin maszyn górniczych wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym. Rodzaj czujnika elektrochemicznego należy dobrać w ten sposób, aby wyeliminować w maksymalnym stopniu potencjalne interferencje od zanieczyszczeń skrośnych, które są największym problemem podczas pomiarów w złożonych matrycach, w tym w powietrzu kopalnianym. Natomiast największą zaletą czujników elektrochemicznych wykorzystywanych w pomiarach w podziemnych kopalniach jest ich prosta obsługa i rutynowa kalibracja, którą może wykonać każda przeszkolona osoba z załogi kopalni, szybkość uzyskiwanych wyników pomiarowych oraz możliwość ustawienia poziomów alarmowych, które w przypadku przekroczenia wartości dopuszczalnych przekazują informację o tym zdarzeniu w postaci alarmu dźwiękowego i/lub wibracji.

Podczas realizacji pracy doktorskiej w pomiarach wykorzystano czujniki optyczne - fotometryczne (np. NDIR do pomiarów ditlenku węgla) oraz elektrochemiczne do pomiarów tlenków azotu, tlenu węgla i ditlenku siarki. Ze względu na swoją uniwersalność mogą być one stosowane w różnych urządzeniach pomiarowych jako czujniki stacjonarne, przenośne lub personalne. Czujniki te były wykorzystywane w indywidualnych miernikach gazów lub w analizatorach spalin (rys. 12).



Rysunek 12. Przykładowy miernik wielogazowy wyposażony m.in. w czujniki elektrochemiczne formy Drager (po lewej) oraz analizator spalin firmy Ecom, w którym do pomiarów różnych parametrów wykorzystywane są czujniki elektrochemiczne (po prawej). Źródło: drager.com, ecom.com (06.2023)

5.5. Metody chromatograficzne

Chromatografia – technika analityczna lub preparatywna służąca do rozdzielania lub badania składu mieszanin związków chemicznych. Zasada metody polega na rozdzieleniu, a następnie detekcji rozdzielonych związków przy udziale różnego rodzaju detektorów dedykowanych do oznaczania różnych grup związków organicznych. Rozdział mieszaniny zachodzi na kolumnach chromatograficznych [70]. W zależności od składu rozdzielanej mieszaniny należy wybrać odpowiednią fazę stacjonarną (złożę) w kolumnie, w celu jak najlepszej separacji wszystkich składników mieszaniny. Ze względu na charakter zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym (najczęściej są to związki niepolarne), w wielu przypadkach podczas analiz tych zanieczyszczeń wykorzystywane są kolumny ze złożem niepolarnym (lub pośrednim pomiędzy polarnym a niepolarnym). Najczęściej stosuje się kolumny kapilarne lub pakowane. Obecnie wykorzystuje się w większości przypadków kolumny kapilarne o średnicy od 0,2 mm do 0,6 mm oraz długości od kilku metrów do kilkudziesięciu metrów. Kolumny kapilarne charakteryzują się dużą rozdzielczością. Fazy stacjonarne powinny mieć dużą odporność mechaniczną, termiczną oraz powinny być odpowiednio porowate w celu przepływu gazu nośnego oraz umożliwiać migrację rozdzielanych związków pomiędzy fazą stacjonarną i nośną. Podczas rozdzielenia bardzo skomplikowanych mieszanin, można połączyć ze sobą dwie różne kolumny, np. o różnych polarnościach, w celu wydłużenia drogi rozdzielenia mieszanin oraz rozdzielenia substancji, które nie rozdzielają się na pierwszej kolumnie. Trzeba jednak pamiętać o różnych zakresach temperaturowych każdej kolumny oraz ciśnieniu czy przepływie jaki można osiągnąć korzystając z danej kolumny. Najczęściej związki polarne rozdzielamy na kolumnach polarnych, a związki niepolarne na kolumnach ze złożem niepolarnym [70,71,72,73,74,75,76].

W poniższej tabeli przedstawiono przykładowe kolumny chromatograficzne wraz z określeniem ich stopnia polarności, która decyduje m.in. o sposobie rozdzielenia różnych związków w zależności od ich właściwości (rys. 13).

Table 3: Stationary Phase Polarity

Low Polarity			Mid Polarity			High Polarity		
CP-Sil 2	DB & HP-1ms UI	DB & HP-5ms UI	DB-XLB	DB-225ms	DB-ALC1	HP-88	DB-WAX	CP-TCEP
DB-MTBE	DB & HP-1ms	DB & HP-5ms	VF-Xms	DB-225	DB-Dioxin	CP-Sil 88	DB-WAXetr	
CP-Select CB MTBE	VF-1 ms	VF-5ms	DB-35ms UI	CP-Sil 43 CB	DB-200	DB-23	HP-INNOWax	
	DB & HP-1	DB & HP-5	DB & VF-35ms	VF-1701 ms	VF-200ms	VF-23 ms	VF-WAXms	
	CP-Sil 5 CB	CP-Sil 8 CB	DB & HP-35	DB-1701	DB-210		CP-Wax 57 CB	
	Ultra 1	Ultra 2	DB & VF-17ms	CP-Sil 19 CB	DX-4		DB & HP-FFAP	
	DB-1ht	VF-DA	DB-17	DB-ALC2			DB-WAX FF	
	DB-2887	DB-5.625	HP-50+	DX-1			CP-FFAP CB	
	DB-Petro/PONA	DB & VF-5ht	DB-17ht				CP-WAX 58 FFAP CB	
	CP-Sil PONA CB	CP-Sil PAH CB	DB-608				CP-WAX 52 CB	
	DB-HT SimDis	Select Biodiesel	DB-TPH				CP-WAX 51	
	CP-SimDis	SE-54	DB-502.2				CP-Carbowax 400	
	CP-Volamine		HP-VOC				Carbowax 20M	
	Select Mineral Oil		DB-VFX				HP-20M	
	HP-101		DB-624				CAM	
	SE-30		DB-624ms/UI					
	DB-Sulfur SCD		VF-624ms					
			DB-Select 624 UI					
			DB-1301					
			VF-1301ms					
			CP-Sil 13 CB					

Rysunek 13. Przykładowe kolumny chromatograficzne wraz z określeniem ich stopnia polarności. Źródło: agilent.com (06.2023)

Pomocnymi parametrami podczas rozdzielania są również szybkość przepływu gazu/próbki przez kolumnę, przyrost temperatury oraz czas prowadzonego rozdzielania.

Najczęściej metody chromatograficzne dzieli się na trzy główne grupy:

- chromatografia gazowa, gdzie fazą ruchomą jest gaz,
- chromatografia cieczowa, gdzie fazą ruchomą jest ciecz,
- chromatografia w fazie nadkrytycznej, gdzie fazą ruchomą jest najczęściej ciecz w stanie nadkrytycznym.

Chromatografia gazowa i cieczowa są najczęściej wykorzystywanymi metodami do oznaczeń gazowych zanieczyszczeń powietrza, często jako metody referencyjne, w tym dla powietrza kopalnianego oraz jego zanieczyszczeń pochodzących np. ze spalin silników o zapłonie samoczynnym. W celu oznaczenia poszczególnych gazowych zanieczyszczeń powietrza stosujemy następujące detektory.

Dla chromatografii cieczowej najczęściej są to:

- UV/VIS/DAD – zakres pracy od około 180 nm do 800 nm, - np. aldehydy i ketony, WWA,
- FLD (Fluorescence detector) – np. WWA,

Dla chromatografii gazowej najczęściej są to:

- FID (detektor płomieniowo-jonizacyjny) – np. węglowodory aromatyczne, alifatyczne, aldehydy, ketony,
- TCD (detektor cieplno-przewodnościowy) – analiza objętościowa powietrza (tlen, azot, wodór, tlenki węgla, węglowodory),
- ECD (detektor wychwyty elektronów) – niektóre halogenopochodne węglodorów,
- FPD (detektor fotojonizacyjny) – związki siarkoorganiczne np. merkaptany lub siarczki, siarkowodór,
- MS i MS/MS - detektor masowy – np. węglowodory, aldehydy, ketony, WWA, alkohole.

5.5.1. Analiza jakościowa w metodach chromatograficznych

Analizę jakościową w chromatografii można wykonać na dwa sposoby. W pierwszym wykorzystuje się metodę z użyciem wzorców, natomiast w drugim używa się bibliotek widm masowych, NMR, spektroskopii IR (np. w chromatografii preparatywnej).

Sposób pierwszy polega na analizie nieznannej mieszaniny związków na określonej kolumnie, w danych warunkach przepływu, ciśnienia, temperatury i rodzaju gazu nośnego. Po wykonaniu takiej analizy, należy wykonać w identycznych warunkach analizę używając wzorców związków, które spodziewamy się znaleźć w próbce. Metoda ta nie daje stuprocentowej pewności poprawnej identyfikacji związków, ponieważ w danych warunkach wiele substancji może mieć identyczny czas retencji. Aby zwiększyć prawdopodobieństwo można wykonać powtórny analizę mieszaniny i wzorców na innej kolumnie (inna polarność, długość, gr. fazy stacjonarnej). Jeśli uzyskamy identyczne wyniki jak na poprzedniej kolumnie, można z dużym prawdopodobieństwem poprawnie zidentyfikować związki w naszej mieszaninie. Wadą powyższych metod jest konieczność dysponowania wzorcami wielu związków chemicznych oraz wstępnymi informacjami, co do charakteru próbki. Ten sposób identyfikacji stosujemy najczęściej wtedy, kiedy poszukujemy w próbce określonej substancji. Jeżeli próbka jest zupełnie nieznaną, to dobieranie wzorców metodą „prób i błędów” jest praktycznie niewykonalne. Wtedy lepszą alternatywą jest stosowanie detektorów jakościowych. Użycie specyficznych detektorów np. FPD, NPD, ECD również zwiększa prawdopodobieństwo poprawnej identyfikacji związków (można ich użyć, jeśli jest to zasadne w danej analizie).

Drugi sposób daje bardziej wiarygodne dane i większe prawdopodobieństwo poprawnego zidentyfikowania związków w nieznannej próbce. Wymaga on jednak posiadania w laboratorium spektrometru mas sprzężonego z chromatografem (GC/MS). Po wykonaniu analizy chromatograficznej, porównujemy otrzymane widma z naszej próbki, z widmami masowymi dostępnymi w bibliotekach widm masowych, które są częścią oprogramowania do analizy danych. Najpopularniejsze biblioteki to NIST i Wiley. Znajdują się w nich widma najczęściej spotykanych i analizowanych związków np. węglowodorów, leków, pestycydów, dioksyn itp. Stosując odpowiednie algorytmy przeszukiwania i porównywania widm masowych, możemy z bardzo dużym prawdopodobieństwem poprawnie zidentyfikować związki w naszej mieszaninie. Największym ograniczeniem tego sposobu jest to, że obecnie w bibliotekach znajduje się około od 200 tys. do 250 tys. widm masowych różnych substancji (w rzeczywistości trochę mniej, bo niektóre są duplikowane), natomiast wszystkich związków organicznych jest w tej chwili kilkanaście milionów (lub więcej w zależności od danych literaturowych), tak więc w przypadku skomplikowanych i niestandardowych próbek możemy otrzymać sygnały pochodzące od różnych substancji, natomiast nie zostaną one zidentyfikowane i nazwane, ponieważ ich widma nie znajdują się w bibliotece.

5.5.2. Analiza ilościowa w chromatografii

Techniki chromatograficzne, podobnie jak większość technik instrumentalnych, należą do metod porównawczych, które wymagają kalibracji względem wzorców. Analiza ilościowa w technikach chromatograficznych opiera się na tym, że ilość (masa lub stężenie) składnika próbki jest proporcjonalna do powierzchni (lub wysokości) jego pików.

Najczęściej stosowane są cztery metody analizy ilościowej:

- metoda krzywej kalibracyjnej (kalibracja bezwzględna),
- metoda wzorca wewnętrznego,
- metoda dodatku wzorca,
- metoda wzorców ograniczających.

Analizę ilościową można wykonać równocześnie z analizą jakościową. Pozwala ona określić ilość, najczęściej stężenie substancji w analizowanej próbce. O ilości substancji można wnioskować na podstawie wysokości lub pola powierzchni piku w porównaniu do wysokości lub pola powierzchni piku wzorca o znanym stężeniu. Można stosować różnego rodzaju krzywe, od jednopunktowych (standaryzacja na jednym punkcie np. w przypadku analiz powietrza), przez dwupunktowe (tak zwana metoda wzorców ograniczających) do wielopunktowych (prostoliniowych, kwadratowych i innych).

W praktyce najczęściej stosuje się do obliczeń pole powierzchni piku, gdyż jest ono mniej wrażliwe na zmiany w układzie chromatograficznym (zużycie kolumny, zabrudzenie dozownika, spadek czułości detektora).

5.5.3. Metody chromatograficzne w pomiarach środowiskowych oraz w podziemnych wyrobiskach górniczych

Wiele metod chromatograficznych jest wykorzystywanych do pomiarów różnych zanieczyszczeń powietrza naturalnego/atmosferycznego np. w wyniku emisji zanieczyszczeń. Pomiarów emitowanych węglowodorów, aldehydów, ketonów, alkoholi czy WWA są często wykonywane przy pomocy analiz chromatograficznych, zarówno w chromatografii cieczowej jak i gazowej, z wykorzystaniem różnych detektorów dedykowanych do danej grupy pomiarowej. Najczęściej są to metody referencyjne wymagane do analizy, aby wyniki mogły być wykorzystane w obszarach regulowanych prawnie.

Podobnie sytuacja wygląda podczas pomiarów wykonywanych na potrzeby oznaczania zanieczyszczeń powietrza kopalnianego np. przez węglowodory lub inne gazy nieorganiczne emitowane ze spalin silników o zapłonie samoczynnym. Metody chromatograficzne są wykorzystywane do rutynowego monitorowania stanu i jakości powietrza kopalnianego, od momentu jego dostarczenia do kopalni (powietrze wlotowe), aż do momentu jego opuszczenia jako powietrze „zużyte”/wydechowe. W międzyczasie powietrze przechodzi przez różne rejony kopalni, gdzie może ulec zanieczyszczeniu z różnych źródeł, w tym z emisji spalin z silników używanych w maszynach górniczych. Zaletą metod chromatograficznych jest to, że dają one możliwość separacji zanieczyszczeń i przy zastosowaniu właściwej kolumny, metody chromatograficznej oraz odpowiedniego detektora, minimalizuje się ryzyko uzyskania niewłaściwego wyniku pomiaru spowodowanego np. niedostatecznym rozdzieleniem badanej mieszaniny. Jednak metody te wymagają czasu oraz właściwego pobierania próbek co powoduje, że czas analizy od momentu pobierania do wydania wyniku może trwać od kilku godzin do kilku dni, co w niektórych przypadkach może okazać się niewystarczającym czasem. Dlatego w podziemnych kopalniach, w przypadku oznaczeń, które można wstępnie wykonać przy pomocy innych, szybszych urządzeń, stosuje się prostsze rozwiązania w celu jak najszybszego uzyskania wyniku pomiaru. Stężenie poszczególnych składników powietrza i jego zanieczyszczeń można mierzyć np. czujnikami (tlen, tlenek węgla, ditlenek węgla, tlenki azotu, tlenki siarki czy siarkowodór), co we wstępnej analizie stanu i jakości

powietrza jest wystarczającą informacją pomiarowa dostępną w bardzo krótkim czasie (pamiętając oczywiście od ograniczeniach tych metod pomiarowych).

W przypadku organicznych zanieczyszczeń powietrza, możliwymi do zastosowania rozwiązaniami w podziemnych wyrobiskach górniczych są np. przenośne chromatografy wyposażone w detektory FID, PID czy MS. W przypadku dwóch pierwszych dostaniemy informacje o sumie LZO lub ich stężeniach w przypadku posiadania odpowiednich wzorców pomiarowych, natomiast detektor masowy pozwoli na specjację zanieczyszczeń i ich identyfikację, w celu pobrania próbek do oznaczeń metodami referencyjnymi w laboratorium stacjonarnym.

5.6. Metody termiczne

Metody pomiarowe termiczne wykorzystują najczęściej pellistorowe czujniki gazów palnych lub ich par. W czujniku znajdują się często katalizatory umożliwiające reakcję zachodzącą w czujniku (np. zmiana rezystancji). Czujniki pellistorowe nazywane są również zamiennie czujnikami katalitycznymi. Czujniki katalityczne są często wykorzystywane w pomiarach środowiskowych np. przy lotnych związków organicznych czy węglowodorów w analizatorach spalin. Ograniczeniem w pomiarach czujników katalitycznych są środowiska ubogie w tlen, ponieważ potrzebują go do procesu spalania podczas wykonywania pomiarów, dlatego urządzenia pomiarowe wyposażone w czujniki katalityczne często posiadają również czujniki do pomiaru tlenu.

W podziemnych wyrobiskach górniczych mogą być one użyte do pomiaru węglowodorów pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym, należy jednak pamiętać o możliwości zatrucia takiego czujnika w środowiskach zawierających np. krzem, siarkę czy fosforany, które często występują we frakcji pyłowej w kopalniach podziemnych [71,74,75].

5.7. Metody paramagnetyczne

Czujnikami paramagnetycznymi możemy wykonywać np. pomiar tlenu i azotu, lub zawartość tlenu w azocie i na odwrót. Urządzenia wyposażone w tego rodzaju czujniki wykorzystywane są do pomiarów wyżej wymienionych gazów w próbkach środowiskowych lub do np. do sprawdzania czystości gazów w postaci czystego tlenu lub azotu (np. w tlenie medycznym, w butlach z tlenem przeznaczonym dla ratowników czy nurków) (rys. 14).

Analizatory z czujnikami paramagnetycznymi wykorzystuje się również do pomiaru stężenia tlenu w próbkach pochodzących z podziemnych wyrobisk górniczych, jednak coraz częściej metoda ta jest zastępowana przez metody chromatograficzne, pozwalające określić wszystkie składniki gazowe powietrza, a nie tylko tlen czy azot lub bezpośrednio w wyrobiskach, przez wielogazowe mierniki, które pozwalają na szybki, wstępny pomiar tlenu w kopalni. Ze względu na swoje wymagania, urządzenie jest również trudne do wykorzystania w warunkach terenowych, w tym w pomiarach w podziemnych kopalniach.



Rysunek 14. Przykładowe urządzenia wyposażone w czujnik paramagnetyczny do pomiaru tlenu i azotu w próbkach gazów środowiskowych. Źródło: <https://applied-inc.com/are-you-calibrated> (06.2023)

5.8. Kalibracja i wzorcowanie

Aspiratory/pompki ręczne/automatyczne mogą służyć do zatężania lub izolacji pobranej próbki powietrza, spalin lub gazów. Aspiratory, którą mogą być użyte do pobierania próbek np. na sorbenty, powinny być regularnie serwisowane oraz kalibrowane. Oprócz zalecanej częstotliwości kalibracji przez producenta danego urządzenia, aparatura do pobierania próbek powinna być regularnie sprawdzana przez użytkownika. Na szczególną uwagę zasługuje stan filtra przeciwpyłowego w urządzeniu oraz ewentualne ślady uszkodzeń lub pęknięć, które mogą powodować nieprawidłowy przepływ przez urządzenie. Przed każdą serią pobierania próbek, należy skalibrować urządzenie do pobierania próbek (aspirator) na właściwy przepływ do danej metody pomiarowej. Po zakończonym pobieraniu próbek, w ramach kontroli etapu pobierania, należy również sprawdzić ustawienia przepływu, które powinny się mieścić w granicach niepewności podanej przez producenta danego urządzenia lub w ramach niepewności wyznaczonej podczas walidacji metody pobierania próbek dla danej metody analitycznej. W przypadku niedotrzymania tych parametrów, należy sprawdzić przyczynę oraz powtórzyć pobieranie próbek używając innego urządzenia.

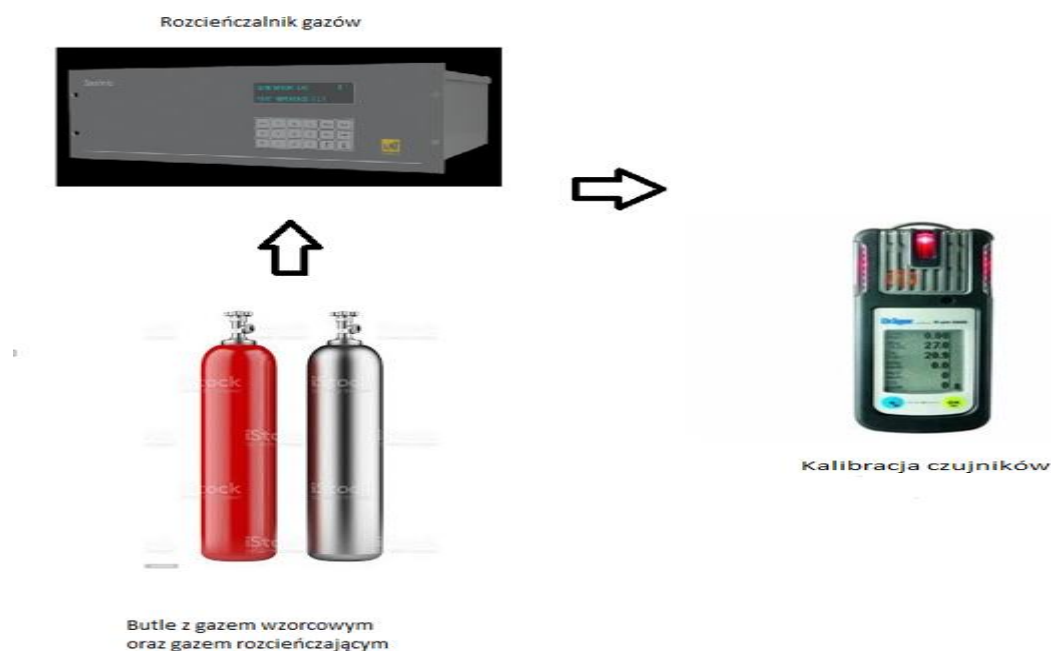
Przed każdą serią pomiarową należy również sprawdzić stan i czystość sorbentów używanych do pobierania próbek (data ważności, miejsce przechowywania), szczelność i czystość worków Tedlar lub FlexFoil używanych w metodzie izolacyjnej oraz czystość włókna SPME używanego w metodzie zatężania próbki na sorbentach.

W przypadku przenośnego chromatografu Torion T9, który w niniejszej pracy doktorskiej był wykorzystany do analizy związków organicznych, a w szczególności węglowodorów oraz innych związków charakterystycznych dla spalin silników o zapłonie samoczynnym, kalibrację i rutynowe sprawdzanie odbywa się zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia pomiarowego. Kalibracja i rutynowa kontrola aparatu odbywa się poprzez użycie mieszaniny kalibracyjnej „STD Calion PV Mix” Perkin Elmer składającej się z 13 różnych związków organicznych. Celem kalibracji wewnętrznej chromatografu za pomocą tej mieszaniny jest sprawdzenie czasów retencji poszczególnych pików związków w określonym przedziale czasowym (podanym przez producenta aparatu). Jeśli urządzenie nie przejdzie tego testu, należy wykonać rekalkibrację metody (piki mogą znajdować się w innych czasach retencji, jest to naturalne zjawisko związane ze zużywaniem się kolumny lub innymi oporami

w układzie). Drugi test polega na sprawdzeniu intensywności sygnałów od każdego ze związków w celu sprawdzenia czy urządzenie/detektor mierzy w sposób prawidłowy wzorce o określonym stężeniu (tu również jest określona granica przez producenta urządzenia jaki może być procent odchylenia. Jeśli nie będzie się on mieścił w określonych limitach, należy wykonać rekaliibrację urządzenia w tym obszarze). Trzeci test polega na sprawdzeniu czy wszystkie 13 związków zostało w sposób prawidłowy zidentyfikowane przez aparat/oprogramowanie (sprawdzenie poprawności działania chromatografu pod kątem prawidłowego wykrywania związków w próbkach).

W przypadku chromatografów stacjonarnych, urządzenie powinno być skalibrowane za pomocą właściwej mieszanki gazowej (skład oraz zakres stężeń w mieszance powinien być zbliżony do wartości spodziewanych w badanych próbkach), natomiast przed każdą analizą należy sprawdzić czystość układu dozującego próbki poprzez analizę próby ślepej kontrolnej (np. czyste powietrze syntetyczne) oraz sprawdzić właściwości pomiarowe urządzenie poprzez analizę próbki kontrolnej mieszaniny gazowej (najlepiej innej, niż ta użyta do kalibracji). Odczyt próbki kontrolnej powinien się mieścić w przedziale niepewności wyznaczonym np. w procesie walidacji metody pomiarowej.

W przypadku kalibracji czujników elektrochemicznych, NDIR czy katalitycznych zastosowano układ zilustrowany na poniższym rysunku (rys. 15). Do kalibracji wykorzystano rozcieńczalnik gazów firmy SONIMIX, który umożliwia przygotowanie odpowiednich stężeń gazów z butli gazowej o wysokim stężeniu w celu kalibracji lub bieżącego sprawdzenia poprawności wskazań miernika wyposażonego w różne czujniki. Gazem rozcieńczającym był azot o czystości 5.0 (99,999%). Dodatkowo przed każdym pomiarem, jeśli zachodzi taka potrzeba, czujniki były zerowane przy pomocy „świeżego powietrza”.



Rysunek 15. Schemat przedstawiający układ służący do kalibracji lub bieżącego sprawdzania mierników szybkiego odczytu

Analizatory spalin są najczęściej wzorcowane zewnętrznie u producenta lub w innym laboratorium posiadającym kompetencje w danym obszarze. Rutynowa kontrola przed każdą serią pomiarową polega na pomiarze próbki ślepej kontrolnej (np. powietrze syntetyczne), jeśli zachodzi potrzeba należy użyć funkcji „zerowania” urządzenia. Dodatkowo należy przeprowadzić analizę próbki kontrolnej mieszaniny gazowej, która powinna zawierać wszystkie gazy, które są mierzone przez dany analizator, w celu weryfikacji poprawności wskazań wszystkich stężeń w ramach założonego błędu pomiarowego wyznaczonego np. w trakcie walidacji metody pomiarowej. Jeśli pomiar próbki kontrolnej nie mieści się w założonych granicach kontrolnych należy przeprowadzić kalibrację aparatu.

W poniższej tabeli (tab. 5) przedstawiono informacje dotyczące wzorcowania, kalibracji, przeglądów i rutynowych czynności, którym powinny być poddawane urządzenia służące do pomiarów zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w podziemnych wyrobiskach górniczych.

Tabela 5. Zbiór informacji dotyczących wzorcowania, kalibracji, przeglądów i rutynowych czynności, którym powinny być poddawane urządzenia służące do pomiarów zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w podziemnych wyrobiskach górniczych

	Wzorcowanie zewnętrzne/przeгляд u producenta	Sprawdzanie okresowe	Rutynowe czynności przed każdym pomiarem
Czujniki elektrochemiczne, NDIR, katalityczne	Zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia/czujnika	Kalibracja wewnętrzna gazami wzorcowymi/ Wymiana części zużywalnych	Sprawdzenie kalibracji gazem wzorcowym przed i po pomiarze/sprawdzenie punktu zerowego/kalibracja świeżym powietrzem
Przenośne chromatografy gazowe/ stacjonarne chromatografy gazowe	Zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia	Wymiana części zużywalnych/kalibracja wewnętrzna	Sprawdzenie kalibracji gazem/mieszkanką wzorcową/sprawdzenie czystości układu
Analizatory spalin	Zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia	Wymiana części zużywalnych/kalibracja wewnętrzna	Wykonanie testu szczelności/ Sprawdzenie kalibracji gazem wzorcowym /sprawdzenie czystości układu
Metody wizualne (zaczernienie filtra wg skali Boscha)	Zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia	Wymiana części zużywalnych	Wykonanie testu szczelności /sprawdzenie czystości układu/kalibracja toru pomiarowego

Zgodnie z najnowszymi wytycznymi Polskiego Centrum Akredytacji, laboratoria akredytowane powinny używać do kalibracji/wzorcowania urządzeń pomiarowych wzorce spełniające wymagania normy ISO 17034. Do rutynowej kontroli urządzeń mogą być używane wzorce lub gazy wzorcowe posiadające inne certyfikaty jakościowe np. ISO 17025 lub ISO 6141/6142 lub inne dostępne. Dwupoziomowa kontrola kalibracji/wzorcowania ma na celu sprawdzenie wskazań urządzenia pomiarowego względem

innego wzorca, często pochodzącego od innego producenta. Niepewność gazów/mieszanek wzorcowych powinna być uwzględniona na etapie walidacji metod pomiarowych.

5.9. Walidacja i weryfikacja metod, analiza danych

Walidacja jest potwierdzeniem, przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego zastosowania (EN ISO 8402). Walidacja metod analitycznych (według ISO 8402) to proces ustalania parametrów charakteryzujących sprawność działania i ograniczeń metody oraz sprawdzenie jej przydatności do określonych celów.

Podczas wykonywania walidacji należy określić, które parametry charakteryzujące metodę powinny być wyznaczone, wyznaczyć wartości tych parametrów oraz określić, czy metoda spełnia stawiane jej wymagania związane z zamierzonym zastosowaniem wyników analitycznych. W efekcie wykonania walidacji można uzyskać pewność, że proces analizy przebiega w sposób rzetelny i precyzyjny oraz daje wiarygodne wyniki.

Proces walidacji składa się zazwyczaj z następujących etapów:

- określenie przeznaczenia metody analitycznej i jej zakresu,
- definicja testowanych parametrów analitycznych oraz kryteria ich akceptacji,
- opracowanie planu eksperymentów walidacyjnych,
- sprecyzowanie charakterystyki sprzętu,
- przygotowanie wzorców oraz odczynników,
- eksperymentów walidacyjnych z ewentualną korektą parametrów metody,
- obliczenia i interpretacji wyników,
- sprawdzenia kryteriów akceptacji,
- opracowanie standardowej procedury operacyjnej dla badanej metodyki,
- określenie kryteriów rewalidacji,
- sporządzenie raportu.

Walidacja dotyczy:

- metod nieznormalizowanych,
- metod własnych np. opracowanych przez laboratorium badawcze,
- znormalizowanych, ale stosowanych poza ich zakresem lub zmodyfikowanych.

Natomiast weryfikacja metod badawczych dotyczy metod znormalizowanych, w których nie dokonano zmian zawartych w dokumentach odniesienia np. normach. Weryfikację metod badawczych przeprowadza się w celu potwierdzenia prawidłowej realizacji metod znormalizowanych w laboratorium badawczym [79, 80].

Parametry, które są najczęściej szacowane podczas procesu walidacji/weryfikacji metody pomiarowej lub związanej z pobieraniem próbek (poniższe definicje opracowane na podstawie wytycznych GUM, PCA oraz literatury z pozycji 79 i 80):

- precyzja - jest to zgodność wyników serii pomiarowej dla danej próbki, wybraną metodą pomiarową, wyrażana zwykle jako odchylenie standardowe,
- powtarzalność – precyzja w warunkach powtarzalności (pomiar/analiza wykonana tą samą metodą, tym samym przyrządem pomiarowym, ta sama osoba wykonująca pomiar),
- odtwarzalność (wewnątrz lub międzylaboratoryjna) – precyzja w warunkach odtwarzalności (różne osoby wykonujące pomiar, różne przyrządy pomiarowe, różne metody, to samo lub różne laboratoria),
- dokładność/odzysk – sprawdzenie uzyskanych wyników z wartością odniesienia np. stężenia CRM, udział w badaniach biegłości czy porównaniach międzylaboratoryjnych,
- granica oznaczalności i wykrywalności – najniższe stężenie/wartość jaką można wykryć daną metodą pomiarową (wykrywalność) oraz najniższe stężenie/wartość jaką można oznaczyć z akceptowalną niepewnością pomiarową daną metodą pomiarową (oznaczalność),
- odporność na czynniki zewnętrzne i wewnętrzne – rozpoznanie i określenie wpływu czynników mogących mieć wpływ na pomiar lub pobieranie próbek np. temperatura, wilgotność, ciśnienie, rodzaj matrycy, skład matrycy itp,
- selektywność – jest ona określana na podstawie pomiarów określonego parametru w obecności innych mogących przeszkadzać w pomiarze lub pobieraniu próbek,
- liniowość – określenie zakresu metody w którym zależność stężenia od sygnału jest funkcją liniową,
- współczynnik zmienności krzywej kalibracyjnej (V_m) – niepewność związana z krzywą kalibracyjną,
- stosunek sygnału do szumu (Signal to Noise Ratio –S/N): wielkość bezwymiarowa, która określa stosunek sygnału analitycznego do średniego poziomu szumów tła dla określonej próbki. Jego wartość może służyć do określania wpływu poziomu szumu na względny błąd pomiaru,
- niepewność (standardowa, rozszerzona) – suma wszystkich oszacowanych niepewności cząstkowych w trakcie procesu walidacji/weryfikacji metody badawczej (standardowa) oraz niepewność wyznaczana przez pomnożenie wartości niepewności standardowej przez współczynnik rozszerzenia k . Współczynnik rozszerzenia k może przyjmować różne wartości w zależności od poziomu ufności. Współczynnik rozszerzenia (coverage factor) – k –wartość liczbowa użyta do wymnożenia całkowitej standardowej niepewności pomiaru w celu uzyskania rozszerzonej niepewności. Wartość współczynnika zależy od przyjętego poziomu ufności (np. dla 95 % wynosi 2, dla 99% wynosi 3) i najczęściej jest wybierany z przedziału 2-3.
- metoda typu A szacowania niepewności – metoda szacowania niepewności oparta na pomiarach statystycznych (w oparciu o odchylenie standardowe serii pomiarów) np. precyzja, powtarzalność, odtwarzalność, liniowość, odzysk, dokładność itd.
- metoda typu B szacowania niepewności – metoda szacowania niepewności wykorzystująca inne metody niż statystyczne np. wcześniejsze doświadczenia, wcześniejsze wyniki podobnych badań, dostarczone przez producenta specyfikacje wykorzystywanych instrumentów pomiarowych, stosowanych odczynników czy też np. naczyń miarowych, pipet szklanych, cylindrów. Wyniki

zaczepnięte z wcześniejszych raportów np. dotyczące kalibracji, niepewność obliczona na podstawie wyników badań dla materiału odniesienia.

W/g GUM (w dokumencie „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”) w celu określenia niepewności wyniku analizy należy zdefiniować procedurę pomiarową i wielkość oznaczaną jaka nas interesuje w danym pomiarze, wraz z jej jednostką, a także jasno określić wielkość obserwowaną oraz parametr poszukiwany (rezultat). Opracować model (najczęściej w postaci matematycznej) służący do obliczenia wyniku analizy na podstawie mierzonych parametrów. Model matematyczny wiąże wynik analizy z wartościami obserwowanymi (pomiarowymi). Do obliczenia całkowitej standardowej niepewności wyniku analizy dla danego modelu matematycznego wiążącego wynik końcowy analizy z parametrami mierzonymi, obliczenie niepewności standardowej następuje na podstawie prawa propagacji.

Wynik końcowy analizy należy przedstawić w postaci „wynik \pm rozszerzona niepewność” (po zastosowaniu odpowiedniego współczynnika k). Obliczona wg powyższego równania niepewność jest całkowitą standardową niepewnością wyniku końcowego oznaczenia. W celu obliczenia wartości rozszerzonej niepewności należy niepewność standardową pomnożyć przez odpowiedni współczynnik rozszerzenia k .

Końcowy wynik analizy zawiera zatem:

- jasno zdefiniowaną procedurę pomiarową,
- określoną wartość wraz z jej jednostką;
- wynik wraz z rozszerzoną niepewnością ($y \pm U$ wraz z jednostkami dla y i dla U - niepewność),
- współczynnik k dla którego obliczono rozszerzoną niepewność.

Obliczenia poszczególnych parametrów walidacyjnych można wykonać na wiele sposobów np. używając dostępnych programów obliczeniowych, komercyjnych lub bezpłatnych lub korzystając z dostępnych wzorów i równań służących do obliczenia każdego z wyżej opisanych parametrów. Korzystając z programów komercyjnych należy upewnić się w jaki sposób wyznaczany jest dany parametr w celu uniknięcia błędów w szacowaniu niepewności.

W trakcie weryfikacji/walidacji metody pomiarowej oraz pobierania próbek należy stosować również właściwe testy statystyczne, które służą np. do odrzucenia pomiarów lub rezultatów odstających, porównania różnych serii pomiarowych wykonanych przez różne osoby lub różne przyrządy pomiarowe.

W niniejszej pracy doktorskiej zostały wykorzystane różne obliczenia statystyczne w celu oszacowania wyników pobierania próbek lub ich analizy, porównania różnych serii pomiarowych ze sobą, szczególnie tych wykonanych przy użyciu różnych urządzeń lub metod pomiarowych. Obliczanie wartości średnich, mediany, odchylenia standardowego, rozstępu czy rozrzutu wyników pomiarów pozwalają również uzyskać wiele istotnych informacji dotyczących danej serii pomiarowej oraz jej niepewności.

Poniżej przedstawiono funkcje statystyczne oraz inne narzędzia statystyczne, które były wykorzystane do obliczeń podczas realizacji pracy:

- średnia arytmetyczna - suma liczb podzielona przez ich liczbę,
- odchylenie standardowe - rozproszenie zbioru danych względem jego średniej obliczane jako pierwiastek kwadratowy z wariancji,

- relatywne odchylenie standardowe (RSD) – jest to wynik ilorazu wartości odchylenia standardowego danej serii podzielonego przez wartość średnią z danej serii pomiarowej. Jest ono często stosowane przy szacowaniu budżetu niepewności,

- wariancja -miara zmienności zmiennej losowej będąca kwadratem różnicy wartości zmiennej losowej X i jej wartości oczekiwanej,

- testy na wykrycie wyniku obciążonego błędem grubym - test Dixona (test Q) i test Grubbsa (test T)

- karty Shewarta – inaczej karty kontrolne stosowane do wewnętrznej kontroli jakości badań między innymi w laboratorium (tj. kontroli pomiarów, analiz, procesów technologicznych).

Do analizy statystycznej użyty został autorski program e-stat prof. dr hab. Wojciecha Hyka z Uniwersytetu Warszawskiego. Zastosowany program został zwalidowany i obecnie jest zaakceptowany przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA) do przeprowadzania obliczeń statystycznych dla zbiorów wyników pomiarów. Pozwala on na przeprowadzanie szeregu testów statystycznych wraz z oszacowaniem niepewności poszczególnych parametrów walidacyjnych.

Rozdział 6. Metody pomiarowe oraz pobierania próbek wykorzystane podczas realizacji pracy doktorskiej

6.1. Wstęp

W niniejszym rozdziale pracy doktorskiej przedstawiono metody pobierania próbek oraz metody pomiarowe wykorzystane podczas pomiarów w warunkach rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalń rud.

6.2. Metoda oznaczania stężenia cząstek stałych w spalinach pochodzących z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych – pomiary i pobieranie próbek do badań

Wymagania dotyczące dopuszczenia do stosowania napędów spalinowych w podziemnych wyrobiskach górniczych zawarte są między innymi w normie PN-G-36000:1997: *Napędy spalinowe dla podziemnych pojazdów górniczych – Wymagania* oraz normie PN-G-36001:1999: *Napędy spalinowe dla podziemnych pojazdów górniczych – Badania*. W normie z 1997 r. możemy znaleźć zapis, że silnik maszyny z napędem spalinowym powinien być tak skonstruowany, aby zawartość substancji toksycznych w spalinach w żadnym ustalonym stanie pracy silnika nie przekraczała następujących wartości dopuszczalnych dla sadzy (cząstki stałe) – stan zaczernienia 3 wg skali Boscha.

Generalnie większość zanieczyszczeń pochodzących ze spalin jest bezbarwna (oprócz tlenków azotu), dopiero przy nieprawidłowej pracy silnika następuje zabarwienie spalin na określony kolor. Najczęstszą przyczyną zabarwienia jest nieprawidłowe spalanie paliwa. Produkty takiego spalania to w większości węgiel w postaci sadzy, węglowodory oraz para wodna. Barwa spalin pozwala z dużym prawdopodobieństwem przewidzieć rodzaj usterki oraz stopień zużycia silnika.

Zadymienie spalin jest wynikiem obecności w nich cząstek stałych (głównie sadzy – blacksmoke), węglowodorów (bluesmoke) i pary wodnej (whitesmoke). Przy zawartości sadzy od 100 mg/m³ do 300 mg/m³ zadymienie spalin staje się widoczne. Czarny dym pojawia się przy stężeniu ok. 500 mg/m³. Zwiększeniu zadymienia spalin towarzyszy zwykle wzrost emisji pozostałych związków szkodliwych spalin (tlenków węgla, tlenków azotu i węglowodorów) [81,82].

Przy wyborze analizatora spalin, który mógłby służyć do pomiaru stężeń zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym oraz cząstek stałych (zadymienia) należy wziąć pod uwagę możliwości i zakresy pomiarowe danego analizatora. Stężenia poszczególnych gazowych zanieczyszczeń będą o wiele wyższe w spalinach niż w powietrzu kopalnianym, gdzie ulegają one rozcieńczeniu. Warto również zwrócić uwagę na mobilny charakter takiego urządzenia, rodzaj zasilania, możliwość pracy na akumulatorach bez dostępności do stałego zasilania z sieci, rodzajem i zestawem sond pomiarowych dostosowanych do różnych układów wylotowych, sposobami zapisu danych (karta pamięci, dysk zewnętrzny, transmisja wi-fi i bluetooth i/lub w formie wydruków). Niezwykle istotnym elementem jest również grzana sonda służąca do pobierania próbek, która zapobiega kondensacji i wykraplaniu się pary wodnej.

Istotnymi elementami toru pomiarowego oraz służącego do pobierania próbek są filtry przeciwpyłowe, w które powinno być wyposażone urządzenie w celu ochrony cel pomiarowych używanych czujników czy detektorów. Analizator powinien również posiadać możliwość pomiaru zadymienia (cząstek stałych/sadzy) jedną z metod optycznych. Poniżej przedstawiono przykładowy analizator spalin firmy Ecom, który spełnia powyższe wymagania (rys. 16).

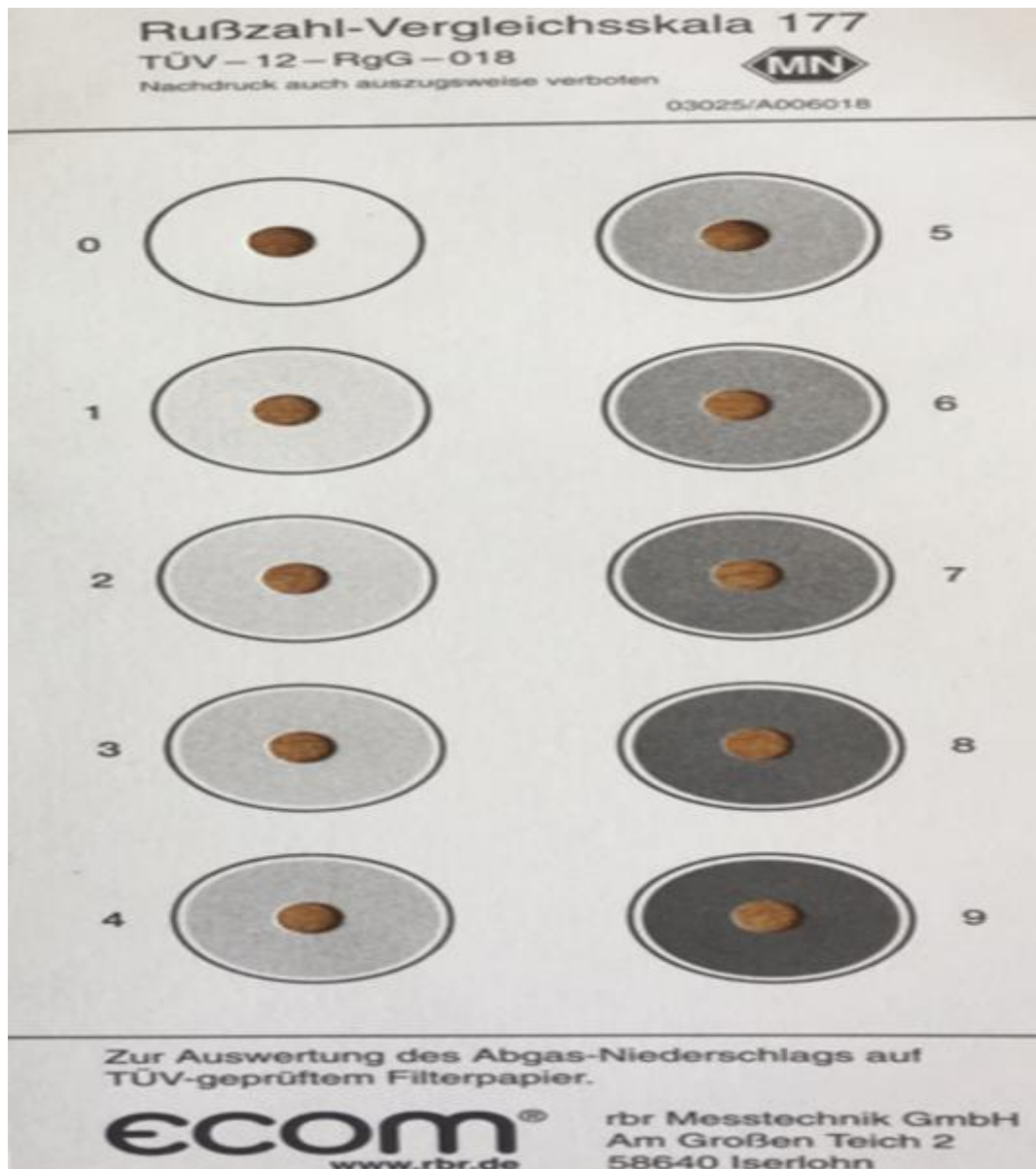
Analizując dostępne informacje literaturowe oraz materiały pochodzące od producentów analizatorów spalin i dymomierzy do pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalń rud użyto przenośnego analizatora spalin firmy Ecom, model J2KN. Spełniał on wszystkie niezbędne kryteria, które zostały postawione przed wyborem właściwego urządzenia pomiarowego.



Akcesoria	futerak aluminiowy do przenoszenia świadczenie kalibracji zewnętrzna sonda do pomiaru temperatury uchwyt magnetyczny
Aplikacja	systemy monitoringu emisji regulacja parametrów pracy i konserwacji kotłów, palników, komór spalania, silników i pieców przemysłowe kotły użytkowe i energetyczne stacjonarne silniki ze spalaniem wewnętrznym
Liczba gazów	4
Medium	gazy spalinowe
Medium/zakres	tlen / O ... 21% ciśnienie/ciąg / - 100 ... 100 hPa dwutlenek azotu / O ... 1000 ppm tlenek azotu i tlenki azotu / O ... 4000 ppm tlenek węgla / O ... 8000 ppm
Wielkość mierzona	ciąg kominowy stężenie gazów temperatura ciśnienie
Zasilacz	230 V 50/60 Hz - wtyczka europejska

Rysunek 16. Analizator spalin Ecom J2KN oraz dane producenta dotyczące charakterystyki pomiarowej urządzenia. Źródło: www.introl.pl (06.2023)

Poniżej przedstawiono przykładowy wzornik do oceny stopnia zaczernienia filtra wg skali Boscha dla pomiarów wykonywanych zgodnie z normą DIN 51402 (rys. 17). Należy pobrać 1,63 dm³ spalin z układu wylotowego. Po wykonaniu pomiaru uzyskaną barwę na filtrze należy porównać z najbliższą całkowitą liczbą z wzornika znajdującą się na skali porównawczej od 0 do 9. Pomiar należy wykonać w trzech powtórzeniach i jako wynik ostateczny przyjąć średnią z trzech pomiarów. Otrzymany wynik należy porównać z wartościami dopuszczalnymi.



Rysunek 17. Przykładowy wzornik do oceny stopnia zaczernienia filtra – liczby/stopnia sadzy wg skali Boscha dla pomiarów.
Źródło: Materiały własne

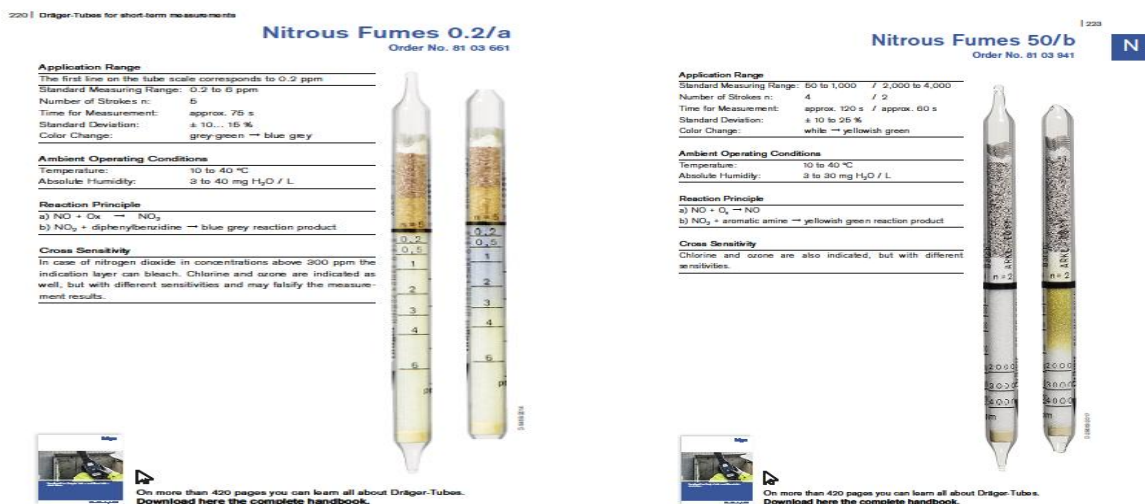
6.3. Oznaczanie stężenia tlenków azotu (NO i NO₂) w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy – pobieranie próbek oraz metody analityczne

Analizę tlenków azotu w powietrzu kopalnianym, w spalinach pochodzących z maszyn górniczych oraz na stanowiskach pracy znajdujących się w podziemnych wyrobiskach górniczych, można wykonać różnymi metodami pomiarowymi oraz wykorzystując różne sposoby pobierania próbek np. metoda wykorzystująca czujniki elektrochemiczne, metoda „mokra” wykorzystująca pobieranie próbek powietrza na płuczki z jednoczesnym oznaczeniem sumy tlenków azotu lub ich rozdzielenia na tlenek i ditlenek azotu oraz metody przesiewowe, które pozwalają na wstępną ocenę obecności i stężenia poszczególnych tlenków danym punkcie pomiarowym (w tym celu można użyć rurek wskaźnikowych pozwalających wykryć i wstępnie oszacować poziom stężenia).

6.3.1. Wykrywanie i wstępna ocena stężenia tlenków azotu w spalinach, powietrzu kopalnianym oraz na różnych stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach przy użyciu rurek wskaźnikowych

Rurki wskaźnikowe są często stosowane łącznie z ręczną pompką służącą do pobierania badanego powietrza lub gazu. Szeroki wybór kolorymetrycznych rurek wskaźnikowych umożliwia bezpośredni i błyskawiczny pomiar wstępnego stężenia lub obecności wielu gazów i oparów w szerokich zakresach pomiarowych w miejscu pomiaru, przy niewielkim koszcie bezpośrednim (w tym tlenków azotu).

Stężenie badanego gazu jest bardzo łatwe do odczytu poprzez wyraźną, czystą zmianę koloru, wynik uzyskuje się w krótkim czasie, dzięki czemu można w szybki i łatwy sposób zrobić wstępną analizę przesiewową miejsc, które są potencjalnie narażone na obecność lub podwyższone stężenia tlenków azotu. Poniżej przedstawiono przykładowe rurki wskaźnikowe, które mogą być wykorzystane do wstępnej oceny stężenia poszczególnych gazów w miejscu pomiarowym (rys. 18). Należy również zwrócić uwagę na zakresy pomiarowe poszczególnych rurek. W zależności od spodziewanego stężenia, można użyć rurek do oznaczania ilości śladowych oraz wyższych stężeń spodziewanych np. w spalinach pochodzących z układów wylotowych maszyn górniczych. Przed pobieraniem próbki oraz pomiarem należy również zapoznać się z dokładną instrukcją, zwracając uwagę na czas i ilości pobieranego powietrza, które będzie przechodzić przez złożę wskaźnikowe.



Rysunek 18. Przykładowe rurki wskaźnikowe, które mogą być wykorzystane do wstępnej oceny stężenia poszczególnych gazów w miejscu pomiarowym (w tym przypadku tlenek i ditlenek azotu). Źródło: drager.com (katalog produktów 2023)

6.3.2. Pomiary stężenia tlenków azotu w spalinach, powietrzu kopalnianym oraz na różnych stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach przy użyciu metod mokrych - płuczki z roztworami pochłaniającymi

Norma PN-Z-04009-11 umożliwia oznaczanie tlenku azotu i ditlenku azotu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną. Metod polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez zestaw czterech płuczek z różnymi roztworami pochłaniającymi i utleniającymi mający za zadanie ilościowe oznaczenie tlenku i ditlenku azotu. Pomiar spektrofotometryczny odbywa się przy długości fali 550 nm. Istnieją również inne metody oznaczania tlenków azotu w powietrzu (np. oznaczanie w obecności arsenianu sodowego), ale służą one najczęściej do oznaczania sumy tlenków, a nie ich pojedynczych składowych. Poniżej przedstawiono przykładowy zestaw umożliwiający pobieranie próbek na oznaczanie tlenków azotu w powietrzu z wykorzystaniem płuczek z roztworami pochłaniającymi oraz aspiratorem służącym do pobierania powietrza z określonym przepływem w czasie (rys. 19). Metoda może być wykorzystana do pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych, należy jednak pamiętać o jej zakresie pomiarowym i związanych z tym ograniczeniach. Również duże zapylenie oraz wilgotność mogą przeszkadzać podczas pobierania próbek w kopalniach. W takim przypadku należy zastosować przed płuczkami filtr przeciwpływowy oraz sorbent osuszający pobierane powietrze (w skrajnych przypadkach, przy dużej wilgotności, woda może się wykraplać w płuczkach, zmieniając objętość roztworów pochłaniających, co może w znaczący sposób wpłynąć na wynik oznaczania oraz zdolności sorpcyjne roztworu).

Istnieją również metody chromatograficzne pozwalające oznaczyć tlenki azotu w powietrzu (pobieranie na płuczki i oznaczanie stężenia jako azotyny i azotany). Metoda jest specyficzna i selektywna (pozwalająca oznaczyć oba gazy jednocześnie), jednak w warunkach rzeczywistych jest ona trudna do realizacji ze względu na potrzebę użycia szklanych płuczek z roztworami, aspiratorów oraz zapewnienia bezpiecznych warunków do pobierania próbek dla samego zestawu, co również w warunkach eksploatacji złoża bywa skomplikowane.



Rysunek 19. Płuczka szklana bełkotkowa służąca do pobierania próbek gazów (po lewej) i aspirator firmy Gilian (po prawej). Źródło: sensidyne.com (06.2023)

6.3.3. Pomiary stężenia tlenków azotu w spalinach, powietrzu kopalnianym oraz na różnych stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach przy użyciu czujników elektrochemicznych

W zależności od spodziewanych stężeń, źródła i miejsca pomiarowego oraz warunków wentylacyjno-klimatycznych powinniśmy we właściwy sposób dobrać właściwy czujnik elektrochemiczny do pomiarów. Wykonując pomiary stężeń tlenków azotu w spalinach maszyn górniczych możemy się spodziewać stężeń od kilku/kilkunastu ppm do kilkuset (300 ppm÷500 ppm), natomiast wykonując pomiary w powietrzu kopalnianym, zarówno dla tlenu jak i ditlenku azotu, wartości stężeń będą przeważnie mieścić się w zakresach od 0 do kilku ppm. W takich przypadkach, istotną rolę będzie również odgrywać czułość oraz rozdzielczość urządzeń pomiarowych, w szczególności przy pomiarze stężeń do określenia narażenia na stanowiskach pracy.

Poniżej przedstawiono przykładową charakterystykę czujnika elektrochemicznego firmy Dräger (rys. 20). Z ważniejszych informacji można zauważyć, że limit dekcji jest na poziomie 1 ppm, rozdzielczość 0,5 ppm, a maksymalny zakres pomiarowy wynosi 200 ppm. Czujnik o takiej charakterystyce nie byłby dobrym wyborem do pomiarów stężeń tlenu azotu w spalinach (za mały zakres pomiarowy), również w przypadku pomiarów na stanowiskach pracy mógłby okazać się niewystarczający np. ze względu na granicę wykrywalności 1 ppm oraz rozdzielczość 0,5 ppm. Po prawej stronie dla przykładu pokazano inny czujnik elektrochemiczny służący do pomiarów tlenu azotu, z granicą oznaczalności 0,3 ppm i rozdzielczością 0,1 ppm, co pozwala na użycie go do pomiarów stężeń tego gazu w powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy.

DrägerSensor® XS EC NO

Order no. 68 09 125

Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger X-am 7000	yes	yes	1 year	> 2 years	–

MARKET SEGMENTS

Power plants, district heating plants

TECHNICAL SPECIFICATIONS

Detection limit:	1 ppm
Resolution:	0.5 ppm
Measurement range:	0 to 200 ppm NO (nitrogen monoxide)
Response time:	≤ 30 seconds (t_{90})
Precision	
Sensitivity:	≤ ± 3% of measured value
Long-term drift, at 20°C (68°F)	
Zero point:	≤ ± 1 ppm/month
Sensitivity:	≤ ± 3% of measured value/month
Warm-up time:	≤ 18 hours
Ambient conditions	
Temperature:	(–40 to 50)°C (–40 to 122)°F
Humidity:	(10 to 90)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 0.01 ppm/K
Sensitivity:	≤ ± 0.2% of measured value/K
Influence of humidity	
Zero point:	≤ ± 0.01 ppm/% RH
Sensitivity:	≤ ± 0.05% of measured value/% RH
Test gas:	approx. 1 to 200 ppm NO test gas

DrägerSensor® XXS NO

Order no. 68 11 545

Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger Pac 7000	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger Pac 8000	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger X-am 5000	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger X-am 5600	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger X-am 8000	no	yes	1 year	> 2 years	no

MARKET SEGMENTS

Power and district heating plants, chemical industry.

TECHNICAL SPECIFICATIONS

Detection limit:	0.3 ppm
Resolution:	0.1 ppm
Measurement range:	0 to 200 ppm NO (nitrogen monoxide)
Response time:	≤ 10 seconds (t_{90})
Precision	
Sensitivity:	≤ ± 3% of measured value
Long-term drift, at 20°C (68°F)	
Zero point:	≤ ± 0.3 ppm/year
Sensitivity:	≤ ± 2% of measured value/month
Warm-up time:	≤ 20 hours
Ambient conditions	
Temperature:	(–40 to 50)°C (–40 to 122)°F
Humidity:	(10 to 90)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 0.02 ppm/K
Sensitivity:	≤ ± 0.3% of measured value/K
Influence of humidity	
Zero point:	No effect
Sensitivity:	≤ ± 0.05% of measured value/% RH
Test gas:	approx. 3 to 175 ppm NO

Rysunek 20. Przykładowa charakterystyka czujnika elektrochemicznego firmy Dräger do pomiaru tlenku azotu XS EC NO (po lewej) i XXS NO (po prawej). Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

Inny przykładowy czujnik elektrochemiczny służący do pomiaru ditlenku azotu. Granica wykrywalności jest na poziomie 0,5 ppm, rozdzielczość wynosi 0,1 ppm, a zakres pomiarowy do 50 ppm (rys. 21). W takiej konfiguracji może on być użyty do pomiarów narażenia pracowników na ditlenek azotu na stanowiskach pracy, chociaż inny typ sensora przedstawiony obok na niższą granicę wykrywalności, co również przemawia na jego korzyść.

DrägerSensor® XS EC NO₂

Order no. 68 09 155

Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger X-am 7000	yes	yes	1 year	> 2 years	–

MARKET SEGMENTS

Inorganic chemicals, metal processing, oil and gas, petrochemicals, steel, shipping, rocket engineering, mining and tunnelling.

TECHNICAL SPECIFICATIONS

Detection limit:	0.5 ppm
Resolution:	0.1 ppm
Measurement range:	0 to 50 ppm NO ₂ (nitrogen dioxide)
Response time:	≤ 15 seconds (t_{90})
Precision	
Sensitivity:	≤ ± 2% of measured value
Long-term drift, at 20°C (68°F)	
Zero point:	≤ ± 1 ppm/month
Sensitivity:	≤ ± 2% of measured value/month
Warm-up time:	≤ 15 minutes
Ambient conditions	
Temperature:	(–40 to 50)°C (–40 to 122)°F
Humidity:	(10 to 90)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 1 ppm
Sensitivity:	≤ ± 5% of measured value
Influence of humidity	
Zero point:	No effect
Sensitivity:	≤ ± 0.2% of measured value/% RH
Test gas:	approx. 1 to 50 ppm NO ₂ test gas

DrägerSensor® XXS NO₂

Order no. 68 10 884

Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger Pac 7000	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger X-am 2500	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger X-am 5000	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger X-am 5600	no	yes	1 year	> 2 years	no
Dräger X-am 8000	no	yes	1 year	> 2 years	no

MARKET SEGMENTS

Inorganic chemicals, metal processing, oil and gas, petrochemical, steel industry, shipping, rocket engineering, mining and tunnelling.

TECHNICAL SPECIFICATIONS

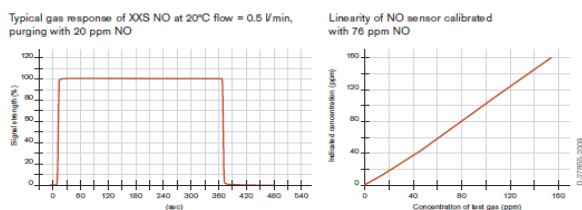
Detection limit:	0.2 ppm
Resolution:	0.1 ppm
Measurement range:	0 to 50 ppm NO ₂ (nitrogen dioxide)
Response time:	≤ 15 seconds (t_{90})
Precision	
Sensitivity:	≤ ± 2% of measured value
Long-term drift, at 20°C (68°F)	
Zero point:	≤ ± 1 ppm/year
Sensitivity:	≤ ± 2% of measured value/month
Warm-up time:	≤ 15 minutes
Ambient conditions	
Temperature:	(–30 to 50)°C (–22 to 122)°F
Humidity:	(10 to 90)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 1 ppm
Sensitivity:	≤ ± 5% of measured value
Influence of humidity	
Zero point:	No effect
Sensitivity:	≤ ± 0.2% of measured value/% RH
Test gas:	approx. 1 to 45 ppm NO ₂

Rysunek 21. Przykładowa charakterystyka czujnika elektrochemicznego firmy Dräger do pomiaru tlenku azotu XS EC NO₂ (po lewej) i XXS NO₂ (po prawej). Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

Kolejną niezwykle istotną sprawą w pomiarach w podziemnych wyrobiskach górniczych jest wrażliwość czujników elektrochemicznych na zanieczyszczenia skrośne. W powietrzu kopalnianym czy spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym, możemy się spodziewać wielu innych zanieczyszczeń, które mogą zaburzać nasz pomiar, powodując zaniżanie lub zawyżanie wyników pomiarów. Poniżej przedstawiono przykładowe porównanie dwóch czujników elektrochemicznych do pomiaru tlenu azotu oraz wpływ zanieczyszczeń skrośnych na wyniki pomiarów (rys. 22). Widać wyraźnie, że czujniki elektrochemiczne różnią się wrażliwością na zanieczyszczenia skrośne. Wybrany przypadek dotyczy pomiarów tlenu azotu w powietrzu kopalnianym w obecności np. siarkowodoru lub ditlenku siarki, które mogą występować w podziemnych wyrobiskach górniczych niektórych kopalni. W przypadku tych dwóch gazów, czujnik po prawej stronie jest dużo bardziej wrażliwy na ich występowanie w badanej próbce powietrza i nie powinien być stosowany do pomiaru tlenu azotu w takim środowisku.

SPECIAL CHARACTERISTICS

This sensor enables a selective measurement of NO. NO₂ concentrations < 20 ppm have not effects. It also offers a very fast response time and excellent linearity across its entire measurement range.



The values shown in the following table are standard and apply to new sensors. The values may fluctuate by ± 30%. The sensor may also be sensitive to additional gases (for more information, please contact Dräger). Gas mixtures may be displayed as the sum of all components. Gases with a negative cross sensitivity may displace an existing concentration of NO. To be sure, please check if gas mixtures are present.

RELEVANT CROSS-SENSITIVITIES

Gas/vapor	Chem. symbol	Concentration	Display in ppm NO
Acetone	CH ₃ COCH ₃	1,000 ppm	No effect
Acetylene	C ₂ H ₂	0.8 Vol.-%	No effect
Ammonia	NH ₃	500 ppm	No effect
Benzene	C ₆ H ₆	0.6 Vol.-%	No effect
Carbon dioxide	CO ₂	5 Vol.-%	No effect
Carbon monoxide	CO	2,000 ppm	No effect
Chlorine	Cl ₂	5 ppm	No effect
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	250 ppm	No effect
Ethene	C ₂ H ₄	0.1 Vol.-%	No effect
Hydrogen	H ₂	1.5 Vol.-%	No effect
Hydrogen chloride	HCl	40 ppm	No effect
Hydrogen cyanide	HCN	50 ppm	No effect
Hydrogen sulfide	H ₂ S	5 ppm	No effect
Isobutylene	(CH ₃) ₂ CCH ₂	100 ppm	No effect
Methane	CH ₄	2 Vol.-%	No effect
Nitrogen dioxide	NO ₂	20 ppm	No effect
Phosphine	PH ₃	2 ppm	No effect
Propane	C ₃ H ₈	1 Vol.-%	No effect
Sulphur dioxide	SO ₂	10 ppm	No effect
Tetrachloroethylene	CCl ₂ CCl ₂	1,000 ppm	No effect
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	0.6 Vol.-%	No effect
Trichloroethylene	CHClCCl ₂	1,000 ppm	No effect

SPECIAL CHARACTERISTICS

This sensor enables a selective measurement of NO. It also offers a very fast response time and excellent linearity across its entire measurement range.

The values shown in the following table are standard and apply to new sensors. The values may fluctuate by ± 30%. The sensor may also be sensitive to additional gases (for more information, please contact Dräger). Gas mixtures may be displayed as the sum of all components. Gases with a negative cross sensitivity may displace an existing concentration of NO. To be sure, please check if gas mixtures are present.

RELEVANT CROSS-SENSITIVITIES

Gas/vapor	Chem. symbol	Concentration	Display in ppm NO
Acetone	CH ₃ COCH ₃	1,000 ppm	No effect
Acetylene	C ₂ H ₂	0.8 Vol.-%	≤ 2
Ammonia	NH ₃	500 ppm	No effect
Benzene	C ₆ H ₆	0.6 Vol.-%	No effect
Carbon dioxide	CO ₂	5 Vol.-%	No effect
Carbon monoxide	CO	2,000 ppm	No effect
Chlorine	Cl ₂	5 ppm	No effect
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	250 ppm	No effect
Ethene	C ₂ H ₄	0.1 Vol.-%	No effect
Hydrogen	H ₂	5 Vol.-%	≤ 2
Hydrogen chloride	HCl	40 ppm	No effect
Hydrogen cyanide	HCN	50 ppm	No effect
Hydrogen sulfide	H ₂ S	5 ppm	≤ 5
Methane	CH ₄	2 Vol.-%	No effect
Nitrogen dioxide	NO ₂	20 ppm	No effect
Phosphine	PH ₃	2 ppm	≤ 2
Propane	C ₃ H ₈	1 Vol.-%	No effect
Sulfur dioxide	SO ₂	10 ppm	≤ 2
Tetrachloroethylene	CCl ₂ CCl ₂	1,000 ppm	No effect
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	0.6 Vol.-%	No effect
Trichloroethylene	CHClCCl ₂	1,000 ppm	No effect

Rysunek 22. Porównanie czułości skrośnych dwóch przykładowych czujników elektrochemicznych firmy Dräger (po lewej XXS NO, po prawej XS EC NO). Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

Również warunki wentylacyjno-klimatyczne będą miały istotny wpływ na pomiar oraz żywotność czujników stosowanych w pomiarach w powietrzu kopalnianym. Długość życia poszczególnych czujników elektrochemicznych jest różna, w zależności od producenta, typu czujnika i mierzonego gazu, najczęściej waha się ona od ok. 2 lat do 4 lat. Jednak w przypadku użytkowania takich urządzeń w podziemnych wyrobiskach górniczych, ich żywotność może ulec skróceniu nawet o połowę, ze względu na wysokie temperatury pracy, wilgotności, ciśnienia, zapylenia oraz obecności innych gazów, które powodują degradację czujników. Również obecność pary wodnej, która może dostać się przez membranę do wnętrza czujnika, może powodować np. rozcieńczenie elektrolitu co będzie skutkowało niewłaściwym pomiarem oraz szybszym zużyciem się samego czujnika.

6.4. Pomiar stężenia tlenków węgla (CO i CO₂) w spalinach silników o zapłonie samoczynnym, powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy – pobieranie próbek oraz metody analityczne

Podobnie jak przy pomiarach tlenków azotu, pomiar tlenków węgla w spalinach silników o zapłonie samoczynnym czy powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych może odbywać się na kilka sposobów. Tlenki węgla mogą być mierzone czujnikami elektrochemicznymi, chromatograficznymi lub detekcją w podcierwieni (ditlenek węgla).

6.4.1. Pomiar stężenia tlenków węgla czujnikami elektrochemicznymi

Poniżej przedstawiono dwa przykładowe różne czujniki elektrochemiczne do pomiaru ditlenku węgla (rys. 23). Jeśli chodzi o ich parametry pracy nie ma znaczących różnic dla pomiarów, natomiast wyraźną różnicę widać przy oddziaływaniu zanieczyszczeń skrośnych (co może mieć wpływ przy pomiarach w dolnych zakresach oznaczalności). Np. sensory z serii XXS firmy Dräger, są mniej czułe na inne gazy obecne w powietrzu niż serii XS, dlatego przed przystąpieniem do pomiarów, należy dokładnie przeanalizować miejsce pomiarowe i panujące w nim warunki w celu wyboru odpowiedniego czujnika pomiarowego (rys. 24).

DrägerSensor® XS EC CO ₂		Order no. 68 09 175			
Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger X-am 7000	yes	yes	1 year	> 1.25 years	-

MARKET SEGMENTS

Waste disposal, Food and beverage, breweries, metal processing, petrochemicals, fertilizer production, sewage, police, customs and rescue services, mining and tunneling, shipping and transport, power generation.

TECHNICAL SPECIFICATIONS

Detection limit:	0.2 Vol. %
Resolution:	0.1 Vol. %
Measurement range:	0 to 5 Vol. % CO ₂ (carbon dioxide)
Response time:	≤ 45 seconds (t ₉₀)
Precision	
Sensitivity:	≤ ± 20% of measured value
Long-term drift, at 20°C (68°F)	
Zero point:	≤ ± 0.1 Vol. %/month
Sensitivity:	≤ ± 15% of measured value/month
Warm-up time:	≤ 12 hours
Ambient conditions	
Temperature:	(-20 to 40)°C (-4 to 104)°F
Humidity:	(10 to 90)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 0.01 Vol. %/K
Sensitivity:	≤ ± 2% of measured value/K
Influence of humidity	
Zero point:	≤ ± 0.005 Vol. %/% RH
Sensitivity:	≤ ± 0.1% of measured value/% RH
Test gas:	approx. 0.5 to 4 Vol. % CO ₂ test gas

DrägerSensor® XXS CO ₂		Order no. 68 10 889			
Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger Pac 7000	no	yes	1 year	> 1.25 years	no
Dräger Pac 8000	no	yes	1 year	> 1.25 years	no
Dräger X-am 5000	no	yes	1 year	> 1.25 years	no
Dräger X-am 5600	no	yes	1 year	> 1.25 years	no
Dräger X-am 8000	no	yes	1 year	> 1.25 years	no

MARKET SEGMENTS

Waste disposal, Food and beverage (breweries), metal processing, petrochemical, fertilizer production, sewage, police, customs and rescue services, mining and tunneling, shipping and transport, power generation.

TECHNICAL SPECIFICATIONS

Detection limit:	0.3 Vol.-%
Resolution:	0.1 Vol.-%
Measurement range:	0 to 5 Vol.-% CO ₂ (carbon dioxide)
Response time:	≤ 30 seconds (t ₉₀)
Precision	
Sensitivity:	≤ ± 20% of measured value
Long-term drift, at 20°C (68°F)	
Zero point:	≤ ± 0.2 Vol.-%/year
Sensitivity:	≤ ± 15% of measured value/month
Warm-up time:	≤ 12 hours
Ambient conditions	
Temperature:	(-20 to 40)°C (-4 to 104)°F
Humidity:	(10 to 90)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 0.01 Vol.-%/K
Sensitivity:	≤ ± 2% of measured value/K
Influence of humidity	
Zero point:	No effect
Sensitivity:	≤ ± 0.1% of measured value/% RH
Test gas:	1 to 4 Vol.-% CO ₂

Rysunek 23. Przykładowe czujniki elektrochemiczne do pomiaru ditlenku węgla firmy Dräger (XS EC CO₂ i XXS CO₂). Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

SPECIAL CHARACTERISTICS

This sensor is highly sensitive (see cross-sensitivity list) and offers an economical alternative to infrared sensors, if you need to warn against CO₂ concentrations in the ambient air.

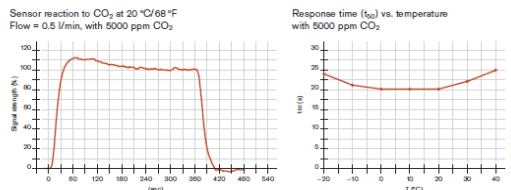
The values shown in the following table are standard and apply to new sensors. The values may fluctuate by ± 30%. The sensor may also be sensitive to additional gases (for more information, please contact Dräger). Gas mixtures may be displayed as the sum of all components. Gases with a negative cross sensitivity may displace an existing concentration of dioxide. To be sure, please check if gas mixtures are present.

RELEVANT CROSS-SENSITIVITIES

Gas/vapor	Chem. symbol	Concentration	Display in Vol. % CO ₂
Ammonia	NH ₃	50 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Boron trichloride	BCl ₃	15 ppm	No effect
Carbon monoxide	CO	100 ppm	No effect
Chlorine	Cl ₂	5 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	130 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Ethene	C ₂ H ₄	50 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Hydrogen	H ₂	1,000 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Hydrogen chloride	HCl	20 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Hydrogen phosphide	PH ₃	5 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Hydrogen sulfide	H ₂ S	20 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Methane	CH ₄	30 Vol. %	No effect
Methanol	CH ₃ OH	200 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Nitrogen dioxide	NO ₂	20 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Nitrogen monoxide	NO	20 ppm	≤ 0.1 ⁻¹
Sulfur dioxide	SO ₂	20 ppm	≤ 0.1 ⁻¹

SPECIAL CHARACTERISTICS

This sensor is highly sensitive (see cross-sensitivity list) and offers an economical alternative to infrared sensors if you need to warn against CO₂ concentrations in the ambient air.



The values shown in the following table are standard and apply to new sensors. The values may fluctuate by ± 30%. The sensor may also be sensitive to additional gases (for more information, please contact Dräger). Gas mixtures may be displayed as the sum of all components. Gases with a negative cross sensitivity may displace an existing concentration of CO₂. To be sure, please check if gas mixtures are present.

RELEVANT CROSS-SENSITIVITIES

Gas/vapor	Chem. symbol	Concentration	Display in ppm CO ₂
Acetylene	C ₂ H ₂	100 ppm	No effect
Ammonia	NH ₃	50 ppm	No effect
Carbon monoxide	CO	1,000 ppm	No effect
Chlorine	Cl ₂	10 ppm	No effect
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	250 ppm	No effect
Hydrogen	H ₂	1.6 Vol.-%	No effect
Hydrogen chloride	HCl	20 ppm	No effect
Hydrogen cyanide	HCN	60 ppm	No effect
Hydrogen sulfide	H ₂ S	20 ppm	No effect
Isobutylene	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	100 ppm	No effect
Nitrogen dioxide	NO ₂	20 ppm	No effect
Nitrogen monoxide	NO	20 ppm	No effect
Methane	CH ₄	0.8 Vol.-%	No effect
Ozone	O ₃	1.5 ppm	No effect
Phosphine	PH ₃	5 ppm	No effect
Sulfur dioxide	SO ₂	20 ppm	No effect

Rysunek 24. Wpływ zanieczyszczeń skrośnych na pomiar ditlenku węgla czujnikami firmy Dräger – po lewej XS EC CO₂ i po prawej XXS CO₂. Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

Również w przypadku czujników elektrochemicznych mierzących tlenek węgla (czad), na rynku dostępnych jest wiele różnych czujników pozwalających mierzyć ten gaz, od stężeń w [ppm], do zawartości w [%] w różnych gazach (rys. 25). W zależności od spodziewanych stężeń oraz możliwych oddziaływań zanieczyszczeń skrośnych, należy wybrać najbardziej odpowiedni czujnik do naszych pomiarów. Poniżej przedstawiono przykładowe czujniki wraz z ich charakterystyką pomiarową i wpływem zanieczyszczeń na pomiar samego tlenku węgla (rys. 26). Do niektórych czujników można używać dodatkowe filtry, które zmniejszają wpływ zanieczyszczeń skrośnych na pomiar tlenku węgla w ich obecności.

DrägerSensor® XS EC CO		Order no. 68 09 105		
DrägerSensor® XS 2 CO		68 10 365		
DrägerSensor® XS R CO		68 10 258		
Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life
Dräger X-am 7000	yes	yes	XS EC: 3	> 5 years
			XS 2: 2	= 5 years (limited operation time)
Selective filter				
DST, 68 09 022 – replaceable for XS EC + XS R				
AZT, 68 10 378 – replaceable for XS 2				
Cross sensitivity of alcohols and acid gases (H ₂ S, SO ₂) are eliminated.				
The filter's service life can be calculated as follows: 5,000 ppm x hours of contaminant gas. Example: Given constant concentration of 10 ppm H ₂ S will be: Service life = 5,000 ppm x hours / 10 ppm = 500 hours. The measurement value response time increases after the installation of the filter.				
MARKET SEGMENTS				
Waste disposal, metal processing, petrochemicals, fertilizer production, mining and tunneling, shipping, inorganic chemicals, steel, organic chemicals, oil and gas, hazmat, biogas.				
TECHNICAL SPECIFICATIONS				
Detection limit:	2 ppm for XS EC/XS 2/XS R			
Resolution:	1 ppm			
Measurement range:	0 to 2,000 ppm CO (carbon monoxide)			
Response time:	≤ 35 seconds (t ₉₀) – XS EC			
	≤ 20 seconds (t ₉₀) – XS 2			
	≤ 30 seconds (t ₉₀) – XS R			
Precision	± 1% of measured value – XS EC/XS 2/XS R			
Sensitivity:	Long-term drift, at 20°C (68°F)			
Zero point:	± 1 ppm/month – XS EC/XS 2			
Sensitivity:	± 1% of measured value/month			
Warm-up time:	≤ 12 hours – XS EC/XS 2/XS R			
Ambient conditions				
Temperature:	(-20 to 50) °C (-4 to 122) °F – XS EC			
	(-40 to 50) °C (-40 to 122) °F – XS 2/XS R			
Humidity:	(10 to 90)% RH			
Pressure:	(700 to 1,300) hPa			
Influence of temperature	Zero point:			
Sensitivity:	± 5 ppm			
Influence of humidity	Zero point:			
Sensitivity:	± 0.4% of measured value/K			
Influence of humidity	Zero point:			
Sensitivity:	± 0.02 ppm/% RH – XS EC			
	No effect – XS 2/XS R			
Sensitivity:	± 0.1% of measured value/% RH – XS EC/XS 2			
	± 0.05% of measured value/% RH – XS R			
Test gas:	approx. 10 to 2,000 ppm CO test gas			

DrägerSensor® XXS CO LC		Order no. 68 13 210		
Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life
Dräger Pac 3500/5500	no	yes	3 years	> 5 years
Dräger Pac 6000/6500	no	yes	3 years	> 5 years
Dräger Pac 7000	no	yes	3 years	> 5 years
Dräger X-am 2500	no	yes	3 years	> 5 years
Dräger X-am 5000	no	yes	3 years	> 5 years
Dräger X-am 5600	no	yes	3 years	> 5 years
Dräger X-am 8000	no	yes	3 years	> 5 years
X-am 3500	no	yes	3 years	> 5 years
Selective filter				
Integral selective filter.				
Cross sensitivities to alcohol and acid gases (H ₂ S, SO ₂) are eliminated.				
The filter's service life can be calculated as follows: 10,000 ppm x hours of contaminant gas. Example: Given constant concentration of 10 ppm H ₂ S will be: Service life = 10,000 ppm x hours / 10 ppm = 1,000 hours.				
MARKET SEGMENTS				
Waste disposal industry, metal processing, petrochemical, fertilizer production, mining and tunneling, shipping, inorganic chemicals, steel, organic chemicals, oil and gas, measuring dangerous substances, biogas.				
TECHNICAL SPECIFICATIONS				
Detection limit:	1 ppm			
Resolution:	1 ppm			
Measurement range:	0 to 2,000 ppm CO (carbon monoxide)			
Response time:	≤ 15 seconds (t ₉₀)			
Precision	± 2% of measured value			
Sensitivity:	Long-term drift, at 20°C (68°F)			
Zero point:	± 2 ppm/year			
Sensitivity:	± 3% of measured value/year			
Warm-up time:	≤ 15 minutes			
Ambient conditions				
Temperature:	(-40 to 50) °C (-40 to 122) °F			
Humidity:	(10 to 90)% RH			
Pressure:	(700 to 1,300) hPa			
Influence of temperature	Zero point:			
Sensitivity:	± 5 ppm			
Influence of humidity	Zero point:			
Sensitivity:	± 0.3% of measured value/K			
Influence of humidity	Zero point:			
Sensitivity:	No effect			
	± 0.02% of measured value/% RH			
Test gas:	approx. 20 to 1900 ppm CO			

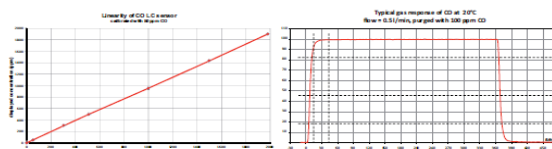
Rysunek 25. Przykładowe czujniki firmy Dräger do pomiaru tlenku węgla – XS EC CO (po lewej) i XXS CO LC (po prawej). Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

RELEVANT CROSS-SENSITIVITIES DrägerSensor® XS R CO – 68 10 258

Gas/vapor	Chem. symbol	Concentration	Display in ppm CO without selective filter	Display in ppm CO with selective filter
Acetone	CH ₃ COCH ₃	1,000 ppm	≤ 20	No effect
Acetylene	C ₂ H ₂	200 ppm	≤ 500	≤ 300
Ammonia	NH ₃	200 ppm	No effect	No effect
Carbon dioxide	CO ₂	30 Vol. %	No effect	No effect
Chlorine	Cl ₂	20 ppm	No effect	No effect
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	1,000 ppm	No effect	No effect
Ethane	C ₂ H ₆	0.2 Vol. %	No effect	No effect
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	200 ppm	≤ 400	No effect
Ethene	C ₂ H ₄	10 ppm	≤ 25	≤ 25
Ethyl acetate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	1,000 ppm	≤ 150	No effect
Formaldehyde	HCHO	20 ppm	≤ 30	No effect
Hydrogen	H ₂	0.1 Vol. %	≤ 90	≤ 90
Hydrogen chloride	HCl	40 ppm	≤ 6	No effect
Hydrogen cyanide	HCN	50 ppm	≤ 10	No effect
Hydrogen sulfide	H ₂ S	30 ppm	≤ 120	No effect
Methane	CH ₄	5 Vol. %	No effect	No effect
Methanol	CH ₃ OH	175 ppm	≤ 150	≤ 2
Nitrogen dioxide	NO ₂	20 ppm	No effect	No effect
Nitrogen monoxide	NO	25 ppm	≤ 50	≤ 6
Phosgene	COCl ₂	50 ppm	No effect	No effect
Phosphine	PH ₃	5 ppm	≤ 20	≤ 3
Propane	C ₃ H ₈	1 Vol. %	No effect	No effect
Sulfur dioxide	SO ₂	25 ppm	≤ 25	No effect
Tetrachloroethylene	CCl ₂ CCl ₂	1,000 ppm	No effect	No effect
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	1,000 ppm	No effect	No effect
Trichloroethylene	CHClCCl ₂	1,000 ppm	No effect	No effect

SPECIAL CHARACTERISTICS

In addition to an outstanding linearity and a quick response time, these CO sensors are highly selective. An internal selective filter, which is fitted to the sensor as standard, filters out most associated gases such as alcohol and acid gases H₂S, SO₂.



The values shown in the following table are standard and apply to new sensors. The values may fluctuate by ± 30%. The sensor may also be sensitive to additional gases (for more information, please contact Dräger). Gas mixtures may be displayed as the sum of all components. Gases with a negative cross sensitivity may displace an existing concentration of CO. To be sure, please check if gas mixtures are present.

RELEVANT CROSS-SENSITIVITIES

Gas/vapor	Chem. symbol	Concentration	Display in ppm CO
Acetylene	C ₂ H ₂	100 ppm	≤ 200
Ammonia	NH ₃	100 ppm	No effect
Carbon dioxide	CO ₂	30 Vol.-%	≤ 2
Chlorine	Cl ₂	20 ppm	No effect
Ethene	C ₂ H ₄	100 ppm	≤ 300
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	250 ppm	No effect
Hydrogen	H ₂	0.1 Vol.-%	≤ 200
Hydrogen chloride	HCl	40 ppm	No effect
Hydrogen cyanide	HCN	50 ppm	No effect
Hydrogen sulfide	H ₂ S	30 ppm	No effect*
Isobutylene	(CH ₃) ₂ CCH ₂	100 ppm	No effect
Nitrogen dioxide	NO ₂	20 ppm	No effect
Nitrogen monoxide	NO	30 ppm	≤ 5
Methane	CH ₄	5 Vol.-%	No effect
Propane	C ₃ H ₈	1 Vol.-%	No effect
Sulfur dioxide	SO ₂	25 ppm	No effect

* Concentrations significantly above 200 ppm H₂S can lead to an influence (filter breakthrough) on the sensor in case of continuous exposure to H₂S.

Rysunek 26. Wpływ zanieczyszczeń skrośnych na pomiar tlenku węgla czujnikami firmy Dräger –XS EC CO (po lewej) i XXS CO (po prawej). Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

6.4.2. Pomiar stężenia ditlenku węgla w powietrzu kopalnianym, stanowiskach pracy zlokalizowanych w kopalniach oraz w spalinach metodą NDIR

Pomiar stężenia ditlenku węgla metodą NDIR można wykorzystać przy pomiarze stężeń tego gazu w spalinach silników o zapłonie samoczynnym oraz w powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy w kopalni. Pomiar tą techniką jest dokładny w szerokim zakresie, od niskich stężeń do bardzo wysokich. Czujniki NDIR monitorują i wykrywają obecność ditlenku węgla na podstawie absorpcji światła podczerwonego o określonej długości fali – dla ditlenku węgla to najczęściej 4,26 μm (a dla tlenku węgla 4,7 μm). Taka długość fali nie jest pochłaniania przez inne, poza dwutlenkiem węgla, powszechnie występujące gazy. Czujniki NDIR charakteryzują się wyższą czułością, stabilnością oraz dokładnością w stosunku do innych metod pomiarów stężenia ditlenku węgla. Poniżej przedstawiono dwa przykładowe sensory IR służące do pomiarów ditlenku węgla. Podobnie jak w przypadku tlenków azotu, w zależności od miejsca pomiarowego i spodziewanych stężeń gazów, należy wybrać odpowiedni sensor pomiarowy. Sensor po lewej stronie będzie lepszy do pomiarów powietrza kopalnianego oraz stanowisk pracy zlokalizowanych w kopalniach podziemnych, natomiast sensor po prawej lepiej sprawdzi się w pomiarach ditlenku węgla w spalinach, gdzie możemy spodziewać się wyników powyżej 5% (rys. 27).

DrägerSensor® Smart IR CO₂

Order no. 68 10 590

Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger X-am 7000	yes	yes	5 years	> 5 years	–

MARKET SEGMENTS

Telecommunications, shipping, sewage, gas supply companies, refineries, chemical industry, mining, landfills, biogas plants, tunneling.

TECHNICAL SPECIFICATIONS

Detection limit:	0.01 Vol.-%
Resolution:	0.01 Vol.-% CO ₂
Measurement range:	0 to 5 Vol.-% CO ₂
Ambient conditions	
Temperature:	(–20 to 60)°C (–4 to 140)°F
Humidity:	(10 to 95)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Warm-up time:	≤ 4 minutes

FOR THE MEASUREMENT RANGE 0 TO 5 VOL.-% CO₂

Response time	
Diffusion mode	≤ 20 seconds (t ₉₀)
Diffusion mode	≤ 45 seconds (t ₉₀ /t ₁₀)
Pump mode	≤ 20 seconds (t ₉₀)
Pump mode	≤ 50 seconds (t ₉₀ /t ₁₀)
Precision:	≤ ± 0.06 Vol.-% CO ₂ at 2.5 Vol.-%
Linearity error, typical:	
> 0 to ≤ 1 Vol.-% CO ₂	<± 1 % of end of measuring range
> 1 to ≤ 4 Vol.-% CO ₂	<± 5 % of the measured value
> 4 to ≤ 5 Vol.-% CO ₂	<± 10 % of end of measuring range
Long-term drift	
Zero point:	≤ ± 0.004 Vol.-% CO ₂ /month
Precision:	≤ ± 3% of measured value/month at 2.5 Vol.-%
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 0.002 Vol.-% CO ₂ /K at (–20 to 60)°C (–4 to 140)°F
Precision:	≤ ± 0.4% of measured value/K at 2.5 Vol.-% and (–20 to 60)°C (–4 to 140)°F
Effect of humidity, at 40°C (104 °F) (0 to 95% RH, non-condensing)	
Zero point:	≤ ± 0.02 Vol.-% CO ₂
Test gas:	0 to 5 Vol.-% CO ₂

DrägerSensor® Smart IR CO₂ HC

Order no. 68 10 599

Used in	Plug & Play	Replaceable	Guaranty	Expected sensor life	Selective filter
Dräger X-am 7000	yes	yes	5 years	> 5 years	–

MARKET SEGMENTS

Biogas, process gas

TECHNICAL SPECIFICATIONS

Detection limit:	0.4 Vol.-%
Resolution:	0.2 Vol.-% CO ₂
Measurement range:	0 to 100 Vol.-% CO ₂
Ambient conditions	
Temperature:	(–20 to 60)°C (–4 to 140)°F
Humidity:	(10 to 95)% RH
Pressure:	(700 to 1,300) hPa
Warm-up time:	≤ 4 minutes

FOR THE MEASUREMENT RANGE 0 TO 100 VOL.-% CO₂

Response time:	
Diffusion mode	≤ 20 seconds (t ₉₀)
Diffusion mode	≤ 65 seconds (t ₉₀)
Pump mode	≤ 20 seconds (t ₉₀)
Pump mode	≤ 65 seconds (t ₉₀)
Precision:	≤ ± 2.0 Vol.-% CO ₂ at 50 Vol.-%
Linearity error, typical:	
≤ ± 1 Vol.-% CO ₂ or ≤ ± 5% of measured value (whichever is higher)	
Long-term drift	
Zero point:	≤ ± 0.2 Vol.-% CO ₂ /month
Precision:	≤ ± 3% of measured value/month at 50 Vol.-%
Influence of temperature	
Zero point:	≤ ± 0.004 Vol.-% CO ₂ /K at (–20 to 60)°C (–4 to 140)°F
Precision:	≤ ± 0.4% of measured value/K at 50 Vol.-% and (–20 to 60)°C (–4 to 140)°F
Effect of humidity, at 40°C (104 °F) (0 to 95% RH, non-condensing)	
Zero point:	≤ ± 0.5 Vol.-% CO ₂
Test gas:	50 Vol.-% CO ₂

Rysunek 27. Przykładowe czujniki NDIR firmy Dräger do pomiaru ditlenku węgla – po lewej IR CO₂ oraz po prawej IR CO₂ HC. Źródło: dräger.com (katalog produktów 2023)

6.4.3. Pomiar stężenia tlenu i ditlenku węgla w powietrzu kopalnianym, stanowiskach pracy zlokalizowanych w kopalniach oraz w spalinach metodami chromatograficznymi

Oznaczanie tlenków węgla metodami chromatograficznymi jest dobrą alternatywą dla pozostałych metod pomiarowych, w szczególności gdy w badanym powietrzu lub spalinach jest dużo zanieczyszczeń przeszkadzających i/lub w miejscu pomiarowym są trudne warunki wentylacyjno-klimatyczne, które mogą powodować błędy pomiarowe. Metody chromatograficzne służące do pomiaru tlenków węgla pozwalają na ich rozdział od innych zanieczyszczeń, przez co unikamy wpływów skrośnych na wynik pomiaru. Zastosowanie różnych detektorów np. FID (płomieniowo-jonizacyjny) lub TCD (cieplno-przewodnościowy) oraz metanizera pozwalają oznaczać oba tlenki od stężeń w ppm do nawet 100% (czyste gazy) z bardzo dobrą precyzją, dokładnością oraz odtwarzalnością metody pomiarowej. Ich największą wadą jest to, że pomiarów nie można wykonać na miejscu w podziemnych wyrobiskach górniczych (przenośne chromatografy gazowe nie pozwalają na uzyskanie takich samych parametrów pracy jak chromatografy w laboratorium). W przypadku, gdy pojawią się wątpliwości co do uzyskanych wyników innymi technikami, można wykorzystać chromatografię gazową jako alternatywną metodą potwierdzającą lub odrzucającą wyniki pomiarów z innych metod.

Podczas analizy chromatograficznej należy stosować dedykowane kolumny do analizy objętościowej składników powietrza np. firmy Agilent J&W-HP-MOLESIEVE (długość 30m, średnica 0,530 mm, grubość filmu/złoża 25µm) oraz HP PLOT/Q (długość 15m, średnica 0,530 mm, grubość filmu/złoża 40µm).

Układ chromatograficzny powinien być wyposażony w obie kolumny, ponieważ jest to niezbędne do rozdzielenia wszystkich składników powietrza przed ich oznaczeniem na detektorach.

Próbki z worków lub pipet gazowych dozują się do chromatografu za pomocą specjalnego układu zaworowego z pętla nastrzykową. Panel sterujący układem zaworowym ma na celu właściwy rozdział analizowanej próbki powietrza na odpowiednie kolumny, w celu rozdzielenia poszczególnych składników powietrza. Tlenek i ditlenek węgla może być oznaczany na detektorze TCD (ma zastosowanie do wyższych stężeń) lub na detektorze FID (po przejściu próbki przez metanizer, gdzie tlenek i ditlenek węgla redukowane są przez wodór do metanu). Taki zabieg pozwala na oznaczanie stężeń tlenu i ditlenku węgla na poziomie nawet kilku ppm.

6.5. Pomiar stężenia węglowodorów (np. aromatycznych, alifatycznych, WWA) oraz aldehydów i ketonów w spalinach, powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy – pobieranie próbek oraz metody analityczne

W spalinach silników o zapłonie samoczynnym oraz powietrzu kopalnianym mogą występować setki różnych związków organicznych, w tym węglowodorów aromatycznych, alifatycznych, WWA, aldehydów czy ketonów. Wśród węglowodorów możemy wyróżnić między innymi grupę lotnych związków organicznych (w tym lotne i średnio lotne węglowodory aromatyczne, alifatyczne i ich pochodne) oraz grupę wyższych węglowodorów alifatycznych (np. frakcja nafty i olejowa) i ich pochodnych czy węglowodory cykliczne np. WWA. W zależności od wybranej grupy, istnieje kilka sposobów i możliwości pobrania próbek oraz oznaczania różnymi metodami analitycznymi. W poniższych rozdziałach pracy przedstawiono metody pobierania próbek i ich oznaczania w podziemnych wyrobiskach górniczych.

6.5.1. Pobieranie próbek i oznaczanie metodami analitycznymi stężenia węglowodorów w powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy zlokalizowanych pod ziemią

Poniżej przedstawiono propozycję wybranych metod, które mogą być wykorzystane do pobierania próbek na oznaczanie węglowodorów w podziemnych wyrobiskach górniczych z różnych matryc.

W tabeli przedstawiono przykładowe sposoby pobierania próbek na oznaczanie wybranych zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym (tab. 6).

Tabela 6. Przykładowe sposoby pobierania próbek na oznaczanie wybranych zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym

Węglowodory aromatyczne (np. benzen, toluen) i alifatyczne (np. pentan, heksan)	- węgiel aktywny lub inne sorbenty - włókno SPME - worek Tedlar lub FlexFoil - kanistry ciśnieniowe
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	- sorbenty na bazie żywic - węgiel aktywny - włókno SPME - filtry np. szklane lub kwarcowe
Aldehydy i ketony	- węgiel aktywny lub inne sorbenty np. złożę z DNPH - włókno SPME - worek Tedlar lub FlexFoil - kanistry ciśnieniowe

Tabela przedstawiająca metody analityczne, które mogą być wykorzystane do badania stężenia węglowodorów w próbkach powietrza lub gazów. W zależności od rodzaju sorbentu czy metody pobierania próbek (np. aspiracyjna, izolacyjna) niektóre grupy związków można oznaczyć różnymi technikami analitycznymi (tab. 7).

Tabela 7. Metody analityczne, które mogą być wykorzystane do badania stężenia węglowodorów w próbkach powietrza lub gazów

	GC/FID/FPD	GC/MS	HPLC/UV	HPLC/FLD
Węglowodory aromatyczne (np. benzen, toluen)	szeroki zakres pomiarowy metody, często jako metoda referencyjna	niskie granice wykrywalności, często jako metoda referencyjna	Brak możliwości oznaczenia	Brak możliwości oznaczenia
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	Tylko w przypadku bardzo wysokich stężeń	niskie granice wykrywalności, w wielu przypadkach metoda referencyjna	Tylko w przypadku bardzo wysokich stężeń	niskie granice wykrywalności, w wielu przypadkach metoda referencyjna
Aldehydy i ketony	szeroki zakres pomiarowy metody, często jako metoda referencyjna	niskie granice wykrywalności,	wąski zakres roboczy możliwych do oznaczenia stężeń, często jako metoda referencyjna	Brak możliwości oznaczenia

6.5.2. Pomiar stężenia węglowodorów w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym w samojezdnych maszynach górniczych w podziemnych wyrobiskach górniczych

Pomiar stężenia węglowodorów w spalinach pochodzących z samojezdnych maszyn górniczych w kopalniach podziemnych najczęściej odbywa się przy wykorzystaniu przenośnych analizatorów spalin wyposażonych w czujniki katalityczne. Istnieją oczywiście możliwości pobierania próbek spalin na oznaczanie węglowodorów na sorbenty, włókna SPME lub metodami izolacyjnymi, jednak napotykają one na wiele różnych przeszkód. Przede wszystkim podczas pomiarów temperatura spalin waha się od ok. 150 °C do nawet 450÷500 °C, co wyklucza pobieranie próbek o takiej temperaturze bezpośrednio z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych.

Pomiary stężenia węglowodorów z układów wylotowych przez analizatory spalin są szybkie oraz można je wykonać w warunkach rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych. W przypadku wątpliwości co do uzyskanych wyników pomiarów, można ewentualnie posłużyć się innymi technikami pomiarowymi w celu weryfikacji wyników otrzymanych z przenośnych analizatorów spalin.

Rozdział 7. Koncepcja systemu monitorowania wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin maszyn górniczych

W niniejszym rozdziale pracy przedstawiono koncepcję systemu monitorowania wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym. Uwzględnia ona zarówno metody pobierania próbek, metody analityczne, częstotliwość monitorowania oraz wytypowane punkty/stanowiska pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych.

W poniższej tabeli przedstawiono metody, które mogą być zastosowane do pomiarów wybranych zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin z samojezdnych maszyn górniczych w kopalniach podziemnych (tab. 8). Zgodnie z opisem we wcześniejszych rozdziałach należy zwrócić szczególną uwagę na warunki wentylacyjno-klimatyczne, spodziewane stężenia, zanieczyszczeń przeszkadzających, parametrów technicznych, ilości wymaganych pomiarów oraz czasu w jakim chce się uzyskać dany wynik końcowy.

Tabela 8. Metody pomiarowe, które mogą być zastosowane do analizy wybranych zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym emitowanych z samojezdnych maszyn górniczych w kopalniach podziemnych

	Spaliny silników o zapłonie samoczynnym	Powietrze kopalniane	Powietrze na stanowiskach pracy w kopalniach podziemnych
Tlenek węgla	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny/rurki wskaźnikowe/chromatografia gazowa	Czujnik elektrochemiczny/rurki wskaźnikowe/chromatografia gazowa
Ditlenek węgla	NDIR/ czujnik elektrochemiczny	NDIR/czujnik elektrochemiczny/rurki wskaźnikowe/ chromatografia gazowa	NDIR/czujnik elektrochemiczny/ rurki wskaźnikowe/ chromatografia gazowa
Tlenek azotu	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny/metody mokre/rurki wskaźnikowe/ chromatografia jonowa	Czujnik elektrochemiczny/metody mokre/rurki wskaźnikowe/ chromatografia jonowa
Ditlenek azotu	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny/metody mokre/rurki wskaźnikowe/ chromatografia jonowa	Czujnik elektrochemiczny/metody mokre/rurki wskaźnikowe/ chromatografia jonowa
Węglowodory (LZO)	Czujnik katalityczny/detektor PID	Chromatografia gazowa lub cieczowa/czujnik katalityczny/detektor PID/przenośne chromatografy gazowe/	Chromatografia gazowa lub cieczowa/czujnik katalityczny/detektor PID/przenośne chromatografy gazowe/
Cząstki stałe/ węgiel elementarny	Metoda zaczernienia filtra wg skali Boscha np. wg DIN 51402/Dymomierz optyczny	Dymomierz optyczny/metoda termiczno-optyczna	Dymomierz optyczny/metoda termiczno-optyczna

Po przeanalizowaniu dostępnej literatury oraz opierając się na informacjach pochodzących od producentów danych urządzeń pomiarowych i własnych doświadczeniach zdobytych podczas pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych, podczas realizacji pracy doktorskiej zdecydowano się zastosować następujące metody pomiarowe do danego zanieczyszczenia. W przypadku pomiaru gazów zdecydowano się użyć czujniki elektrochemiczne ze względu na szybkość uzyskiwanych wyników, możliwość pomiaru przez dłuższy czas z możliwością analizy stężeń szczytowych w określonych przedziałach czasu, szerokim zakresem odporności na zmienne warunki termiczne oraz ich kompaktowymi rozmiarami umożliwiającymi pomiar w wielu trudno dostępnych miejscach dla innych metod pomiarowych. W przypadku węglowodorów wybrano metody referencyjne tzn. pobieranie na sorbenty oraz analiza chromatograficzna lub czujnik katalityczny dla pomiaru stężeń węglowodorów w spalinach. Również w przypadku pomiaru cząstek stałych zdecydowano się wybrać metody referencyjne oparte na normach lub metodykach NIOSH (tab. 9).

Tabela 9. Wybrane metody pomiarowe wykorzystane podczas pomiarów i analiz w trakcie realizacji pracy doktorskiej w podziemnych wyrobiskach górniczych

	Spaliny silników o zapłonie samoczynnym bezpośrednio z układów wylotowych	Powietrze kopalniane	Powietrze na stanowiskach pracy w kopalniach podziemnych
Tlenek węgla	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny
Ditlenek węgla	NDIR	NDIR	NDIR
Tlenek azotu	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny
Ditlenek azotu	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny	Czujnik elektrochemiczny
Węglowodory (LZO)	Czujnik katalityczny	Chromatografia gazowa lub cieczowa/przenośne chromatografy gazowe	Chromatografia gazowa lub cieczowa/przenośne chromatografy gazowe
Cząstki stałe/ węgiel elementarny	Metoda zaczernienia filtra wg skali Boscha np. wg DIN 51402	Metoda termiczno-optyczna	Metoda termiczno-optyczna

W tabeli poniżej przedstawiono możliwe do zastosowania metody pobierania próbek do wykonania poszczególnych analiz zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym oraz w powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach (tab. 10).

Tabela 10. Metody pobierania próbek możliwych do wykorzystania dla wybranych zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników oraz w powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych kopalniach

	Spaliny silników o zapłonie samoczynnym bezpośrednio z układów wylotowych	Powietrze kopalniane	Powietrze na stanowiskach pracy w kopalniach podziemnych
Tlenek węgla	Pomiar bezpośredni - pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)
Ditlenek węgla	Pomiar bezpośredni - pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)
Tlenek azotu	Pomiar bezpośredni - pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobierania na płuczki/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobierania na płuczki/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)
Ditlenek azotu	Pomiar bezpośredni - pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobierania na płuczki/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)	Pomiar bezpośredni/metoda izolacyjna/pobierania na płuczki/pobieranie na sorbenty (rurki wskaźnikowe)
Węglowodory (LZO)	Pomiar bezpośredni - pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty/SPME	Metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty/SPME
Cząstki stałe/ węgiel elementarny	Pomiar bezpośredni wg DIN 51402	Pobieranie na filtry	Pobieranie na filtry

W podobny sposób, opierając się na badaniach literaturowych oraz własnych doświadczeniach, wytypowano metody pobierania próbek w podziemnych wyrobiskach górniczych, które posłużyły do dalszych pomiarów wytypowanymi powyżej metodami. W przypadku pobierania próbek na oznaczenia gazów nieorganicznych pochodzących ze spalin (tlenki azotu i tlenki węgla) zdecydowano się na pomiar bezpośredni, bez etapu pobierania próbek, które występuje przy innych metodach analitycznych. Zdecydowano się na ten sposób pomiarów, ze względu na utrudnione warunki panujące w kopalniach przy pobieraniu próbek dla metod mokrych czy izolacyjnych. Przy analizie węglowodorów zdecydowano się stosować metody referencyjne w postaci pobierania próbek na sorbenty, metodą izolacyjną lub włókno SPME. W przypadku pobierania próbek na oznaczanie cząstek stałych wybrano również metody referencyjne wg normy DIN 51402 lub oparte na metodykach NIOSH lub opracowanych przez CIOP-PIB w Warszawie (tab. 11).

Tabela 11. Wybrane metody pobierania próbek, które zostały wykorzystane podczas realizacji pracy doktorskiej

	Spaliny silników o zapłonie samoczynnym bezpośrednio z układów wylotowych	Powietrze kopalniane	Powietrze na stanowiskach pracy w kopalniach podziemnych
Tlenek węgla	Pomiar bezpośredni -pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)
Ditlenek węgla	Pomiar bezpośredni -pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)
Tlenek azotu	Pomiar bezpośredni -pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)
Ditlenek azotu	Pomiar bezpośredni -pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)	Brak pobierania próbek pomiar bezpośredni (czujniki elektrochemiczne)
Węglowodory (LZO)	Pomiar bezpośredni -pobieranie próbki przez sondę w analizatorze spalin	Metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty/SPME	Metoda izolacyjna/pobieranie na sorbenty/SPME
Cząstki stałe/ węgiel elementarny	Pomiar bezpośredni wg DIN 51402	Pobieranie na filtry	Pobieranie na filtry

Częstotliwość monitorowania każdego z zanieczyszczeń będzie zależała od wielu czynników m.in. ilości maszyn górniczych pracujących w kopalni, ilości załogi, systemu zmianowego, zewnętrznych i wewnętrznych aktów normatywnych, miejsca pobierania próbek i innych, które mogą mieć znaczenie podczas tworzenia harmonogramu badań i pomiarów. Pomiary na stanowiskach pracy będą regulowane przez inne przepisy, niż pomiary powietrza kopalnianego oraz pomiary stężenia poszczególnych zanieczyszczeń z układów wylotowych. W poniżej tabeli podsumowano informacje z wcześniejszych rozdziałów dotyczące częstotliwości pomiarów każdego z zanieczyszczeń (tab. 12).

Tabela 12. Częstotliwość monitorowania stężeń dla wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w odniesieniu do obowiązujących przepisów oraz propozycji przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej

	Spaliny silników o zapłonie samoczynnym bezpośrednio z układów wylotowych	Powietrze kopalniane	Powietrze na stanowiskach pracy w kopalniach podziemnych
Tlenek węgla	Podczas przeglądów okresowych maszyny górniczej np. raz w miesiącu Monitorowanie okresowe	Zgodnie z właściwym rozporządzeniem dotyczącym pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych/ zgodnie z wewnętrznymi procedurami Monitorowanie okresowe/stałe w zależności od parametru i przepisów prawnych regulujących pracę zakładów górniczych	Zgodnie z właściwym rozporządzeniem dotyczącym pomiarów na stanowiskach pracy/ zgodnie z wewnętrznymi procedurami Monitorowanie okresowe/ stałe w zależności od przepisów i wyników pomiarów NDS
Ditlenek węgla			
Tlenek azotu			
Ditlenek azotu			
Węglowodory (LZO)			
Cząstki stałe/ węgiel elementarny			

W poniższej tabeli (tab. 13) przedstawiono propozycję punktów pomiarowych (wytypowane miejsca w kopalni lub wytypowane stanowiska pracy), na których może wystąpić potencjalne narażenie pracowników na emisję zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym. W koncepcji zaproponowano również pomiar zanieczyszczeń powietrza wlotowego, które służy do wentylacji wyrobisk górniczych. Istnieje potencjalne ryzyko wprowadzenia tych samych zanieczyszczeń w powietrze wlotowym, które są emitowane ze spalin maszyn górniczych (np. tlenki węgla, tlenki azotu czy cząstki stałe w postaci węgla elementarnego). Tego typu pomiary mogą pozwolić określić potencjalny wpływ innych źródeł na pomiary wykonywane w podziemnych wyrobiskach. Podczas realizacji pracy doktorskiej przeprowadzono wstępne badania i pomiary wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin w wytypowanych miejscach/stanowiskach pracy, w celu określenia ich stężenia oraz potencjalnego narażenia pracowników poprzez porównanie ich z wartościami normatywnymi.

Tabela 13. Propozycja punktów pomiarowych i stanowisk pracy zaproponowanych w koncepcji systemu monitorowania stężeń zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym

Wytypowane miejsca/punkty pomiarowe w kopalni	Wytypowane stanowiska pracy
Szyby wdechowe	Mechanicy
Komory remontowe maszyn	Operatorzy maszyn górniczych
Drogi transportowe załogi/materiałów	Osoby dozoru ruchu na oddziałach górniczych
Drogi odstawy urobku	Inni pracownicy oddziałów górniczych (np. elektrycy, pracownicy wentylacji, geolodzy, przodowi pola)
Stacje paliw/tankowania maszyn/mycia maszyn	

Rozdział 8. Pomiarы stężeń wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w kabinach operatorów samojezdnych maszyn górniczych oraz innych stanowiskach pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych

8.1. Wstęp

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów stężeń wybranych zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w kabinach operatorów maszyn górniczych (ładowarki i wozy odstawkowe) oraz w wybranych miejscach w kopalni podziemnej. Wytypowano stanowiska pracy oraz miejsca pomiarowe, które są w sposób bezpośredni narażone na emisję zanieczyszczeń pochodzących z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych np. operatorzy, oddział wydobywczy, komory remontowe maszyn górniczych, drogi odstawy urobku.

8.2. Opis stanowiska pomiarowego

Pomiary wykonano na 10 stanowiskach pracy (operatorzy ładowarek i wozów odstawkowych) oraz 5 wytypowanych miejscach w kopalni (trzy punkty na oddziałach wydobywczych gdzie pracowały powyższe maszyny górnicze oraz dwa punkty znajdujące się na komorach remontowych maszyn górniczych) (tab. 14). Stanowiska pracy operatorów znajdowały się wewnątrz kabiny maszyny górniczej. Urządzenia do pobierania próbek i urządzenia pomiarowe zostały umieszczone wewnątrz kabiny na wysokości strefy oddychania operatora, natomiast w przypadku pobierania próbek i pomiarów w wytypowanych miejscach w kopalni, zestawy pomiarowe umieszczono na wysokości ok. 1,5 m do 2 m, w zależności od warunków panujących w danym miejscu w kopalni. Zdecydowano się na taką wysokość, ze względu na pobieranie i pomiar w strefie oddychania przeciętnego pracownika kopalni.

Tabela 14. Zestawienie wytypowanych do pomiarów stanowisk pracy oraz miejsc zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych

Nr próbki	Miejsce pomiarowe/stanowisko pracy
1	Operator ładowarki
2	Operator ładowarki
3	Operator ładowarki
4	Operator ładowarki
5	Operator ładowarki
6	Operator wozu odstawkowego

7	Operator wozu odstawczego
8	Operator wozu odstawczego
9	Operator wozu odstawczego
10	Operator wozu odstawczego
11	Oddział wydobywczy
12	Oddział wydobywczy
13	Oddział wydobywczy
14	Komora remontowa maszyn ciężkich
15	Komora remontowa maszyn ciężkich

8.3. Metody pobierania próbek

W poniższej tabeli (tab. 15) przedstawiono metody, które były wykorzystane do pobierania próbek na oznaczenie stężeń wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w kabinach operatorów oraz w wytypowanych miejscach w kopalni.

Tabela 15. Metody pomiarowe wytypowane do pobierania próbek na oznaczenie stężeń wybranych zanieczyszczeń na stanowiskach pracy oraz w wytypowanych miejscach w kopalni podziemnej

Nazwa związku/grupy związków	Metoda pobierania próbek	Rodzaj sorbentu
Węglowodory aromatyczne, alifatyczne i ich pochodne, inne lotne związki organiczne	Metoda aspiracyjna z zatężaniem próbki na sorbentach	Rurki z węglem aktywnym
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	Metoda aspiracyjna z zatężaniem próbki na sorbentach i filtrach	Filtry kwarcowe, rurki z żywicą XAD-2.
Aldehydy i ketony	Metoda aspiracyjna z zatężaniem próbki na sorbentach	Rurki DNPH.

8.4. Metody pomiarowe

W poniższej tabeli (tab. 16) przedstawiono metody, które były wykorzystane do analizy instrumentalnej oraz pomiarów bezpośrednich próbek na oznaczenie stężeń wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w kabinach operatorów oraz w wytypowanych miejscach w kopalni.

Tabela 16. Metody instrumentalne, którymi wykonano pomiary stężeń wytypowanych zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym

Nazwa związku/grupy związków	Metoda analityczna lub pomiarowa
Węglowodory aromatyczne, alifatyczne i ich pochodne, inne lotne związki organiczne	Chromatografia gazowa z detekcją FID i/lub MS
Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne (WWA)	Chromatografia cieczowa z detekcją FLD
Aldehydy i ketony	Chromatografia cieczowa z detekcją UV
Tlenek azotu	Czujnik elektrochemiczny Drager serii XXS NO ₂
Ditlenek azotu	Czujnik elektrochemiczny Drager serii XXS NO
Tlenek węgla	Czujnik elektrochemiczny Drager serii XXS CO
Ditlenek węgla	Czujnik NDIR Drager Smart IR CO ₂

8.5. Niepewność pobierania próbek oraz niepewność analizy

W tabeli przedstawiono niepewności związane z etapem pobierania próbek oraz niepewności związane z etapem analitycznym (tab. 17). Obie niepewności są niepewnościami rozszerzonymi dla $k=2$ i poziomu ufności = 95%. Niepewności zostały wyznaczone w trakcie procesu walidacji metod pobierania próbek oraz metod analitycznych w Centrum Badań Jakości w Lubinie.

Tabela 17. Niepewności związane z etapem pobierania próbek oraz niepewności związane z etapem analitycznym dla wybranych analizów

Nazwa związku/grupy związków	Niepewność pobierania próbki [%]	Niepewność analityczna [%]
Benzen	11	24
Toluen	11	24
Ksylen	11	32
Pentan	11	22
Heksan	11	18
Heptan	11	17
Oktan	11	20
Suma WWA	11	45
Formaldehyd	12	26
Akroleina	12	22
Tlenek azotu	-	36
Ditlenek azotu	-	21
Tlenek węgla	-	35
Ditlenek węgla	-	25

8.6. Wyniki pomiarów stężeń dla węglowodorów aromatycznych, alifatycznych, ich pochodnych i innych lotnych związków organicznych

W poniższej tabeli przedstawiono wyniki pomiarów stężeń wybranych zanieczyszczeń organicznych na wytypowanych stanowiskach pracy oraz miejscach w kopalni (tab. 18).

Tabela 18. Wyniki pomiarów stężeń wybranych zanieczyszczeń organicznych na wytypowanych stanowiskach pracy oraz miejscach w kopalni

Numer próbki	Stężenie [mg/m ³]							
	Benzen	Toluen	Ksylen	Pentan	Heksan	Heptan	Oktan	Fenol
1	0,025	0,021	0,041	0,091	0,077	0,056	0,071	< 0,02
2	0,023	0,031	0,047	0,055	0,041	0,041	0,053	0,004
3	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
4	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
5	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
6	< 0,02	0,022	0,034	0,041	0,035	0,022	0,014	< 0,02
7	0,021	0,034	0,047	0,032	0,028	0,021	0,021	0,005
8	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,009
9	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
10	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
11	0,108	0,631	0,396	0,384	0,68	0,587	0,871	< 0,02
12	0,134	0,111	0,053	0,762	0,462	0,262	< 0,02	0,010
13	0,106	0,345	0,198	0,564	0,551	0,387	0,456	0,005
14	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
15	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

W tabeli przedstawiono najwyższe dopuszczalne stężenia [mg/m³] na stanowiskach pracy zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12.06.2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy z późniejszymi zmianami (tab. 19).

Tabela 19. Porównanie najwyższych dopuszczalnych stężeń dla wybranych zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym z najwyższymi stężeniami zmierzonymi w różnych lokalizacjach i stanowiskach pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych

Nazwa związku	NDS [mg/m ³]	Najwyższe zmierzone stężenie w wytypowanych miejscach pomiarowych [mg/m ³]
Benzen	1,6	0,134
Toluen	100	0,631
Ksylen	100	0,396
Pentan	3000	0,762
Heksan	72	0,680
Heptan	1200	0,587
Oktan	1000	0,871
Fenol	7,8	0,010

Z uzyskanych wyników pomiarów stężeń można zauważyć, że najwyższe stężenia zmierzono w wybranych miejscach na oddziałach wydobywczych. Najniższe wartości stężeń zaobserwowano na komorach remontowych maszyn. W kabinach maszyn górniczych zmierzono stężenia dużo niższe, niż w miejscach wytypowanych na oddziałach wydobywczych, mimo iż samojezdne maszyny górnicze pracują przez większość czasu w tym rejonie kopalni. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że kabiny operatorów wyposażone są w systemy klimatyzacji i filtracji powietrza (np. kabinowe filtry węglowe), co powoduje redukcję stężeń zanieczyszczeń, które mogą dostać się do kabiny operatora podczas jego pracy na oddziale wydobywczym. Zmierzone stężenia są na podobnym poziomie jakie można znaleźć w danych literaturowych odnoszących się do pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych lub budowli podziemnych tuneli. W pracy pt. *Health risk assessment of toxic VOCs species for the coal fire well drillers* [83] autorzy zmierzili stężenia benzenu, toluenu oraz ksylenu na poziomie od 0,03 mg/m³ do 0,15 mg/m³ oraz dla innych lotnych związków organicznych na poziomie od kilkunastu µg/m³ do 1,7 mg/m³, co odpowiada poziomom stężeń zmierzonym w powyższej serii pomiarowej (tab. 19).

8.7. Wyniki pomiarów stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

W poniższej tabeli przedstawiono wyniki pomiarów WWA na wytypowanych stanowiskach pracy oraz miejscach w kopalni (tab. 21). Wartość NDS wynosi 0,002 mg/m³ (jako suma iloczynów stężeń i współczynników rakotwórczości dla 9 rakotwórczych WWA). W tabeli przedstawiono sposób obliczania narażenia zawodowego na stężenie WWA w powietrzu na stanowiskach pracy (tab. 20).

Tabela 20. Sposób obliczania narażenia zawodowego na stężenie WWA w powietrzu na stanowiskach pracy. Źródło: CIOP-PIB (06.2023)

Tabela 1. Wartości współczynników rakotwórczości dla dziewięciu WWA				
Lp.	Nazwa związku	Stężenie [mg/m ³]	Względny współczynnik kancerogenności, k	Wartość k
1.	Dibenzo[a,h]antracen	c ₁	k ₁	5
2.	Benzo[a]piren	c ₂	k ₂	1
3.	Benzo[a]antracen	c ₃	k ₃	0,1
4.	Benzo[b]fluoranten	c ₄	k ₄	0,1
5.	Benzo[k]fluoranten	c ₅	k ₃	0,1
6.	Indeno[1,2,3-c,d]piren	c ₆	k ₆	0,1
7.	Antracen	c ₇	k ₇	0,01
8.	Benzo[g,h,i]perylene	c ₈	k ₈	0,01
9.	Chryzen	c ₉	k ₉	0,01

Wartości c₁ do c₉ wyrażają stężenia poszczególnych WWA, uzyskane z pomiarów. Wskaźnik narażenia W_{WWA} dla 9 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podanych w tabeli 1 oblicza się wg następującego wzoru: $W_{WWA} = (c_1 \cdot k_1) + (c_2 \cdot k_2) + (c_3 \cdot k_3) + (c_4 \cdot k_4) + (c_5 \cdot k_3) + (c_6 \cdot k_6) + (c_7 \cdot k_4) + (c_8 \cdot k_4) + (c_9 \cdot k_4)$.

Tabela 21. Wyniki pomiarów stężenia WWA na wytypowanych stanowiskach pracy oraz miejscach w kopalni

Nr próbki	Miejsce pomiarowe/stanowisko pracy	Stężenie WWA [mg/m ³]	Stężenie WWA [ng/m ³]
1	Operator ładowarki	0,00006	60
2	Operator ładowarki	< 0,00001	< 10
3	Operator ładowarki	0,00002	20
4	Operator ładowarki	< 0,00001	< 10
5	Operator ładowarki	0,00003	30
6	Operator wozu odstawczego	0,00004	40
7	Operator wozu odstawczego	< 0,00001	< 10
8	Operator wozu odstawczego	< 0,00001	< 10
9	Operator wozu odstawczego	< 0,00001	< 10
10	Operator wozu odstawczego	0,00002	20
11	Oddział wydobywczy	0,0009	900
12	Oddział wydobywczy	0,0011	1100
13	Oddział wydobywczy	0,0007	700
14	Komora remontowa maszyn ciężkich	< 0,00001	< 10
15	Komora remontowa maszyn ciężkich	< 0,00001	< 10

W żadnym z wytypowanych miejsc pomiarowych nie stwierdzono przekroczeń NDS dla WWA, najwyższe zmierzone stężenie oscylowało w okolicach 50% wartości NDS (na oddziałach wydobywczych), natomiast na wytypowanych stanowiskach pracy operatorów maszyn górniczych było poniżej 0,1 NDS (tab. 21). W pracy *Characterization of Fine Particle Material in Ambient Air and Personal Samples from an Underground Mine* [84] autorzy podają zmierzone stężenia poszczególnych WWA na poziomie od 0,8 ng/m³ do 6000 ng/m³ w zależności od miejsca pomiarowego (dozymetria indywidualna i pomiar w wybranych lokalizacjach). Podobne poziomy stężenie uzyskano w prezentowanej serii pomiarowej dla wytypowanych miejsc i stanowisk pracy (tab. 21). Autorzy przedstawili również wyniki cząstkowe pomiarów dla dozymetrii indywidualnej oraz wybranych miejsc. Stężenia WWA były wyższe w przypadku dozymetrii indywidualnej, niż dla pomiarów dla wybranych miejsc pomiarowych, czyli odwrotnie niż w zaprezentowanej w pracy serii pomiarowej. Prawdopodobnie wynika to, ze specyfiki danej kopalni oraz warunków wentylacyjno-klimatycznych panujących w konkretnych miejscach pomiarowych. W innej pracy *Zagrożenia spalinami silników Diesla – opracowanie CIOP 2010* [85] autorzy badali udział WWA w dwóch frakcjach cząstek stałych pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym – frakcji 0,25 μm oraz frakcji 10 μm. Większość WWA znajdowała się we frakcji o wielkości cząstek do 0,25 μm, a zmierzone stężenia były w przedziale od 30 ng/m³ do 260 ng/m³, czyli na podobnych poziomach jakie uzyskano w pomiarach na stanowiskach pracy operatorów maszyn górniczych (w prezentowanej w pracy doktorskiej serii pomiarowej pobierano frakcję respirabilną pyłu – wielkość cząstek do 4 μm). W kolejnej pracy *Underground emissions and miners' personal exposure to diesel and renewable diesel exhaust in a Swedish iron ore mine* [86] autorzy przedstawili wyniki pomiarów stężenia WWA w kopalni rudy żelaza na różnych stanowiskach pracy, w tym dla operatorów maszyn górniczych oraz osób pracujących bezpośrednio w wyrobisku. Stężenia

wahały się od kilkudziesięciu ng/m³ do 5000 ng/m³ (podobnie jak w pierwszej cytowanej pracy) [84]. Przeważnie najniższe wartości zmierzono dla operatorów maszyn górniczych, natomiast wyższe dla osób pracujących bezpośrednio w wyrobisku górniczym. Podobne stężenia zmierzono w prezentowanej w niniejszej pracy doktorskiej serii pomiarowej. Niższe stężenia dla operatorów są prawdopodobnie związane z filtracją powietrza w kabinach maszyn górniczych oraz częściową izolacją od zanieczyszczeń operatorów pracujących wewnątrz kabiny.

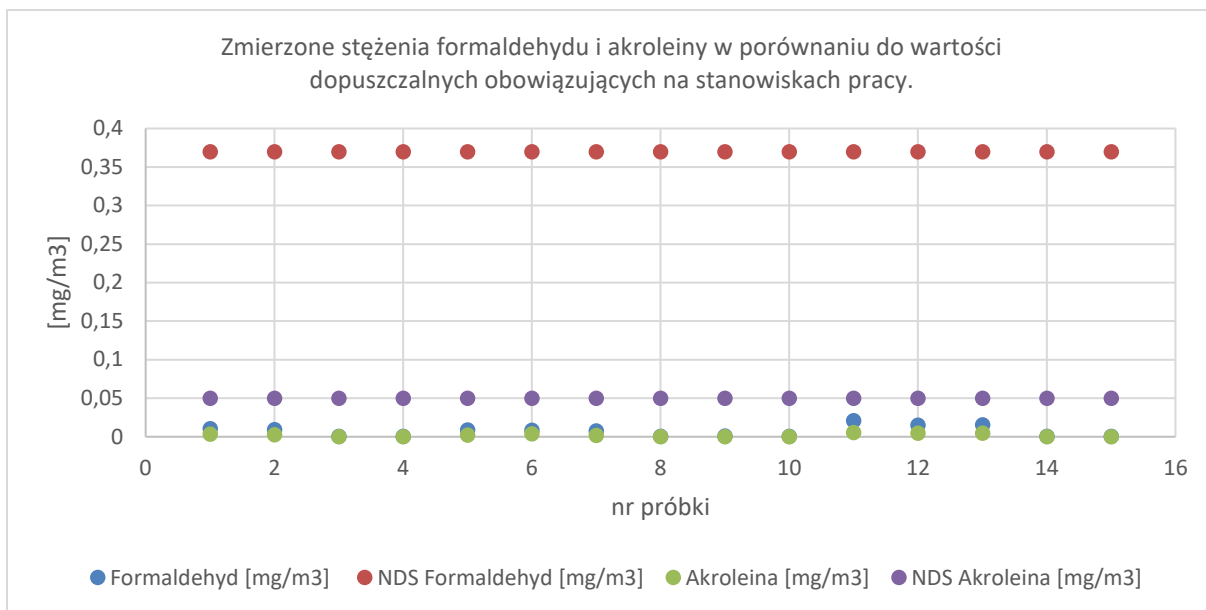
8.8. Wyniki pomiarów stężeń dla formaldehydu i akroleiny

W poniższej tabeli przedstawiono wyniki pomiarów stężeń dla formaldehydu i akroleiny wykonanych na 15 wytypowanych stanowiskach pracy oraz miejscach pomiarowych w podziemnych wyrobiskach górniczych (tab. 22).

Tabela 22. Wyniki pomiarów stężeń dla formaldehydu i akroleiny wykonanych na 15 wytypowanych stanowiskach pracy oraz miejscach pomiarowych w podziemnych wyrobiskach górniczych

Nr próbki	Miejsce pomiarowe/stanowisko pracy	Formaldehyd [mg/m ³]	Akroleina [mg/m ³]
1	Operator ładowarki	0,0104	0,0034
2	Operator ładowarki	0,0094	0,0029
3	Operator ładowarki	0,0008	0,0004
4	Operator ładowarki	0,0006	0,0004
5	Operator ładowarki	0,0088	0,0022
6	Operator wozu odstawczego	0,0085	0,0040
7	Operator wozu odstawczego	0,0077	0,0018
8	Operator wozu odstawczego	0,0008	0,0003
9	Operator wozu odstawczego	0,0010	0,0003
10	Operator wozu odstawczego	0,0008	0,0004
11	Oddział wydobywczy	0,0210	0,0056
12	Oddział wydobywczy	0,0150	0,0049
13	Oddział wydobywczy	0,0155	0,0048
14	Komora remontowa maszyn ciężkich	0,0008	0,0003
15	Komora remontowa maszyn ciężkich	0,0007	0,0003

Na poniższym wykresie (rys. 28) przedstawiono uzyskane rezultaty w porównaniu do NDS obowiązujących dla formaldehydu (0,37 mg/m³) oraz akroleiny (0,05 mg/m³).



Rysunek 28. Porównanie wyników pomiarów stężeń formaldehydu i akroleiny z ich wartościami dopuszczalnymi na stanowiskach pracy

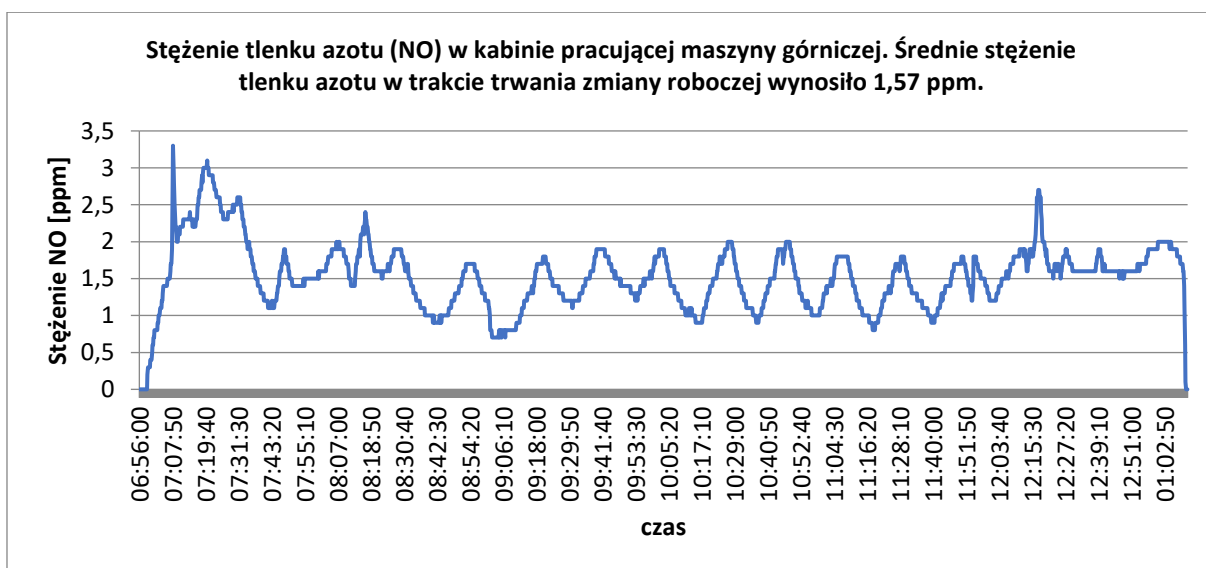
Na wszystkich miejscach pomiarowych, dla obu aldehydów, zmierzone wartości stężeń były znacznie poniżej NDS obowiązujących na stanowiskach pracy w Polsce (2023 r.). Podobnie jak dla innych związków, najwyższe stężenia zmierzono w wytypowanych miejscach pomiarowych na oddziałach górniczych, a najniższe stwierdzono na komorach remontowych maszyn. W przypadku operatorów maszyn górniczych stężenia wahały się od 0,008 mg/m³ do 0,0104 mg/m³ w przypadku formaldehydu oraz od 0,0003 mg/m³ do 0,0034 mg/m³ dla akroleiny (tab. 22). W pracy *Effects of blasting fumes on exposure and short-term lung function changes in tunnel construction workers* [87] autorzy przedstawili pomiary formaldehydu dla pracowników pracujących przy budowie podziemnych tuneli. Przedstawione średnie stężenia dla różnych badanych grup mieściły się w zakresie od 0,006 mg/m³ do 0,020 mg/m³ i były podobne do stężeń uzyskanych w niniejszej pracy, chociaż niektóre wyniki, szczególnie dla operatorów lub wytypowanych miejsc w kopalni, były kilka razy wyższe. Prawdopodobnie jest to spowodowane różnicami w warunkach-wentylacyjno-klimatycznych w obszarze budowy tuneli podziemnych i kopalń oraz ilością potencjalnych źródeł spalin i wielkością emisji z silników o zapłonie samoczynnym. W innej pracy *Indoor air formaldehyde (HCHO) pollution of urban coach cabins* [88] dotyczącej pomiarów stężenia formaldehydu w kabinach autobusów używanych w transporcie publicznym, autorzy zaprezentowali wyniki pomiarów w przedziale od 33,6 µg/m³ do 142,3 µg/m³ (od 0,0336 mg/m³ do 0,142 mg/m³), co pokazuje dużo wyższe narażenie w tych środkach transportu niż w kabinach operatorów maszyn górniczych. Autorzy pracy zwracają jednak uwagę, że spora część formaldehydu w kabinach autobusów może pochodzić z samych materiałów użytych do ich produkcji (siedzenia, obicia itp.), a nie tylko wynikać z samej emisji formaldehydu ze spalin. Zwrócono również uwagę na konieczność funkcjonowania sprawnego systemu wentylacji i klimatyzacji w tym typie transportu oraz rozważenia innej konstrukcji układu wylotowego emitującego spalinę. W maszynach górniczych pracujących pod ziemią działają bardzo wydajne systemy klimatyzacji, które umożliwiają wielokrotną wymianę powietrza w kabinie w ciągu określonej jednostki czasu, co z pewnością przyczynia się do obniżenia narażenia operatorów na stężenia aldehydów, które mogą być emitowane ze spalin silników o zapłonie samoczynnym.

8.9. Wyniki pomiarów stężeń dla tlenu i ditlenku azotu

Pomiar tlenu i ditlenku azotu na piętnastu wytypowanych stanowiskach i miejsc pomiarowych wykonano za pomocą mierników gazów firmy Dräger wyposażonych w czujniki elektrochemiczne. W przypadku pomiarów w maszynach górniczych urządzenie zostało założone bezpośrednio operatorowi danej maszyny w strefie oddychania, natomiast w przypadku wytypowanych miejsc, podobnie jak przy wcześniejszych pomiarach, urządzenia umieszczono na wysokości ok. 1,5 m do 2 m od spągu. Urządzenie zapisywało wyniki pomiaru z częstotliwością co 10 sekund (uśrednione stężenie w czasie 10 sekund pomiaru). Na poniższych wykresach (rys. 29 i 30) zaprezentowano przykładowe wyniki pomiarów dla wybranych stanowisk pracy oraz miejsc pomiarowych, natomiast pozostałe uzyskane wyniki zebrano w tabeli (tab. 23).



Rysunek 29. Przykładowe wyniki pomiarów stężenia dla ditlenku azotu w kabinie operatora maszyny górniczej



Rysunek 30. Przykładowe wyniki pomiarów stężenia dla tlenu azotu w kabinie operatora maszyny górniczej

Tabela 23. Tabela przedstawiająca wyniki pomiarów stężeń uzyskane dla wytypowanych miejsc i stanowisk pracy dla tlenu i ditlenku azotu. Zaprezentowane rezultaty są średnim wynikiem uzyskanym podczas zmiany roboczej

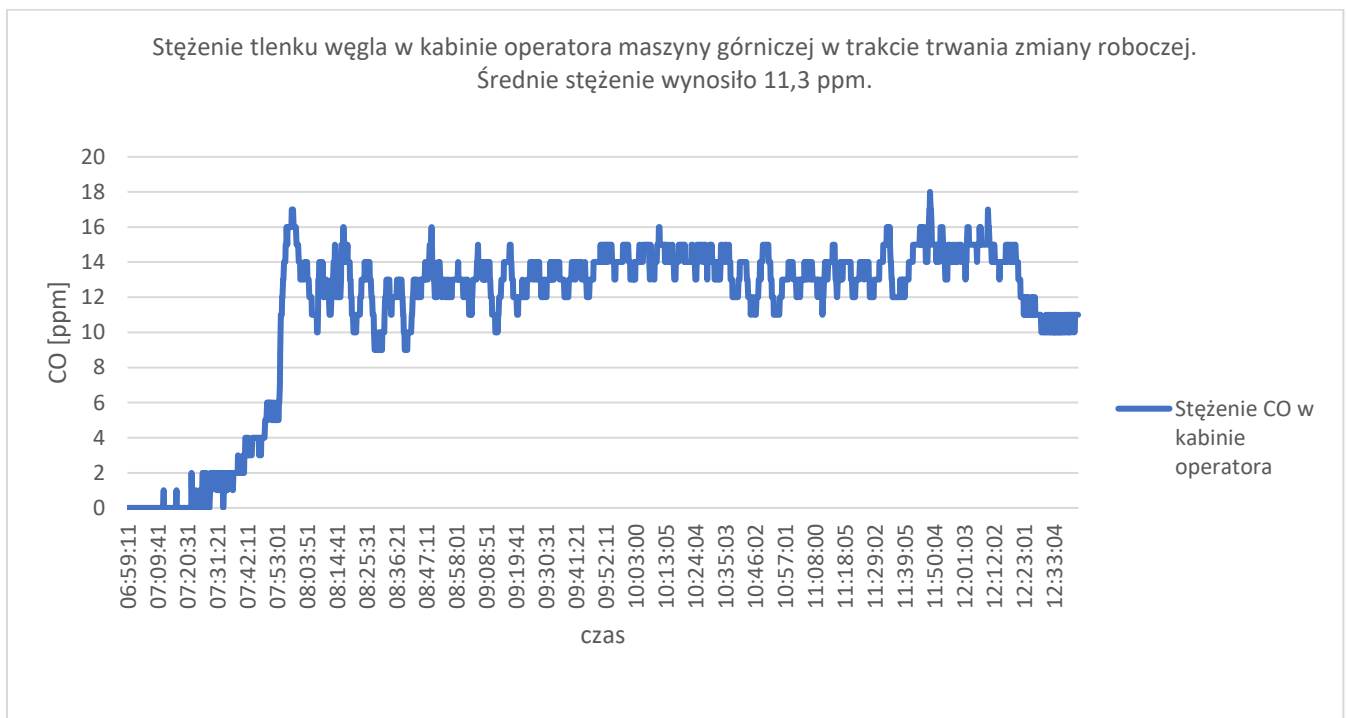
Nr próbki	Miejsce pomiarowe/stanowisko pracy	Tlenek azotu [ppm]	Ditlenek azotu [ppm]
1	Operator ładowarki	1,57	0,37
2	Operator ładowarki	1,11	0,22
3	Operator ładowarki	0,65	0,11
4	Operator ładowarki	1,22	0,25
5	Operator ładowarki	1,33	0,21
6	Operator wozu odstawczego	0,64	0,18
7	Operator wozu odstawczego	0,32	0,11
8	Operator wozu odstawczego	0,18	0,10
9	Operator wozu odstawczego	0,95	0,32
10	Operator wozu odstawczego	0,44	0,15
11	Oddział wydobywczy	1,35	0,24
12	Oddział wydobywczy	1,44	0,21
13	Oddział wydobywczy	1,11	0,22
14	Komora remontowa maszyn ciężkich	0,21	0,09
15	Komora remontowa maszyn ciężkich	0,18	0,08

Najwyższe dopuszczalne stężenie na stanowiskach pracy w Polsce dla tlenu azotu wynosi $2,5 \text{ mg/m}^3$ (średnio około 2 ppm przez całą zmianę roboczą), natomiast dla ditlenku azotu wynosi $0,7 \text{ mg/m}^3$ (średnio około 0,37 ppm przez całą zmianę roboczą). W przypadku pomiarów tlenu azotu w żadnym z przypadków nie przekroczono wartości NDS, natomiast w przypadku pomiarów ditlenku azotu w pierwszej serii pomiarowej zmierzono wartości zbliżone do 1 NDS. W pozostałych przypadkach wartości były dużo niższe (tab. 23). Porównując uzyskane wyniki pomiarów z danymi literaturowymi możemy znaleźć podobne wartości zmierzone przez innych autorów w podziemnych wyrobiskach górniczych. W pracy *Underground emissions and miners' personal exposure to diesel and renewable diesel exhaust in a Swedish iron ore mine* [86] autorzy pokazują wyniki zmierzone dla ditlenku azotu w kopalni rudy żelaza dla operatorów maszyn i osób pracujących bezpośrednio w wyrobisku górniczym. Zmierzone stężenia wahają się od 0,02 ppm do 0,18 ppm, z jedną maksymalną wartością wynoszącą około 0,65 ppm. Są one tożsame z wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy. Autorzy publikacji zauważyli również, że w ich serii pomiarowej nie ma większych różnic pomiędzy stężeniem ditlenku azotu w kabinach operatorów oraz osób pracujących bezpośrednio w wyrobiskach (podobne rezultaty można zauważyć w niniejszej pracy). Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że filtry kabinowe systemu klimatyzacji nie filtrują gazów nieorganicznych (tlenu i ditlenku azotu) z wysoką skutecznością, dlatego gazy te mogą swobodnie migrować z otoczenia maszyny do wnętrza kabiny operatora. W kolejnej pracy *Preliminary sources identification of nitric oxide (NO) emissions in underground mine* [89] autorzy podają zmierzone stężenia tlenu azotu w podziemnej kopalni rudy miedzi w zakresach od 0 ppm do około $5\div 10 \text{ ppm}$ w zależności od miejsca pomiarowego, z pewnymi pikami osiagającymi wartości powyżej kilkunastu ppm, w przypadku pomiarów w okresach związanych z robotami strzałowymi (używanie materiałów wybuchowych zawierających związki azotu) lub zwiększonym ruchem maszyn górniczych w danym rejonie. Średnie wyniki pokazane w niniejszym artykule są na wyższym poziomie, w porównaniu do wyników zaprezentowanych w omawianej serii pomiarowej (tab. 23), co tylko pokazuje jak różne warunki wentylacyjno-klimatyczne panują w różnych miejscach pomiarowych

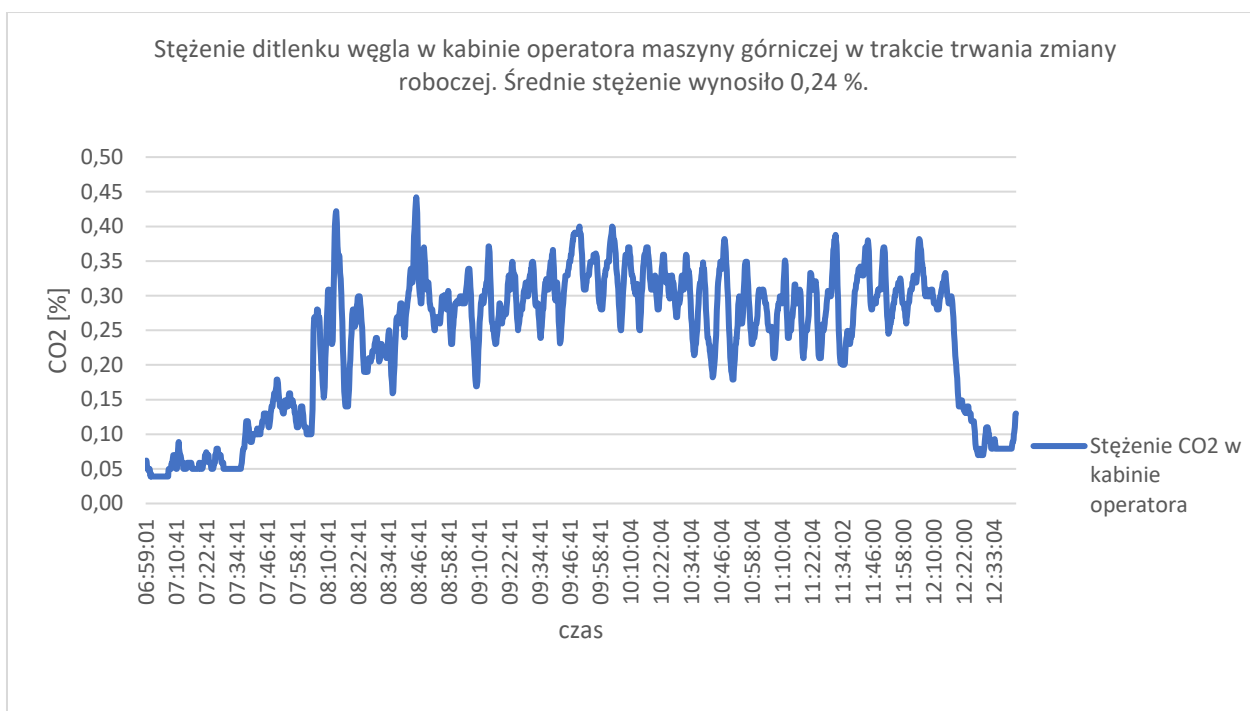
w podziemnych kopalniach. W kolejnej pracy dotyczącej powyższego zagadnienia *The Diesel Exhaust in Miners Study: II. Exposure Monitoring Surveys and Development of Exposure Groups* [90] autorzy przedstawili wyniki pomiarów tlenku i ditlenku azotu dla stanowisk powierzchniowych oraz różnych stanowisk zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych. W pracy pokazano, że stężenia tlenków azotu na powierzchni były około 10 razy niższe niż stężenia w podziemnych wyrobiskach górniczych, które wahały się w przedziale od około 0,20 ppm do 1,50 ppm dla tlenku azotu oraz od około 0,10 ppm do około 0,60 ppm dla ditlenku azotu. Dane pokazane przez autorów w dużym stopniu pokrywają się z rezultatami uzyskanymi w omawianej serii pomiarowej, zarówno dla tlenku jak i ditlenku azotu. Zaprezentowane w pracy maszyny górnicze spełniały również te same normy spalin, w które wyposażone były ładowarki i wozy odstawcze pracujące w kopalni, w której wykonano niniejszą serię pomiarową, co może być jednym z powodów zbieżności uzyskanych rezultatów, jednak nie jedynym, gdyż na całokształt mogą wpływać również inne czynniki takie jak warunki wentylacyjno-klimatyczne, ilość pracujących maszyn, jakość przewietrzania wyrobisk itp.

8.10. Wyniki pomiarów stężeń dla tlenku i ditlenku węgla

Pomiar tlenku i ditlenku węgla na piętnastu wytypowanych stanowiskach i miejscach pomiarowych wykonano za pomocą mierników gazów firmy Dräger wyposażonych w czujniki elektrochemiczne (tlenek węgla) oraz NDIR (ditlenek węgla). W przypadku pomiarów w maszynach górniczych urządzenie zostało założone bezpośrednio operatorowi danej maszyny w strefie oddychania, natomiast w przypadku wytypowanych miejsc, podobnie jak przy wcześniejszych pomiarach, urządzenia umieszczono na wysokości ok. od 1,5m do 2 m od spągu. Urządzenie zapisywało wyniki pomiaru z częstotliwością co 10 sekund (uśrednione stężenie w czasie 10 sekund pomiaru). Na poniższych wykresach (rys. 31 i 32) zaprezentowano przykładowe wyniki pomiarów dla wybranych stanowisk pracy oraz miejsc pomiarowych, całość uzyskanych wyników zebrano w tabeli (tab. 24).



Rysunek 31. Przykładowe wyniki pomiarów stężenia dla tlenku węgla w kabinie operatora maszyny górniczej



Rysunek 32. Przykładowe wyniki pomiarów stężenia dla ditlenku węgla w kabinie operatora maszyny górniczej

Tabela 24. Tabela przedstawiająca wyniki pomiarów stężeń uzyskane dla wytypowanych miejsc i stanowisk pracy w kopalni podziemnej dla tlenu i ditlenku węgla. Zaprezentowane rezultaty są średnim wynikiem uzyskanym podczas zmiany roboczej

Nr próbki	Miejsce pomiarowe/stanowisko pracy	Tlenek węgla [ppm]	Ditlenek węgla [%]
1	Operator ładowarki	11,3	0,31
2	Operator ładowarki	10,6	0,24
3	Operator ładowarki	5,8	0,19
4	Operator ładowarki	10,9	0,32
5	Operator ładowarki	7,7	0,21
6	Operator wozu odstawczego	5,5	0,23
7	Operator wozu odstawczego	4,2	0,19
8	Operator wozu odstawczego	6,9	0,18
9	Operator wozu odstawczego	8,1	0,20
10	Operator wozu odstawczego	7,2	0,22
11	Oddział wydobywczy	4,2	0,36
12	Oddział wydobywczy	3,6	0,24
13	Oddział wydobywczy	7,7	0,21
14	Komora remontowa maszyn ciężkich	0,4	0,15
15	Komora remontowa maszyn ciężkich	0,3	0,12

Najwyższe dopuszczalne stężenie na stanowiskach pracy w Polsce dla tlenku węgla wynosi 23 mg/m^3 (średnio około 20 ppm przez całą zmianę roboczą), natomiast dla ditlenku węgla wynosi 9000 mg/m^3 (średnio około 5000 ppm/0,5% przez całą zmianę roboczą). W żadnym ze stanowisk pracy oraz wytypowanych miejsc pomiarowych nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych wartości NDS zarówno dla tlenku jak i ditlenku węgla (tab. 24). W pracy *Carbon Dioxide concentration in mineworkings* [91] autor przedstawia pomiary ditlenku węgla oraz tlenu oraz ich wzajemną korelację w podziemnej kopalni w zależności od różnych warunków ciśnienia oraz zdarzeń, które mogą potencjalnie wystąpić w kopalniach np. gwałtowne zmiany ciśnienia atmosferycznego, tąpnięcie, wybuchy i wyrzuty gazów czy inne zjawiska. Zaprezentowane w pracy stężenia ditlenku węgla na średnim poziomie około 0,30% są porównywalnymi wartościami uzyskanymi w pomiarach na stanowiskach pracy operatorów maszyn górniczych (tab. 24). Niższe stężenia około od 0,10% do 0,15% uzyskano w komorach remontowych maszyn ciężkich, jest to prawdopodobnie spowodowane ich umiejscowieniem w kopalni (często blisko wlotu świeżego powietrza) oraz mniejszym ruchem maszyn w porównaniu do oddziałów wydobywczych. W pracy *Identification and Statistical Analysis of Impulse-Like Patterns of Carbon Monoxide Variation in Deep Underground Mines Associated with the Blasting Procedure* [92] autorzy analizują zmiany stężenia tlenku węgla w podziemnych kopalniach rudy miedzi w odniesieniu do robót strzałowych. Podczas pomiarów tlenku węgla jego średnie stężenie wahało się w okolicach $5 \div 10 \text{ ppm}$ (nie licząc incydentów związanych z robotami strzałowymi, gdzie jego stężenie wzrastało). Jest to podobny zakres stężeń jaki uzyskano podczas pomiarów na różnych stanowiskach pracy oraz wytypowanych miejscach w prezentowanej serii pomiarowej (tab. 24). W innej publikacji *Badania źródeł emisji tlenku węgla w kopalniach węgla kamiennego* [93] autorzy badali wpływ różnych procesów zachodzących w kopalniach węgla kamiennego (roboty strzałowe, przewietrzanie wyrobisk, transport kolejkami podwieszanymi) na stężenie tlenku węgla w powietrzu kopalnianym. Każdy z wyżej opisanych procesów miał pewien wpływ na chwilowe zmiany stężeń tlenku węgla w powietrzu, które powodowały wzrost jego stężenia do kilkudziesięciu ppm lub kilkuset ppm, jednak zmierzone wartości początkowe oscylowały na poziomie kilku ppm do kilkunastu ppm podobnie jak w zaprezentowanej serii pomiarowej (tab. 24).

8.11. Podsumowanie i wnioski

W zaprezentowanych seriach pomiarowych stężeń, w większości przypadków, najwyższe stężenia badanych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym zmierzono w wytypowanych miejscach w wyrobiskach górniczych i dla niektórych operatorów maszyn górniczych. Najniższe stężenia przeważnie odnotowano na komorach remontowych maszyn, które najczęściej są dobrze wentylowane oraz nie ma na nich tak dużego ruchu maszyn, w porównaniu do oddziałów wydobywczych. Również analiza danych literaturowych odnoszących się do poszczególnych zanieczyszczeń pokazała pewne podobieństwa w poziomach stężeń, które występują w innych podziemnych kopalniach lub podczas prac wykonywanych przy drążeniu podziemnych tuneli. Dużą zbieżność wyników można było zaobserwować np. w stosunku do tlenków azotu, szczególnie w kopalni, gdzie używane są maszyny o podobnym poziomie emisji drogowej jak w tej, w której wykonano prezentowaną serię pomiarową.

Rozdział 9. Pomiary stężeń zanieczyszczeń z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym przerośnym analizatorem spalin

9.1. Wstęp

Pomiar stężeń zanieczyszczeń emitowanych w spalinach pochodzących z samojezdnych maszyn górniczych w podziemnych kopalniach może być wykorzystany co najmniej w dwóch obszarach zarządzania ruchem zakładu górniczego. Pierwszym obszarem jest szeroko rozumiane bezpieczeństwo i higiena pracy, natomiast drugim efektywne zarządzanie parkiem maszynowym. Obszar zarządzania bezpieczeństwem pracy jest w przedsiębiorstwach górniczych zadaniem priorytetowym. Zanieczyszczenia emitowane w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym ze względu na swoje właściwości mogą stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia i bezpieczeństwa pracy załogi. Niezwykle istotną sprawą jest zapewnienie właściwego systemu monitorowania ich stężeń w kopalniach. Aby wykonać to w sposób prawidłowy należy monitorować źródło emisji jakim są układy wylotowe samojezdnych maszyn górniczych jak i skutki tych emisji w postaci zanieczyszczeń obecnych w powietrzu kopalnianym i na poszczególnych stanowiskach pracy. Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych precyzuje jakie są dopuszczalne stężenia poszczególnych gazów w powietrzu kopalnianym (art. 142). Szczególnie niskie stężenia wyznaczone zostały dla tlenu azotu, ditlenu siarki oraz tlenu węgla, które są jednymi z wielu zanieczyszczeń emitowanych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym. W niniejszym rozdziale przedstawiono propozycję monitorowania stężeń wybranych zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym oraz w jaki sposób można wykorzystać wyniki pomiarów stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w celu właściwego zarządzania bezpieczeństwem pracy w kopalni.

W pracy przedstawiono również zastosowane metody pomiarowe wraz z wyznaczeniem parametrów walidacyjnych oraz niepewności pomiarowej uwzględniającej pomiary w podziemnych wyrobiskach górniczych. Uzyskane wyniki pomiarów stężeń poszczególnych zanieczyszczeń emitowanych w spalinach mogą być również wykorzystane do zarządzania parkiem maszynowym w kopalniach poprzez ich analizę pod kątem stężeń poszczególnych zanieczyszczeń i podjęcia próby wstępnej oceny potencjalnych usterek (np. awarii czy nieprawidłowej pracy silnika lub układów oczyszczania spalin).

9.2. Opis stanowiska pomiarowego

Pomiar stężeń wybranych zanieczyszczeń pochodzących z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych powinien odbywać się w miejscach o określonych warunkach wentylacyjno-klimatycznych oraz zapewniających możliwość wykonania pracy w sposób bezpieczny dla osób realizujących pomiary. Są to konieczne warunki, które umożliwią późniejsze porównanie uzyskiwanych wyników badań i pomiarów w dłuższym okresie czasu oraz w różnych lokalizacjach np. rejonach czy oddziałach danej kopalni podziemnej. Mając na uwadze

powyższe informacje, jako miejsce/stanowisko pomiarowe wybrano komory remontowe maszyn (KMC). Zdecydowano się na taką lokalizację ze względu na kilka istotnych czynników. Po pierwsze są to miejsca wydzielone w każdej kopalni. Po drugie, warunki wentylacyjno-klimatyczne, a w szczególności temperatura powietrza, są na poziomach umożliwiających właściwe wykonanie pomiarów wybranych stężeń zanieczyszczeń z układów wylotowych. Po trzecie, z punktu widzenia bezpieczeństwa i higieny pracy, istnieje możliwość wydzielenia obszaru, w którym można przeprowadzić powyższe pomiary zapewniając odpowiednie i bezpieczne warunki pracy dla osób, które je wykonują (wygrodenie miejsca pomiarów z ruchu pozostałych maszyn górniczych, większa dostępność świeżego powietrza potrzebnego do właściwego przewietrzania miejsca pomiarowego oraz obecność osób związanych z serwisem i naprawą maszyn górniczych).

Przed ostatecznym wytypowaniem właściwego stanowiska pomiarowego przeprowadzono pomiary stężeń zanieczyszczeń z układów wylotowych również w innych lokalizacjach w podziemnych wyrobiskach górniczych np. na oddziałach wydobywczych czy drogach transportu/odstawy urobku, jednak te lokalizacje nie do końca spełniały wszystkie wymagania, w szczególności jeśli chodzi o zorganizowanie bezpiecznego i wydzielonego stanowiska pomiarowego oraz powtarzalności warunków wentylacyjno-klimatycznych. Oddziały wydobywcze, w tym drogi odstawy urobku, ze względu na postępujące prace związane z fedrunkiem i przesuwaniem się frontu robót górniczych w czasie, charakteryzują się dużą zmiennością, co nie uniemożliwiło wytypowanie właściwych stanowisk pomiarowych.

9.3. Opis metodyki i zakresu pomiarowego oraz procedury pomiaru i pobierania próbek

Podczas realizacji badań i pomiarów używano mierniki i analizatory spalin będące na wyposażeniu Centrum Badań Jakości sp. z o. o. w Lubinie. Wszystkie używane urządzenia, którymi były wykonywane pomiary, miały ważne świadectwa kalibracji/wzorcowania oraz były rutynowo sprawdzane w dniu pomiarowym mieszkankami gazów o znanym stężeniu, w celu weryfikacji poprawności wskazań w zakresie niepewności oszacowanej na etapie walidacji metody. Wszystkie mieszaniny wzorcowe pochodziły od renowowanych dostawców oraz posiadały certyfikaty zgodne z obowiązującymi przepisami dla tego typu mieszanin.

Pomiary stężeń zanieczyszczeń z układów wylotowych maszyn górniczych były wykonane zgodnie z następującymi dokumentami, które zostały uzupełnione i zmodyfikowane podczas realizacji pracy doktorskiej, w szczególności w obszarze zapisów z pomiarów oraz sposobu archiwizacji danych:

- a) „Instrukcja wykonywania pomiarów emisji NO, NO₂, CO, SO₂ ze spalin silników Diesla SMG stosowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych”,
- b) „Oznaczanie stężeń gazów w spalinach pochodzących z układów wylotowych oraz w gazach odlotowych z wykorzystaniem analizatora spalin” – instrukcja badawcza nr WKJ-4/IB/207.

Do pomiarów stężeń wybranych gazowych zanieczyszczeń i cząstek stałych w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym w samojezdnych maszynach górniczych wykorzystano analizator spalin firmy Ecom (model J2KN). Analizator wyposażony był w różne czujniki co umożliwia pomiary wybranych parametrów w następujących zakresach pomiarowych:

O ₂	(0 ÷ 21)%	czujnik elektrochemiczny
CO	(0 ÷ 4000) ppm	czujnik elektrochemiczny
NO	(0 ÷ 5000) ppm	czujnik elektrochemiczny
NO ₂	(0 ÷ 1000) ppm	czujnik elektrochemiczny
NO _x	(0 ÷ 5000) ppm	metoda obliczeniowa (suma NO i NO ₂)
SO ₂	(0 ÷ 5000) ppm	czujnik elektrochemiczny
C _x H _y	(0 ÷ 4)%	czujnik katalityczny
CO ₂	(0 ÷ 20)%	czujnik podczerwieni
Temp. spalin	zakres pomiarowy (0÷500) °C	
Temp. powietrza	zakres pomiarowy (0÷99) °C	

Pomiar cząstek stałych – metoda porównawcza ze skalą zaczernienia filtra wg normy DIN51402.

Dodatkowo analizator wyposażony jest w mobilny panel sterujący urządzeniem z własnym zasilaniem bateryjnym, zestaw sond, rejestrator umożliwiający wydruk bieżących wyników oraz wzornik stopnia zaczernienia w skali od 0 do 9. Sondy służące do pobierania próbek oraz linia transferowa były grzane w celu eliminacji wykrapłania się pary wodnej oraz posiadały filtry przeciwpływowe. Poniżej przedstawiono zdjęcie analizatora spalin używanego podczas pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych (rys. 33).



Rysunek 33. Analizator spalin Ecom J2KN (www.introl.pl 06.2023)

Podczas pomiarów warunków otoczenia wykorzystano mierniki wielogazowe firmy Dräger, np. modele X-am 5600 lub X-am 5000. Mierniki posłużyły do pomiaru warunków otoczenia przed przystąpieniem do właściwych pomiarów – ocena poziomu tła wybranych parametrów, które mogłyby mieć wpływ

na pomiar stężeń wybranych zanieczyszczeń z układów wylotowych np. pomiar stężenia tlenu, ditlenku węgla czy tlenków azotu (rys. 34).



Rysunek 34. Miernik wielogazowy Dräger X-am 5600 służący do pomiaru stężeń wybranych parametrów powietrza na stanowisku pomiarowym (drager.com 06.2023)

Do pomiaru warunków wentylacyjno-klimatycznych otoczenia (temperatura, wilgotność, ciśnienie) przed rozpoczęciem pomiarów stężeń zanieczyszczeń wykorzystano anemometr firmy Kestrel serii 5000 (rys. 35).



Rysunek 35. Miernik warunków środowiskowych Kestrel 5000 (<https://pomiarymetr.pl> 06.2023)

9.4. Procedura pomiaru stężeń wybranych zanieczyszczeń pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym w podziemnych wyrobiskach górniczych

W celu standaryzacji pomiarów, samojezdne maszyny górnicze oraz warunki środowiskowe gdzie odbywały się pomiary spełniały następujące kryteria:

- temperatura robocza oleju silnikowego badanej maszyny wynosiła około 90 °C,
- pomiar wykonano w miejscu, które jest dobrze przewietrzane i panowały w nim stabilne warunki środowiskowe (brak gwałtownych skoków temperatury, wilgotności czy ciśnienia) np. w wyznaczonych miejscach na komorze remontowej maszyn,
- maszyny były sprawne, a w szczególności wszystkie elementy mające wpływ na poziom stężeń zanieczyszczeń (np. silnik czy układy oczyszczania spalin).

Dany typ samojezdnej maszyny górniczej poddawany cyklicznym badaniom powinien być opomiarowany w miarę możliwości w tym samym miejscu (pozwoli to na uzyskanie wiarygodnych wyników pomiarów i śledzenie trendów zmian wielkości stężeń emitowanych związków w zależności od stopnia wyeksploatowania danej maszyny lub zaobserwować ewentualne usterki czy nieprawidłową pracę silnika lub układów doczyszczania spalin).

Po spełnieniu wyżej wymienionych kryteriów wykonano pomiary stężeń wybranych zanieczyszczeń z układów wylotowych. W tym celu wykonano następujące czynności:

- wprowadzono maszynę w tryb pracy na biegu jałowym,
- przed przystąpieniem do pomiarów stężeń z układów wylotowych zmierzono warunki środowiskowe panujące w otoczeniu, w którym odbywał się pomiar stężeń zanieczyszczeń (temperatura, wilgotność, ciśnienie, skład jakościowy powietrza: tlen, tlenki węgla, ditlenek siarki, tlenki azotu),
- umieszczono sondę pomiarową w układzie wylotowym SMG za ostatnim elementem oczyszczającym spaliny,
- na każdej wybranej prędkości obrotowej wykonano pomiary stężeń zanieczyszczeń w spalinach. Podczas trwania pomiaru stężeń czekano do czasu ustabilizowania się wartości stężeń na każdym z czujników mierzącym poszczególne gazy (w praktyce trwa to około 5 minut). Po ustabilizowaniu się stężeń, wykonano minimum 5-10 odczytów w odstępach co około 10 do 15 sekund. Jako wartość końcową przyjęto średnią arytmetyczną z trzech ostatnich odczytów,
- pomiar stężeń wykonano na minimum trzech prędkościach obrotowych (bieg jałowy, 50% maksymalnej prędkości obrotowej i 100% maksymalnej prędkości obrotowej).

Po przeprowadzeniu każdego z pomiarów stężeń wypełniono poniższą kartę pomiarową, w której znajdują się wszystkie wyniki pomiarów stężeń wybranych zanieczyszczeń emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym. Karty te mogą służyć do prowadzenia monitorowania pomiarów stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w trakcie całego czasu eksploatacji maszyny (przykład wykorzystania opisano poniżej). Przykładową uzupełnioną kartę pomiarową przedstawiono w tabeli (tab. 25).

Tabela 25. Przykładowa uzupełniona karta pomiarowa

**KARTA POMIARÓW STĘŻEŃ WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ POCHODZĄCYCH ZE
SPALIN SILNIKÓW O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM PRACUJĄCYCH
W SAMOJEZDNYCH MASZYNACH GÓRNICZYCH**

KARTA NR.....

DANE OGÓLNE DOTYCZĄCE MASZYNY I POMIARU						
Typ maszyny	LKP0903					
Prędkość obrotowa [rpm]	900					
Ilość godzin pracy silnika	10000					
Data/miejsce wykonywania pomiarów	Podziemne wyrobisk górnicze, Kopalnia rud....					
Analizator spalin	Ecom J2KN					
WYNIKI POMIARÓW STĘŻEŃ ZANIECZYSZCZEŃ Z UKŁADU WYLOTOWEGO						
CO ₂ [%]	CO [ppm]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	C _x H _y [%]
3,71	0	286	28,1	314,1	0	0,00
3,72	0	288	26,7	314,7	0	0,00
3,74	0	291	25,4	316,4	0	0,00
3,75	0	293	23,9	316,9	0	0,00
3,74	0	295	22,5	317,5	0	0,00
3,76	0	297	21,2	318,2	0	0,01
3,77	0	299	19,9	318,9	0	0,01
3,78	0	301	18,7	319,7	0	0,01
3,79	0	303	17,6	320,6	0	0,01
3,80	0	305	16,6	321,6	0	0,01
3,81	0	307	15,7	322,7	0	0,01
3,82	1	307	14,9	321,9	0	0,01
3,81	2	308	14,1	322,1	0	0,01
3,83	3	310	13,5	323,5	0	0,01
3,82	4	312	12,8	324,8	0	0,01
3,83	6	313	12,4	325,4	0	0,01
3,84	6	313	11,9	324,9	0	0,01
3,83	6	313	12,3	325,2	0	0,01
Średnia CO ₂ [%]	Średnia CO [ppm]	Średnia NO [ppm]	Średnia NO ₂ [ppm]	Średnia NO _x [ppm]	Średnia SO ₂ [ppm]	Średnia C _x H _y [%]
3,83	6	313	12,2	325,1	0	0,01
WYNIKI POMIARÓW ŚRODOWISKOWYCH W OKOLICY UKŁADU WYLOTOWEGO MASZYNY						
CO ₂ [%]	CO [ppm]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	C _x H _y [%]
0,30	0	4	0	4	0	0
WARUNKI ŚRODOWISKOWE I SKŁAD POWIETRZA KOPALNIANEGO						
Wilgotność [%]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [hPa]	O ₂ [%]	CO [ppm]	CO ₂ [%]	NO _x [ppm]
40	19,8	1056	20,8	0	0,15	0
Pomiar cząstek stałych wg skali Boscha			Odczyt 1	Odczyt 2	Odczyt 3	Średnia
Uwagi	Brak uwag, maszyna sprawna.		3	3	3	3

9.5. Walidacja metody pomiarowej wraz z oszacowaniem niepewności pomiarów poszczególnych parametrów uwzględniająca inne niż na powierzchni warunki wentylacyjno-klimatyczne w kopalni podziemnej

Walidacja jest potwierdzeniem, przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego zastosowania (EN ISO 8402).

Poniższe opracowanie dotyczy statystycznej oceny wyników oznaczania wybranych zanieczyszczeń oraz innych gazów w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym: tlenu, tlenku węgla, ditlenku węgla, tlenku azotu, ditlenku azotu, sumy NO_x, ditlenku siarki, węglowodorów oraz cząstek stałych.

Walidację przeprowadzono na próbkach rzeczywistych pobranych z samojezdnych maszyn górniczych pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych oraz na próbkach gazów wzorcowych. Podczas szacowania niepewności całkowitej metody uwzględniono niepewności związane z pomiarem gazów wzorcowych oraz próbek rzeczywistych, co pozwoliło włączyć do budżetu niepewności pomiarowej niepewność związaną z innymi warunkami wentylacyjno-klimatycznymi panującymi w podziemnych wyrobiskach górniczych, w porównaniu do warunków panujących podczas pomiarów na powierzchni czy w warunkach laboratoryjnych.

W trakcie walidacji metody pomiarowej oszacowano niepewność następujących parametrów:

- niepewność gazów wzorcowych/kalibracyjnych (wartość podana przez producenta),
- niepewność związana z wzorcowaniem aparatu (wartość podana przez producenta),
- powtarzalność metody pomiarowej,
- odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną metody pomiarowej,
- niepewność precyzji pośredniej wynikająca z pomiarów próbek rzeczywistych różnych maszyn w podziemnych wyrobiskach górniczych,
- niepewność całkowitą metody.

Do analizy statystycznej użyty został autorski program e-stat prof. dr hab. Wojciecha Hyka z Uniwersytetu Warszawskiego. Zastosowany program został zwalidowany i obecnie jest zaakceptowany przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA) do przeprowadzania obliczeń statystycznych dla zbiorów wyników pomiarów. Pozwala on na przeprowadzanie szeregu testów statystycznych wraz z oszacowaniem niepewności poszczególnych parametrów walidacyjnych (program był również używany w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy do obliczeń parametrów statystycznych).

9.5.1. Oszacowanie niepewności związanej z gazami wzorcowymi

Podczas walidacji metody pomiarowej użyto trzech mieszanek gazów wzorcowych. Wszystkie mieszanki gazowe pochodziły od renomowanych producentów (Air Liquide oraz Messer), posiadały właściwe certyfikaty oraz wyznaczone niepewności przygotowania poszczególnych gazów w danej mieszance.

Podane niepewności względne dla każdego z gazów były niepewnościami rozszerzonymi ($k=2$, poziom ufności 95%)

W pierwszej mieszance znajdowały się następujące gazy:

- Ditlenek siarki - 96,52 ppm \pm 3% wartości certyfikowanej,
- Tlenek azotu - 206,1 ppm \pm 3% wartości certyfikowanej,
- Tlenek węgla - 297,8 ppm \pm 3% wartości certyfikowanej,
- Ditlenek węgla - 759,7 ppm \pm 3% wartości certyfikowanej.

Skład drugiej mieszanki gazowej:

- Ditlenek azotu - 121,5 ppm \pm 3% wartości certyfikowanej,
- Tlen - 12,99 % \pm 2% wartości certyfikowanej.

Skład trzeciej mieszanki gazowej:

- Metan – 1,01 % \pm 2% wartości certyfikowanej,
- Etan – 1,03% \pm 2% wartości certyfikowanej,
- Propan – 1,01% \pm 2% wartości certyfikowanej,
- Izobutan – 1,01% \pm 2% wartości certyfikowanej,
- Butan – 1% \pm 2% wartości certyfikowanej,
- Neo-pentan – 1% \pm 2% wartości certyfikowanej,
- Izopentan – 1% \pm 2% wartości certyfikowanej,
- Pentan – 1% \pm 2% wartości certyfikowanej.

Do dalszych obliczeń walidacyjnych użyto niepewności standardowych dla poszczególnych mieszanin gazowych (niepewność rozszerzona podana przez producenta na certyfikacie została podzielona przez współczynnik rozszerzenia $k=2$) (tab. 26).

Tabela 26. Wartość niepewności dla poszczególnych gazów w mieszankach wzorcowych podana przez producenta

Gaz wzorcowy	Niepewność rozszerzona z certyfikatu [%]	Współczynnik rozszerzenia $k=2$	Niepewność standardowa [%]
Ditlenek siarki	3	2	1,5
Tlenek azotu	3	2	1,5
Tlenek węgla	3	2	1,5
Ditlenek węgla	3	2	1,5
Ditlenek azotu	3	2	1,5
Tlen	2	2	1
Metan	2	2	1
Etan	2	2	1
Propan	2	2	1
Izobutan	2	2	1
Butan	2	2	1
Neo-pentan	2	2	1
Izopentan	2	2	1
Pentan	2	2	1

9.5.2. Szacowanie niepewności związanej z wzorcowaniem aparatu

Podczas etapu walidacji metody pomiarowej użyto analizatora spalin firmy Ecom, model J2KN. Urządzenie posiadało świadectwo wzorcowania dla poszczególnych gazów wraz z określonymi niepewnościami pomiarowymi ($k=2$, poziom ufności 95%). Niepewności standardowe, które zostały użyte do dalszych obliczeń walidacyjnych zostały oszacowane w analogiczny sposób jak dla mieszanek gazowych tzn. niepewność rozszerzona pochodząca ze świadectwa wzorcowania aparatu została podzielona przez współczynnik rozszerzenia $k=2$ (tab. 27).

Tabela 27. Niepewności standardowe i rozszerzone podane przez producenta na świadectwie wzorcowania analizatora spalin

Gaz wzorcowy	Niepewność rozszerzona z certyfikatu [%]	Współczynnik rozszerzenia $k=2$	Niepewność standardowa [%]
Ditlenek siarki	1	2	0,5
Tlenek azotu	1	2	0,5
Tlenek węgla	1	2	0,5
Ditlenek węgla	1	2	0,5
Ditlenek azotu	1	2	0,5
Tlen	0,1	2	0,05
Węglowodory	1	2	0,5

9.5.3. Szacowanie niepewności związanej z powtarzalnością metody pomiarowej

Powtarzalność jest to precyzja wyników otrzymanych przez tego samego analityka przy użyciu tego samego sprzętu pomiarowego, w tym samym laboratorium, w krótkim okresie czasu. Powtarzalność oraz jej niepewność wyznaczono przez pomiar wyżej wymienionych mieszanek wzorcowych dla wybranych zanieczyszczeń gazowych (ditlenek siarki, tlenek i ditlenek węgla, tlenek i ditlenek azotu, węglowodorów oraz pomiaru cząstek stałych wg skali Boscha).

- a) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku siarki w warunkach powtarzalności. Niepewność powtarzalności metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego. RSD_{powt} wynosi 0,0057 (rys. 36).

Powtarzalność

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium w warunkach ściśle ustalonych)

Dane

Seria nr	$X_{eksp,i}$	n	$X_{eksp,śr}$	$S(X_{eksp})$
1	Edytuj Ukryj 96 95 96 96 95	5	95,6	0.54772256
2	Edytuj Ukryj 95 96 95 96 95	5	95,4	0.54772256
3	Edytuj Ukryj 95 96 96 95 96	5	95,6	0.54772256
4				

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń: 8

Dodaj Wyznacz

Komentarz

Szacowanie niepewności pomiaru ditlenku siarki w warunkach powtarzalności. Poziom stężenia wzorca gazowego - 96,52 ppm ± 3% wartości certyfikowanej

Jednorodność wariancji

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{kryt}(95\%, 4, 4)$: 6.3882329

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)
 F_{eksp} : 1 ($s_1^2 = s_2^2$, $P = 50\%$)

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
 f : 12 | $t_{kryt}(95\%, 12)$: 2.1787938

Średnia ogólna
 $X_{eksp,śr}$: 95.533333

Odczylenie standardowe powtarzalności
 SD_{powt} : 0.54772256

Względne odchylenie standardowe powtarzalności
 RSD_{powt} : 0.0057333136

Granica powtarzalności
 $f_{powt} = t_{kryt} \sqrt{2} SD_{powt}$: 1.6876864

Względna granica powtarzalności
 $f_{powt,wzg} = t_{kryt} \sqrt{2} RSD_{powt}$: 0.017665943

Jednorodność średnich (tabela ANOVA)

Źródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Wewnątrzgrupowa (losowa, MSE)	12	0.3
Międzygrupowa (kontrolowana, MSTR)	2	0.066666667
Całkowita (MST)	14	0.266666667

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{kryt}(95\%, 12, 2)$: 19.412511

Wartość eksperymentalna F
 F_{eksp} : 4.5 ($X_{sr,1} = \dots = X_{sr,3}$, $P = 80.4\%$)

Rysunek 36. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku siarki w warunkach powtarzalności

- b) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu azotu w warunkach powtarzalności. Niepewność powtarzalności metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego. RSD_{powt} wynosi 0,0043 (rys. 37).

Powtarzalność

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium w warunkach ściśle ustalonych)

Dane

Seria nr	$X_{eksp,i}$	n	$X_{eksp,śr}$	$S(X_{eksp})$
1	Edytuj Pokaż	5	205	1
2	Edytuj Pokaż	5	205,8	0.83666003
3	Edytuj Pokaż	5	205,8	0.83666003
4				

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń: 8

Dodaj Wyznacz

Komentarz

Szacowanie niepewności pomiaru tlenu azotu w warunkach powtarzalności. Poziom stężenia wzorca gazowego - 205,1 ppm ± 3% wartości certyfikowanej

Jednorodność wariancji

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{kryt}(95\%, 4, 4)$: 6.3882329

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)
 F_{eksp} : 1.4285714 ($s_1^2 = s_2^2$, $P = 63.1\%$)

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
 f : 12 | $t_{kryt}(95\%, 12)$: 2.1787938

Średnia ogólna
 $X_{eksp,śr}$: 205.86667

Odczylenie standardowe powtarzalności
 SD_{powt} : 0.89442719

Względne odchylenie standardowe powtarzalności
 RSD_{powt} : 0.0043446917

Granica powtarzalności
 $f_{powt} = t_{kryt} \sqrt{2} SD_{powt}$: 2.7559804

Względna granica powtarzalności
 $f_{powt,wzg} = t_{kryt} \sqrt{2} RSD_{powt}$: 0.013387211

Jednorodność średnich (tabela ANOVA)

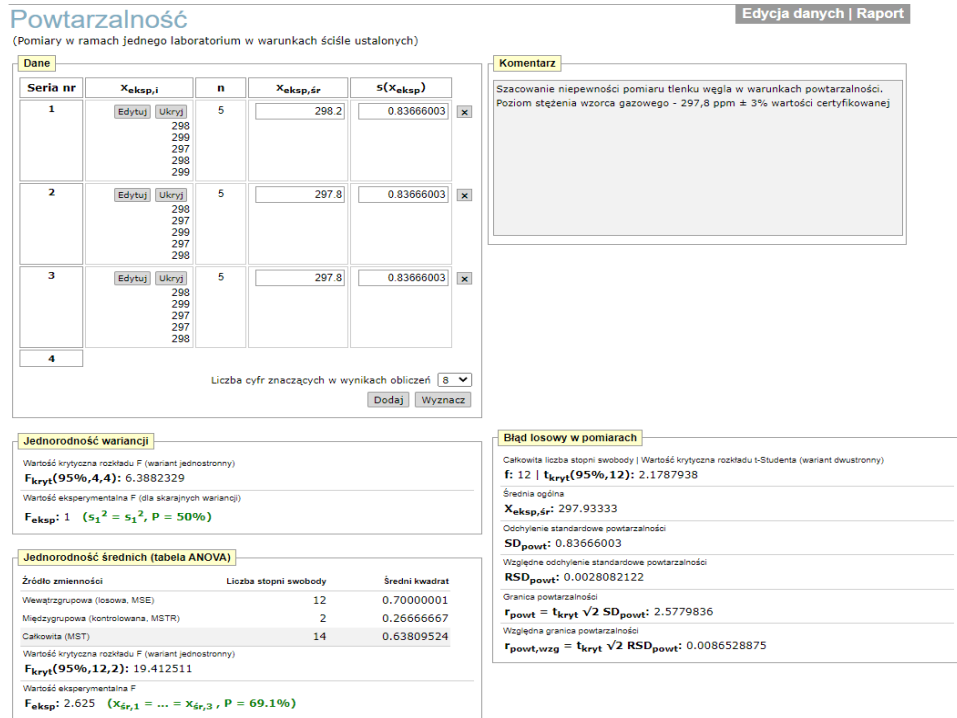
Źródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Wewnątrzgrupowa (losowa, MSE)	12	0.8
Międzygrupowa (kontrolowana, MSTR)	2	0.066666667
Całkowita (MST)	14	0.6952381

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{kryt}(95\%, 12, 2)$: 19.412511

Wartość eksperymentalna F
 F_{eksp} : 12 ($X_{sr,1} = \dots = X_{sr,3}$, $P = 92.1\%$)

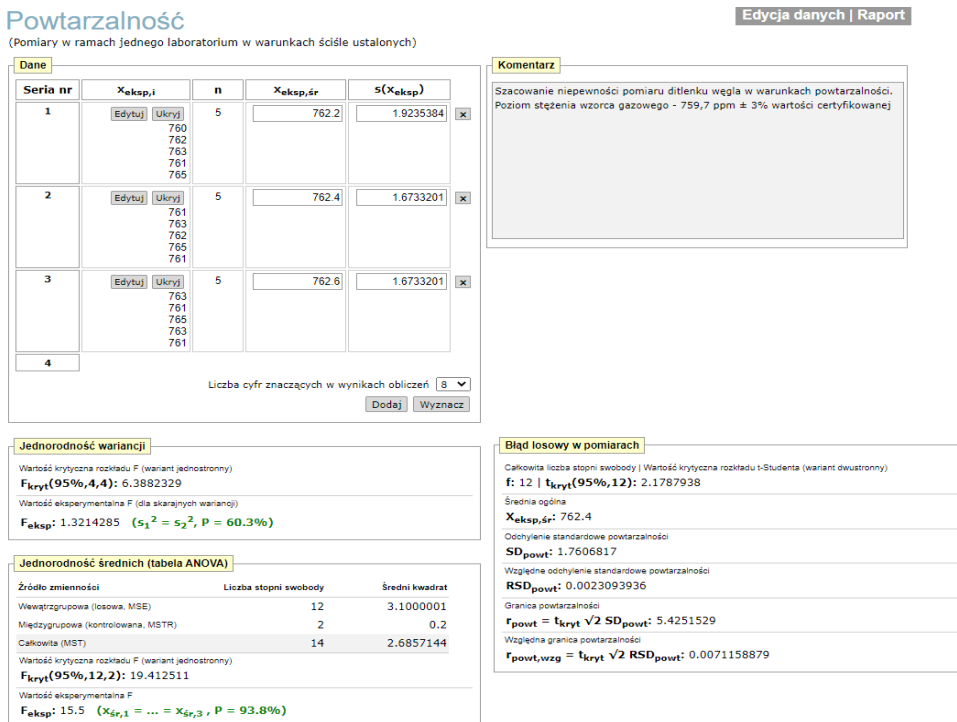
Rysunek 37. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu azotu w warunkach powtarzalności

- c) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu węgla w warunkach powtarzalności. Niepewność powtarzalności metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego. RSD_{powt} wynosi 0,0028 (rys. 38).



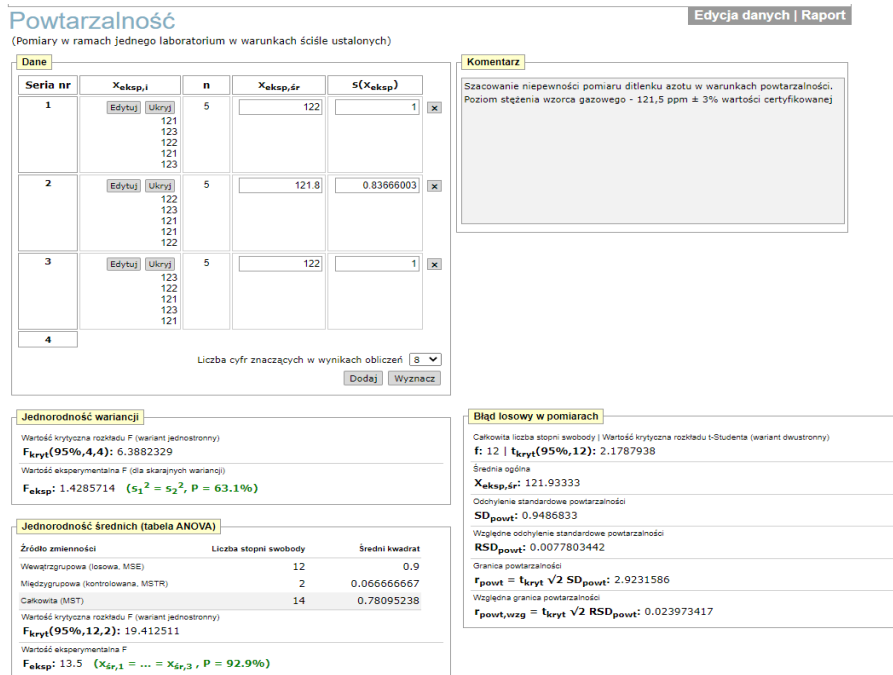
Rysunek 38. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu węgla w warunkach powtarzalności

- d) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku węgla w warunkach powtarzalności. Niepewność powtarzalności metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego. RSD_{powt} wynosi 0,0023 (rys. 39).



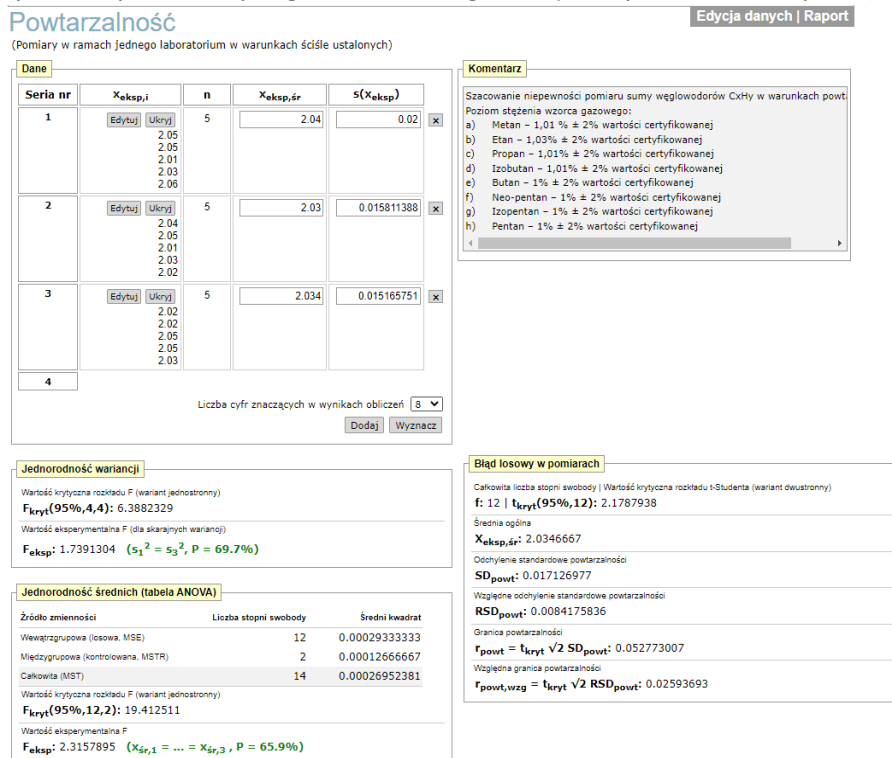
Rysunek 39. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku węgla w warunkach powtarzalności

- e) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku azotu w warunkach powtarzalności. Niepewność powtarzalności metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego. RSD_{powt} wynosi 0,0077 (rys. 40).



Rysunek 40. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku azotu w warunkach powtarzalności

- f) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia węglowodorów (C_xH_y) w warunkach powtarzalności. Niepewność powtarzalności metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego. RSD_{powt} wynosi 0,0084 (rys. 41).

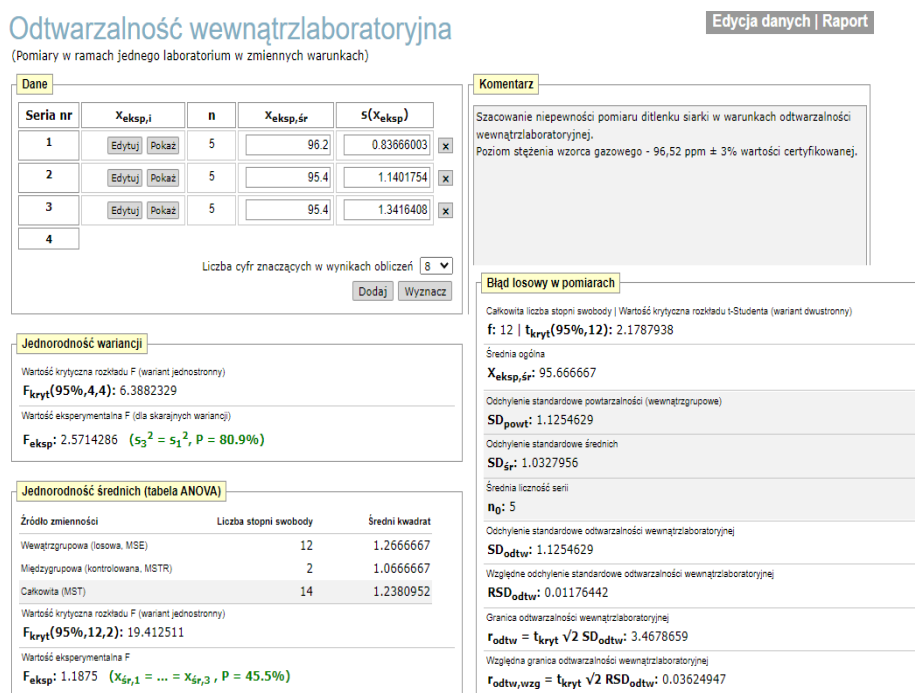


Rysunek 41. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia węglowodorów w warunkach powtarzalności

9.5.4. Szacowanie niepewności związanej z odtwarzalnością wewnątrzlaboratoryjną metody pomiarowej

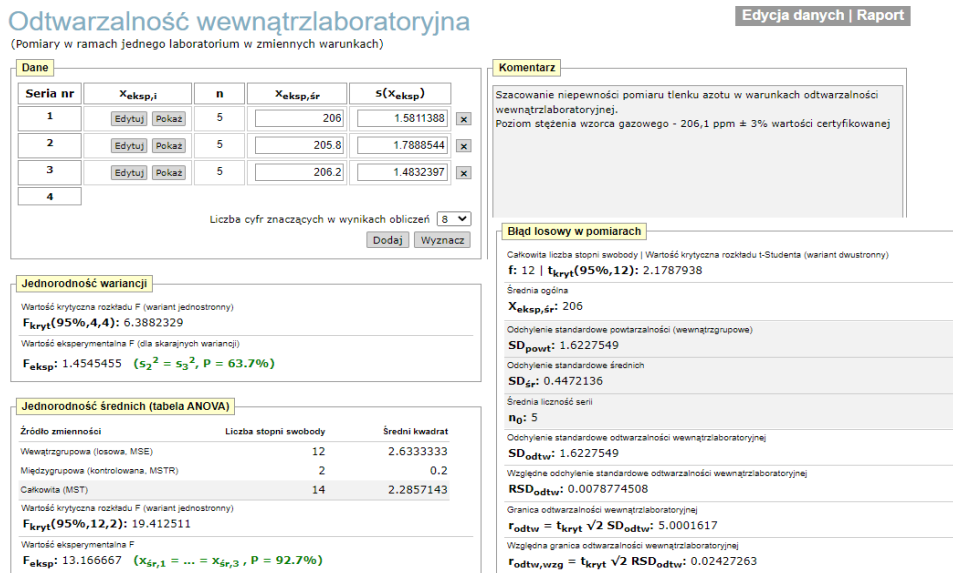
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna – precyzja w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, tj. w warunkach, w których wyniki analiz otrzymuje się tą samą metodą, w tym samym laboratorium, przez różnych operatorów, za pomocą tego samego lub różnego wyposażenia, w długich odstępach czasu. Do oszacowania odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej użyto różnych wyżej opisanych mieszanek gazowych. Trzech analityków wykonało wielokrotnie analizę tej samej mieszanki gazowej, na urządzeniu pomiarowym przez okres kilku miesięcy. Uzyskane w ten sposób wyniki posłużyły do oszacowania odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej.

- a) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku siarki w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Niepewność odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego wykonanych przez trzech różnych analityków w okresie kilku miesięcy. RSD_{odt} wynosi 0,012 (rys. 42).



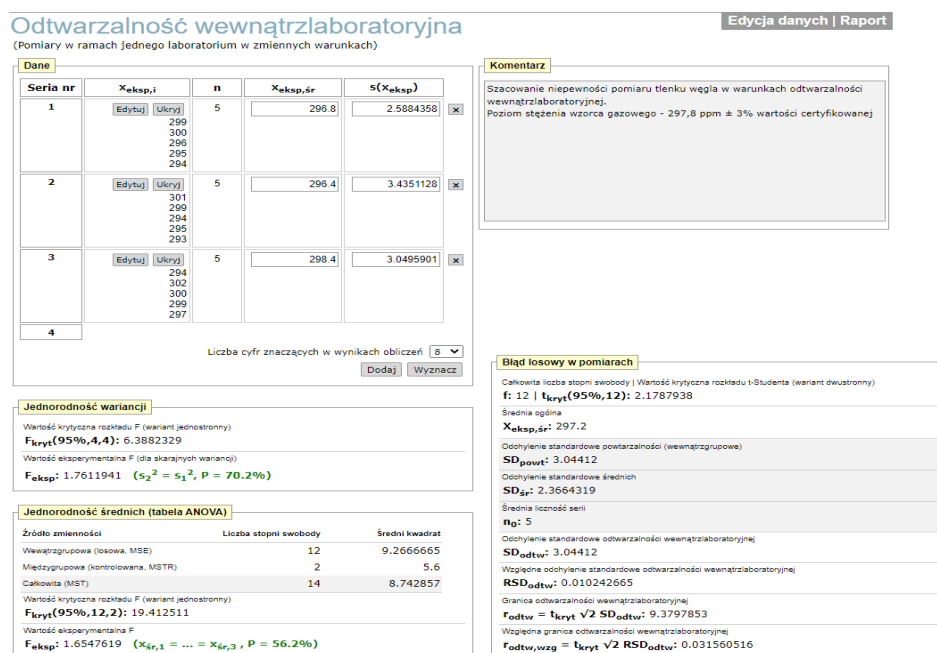
Rysunek 42. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku siarki w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

- b) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu azotu w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Niepewność odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego wykonanych przez trzech różnych analityków w okresie kilku miesięcy. RSD_{odt} wynosi 0,0079 (rys. 43).



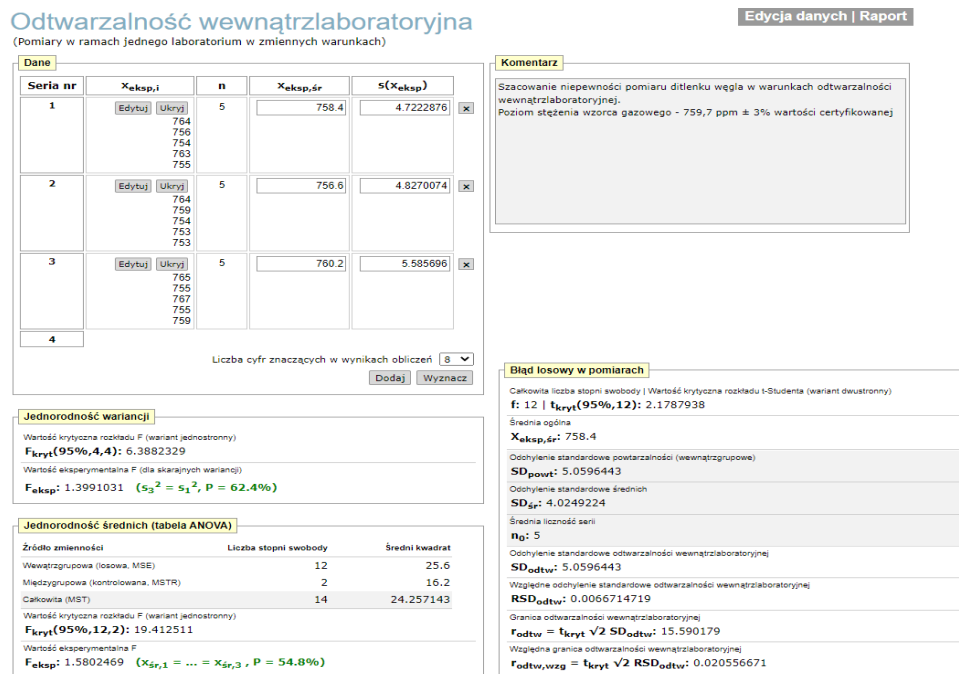
Rysunek 43. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu azotu w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

- c) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu węgla w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Niepewność odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego wykonanych przez trzech różnych analityków w okresie kilku miesięcy. RSD_{odt} wynosi 0,010 (rys. 44).



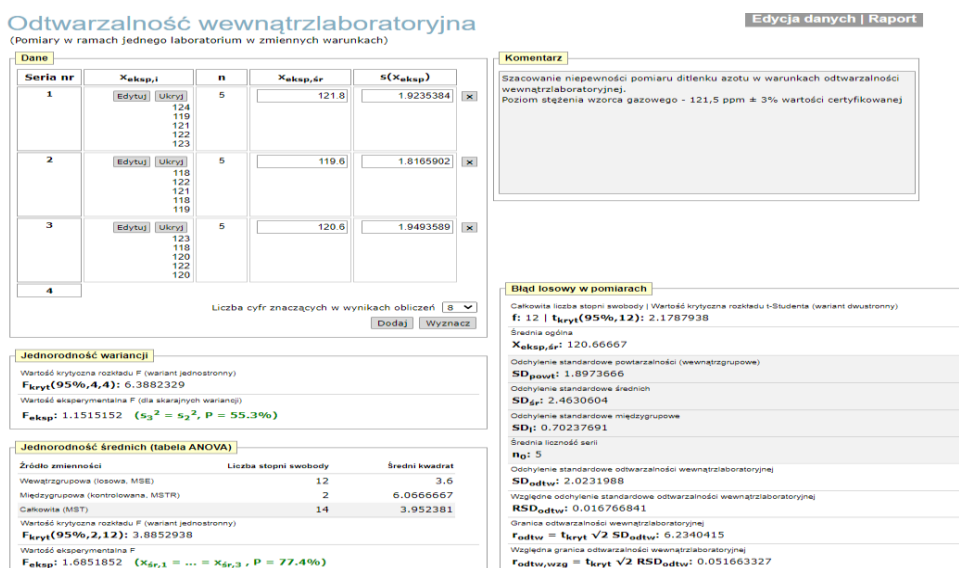
Rysunek 44. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu węgla w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

- d) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku węgla w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Niepewność odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego wykonanych przez trzech różnych analityków w okresie kilku miesięcy. RSD_{odt} wynosi 0,0067 (rys. 45).



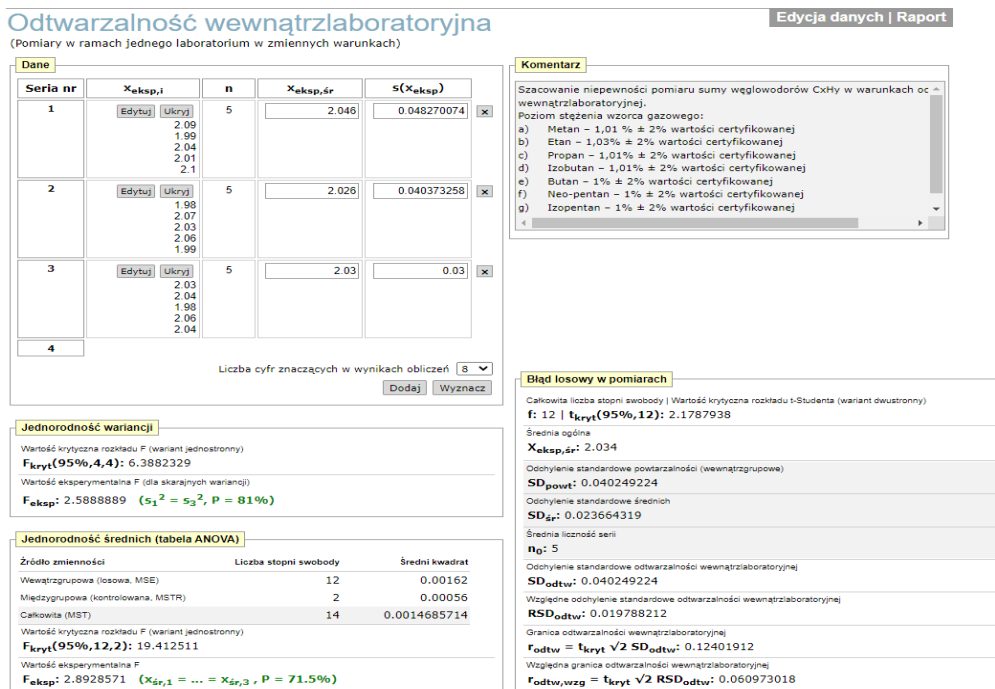
Rysunek 45. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku węgla w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

- e) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku azotu w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Niepewność odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego wykonanych przez trzech różnych analityków w okresie kilku miesięcy. RSD_{odt} wynosi 0,017 (rys. 46).



Rysunek 46. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku azotu w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

- f) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia węglowodorów w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Niepewność odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody wyznaczono poprzez pomiar trzech niezależnych serii pomiarowych gazu wzorcowego wykonanych przez trzech różnych analityków w okresie kilku miesięcy. RSD_{odt} wynosi 0,020 (rys. 47).



Rysunek 47. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia węglowodorów w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

9.5.5. Szacowanie niepewności precyzji pośredniej wynikającej z pomiarów próbek rzeczywistych różnych samojedznych maszyn górniczych w podziemnych wyrobiskach

Precyzja pośrednia to precyzja wyników otrzymanych w danym laboratorium, ale przy większej zmienności parametrów, np. przez różnych analityków, na różnych aparatach pomiarowych, przy użyciu różnych odczytników (z innych partii lub innych producentów) i różnych próbek i różnych stężeń oraz w dłuższym czasie. Pomiary w warunkach rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych miały na celu wniesienie błędu/błędów pomiarowych oraz ich niepewności związanych ze specyficznymi dla kopalń podziemnych warunkami wentylacyjno-klimatycznymi do budżetu niepewności całkowitej metody.

W przypadku oszacowania precyzji pośredniej podczas pomiarów stężeń w podziemnych wyrobiskach górniczych wykorzystano wyniki pomiarów stężeń wykonane przez trzech analityków, na różnych maszynach górniczych w dłuższym okresie czasu.

Do oszacowania niepewności precyzji pośredniej wytypowano do pomiarów różne typy maszyn:

- ładowarki (np. typu LKP0903, LH517),
- wozy odstawcze (np. typu CB4-20TB, CB4-24TB, CB4P-24K),
- obrywaki (np. typu SWB 2NZ).

Pomiary walidacyjne próbek rzeczywistych przeprowadzono w okresie 11.2019 do 08.2020 r. w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalń. Długi czasookres uwzględniający różne pory roku oraz warunki wentylacyjno-klimatyczne w kopalni miał na celu włączenie do budżetu niepewności pomiaru niepewności związanej z ich zmianami. Podczas pomiarów temperatura powietrza wynosiła od 7 °C do 22,5 °C, wilgotność wynosiła od 20% do 51%, natomiast ciśnienie atmosferyczne wahało się między 990 hPa a 1120 hPa.

Większość dostępnych na rynku analizatorów spalin może pracować w powyższych warunkach termicznych (zakres temperaturowy i wilgotności), natomiast w większości przypadków brak jest danych dotyczących zakresu pracy odnoszących się do ciśnienia atmosferycznego, które bardzo często jest wyższe niż na powierzchni, co może mieć wpływ na wyniki i niepewność pomiaru.

- a) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku siarki w warunkach precyzji pośredniej. Pomiary wykonało trzech analityków, na różnych maszynach górniczych znajdujących się w różnych kopalniach rud w dłuższym okresie czasu. Ze względu na stosowanie paliw o obniżonej zawartości związków siarki, podczas pomiarów w warunkach rzeczywistych nie zmierzono stężenia ditlenku siarki w spalinach emitowanych z silników. Dlatego do dalszych obliczeń walidacyjnych niepewności całkowitej przyjęto wartości uzyskane podczas testów w warunkach laboratoryjnych (rys. 48).

Precyzja pośrednia Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium dla próbek różniących się składem matrycy i zawartością analitu)

Dane				
Próbka nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{śr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$
1	0 0 0	3	0	0
2	0 0 0	3	0	0
3	0 0 0	3	0	0
4	0 0 0	3	0	0
5	0 0 0	3	0	0
6	0 0 0	3	0	0
7	0 0 0	3	0	0
8	0 0 0	3	0	0
9	0 0 0	3	0	0
10				

Komentarz

Szacowanie niepewności pomiaru ditlenku siarki w warunkach precyzji pośredniej

Do oszacowania niepewności precyzji pośredniej wytypowano do pomiarów różne typy maszyn z trzech różnych kopalń należących do KGHM PM S.A.:

- Ładowarki (LKP0903 nr 44, LKP0903 nr 501, LH517 nr 372)
- Wozy odstawcze (CB4-20TB nr 167, CB4-20TB nr 60, CB4P-24K nr 399)
- Obrywaki (SWB 2NZ nr 43, SWB 2NZ nr 70, SWB 2NZ nr 99)

Błąd!

Liczba serii (próbek) mniejsza niż 3 lub całkowita liczba stopni swobody serii (z niezerową wartością średnią) mniejsza niż 8 (rekomendowana 10). Należy dodać kolejną serię wyników lub zwiększyć licznosc juz wprowadzonych.

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń: Dodaj Wyznacz

Rysunek 48. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku siarki w warunkach precyzji pośredniej

- b) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu azotu w warunkach precyzji pośredniej. Pomiary wykonało trzech analityków, na różnych maszynach górniczych znajdujących się w różnych kopalniach rud w dłuższym okresie czasu. $RSD_{\text{precyzji_pośredniej}}$ wynosi 0,016 (rys. 49).

Precyzja pośrednia

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium dla próbek różniących się składem matrycy i zawartością analitu)

Dane					Komentarz
Próbka nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\bar{r}}$	$s(x_{\text{eksp}})$	
1	Edytuj Ukryj 159 162 166	3	162.33333	3.5118846	x
2	Edytuj Ukryj 358 358 363 353	3	358	5	x
3	Edytuj Ukryj 278 271 274	3	274.33333	3.5118846	x
4	Edytuj Ukryj 311 318 315	3	314.66667	3.5118846	x
5	Edytuj Ukryj 322 317 314	3	317.66667	4.0414519	x
6	Edytuj Ukryj 254 248 246	3	249.33333	4.163332	x
7	Edytuj Ukryj 378 371 382	3	377	5.5677644	x
8	Edytuj Ukryj 265 258 261	3	261.33333	3.5118846	x
9	Edytuj Ukryj 232 238 241	3	237	4.5825757	x
10					

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń

Komentarz

Szacowanie niepewności pomiaru tlenu azotu w warunkach precyzji pośredniej.

Do oszacowania niepewności precyzji pośredniej wytypowano do pomiarów różne typy maszyn z trzech różnych kopalń należących do KGHM PM S.A:

- Ładowarki (LKP0903 nr 44, LKP0903 nr 501, LH517 nr 372)
- Wozy odstawcze (CB4-20TB nr 167, CB4-20TB nr 60, CB4P-24K nr 399)
- Obrywaki (SWB 2NZ nr 43, SWB 2NZ nr 70, SWB 2NZ nr 99)

Seria 1-3 - ładowarki
Seria 4-6 - wozy odstawcze
Seria 7-9 - obrywaki

Pomiary wykonano na biegu jałowym ok 650-900 rpm w zależności od maszyny górniczej.

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
f: 18 | $t_{\text{kryt}}(95\%,18)$: 2.1009197

Względne odchylenie standardowe precyzji pośredniej
 RSD_{pp} : 0.01550903

Względna granica precyzji pośredniej
 $r_{pp,wzg} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} RSD_{pp}$: 0.046079641

Rysunek 49. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu azotu w warunkach precyzji pośredniej

- c) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu węgla w warunkach precyzji pośredniej. Pomiary wykonało trzech analityków, na różnych maszynach górniczych znajdujących się w różnych kopalniach rud w dłuższym okresie czasu. $RSD_{\text{precyzji_pośredniej}}$ wynosi 0,070 (rys. 50).

Precyzja pośrednia

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium dla próbek różniących się składem matrycy i zawartością analitu)

Dane					Komentarz
Próbka nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\bar{r}}$	$s(x_{\text{eksp}})$	
1	Edytuj Ukryj 9 10 9	3	9.3333333	0.57735027	<p>Szacowanie niepewności pomiaru tlenu węgla w warunkach precyzji pośredniej</p> <p>Do oszacowania niepewności precyzji pośredniej wytypowano do pomiarów różne typy maszyn z trzech różnych kopalń należących do KGHM PM S.A:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ładowarki (LKP0903 nr 44, LKP0903 nr 501, LH517 nr 372) - Wozy odstawcze (CB4-20TB nr 167, CB4-20TB nr 60, CB4P-24K nr 399) - Obrywaki (SWB 2NZ nr 43, SWB 2NZ nr 70, SWB 2NZ nr 99) <p>Seria 1-3 - ładowarki Seria 4-6 - wozy odstawcze Seria 7-9 - obrywaki</p> <p>Pomiary wykonano na biegu jałowym ok 650-900 rpm w zależności od maszyny górniczej.</p>
2	Edytuj Ukryj 4 5 5	3	4.6666667	0.57735027	
3	Edytuj Ukryj 15 15 14	3	14.666667	0.57735027	
4	Edytuj Ukryj 7 7 7	3	7	0	
5	Edytuj Ukryj 9 9 9	3	9	0	
6	Edytuj Ukryj 4 5 5	3	4.6666667	0.57735027	
7	Edytuj Ukryj 11 12 11	3	11.3333333	0.57735027	
8	Edytuj Ukryj 17 18 17	3	17.3333333	0.57735027	
9	Edytuj Ukryj 8 9 8	3	8.3333333	0.57735027	
10					

Błąd losowy w pomiarach	
Całkowita liczba stopni swobody Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)	
f: 18 $t_{\text{kryt}}(95\%, 18)$: 2.1009197	
Względne odchylenie standardowe precyzji pośredniej	
RSD_{pp} : 0.070311201	
Względna granica precyzji pośredniej	
$r_{pp,wzg} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} RSD_{pp}$: 0.20890507	

Rysunek 50. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia tlenu węgla w warunkach precyzji pośredniej

- d) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku węgla w warunkach precyzji pośredniej. Pomiary wykonało trzech analityków, na różnych maszynach górniczych znajdujących się w różnych kopalniach rud w dłuższym okresie czasu. $RSD_{\text{precyzji_pośredniej}}$ wynosi 0,012 (rys. 51).

Precyzja pośrednia

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium dla próbek różniących się składem matrycy i zawartością analitu)

Dane					Komentarz
Próbka nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{śr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$	
1	Edytuj Ukryj 2.19 2.27 2.23	3	2.23	0.04	<p>Szacowanie niepewności pomiaru ditlenku węgla w warunkach precyzji pośredniej</p> <p>Do oszacowania niepewności precyzji pośredniej wytypowano do pomiarów różne typy maszyn z trzech różnych kopalń należących do KGHM PM S.A:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ładowarki (LKP0903 nr 44, LKP0903 nr 501, LH517 nr 372) - Wozy odstawcze (CB4-20TB nr 167, CB4-20TB nr 60, CB4P-24K nr 399) - Obrywaki (SWB 2NZ nr 43, SWB 2NZ nr 70, SWB 2NZ nr 99) <p>Seria 1-3 - ładowarki Seria 4-6 - wozy odstawcze Seria 7-9 - obrywaki</p> <p>Pomiary wykonano na biegu jałowym ok 650-900 rpm w zależności od maszyny górniczej.</p> <p>Jednostka [%]</p>
2	Edytuj Ukryj 3.84 3.8 3.87	3	3.8366667	0.035118846	
3	Edytuj Ukryj 3.81 3.83 3.87	3	3.8366667	0.030550505	
4	Edytuj Ukryj 2.77 2.71 2.78	3	2.7533333	0.037859389	
5	Edytuj Ukryj 3.34 3.35 3.32	3	3.3466667	0.030550505	
6	Edytuj Ukryj 4.15 4.11 4.09	3	4.1166667	0.030550505	
7	Edytuj Ukryj 3.08 3.1 3.17	3	3.1166667	0.047258156	
8	Edytuj Ukryj 3.22 3.21 3.29	3	3.24	0.043588989	
9	Edytuj Ukryj 3.65 3.67 3.61	3	3.6433333	0.030550505	
10					

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

f: 18 | $t_{\text{kryt}}(95\%, 18): 2.1009197$

Względne odchylenie standardowe precyzji pośredniej

$RSD_{pp}: 0.011914696$

Względna granica precyzji pośredniej

$r_{pp,wzg} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} RSD_{pp}: 0.03540034$

Rysunek 51. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku węgla w warunkach precyzji pośredniej

- e) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku azotu w warunkach precyzji pośredniej. Pomiary wykonało trzech analityków, na różnych maszynach górniczych znajdujących się w różnych kopalniach rud w dłuższym okresie czasu. $RSD_{\text{precyzji_pośredniej}}$ wynosi 0,030 (rys. 52).

Precyzja pośrednia

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium dla próbek różniących się składem matrycy i zawartością analitu)

Próbka nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\bar{s}}$	$s(x_{\text{eksp}})$	
1	Edytuj Ukryj	3	14.333333	0.57735027	x
	14				
	15				
	14				
2	Edytuj Ukryj	3	65	1	x
	65				
	64				
	66				
3	Edytuj Ukryj	3	43	1	x
	42				
	44				
	43				
4	Edytuj Ukryj	3	8.6666667	0.57735027	x
	9				
	9				
	8				
5	Edytuj Ukryj	3	32.333333	0.57735027	x
	32				
	32				
	33				
6	Edytuj Ukryj	3	26.666667	0.57735027	x
	27				
	27				
	26				
7	Edytuj Ukryj	3	68.333333	1.1547005	x
	69				
	67				
	69				
8	Edytuj Ukryj	3	44.333333	0.57735027	x
	44				
	45				
	44				
9	Edytuj Ukryj	3	37.333333	0.57735027	x
	37				
	37				
	38				
10					

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń:
Dodaj
Wyznacz

Komentarz

Szacowanie niepewności pomiaru ditlenku azotu w warunkach precyzji pośredniej

Do oszacowania niepewności precyzji pośredniej wytypowano do pomiarów różne typy maszyn z trzech różnych kopalni należących do KGHM PM S.A:

- Ładowarki (LKP0903 nr 44, LKP0903 nr 501, LHS17 nr 372)
- Wozy odstawcze (CB4-20TB nr 167, CB4-20TB nr 60, CB4P-24K nr 399)
- Obrywaki (SWB 2NZ nr 43, SWB 2NZ nr 70, SWB 2NZ nr 99)

Seria 1-3 - ładowarki
 Seria 4-6 - wozy odstawcze
 Seria 7-9 - obrywaki

Pomiary wykonane na biegu jałowym ok 650-900 rpm w zależności od maszyny górniczej.

Jednostka [ppm]

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
 $f: 18 \mid t_{\text{kryt}}(95\%, 18): 2.1009197$

Względne odchylenie standardowe precyzji pośredniej
 $RSD_{pp}: 0.030404278$

Względna granica precyzji pośredniej
 $r_{pp,wzg} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2 RSD_{pp}}: 0.090335643$

Rysunek 52. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia ditlenku azotu w warunkach precyzji pośredniej

- f) Szacowanie niepewności pomiaru stężenia węglowodorów warunkach precyzji pośredniej. Pomiary wykonało trzech analityków, na różnych maszynach górniczych znajdujących się w różnych kopalniach rud w dłuższym okresie czasu. $RSD_{\text{precyzji_pośredniej}}$ wynosi 0,226 (rys. 53). Dla węglowodorów uzyskano wyniki pomiaru stężenia, jednak były one na bardzo niskim poziomie od 0,00% do 0,02%. Na niskich zakresach pomiarowych dokładność wskazań urządzenia pomiarowego powoduje zaokrąglenie wyników do dwóch miejsc po przecinku, co powoduje, że w niektórych przypadkach występuje bardzo duże odchylenie standardowe dla serii pomiarowej, co skutkuje wysoką wartością niepewności precyzji pośredniej.

Precyzja pośrednia

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium dla próbek różniących się składem matrycy i zawartością analitu)

Dane				
Próbka nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{śr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$
1	0.01 0.01 0.01	3	0.01	0
2	0.02 0.01 0.02	3	0.01666667	0.0057735027
3	0 0 0	3	0	0
4	0.01 0.01 0.01	3	0.01	0
5	0.01 0.01 0.01	3	0.01	0
6	0.01 0.02 0.01	3	0.01333333	0.0057735027
7	0 0 0	3	0	0
8	0 0 0	3	0	0
9	0.01 0.01 0.01	3	0.01	0
10				

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń: 8

Dodaj Wyznacz

Komentarz	
Szacowanie niepewności pomiaru sumy węglowodorów w warunkach precyzji pośredniej	
Do oszacowania niepewności precyzji pośredniej wytypowano do pomiarów różne typy maszyn z trzech różnych kopalń należących do KGHM PM S.A.: - Ładowarki (LKP0903 nr 44, LKP0903 nr 501, LH517 nr 372) - Wozy odstawcze (CB4-20TB nr 167, CB4-20TB nr 60, CB4P-24K nr 399) - Obrywaki (SWB 2NZ nr 43, SWB 2NZ nr 70, SWB 2NZ nr 99) Seria 1-3 - ładowarki Seria 4-6 - wozy odstawcze Seria 7-9 - obrywaki	
Pomiary wykonano na biegu jałowym ok 650-900 rpm w zależności od maszyny górniczej.	
Jednostka [%]	
Błąd losowy w pomiarach	
Całkowita liczba stopni swobody Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny) f: 12 $t_{\text{kryt}}(95\%, 12)$: 2.1009197	
Względne odchylenie standardowe precyzji pośredniej RSD_{pp} : 0.22638463	
Względna granica precyzji pośredniej $r_{pp,wzg} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2 RSD_{pp}}$: 0.6726225	

Rysunek 53. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia węglowodorów w warunkach precyzji pośredniej

9.5.6. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia wybranych zanieczyszczeń gazowych z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych

Podczas etapu walidacji metody pomiarowej oszacowano następujące niepewności cząstkowe, które zostaną użyte do oszacowania niepewności całkowitej metody: niepewność mieszanek gazów wzorcowych, niepewność wzorcowania aparatu, niepewność związana z powtarzalnością, odtwarzalnością i precyzją pośrednią (tab. 28).

Tabela 28. Tabela przedstawiająca wszystkie oszacowane niepewności parametrów statystycznych dla poszczególnych zanieczyszczeń ze spalinach silników o zapłonie samoczynnym.

Wybrane zanieczyszczenia gazowe pochodzące ze spalin	Niepewność standardowa gazu wzorcowego [%]	Niepewność standardowa pochodząca ze świadectwa wzorcowania [%]	Niepewność standardowa powtarzalności [%]	Niepewność standardowa odtwarzalności [%]	Niepewność standardowa precyzji pośredniej [%]
Ditlenek siarki	1,5	0,5	0,57	1,2	Brak danych
Tlenek azotu	1,5	0,5	0,43	0,79	1,6
Tlenek węgla	1,5	0,5	0,28	1,0	7,0
Ditlenek węgla	1,5	0,5	0,23	0,67	1,2
Ditlenek azotu	1,5	0,5	0,77	1,7	3,0
Węglowodory	1	0,5	0,84	2,0	22,6

- a) Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia ditlenku siarki w spalinach emitowanych z silników o samoczynnym zapłonie pracujących w samojezdnych maszynach górniczych. Niepewność standardowa wynosi 2,05%, a niepewność rozszerzona 4,1% ($k=2$, poziom ufności 95%). W przypadku pomiaru ditlenku siarki niepewność całkowita metody pomiarowej jest niedoszacowana z powodu braku wyników pomiarów w warunkach rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych (rys. 54).

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Strona 1 / 1

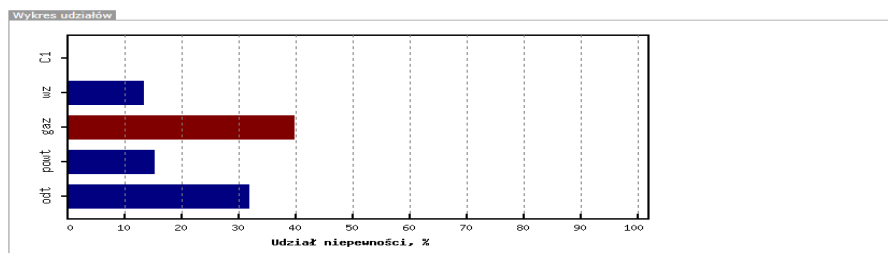
Tytuł
Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru ditlenku siarki w spalinach emitowanych z silników Diesla pracujących w samojezdnych maszynach górniczych.

Wyrażenie / wzór
 $C = C1 * wz * gaz * powt * odt$

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	C1	Odczyt z analizatora spalin	ppm	1	0	0	-----	0.00	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu - dane producenta		1	0.005	0.005	1	13.26	-----
3	gaz	niepewność wzorca z mieszanki gazowej - dane producenta		1	0.015	0.015	1	39.79	-----
4	powt	powtarzalność metody		1	0.0057	0.0057	1	15.12	-----
5	odt	odtwarzalność metody		1	0.012	0.012	1	31.83	-----
	C			1	0.0206516	0.0206516			

Wynik
 $C \pm u(C): 1.000 \pm 0.021$
 $C \pm U(C): 1.000 \pm 0.041 (k = 2)$
 $C \pm U_{rozp}(C): 1.000 \pm 4.1\% (k = 2)$

Edytuj Usun wykres udziałów Usun model Symulacja Monte Carlo



Rysunek 54. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia ditlenku siarki w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych

- b) Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia tlenu azotu w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych. Niepewność standardowa wynosi 2,5%, a niepewność rozszerzona 5% ($k=2$, poziom ufności 95%) (rys. 55).

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Model 1 / 1

Tytuł

Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru tlenu azotu w spalinach emitowanych z silników Diesla pracujących w samojezdnych maszynach górniczych.

Wyrażenie / wzór

$C = C1 * wz * gaz * powt * odt * pp$

Składowe

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	C1	Odczyt z analizatora spalin	ppm	1	0	0	-----	0.00	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu - dane producenta		1	0.005	0.005	1	10.37	-----
3	gaz	niepewność wzorca z mieszanki gazowej - dane producenta		1	0.015	0.015	1	31.12	-----
4	powt	powtarzalność metody		1	0.0043	0.0043	1	8.92	-----
5	odt	odtworzalność metody		1	0.0079	0.0079	1	16.39	-----
6	pp	precyzja pośrednia		1	0.016	0.016	1	33.20	-----
	C			1	0.024226	0.024226			

Wynik

$C \pm u(C): 1.000 \pm 0.024$

$C \pm U(C): 1.000 \pm 0.048 (k = 2)$

$C \pm U_{wz\%}(C): 1.000 \pm 4.8\% (k = 2)$

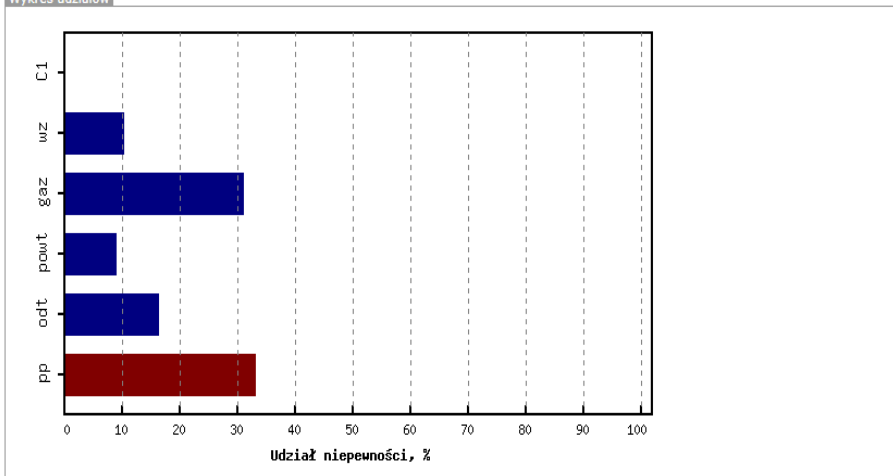
Edytuj

Usuń wykres udziałów

Usuń model

Symulacja Monte Carlo

Wykres udziałów



Rysunek 55. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia tlenu azotu w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych

- c) Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia tlenu węgla w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych. Niepewność standardowa wynosi 7,5%, a niepewność rozszerzona 15% (k=2, poziom ufności 95%) (rys. 56).

Szacowanie niepewności pomiaru

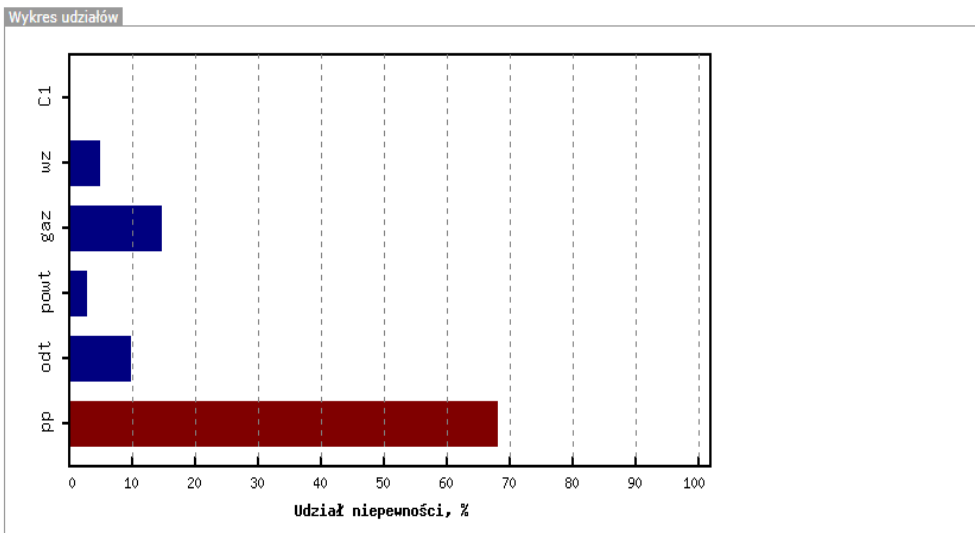
Raport

Model 1 / 1
Tytuł Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru tlenu węgla w spalinach emitowanych z silników Diesla pracujących w samojezdnych maszynach górniczych.
Wyrażenie / wzór $C = C1 \cdot wz \cdot gaz \cdot powt \cdot odt \cdot pp$

Składowe									
Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	C1	Odczyt z analizatora spalin	ppm	1	0	0	-----	0.00	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu - dane producenta		1	0.005	0.005	1	4.86	-----
3	gaz	niepewność wzorca z mieszanki gazowej - dane producenta		1	0.015	0.015	1	14.59	-----
4	powt	powtarzalność metody		1	0.0028	0.0028	1	2.72	-----
5	odt	odtwarzalność metody		1	0.01	0.01	1	9.73	-----
6	pp	precyzja pośrednia		1	0.07	0.07	1	68.09	-----
	C			1	0.072511	0.072511			

Wynik
$C \pm u(C): 1.000 \pm 0.073$
$C \pm U(C): 1.00 \pm 0.15 (k = 2)$
$C \pm U_{wz3}(C): 1.00 \pm 15\% (k = 2)$

Edytuj Usun wykres udziałów Usun model Symulacja Monte Carlo



Rysunek 56. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia tlenu węgla w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych

- d) Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia ditlenku węgla w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych. Niepewność standardowa wynosi 2,2%, a niepewność rozszerzona ok 4,5% (k=2, poziom ufności 95%) (rys. 57).

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Model 1 / 1

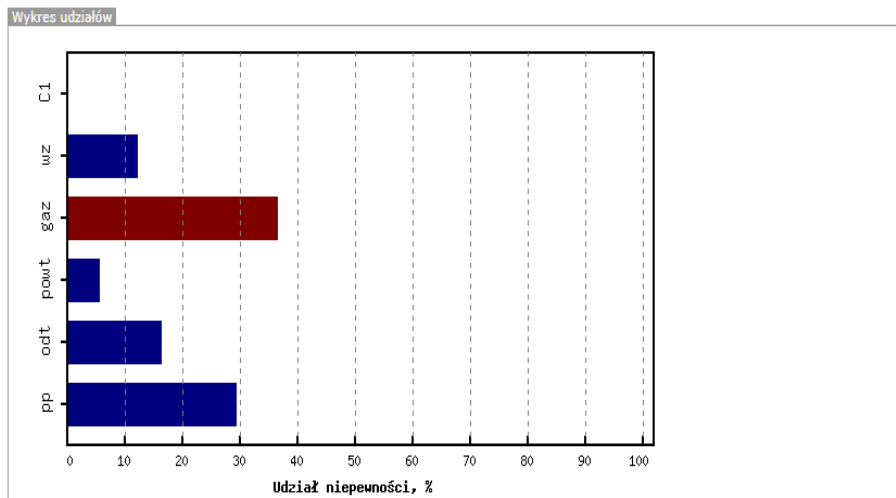
Tytuł
Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru ditlenku węgla w spalinach emitowanych z silników Diesla pracujących w samojezdnych maszynach górniczych.

Wyrażenie / wzór
 $C = C1 \cdot wz \cdot gaz \cdot powt \cdot odt \cdot pp$

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	C1	Odczyt z analizatora spalin	%	1	0	0	-----	0.00	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu - dane producenta		1	0.005	0.005	1	12.20	-----
3	gaz	niepewność wzorca z mieszanki gazowej - dane producenta		1	0.015	0.015	1	36.59	-----
4	powt	powtarzalność metody		1	0.0023	0.0023	1	5.61	-----
5	odt	odtwarzalność metody		1	0.0067	0.0067	1	16.34	-----
6	pp	precyzja pośrednia		1	0.012	0.012	1	29.27	-----
	C			1	0.0210756	0.0210756			

Wynik
 $C \pm u(C): 1.000 \pm 0.021$
 $C \pm U(C): 1.000 \pm 0.042 (k = 2)$
 $C \pm U_{wz9}(C): 1.000 \pm 4.2\% (k = 2)$

Edytuj Usun wykres udziałów Usun model Symulacja Monte Carlo



Rysunek 57. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia ditlenku węgla w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych

- e) Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia ditlenku azotu w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych. Niepewność standardowa wynosi 4%, a niepewność rozszerzona 8% (k=2, poziom ufności 95%) (rys. 58).

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Model 1 / 1

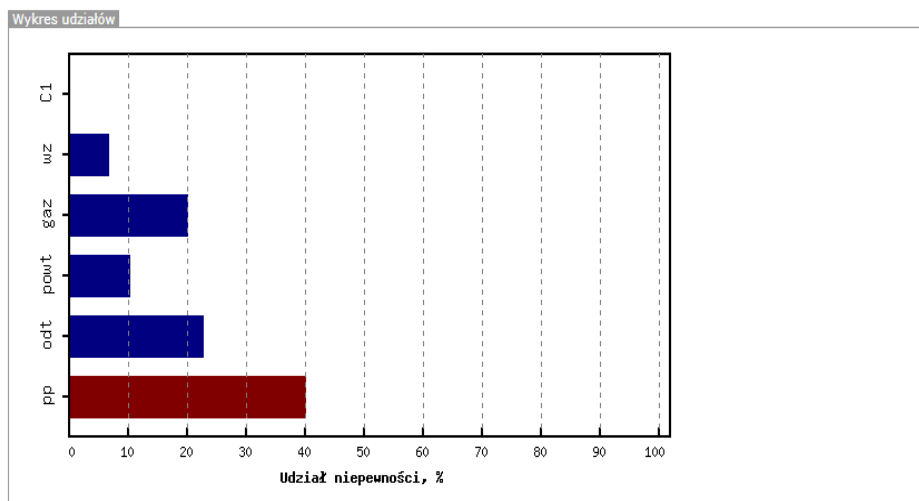
Tytuł
Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru ditlenku azotu w spalinach emitowanych z silników Diesla pracujących w samojezdnych maszynach górniczych.

Wyrażenie / wzór
 $C = C1 * wz * gaz * powt * odt * pp$

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	C1	Odczyt z analizatora spalin	ppm	1	0	0	-----	0.00	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu - dane producenta		1	0.005	0.005	1	6.69	-----
3	gaz	niepewność wzorca z mieszanki gazowej - dane producenta		1	0.015	0.015	1	20.08	-----
4	powt	powtarzalność metody		1	0.0077	0.0077	1	10.31	-----
5	odt	odtwarzalność metody		1	0.017	0.017	1	22.76	-----
6	pp	precyzja pośrednia		1	0.03	0.03	1	40.16	-----
	C			1	0.0387078	0.0387078			

Wynik
 $C \pm u(C): 1.000 \pm 0.039$
 $C \pm U(C): 1.000 \pm 0.077 (k = 2)$
 $C \pm U_{wz9}(C): 1.000 \pm 7.7\% (k = 2)$

Edytuj Usunięty wykres udziałów Usunięty model Symulacja Monte Carlo



Rysunek 58. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia ditlenku azotu w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych

- f) Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia węglowodorów w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych. Niepewność standardowa wynosi 22,5%, a niepewność rozszerzona 45% (k=2, poziom ufności 95%) (rys. 59).

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Model 1 / 1

Tytuł

Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru sumy węglowodorów CxHy w spalinach emitowanych z silników Diesla pracujących w samojezdnych maszynach górniczych.

Wyrażenie / wzór

$C = C1 * wz * gaz * powt * odt * pp$

Składowe

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	C1	Odczyt z analizatora spalin	%	1	0	0	-----	0.00	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu - dane producenta		1	0.005	0.005	1	1.86	-----
3	gaz	niepewność wzorca z mieszanki gazowej - dane producenta		1	0.01	0.01	1	3.71	-----
4	powt	powtarzalność metody		1	0.0084	0.0084	1	3.12	-----
5	odt	odtwarzalność metody		1	0.02	0.02	1	7.42	-----
6	pp	precyzja pośrednia		1	0.226	0.226	1	83.89	-----
	C			1	0.227314	0.227314			

Wynik

$C \pm u(C): 1.00 \pm 0.23$

$C \pm U(C): 1.00 \pm 0.45 (k = 2)$

$C \pm U_{wzq}(C): 1.00 \pm 45% (k = 2)$

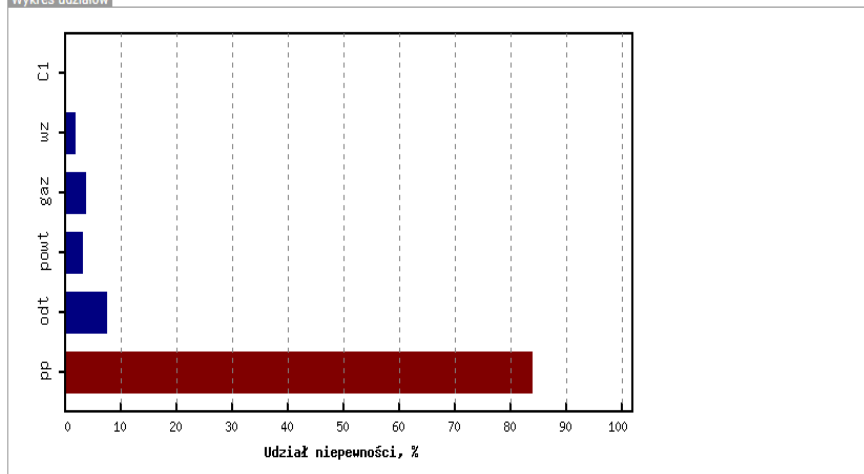
Edytuj

Usuń wykres udziałów

Usuń model

Symulacja Monte Carlo

Wykres udziałów



Rysunek 59. Szacowanie niepewności całkowitej pomiaru stężenia węglowodorów w spalinach emitowanych z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych

W poniższej tabeli (tab. 29) przedstawiono zbiorcze zestawienie uzyskanych rozszerzonych niepewności całkowitych dla poszczególnych zanieczyszczeń emitowanych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym. W przypadku ditlenku siarki, niepewność może być niedoszacowana, ze względu na brak możliwości oszacowania precyzji pośredniej w pomiarach próbek rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Również w przypadku pomiaru stężenia węglowodorów emitowanych w spalinach uzyskano kilkukrotnie większą niepewność całkowitą w porównaniu do innych związków. Jest to spowodowane głównie wysoką niepewnością związaną z pomiarami próbek rzeczywistych.

W emitowanych spalinach poziom stężenia węglowodorów był bliski granicy oznaczalności analizatora spalin (poziomy $0,00\% \div 0,02\%$) co skutkuje wysoką niepewnością analizy w tym obszarze pomiarowym (na wyższych poziomach, w przypadku analizy gazów wzorcowych z butli, niepewność analizy węglowodorów była na podobnym poziomie jak dla innych analitów). Kolejnym ważnym aspektem jest to, że w większości przypadków największą składową budżetu niepewności całkowitej jest niepewność pochodząca z pomiaru próbek rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych, dlatego podczas wdrażania i walidacji metod pomiarowych w podziemnych wyrobiskach górniczych, nie można opierać się tylko na wynikach uzyskanych w laboratorium pomiarowym. Należy również wykonać badania i pomiary w kopalni, które pozwolą na właściwe oszacowanie wszystkich składowych budżetu niepewności pomiarowej, w tym tych związanych z innymi warunkami wentylacyjno-klimatycznymi w podziemnych wyrobiskach górniczych. Dla większości analizatorów dostępnych komercyjnie na rynku niepewność pomiaru szacowana jest dla większości parametrów w całym zakresie pomiarowym na poziomie od $\pm 0,5\%$ wartości zmierzonej do $\pm 5,0\%$. Dla niektórych gazów niepewność całkowita oscyluje na podobnych poziomach, jednak dla tlenu węgla, ditlenku azotu i sumy węglowodorów jest ona wyraźnie wyższa. Jest to prawdopodobnie związane z pomiarami stężeń tych gazów w niskich zakresach pomiarowych, gdzie niepewność uzyskanego wyniku charakteryzuje się większym błędem oraz specyficznymi warunkami wentylacyjno-klimatycznymi panującymi w podziemnych wyrobiskach górniczych.

Tabela 29. Zbiorcze zestawienie oszacowanych niepewności dla poszczególnych parametrów statystycznych wyznaczonych podczas etapu walidacji

Wybrane zanieczyszczenia gazowe pochodzące ze spalin	Niepewność standardowa gazu wzorcowego [%]	Niepewność standardowa pochodząca ze świadectwa wzorcowania [%]	Niepewność standardowa powtarzalności [%]	Niepewność standardowa odtwarzalności [%]	Niepewność standardowa precyzji pośredniej [%]	Niepewność rozszerzona [%] (k=2, poziom ufności 95%)
Ditlenek siarki	1,5	0,5	0,57	1,2	Brak danych	4,1
Tlenek azotu	1,5	0,5	0,43	0,79	1,5	5
Tlenek węgla	1,5	0,5	0,28	1,0	7,0	15
Ditlenek węgla	1,5	0,5	0,23	0,67	1,2	4,5
Ditlenek azotu	1,5	0,5	0,77	1,7	3,0	8
Węglowodory	1	0,5	0,84	2,0	22,6	45

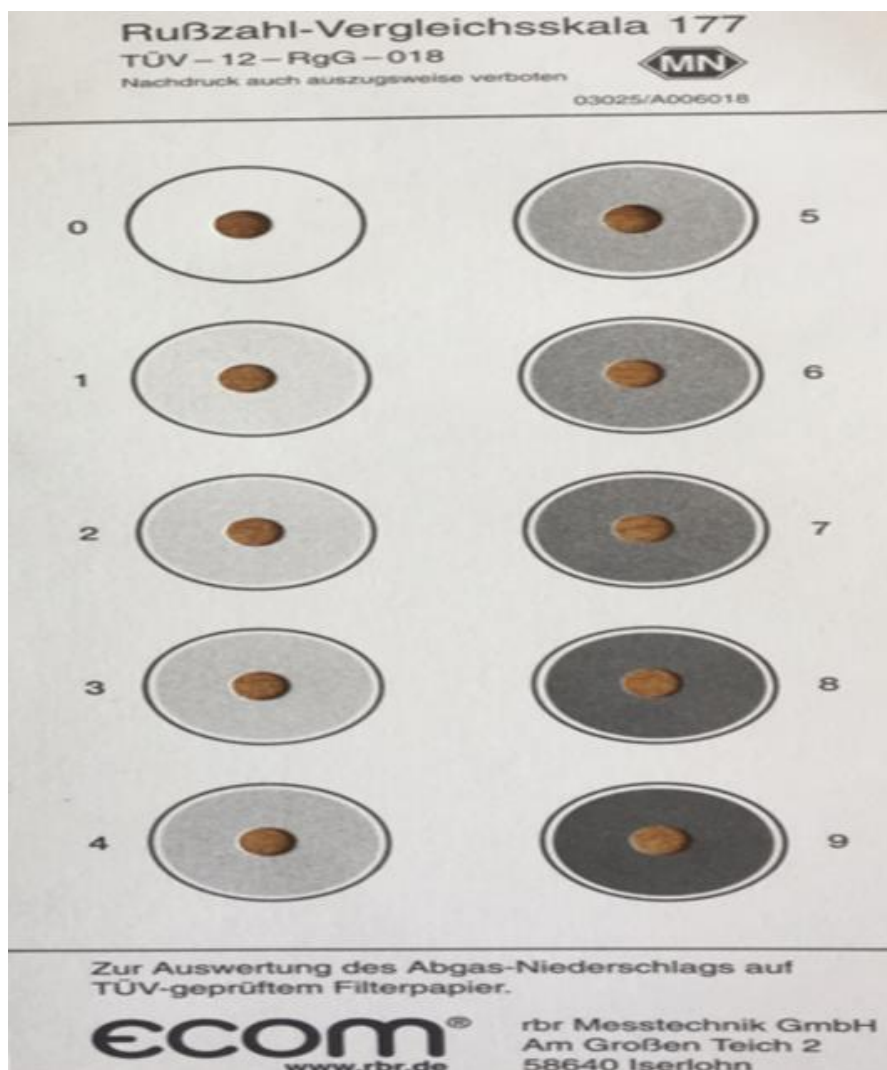
9.6. Opis metodyki pomiaru i określenia stężenia cząstek stałych w spalinach

W celu określenia stężenia cząstek stałych w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym sondę pomiarową należy umieścić za filtrem cząstek stałych lub ostatnim elementem układu doczyszczania spalin (np. DPF lub SCR). Następnie do sondy należy włożyć filtr i uruchomić program w analizatorze spalin pozwalający dokonać pomiaru. Zgodnie z normą DIN 51402 należy pobrać $1,63 \text{ dm}^3$ spalin z układu wylotowego. Po wykonaniu pomiaru uzyskaną barwę na filtrze należy porównać z najbliższą całkowitą wartością znajdującą się na skali porównawczej (od 0 do 9). Pomiar należy wykonać w trzech powtórzeniach i jako wynik ostateczny przyjąć średnią z trzech pomiarów. Otrzymany wynik należy porównać z wartościami dopuszczalnymi.

Podczas walidacji wykonano pomiar stężenia cząstek stałych dla dwóch silników, jednego z filtrem cząstek stałych DPF i drugiego bez filtra cząstek stałych. Wyniki przedstawiono poniżej. Jako próbę kontrolną przyjęto pomiar powietrza w laboratorium w celu sprawdzenia czystości i szczelności układu.

9.6.1. Szacowanie niepewności pomiaru stężenia cząstek stałych w spalinach pochodzących z silników o zapłonie samoczynnym

W celu wyznaczenia stężenia cząstek stałych w badanej próbce spalin wykonano trzykrotny pomiar spalin z układu wylotowego. Dla każdego z pomiarów wyznaczono stopień zaczernienia filtra postępując się skalą zaczernienia filtra (rys. 60), a następnie obliczono średnią arytmetyczną z trzech uzyskanych wyników. Przy normalnej i prawidłowej pracy silnika stopień zaczernienia filtra powinien być identyczny dla wszystkich trzech badanych próbek lub różnić się co najwyżej o jedną jednostkę od pozostałych. Po wyznaczeniu średniej arytmetycznej wynik zaokrąglono do liczby całkowitej, dlatego maksymalnym błędem metody jest otrzymany wynik ± 1 stopień zaczernienia filtra. Na poniższym rysunku przedstawiono wzornik do odczytywania wyniku pomiaru (rys. 60).



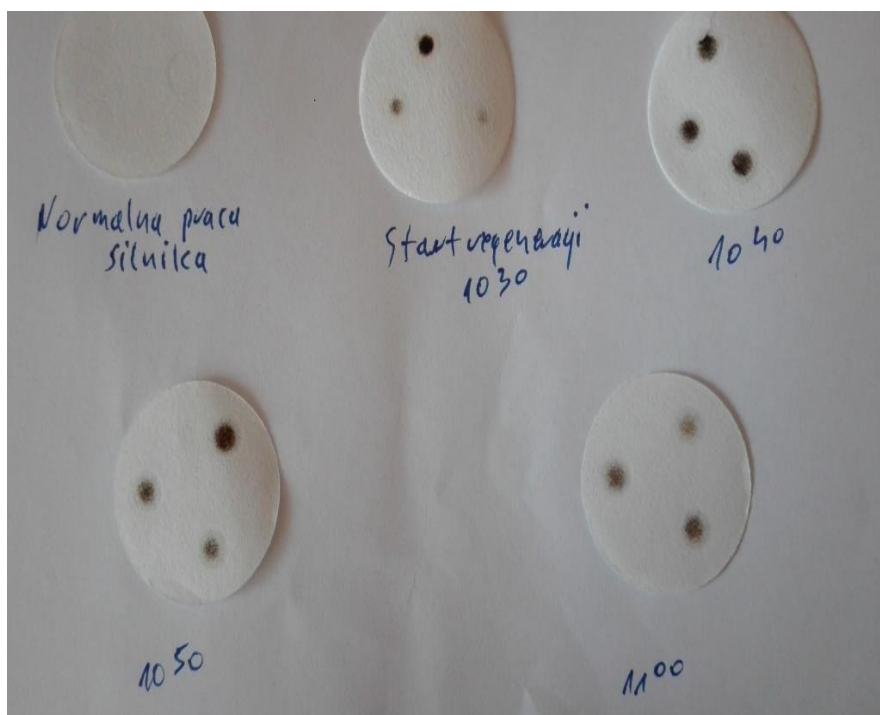
Rysunek 60. Przykładowy wzornik do odczytywania stopnia zaczernienia filtra w próbkach pobranych wg normy DIN 51402

Podczas walidacji wykonano pomiar poziomu zaciemnienia filtra dla czterech silników, dwóch z filtrem cząstek stałych DPF i dwóch bez filtra cząstek stałych. Wyniki przedstawiono w tabeli (tab. 30). Jako próbę kontrolną przyjęto pomiar powietrza w laboratorium w celu sprawdzenia czystości i szczelności układu.

Tabela 30. Wyniki pomiarów poziomu zaciemnienia filtra podczas etapu walidacji metody pomiarowej

Nazwa próbki	Pomiar 1 [poziom zaciemnienia filtra]	Pomiar 2 [poziom zaciemnienia filtra]	Pomiar 3 [poziom zaciemnienia filtra]	Średnia [poziom zaciemnienia filtra]
Próbka kontrolna	0	0	0	0
Próbka spalin z układu z filtrem DPF	0	0	0	0
Próbka spalin z układu z filtrem DPF	0	0	0	0
Próbka spalin z układu bez filtra DPF	6	7	7	7
Próbka spalin z układu bez filtra DPF	8	8	8	8

Poniżej przedstawiono przykładowe zdjęcie filtrów po pomiarze cząstek stałych zgodnie z normą DIN 51402 i oceną poziomu stopnia zaciemnienia filtra wg skali Boscha (rys. 61).



Rysunek 61. Przykładowe filtry z pomiarów próbek rzeczywistych

9.7. Wyniki pomiarów stężeń wybranych zanieczyszczeń z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych

W celu oceny poziomu stężeń wybranych zanieczyszczeń z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych wykonano pomiary dla 69 maszyn górniczych, na trzech różnych prędkościach obrotowych:

- bieg jałowy (od 650 rpm do 1100 rpm w zależności od rodzaju maszyny i typu silnika),
- ok. 50% maksymalnej prędkości obrotowej (od 1000 rpm do 1500 rpm),
- ok. 100 % maksymalnej prędkości obrotowej (od 1800 rpm do 2500 rpm).

Do pomiarów wytypowano różne typy maszyn biorące udział w fedrunku, odstawie urobku oraz innych pracach na oddziałach wydobywczych (obrywka stropu, utrzymywanie drożności dróg transportowych itp.). Silniki pracujące w maszynach spełniały różne wartości dopuszczalne emisji jednostkowej charakterystyczne dla poszczególnych Etapów (STAGE):

- STAGE II – 21 maszyn,
- STAGE IIIA – 23 maszyn,
- STAGE IIIB – 13 maszyn,
- STAGE IV – 11 maszyn,
- STAGE V – 1 maszyna.

Parametry techniczne przykładowych silników stosowanych w maszynach górniczych pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych (dane techniczne pochodzące od producentów danej maszyny) przedstawiono w tabeli (tab. 31).

Do analizy poziomu stężeń wybranych zanieczyszczeń gazowych i cząstek stałych w spalinach maszyn górniczych wykorzystano analizator spalin firmy Ecom (model J2KN). Pomiar na każdej z trzech prędkości obrotowej prowadzony był do czasu uzyskania stabilnego poziomu stężeń z układu wylotowego dla wszystkich badanych zanieczyszczeń (ok 5 min).

Wyniki pomiarów zostały zapisane na karcie pomiarowej (tab. 25). Ze względu na to, że pomiar wykonano dla dużej liczby maszyn, na trzech prędkościach obrotowych, w pracy pokazano jedną wypełnioną, przykładową kartę pomiarową, dla jednej maszyny, dla jednej prędkości obrotowej.

Poziom stężenie został zmierzony dla następujących parametrów (natomiast wyniki pomiarów zostaną przedstawione dla wybranych parametrów):

- tlenek węgla,
- ditlenek węgla,
- ditlenek siarki,
- tlenki azotu (tlenek i ditlenek),
- węglowodory (CxHy),
- pomiar cząstek stałych (wg DIN51402).

Tabela 31. Parametry techniczne przykładowych silników stosowanych w maszynach górniczych pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych

	STAGE II (ładowarka)	STAGE IIIA (ładowarka)	STAGE IIIB (ładowarka)	STAGE IV (ładowarka)	STAGE V (ładowarka)	STAGE II (wóz odstawczy)	STAGE IV (wóz odstawczy)
Typ silnika	CUMMINS 4BTAA C- 125	DEUTZ 2013 L06 2V	Mercedes OM460LA	Volvo TAD1372VE	DEUTZ TCD 7.8 L6	CUMMINS 6BTA 5.9C- 185	CUMMINS QSB 6,7C- 240
Typ konstrukcji	Czterosuwowy	Czterosuwowy	Czterosuwowy	Czterosuwowy	Czterosuwowy	Czterosuwowy	Czterosuwowy
Sposób spalania	Bezpośredni wtrysk paliwa	Bezpośredni wtrysk paliwa	Bezpośredni wtrysk paliwa	Bezpośredni wtrysk paliwa	Bezpośredni wtrysk paliwa	Bezpośredni wtrysk paliwa	Bezpośredni wtrysk paliwa
Rodzaj silnika	Wysokoprężny z turbosprężarką	Wysokoprężny z turbosprężarką	Wysokoprężny z turbosprężarką	Wysokoprężny z turbosprężarką	Wysokoprężny z turbosprężarką	Wysokoprężny z turbosprężarką	Wysokoprężny z turbosprężarką
Chłodzenie	Chłodzenie cieczą	Chłodzenie cieczą	Chłodzenie cieczą	Chłodzenie cieczą	Chłodzenie cieczą	Chłodzenie cieczą	Chłodzenie cieczą
Pojemność silnika	3900 cm ³	7146 cm ³	12820 cm ³	12780 cm ³	7755 cm ³	5900 cm ³	6700 cm ³
Obroty znamionowe	2200 obr/min	2300 obr/min	1800 obr/min	1900 obr/min	2200 obr/min	2400 obr/min	2200 obr/min
Obroty maksymalne	2400 obr/min	2400 obr/min	2250 obr/min	2200 obr/min	2400 obr/min	2500 obr/min	2400 obr/min
Moc	93 kW	181 kW	295 kW	315 kW	200 kW	112 kW	179 kW
Systemy oczyszczania spalin	Brak SCR i DPF.	Brak SCR i DPF.	Selektywny katalizator spalin SCR oraz system AdBlue.	Selektywny katalizator spalin SCR oraz system AdBlue.	Selektywny katalizator spalin SCR (podwójny układ SCR) oraz system AdBlue.	Brak SCR i DPF.	Katalizator CUMMINS oraz filtr cząstek stałych DPF.

9.7.1. Pomiar stężenia tlenku węgla (CO) z układów wylotowych maszyn górniczych w zależności od typu silnika (odpowiedni poziom STAGE) dla różnych prędkości obrotowych

Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE II przedstawiono w tabeli (tab. 32).

Tabela 32. Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm]

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	152	216	125
2	280	307	119
3	116	128	86
4	81	135	67
5	114	131	50
6	55	54	44
7	4	17	17
8	105	130	121
9	109	115	103
10	18	62	85
11	73	60	31
12	83	98	68
13	80	122	80
14	17	73	55
15	80	87	45
16	40	69	30
17	31	114	69
18	76	114	25
19	112	131	29
20	82	107	58
21	75	101	53
Średnia	85	113	65
Odchylenie std.	58	60	33
Współczynnik zmienności [%]	68	53	50

Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE IIIA (tab. 33).

Tabela 33. Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm]

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	40	42	59
2	8	10	16
3	21	14	28
4	15	19	26
5	107	153	48
6	21	137	48
7	44	46	56
8	26	29	66
9	12	2	9
10	0	0	6
11	26	7	22
12	83	139	21
13	16	9	11
14	19	20	21
15	66	93	132
16	64	105	65
17	47	38	51
18	28	39	57
19	40	69	29
20	23	18	31
21	35	33	44
22	80	121	83
23	11	11	32
Średnia	36	50	42
Odchylenie std.	27	49	29
Współczynnik zmienności [%]	76	98	68

Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE IIIB (tab. 34).

Tabela 34. Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm]

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	7	12	11
2	19	17	19
3	13	20	25
4	22	21	22
5	9	15	18
6	62	107	100
7	0	0	0
8	13	19	18
9	2	4	7
10	8	8	11
11	35	99	63
12	58	113	73
13	0	0	0
Średnia	19	33	28
Odchylenie std.	21	42	31
Współczynnik zmienności [%]	108	126	109

Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE IV (tab. 35).

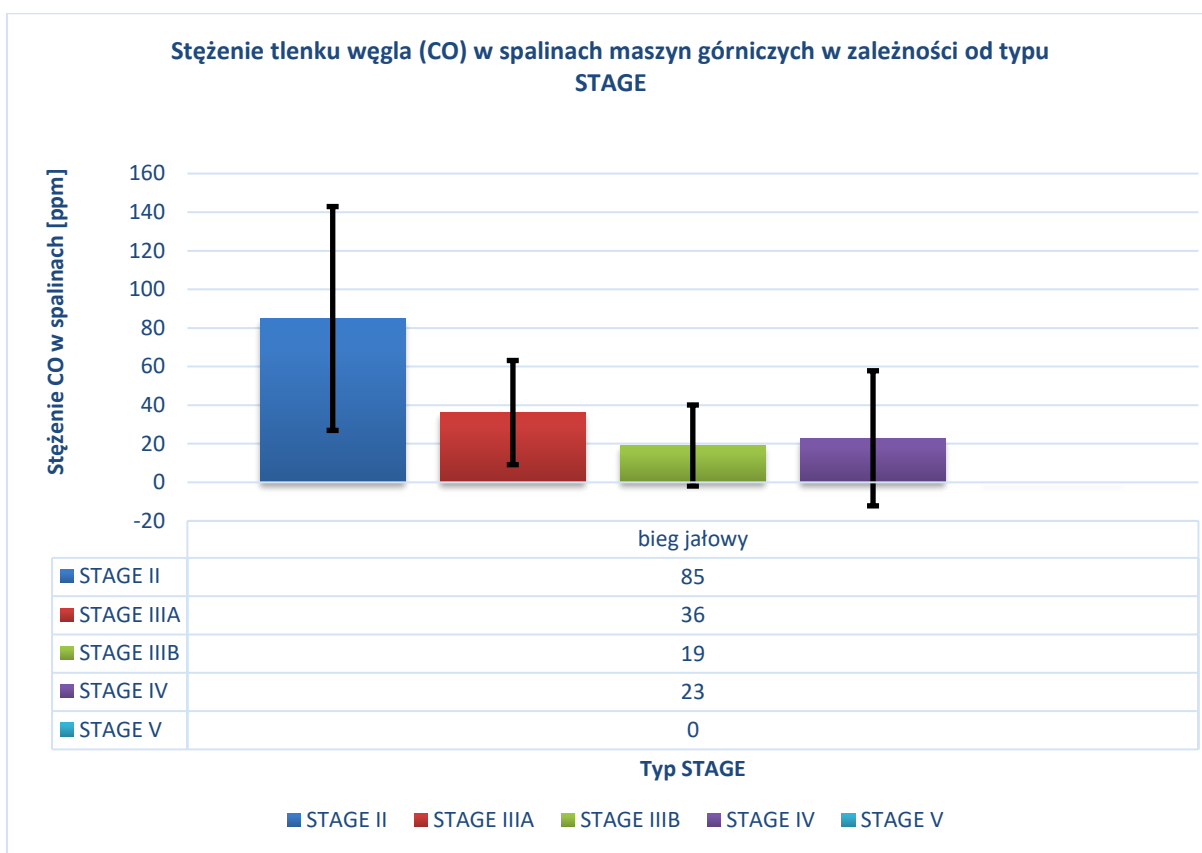
Tabela 35. Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm].

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	0	0	0
2	0	0	1
3	62	127	63
4	51	59	37
5	30	121	20
6	0	0	0
7	102	150	151
8	2	6	14
9	0	7	18
10	4	24	13
11	1	10	25
Średnia	23	46	31
Odchylenie std.	35	59	44
Współczynnik zmienności [%]	150	128	140

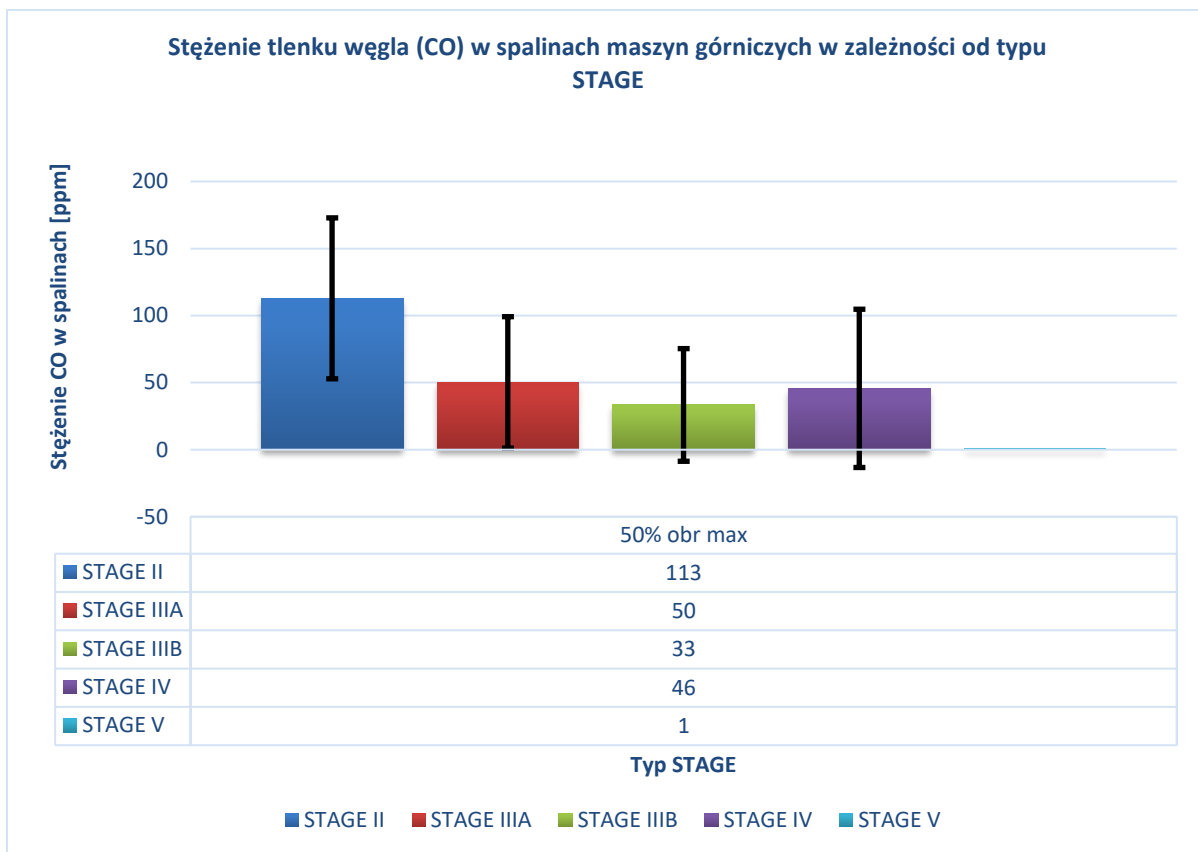
Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE V (tab. 36).

Tabela 36. Wyniki pomiarów stężeń tlenku węgla [ppm]

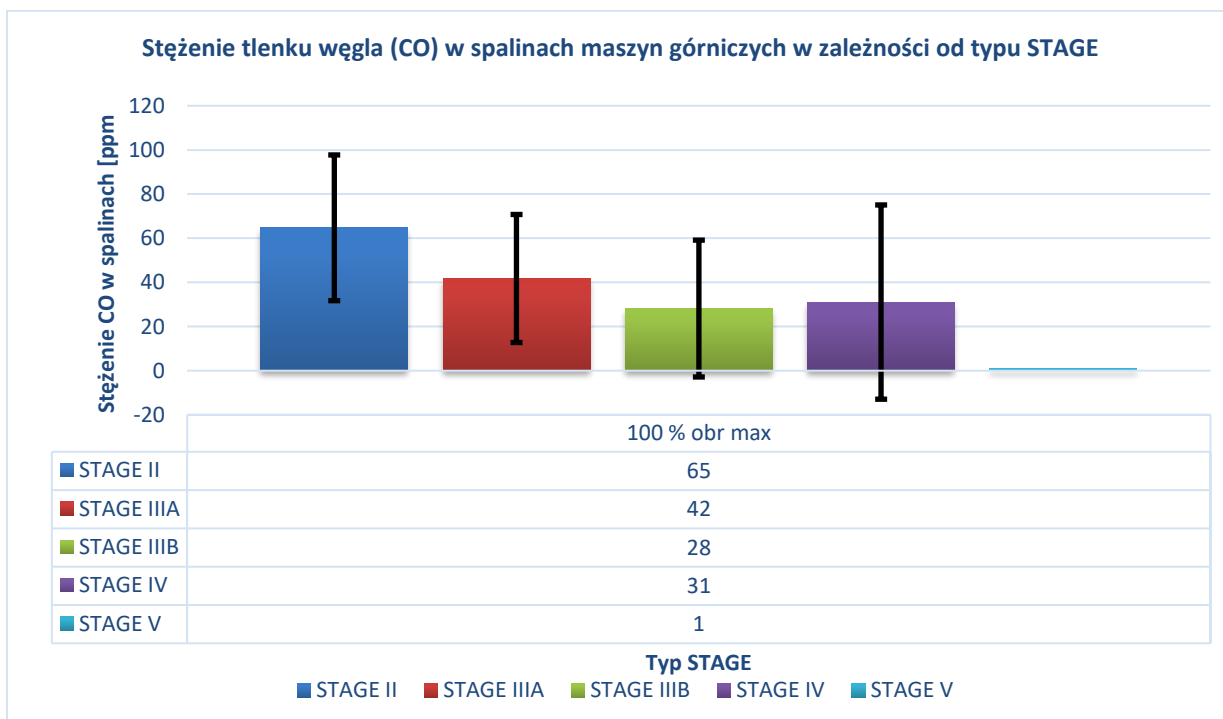
Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	0	1	1



Rysunek 62. Wyniki pomiarów stężenia tlenku węgla (CO) [ppm] z układów wylotowych maszyn górniczych dla biegu jałowego (stężenie średnie wraz z odchyleniem standardowym dla danej serii pomiarowej)



Rysunek 63. Wyniki pomiarów stężenia tlenu węgla (CO) [ppm] z układów wylotowych maszyn górniczych dla 50 % maks. prędkości obrotowej (stężenie średnie wraz z odchyleniem standardowym dla danej serii pomiarowej)



Rysunek 64. Wyniki pomiarów stężenia tlenu węgla (CO) [ppm] z układów wylotowych maszyn górniczych dla 100 % maks. prędkości obrotowej (stężenie średnie wraz z odchyleniem standardowym dla danej serii pomiarowej)

Na powyższych wykresach (rys. 62 do 64) przedstawiono wyniki pomiarów stężenia tlenku węgla (CO) [ppm] z układów wylotowych maszyn górniczych pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych. Wartość dopuszczalna, zgodnie z polskimi przepisami, wynosi 500 ppm i w żadnym przypadku nie została ona przekroczona (dla różnych prędkości obrotowych silnika czy typu STAGE). Wyraźnie widać również zależność wielkości stężenia od poziomu STAGE, im wyższy tym niższe stężenie, dla maszyny wyposażonej w silnik spełniający normę STAGE V poziom stężenia tlenku węgla był bliski zera (podobnie było w niektórych przypadkach maszyn ze STAGE IIIB i STAGE IV). Najniższa emisja tlenku węgla jest na prędkości obrotowej zbliżonej do maksymalnych wartości, a najwyższa na poziomie około 50% maks. prędkości obrotowej. W każdej z grup widać duże zróżnicowanie wyników wokół średniej, spowodowane jest to wieloma czynnikami. W każdej z grup STAGE wyniki zostały uśrednione z różnych typów maszyn (ładowarki, wozy odstawcze, obrywaki, spychy), silniki pracujące w każdej z maszyn miały również różne przebiegi (od kilkuset godzin pracy do kilkunastu tysięcy godzin pracy). W każdej z mierzonych grup maszyn, niezależnie od poziomu STAGE, zaobserwowano wysokie wartości współczynnika zmienności oraz odchyień standardowych. W wielu przypadkach jest to spowodowane odstającymi wynikami pomiarów stężenia tlenku węgla w danej grupie w porównaniu do większości wyników.

W przypadku większych serii pomiarowych wykonano testy statystyczne np. test Q-Dixona na wykrycie błędu grubego w danej serii pomiarowej, co umożliwiło wykrycie i odrzucenie wyników odstających. Może być to następnie wykorzystane do wstępnej oceny, która z maszyn (jedna lub więcej) statystycznie różni się od zbioru wyników uzyskanych dla innych maszyn w danej podgrupie (STAGE) co być może pozwoli na wstępną identyfikację potencjalnych awarii lub nieprawidłowej pracy silnika lub systemów oczyszczania spalin. Może to być również wykorzystane w zarządzaniu bezpieczeństwem i higieną pracy w kopalni, poprzez wycofywanie z ruchu maszyn z podwyższoną emisją do czasu usunięcia przyczyny, które mogą potencjalnie doprowadzić do miejscowych przekroczeń wartości dopuszczalnych zanieczyszczeń i narażenia załogi na pogorszenie warunków pracy. Poniższy przykład ilustruje potencjalne możliwości wykorzystania tego narzędzia w bieżącej analizie poziomu stężeń tlenku węgla emitowanego w spalinach (rys. 65).

Test Dixona na błąd grubo jednej serii

test dwustronny (założony poziom ufności: 95%)

Dane			
nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	
1	Edytuj	21	✕
	Ukryj		
	152		
	280		
	116		
	81		
	114		
	55		
	4		
	105		
	109		
	18		
	73		
	83		
	80		
	17		
	80		
	40		
	31		
	76		
	112		
82			
75			
2			

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń: 8

Dodaj Wykonaj

Komentarz

Przykładowa seria pomiarowa. Pomiar stężenia tlenku węgla w spalinach emitowanych z silników Diesla dla 21 maszyn.

Wynik testu (seria nr 1)

Hipotezy testu
 $H_0: x_{\text{max}} \text{ i } x_{\text{min}} \text{ należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.}$
 $H_a: x_{\text{max}} \text{ lub } x_{\text{min}} \text{ jest obarczony błędem grubym.}$
Wynik odstający: 280

Wartość krytyczna statystyki testu
 $Q_{\text{kryt}}(95\%, 21): 0.337$

Wartość eksperymentalna statystyki testu
 $Q_{\text{eksp}}: 0.46376812$

Parametry statystyczne (seria nr 1)

Wartość najmniejsza
 $x_{\text{min}}: 4$

Wartość największa
 $x_{\text{max}}: 152$

Mediana (wartość środkowa)
 $\mu_{1/2}(x): 80$

Wartość średnia (arytmetyczna)
 $x_{\text{śr}}: 75.15$

Rozrzut
 $x_{\text{max}} - x_{\text{min}}: 148$

Odchylenie standardowe
 $s(x): 38.371145$

Odchylenie standardowe średniej (błąd standardowy)
 $s(x)/\sqrt{n}: 8.5800488$

Względne odchylenie standardowe
 $s(x)/x_{\text{śr}}: 0.51059407$

Współczynnik zmienności
 $s(x)/x_{\text{śr}} \times 100\%: 51.059407\%$

Przedział ufności
 $t(95\%, 19) \times s(x)/\sqrt{n}: 17.958186$

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta
 $t(95\%, 19): 2.0930168$

Rysunek 65. Test Q-Dixona na błąd grubo jednej serii pomiarowej dla wyników pomiarów uzyskanych dla tlenku węgla w serii 21 pomiarów dla różnych maszyn górniczych

Po odrzuceniu wyniku 280 ppm, jako wyniku odstającego (rys. 65), wykonano ponowny test uwzględniając pozostałe wyniki pomiarów. Ponowne wykonanie testu, nie wykazało w serii pomiarowej wyników odstających (rys. 66). Jest to tylko jedna z możliwości testowania wyników pomiarów emisji w kopalniach, w szczególności w obszarach czy grupach gdzie mamy do czynienia z potencjalnie dużymi seriami pomiarowymi. Można wykorzystać również inne testy statystyczne, w zależności od liczebności grupy i testowania innych parametrów statystycznych (np. odchylenia standardowego serii pomiarowej czy rozstępu między wynikami).

Test Dixona na błąd grubo jednej serii

Edycja danych | Raport

test dwustronny (założony poziom ufności: 95%)

Dane

nr	$x_{\text{exp},i}$	n
1	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-bottom: 2px;"> Edytuj Ukryj </div> <div style="font-family: monospace; font-size: 0.7em;"> 152 116 81 114 55 4 105 109 18 73 83 80 17 80 40 31 76 112 82 75 </div>	20 x
2		

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń: 8

Dodaj
Wykonaj

Komentarz

Przykładowa seria pomiarowa. Pomiar stężenia tlenu węgla w spalinach emitowanych z silników Diesla dla 21 maszyn.

Wynik testu (seria nr 1)

Hipotezy testu

H_0 : x_{max} i x_{min} należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.

H_a : x_{max} lub x_{min} jest obciążony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 20)$: 0.342

Wartość eksperymentalna statystyki testu

Q_{exp} : 0.24324324

Parametry statystyczne (seria nr 1)

Wartość najmniejsza
 x_{min} : 4

Wartość największa
 x_{max} : 152

Mediana (wartość środkowa)
 $\mu_{1/2}(x)$: 80

Wartość średnia (arytmetyczna)
 $x_{\bar{r}}$: 75.15

Rozrzut
 $x_{\text{max}} - x_{\text{min}}$: 148

Odchylenie standardowe
 $s(x)$: 38.371145

Odchylenie standardowe średniej (błąd standardowy)
 $s(x)/\sqrt{n}$: 8.5800488

Względne odchylenie standardowe
 $s(x)/x_{\bar{r}}$: 0.51059407

Współczynnik zmienności
 $s(x)/x_{\bar{r}} \times 100\%$: 51.059407%

Przedział ufności
 $t(95\%, 19) \times s(x)/\sqrt{n}$: 17.958186

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta
 $t(95\%, 19)$: 2.0930168

Rysunek 66. Test Q-Dixona na błąd grubo jednej serii pomiarowej dla wyników pomiarów uzyskanych po odrzuceniu wyniku odstającego w pierwszym teście (Rys. 65)

9.7.2. Pomiar stężenia tlenków azotu (suma tlenku i ditlenku azotu) z układów wylotowych maszyn górniczych w zależności od typu silnika (odpowiedni poziom STAGE) dla różnych prędkości obrotowych

Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE II (tab. 37).

Tabela 37. Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm]

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	328	268	214
2	295	281	219
3	348	291	204
4	299	282	208
5	324	327	310
6	313	246	193
7	237	213	165
8	252	207	155
9	354	280	236
10	224	196	170
11	331	255	183
12	338	260	84
13	326	284	183
14	355	345	288
15	410	313	215
16	306	216	150
17	341	278	218
18	556	367	314
19	362	290	219
20	306	242	183
21	348	273	225
Średnia	331	272	203
Odchylenie std.	67	44	53
Współczynnik zmienności [%]	20	16	26

Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE IIIA (tab. 38).

Tabela 38. Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm]

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	227	289	129
2	174	181	119
3	336	340	165
4	464	257	132
5	261	202	92
6	268	210	109
7	342	364	184
8	326	388	180
9	324	337	191
10	340	393	239
11	255	266	163
12	270	209	113
13	280	303	143
14	514	294	161
15	252	212	107
16	258	211	111
17	404	403	171
18	272	297	171
19	362	290	217
20	315	370	210
21	278	305	186
22	276	214	122
23	230	266	147
Średnia	306	287	155
Odchylenie std.	77	68	39
Współczynnik zmienności [%]	25	24	25

Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE IIIB (tab. 39).

Tabela 39. Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm].

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	269	139	155
2	255	177	124
3	437	125	62
4	146	151	250
5	548	132	171
6	413	261	247
7	349	320	104
8	300	211	149
9	185	43	76
10	370	215	157
11	347	242	195
12	443	265	219
13	340	359	105
Średnia	339	203	155
Odchylenie std.	110	87	61
Współczynnik zmienności [%]	32	43	39

Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE IV (tab. 40).

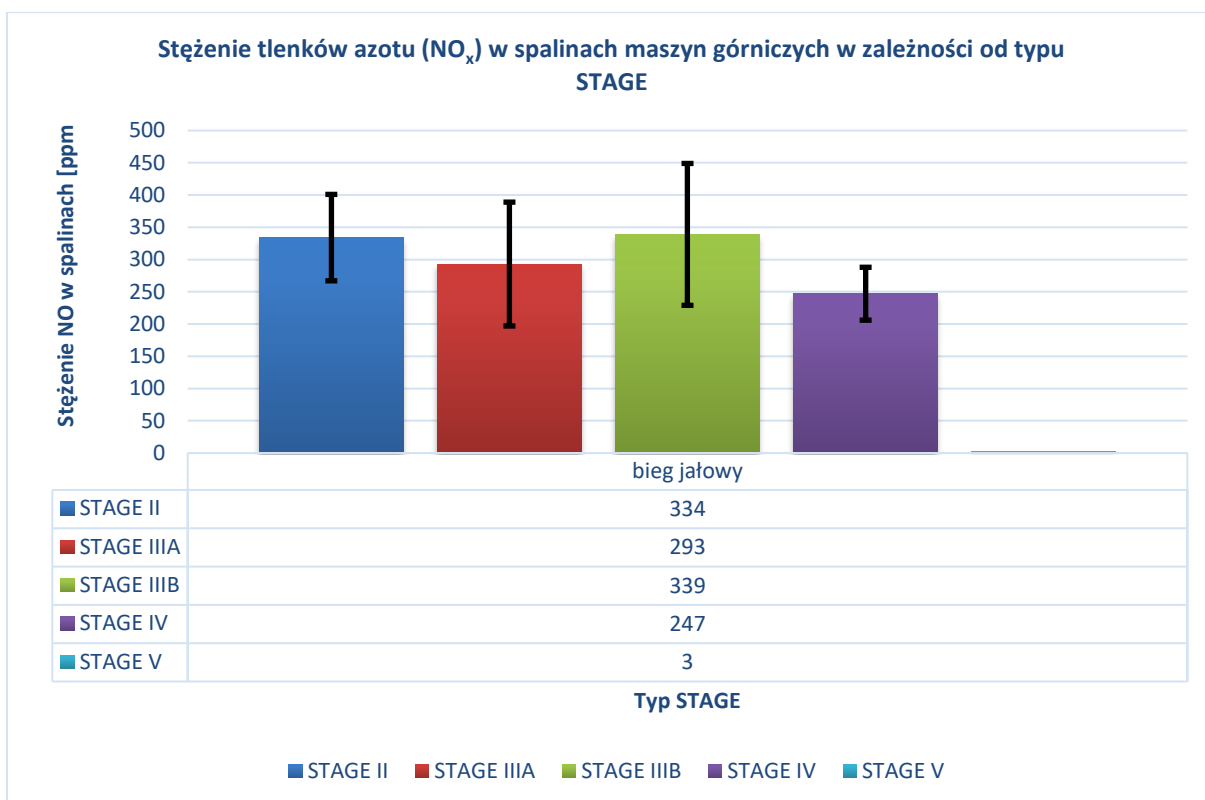
Tabela 40. Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm]

Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	326	351	105
2	267	285	103
3	263	198	103
4	282	151	98
5	198	162	82
6	219	7	49
7	295	220	116
8	221	191	104
9	253	178	102
10	225	155	6
11	194	155	77
Średnia	249	187	86
Odchylenie std.	42	86	32
Współczynnik zmienności [%]	17	46	38

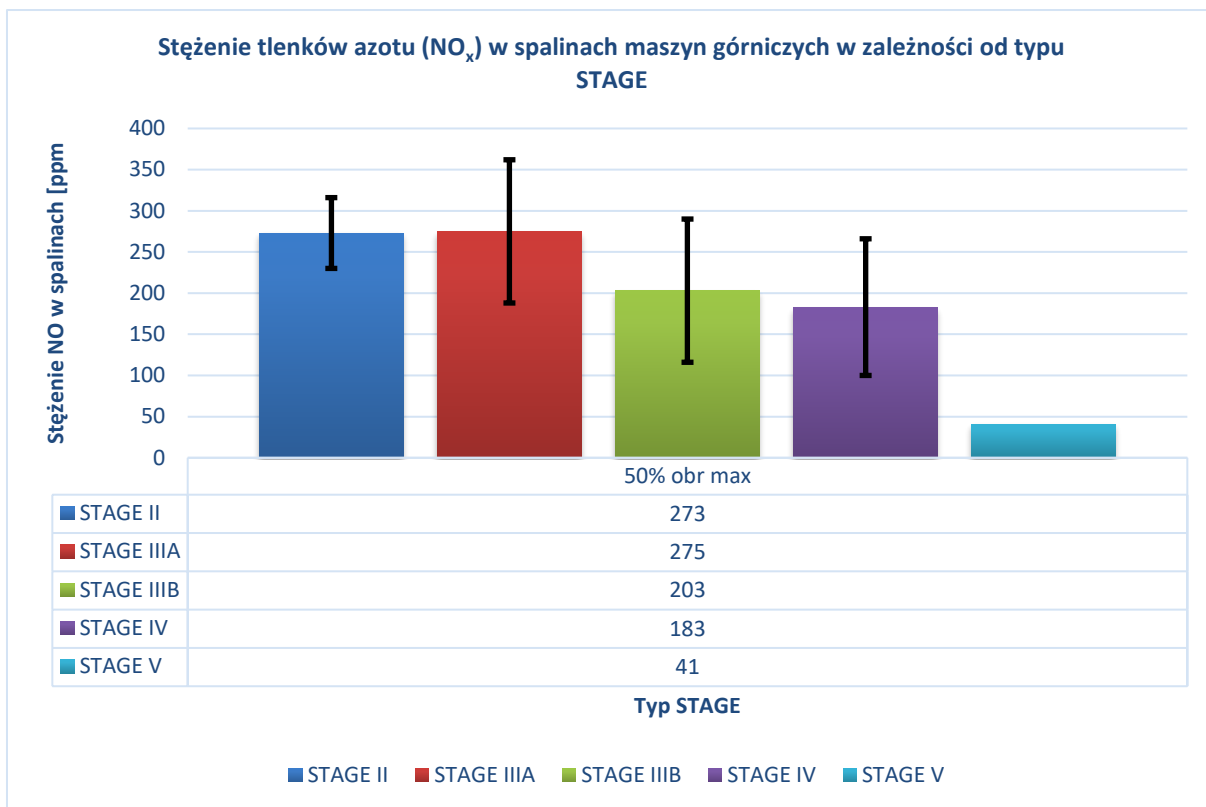
Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm] w spalinach silników o zapłonie samoczynnym dla maszyn górniczych z silnikami spełniającymi normę emisji spalin STAGE V (tab. 41).

Tabela 41. Wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu [ppm].

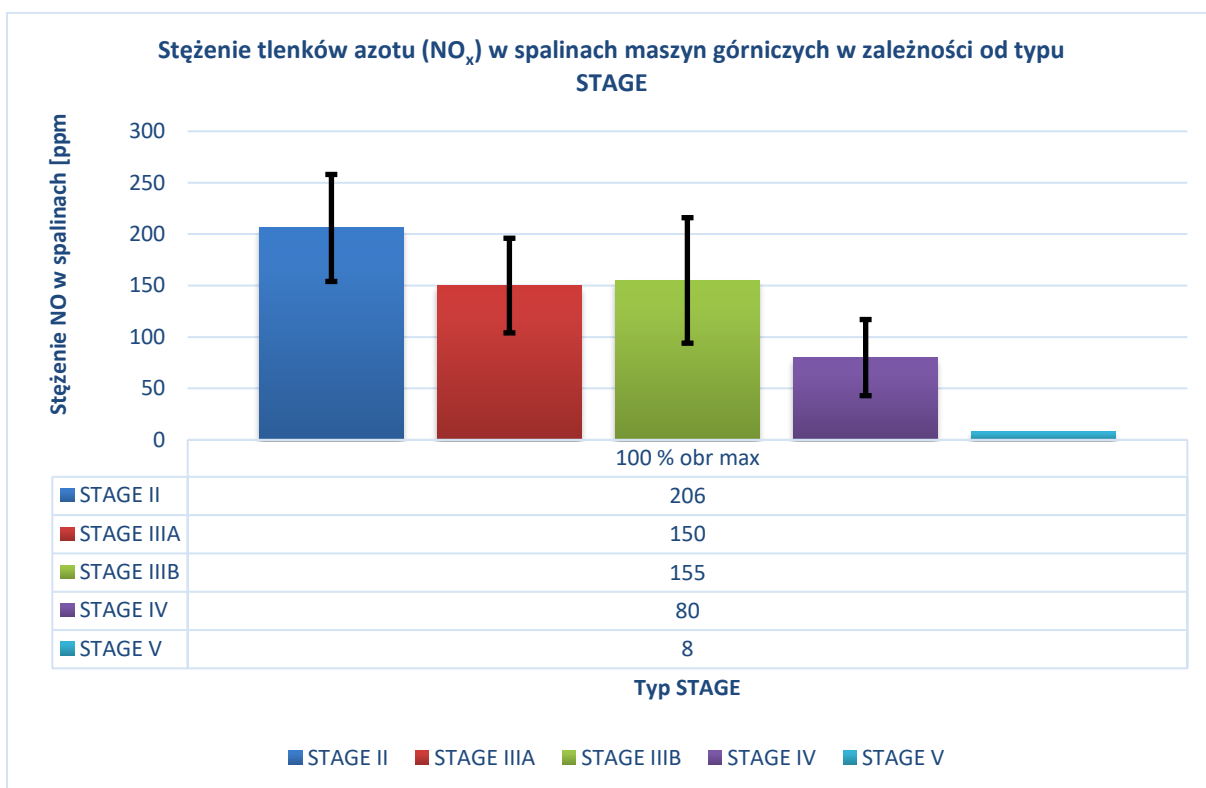
Maszyna nr	Bieg jałowy	50% maks. prędkości obrotowej	100% maks. prędkości obrotowej
1	3	41	8



Rysunek 67. Wyniki pomiarów stężenia tlenków azotu [ppm] z układów wylotowych maszyn górniczych dla biegu jałowego (stężenie średnie wraz z odchyleniem standardowym dla danej serii pomiarowej)



Rysunek 68. Wyniki pomiarów stężenia tlenków azotu [ppm] z układów wylotowych maszyn górniczych dla 50 % maks. prędkości obrotowej (stężenie średnie wraz z odchyleniem standardowym dla danej serii pomiarowej)

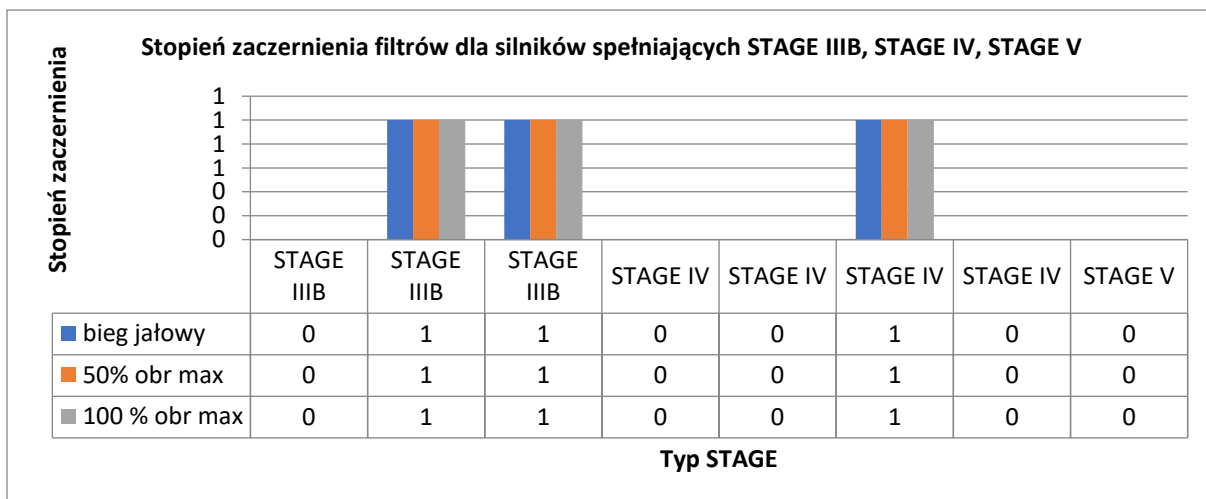


Rysunek 69. Wyniki pomiarów stężenia sumy tlenków azotu [ppm] z układów wylotowych maszyn górniczych dla 100 % maks. prędkości obrotowej (stężenie średnie wraz z odchyleniem standardowym dla danej serii pomiarowej)

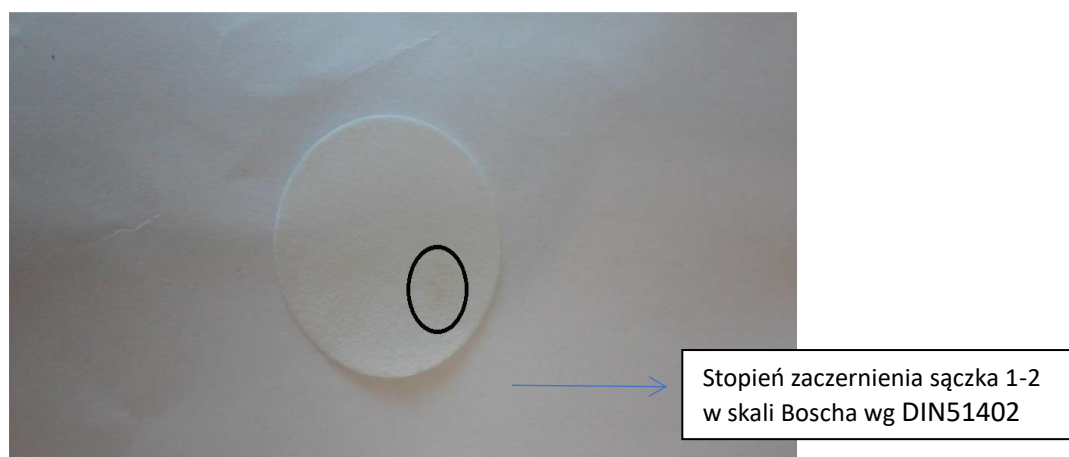
W przypadku pomiaru stężeń tlenków azotu, w pracy przedstawiono wyniki pomiarów dotyczące sumy tlenków azotu (rys. 67 do 69). W opomiarowanych maszynach górniczych stosunek stężenia tlenu azotu i ditlenku azotu w spalinach był w zależności od rodzaju maszyny, poziomu STAGE i prędkości obrotowej silnika na poziomie od około 80%/20% do 95%/5% (stężenia tlenu azotu i stężenia ditlenku azotu). Nie odnotowano przekroczenia wartości dopuszczalnych w normie, która wynosi 750 ppm. Wyraźną zależność w zmniejszeniu emisji tlenków azotu wraz ze wzrostem poziomu STAGE widać dopiero na 50% maks. prędkości obrotowej i na 100% maks. prędkości obrotowej, na biegu jałowym poziomy stężenie dla wszystkich maszyn (z wyjątkiem STAGE V) były podobne. Jest to spowodowane prawdopodobnie skuteczniejszym działaniem systemów oczyszczania spalin w silnikach spełniających wyższe normy STAGE, na wyższych obrotach (zmierzono wyraźny wzrost temperatury spalin, prawdopodobnie systemy oczyszczania np. SCR czy system wykorzystujący AdBlue działają z wyższą skutecznością w wyższych temperaturach). Również w przypadku wartości średniej dla każdej prędkości obrotowej i poziomu STAGE można zauważyć spore odchylenia spowodowane tymi samymi zmiennymi, które były opisane dla pomiarów tlenu węgla. Analogicznie można w podobny sposób wykorzystać wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu do zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy i do typowania maszyn z potencjalnymi usterkami/awariami w celu lepszego zarządzania parkiem maszynowym (testy statystyczne służące wykryciu wyników odstających w danej serii pomiarowej czy zbiorze pomiarów – przykład na rys. 65 i 66).

9.7.3. Pomiar stężenia cząstek stałych z układów wylotowych maszyn górniczych w zależności od typu silnika (odpowiedni poziom STAGE) dla różnych prędkości obrotowych

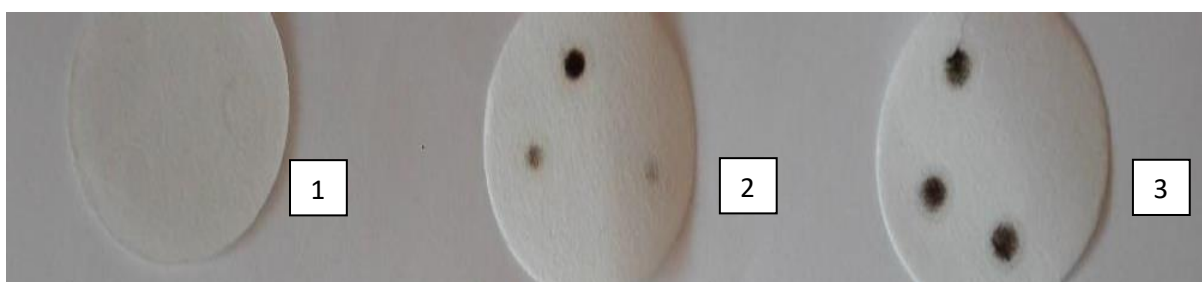
Pomiar stężenia cząstek stałych przeprowadzono dla maszyn wyposażonych w filtr cząstek stałych DPF lub układy, które doczyszczają spaliny za pomocą układów SCR (STAGE IIIIB, STAGE IV, STAGE V). Maszyny posiadające sprawnie działający układ doczyszczania spalin z cząstek stałych spełniają wymagania normy i stopień zaciemnienia filtra nie przekracza dopuszczalnej wartości (powyżej 3 w skali Boscha) (rys. 70). Poniżej zaprezentowano filtry, które były pobrane z maszyn, których silniki uległy awarii i wymagały naprawy (nr 2 i nr 3) w porównaniu do prawidłowo pracującej jednostki (nr 1) (rys. 71 i 72). Pomiar stężenia cząstek stałych może być wykorzystany do szybkiej diagnozy sprawności układów doczyszczania spalin z cząstek stałych i/lub prawidłowej pracy silnika o zapłonie samoczynnym oraz eliminacji maszyn emitujących podwyższone ilości cząstek stałych, co może spowodować miejscowe narażenie załogi na wzrost narażenia np. na stężenie węgla elementarnego emitowanego ze spalin maszyn górniczych.



Rysunek 70. Stopień zaczerznienia filtrów dla silników spełniających STAGE IIIB, STAGE IV, STAGE V



Rysunek 71. Przykładowy filtr pokazujący pomiar poziomu cząstek stałych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym



Rysunek 72. Przykładowe próbki pobrane ze spalin samojezdnych maszyn górniczych pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych. Filtr nr 1 pobrany został z maszyny, w której silnik pracował w sposób prawidłowy, filtry nr 2 i 3 zostały pobrane z maszyn, których silniki uległy awarii

Oprócz wyżej wymienionych parametrów, podczas pomiarów zmierzono jeszcze stężenia ditlenku siarki, ditlenku węgla, tlenu, węglowodorów (C_xH_y) oraz temperatury spalin. W przypadku pomiaru stężeń ditlenku siarki w spalinach, w żadnej z maszyn nie wykryto stężeń tego gazu. Jest to spowodowane prawdopodobnie tym, że obecnie używa się paliw o niskiej zawartości siarki. W przypadku węglowodorów, Polska Norma (PN-G-36001:1999) dopuszcza stężenie 200 ppm w spalinach maszyn górniczych. W żadnej maszynie nie zmierzono stężeń przekraczających tą wartość,

przeważnie były one niższe niż 100 ppm. W przypadku temperatury spalin, w zależności od rodzaju maszyny, silnika i prędkości obrotowej, wahała się ona od 150 °C na biegu jałowym do około 300 °C na najwyższych obrotach.

9.8. Wykorzystanie monitorowania maszyn w zarządzaniu parkiem maszynowym oraz odpowiednią jakością powietrza i bezpieczeństwem pracy na oddziałach wydobywczych

W podziemnych kopalniach wykorzystuje się różnego rodzaju systemy monitorowania, które mają za zadanie kontrolować różne parametry potrzebne do prawidłowego funkcjonowania kopalni:

- monitorowanie temperatury i wilgotności,
- monitorowanie stężeń gazów w powietrzu kopalnianym (naturalnych np. siarkowodór, metan) lub tych które powstają w skutek prowadzonych prac górniczych (np. tlenki azotu, tlenek węgla, pyły),
- monitorowanie wentylacji,
- monitorowanie stropów, tapani i inne.

W związku z tym, że w Polsce nie ma wyraźnych przepisów nakazujących monitorowanie spalin z układów wylotowych (z wyjątkiem pomiarów tlenu węgla, jednak nie jest określona jego częstotliwość), wiele kopalń nie korzysta z tej możliwości. Jakość powietrza kopalnianego i narażenie pracowników monitoruje się głównie przez pomiar stężeń gazów pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym na stanowiskach pracy i przyrównuje się te wartości do obowiązujących NDS. W praktyce monitorowanie dotyczy skutków emisji różnych zanieczyszczeń, a nie jej przyczyn czy źródeł. Wprowadzając w harmonogram działań kopalni podziemnych okresowe monitorowanie stężeń szkodliwych substancji z układów wylotowych, można go wykorzystać do lepszego zarządzania parkiem maszynowym (monitorowanie może służyć do wstępnego diagnozowania potencjalnych usterek pracy silnika i układów doczyszczania spalin np. wspólnie z układami czujników wibracji i drgań, które są już stosowane w kopalniach) oraz zarządzania jakością powietrza i bezpieczeństwem pracy na oddziałach wydobywczych. Obecnie najczęstszym sposobem zapewnienia odpowiednich warunków pracy jest odpowiednie przewietrzanie wyrobisk, stosowanie środków ochrony indywidualnej lub zmniejszenie ilości maszyn pracujących w danym rejonie. Wszystkie te zabiegi są kosztowne i pracochłonne (np. doprowadzenie dodatkowego powietrza w rejon o podwyższonych stężeniach gazów). Określenie poziomu emisji zanieczyszczeń każdej z maszyn pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych może pomóc w lepszej organizacji pracy i obniżyć koszty wydobycia czy zabezpieczenia pracowników. Pomiar natężenia emisji zanieczyszczeń może się odbywać okresowo np. podczas rutynowych przeglądów maszyn (np. po przepracowaniu odpowiedniej liczby godzin pracy). Analizując wyniki powyższych pomiarów widać wyraźnie duże rozrzuty wyników wokół wartości średnich, co świadczy o tym, że każda z maszyn pracujących w podziemnych wyrobiskach górniczych to osobny przypadek i nie można się sugerować średnią dla danego typu np. ładowarki czy poziomu STAGE. Znając poziomy emisji każdej z maszyn, można tworzyć bazy danych, które następnie mogą być wykorzystane do zarządzania ich pracą w podziemnych wyrobiskach. Działając w ten sposób można kierować maszyny o najniższym poziomie stężeń zanieczyszczeń do miejsc gdzie wentylacja jest utrudniona lub miejsc znajdujących się daleko od szybu wdechowego, gdzie świeże powietrze wędruje najdłużej, a maszyny

o wyższych poziomach stężeń do miejsc i prac gdzie wentylacja jest dużo lepsza i panują lepsze warunki środowiskowe, co ułatwia szybsze rozcieńczanie emitowanych spalin do powietrza kopalnianego.

W trakcie walidacji metody pomiarowej przedstawiono metody i techniki pomiarowe, które mogą być wykorzystane podczas monitorowania stężeń wybranych zanieczyszczeń ze spalin maszyn górniczych. Wyznaczono ich niepewności pomiarowe oraz sprawdzono w warunkach rzeczywistych zakresy wentylacyjno-klimatyczne, w których mogą one pracować i wykonywać pomiary. Należy również zwrócić uwagę na zakresy pomiarowe czujników elektrochemicznych, katalitycznych i innych, które są wykorzystywane w tych analizatorach, dlatego że będą one zupełnie inne od tych samych typów czujników wykorzystywanych do pomiarów tych samych zanieczyszczeń w powietrzu na różnych stanowiskach pracy. Również wyznaczone niepewności całkowite pomiarów poszczególnych zanieczyszczeń, zostały wyznaczone dla części zakresu pomiarowego analizatora spalin, a nie dla całości, dlatego w niektórych przypadkach, dla innych stężeń gazów nieobjętych etapem walidacji w niniejszej pracy, niepewności pomiarowe mogą różnić się od tych, które zostały wyznaczone, w szczególności na granicach zakresów pomiarowych (dolnej i górnej).

Rozdział 10. Oznaczanie węgla elementarnego pochodzącego ze spalin w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych

10.1. Wstęp

Wdrożenie i walidacja metody oznaczania stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych odbyło się w kilku etapach. Równolegle wdrażano metodę pobierania próbek oraz metodę analityczną, która umożliwiła oznaczenie ilościowe stężeń węgla elementarnego w pobieranych próbkach. Zgodnie z metodyką i wytycznymi metody NIOSH 5040 oraz informacjami pochodzącymi z przedmiotowej literatury (opis w Rozdziale 1 niniejszej pracy doktorskiej) niezwykle istotnym elementem całej analizy jest właściwy dobór próbników służących do pobierania próbek. W zależności od rodzaju kopalni, warunków wentylacyjno-klimatycznych i środowiskowych należy zastosować odpowiednią głowicę, stosując dodatkowo cyklony umożliwiające separacje właściwej frakcji pyłu. Istotny jest również przepływ powietrza przez zestaw pomiarowy oraz czas pobierania próbki, który powinien być zgodny z regulacjami prawnymi obowiązującymi w danym obszarze pomiarowym. Metodę oznaczania EC wdrożono oraz zwalidowano we współpracy z Centralnym Instytutem Ochrony Pracy-Państwowym Instytutem Badawczym w Warszawie, ze względu na to, że jest to referencyjne laboratorium w Polsce w obszarze badań i pomiarów na stanowiskach pracy, w tym w podziemnych wyrobiskach górniczych. Po zakończonym etapie wdrażania i walidacji pobierania i analizy próbek, metoda została zgłoszona do akredytacji w Polskim Centrum Akredytacji w Warszawie (PCA).

W trakcie wdrażania oraz walidacji metody pobierania próbek przeprowadzono następujące badania i pomiary:

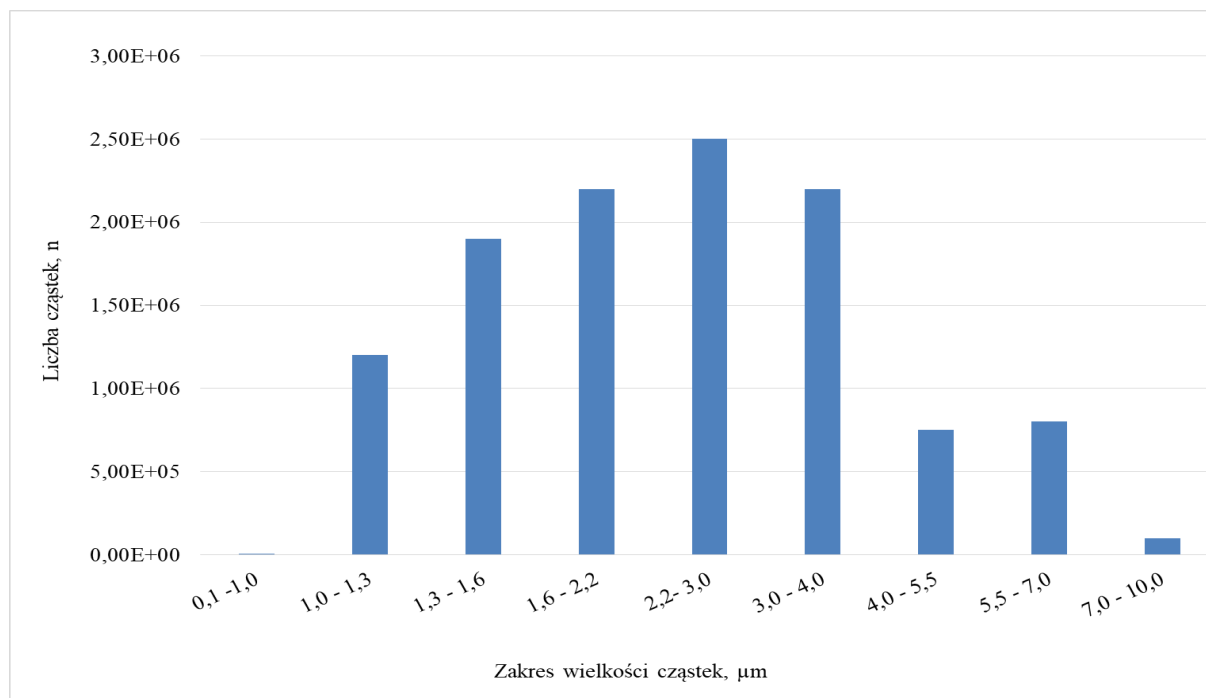
- badanie pyłu kopalnianego (liczniki cząstek, badania mikroskopowe, badania mineralogiczne XRD/XRF),
- badania porównawcze różnych głowic w celu opracowania właściwej metody pobierania w podziemnych wyrobiskach górniczych (oraz stanowiskach pracy zlokalizowanych na powierzchni),
- analiza statystyczna wyników oraz walidacja metody pobierania próbek,
- akredytacja metody pobierania próbek (łącznie z metodą analityczną).

Równolegle wdrożono oraz przeprowadzono walidację metody analitycznej oznaczania węgla elementarnego zgodnie z metodyką opisaną w metodzie NIOSH 5040 oraz wytycznymi opublikowanymi w materiałach przez Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy w Warszawie. Po analizie statystycznej otrzymanych wyników oraz walidacji, metoda została akredytowana podczas audytu prowadzonego przez Polskie Centrum Akredytacji w Warszawie (była to pierwsza w Polsce akredytacja w obszarze badania stężenia węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy – październik 2022 r.).

10.2. Opracowanie metody pobierania próbek - badanie pyłu kopalnianego

Przeprowadzone badania pyłu kopalnianego, miały za zadanie dostarczyć informacje niezbędne do wyboru właściwej głowicy oraz cyklonu służącego do pobierania próbek powietrza na oznaczenie węgla elementarnego. W tym celu pobrano próbki pyłu kopalnianego z podziemnych wyrobisk górniczych, które były analizowane przy użyciu liczników cząstek, w analizach mikroskopowych oraz w badaniach mineralogicznych.

Próbka pyłu, która została użyta do badań na licznikach cząstek, została przygotowana z próbek cząstkowych pobranych w różnych lokalizacjach w podziemnych wyrobiskach kopalń rud. Próbki pyłu były pobierane w różnych częściach kopalni np. na komorach remontowych maszyn, oddziałach wydobywczych, drogach transportu urobku oraz załogi, na różnych wysokościach zaczynając od spągu, poprzez strefę oddychania (ok. od 1,5m do 2 m), aż do stropu. Następnie wszystkie pobrane próbki zważono i uśredniono poprzez zmieszanie takiej samej ilości każdej z nich. Tak przygotowana próbka była poddana dalszej analizie. Podczas analizy, aerozol został wygenerowany z próbki pyłu w komorze pyłowej za pomocą generatora aerozolu. Próbki aerozolu pobierano z komory badawczej przy przepływie $0,7 \text{ dm}^3/\text{min}$ i kierowano do elektrostatycznego klasyfikatora cząstek (EPC 3080, TSI, Shoreview, Minnesota, USA) oraz licznika cząstek kondensacji (CPC 3775, TSI, Shoreview, Minnesota, USA) do analizy. Badanie przeprowadzono dla zakresu wielkości cząstek 71 nm - 914 nm, który podzielono na 72 przedziały (frakcja do $1 \mu\text{m}$) oraz dla zakresu od $1 \mu\text{m}$ do $10 \mu\text{m}$. Test powtórzono 10 razy, aby uzyskać średnią liczbę cząstek w każdym badanym przedziale. Poniżej przedstawiono wykres z uzyskanymi rezultatami (rys. 73).



Rysunek 73. Histogram przedstawiający ilość cząstek w poszczególnych frakcjach pyłu, które były zmierzone licznikami cząstek. W badanej próbce największą ilość cząstek wykryto dla przedziału od $1 \mu\text{m}$ do $4 \mu\text{m}$ co odpowiada zakresowi charakterystycznemu dla frakcji respirabilnej. Najmniejsza liczba cząstek była we frakcji poniżej $1 \mu\text{m}$ (wielkość charakterystyczna dla cząstek emitowanych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym)

Z analizy uzyskanych wyników można zauważyć, że największa ilość cząstek pyłu pochodzącego z kopalń rud mieści się w przedziale od ok. 1,0 μm do 4 μm (frakcja respirabilna pyłu, badany zakres obejmował wielkość od 0 μm do 10 μm , czyli frakcję respirabilną oraz torakalną). Frakcja pyłu o wielkości cząstek poniżej 1 μm , charakterystyczna dla wielkości dla cząstek emitowanych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym, stanowi niewielki procent w porównaniu do pozostałych frakcji. Była to pierwsza informacja niezbędna do określenia właściwego zestawu do pobierania próbek.

W drugim eksperymencie przeprowadzono badania mikroskopowe pobranych próbek pyłu kopalnianego w celu określenia wielkości cząstek węgla elementarnego, jako jednego ze składników pyłu całkowitego pobranego w podziemnych wyrobiskach górniczych. Badania przeprowadzono przy pomocy mikroskopu skaningowego Quanta 250 z analizatorem EDS UltraDry firmy Thermo-Fisher. Próbki były badane w trybie wysokiej próżni ($<1,19 \cdot 10^{-4}$) przy napięciach przyspieszających 15 KeV oraz 20 KeV oraz przy użyciu różnych spot w zależności od charakteru. Obrazy rejestrowane były przy pomocy detektora ETD (SE). Detektor ten pozwala na określenie morfologii oraz pomiar wymiarów ziaren oraz agregatów. Poniżej przedstawiono stanowisko pomiarowe wykorzystane w tej części eksperymentu (rys. 74).



Rysunek 74. Mikroskop skaningowy Quanta 250 z analizatorem EDS UltraDry firmy Thermo-Fisher

Do badań dostarczono 4 próbki w postaci filtrów. Na potrzeby badań wycięto fragmenty o wymiarach $\sim 5\text{mm} \times 5\text{mm}$, a następnie zostały one przyklejone do stolików aluminiowych o średnicy 12,7 mm przy pomocy krążków węglowych. W celu odprowadzenia ładunku z próbki oraz uzyskania lepszego obrazowania przy dużych powiększeniach próbki zostały napyłone złotem. Podczas badań zastosowano następujący sposób numeracji:

- Próbka nr 1 – ślusarz mechaniczny,
- Próbka nr 2 – operator SMG – wóz odstawczy,
- Próbka nr 3 - operator SMG – ładowarka,
- Próbka nr 4 – górnik przodowy pola.

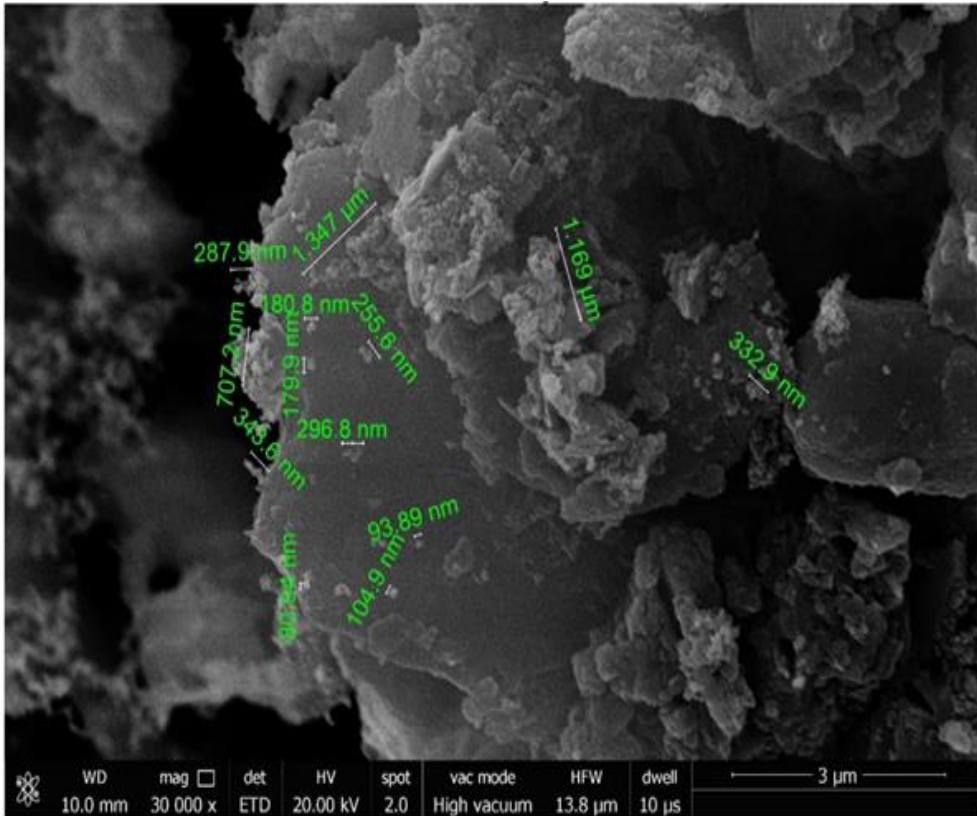
Dla wszystkich próbek wykonano pomiary wielkości agregatów oraz cząstek sadzy. Wymiary poszczególnych drobin zostały naniesione na zdjęcia. W pracy zaprezentowano przykładowe wyniki badań. Obrazy zostały zebrane przy dwóch powiększeniach 300x oraz 2000x w celu lepszego ukazania ilości cząstek sadzy zebranych na filtrach. Filtry charakteryzują się nierównomiernym rozkładem sadzy. Cząstki sadzy w badanych próbkach tworzą zazwyczaj agregaty o gąbczastej strukturze zbudowane z wielu cząstek sadzy o różnym upakowaniu, w których ciężko rozróżnić i określić rozmiary poszczególnych cząstek, lecz na poszczególnych włóknach filtra lub między nimi występują pojedyncze cząstki oraz małe agregaty. Rozmiary cząstek sadzy mieszczą się w zakresie od <40 nm (pojedyncze kuleczki) do >5µm (agregaty). Częste jest występowanie wyraźnie wydłużonych cząstek sadzy o długości kilku mikrometrów. Kolejnym zaobserwowanym typem agregatów są agregaty wielkofazowe zbudowane z ziaren mineralnych oraz cząstek sadzy. Znalezione ziarna minerałów są małe i rzadko przekraczają 10µm. Izolowane agregaty wielofazowe z reguły osiągają rozmiary do 50µm, agregaty powyżej tej wartości są rzadkie.

Z przeprowadzonej analizy mikroskopowej wynikało, że próbki pyłu dla stanowiska pracy ślusarz mechaniczny oraz operator wozu dostawczego (odpowiednio próbki 1 i 2) charakteryzują się mniejszą ilością cząstek sadzy (węgla elementarnego) od próbek nr 3 i 4. Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że stanowiska pracy nr 3 i 4 (odpowiednio operator ładowarki oraz górnik przodowy pola) zlokalizowane są na oddziałach wydobywczych na samym froncie robót górniczych gdzie odbywa się duży ruch maszyn oraz panują trudniejsze warunki wentylacyjno-klimatyczne w stosunku do stanowisk pracy nr 1 i 2.

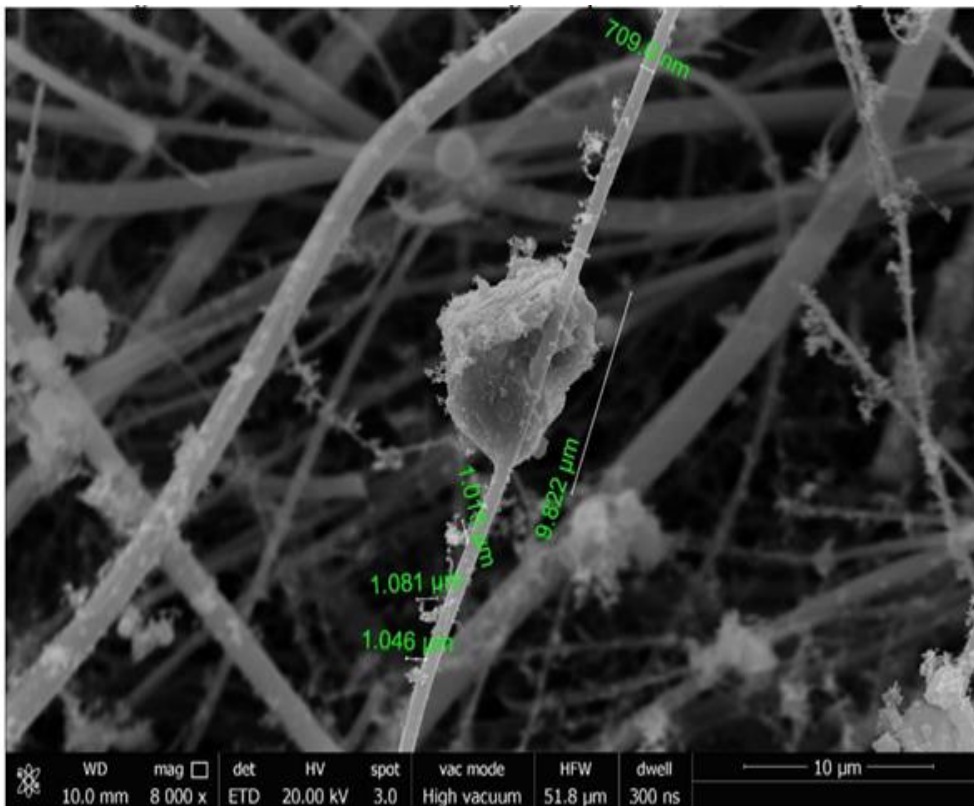
Kolejnym wnioskiem z analizy mikroskopowej było pokazanie, że w próbkach 2 i 3 (operatorzy maszyn górniczych) jest mniej dużych, izolowanych agregatów sadzy w porównaniu do próbek nr 1 i 4 (stanowiska pracy zlokalizowane bezpośrednio w wyrobiskach górniczych). Jest to spowodowane tym, że operatorzy maszyn górniczych pracują w kabinach, które są klimatyzowane oraz wentylowane z użyciem filtrów kabinowych, które wychwytyują większe cząstki, stąd mniejsza ich obecność w badanych próbkach pyłu, natomiast stanowiska pracy nr 1 i 4 zlokalizowane są bezpośrednio w wyrobiskach górniczych i są narażone na pył całkowity w danym miejscu pomiarowym.

Przykładowe zdjęcia z analizy mikroskopowej przedstawiono na poniższych rysunkach (rys. 75-80).

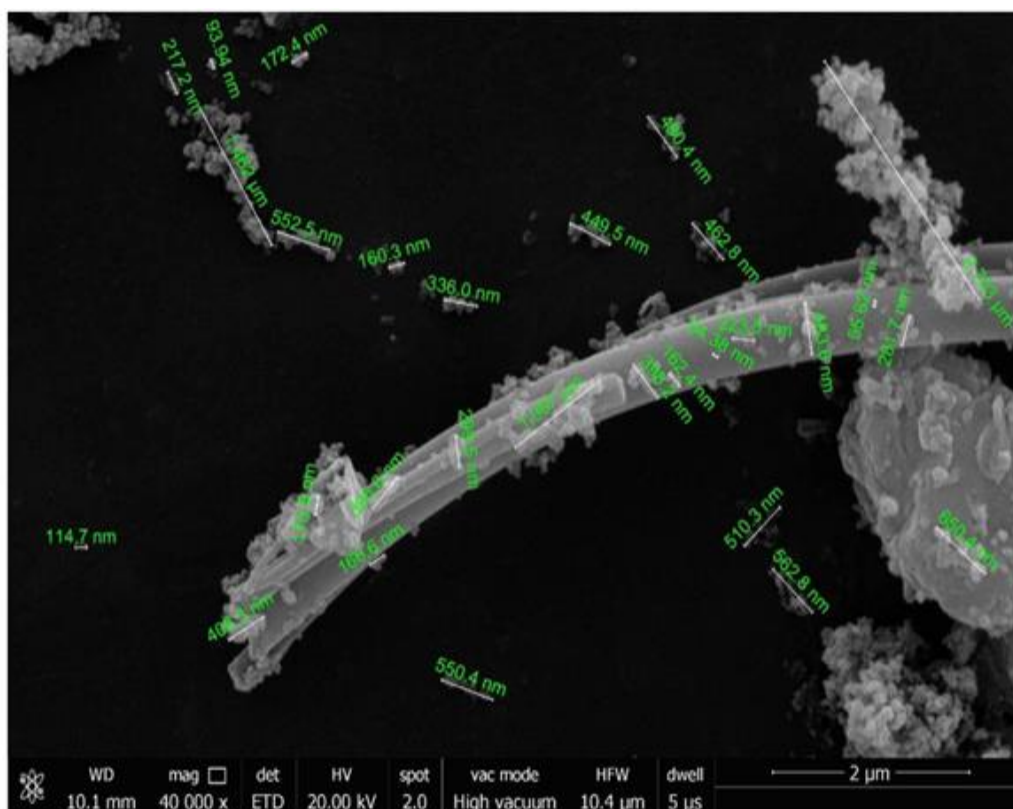
Dodatkowo zbadano również kilka próbek pochodzących z wybranych miejsc kopalni. Uzyskano podobne rezultaty jak dla próbek analizowanych dla konkretnych stanowisk pracy (próbki nr 1 do 4). Na zdjęciach można było zaobserwować cząstki sadzy o wielkości od kilkunastu nm do kilku-kilkunastu µm, w różnych proporcjach w zależności od miejsca ich pobierania.



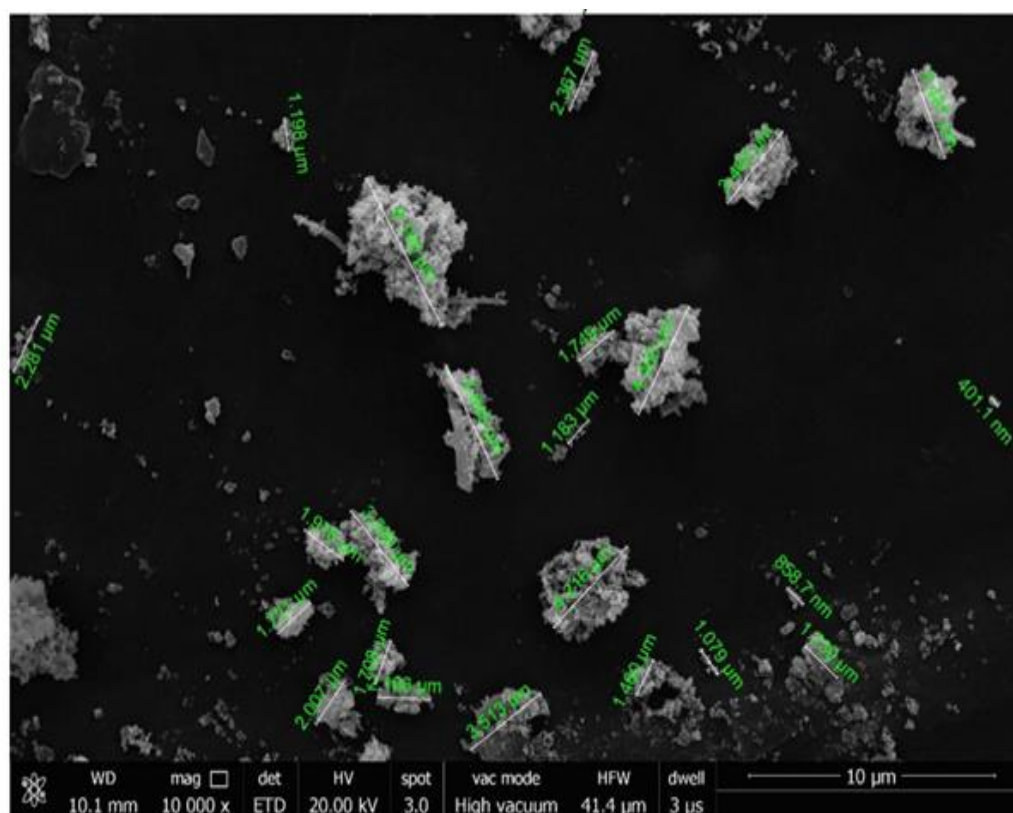
Rysunek 75. Przykładowe zdjęcie mikroskopowe dla próbki pyłu nr 1. Na zdjęciu widoczne są agregaty sadzy i faz mineralnych wraz z ich pomiarami



Rysunek 76. Przykładowe zdjęcie mikroskopowe dla próbki pyłu nr 1. Ziarno mineralne oraz cząstki sadzy wraz z pomiarami ich wielkości



Rysunek 79. Przykładowe zdjęcie mikroskopowe dla próbki pyłu nr 3. Fragment włókna z pomiarami małych i średnich cząstek sadzy oraz większego agregatu. Widoczne są również frakcje mineralne



Rysunek 80. Przykładowe zdjęcie mikroskopowe dla próbki pyłu nr 3. Fragment próbki z cząstkami sadzy oraz frakcjami mineralnymi wykonany na taśmie aluminiowej

Wykonano również analizę mineralogiczną wybranych próbek pyłu kopalnianego. Próbki dostarczono do laboratorium zewnętrznego w woreczkach foliowych zamykanych struną. Próbki suszono, a następnie ucierano w moździerz agatowy do frakcji kilku μm . Uzyskane proszki wprasowano delikatnie w metalowe pierścienie, które następnie poddano analizom rentgenostrukturalnym. Parametry pomiaru techniką XRD (proszkowa dyfrakcja rentgenowska) przedstawiono w tabeli nr 42. Wszystkie pomiary wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy PANalytical, model X'Pert Pro MPD PW3040/60.

Tabela 42. Parametry pomiaru techniką XRD przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy PANalytical, model X'Pert Pro MPD PW3040/60

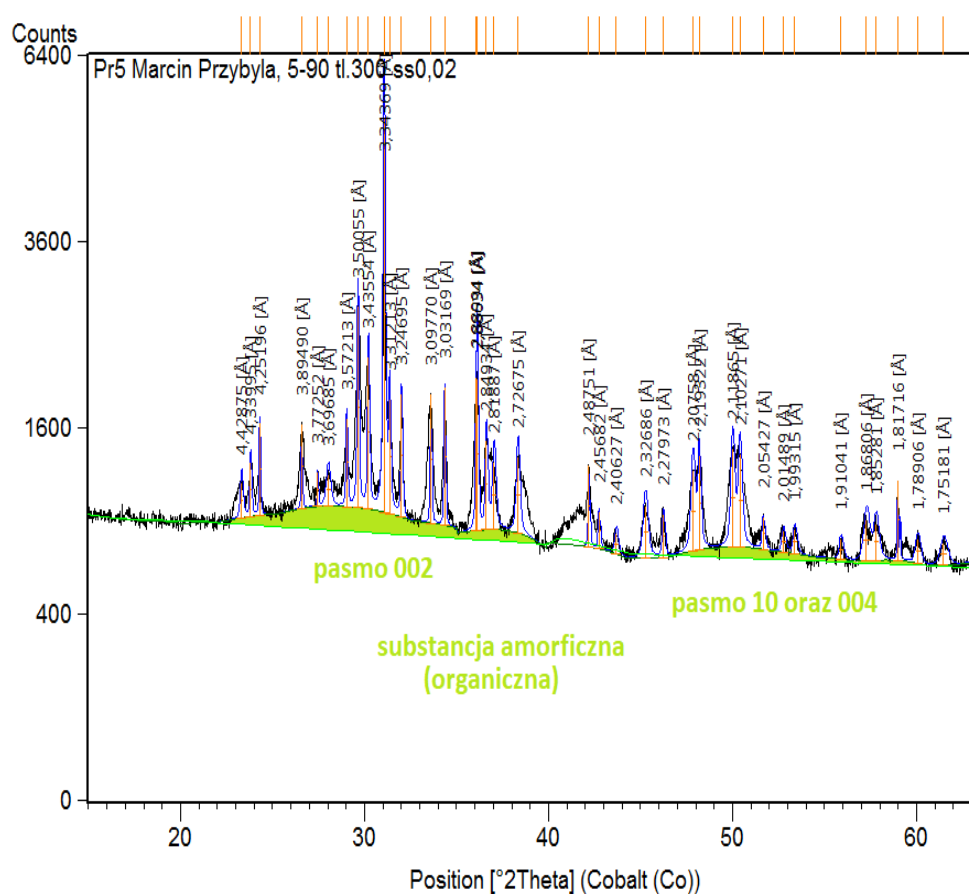
Promieniowanie	Co $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,789010 \text{ \AA}$)
	filtr Fe w celu usunięcia wpływu K_{β}
Napięcie prądu lampy	40 kV
Natężenie prądu lampy	40 mA
Zakres analizy	5°- 90° 2 Θ
Krok przesuwu	0,02° 2 Θ
Czas zliczeń impulsów	300 sekund
Detektor	X'Celerator
Czas trwania analizy	3h

Otrzymane dyfraktogramy poddano obróbce w programie komputerowym „HighScore +” firmy Panalytical (wersja 4.9) korzystając z bazy wzorców ICDD, PDF 4+ (wersja 2019). W celu obliczeń ilościowych korzystano ze wzorców bazy ICSD (wersja 3.5 z roku 2015) oraz pomocniczo z bazy COD (Crystallography Open Database), wersja 07.2016 dla PANalytical, zawierających dane strukturalne wszystkich dopasowanych wzorców.

Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów dla dwóch przykładowych próbek (tab. 43 i 44). W badanych próbkach możemy znaleźć kwarc, anhydryt, dolomit, które są jednymi z głównych składników mineralnych. Na uwagę zasługuje fakt wykrycia w obu próbkach substancji amorficznej (organicznej), która może zawierać różne formy węgla w badanych próbkach pyłu (rys. 81 i 82). Jest to niezmiernie istotna informacja, ponieważ determinuje ona możliwość użycia lub wykluczenia niektórych zestawów pomiarowych podczas pobierania próbek na oznaczenie węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym. Dlatego wykonano dodatkową analizę (mikroskopię ramannowską), która miała określić formy i źródła węgla w próbkach pyłu.

Tabela 43. Wynik badań mineralogicznych techniką XRD dla próbki nr 1

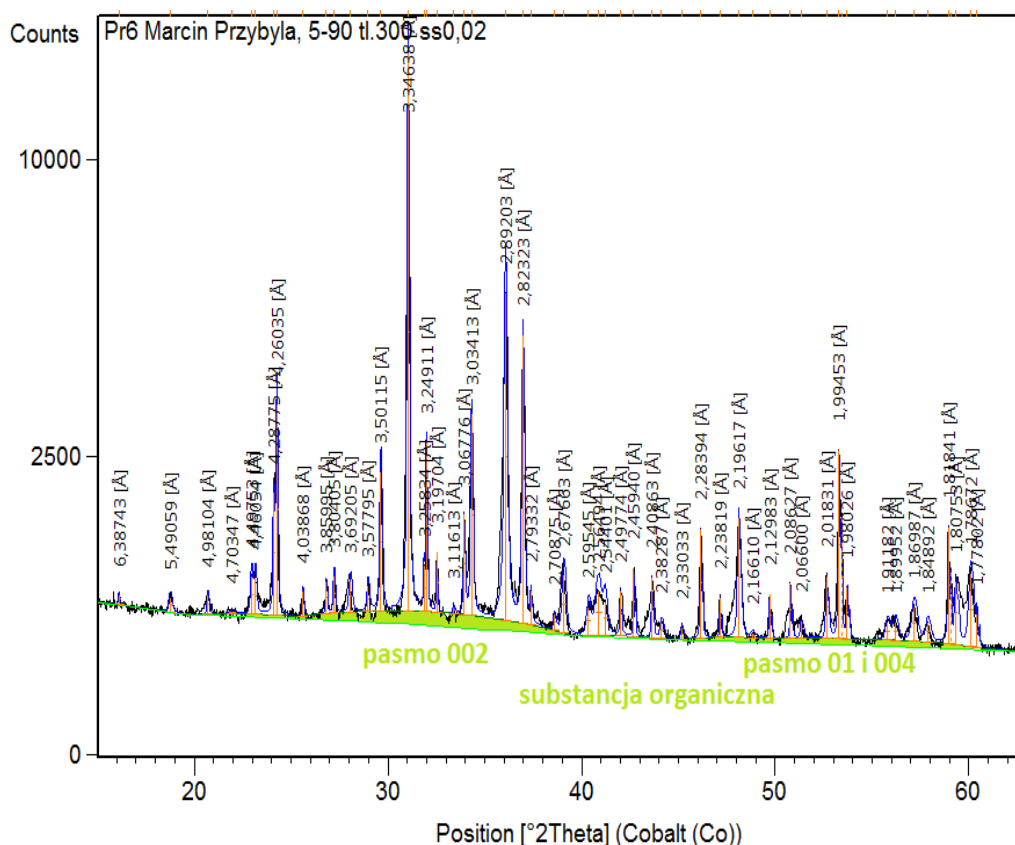
Nr ref.	Nazwa minerału	Wzór	Dopasowanie	Zawartość [%]
98-001-2481	kwarc	Si O ₂	48	14,0
98-000-5298	anhydryt	Ca SO ₄	43	14,0
98-002-8079	baryt	Ba SO ₄	50	9,5
98-006-2713	rutyl	Ti O ₂	34	5,0
98-008-5825	dolomit	Ca Mg (CO ₃) ₂	35	28,5
98-007-9153	kalcyt	Ca CO ₃	32	6,5
96-901-3733	illit	K (Al ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃)	12	8,5
98-001-2960	kaolinit	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄	15	3,5
98-000-6276	hematyt	Fe ₂ O ₃	16	7,0
98-002-8091	bassanit	CaSO ₄ · 0,5H ₂ O	9	3,5



Rysunek 81. Wynik badań mineralogicznych techniką XRD dla próbki nr 1. Kolorem zielonym zaznaczono sygnały pochodzące od substancji amorficznej (organicznej) - pasma dyfrakcyjne substancji organicznej, zaznaczone na wybranym zakresie dyfraktogramu

Tabela 44. Wynik badań mineralogicznych techniką XRD dla próbki nr 2

Nr ref.	Nazwa minerału	Wzór	Dopasowanie	Zawartość [%]
98-005-7002	kwarc	Si O ₂	64	26,0
98-004-7617	dolomit	Ca Mg (CO ₃) ₂	53	24,0
98-002-2546	halit	Na Cl	45	7,5
98-003-8579	gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	31	9,5
98-000-1029	anhydryt	CaSO ₄	24	3,0
98-002-1939	kalcyt	Ca CO ₃	32	8,0
98-001-2960	kaolinit	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄	13	0,5
98-000-6289	albit	Na AlSi ₃ O ₈	12	2,5
00-058-2034	muskowit	K Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	19	4,5
98-005-7001	illit	K (Al ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃)	23	12,0
01-075-1592	ortoklaz	K Al Si ₃ O ₈	22	1,5
98-000-5263	atakamit	Cu ₂ Cl (OH) ₃	13	<0,5
00-042-1340	piryt	Fe S ₂	24	<0,5



Rysunek 82. Wynik badań mineralogicznych techniką XRD dla próbki nr 2. Kolorem zielonym zaznaczono sygnały pochodzące od substancji amorficznej (organicznej) - pasma dyfrakcyjne substancji organicznej, zaznaczone na wybranym zakresie dyfraktogramu

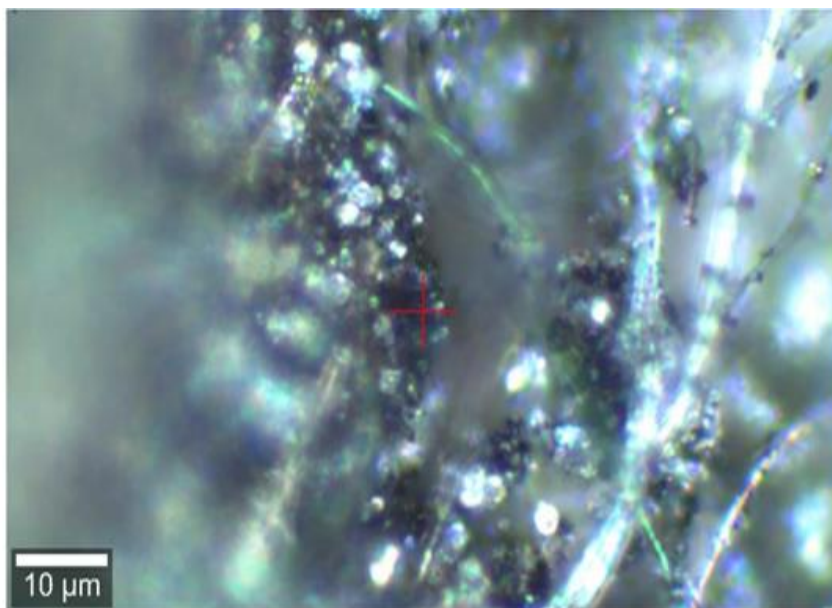
Próbki poddano również badaniom bezpośrednim z filtrów kwarcowych mikroskopem wykonującym analizę z wykorzystaniem widm Ramana. Widma Ramana materii organicznej/węglowej zostały zebrane przy użyciu konfokalnego zestawu mikroskopu Ramana WITec alpha 300 R, znajdującego się w Instytucie Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego. Zastosowany spektrometr składa się z układu laserowego generującego promieniowanie elektromagnetyczne (o długości fali 488 nm i 532 nm) oraz kamery CCD chłodzonej efektem Peltiera do temperatury -61 °C. Mikroskop wchodzący w skład aparatury posiada obiektywy o powiększeniu LD EC Epiplan-Neofluar DIC - 100/0.75NA; LD EC Epiplan-Neofluar DIC -50/0.55NA; EC Epiplan – 10/0.25NA. Promieniowanie laserowe dociera do mikroskopu pojedynczym kablem światłowodowym o średnicy 3,5 μm (włókno optyczne). Rozproszone promieniowanie Ramana ulega skupieniu w szerokim, pasmowym włóknie jednomodowym o średnicy 30 μm (włókno fotoniczne), które przesyłane jest do monochromatora z siatką dyfrakcyjną (600 lub 1800 mm⁻¹). Monochromator został skalibrowany według linii rozproszenia Ramana na płycie krzemowej (520,7 cm⁻¹).

Zastosowano następujące warunki pomiarowe:

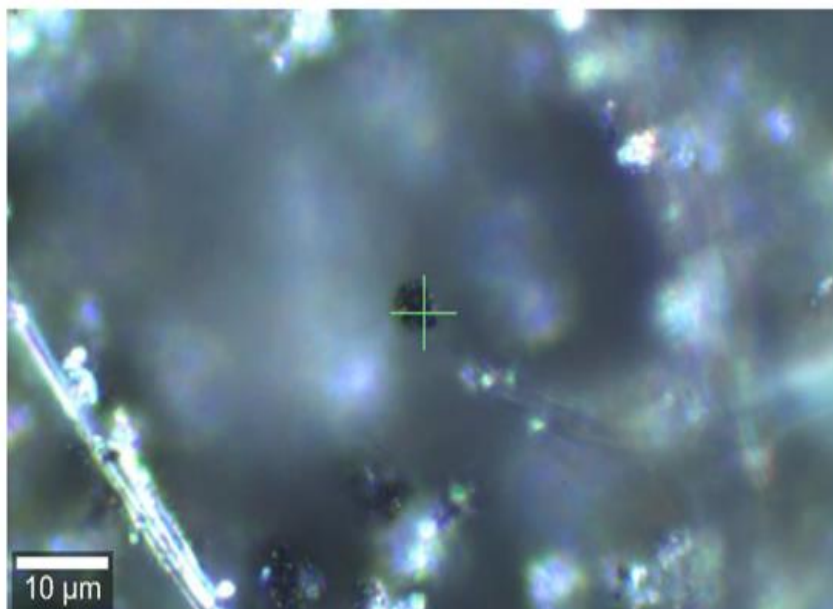
- linia wzbudzenia 488 nm,
- obiektyw LD EC Epiplan-Neofluar DIC - 100/0.75NA,
- siatka dyfrakcyjna 600 mm⁻¹,
- czas integracji pojedynczego widma wynosił 10s z 20krotną akumulacją.

Badanie obejmowało wykonanie fotografii oraz pojedynczych widm ramanowskich w 15 punktach analitycznych na każdą otrzymaną próbkę (dwie próbki nr 1 i 2, te same, które były analizowane techniką XRD) w jednym ciągu pomiarowym przy tych samych warunkach pomiarowych. Do przeliczenia i dekonwolucji parametrów spektralnych materii organicznej/węglowej wykorzystano procedurę naukowo-badawczą proponowaną przez Lündsdorf & Lündsdorf [94] pozwalającą m.in. na określenie stopnia dojrzałości materii organicznej. Wyniki analizy przedstawiono poniżej.

Związki organiczne i nieorganiczne w obrębie badanych próbek w obrazie mikroskopowym wykazują charakter rozproszony. Widoczne były zarówno pojedyncze drobne ziarna jak i zbite agregaty. Na filtrze zauważalne są również składowe mineralne (identyczne agregaty i wielkości wykryto w analizie mikroskopowej SEM opisanej powyżej). Poniżej przedstawiono przykładowe zdjęcia z analizy mikroskopem ramanowskim (rys. 83 i 84).



Rysunek 83. Fragment próbki nr 1. Czerwony krzyżyk wskazuje punkt wykonania analizy spektroskopowej



Rysunek 84. Fragment próbki nr 2. Zielony krzyżyk wskazuje punkt wykonania analizy spektroskopowej

Analiza parametrów spektroskopowych wykonanych analiz ramanowskich wykazała obecność sadzy pochodzącej ze spalinowych silników maszyn górniczych. Z otrzymanych danych wyliczono parametry, które są w stanie wyróżnić sadzę „dieslowską” od pozostałego materiału organicznego o innym źródle pochodzenia. Sadza z oleju napędowego może mieć wyższy stopień nieuporządkowania (wysoki stopień amorficzny do grafitowego węgla) w porównaniu do sadzy benzynowej. W badanych próbkach (1 i 2) wykryto materiał organiczny w postaci sadzy pochodzącej z silników o zapłonie samoczynnym pracujących w samojezdnych maszynach górniczych (informacja ta miała kluczowe znaczenie podczas doboru odpowiednich zestawów służących do pobierania próbek).

Podsumowując powyższe informacje pochodzące z analiz licznikami cząstek, analiz mikroskopowych oraz mineralogicznych można było przyjąć, że w badanych próbkach z kopalni cząstki węgla elementarnego we frakcji pyłowej mogą mieć wielkość od kilkunastu nm do kilku/kilkunastu μm


(dane literaturowe mówią, że wielkość cząsteczek sadzy emitowanych w spalinach mieści się najczęściej w przedziale od kilkunastu nm do kilkuset nm). Być może w specyficznych warunkach wentylacyjno-klimatycznych kopalń podziemnych w powietrzu kopalnianym dochodzi do powstawania większych agregatów, niż te emitowane bezpośrednio w spalinach. W próbkach pyłu wykryto również substancję amorficzną organiczną, jednak w analizach mikroskopem ramanowskim wykluczono, obecność węgla elementarnego w pyłe kopalnianym/złożu rudy. Wykryte formy węgla w próbkach pyłu pochodzą ze spalania paliw w maszynach górniczych wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym, dlatego w tych warunkach nie ma potrzeby separacji cząstek węgla elementarnego/pierwiastkowego pochodzących ze spalin od cząstek pochodzących bezpośrednio ze złoża (w kopalniach węgla kamiennego i brunatnego należy wziąć pod uwagę potrzebę separacji cząstek sadzy pochodzących ze spalin od cząstek węgla elementarnego pochodzącego ze złoża).

Do walidacji metody pobierania próbek wytypowano głowice umożliwiające pobierania frakcji respirabilnej pyłu ($< 4 \mu\text{m}$) oraz dedykowany próbnik DPM Cassette firmy SKC w zestawie z cyklonem GS-1, który jest rekomendowany do pobierania próbek na oznaczanie węgla elementarnego, szczególnie w kopalniach, gdzie w powietrzu występuje naturalny pył węglowy (niepochodzący ze spalin), który może zawyżyć wyniki analiz (np. w kopalniach węgla kamiennego czy brunatnego). Kasetę DPM przy użyciu odpowiedniego cyklonu pozwala pobierać frakcję $< 1 \mu\text{m}$. Zdecydowano się sprawdzić kilka rodzajów próbników w celu wybrania najbardziej optymalnego rozwiązania dla podziemnych wyrobisk górniczych w badanych kopalniach.

10.3. Walidacja metody pobierania próbek węgla elementarnego w podziemnych wyrobiskach górniczych

Walidację metody pobierania próbek na oznaczanie węgla elementarnego wykonano we współpracy z laboratorium badawczym Centralnego Instytutu Ochrony Pracy- Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie. Zdecydowano się na współpracę przy walidacji metody ze względu na to, że CIOP-PIB jest referencyjnym laboratorium w Polsce w obszarze narażenia pracowników na czynniki chemiczne na stanowiskach pracy. W tym celu pobierano próbki w podziemnych wyrobiskach górniczych. Dla każdego z laboratoriów przygotowano osobne próbki pobrane równolegle w tym samym miejscu w kopalni lub stanowisku pracy. Łącznie wykonano 9 serii pobierania próbek, następnie, każde z laboratoriów wykonało analizę własnych próbek. Po analizie dokonano porównania uzyskanych wyników. Do pobierania próbek wybrano następujące zestawy służące do pobierania próbek (tab. 45).

Tabela 45. W tabeli przedstawiono próbniki użyte do walidacji metody pobierania próbek wraz z zastosowanym przepływem oraz średnicą stosowanego filtra kwarcowego, na którym zbierano frakcję pyłową (materiały własne opracowane wspólnie z CIOP-PIB)

L.p	Rodzaj próbника	Zdjęcie próbника	Zastosowany przepływ	Średnica stosowanego filtra kwarcowego	Stosowany skrót dla próbника
1	Próbnik z impaktorem $\geq 1 \mu\text{m}$ DPM z cyklonem GS-1		2 dm ³ /min	37 mm	DPM
2	Otwarta kasetka z cyklonem GK 2.69		4,2 dm ³ /min	37 mm	GK 2.69
3	Głowica do frakcji respirabilnej typu Higgins-Dewell Cyclone FH022		2,2 dm ³ /min	25 mm	FH022
4	Otwarta kasetka z cyklonem GS-1		2 dm ³ /min	37 mm	GS-1

Poniżej przedstawiono wyniki z poszczególnych serii pomiarowych dla analiz wykonanych w CBJ oraz CIOP-PIB (tab. 46 i 47). Największa różnica [%] pomiędzy pojedynczymi analizami pomiędzy CBJ a CIOP-PIB wynosiła 26,9%, natomiast średnia różnica pomiędzy wynikami uzyskanymi w obu laboratoriach wynosiła ok 12%. Biorąc pod uwagę, że różnica w wynikach uwzględnia zarówno niepewność pobierania próbek jak i niepewność analityczną, średnia różnica w uzyskanych wynikach na poziomie 12% jest bardzo dobrym rezultatem. Istotną informacją jest również to, że żadne

z laboratoriów nie zaniżało, ani nie zawyżało wyników analiz o czym świadczy równomierna ilość wyników niższych i wyższych uzyskanych przez każde z laboratoriów.

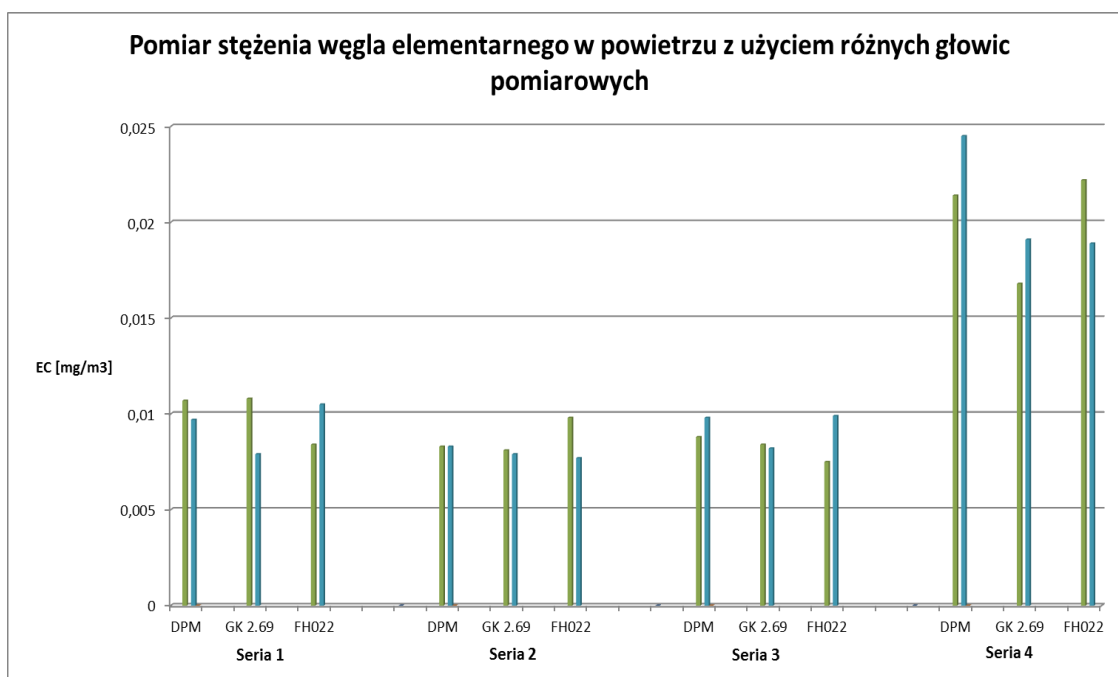
Tabela 46. Wyniki analiz pomiarów węgla elementarnego dla serii od 1 do 4. Przedstawiono wyniki uzyskane w CIOP-PIB oraz CBJ wraz z różnicą wyników dla każdej serii pomiarowej i poszczególnej głowicy

		Wynik CIOP [mg/m ³]	Wynik CBJ [mg/m ³]	Różnica [%] CIOP do CBJ
	DPM	0,0107	0,0097	9,3
Seria 1	GK 2.69	0,0108	0,0079	26,9
	FH022	0,0084	0,0105	-20,0
	DPM	0,0083	0,0083	0,0
Seria 2	GK 2.69	0,0081	0,0079	2,5
	FH022	0,0098	0,0077	21,4
	DPM	0,0088	0,0098	-10,2
Seria 3	GK 2.69	0,0084	0,0082	2,4
	FH022	0,0075	0,0099	-24,2
	DPM	0,0214	0,0245	-12,7
Seria 4	GK 2.69	0,0168	0,0191	-12,0
	FH022	0,0222	0,0189	14,9

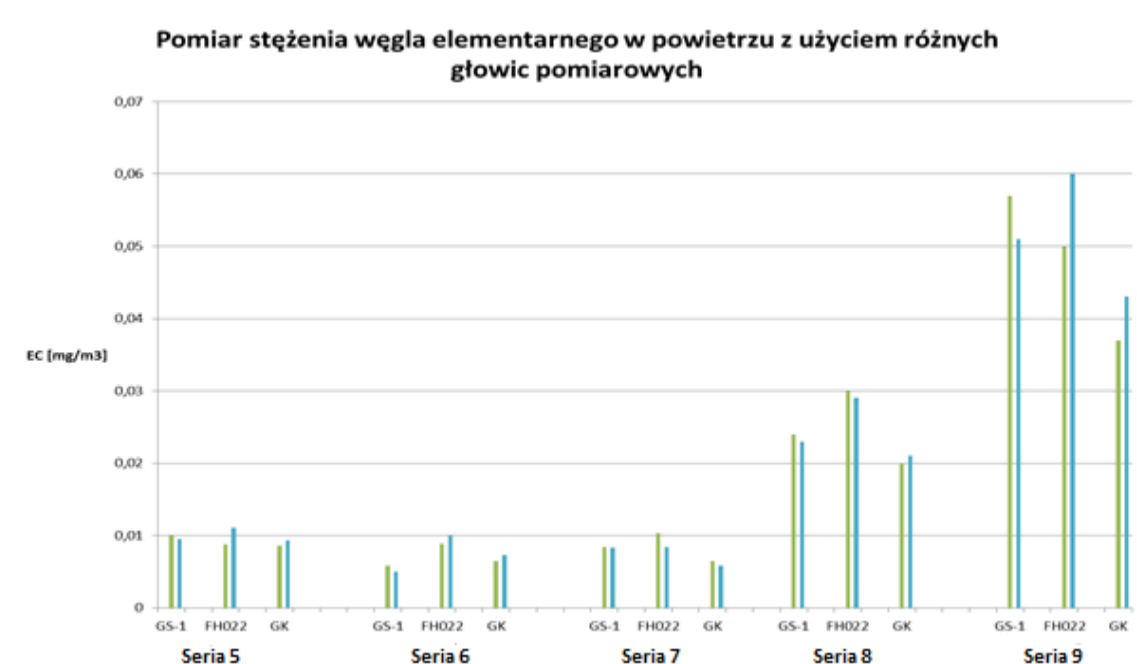
Tabela 47. Wyniki analiz pomiarów węgla elementarnego dla serii od 5 do 9. Przedstawiono wyniki uzyskane w CIOP-PIB oraz CBJ wraz z różnicą wyników dla każdej serii pomiarowej i poszczególnej głowicy

		Wynik CIOP [mg/m ³]	Wynik CBJ [mg/m ³]	Różnica [%] CIOP do CBJ
	GS-1	0,0100	0,0095	5,0
Seria 5	FH022	0,0088	0,0111	-20,7
	GK	0,0086	0,0093	-7,5
	GS-1	0,0058	0,0050	13,8
Seria 6	FH022	0,0089	0,0100	-11,0
	GK	0,0065	0,0073	-11,0
	GS-1	0,0084	0,0083	1,2
Seria 7	FH022	0,0103	0,0084	18,4
	GK	0,0065	0,0058	10,8
	GS-1	0,0240	0,023	4,2
Seria 8	FH022	0,03	0,029	3,4
	GK	0,02	0,021	-4,8
	GS-1	0,057	0,051	10,5
Seria 9	FH022	0,05	0,06	-20,0
	GK	0,037	0,043	-16,2

Na poniższych rysunkach przedstawiono uzyskane wyniki w postaci wykresów (rys. 85 i 86).



Rysunek 85. Pomiar stężenia węgla elementarnego w powietrzu – wyniki pomiarów dla CIOP-PIB (jasny zielony) oraz CBJ (niebieski) w serii od 1 do 4 dla różnych głowic pomiarowych



Rysunek 86. Pomiar stężenia węgla elementarnego w powietrzu – wyniki pomiarów dla CIOP-PIB (jasny zielony) oraz CBJ (niebieski) w serii od 5 do 9 dla różnych głowic pomiarowych

Analizując powyższe wyniki można zauważyć, że w poszczególnych seriach pomiarowych nie ma istotnych różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi dla poszczególnych zestawów pomiarowych. Jednym z dedykowanych próbników do pobierania węgla elementarnego w powietrzu w kopalniach podziemnych jest próbnik DPM firmy SKC, szczególnie w kopalniach węglowych, gdzie pył węglowy ze złoża, a nie pochodzący ze spalin, może zawyżać wyniki pomiarów. W badanych kopalniach nie ma

takiego niebezpieczeństwa, dlatego zdecydowano się wybrać głowicę pomiarową FH022 Dewell-Higgins, która umożliwia pobieranie frakcji respirabilnej pyłu. Dzięki temu możliwe jest pobieranie cząstek do ok 4 μm , a nie do 1 μm jak w przypadku próbnika SKC DPM, co również pozwala unikać sytuacji, że zostanie zaniżony wynik pomiarów węgla elementarnego w przypadku występowania w danym miejscu pomiarowym większych agregatów sadzy, co potwierdziły badania mikroskopowe. Również używanie głowic do pobierania próbek frakcji respirabilnej pyłu jest dużo łatwiejsze i tańsze w warunkach podziemnych wyrobisk górniczych. Głowica jest wielokrotnego użytku i jest odporna na trudne warunki pobierania próbek w kopalniach. Zestawy SKC DPM są bardziej podatne na uszkodzenia oraz z uwagi na to, że próbnik jest jednorazowego użytku, koszt analizy jest kilkunastokrotnie droższy niż w przypadku głowicy do frakcji respirabilnej.

W kolejnym rozdziale przedstawiono wyniki analiz metodą instrumentalną oznaczania węgla elementarnego wykorzystujące pomiary próbek pobrane przez zestawy wykorzystujące próbniaki do pobierania frakcji respirabilnej pyłu.

10.4. Walidacja metody analitycznej oznaczania węgla elementarnego w próbkach powietrza kopalnianego oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych

Niniejsze opracowanie dotyczy statystycznej oceny wyników oznaczania stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy. Węgiel elementarny oznaczano na analizatorze termo-optycznym wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). W trakcie walidacji wyznaczono poniższe składowe użyte następnie do oszacowania budżetu niepewności całkowitej metody:

- powtarzalność metody,
- odtwarzalność metody,
- zakres roboczy metody,
- granica oznaczalności i wykrywalności,
- odzysk (poprawność),
- niepewność związana z kalibracją aparatu,
- niepewność całkowita metody.

10.4.1. Powtarzalność, odtwarzalność, precyzja pośrednia metody analitycznej oznaczania węgla elementarnego

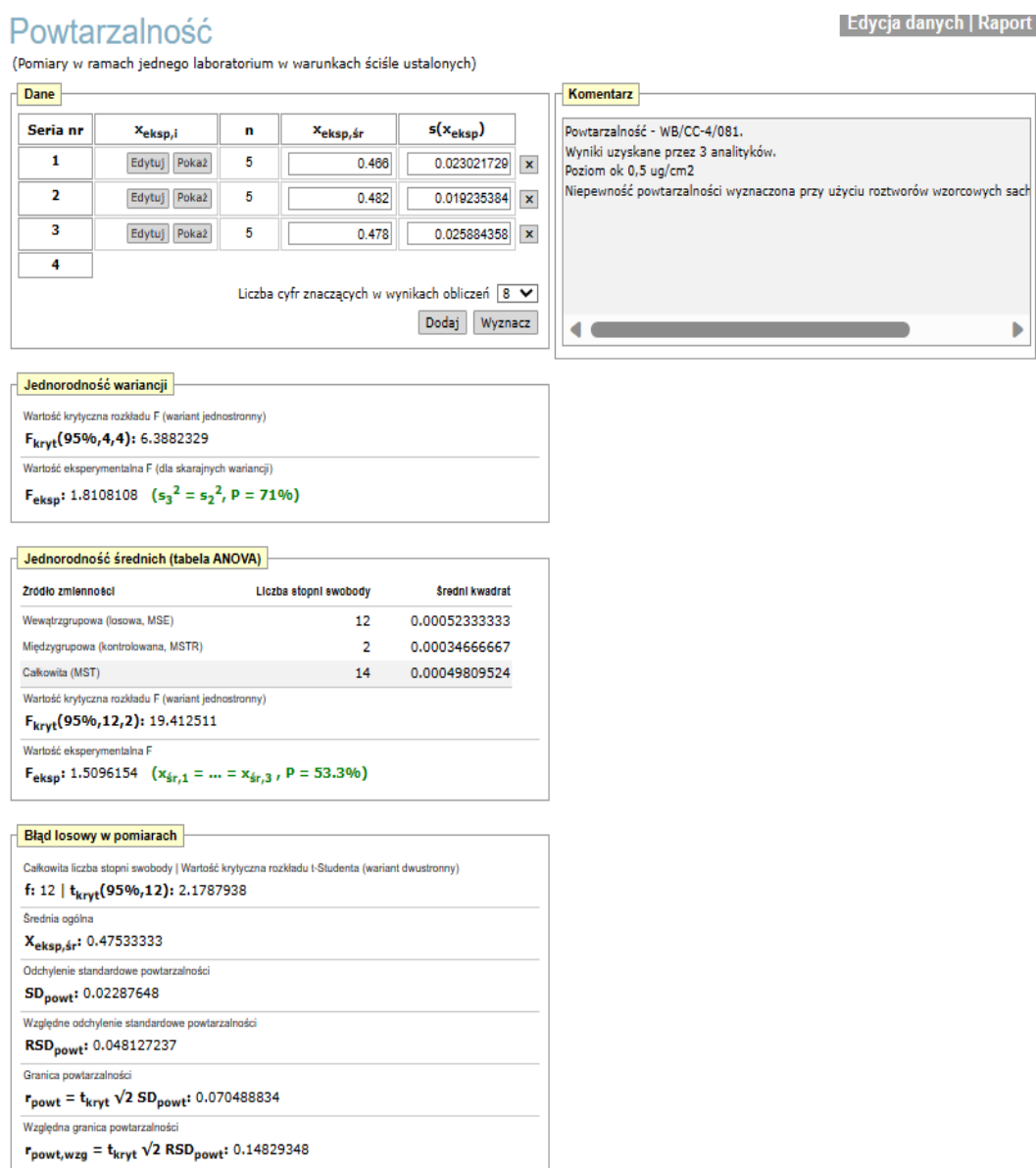
Powtarzalność - precyzja wyników otrzymanych przez tego samego analityka przy użyciu tego samego sprzętu pomiarowego, w tym samym laboratorium. Powtarzalność wyznaczono przez pomiar różnych roztworów wzorcowych pokrywających zakres pomiarowy metody.

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna – precyzja w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, tj. w warunkach, w których wyniki analiz otrzymuje się tą samą metodą,

w tym samym laboratorium, przez różnych operatorów, za pomocą tego samego lub różnego wyposażenia, w długich odstępach czasu. Do oszacowania odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej użyto różnych roztworów kontrolnych pokrywających cały zakres metody. Trzech analityków wykonało wielokrotnie analizę tej samej próbki, na urządzeniu pomiarowym przez okres kilkunastu dni. Uzyskane w ten sposób wyniki posłużyły do oszacowania odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej.

Wyznaczono również niepewność odtwarzalności metody poprzez pomiar próbek rzeczywistych (oszacowano niepewność pomiarową jako precyzję pośrednią) pobranych na stanowiskach pracy i wybranych miejsc znajdujących się w podziemnych wyrobiskach górniczych np. operator maszyn, mechanik, górnik, osoby dozoru ruchu kopalni.

Niepewność powtarzalności oszacowano na 5 poziomach pokrywających zakres analityczny metody (od 0,50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ do 75,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ filtra). W pracy przedstawiono obliczenia dla trzech poziomów (0,50; 1,70; 75,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Najwyższą standardową niepewność powtarzalności oszacowano na pierwszym poziomie – 0,048 (rys. 87 do 89).



Rysunek 87. Szacowanie niepewności powtarzalności – poziom 0,50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ filtra

Powtarzalność

(Pomiary w ramach jednego laboratorium w warunkach ściśle ustalonych)

Dane

Serial nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{śr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$
1	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="1.89"/>	<input type="text" value="0.057008771"/>
2	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="1.838"/>	<input type="text" value="0.051788718"/>
3	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="1.818"/>	<input type="text" value="0.052725705"/>
4				

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń:

Komentarz

Powtarzalność - WB/CC-4/081.
 Wyniki uzyskane przez 3 analityków.
 Poziom ok 1,7 ug/cm2
 Niepewność powtarzalności wyznaczona przy użyciu roztworów wzorcowych sach

Jednorodność wariancji

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{\text{kryt}}(95\%,4,4): 6.3882329$

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)
 $F_{\text{eksp}}: 1.2126866 \quad (s_1^2 = s_2^2, P = 57.2\%)$

Jednorodność średnich (tabela ANOVA)

Zródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Wewnątrzgrupowa (losowa, MSE)	12	0.0029033333
Międzygrupowa (kontrolowana, MSTR)	2	0.0073266667
Całkowita (MST)	14	0.0035352381

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{\text{kryt}}(95\%,2,12): 3.8852938$

Wartość eksperymentalna F
 $F_{\text{eksp}}: 2.5235362 \quad (x_{\text{śr},1} = \dots = x_{\text{śr},3}, P = 87.8\%)$

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
 $f: 12 \mid t_{\text{kryt}}(95\%,12): 2.1787938$

Średnia ogólna
 $x_{\text{eksp},\text{śr}}: 1.8473333$

Odczylenie standardowe powtarzalności
 $SD_{\text{powt}}: 0.053882588$

Względne odchylenie standardowe powtarzalności
 $RSD_{\text{powt}}: 0.029167767$

Granica powtarzalności
 $r_{\text{powt}} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} SD_{\text{powt}}: 0.16602733$

Względna granica powtarzalności
 $r_{\text{powt,wzg}} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} RSD_{\text{powt}}: 0.08987405$

Rysunek 88. Szacowanie niepewności powtarzalności – poziom 1,70 µg/cm² filtra

Powtarzalność

(Pomiary w ramach jednego laboratorium w warunkach ściśle ustalonych)

Dane					Komentarz
Seria nr	$x_{\text{exp},i}$	n	$x_{\text{exp},\text{sr}}$	$s(x_{\text{exp}})$	
1	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="71.76"/>	<input type="text" value="0.68044103"/>	<input type="text" value="x"/>
2	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="72.24"/>	<input type="text" value="0.4869047"/>	<input type="text" value="x"/>
3	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="72.12"/>	<input type="text" value="0.49193496"/>	<input type="text" value="x"/>
4					

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń

Komentarz

Powtarzalność - WB/CC-4/081.
 Wyniki uzyskane przez 3 analityków.
 Poziom ok 75 ug/cm2
 Niepewność powtarzalności wyznaczona przy użyciu roztworów wzorcowych sach

Jednorodność wariancji

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{\text{kryt}}(95\%, 4, 4): 6.3882329$

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)

$F_{\text{exp}}: 2.1238532$ ($s_1^2 = s_2^2, P = 75.8\%$)

Jednorodność średnich (tabela ANOVA)

Zródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Wewnątrzgrupowa (losowa, MSE)	12	0.30766667
Międzygrupowa (kontrolowana, MSTR)	2	0.312
Całkowita (MST)	14	0.30828571

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{\text{kryt}}(95\%, 2, 12): 3.8852938$

Wartość eksperymentalna F

$F_{\text{exp}}: 1.0140845$ ($x_{\text{sr},1} = \dots = x_{\text{sr},3}, P = 60.8\%$)

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$f: 12$ | $t_{\text{kryt}}(95\%, 12): 2.1787938$

Średnia ogólna

$x_{\text{exp},\text{sr}}: 72.04$

Odczylenie standardowe powtarzalności

$SD_{\text{powt}}: 0.55467708$

Względne odchylenie standardowe powtarzalności

$RSD_{\text{powt}}: 0.0076995708$

Granica powtarzalności

$r_{\text{powt}} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} SD_{\text{powt}}: 1.7091153$

Względna granica powtarzalności

$r_{\text{powt},\text{wzg}} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} RSD_{\text{powt}}: 0.023724532$

Rysunek 89. Szacowanie niepewności powtarzalności – poziom 75,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ filtra

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną oszacowano dla pięciu poziomów pokrywających zakres pomiarowy metody. W pracy przedstawiono obliczenia dla trzech poziomów - 0,50; 1,70; 75,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Najwyższą standardową niepewność odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjną oszacowano na pierwszym poziomie – 0,070 (rys. 90 do 92).

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium w zmiennych warunkach)

Dane					Komentarz
Seria nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{śr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$	
1	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="0.478"/>	<input type="text" value="0.037013511"/>	<input type="text" value="x"/>
2	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="0.494"/>	<input type="text" value="0.032093613"/>	<input type="text" value="x"/>
3	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	<input type="text" value="0.488"/>	<input type="text" value="0.033486401"/>	<input type="text" value="x"/>
4					

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń

Komentarz

Odtwarzalność - WB/CC-4/081.
 Wyniki uzyskane przez 3 analityków.
 Poziom ok 0,50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
 Niepewność powtarzalności wyznaczona przy użyciu
 roztworów wzorcowych sacharozy dodanych na filtr.

Jednorodność wariancji

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{\text{kryt}}(95\%, 4, 4): 6.3882329$

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)

$F_{\text{eksp}}: 1.3300971$ ($s_1^2 = s_2^2$, $P = 60.6\%$)

Jednorodność średnich (tabela ANOVA)

Zródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Wewnątrzgrupowa (losowa, MSE)	12	0.0011733333
Międzygrupowa (kontrolowana, MSTR)	2	0.00032666667
Całkowita (MST)	14	0.0010523809

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{\text{kryt}}(95\%, 12, 2): 19.412511$

Wartość eksperymentalna F

$F_{\text{eksp}}: 3.5918367$ ($x_{\text{śr},1} = \dots = x_{\text{śr},3}$, $P = 76.2\%$)

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$f: 12$ | $t_{\text{kryt}}(95\%, 12): 2.1787938$

Średnia ogólna

$x_{\text{eksp},\text{śr}}: 0.48666667$

Odchylenie standardowe powtarzalności (wewnątrzgrupowe)

$SD_{\text{powt}}: 0.034253953$

Odchylenie standardowe średnich

$SD_{\text{śr}}: 0.018073922$

Średnia licznosc serii

$n_0: 5$

Odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

$SD_{\text{odtw}}: 0.034253953$

Względne odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

$RSD_{\text{odtw}}: 0.070384836$

Granica odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

$r_{\text{odtw}} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} SD_{\text{odtw}}: 0.10554601$

Względna granica odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

Rysunek 90. Szacowanie niepewności odtwarzalności – poziom 0,50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ filtra

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium w zmiennych warunkach)

Dane				
Seria nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{sr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$
1	<input type="text" value="1.794"/> <input type="button" value="Edytuj"/> <input type="button" value="Pokaż"/>	5	1.794	0.068774995 <input type="button" value="x"/>
2	<input type="text" value="1.786"/> <input type="button" value="Edytuj"/> <input type="button" value="Pokaż"/>	5	1.786	0.066558245 <input type="button" value="x"/>
3	<input type="text" value="1.804"/> <input type="button" value="Edytuj"/> <input type="button" value="Pokaż"/>	5	1.804	0.068774995 <input type="button" value="x"/>
4				

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń

Komentarz

Odtwarzalność - WB/CC-4/081.
 Wyniki uzyskane przez 3 analityków.
 Poziom ok 1,70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
 Niepewność powtarzalności wyznaczona przy użyciu
 roztworów wzorcowych sacharozy dodanych na filtr.

Jednorodność wariancji

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{\text{kryt}}(95\%, 4, 4): 6.3882329$

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)

$F_{\text{eksp}}: 1.0677201 \quad (s_1^2 = s_2^2, P = 52.5\%)$

Jednorodność średnich (tabela ANOVA)

Zródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Wewnątrzgrupowa (losowa, MSE)	12	0.00463
Międzygrupowa (kontrolowana, MSTR)	2	0.00040666667
Całkowita (MST)	14	0.0040266666

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{\text{kryt}}(95\%, 12, 2): 19.412511$

Wartość eksperymentalna F

$F_{\text{eksp}}: 11.385246 \quad (x_{\text{sr},1} = \dots = x_{\text{sr},3}, P = 91.6\%)$

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$f: 12 \mid t_{\text{kryt}}(95\%, 12): 2.1787938$

Średnia ogólna

$\bar{x}_{\text{eksp},\text{sr}}: 1.7946667$

Odchylenie standardowe powtarzalności (wewnątrzgrupowe)

$SD_{\text{powt}}: 0.068044103$

Odchylenie standardowe średnich

$SD_{\text{sr}}: 0.020165978$

Średnia licznosc serii

$n_0: 5$

Odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

$SD_{\text{odtw}}: 0.068044103$

Względne odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

$RSD_{\text{odtw}}: 0.037914619$

Granica odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

$r_{\text{odtw}} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2 SD_{\text{odtw}}}: 0.20966292$

Względna granica odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

Rysunek 91. Szacowanie niepewności odtwarzalności – poziom 1,70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ filtra

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna

Edycja danych | Raport

(Pomiary w ramach jednego laboratorium w zmiennych warunkach)

Dane				
Seria nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{sr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$
1	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	74.18	0.90388052 <input type="button" value="x"/>
2	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	73.94	0.70213959 <input type="button" value="x"/>
3	<input type="text" value="Edytuj"/> <input type="text" value="Pokaż"/>	5	74.3	0.70356238 <input type="button" value="x"/>
4				

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń

Komentarz

Odtwarzalność - WB/CC-4/081.
 Wyniki uzyskane przez 3 analityków.
 Poziom ok 75,0 µg/cm2
 Niepewność powtarzalności wyznaczona przy użyciu roztworów wzorcowych sacharozы dodanych na filtr.

Jednorodność wariancji

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{\text{kryt}}(95\%, 4, 4): 6.3882329$

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)
 $F_{\text{eksp}}: 1.6572008 \quad (s_1^2 = s_2^2, P = 68.2\%)$

Jednorodność średnich (tabela ANOVA)

Zródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Wewnątrzgrupowa (losowa, MSE)	12	0.60166666
Międzygrupowa (kontrolowana, MSTR)	2	0.168
Całkowita (MST)	14	0.53971428

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)
 $F_{\text{kryt}}(95\%, 12, 2): 19.412511$

Wartość eksperymentalna F
 $F_{\text{eksp}}: 3.5813492 \quad (x_{\text{sr},1} = \dots = x_{\text{sr},3}, P = 76.1\%)$

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
 $f: 12 \mid t_{\text{kryt}}(95\%, 12): 2.1787938$

Średnia ogólna
 $x_{\text{eksp},\text{sr}}: 74.14$

Odchylenie standardowe powtarzalności (wewnątrzgrupowe)
 $SD_{\text{powt}}: 0.77567175$

Odchylenie standardowe średnich
 $SD_{\text{sr}}: 0.40987803$

Średnia licznosc serii
 $n_0: 5$

Odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej
 $SD_{\text{odtw}}: 0.77567175$

Względne odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej
 $RSD_{\text{odtw}}: 0.010462257$

Granica odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej
 $r_{\text{odtw}} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2} SD_{\text{odtw}}: 2.3900617$

Względna granica odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

Rysunek 92. Szacowanie niepewności odtwarzalności – poziom 75,0 µg/cm² filtra

Szacowanie niepewności precyzji pośredniej – niepewność precyzji pośredniej wyznaczono na podstawie pomiarów różnych próbek pobieranych w różnych miejscach i stanowiskach pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalń. Wybrano próbki pokrywające cały zakres pomiarowy metody [µg/próbkę]. Oszacowana niepewność standardowa precyzji pośredniej wynosiła - 0,034 (rys. 93).

(Pomiary w ramach jednego laboratorium dla próbek różniących się składem matrycy i zawartością analitu)

Próbka nr	$x_{\text{eksp},i}$	n	$x_{\text{eksp},\text{śr}}$	$s(x_{\text{eksp}})$
1	Edytuj Pokaż	4	0.7725	0.029860788
2	Edytuj Pokaż	4	22.85	0.40414519
3	Edytuj Pokaż	4	16.55	0.46547467
4	Edytuj Pokaż	4	43.1	0.63245553
5	Edytuj Pokaż	4	81.65	0.6350853
6	Edytuj Pokaż	4	1.6325	0.075
7	Edytuj Pokaż	4	4.64	0.09591663
8	Edytuj Pokaż	4	1.19	0.069761498
9	Edytuj Pokaż	4	30.825	0.33040379
10	Edytuj Pokaż	4	11.175	0.57373048
11				

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń: 8

Dodaj Wyznacz

Komentarz

Próbki powietrza pobrane na filtry w podziemnych wyrobiskach górniczych
 Stężenie próbek na różnym poziomie, pokrywające zakres analityczny metody pomiarowej.
 Wyniki w $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (wielkość wycinka filtra 1,5 cm^2). Próbki pobierane na filtr o średnicy 37 mm. Średnica aktywna filtra 33mm.
 Powierzchnia całkowita filtra 8,50 cm^2 .
 W celu uzyskania wyników na całą powierzchnię filtra (próbkę) należy otrzymany wynik analizy przeliczyć wykorzystując wzór:
 $EC_{pr} = EC_w * P_f$ [$\mu\text{g}/\text{próbkę}$]
 EC_w - zawartość węgla elementarnego w wycinku użytym do analizy [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
 P_f - pole powierzchni zbierającej aerozol filtra z pobraną próbką [cm^2]
 Wynik końcowy dla poszczególnych serii pomiarowych EC_{pr} [$\mu\text{g}/\text{próbkę}$] :

- 6,57
- 194,22
- 140,67
- 366,35
- 694,02
- 13,86
- 39,44
- 10,11
- 261,97
- 94,94

Błąd losowy w pomiarach

Całkowita liczba stopni swobody | Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
f: 30 | $t_{\text{kryt}}(95\%, 30): 2.0422607$

Względne odchylenie standardowe precyzji pośredniej
 $RSD_{pp}: 0.034057684$

Względna granica precyzji pośredniej
 $r_{pp,wzg} = t_{\text{kryt}} \sqrt{2 RSD_{pp}}: 0.098365158$

Rysunek 93. Szacowanie niepewności precyzji pośredniej – różne poziomy pokrywające cały zakres pomiarowy metody badawczej

10.4.2. Liniowość metody pomiarowej

Liniowość to zdolność metody w określonym zakresie do uzyskania dopuszczalnej korelacji liniowej między wynikami a stężeniem analitu w próbkach.

Krzywą kalibracyjną przygotowuje się poprzez rozcieńczenie wzorca do odpowiednich stężeń roboczych. W zależności od spodziewanych stężeń, należy przygotować odpowiednie roztwory robocze krzywej wzorcowej (min. 9 poziomów).

W trakcie eksperymentu walidacyjnego ustalono następujący zakres roboczy metody:

$$0,50 \div 75 \mu\text{g EC}/\text{cm}^2$$

Granica oznaczalności:

$$0,50 \mu\text{g EC}/\text{cm}^2$$

Poniżej przedstawiono przykładową krzywą kalibracyjną uzyskaną podczas kalibracji analizatora termooptycznego wraz w podstawowymi parametrami charakteryzującymi krzywą kalibracyjną. Współczynnik r^2 wynosi ponad 0,999, natomiast współczynnik zmienności krzywej $V_m - 1,50\%$ (rys. 94).

Regresja liniowa zwykła: $Y = aX + b$

Krzywa - wzorcowanie aparatu

Poziom ufności: 95 %

Analiza reszt Obciążenie Wyznacz x

Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$a \pm t(95\%,7) s_a: 0.88741137 \pm 0.0091069838$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$b \pm t(95\%,7) s_b: 0.38709763 \pm 0.30672118$

Błąd standardowy wsp. nachylenia (niepewność standardowa wsp. nachylenia)

$s_a: 0.0038513225$

Błąd standardowy wsp. przecięcia (niepewność standardowa wsp. przecięcia)

$s_b: 0.12971168$

Resztowe odchylenie standardowe

$s_{y/x}: 0.29364297$

Błąd standardowy metody

$s_m: 0.33089837$

Współczynnik zmienności

$v_m: 1.4972777\%$

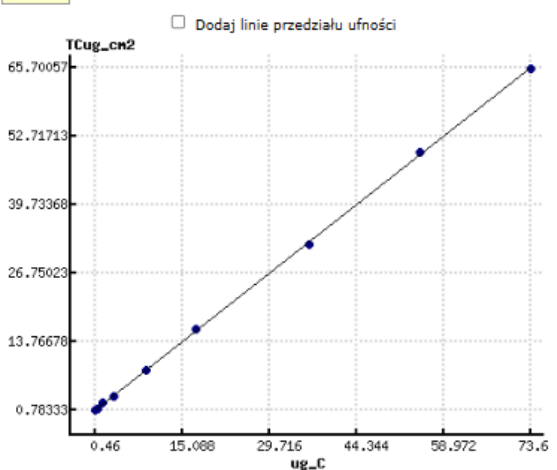
Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$r^2: 0.99986817$ ($r: 0.99993408$)

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$r_{ba}: -0.65618013$

Wykres



Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{kryt}(95\%,7): 2.3646381$

Współczynnik istotności a

$t_a: 230.41731$ ($a \neq 0$)

Współczynnik istotności b

$t_b: 2.9842928$ ($b \neq 0$)

Współczynnik istotności r

$t_r: 230.41633$ ($r \neq 0$, zmienne skorelowane)

Jednorodność wariancji zmiennej zależnej

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{kryt}(95\%,2,2): 19$

Wartość eksperymentalna F (dla skrajnych wariancji)

$F_{eksp}: 271.42857$ ($s_9^2(y) \neq s_1^2(y)$, $P = 99.6\%$)

Analiza wariancji (tabela ANOVA)

Źródło zmienności	Liczba stopni swobody	Średni kwadrat
Model regresji	1	4577.9329
Reszty	7	0.086226195
Suma	8	572.31706

Wartość krytyczna rozkładu F (wariant jednostronny)

$F_{kryt}(95\%,1,7): 5.5914479$

Wartość eksperymentalna F

$F_{eksp}: 53092.137$ ($Y = f(X)$, $P = 100\%$)

Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji

nr	TCug_cm2 _{gr}	ug_C ₀	u(ug_C ₀)
1	0.78333333	0.44650736	0.23978157
2	1.1166667	0.82213172	0.23914737
3	2.2033333	2.0466672	0.23714592
4	3.5333333	3.5454084	0.2348368
5	8.4866667	9.1271865	0.22767021
6	16.133333	17.744009	0.22140748
7	32.366667	36.036916	0.22874086
8	49.8	55.68207	0.26439621
9	65.566667	73.449103	0.31357164

Wartość y poza zakresem roboczym

Granice wykrywalności i oznaczalności

Granica wykrywalności

$ug_CGW: 0.87701162$

Granica oznaczalności

$ug_CGO: 1.461686$

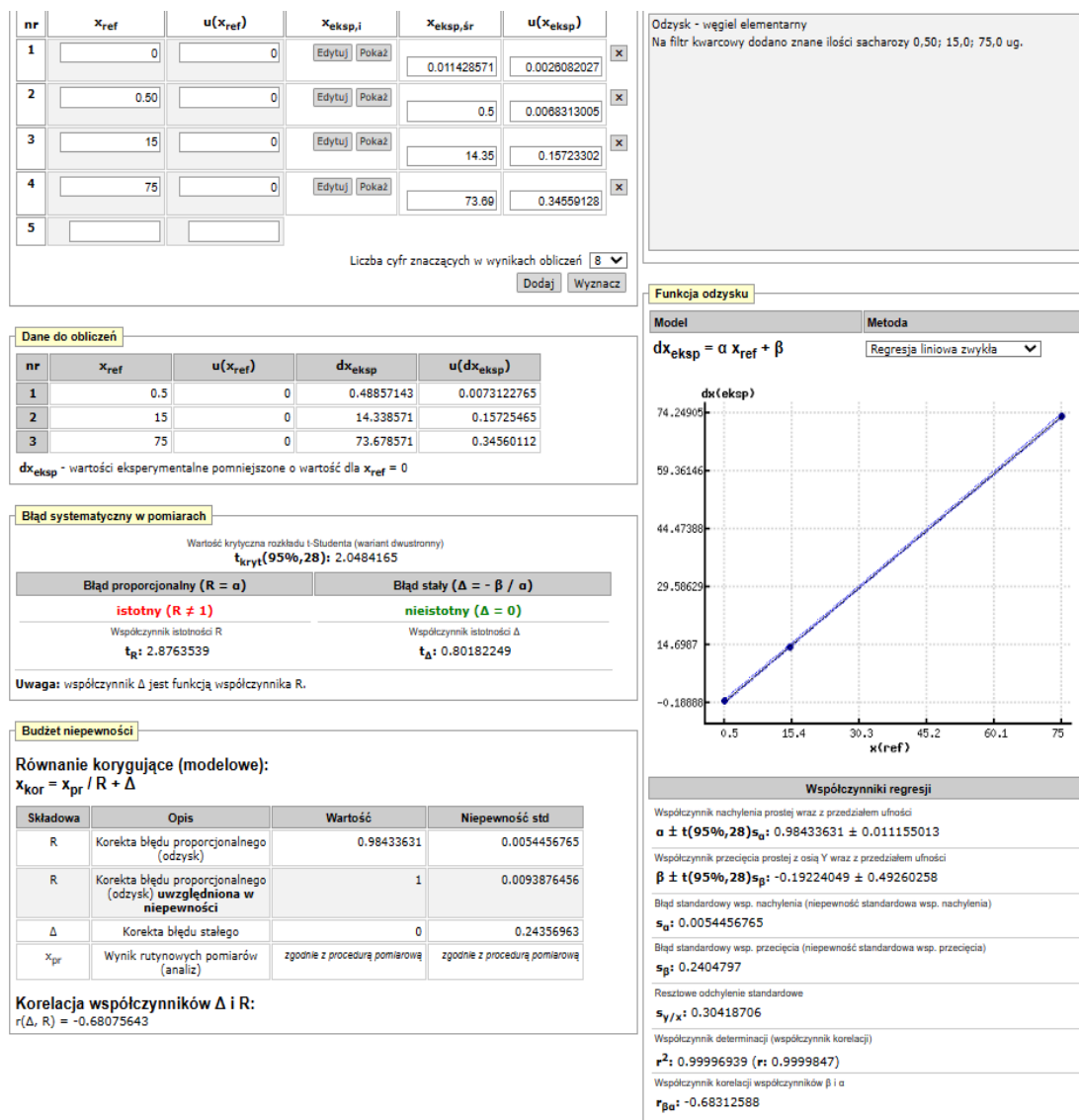
Rysunek 94. Przykładowa krzywa kalibracyjna wykonana na analizatorze termo-optycznym służącym do analiz próbek na oznaczanie węgla elementarnego

Granice wykrywalności metody oszacowano poprzez analizę roztworu sacharozy na poziomie połowy pierwszego stężenia użytego do kalibracji urządzenia pomiarowego (ok. 0,25 ug/cm²), natomiast jako granicę oznaczalności przyjęto wartość pierwszego wzorca krzywej kalibracyjnej.

10.4.3. Odzysk i poprawność metody

Współczynnik odzysku oraz jego niepewność wyznaczono poprzez analizę filtrów, na które dodano znane ilości sacharozy pokrywające zakres pomiarowy metody, natomiast poprawność wyznaczono poprzez analizę Certyfikowanego Materiału Odniesienia - CRM nr 8785 Air Particulate Matter on Filter Media, Producent NIST. Wartość referencyjna 0,236 ug/próbkę (rys. 96).

Niepewność związaną ze współczynnikiem odzysku uwzględniono w niepewności całkowitej metody, dlatego nie należy korygować wyniku o jego wartość. Niepewność związana z współczynnikiem odzysku została oszacowana na poziomie - 0,074 (rys. 95).



Rysunek 95. Szacownie niepewności analizy węgla elementarnego związanej z odzyskiem

Obciążenie (błąd systematyczny)

Edycja danych | Raport

(Warunki pomiaru: jeden poziom, próbka wzorcowa)

nr	x _{ref}	u(x _{ref})	x _{exp,i}	x _{exp,sr}	u(x _{exp})
1	0.236	0	<input type="text" value="0.23075"/>	0.23075	0.0020564938
2	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Liczba cyfr znaczących w wynikach obliczeń:

Komentarz

Poprawność metody pomiarowej:
CRM nr 8785 Air **Particulate Matter** on Filter Media
Producent NIST.
Wartość referencyjna 0,236 ug/próbkę (filtr).

Błąd systematyczny w pomiarach

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)
 $t_{kryt}(95\%,3)$: 3.1824259

Błąd stały Δ
 $\Delta = (x_{exp,sr} - x_{ref})$: -0.00525 **nieistotny ($\Delta = 0$)**

Współczynnik istotności Δ
 t_{Δ} : 2.5528888

Niepewność standardowa Δ
 $u(\Delta)$: 0.0020564938

Rysunek 96. Analiza Certyfikowanego Materiału Odniesienia - CRM nr 8785 Air Particulate Matter on Filter Media, Producent NIST. Wartość referencyjna 0,236 ug/próbkę (filtr)

10.4.4. Kalibracja aparatu

Podczas eksperymentu walidacyjnego oszacowano również niepewność związaną z kalibracją aparatu. Niepewność kalibracji aparatu uwzględniono w niepewności całkowitej metody. Do oszacowania niepewności związanej z kalibracją aparatu uwzględniono niepewność szkła laboratoryjnego (pipet, kolb miarowych) używanych do sporządzenia krzywej kalibracyjnej, niepewność wzorca użytego do kalibracji (wartość podana przez producenta na świadectwie wzorca) oraz współczynnik zmienności krzywej kalibracyjnej V_m . Niepewność standardowa związaną z kalibracją aparatu pomiarowego oszacowano na poziomie - 0,034.

10.4.5. Niepewność całkowita metody

Po przeprowadzenie całego procesu walidacji, oszacowano niepewność całkowitą metody. W skład budżetu niepewności całkowitej wchodzi:

- odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna,
- kalibracja aparatu,
- niepewność związana z współczynnikiem odzysku,
- niepewność suwmiarki (podana przez producenta). Suwmiarka była używana do pomiaru pola powierzchni aktywnej filtra zbierającej frakcję pobieranego pyłu na oznaczanie węgla elementarnego.

Obliczono również niepewność całkowitą z uwzględnieniem niepewności precyzji pośredniej, która uwzględnia niepewność związaną z pobieraniem i analizą próbek rzeczywistych pobieranych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Poniżej przedstawiono obliczenia dla trzech poziomów (w walidacji oszacowano dla pięciu pokrywających zakres pomiarowy) (rys. 97 do 99).

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Model 1 / 1

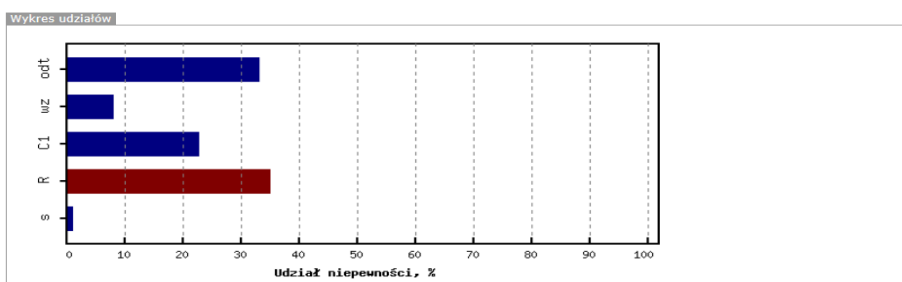
Tytuł
Szacowanie niepewności całkowitej metody oznaczania węgla elementarnego w próbkach powietrza pobranego na filtry - urządzenie nr WB/CC-4/081 - poziom 0,50 ug/próbkę

Wyrażenie / wzór
 $C = C1 \cdot odt \cdot wz \cdot R \cdot s$

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	odt	odtwarzalność metody		1	0.07	0.07	0.5	33.18	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu		1	0.017	0.017	0.5	8.06	-----
3	C1	Odczyt z aparatu	ug/próbkę	0.5	0.024	0.048	1	22.75	-----
4	R	odzysk		1	0.074	0.074	0.5	35.07	-----
5	s	niep. sum.		1	0.002	0.002	0.5	0.95	-----
	C			0.5	0.0569495	0.113899			

Wynik
 $C \pm u(C): 0.500 \pm 0.057$
 $C \pm U(C): 0.50 \pm 0.11 (k = 2)$
 $C \pm U_{vz25}(C): 0.50 \pm 23\% (k = 2)$

Edytuj Usun wykres udziałów Usun model Symulacja Monte Carlo



Rysunek 97. Szacowanie niepewności pomiaru analizy węgla elementarnego dla poziomu 0,50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Wartość niepewności rozszerzonej wynosi 23%. Po uwzględnieniu niepewności precyzji pośredniej (rsd = 0,034) w budżecie, niepewność rozszerzona wynosi 25%

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Model 1 / 1

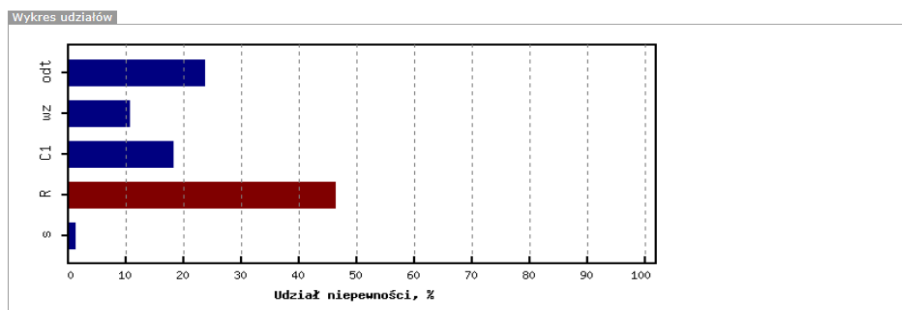
Tytuł
Szacowanie niepewności całkowitej metody oznaczania węgla elementarnego w próbkach powietrza pobranego na filtry - urządzenie nr WB/CC-4/081 - poziom 1,70 ug/próbkę

Wyrażenie / wzór
 $C = C1 \cdot odt \cdot wz \cdot R \cdot s$

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	odt	odtwarzalność metody		1	0.038	0.038	1.7	23.75	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu		1	0.017	0.017	1.7	10.62	-----
3	C1	Odczyt z aparatu	ug/próbkę	1.7	0.0493	0.029	1	18.13	-----
4	R	odzysk		1	0.074	0.074	1.7	46.25	-----
5	s	niep. sum.		1	0.002	0.002	1.7	1.25	-----
	C			1.7	0.152565	0.0897441			

Wynik
 $C \pm u(C): 1.70 \pm 0.15$
 $C \pm U(C): 1.70 \pm 0.31 (k = 2)$
 $C \pm U_{vz25}(C): 1.70 \pm 18\% (k = 2)$

Edytuj Usun wykres udziałów Usun model Symulacja Monte Carlo



Rysunek 98. Szacowanie niepewności pomiaru analizy węgla elementarnego dla poziomu 1,70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Wartość niepewności rozszerzonej wynosi 18%. Po uwzględnieniu niepewności precyzji pośredniej (rsd = 0,034) w budżecie, niepewność rozszerzona wynosi 19%

Szacowanie niepewności pomiaru

Raport

Model 1 / 1

Tytuł

Szacowanie niepewności całkowitej metody oznaczania węgla elementarnego w próbkach powietrza pobranego na filtry - urządzenie nr WB/CC-4/081 - poziom 75 ug/próbkę

Wyrażenie / wzór

$C = C1 \cdot odt \cdot wz \cdot R \cdot s$

Składowe

Lp	Symbol składowej	Opis składowej	Jednostka miary	Wartość	Niepewność standardowa	Niepewność względna	Wsp. wrażliwości	Udział niepewności, %	Rozkład
1	odt	odtwarzalność metody		1	0.011	0.011	75	9.65	-----
2	wz	wzorcowanie aparatu		1	0.017	0.017	75	14.91	-----
3	C1	Odczyt z aparatu	ug/próbkę	75	0.75	0.01	1	8.77	-----
4	R	odzysk		1	0.074	0.074	75	64.91	-----
5	s	niep.suwm.		1	0.002	0.002	75	1.75	-----
	C			75	5.80463	0.0773951			

Wynik

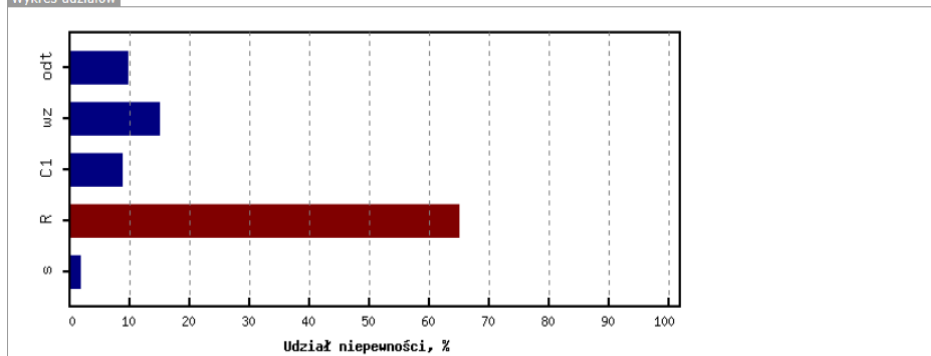
$C \pm u(C): 75.0 \pm 5.8$

$C \pm U(C): 75 \pm 12 (k = 2)$

$C \pm U_{wzg}(C): 75 \pm 15\% (k = 2)$

Edytuj Usun wykres udziałów Usun model Symulacja Monte Carlo

Wykres udziałów



Rysunek 99. Szacowanie niepewności pomiaru analizy węgla elementarnego dla poziomu $75,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Wartość niepewności rozszerzonej wynosi 15%. Po uwzględnieniu niepewności precyzji pośredniej (rsd = 0,034) w budżecie, niepewność rozszerzona wynosi 16%

Najwyższa uzyskana niepewność rozszerzona całkowita etapu analitycznego wynosi 25% - dla stężenia na granicy oznaczalności metody pomiarowej. Z uwagi na bardzo niski poziom granicy oznaczalności metody pomiarowej niepewność rozszerzona na poziomie 25% jest w pełni akceptowalna, zważywszy na to, że obejmuje ona również niepewność związaną z pobieraniem próbek w warunkach rzeczywistych w postaci niepewności związanej z precyzją pośrednią (dla wyższych stężeń jest ona na poziomie kilkunastu procent). Wdrożona, zwalidowana i akredytowana metoda badawcza może być wykorzystana do pomiarów stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych.

10.5. Pomiary stężenia węgla elementarnego na wytypowanych stanowiskach pracy w podziemnych kopalniach w warunkach rzeczywistych

We wstępnych pomiarach stężeń węgla elementarnego w próbkach uczestniczyły laboratoria Centrum Badań Jakości w Lubinie oraz CIOP-PIB w Warszawie. Do oznaczeń laboratoria wykorzystywały analizatory termo-optyczne Sunset Laboratoty Inc. z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i program temperaturowym zgodnym z wytycznymi metody NIOSH 5040. Próbkę pobierano na stanowiskach pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych. Na wytypowanych stanowiskach pracy zgodnie

z zasadami dozimetrii indywidualnej próbki pobierano przez 75% czasu trwania 6-godzinnej zmiany roboczej, czyli przez 4,5h do 5 h, natomiast w przypadku 7,5 h zmiany próbki pobierano przez 6h.

Do wstępnych pomiarów wytypowano różne miejsca oraz stanowiska pracy w celu oszacowania poziomu stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym:

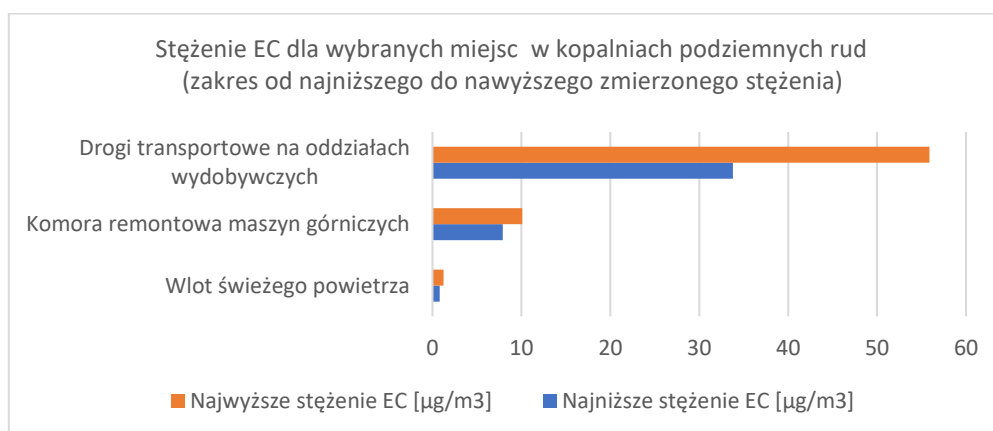
- wlot powietrza „świeżego” do kopalni (poziom tła),
- komory remontowe maszyn górniczych,
- drogi odstawy i transportu na oddziałach wydobywczych,
- stanowiska pracy – ślusarz mechanik na komorze remontowej maszyn górniczych, operatorzy maszyn górniczych, dozór, inne stanowiska pracy związane z pracą na oddziale wydobywczym (przodowy pola, elektryk, pracownicy działu wentylacji).

W poniższej tabeli przedstawiono wyniki pomiarów stężenia węgla elementarnego w wybranych miejscach w kopalni (tab. 48). Wyniki uzyskano podczas pomiarów w laboratoriach CBJ.

Tabela 48. Wyniki pomiarów stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym w wytypowanych miejscach pomiarowych

Miejsce pomiarowe	Zakres stężeń EC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Wlot świeżego powietrza	0,80 ÷ 1,25
Komora remontowa maszyn górniczych	7,9 ÷ 10,1
Drogi transportowe na oddziałach wydobywczych	33,8 ÷ 55,9

Na rysunku (rys. 100) przedstawiono wyniki pomiarów stężenia EC w wytypowanych miejscach pomiarowych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Poziom tła – świeże powietrze wykorzystywane do wentylacji kopalni ($0,8 \div 1,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) jest na podobnym poziomie w porównaniu z danymi literaturowymi gdzie autorzy prac podają podobne poziomy dla powietrza atmosferycznego w zakresie od około $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do kilku $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [31,34]. Wyższe stężenia zanotowano na wybranych miejscach w komorach remontowych maszyn górniczych (około $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$), a najwyższe na drogach transportowych na oddziałach wydobywczych, gdzie odbywał się regularny ruch maszyn górniczych.



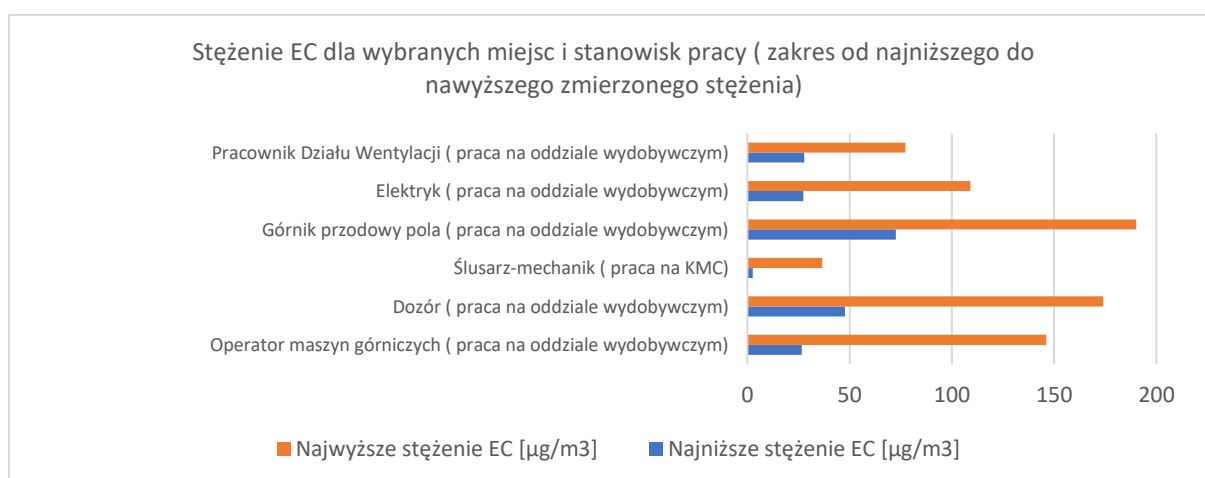
Rysunek 100. Wyniki pomiarów stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym w wytypowanych miejscach pomiarowych

W tabeli (tab. 49) przedstawiono wstępne wyniki pomiarów na wytypowanych stanowiskach pracy w trzech różnych podziemnych kopalniach rud. Wyniki przedstawiono jako średnie wartości stężeń uzyskane w laboratorium CBJ i CIOP-PIB.

Tabela 49. Wstępne wyniki pomiarów stężenia węgla elementarnego na wytypowanych stanowiskach pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych w różnych podziemnych kopalniach rud

Miejsce pomiarowe	Zakres stężeń EC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Operator maszyn górniczych (praca na oddziale wydobywczym)	26,6 ÷ 146,2
Dozór (praca na oddziale wydobywczym)	47,7 ÷ 174,0
Ślusarz-mechanik (praca na KMC)	2,7 ÷ 36,6
Górnik przodowy pola (praca na oddziale wydobywczym)	72,6 ÷ 190,2
Elektryk (praca na oddziale wydobywczym)	27,4 ÷ 109
Pracownik Działu Wentylacji (praca na oddziale wydobywczym)	27,8 ÷ 77,3

Zgodnie z danymi literaturowymi stężenie węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym oraz narażenie górników oraz pracowników kopalni podziemnych waha się od ok. 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 650 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [31,34]. We wstępnych badaniach w kopalniach podziemnych rud uzyskano rezultaty w zakresie od ok. 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do ok 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowi od około 0% do 30% wartości maksymalnych podawanych w literaturze dla różnych kopalń podziemnych. W innym przykładzie z literatury *Underground emissions and miners' personal exposure to diesel and renewable diesel exhaust in a Swedish iron ore mine* [86] autorzy pracy zaprezentowali pomiary EC w kopalni rudy żelaza w Szwecji. Większość wyników pomiarów była w zakresie od ok 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 20 ÷ 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, jednak zdarzały się wyniki w okolicach 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W obu wymienionych przykładach stężenia były na porównywalnym poziomie z uzyskanymi podczas wstępnych badań w kopalniach rud. Najwyższe wartości stężeń zmierzono dla stanowisk pracy znajdujących się na oddziałach wydobywczych takich jak „górnik przodowy pola”, „dozór”, „pracownik wentylacji”, „elektromonter” oraz „operatorzy maszyn górniczych” pracujący bezpośrednio przy fedrunku. Niektórzy operatorzy maszyn mieli podobne narażenie jak mechanicy pracujący w komorach remontowych maszyn górniczych, jednak było to dla operatorów pracujących np. w pracach transportowych, a nie bezpośrednio na oddziale wydobywczym. Można również zauważyć, że operatorzy pracujący w maszynach górniczych, byli narażeni na niższe stężenia EC niż pracownicy pracujący bezpośrednio w wyrobisku górniczym, co prawdopodobnie jest spowodowane ich częściową izolacją od środowiska zewnętrznego przez kabinę maszyny górniczej oraz system filtrów w układzie klimatyzacji. Poniżej przedstawiono uzyskane wyniki z tab. 49 w formie graficznej (rys. 101).



Rysunek 101. Wstępne wyniki pomiarów stężenia węgla elementarnego na wytypowanych stanowiskach pracy w podziemnych wyrobiskach górniczych w różnych kopalniach rud

Rozdział 11. Oznaczanie lotnych związków organicznych na stanowiskach pracy i w powietrzu kopalnianym metodą chromatografii gazowej przy użyciu przenośnego chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym

11.1. Metody pobierania próbek

W niniejszym rozdziale pracy opisano opracowanie, wdrożenie oraz walidację metody oznaczania lotnych związków organicznych (LZO) pochodzących ze spalin emitowanych z samojezdnych maszyn górniczych metodą chromatografii gazowej. Metoda pomiarowa służy do wykrywania LZO w powietrzu kopalnianym i/lub na stanowiskach pracy w celu identyfikacji miejsc narażonych na występowanie zanieczyszczeń organicznych pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym. W pracy zaprezentowano również potencjalne wykorzystanie opracowanej metody pomiarowej jako alternatywną metodę do wstępnego szacowania narażenia pracowników na spaliny silników o zapłonie samoczynnym mierzone jako węgiel elementarny (metoda przesiewowa).

W celu oznaczenia lotnych związków organicznych w powietrzu kopalnianym lub na wybranych stanowiskach pracy zastosowano metodę mikroekstrakcji do fazy stałej – SPME (Solid Phase Microextraction). Zatężanie analitów na włóknie SPME może odbywać się na dwa sposoby. Pierwszy sposób zatężenia polega na pobieraniu próbek w sposób pasywny (dyfuzyjny), natomiast w drugim wykorzystano metodę aspiracyjną, która pozwala na szybsze zatężanie analitów z powietrza kopalnianego. Podczas wdrożenia i walidacji metody pobierania próbek wybrano odpowiednie włókno, które dedykowane jest do pobierania m.in. lotnych związków organicznych – „CUSTODION” firmy Perkin Elmer. Na poniższym rysunku (rys. 102 i 103) przedstawiono włókno SPME służące do pobierania próbek LZO z powietrza oraz przykładowy zestaw do aspiracyjnego zatężania analitów na włóknie SPME.



Rysunek 102. Po lewej i prawej stronie przedstawiono włókno SPME CUSTODION firmy Perkin Elmer, które służy do pobierania próbek na oznaczanie LZO z powietrza metodą pasywną/dyfuzyjną



Rysunek 103. Przykładowy zestaw składający się z aspiratora, rurek, wężyków oraz innych akcesoriów umożliwiających pobieranie próbek na oznaczanie LZO w powietrzu metodą aspiracyjną za pomocą włókna SPME CUSTODION firmy Perkin Elmer

11.2. Metoda analityczna

Do oznaczania LZO w próbkach powietrza wykorzystano przenośny chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym Torion T9 firmy Perkin Elmer przedstawiony na rysunku nr 104.



Rysunek 104. Przenośny chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym Torion T9, który wykorzystano do pomiarów i identyfikacji LZO pobranych na włókno SPME CUSTODION (źródło:Perkin-Elmer 2023)

Analiza próbki odbywa się poprzez termodesorpcję zachodzącą w dozowniku chromatografu gazowego bezpośrednio z włókna SPME, na którym znajdują się zaadsorbowane anality (rys. 105). Opracowana metoda pomiarowa trwa około 180 sekund (3 minuty). Pozwala ona na dobry rozdział różnych mieszanin LZO pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym obecnych w powietrzu kopalnianym. Detektor masowy umożliwia identyfikację wykrytych podczas analizy zanieczyszczeń, co pozwala na wstępną ocenę składu zanieczyszczeń oraz wstępną ocenę ich poziomu ilościowego w pobranych próbkach powietrza w różnych lokalizacjach w kopalni.



Dozownik z włóknem SPME

Rysunek 105. Schemat przedstawiający budowę zestawu SPME (tłok, igła ochronna, włókno SPME) oraz dozownik chromatografu Torion T9 z umieszczonym wewnątrz włóknem SPME podczas etapu termodesorpcji (źródło:Perkin-Elmer 06.2023)

11.3. Kalibracja i rutynowa kontrola chromatografu gazowego Torion T9

Przed każdą analizą sprawdzano czystość układu chromatograficznego oraz włókna SPME poprzez analizę próbki ślepej (blank). Do kalibracji układu pomiarowego stosowano mieszaninę wzorcową rekomendowaną przez producenta - "STD Calion PV Mix" firmy Perkin Elmer składającą się z 13 różnych związków organicznych (rys. 106). Mieszanina służyła do sprawdzania chromatografu gazowego oraz detektora w trzech obszarach. Pierwszy to poprawność identyfikacji wszystkich związków organicznych zawartych w mieszaninie, drugi to sprawdzenie intensywności sygnałów pochodzących od poszczególnych składników mieszaniny w ramach odchyłań podanych przez producenta i ewentualna ich korekta, a trzeci to kontrola czasów retencji składników mieszaniny podczas analizy kalibracyjnej. Sprawdzenie czasów retencji (migracja pików) ma na celu wykrycie oporów w układzie mogących świadczyć m.in. o zanieczyszczeniu dozownika, kolumny czy „starzeniu się” złoża w kolumnie chromatograficznej. Pomiary wykonywano po prawidłowym przejściu wszystkich trzech etapów kontroli opisanych powyżej.



Rysunek 106. Mieszanina wzorcową "STD Calion PV Mix" firmy Perkin Elmer

11.4. Opracowanie, wdrożenie i walidacja metody pomiarowej

Niniejsze opracowanie dotyczy oceny porównania wyników badań i pomiarów uzyskanych na przenośnym chromatografie gazowym sprzężonym z detektorem masowym Torion T-9 z wynikami analiz przeprowadzonych na stacjonarnych chromatografach gazowych sprzężonych z detektorami masowymi GC/MS i GC/MS/MS. Analizie poddano wybrane lotne związki organiczne z różnych grup w tym grup wchodzących w skład węglowodorów emitowanych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym:

- węglowodory aromatyczne,
- węglowodory alifatyczne,
- halogenowe pochodne węglowodorów,
- alkohole, ketony i aldehydy,
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA.

Podczas walidacji wykorzystano następujące urządzenia pomiarowe:

- przenośny chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym Torion T9 (rys. 104),
- chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym GC/MS (rys. 107),
- chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym GC/MS/MS (rys. 107).

Analiza porównawcza próbek walidacyjnych na obu stacjonarnych chromatografach gazowych polegała na określeniu składu jakościowego przygotowanej mieszaniny w celu weryfikacji wyników uzyskanych na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9. Wszystkie wzorce użyte podczas procesu walidacji metody (pojedyncze i/lub mieszaniny wzorców) posiadały certyfikat zgodny z normą ISO 17034.

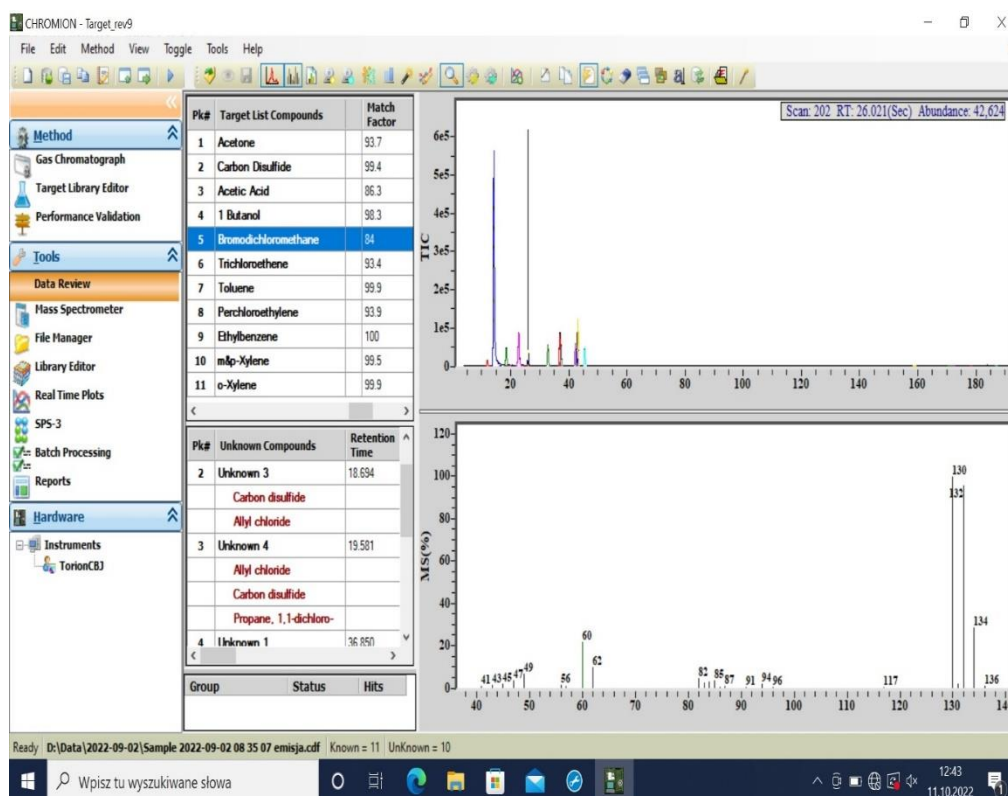


Rysunek 107. Chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym GC/MS (po lewej), chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym GC/MS/MS (po prawej)

11.4.1. Analiza roztworu zawierającego przykładowe związki organiczne z grupy węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych oraz innych związków organicznych występujące jako zanieczyszczenia powietrza pochodzące np. ze spalin lub substancje szkodliwe/rakotwórcze na stanowiskach pracy (matryca – powietrze)

Skład mieszaniny: benzen, toluen, octan etylu, n-butanol, aceton, trichloroetylen, tetrachloroetylen, etylobenzen, ksylen (mieszanina izomerów orto, para i meta) – disiarczek węgla jako rozpuszczalnik.

Wyniki uzyskane na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9 przedstawiono na poniższym chromatogramie (rys. 108).



Rysunek 108. Chromatogram przedstawiający wyniki analizy mieszaniny węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych na chromatografie gazowym Torion T9. Podczas analizy wykryto wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce. Do analizy jakościowej i identyfikacji wykorzystano bibliotekę widm masowych NIST zawierającą około 190 tys. różnych widm masowych. Im wyższy współczynnik dopasowania (Match Factor) tym większe jest prawdopodobieństwo, że wykryty związek jest tym, który został znaleziony w bazie danych. W praktyce, uważa się, że stopień dopasowania powyżej 80 daje duże prawdopodobieństwo poprawnej identyfikacji związku (zależy to od użytego algorytmu przeszukiwania biblioteki, rodzaju próbki, użytego rozpuszczalnika, ilości związków obecnych w próbce, itp.)

Wyniki analizy uzyskanej na stacjonarnej chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym (GC/MS) przedstawiono w tabeli nr 50.

Library Search Report

Data Path : F:\Dane\INNE\walidacja_torion\

Data File : emisja_wk.D

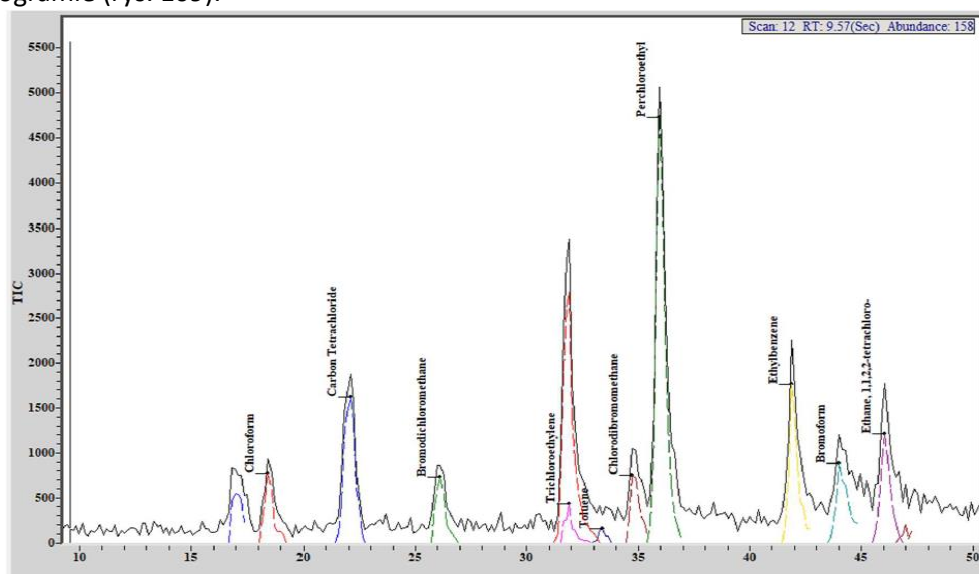
Tabela 50. W tabeli przedstawiono wynik analizy chromatograficznej próbki zawierającej węglowodory aromatyczne, ich pochodne i inne związki organiczne. Do analizy jakościowej użyto biblioteki widm masowych NIST zawierającej około 190 tys. widm różnych związków. Im wyższy współczynnik dopasowania tym większe jest prawdopodobieństwo, że wykryty związek jest tym, który został znaleziony w bazie danych. W praktyce, uważa się, że stopień dopasowania powyżej 80 daje duże prawdopodobieństwo poprawnej identyfikacji związku (zależy to od użytego algorytmu przeszukiwania biblioteki, rodzaju próbki, użytego rozpuszczalnika, ilości związków obecnych w próbce, itp.)

Czas retencji	Nr z biblioteki NIST	Nr CAS	Wsp. dopasowania
6.150	2.71	C:\Database\NIST11.L	
Acetone	216	000067-64-1	90
8.752	4.50	C:\Database\NIST11.L	
Ethyl Acetate	2018	000141-78-6	91
9.631	4.42	C:\Database\NIST11.L	
1-Butanol	838	000071-36-3	91
9.961	5.90	C:\Database\NIST11.L	
Benzene	1017	000071-43-2	94
10.607	6.01	C:\Database\NIST11.L	
Trichloroethylene	13132	000079-01-6	98
11.750	0.01	C:\Database\NIST11.L	
Butyl acetate	8080	000110-19-0	85
11.994	2.30	C:\Database\NIST11.L	
Toluene	2451	000108-88-3	91
12.959	8.68	C:\Database\NIST11.L	
Tetrachloroethylene	33815	000127-18-4	99
14.037	4.95	C:\Database\NIST11.L	
Ethylbenzene	5086	000100-41-4	87
14.418	3.46	C:\Database\NIST11.L	
m-Xylene	5102	000108-38-3	91
14.723	6.56	C:\Database\NIST11.L	
p-Xylene	5078	000106-42-3	93
14.875	1.61	C:\Database\NIST11.L	
o-Xylene	5083	000095-47-6	91

W obu przypadkach uzyskano identyczne rezultaty jeśli chodzi o analizę jakościową badanej mieszaniny (na obu urządzeniach zidentyfikowano tyle samo i te same związki). Do analizy na przenośnym chromatografie gazowym zastosowano technikę SPME, skład mieszaniny potwierdzono na stacjonarnym chromatografie gazowym sprzężonym z detektorem masowym wykorzystując klasyczną, ciekłą analizę roztworu wzorcowego.

11.4.2. Skład mieszaniny: chloroform, bromoform, dibromochlorometan, bromodichlorometan, czterochlorek węgla, 1,1,2,2 tetrachloroetan, trichloroetylen, tetrachloroetylen –metanol jako rozpuszczalnik (matryca – powietrze)

Wyniki uzyskane na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9 przedstawiono na poniższym chromatogramie (rys. 109).



Pk#	Target List Compounds	Retention Time	Response
1	Chloroform	18.452	356
2	Carbon Tetrachloride	22.085	974
3	Bromodichloromethane	26.123	373
4	Trichloroethylene	31.910	185
5	Toluene	33.391	65
6	Chlorodibromomethane	34.736	376
7	Perchloroethylene	35.944	2406
8	p-Xylol	41.866	823
9	Bromoform	44.019	546
10	Ethane, 1,1,2,2-tetrachloro-	46.038	638

Rysunek 109. Chromatogram przedstawiający wyniki analizy mieszaniny chlorowanych węglowodorów i ich pochodnych na chromatografie gazowym Torion T9. Podczas analizy wykryto wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce. Do analizy jakościowej i identyfikacji wykorzystano bibliotekę widm masowych NIST zawierającą około 190 tys różnych widm masowych

Wyniki analizy uzyskanej na stacjonarnym chromatografie gazowym sprzężonym z detektorem masowym (GC/MS) przedstawiono w tabeli nr 51.

Library Search Report

Data Path : F:\Dane\INNE\walidacja_torion\

Data File : thm.D

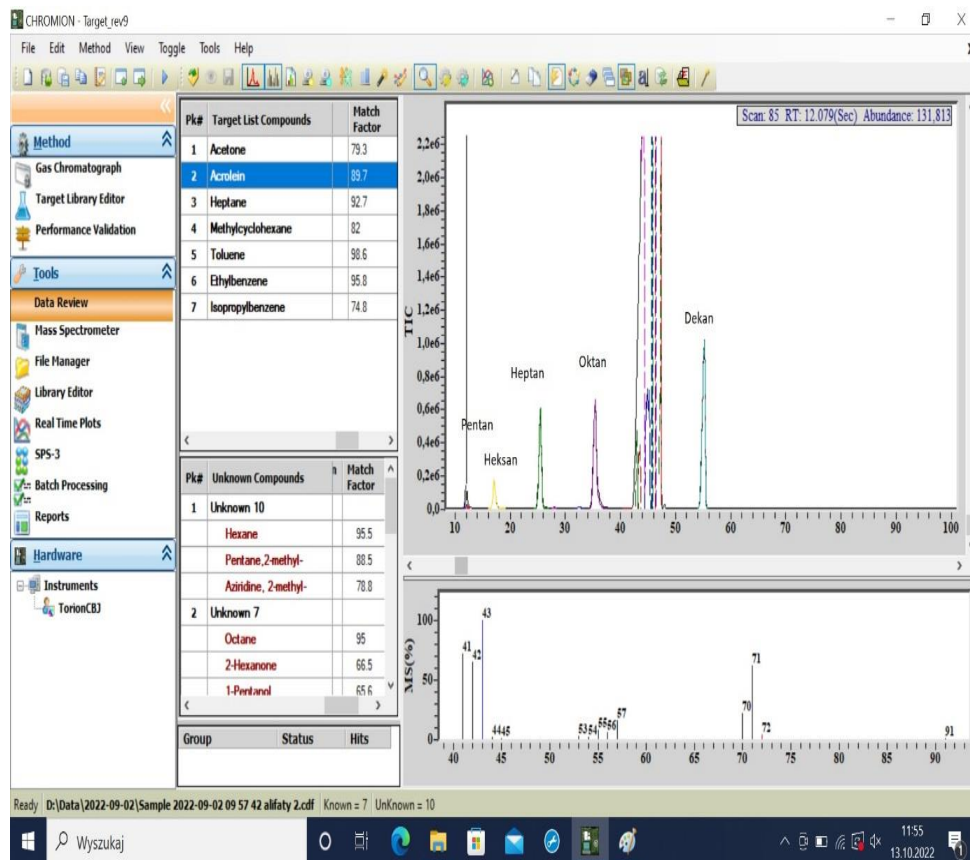
Tabela 51. W tabeli przedstawiono wynik analizy chromatograficznej próbki zawierającej chlorowane węglowodory i ich pochodne. Do analizy jakościowej użyto biblioteki widm masowych NIST zawierającej około 190 tys. widm różnych związków. Zidentyfikowano wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce

Czas retencji	Nr z biblioteki NIST	Nr CAS	Wsp. dopasowania
8.005 0.06 C:\Database\NIST11.L			
Trichloromethane	8989	000067-66-3	98
8.899 0.09 C:\Database\NIST11.L			
Carbon Tetrachloride	26183	000056-23-5	91
10.246 0.14 C:\Database\NIST11.L			
Methane, bromodichloro-	32800	000075-27-4	97
12.492 0.34 C:\Database\NIST11.L			
Methane, dibromochloro-	66562	000124-48-1	90
12.573 1.11 C:\Database\NIST11.L			
Trichloroethylene	102575	000079-01-6	95
12.873 1.23 C:\Database\NIST11.L			
Tetrachloroethylene	33815	000127-18-4	98
14.286 0.17 C:\Database\NIST11.L			
Methane, tribromo-	102722	000075-25-2	99
14.586 0.15 C:\Database\NIST11.L			
Ethane, 1,1,2,2-tetrachloro-	35230	000079-34-5	97

W obu przypadkach uzyskano identyczne rezultaty jeśli chodzi o analizę jakościową badanej mieszaniny. Do analizy na przenośnym chromatografie gazowym zastosowano technikę SPME, skład mieszaniny potwierdzono na stacjonarnym chromatografie gazowym wykorzystując klasyczną, ciekłą analizę roztworu.

11.4.3. Skład mieszaniny: pentan, heksan, heptan, oktan, dekan – ksylen jako rozpuszczalnik (matryca – powietrze)

Wyniki uzyskane na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9 przedstawiono na poniższym chromatogramie (rys. 110).



Rysunek 110. Chromatogram przedstawiający wyniki analizy mieszaniny węglowodorów alifatycznych na chromatografie gazowym Torion T9. Podczas analizy wykryto wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce. Do analizy jakościowej i identyfikacji wykorzystano bibliotekę widm masowych NIST zawierającą około 190 tys. różnych widm masowych

Wyniki analizy uzyskanej na stacjonarnym chromatografie gazowym sprzężonym z detektorem masowym (GC/MS) przedstawiono w tabeli nr 52.

Library Search Report

Data Path : F:\Dane\INNE\walidacja_torion\

Data File : alifaty_wk.D

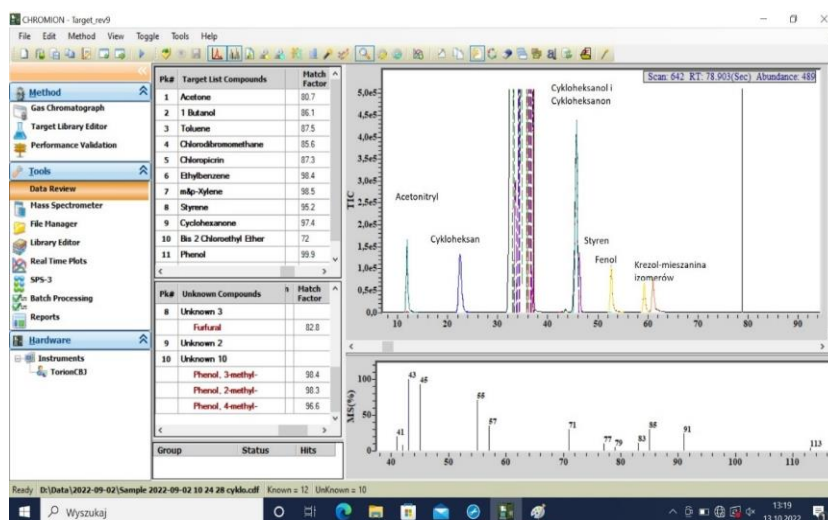
Tabela 52. W tabeli przedstawiono wynik analizy chromatograficznej próbki zawierającej węglowodory alifatyczne. Do analizy jakościowej użyto biblioteki widm masowych NIST zawierającej około 190 tys. widm różnych związków. Zidentyfikowano wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce

Czas retencji	Nr z biblioteki NIST	Nr CAS	Wsp. dopasowania
6.257 7.92 C:\Database\NIST11.L			
Pentane	706	000109-66-0	94
8.056 8.58 C:\Database\NIST11.L			
n-Hexane	1821	000110-54-3	95
10.073 4.20 C:\Database\NIST11.L			
Heptane	3970	000142-82-5	94
12.106 3.78 C:\Database\NIST11.L			
Octane	7620	000111-65-9	83
16.598 3.33 C:\Database\NIST11.L			
Decane	19156	000124-18-5	95

W obu przypadkach uzyskano identyczne rezultaty jeśli chodzi o analizę jakościową badanej mieszaniny. Do analizy na przenośnym chromatografie gazowym zastosowano technikę SPME, skład mieszaniny potwierdzono na stacjonarnym chromatografie gazowym sprzężonym z detektorem masowym wykorzystując klasyczną, ciekłą analizę roztworu.

11.4.4. Skład mieszaniny: cykloheksan, cykloheksanol, cykloheksanon, styren, fenol, krezol (mieszanina izomerów meta, orto i para) – mieszanina acetonitryl/toluen jako rozpuszczalnik (matryca powietrze)

Wyniki uzyskane na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9 przedstawiono na poniższym chromatogramie (rys. 111).



Rysunek 111. Chromatogram przedstawiający wyniki analizy mieszaniny węglowodorów alifatycznych na chromatografie gazowym Torion T9. Podczas analizy wykryto wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce. Do analizy jakościowej i identyfikacji wykorzystano bibliotekę widm masowych NIST zawierającą około 190 tys różnych widm masowych

Wyniki analizy uzyskanej na stacjonarnym chromatografii gazowym sprzężonym z detektorem masowym przedstawiono w tabeli nr 53.

Library Search Report

Data Path : F:\Dane\INNE\walidacja_torion\

Sample : cyklozwiązki

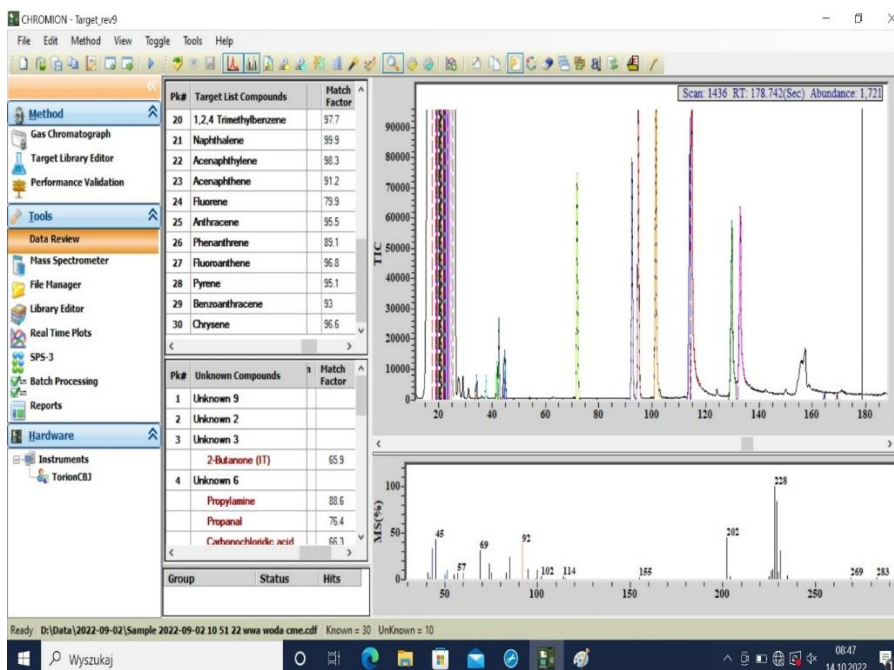
Tabela 53. W tabeli przedstawiono wynik analizy chromatograficznej próbki zawierającej różne związki organiczne w tym pochodzące z grup alkoholi, aldehydów i ketonów. Do analizy jakościowej użyto biblioteki widm masowych NIST zawierającej około 190 tys. widm różnych związków. Zidentyfikowano wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce

Czas retencji	Nr z biblioteki NIST	Nr CAS	Wsp. dopasowania
6.358 7.27 C:\Database\NIST11.L			
Acetonitrile	54	000075-05-8	82
9.443 4.57 C:\Database\NIST11.L			
Cyclohexane	1457	000110-82-7	91
14.555 2.63 C:\Database\NIST11.L			
Cyclohexanol	3788	000108-93-0	95
14.896 4.40 C:\Database\NIST11.L			
Styrene	4873	000100-42-5	94
15.068 3.80 C:\Database\NIST11.L			
Cyclohexanone	3155	000108-94-1	95
15.815 5.60 C:\Database\NIST11.L			
Phenol	2591	000108-95-2	91
17.208 7.25 C:\Database\NIST11.L			
p-Cresol	5367	000106-44-5	95
17.599 10.90 C:\Database\NIST11.L			
m-Cresol	5377	000108-39-4	97
17.802 0.01 C:\Database\NIST11.L			
o-Cresol	5375	000095-48-7	90

W obu przypadkach uzyskano identyczne rezultaty jeśli chodzi o analizę jakościową badanej mieszaniny. Do analizy na przenośnym chromatografii gazowym zastosowano technikę SPME, skład mieszaniny potwierdzono na stacjonarnym chromatografii gazowym sprzężonym z detektorem masowym wykorzystując klasyczną, ciekłą analizę roztworu.

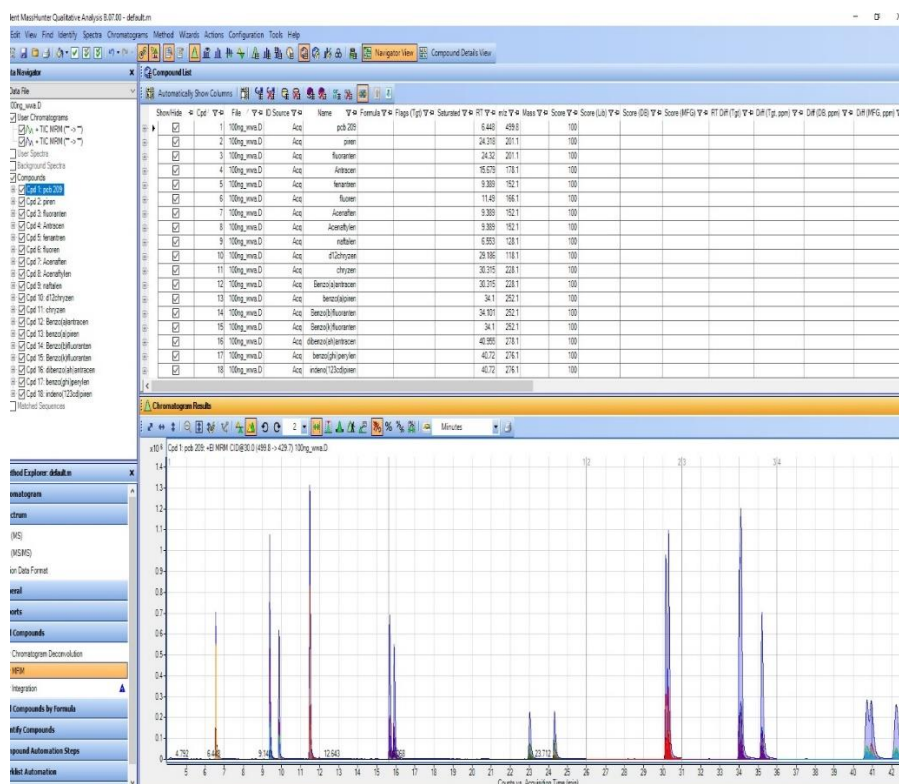
11.4.5. Skład mieszaniny: naftalen, acenaften, acenaftylen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylen, benzo(k)fluoranten, chryzen, dibenzo(ah)antracen, fluoranten, fluoren, indeno(123cd)piren, fenantren, piren - rozpuszczalnik acetonitryl (matryca powietrze)

Wyniki uzyskane na przenośnym chromatografii gazowym Torion T9 przedstawiono na poniższym chromatogramie (rys. 112).



Rysunek 112. Chromatogram przedstawiający wyniki analizy mieszaniny wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych na chromatografie gazowym Torion T9. Podczas analizy wykryto większość związków znajdujące się w badanej próbce. Do analizy jakościowej i identyfikacji wykorzystano bibliotekę widm masowych NIST zawierającą około 190 tys różnych widm masowych

Wyniki analizy uzyskanej na chromatografie gazowym sprzężonym z detektorem masowym GC/MS/MS przedstawiono na poniższym rysunku (rys. 113).



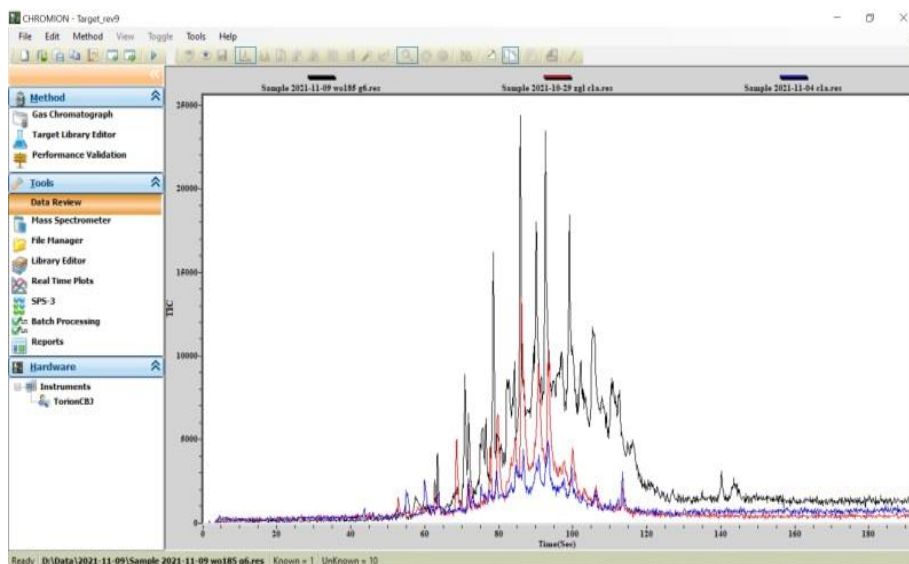
Rysunek 113. Chromatogram przedstawiający wyniki analizy mieszaniny wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych na chromatografie gazowym Torion T9. Podczas analizy wykryto wszystkie związki znajdujące się w badanej próbce. Do analizy jakościowej i identyfikacji wykorzystano bibliotekę widm masowych NIST zawierającą około 190 tys różnych widm masowych

Analiza WWA na „stacjonarnym” chromatografie sprzężonym z detektorem masowym GC/MS/MS umożliwia wykrycie wszystkich związków w badanej mieszaninie. Analiza WWA z na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9 pozwoliła wykryć większość z poszukiwanych związków. Mimo to, technika umożliwia wstępną ocenę potencjalnego zanieczyszczenia próbek powietrza przez WWA, w celu ich dalszej, szczegółowej analizy w laboratorium stacjonarnym.

11.4.6. Wnioski i podsumowanie

W trakcie eksperymentu walidacyjnego sprawdzono możliwość oznaczania LZO jako zanieczyszczeń powietrza należących do różnych grup m.in. węglowodorów alifatycznych, aromatycznych i ich pochodnych, halogenów (THM) czy WWA.

Wyniki poszczególnych analiz na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9 były porównywane z wynikami analiz przeprowadzonych klasycznymi metodami na „stacjonarnych” chromatografach gazowych sprzężonych z detektorami masowymi. W większości przypadków udało się opracować metody pobierania i analizy próbek w celu wstępnej identyfikacji zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym, nie jako suma LZO jak pokazują w większości różnego rodzaju mierniki lub analizatory powietrza wyposażone w detektory FID lub PID, ale również jako pojedyncze związki wchodzące w skład mieszaniny LZO w powietrzu kopalnianym. Pozwala to na identyfikację poszczególnych zanieczyszczeń w próbkach. Możliwa jest również do wykonania wstępna analiza półilościowa, która pozwoli określić poziom zanieczyszczeń w danym miejscu pomiarowym. Na rysunku (rys. 114) przedstawiono pomiar tej samej mieszaniny zanieczyszczeń w różnych stężeniach pozwalającą na określenie wstępnych poziomów zanieczyszczeń w badanych próbkach powietrza (niskie lub wysokie stężenie LZO w badanym miejscu pomiarowym).



Rysunek 114. Analiza tej samej mieszaniny LZO w różnych stężeniach pozwalająca wstępnie określić poziom zanieczyszczenia próbek powietrza przez LZO w danym miejscu pomiarowym. Analiza ma charakter półilościowy, nie pozwala ona określić dokładnych stężeń tylko poziomy (niskie, średnie lub wysokie stężenie LZO w danym miejscu pomiarowym)

11.5. Lotne związki organiczne a węgiel elementarny jako wskaźniki ekspozycji na emisję z silników o zapłonie samoczynnym na przykładzie kopalni podziemnej

W niniejszym rozdziale pracy przedstawiono pomiary lotnych związków organicznych w podziemnych wyrobiskach górniczych z równoczesnym pobieraniem próbek na oznaczenie stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym w celu znalezienia ewentualnej korelacji pomiędzy obecnością LZO a stężeniem węgla elementarnego. Referencyjna metoda oznaczania węgla elementarnego opisana we wcześniejszym rozdziale pracy doktorskiej pozwala określić jego stężenie w próbkach powietrza często dopiero po dłuższym czasie (pobieranie próbek, transport do laboratorium, kalibracja aparatury pomiarowej i samo oznaczenie może zająć nawet kilka dni). Celem opisanego eksperymentu pomiarowego było opracowanie szybkiej metody przesiewowej do wstępnego szacowania stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym i na stanowiskach pracy wytypowanych do pomiarów w wyrobiskach górniczych. Opracowana metoda nie miała na celu zastąpienia metody referencyjnej oznaczania węgla elementarnego w powietrzu, a jedynie jej uzupełnienie oraz możliwość zastosowania jej we wstępnych badaniach przesiewowych w celu identyfikacji najbardziej narażonych miejsc na emisję spalin z silników o zapłonie samoczynnym. Ze względu na to, że podziemne wyrobiska górnicze wielu kopalń charakteryzują się dużą dynamiką i zmianami związanymi z przesuwanym się frontem robót górniczych, co powoduje, że w niewielkich odstępach czasu powstają nowe miejsca, w których ze względu na inne warunki wentylacyjno-klimatyczne czy inne uwarunkowania związane z prowadzonymi pracami górniczymi mogą powodować inne narażenie pracowników na spaliny pochodzące z silników.

W celu sprawdzenia korelacji pomiędzy LZO a węglem elementarnym pobierano próbki na oznaczenie EC w powietrzu metodą referencyjną z równoczesnym pomiarem i analizą LZO pochodzących ze spalin silników o zapłonie samoczynnym. Pobieranie próbek z użyciem metod aspiracyjnych lub pasywnego pobierania pozwala na szybką analizę LZO przy użyciu przenośnego chromatografu gazowego Torion T9. Czas analizy jest krótszy niż 3 minuty, co pozwala na szybką i powtarzalną, wstępną ocenę stężenia EC w miejscu pobierania próbek. Pozwala to w znaczący sposób skrócić czas do otrzymania wyniku, który można następnie wykorzystać do podjęcia decyzji czy w danym miejscu pomiarowym należy wykonać pomiary metodą referencyjną czy nie ma takiej potrzeby. Może to pozwolić na znaczną redukcję kosztów związanych z pobieraniem próbek i analizą oraz pozwolić zidentyfikować o wiele większą liczbę miejsc czy stanowisk pracy narażonych na emisję spalin z silników o zapłonie samoczynnym w krótszym czasie niż byłoby to możliwe do wykonania metodą referencyjną i rekomendowaną przez NIOSH i CIOP-PIB.

Pomiary wykonano w dwóch różnych typach miejsc w podziemnej kopalni. Do opracowania metody wybrano komory remontowe maszyn (KMC) oraz oddziały wydobywcze (OW). Wybrano dwie skrajnie różne lokalizacje, jednak w obu miejscach istnieje potencjalne ryzyko narażenia na spaliny silników o zapłonie samoczynnym. KMC charakteryzują się przeważnie dużo lepszymi warunkami wentylacyjno-klimatycznymi niż oddziały wydobywcze, na komorach jest również zdecydowanie mniejsza intensywność ruchu maszyn górniczych niż podczas fedrunku złoża na oddziale wydobywczym.

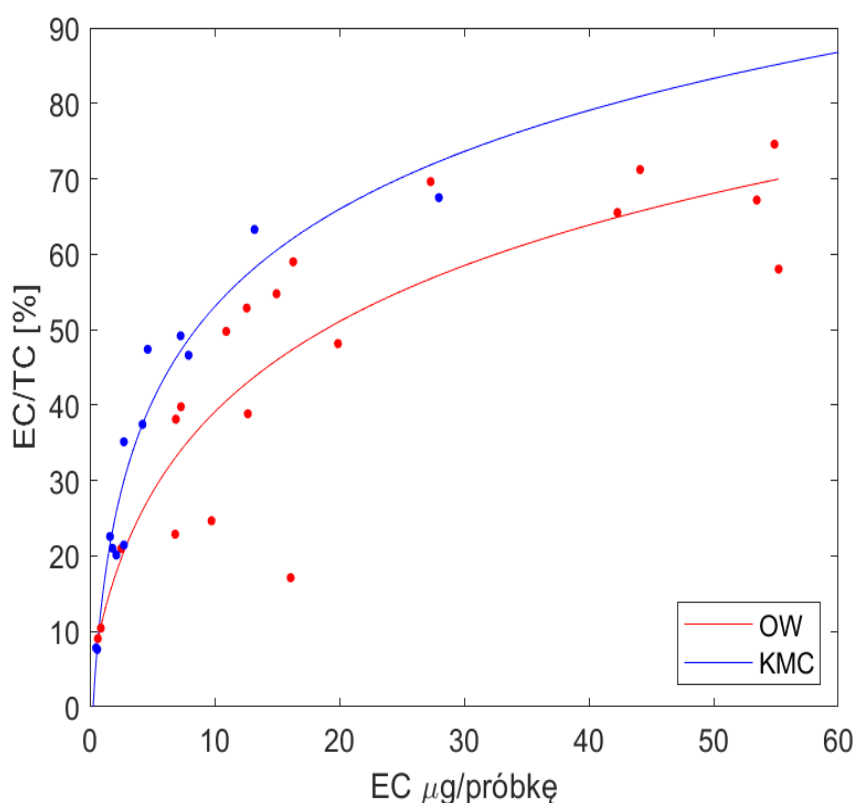
Podczas eksperymentu pomiarowego wykonano 20 serii pomiarowych węgla elementarnego oraz całkowitego węgla (TC) dla oddziałów wydobywczych oraz 9 serii pomiarowych z równoczesnym pomiarem LZO. Natomiast dla komór remontowych maszyn wykonano 13 serii pomiarowych węgla elementarnego i całkowitego węgla (TC) w tym 8 serii z równoległym pomiarem LZO na chromatografie gazowym.

Całkowitą liczbę analizowanych próbek w odniesieniu do metody pomiaru, zmierzonych parametrów i lokalizacji punktów pomiarowych przedstawiono w tabeli nr 54.

Tabela 54. TOA – analiza próbek na analizatorze termo-optycznym metodą referencyjną pozwalająca określić stężenie poszczególnych form węgla: organicznego(OC) , nieorganicznego (CC), pirolitycznego (PC) czy elementarnego (EC) oraz całkowitego (TC). GC/MS – analiza na przenośnym chromatografie gazowym Torion T9 (Sumaryczne LZO – całkowita ilość LZO – całkowite pole powierzchni pików pod chromatogramem wszystkich wykrytych związków organicznych w danej analizie) oraz analiza pojedynczych węglowodorów C11,C12,C13 i C14

Metoda pomiarowa	Mierzone parametry	Liczba analiz w oddziale wydobywczym (OW)	Liczba analiz w KMC
TOA	TC and EC	20	13
GC/MS	Sumaryczne LZO, węglowodory C11, C12, C13, C14.	9	8

Na poniższym rysunku (rys. 115) przedstawiono zależność pomiędzy stężeniem węgla elementarnego w badanych próbkach powietrza, a stosunkiem EC/TC. Stężenie TC oznacza się podczas analiz EC metodą termo-optyczną. Jest on liczony jako suma węgla organicznego, nieorganicznego oraz elementarnego. Zależność można opisać funkcją logarymiczną. Parametry funkcji, która pasuje do zależności między EC/TC i EC w powietrzu kopalnianym jest dana równaniem $y = a \log(bx + c)$, gdzie $y = EC/TC$ i $x = EC$. Modele reprezentujące związek między EC/TC i EC w oddziale wydobywczym (model M1) i w KMC (model M2) były istotne statystycznie. Oznacza to, że można zastosować funkcję logarymiczną w celu dopasowania do tego rodzaju relacji (tab. 55).

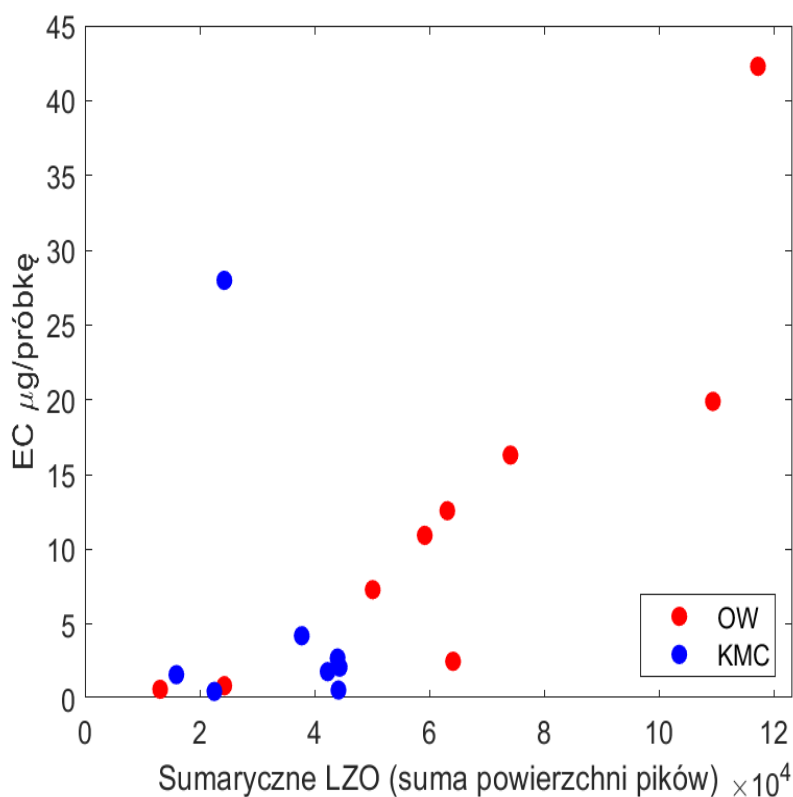


Rysunek 115. Zależność między EC a EC/TC w powietrzu kopalnianym w oddziale wydobywczym (OW) i w komorze maszyn ciężkich (KMC)

Tabela 55. Parametry funkcji odpowiadającej zależności EC/TC i EC w powietrzu kopalnianym. RMSE (pierwiastek z średniego błędu kwadratowego)

Model	Miejsce pomiaru	a	b	c	R ²	RMSE [%]
M1	Oddział wydobywczy	0.605	1.183	19.74	0.759	10.98
M2	KMC	1.528	0.597	19.18	0.942	5.17

Sprawdzono również korelacje pomiędzy zawartością LZO w próbkach powietrza kopalnianego oraz stężeniem węgla elementarnego. Poniższy rysunek (rys. 116) przedstawia zależność wyników pomiarów EC i LZO, które uzyskano dla jednocześnie pobieranych próbek. Wyróżnia się wyniki dla oddziałów wydobywczych (OW) i komory maszyn ciężkich (KMC).



Rysunek 116. Wykres punktowy wyników pomiarów EC (metoda referencyjna) i Sumarycznego LZO (przełożony chromatograf gazowy Torion T9), które uzyskano dla jednocześnie pobieranych próbek. Wyniki dla oddziału wydobywczego (OW) i komory maszyn ciężkich (KMC)

W tabeli (tab. 56) przedstawiono wyniki analizy korelacji między wynikami pomiarów EC i LZO oraz węglowodorów o liczbie atomów węgla od C11 do C14 w powietrzu kopalnianym. Osobno analizowano dane związane z oddziałem wydobywczym oraz komorą maszyn ciężkich. Współczynnik korelacji (wartość p) wyznaczono dla korelacji między EC i Sumarycznym LZO, a także węglowodorami C11, C12, C13 i C14 w powietrzu kopalnianym. Do analizy korelacji zdecydowano się wybrać również, oprócz sumy LZO, pojedyncze węglowodory C11, C12, C13 i C14 ze względu na to, że ich obecność wykryto we wszystkich mierzonych próbkach powietrza, zarówno w komorze remontowej maszyn jak i na oddziałach wydobywczych.

Tabela 56. Współczynnik korelacji (wartość p w nawiasie w tabeli) dla korelacji między EC a Sumarycznym LZO oraz węglowodorami C11, C12, C13 i C14 w powietrzu w OW i KMC

Miejsce pomiarowe	Sumaryczne LZO	C11	C12	C13	C14
KMC	-0.32 (0.45)	0.31 (0.45)	-0.27 (0.52)	-0.17 (0.69)	0.34 (0.40)
Oddział wydobywczy	0.87 (0.00)	0.42 (0.26)	0.83 (0.01)	0.65 (0.06)	0.86 (0.00)

Wykres na rysunku 116 wskazuje na brak korelacji między EC i Sumarycznym LZO w powietrzu pobieranym w KMC. Wyniki analizy korelacji potwierdzają tę obserwację. Na podstawie wyników pokazanych w tabeli nr 56, korelacja między pomiarami EC i Sumarycznego LZO w komorze remontowej maszyn nie była statystycznie istotna ($p = 0,45$) na poziomie istotności $\alpha = 0,1$. Dodatkowo dla poszczególnych węglowodorów wyniki pomiarów nie korelowały z zawartością EC (najniższa wartość $p = 0,40$). Inaczej było w przypadku próbek pochodzących z oddziału wydobywczego. Wykres na rys. 116 wskazuje na korelację między pomiarami EC i Sumarycznego LZO w powietrzu pobieranym w oddziale wydobywczym. Wyniki analizy korelacji potwierdzają tę obserwację. Na podstawie obliczeń w tabeli nr 56 można zaobserwować, że korelacja między pomiarami EC i Sumarycznego LZO w tej części kopalni była istotna statystycznie ($p = 0,00$) na poziomie istotności $\alpha = 0,1$. Dodatkowo, dla poszczególnych węglowodorów, C12, C13 i C14, wyniki pomiarów korelowały istotnie z zawartością EC (maksymalna wartość $p = 0,06$). Tylko dla węglowodoru o najniższej liczbie węgla (C11) wyniki pomiarów były słabo skorelowane ze stężeniem EC.

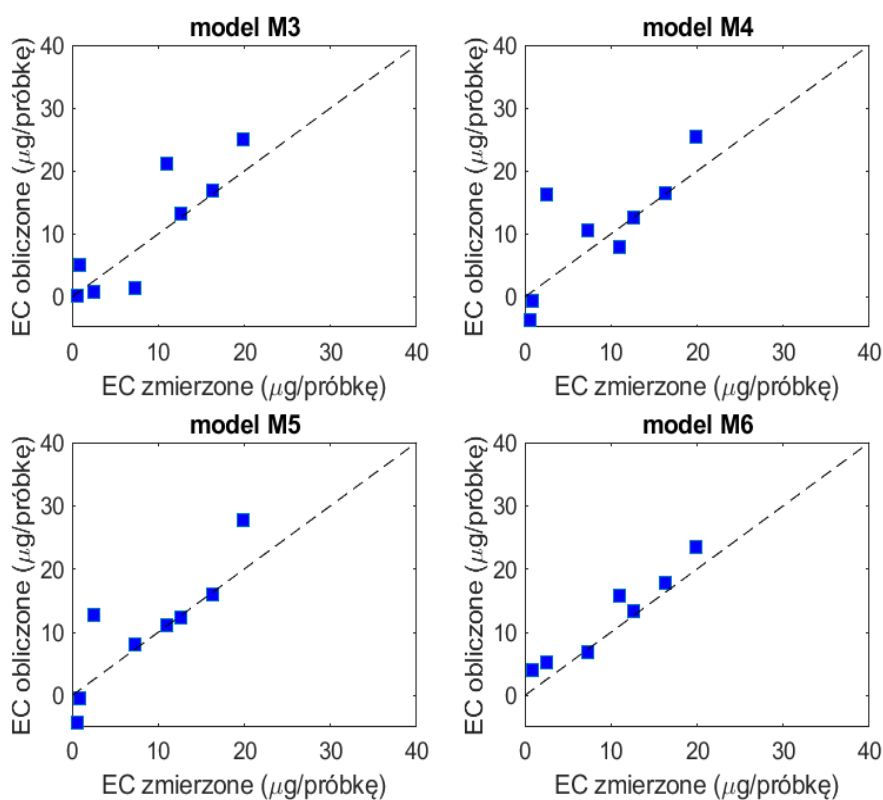
Do danych pomiarowych zebranych w oddziale wydobywczym dopasowano modele regresji liniowej. W analizie uwzględniono następujące zmienne objaśniające:

- pole powierzchni pików osobno dla węglowodorów C12, C13 i C14,
- całkowitą powierzchnię pod całym chromatogramem reprezentującą Sumaryczne LZO,
- obszar sumy częściowej pod chromatogramem – $R_Sumaryczne\ LZO = Sumaryczne\ LZO - C12 - C13 - C14$, reprezentujący wykryte LZO bez C12, C13 i C14.

Zaproponowano cztery modele. Model M3 pozwala na obliczenie stężenia EC na podstawie węglowodorów C12, C13 i C14. Model M4 określa stężenie EC na podstawie $R_Sumaryczne\ LZO$. Model M5 wykorzystuje zawartość Sumarycznego LZO do oznaczania EC w powietrzu. Model M6 jest oparty na $R_Sumaryczne\ LZO$ oraz węglowodorami C12, C13 i C14. Parametry modeli regresji przedstawiono w tabeli 57. Wykresy diagnostyczne porównujące dane pomiarowe i obliczenia modeli przedstawiono na rys. 117. Na podstawie danych w tabeli 57 i rysunku 117 model M6 najlepiej pasuje do danych pomiarowych ($R^2 = 0,861$), ale wymaga wielu zmiennych wejściowych ($n = 4$), a jego istotność statystyczna jest na poziomie ($p = 0,053$). Model ten wykorzystuje informacje o węglowodorach C12–C14, rozpatrywanych indywidualnie oraz o pozostałych LZO pobranych ogółem (Sumaryczne LZO). Model regresji, który wykorzystuje tylko $R_Sumaryczne\ LZO$ jako zmienną objaśniającą (model M4), ma najniższy współczynnik korelacji ($R^2 = 0,663$), chociaż jest statystycznie istotny ($p = 0,008$). W modelu M3, gdy poszczególne węglowodory są wykorzystywane jako zmienne niezależne dopasowanie poprawia się ($R^2 = 0,740$), chociaż istotność statystyczna jest najniższa w porównaniu z pozostałymi modelami ($p = 0,063$). Również zawartość Sumarycznego LZO działa bardzo dobrze jako zmienna objaśniająca w modelu M5, gdzie współczynnik korelacji wynosi $R^2 = 0,754$, jak również jest wysoka wartość współczynnika istotności modelu ($p = 0,002$). Zaproponowane modele pokazują korelację pomiędzy ilością LZO a stężeniem EC w powietrzu kopalnianym i mogą być wykorzystane w badaniach przesiewowych do wstępnej oceny jakości powietrza w miejscach narażonych na emisję spalin z silników o zapłonie samoczynnym, przed pomiarami metodą referencyjną. Model M6 miał najlepszy współczynnik dopasowania R^2 , natomiast najbardziej odpornym modelem jest model M5 ($p=0,002$).

Tabela 57. Parametry modeli regresji liniowej służące do obliczania stężenia EC na podstawie pomiarów LZO w powietrzu kopalnianym w oddziale wydobywczym

Model	Równanie modelu	Współczynniki modelu	R ²	Wsp. p	RMSE[μg/próbkę]
M3	$EC = a_0 + a_1C12 + a_2C13 + a_3C14$	$a_0 = -0.9773$ $a_1 = 0.0028$ $a_2 = 0.0005$ $a_3 = 0.0010$	0.740	0.063	6.27
M4	$EC = a_0 + a_1R_Summaryczne LZO$	$a_0 = -8.2206$ $a_1 = 0.0004$	0.663	0.008	7.14
M5	$EC = a_0 + a_1Summaryczne LZO$	$a_0 = -8.5316$ $a_1 = 0.0003$	0.754	0.002	6.10
M6	$EC = a_0 + a_1R_Summaryczne LZO + a_2C12 + a_3C13 + a_4C14$	$a_0 = -9.0342$ $a_1 = 0.0003$ $a_2 = -0.0030$ $a_3 = -0.0017$ $a_4 = 0.0026$	0.861	0.053	4.60



Rysunek 117. Wykresy diagnostyczne dla modeli regresji pasujących do zależności EC i LZO w powietrzu w oddziale wydobywczym

Rozdział 12. Podsumowanie i wnioski

Obecnie istnieje wiele metod pobierania próbek i metod oznaczania pozwalających na wykonanie właściwego pomiaru stężeń różnych zanieczyszczeń w środowisku naturalnym. Właściwie większość zanieczyszczeń powietrza można pobrać i określić stężenie metodami referencyjnymi, w niektórych przypadkach można zastosować różne metody pomiarowe w celu wyznaczenia stężenia danego parametru. Jednak w przypadku pobierania próbek oraz pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych mamy do czynienia z kompletnie różnymi warunkami wentylacyjno-klimatycznymi (temperatura, wilgotność, ciśnienie, zapylenie itp.) w porównaniu do miejsc pomiarowych zlokalizowanych na powierzchni, efektem czego jest konieczność doboru odpowiednich metod pobierania próbek, pomiarów i ich analizy w celu uzyskania właściwych rezultatów.

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono tezę, że na obecnym etapie rozwoju techniki pomiarowej możliwe jest stworzenie systemu monitorowania, który będzie dostarczał w sposób niezawodny, dobre pod względem jakościowym i ilościowym informacje o wybranych zanieczyszczeniach powietrza emitowanych z układów wylotowych samojezdnych maszyn górniczych wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych.

W tym celu opracowano plan badań, który składa się z następujących etapów:

- uzasadnienia potrzeby funkcjonowania systemu monitorowania,
- wyselekcjonowania substancji chemicznych (zanieczyszczeń powietrza), które powinny być monitorowane,
- przeglądu metod i technik pomiarowych pozwalających mierzyć wybrane zanieczyszczenia powietrza w warunkach występujących w podziemnych wyrobiskach kopalni,
- pomiary stężeń wybranych zanieczyszczeń powietrza,
- analiza danych pomiarowych,
- opracowanie koncepcji systemu monitorowania.

W pracy zrealizowano wszystkie wyżej wymienione etapy. Uzasadniono potrzebę funkcjonowania systemu monitorowania oraz opracowano jego koncepcję, która pozwoli na opracowanie jednolitego podejścia do monitorowania, uzyskanie danych, które będą mogły być wykorzystane do bieżącej kontroli stężeń zanieczyszczeń z układów wylotowych oraz uzyskanie informacji mogących również służyć do oceny podejmowanych działań mających na celu zmniejszenie stężenia niektórych gazów (np. tlenków azotu, węglowodorów czy węgla elementarnego EC) w powietrzu kopalnianym oraz na stanowiskach pracy w kopalniach.

Przeprowadzono przegląd metod i technik pobierania próbek i metod pomiarowych, wytypowano metody, które były następnie wykorzystane do pomiarów stężeń w warunkach rzeczywistych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Podczas badań w kopalniach oszacowano niepewności pomiarowe używanych metod, które uwzględniały również zmienność warunków wentylacyjno-klimatycznych w kopalniach podziemnych, które najczęściej nie występują podczas pomiarów środowiskowych realizowanych na powierzchni.

Przeprowadzono również analizę uzyskanych danych pomiarowych, która pozwoliła na ocenę uzyskanych wyników, obliczenie parametrów walidacyjnych oraz porównanie ich z wartościami normatywnymi obowiązującymi w poszczególnych obszarach.

W niniejszej rozprawie doktorskiej na szczególną uwagę zasługują rozdziały związane z oznaczaniem węgla elementarnego w podziemnych wyrobiskach górniczych oraz pomiary węglowodorów w powietrzu kopalnianym przy użyciu przenośnego chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym Torion T9. W przypadku pobierania próbek oraz oznaczania węgla

elementarnego pochodzącego ze spalin maszyn górniczych, wykonano wnikliwą analizę, która miała na celu opracowanie właściwej metody oznaczania tego zanieczyszczenia w podziemnych kopalniach. W tym celu przeprowadzono między innymi badania mikroskopowe pyłu kopalnianego, w celu ustalenia składu i ilości poszczególnych frakcji, czy jego składu mineralogicznego. Istotną informacją przedstawioną w pracy jest również analiza wielkości i kształtu cząstek węgla elementarnego w pyłe kopalnianym oraz ustalenie jego źródeł, co miało kluczowe znaczenie w doborze odpowiednich próbników/głowic służących do pobierania próbek w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalń rud. Wykonano również pomiary EC w warunkach rzeczywistych, w różnych miejscach oraz stanowiskach pracy w kopalni, co pozwoliło na wstępną ocenę narażenia poszczególnych pracowników na emisję ze spalin w odniesieniu do wartości normatywnych oraz danych literaturowych. Na uwagę zasługuje również rozdział poświęcony pomiarom węglowodorów metodą SPME z detekcją przy użyciu przenośnego chromatografu gazowego Torion T9. Opracowana metoda pobierania próbek oraz metoda pomiarowa pozwala wstępnie ocenić poziom narażenia pracowników kopalni na stężenie węgla elementarnego w powietrzu w wybranych miejscach lub stanowiskach pracy. Nowatorskie podejście w tym obszarze, pozwala na wstępne i szybkie (krótsze niż metoda referencyjna) określenie poziomu tego zanieczyszczenia, co daje możliwość zastosowania opracowanej metody badawczej jako metody przesiewowej, przydatnej w określeniu potencjalnych miejsc czy stanowisk pracy narażonych na spaliny z silników o zapłonie samoczynnym. Opracowane w pracy modele pozwalają na oszacowanie stężenia węgla elementarnego w powietrzu kopalnianym na podstawie pomiarów węglowodorów emitowanych w spalinach. Współczynniki dopasowania oraz poziomy istotności obliczone dla poszczególnych modeli pozwalają na stwierdzenie, że metoda ta może być stosowana jako alternatywa dla metody referencyjnej podczas wstępnych badań i typowaniu miejsc narażonych na emisję z silników o zapłonie samoczynnym. Również pozostałe pomiary stężeń zanieczyszczeń wykonane podczas realizacji pracy pokazują konieczność ich monitorowania w podziemnych kopalniach. Uzyskane wyniki porównano z wartościami normatywnymi oraz danymi literaturowymi, co pozwoliło określić poziom narażenia pracowników w poszczególnych miejscach i stanowiskach pracy w kopalni, również w odniesieniu do innych podziemnych kopalń na świecie.

W pracy przedstawiono również sposób postępowania podczas kalibracji oraz rutynowej kontroli sprzętu pomiarowego służącego do pomiarów w podziemnych wyrobiskach górniczych oraz zwrócono uwagę na konieczność dokładnej analizy używanego sprzętu pomiarowego czy służącego do pobierania próbek ze względu na specyficzne warunki wentylacyjno-klimatyczne panujące w podziemnych kopalniach. Na szczególną uwagę w tym obszarze zasługuje wybór odpowiednich czujników pomiarowych dla różnych gazów, ze względu na potencjalne zanieczyszczenia skrośne, które mogą w znaczący sposób zmienić wynik pomiaru.

Niniejsza praca doktorska zrealizowana została w trybie „doktoratu wdrożeniowego” prowadzonego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego we współpracy z Politechniką Wrocławską oraz Centrum Badań Jakości w Lubinie (Grupa Kapitałowa KGHM). Podczas prowadzonych prac badawczych opracowano dwie nowe metody pomiarowe - oznaczanie węgla elementarnego oraz węglowodorów w powietrzu przy użyciu przenośnego chromatografu gazowego. W ten sposób zrealizowano również wdrożeniowy wymóg programu, a nowe metody pozwoliły na rozszerzenie działalności CBJ Lubin oraz przynoszą wymierne korzyści finansowe dla laboratorium.

Literatura

1. English Wikipedia - <https://en.wikipedia.org/wiki/Mining> (06.05.2023).
2. Donoghue A.M., Occupational health hazards in mining: An overview. *Occup. Med.* 2004, nr 54, 283–289.
3. Elgstrand K., Sherson D.L., Jørs E., Nogueira C., Thomsen J.F., Fingerhut M., Burström L., Rintamäki H., Apud E., Oñate E., et al., Safety and Health in Mining: Part 1. *Occup. Health S. Afr.* **2017**, nr 23, 10–20.
4. Stephens C., Ahern M., Worker and Community Health Impacts Related to Mining Operations Internationally. A Rapid Review of the Literature. Report of Mining, Minerals and Sustainable Development Project, London, UK, 25 November 2001.
5. Szlązak N., Swolkień J., Wpływ zagrożeń naturalnych na bezpieczeństwo prowadzenia robót górniczych w kopalniach podziemnych. Systemy wspomaganie w inżynierii produkcji. *Górnictwo – perspektywy i zagrożenia*, 2019, Tom 8, Rozdział 1.
6. Trenczek S., Rozpoznanie spektrum zagrożeń naturalnych występujących w rejonach ścian wydobywczych. Zarządzanie prewencją zagrożeń górniczych wspomaganie narzędziami informatycznymi, red. Kabiesz J., Wyd. GIG, ISBN 978-83-61126-49-2, Katowice 2012, 147-154.
7. Waclawik J., Cygankiewicz J., Knechtel J., Warunki klimatyczne w kopalniach, Wyd. PAN, Kraków, 1998.
8. Trenczek S., Zagrożenie klimatyczne w kontekście zagrożeń naturalnych w kopalniach podziemnych, Instytut Technik Innowacyjnych EMAG, 2013, nr 2(504), 1-10.
9. Wojaczek A., Wojaczek A., Monitoring środowiska i maszyn w kopalni podziemnej. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*, 2017, nr 99, 57–70.
10. Miśkiewicz K., Musioł K., Wojaczek A., Cierpisz S., Systemy gazometryczne w górnictwie. Gliwice, Wyd. Politechniki Śląskiej, 2007.
11. Kotarba M., Bilkiewicz E., Manecki M., Pawlik W., Ciesielczyk A., Selerowicz T., Pochodzenie i zagrożenia siarkowodorem i wysokociśnieniowym gazem ziemnym w złożu kopalń rud miedzi Polkowice-Sieroszowice i Rudna – wstępne badania izotopowe i mineralogiczne. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 2017, nr 469, 9–34.
12. Xuchao H., Enmao W., Jiuyuan F., Prevention and Control of Hydrogen Sulphide Accidents in Mining Extremely Thick Coal Seam: A Case Study in Wudong Coal Mine, 2021, nr 2, 1-14.
13. Tutak M., Analiza porównawcza ilości ujętego metanu przez kopalnie węgla kamiennego. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, 2018, nr 1996, 662-674.
14. Szlązak N., Swolkień J., <https://unece.org/sites/default/files/2021-10/1.%20sources%20of%20methane%20emission.pdf> (06.06.2023).
15. Małyska W., Skórka A., Systemy metanometrii automatycznej a bezpieczeństwo ruchu zakładu górniczego. Materiały 38 Konferencji Sekcji Cybernetyki w Górnictwie PAN. Gliwice, Wyd. Katedry Elektryfikacji i Automatyzacji Górnictwa Politechniki Śląskiej, 2011, 35–42.
16. Methane management in underground coal mines. Best practice and recommendations, https://www.resources.qld.gov.au/data/assets/pdf_file/0004/1449121/methane-management-in-underground-coal-mines.pdf (06.05.2023).
17. Duda A., Valverde G., Environmental and Safety Risks Related to Methane Emissions in Underground Coal Mine Closure Processes. *Energies*, 2020, nr 13(23).
18. Pietkiewicz K., Janusz E., Nowoczesne technologie mechanicznego załadunku materiałów wybuchowych w górnictwie podziemnym i odkrywkowym. *Górnictwo i geoinżynieria. Kwartalnik Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica*, Kraków, 2004, 397-415.
19. Shida X., Yuanhui L., Jianpo L., Fengpeng Z., Optimization of blasting parameters for an underground mine through prediction of blasting vibration. *Journal of Vibration and Control*, 2019, nr 25, 1-10.

20. Vivek H. Mishra A., Roy M., Singh P., *Blasting Technology for Underground Hard Rock Mining 2023 Edition, Volume 1, 1-7.*
21. More R., Raina A., Sinha A., *New blasting techniques for productivity enhancement in underground coal mines. Journal of Mines Metals and Fuels, 2011, nr 59(3), 76-95.*
22. Cheng, J., Yang S., *Data mining applications in evaluating mine ventilation system. Saf. Sci., 2012, nr 50, 918–922.*
23. Debia M., Couture C., Njanga P.E., Neesham-Grenon E., Lachapelle G., Coulombe H., Hallé S., Aubin S., *Diesel engine exhaust exposures in two underground mines. Int. J. Min. Sci. Technol., 2017, nr 27, 641–645.*
24. Prasad, R., Bella, V.R., *A review on diesel soot emission, its effect and control. Bull. Chem. React. Eng. Catal., 2010, nr 5(2), 69–86.*
25. Sydbom A., Blomberg A., Parnia S., Stenfors N., Sandstrom T., Dahlen S.E., *Health effects of diesel exhaust emissions. Eur. Respir., 2001, nr 17, 733–746.*
26. Lloyd A.C., Cackette T.A., *Diesel engines: environmental impact and control. J. Air Waste Manag. Assoc., 2001, nr 51, 809–847.*
27. Diaz-Sanchez D., *The role of diesel exhaust particles and their associated polyaromatic hydrocarbons in the induction of allergic airway disease. Allergy, 1997, nr 52, 52–56.*
28. Whichmann H.E., *Environmental pollutants: diesel exhaust particles. Encyclopedia Respir. Med., 2006, nr 1, 96–100.*
29. Kagawa J., *Health effects of diesel exhaust emissions-a mixture of air pollutants of worldwide concern. Toxicology, 2002, nr 181–182, 349–353.*
30. Sivaloganathan S., *Case report: death from diesel fumes. J. Clin. Forensic Med., 1998, nr 5, 138–139.*
31. Szymańska J., Frydrych B., Bruchajzer E., *Spaliny emitowane z silników Diesla, mierzone jako węgiel elementarny. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2019, nr 4(102), 43–103.*
32. McClellan R O., *Health Effects of Diesel Exhaust: A Case Study in Risk Assessment. American Industrial Hygiene Association Journal, 1986, Vol. 47, Issue 1.*
33. Pieczora E., Dobrzaniecki P., *O wymaganiach dla napędów spalinowych do podziemnych wyrobisk kopalń węgla kamiennego. Mining – informatics, automation and electrical engineering, 2018, nr 2(534), 31-40.*
34. Szewczyńska M., Pośniak M., Kowlaska J., *Spaliny emitowane z silników Diesla, mierzone jako węgiel elementarny. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2020, nr 4(106), 143–162.*
35. Pielecha I., Pielecha J., *Tendencje w przepisach dotyczących emisji związków toksycznych przez silniki spalinowe pojazdów szynowych. Pojazdy szynowe, 2005, nr 1, 52-59 .*
36. Pośniak M., Jankowska E., Szewczyńska M., Zapór L., Brochocka A., Pietrowski P., *Zagrożenia spalinami silników Diesla. CIOP-PIB Opracowanie zbiorowe, 2010.*
37. <https://dieselnet.com/standards/cycles/index.php> (10.06.2023).
38. Hiroyuki Y., Misawa K., Suzuki D., Tanaka K., Matsumoto J., Fujii M., Tanaka K., *Detailed analysis of diesel vehicle exhaust emissions: nitrogen oxides, hydrocarbons and particulate size distributions. Proc. Combust. Inst., 2011, nr 33, 2895–2902.*
39. Maricq M M., *Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. Aerosol Sci., 2007, nr 38, 1079–1118.*
40. Payri F., Bermudez V. R., Tormos B., Linares W. G., *Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts. Atmos. Environ., 2009, nr 43, 1273–1279.*
41. Sarvi A., Lyrranen J., Jokiniemi J., Zevenhoven R., *Particulate emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 1. Particle size distribution. Fuel Process Technol., 2011, nr 92, 1855–1861.*
42. Sharma M., Agarwal A. K., Bharathi K. V., *Characterization of exhaust particulates from diesel engine. Atmos. Environ., 2005, nr 39, 3023–3028.*
43. Pronk A., Coble J., Stewart P. A., *Occupational exposure to diesel engine exhaust: a literature review. J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol., 2009, nr 19(5), 443-457.*

44. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r. zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy.
45. Rozporządzenie Ministra Rozwoju, Pracy i Technologii z dnia 18 lutego 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. z 2021 r. poz. 325).
46. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 10 lutego 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (Dz. U. z 2021 r. poz. 279).
47. NIOSH 5040 - Elemental Carbon (Diesel Particulate), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 2004.
48. Badura H., Michna A., Czerwiński S., Systemy monitoringu w kopalni podziemnej. *Górnictwo – perspektywy i zagrożenia*, 2016, nr 1(13), 526-536.
49. Misiewicz K., Wojaczek A., Wojtas P., Bezpieczeństwo funkcjonalne i niezawodność dyspozytora w zakładzie przemysłowym na przykładzie kopalni podziemnej. *Mechanizacja i Automatyzacja Górnictwa*, 2011, nr 5, 5-11.
50. Misiewicz K., Wojaczek A., Wojtas P., Systemy dyspozytorskie kopalń podziemnych i ich integracja. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2011.
51. Wojaczek A., Dyczko A., Monitoring wybranych procesów technologicznych w kopalniach podziemnych. Wydawnictwo Katedry Elektryfikacji i Automatyzacji Górnictwa Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
52. Wojaczek A., Dyczko A., Systemy telekomunikacyjne, monitoring i wizualizacja podziemnej eksploatacji złóż. Wydawnictwo Fundacja dla AGH, Kraków, 2011.
53. Choiri A., Abdulrazaq M. N., Al-Zubaidi S. S., Al-Sanjary O. I., Real Time Monitoring Approach for Underground Mine Air Quality Pollution Monitoring System Based on IoT Technology. Conference: 2021 IEEE International Conference on Automatic Control & Intelligent Systems (I2CACIS).
54. Byung W. J., Khan R., An Internet of Things System for Underground Mine Air Quality Pollutant Prediction Based on Azure Machine Learning. *Sensors*, 2018, nr 18(4), 930-940.
55. Wu H. W., Gillies A. D. S., Real-Time Airflow Monitoring and Control Within the Mine Production System. Eighth International Mine Ventilation Congress Brisbane, QLD, 6 - 8 July 2005.
56. Massanés M. B., Pera L. S., Moncunill J. O., Ventilation management system for underground environments. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2015, nr 50, 516-522.
57. Szlązak N., Borowski M., Sporysz G., Analiza emisji składników spalin z maszyn z silnikami spalinowymi w kopalniach podziemnych. *Górnictwo i Geologia*, 2013, Tom 8 Zeszyt 4, 101-114.
58. Pieczora E., Dobrzaniecki P., O wymaganiach dla napędów spalinowych do podziemnych wyrobisk kopalń węgla kamiennego. *Mining – informatics, automation and electrical engineering*, 2018, nr 2(534), 31-40.
59. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Pomiar> (10.06.2023).
60. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Dyfuzja> (10.06.2023).
61. https://pl.wikipedia.org/wiki/Prawo_Lamberta-Beera (10.06.2023).
62. Piotrowski J., *Pomiary - czujniki i metody pomiarowe wybranych wielkości fizycznych i składu chemicznego*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2015.
63. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Spektroskopia> (10.06.2023).
64. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Fotometria> (10.06.2023).
65. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Spektrofluorymetria> (10.06.2023).
66. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Chemiluminescencja> (10.06.2023).
67. [https://pl.wikipedia.org/wiki/Kolorymetria_\(chemia\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Kolorymetria_(chemia)) (10.06.2023).

68. https://pl.wikipedia.org/wiki/Promieniowanie_jonizuj%C4%85ce (10.06.2023).
69. https://pl.wikipedia.org/wiki/Detektor_fotojonizacyjny (10.06.2023).
70. Witkiewicz Z., Podstawy chromatografii, Wydawnictwo WNT, 2005.
71. Szczurek A., Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 2006.
72. https://pl.wikipedia.org/wiki/Czujnik_chemiczny (10.06.2023).
73. Jedlińska K., Nowe czujniki elektrochemiczne – projekty, charakterystyka i zastosowanie. Autoreferat, 2019, AGH Kraków.
74. <https://www.crowcon.com/pl/> (10.06.2023).
75. https://www.draeger.com/pl_pl/Products/DraegerSensor-EC-Electrochemical-Sensors (10.06.2023).
76. <https://www.agilent.com/> (10.06.2023).
77. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Py%C5%82> (10.06.2023).
78. <https://powietrze.uni.wroc.pl/base/t/pyl-zawieszony> (10.06.2023).
79. https://chem.pg.edu.pl/documents/175289/4236053/Statystyka_podstawy.pdf (10.06.2023).
80. Hyk W., Stojek Z., Analiza statystyczna w laboratorium. Wydawnictwo: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2015.
81. <https://ckz.swidnica.pl/wp-content/uploads/2mps-zsm-gr.2-Diagnostyka-na-dzie%C5%84-15.05.2020.pdf> (01.06.2023).
82. Stępień Z., Systemy filtracji spalin do samochodowych silników z zapłonem samoczynnym – problemy regeneracji filtrów DPF. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, 2016.
83. Yan Y., Peng L., Cheng N., Bai H., Mu L., Health risk assessment of toxic VOCs species for the coal fire well drillers. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2015, nr 22(19), 15132-15144.
84. McDonald J. D., Zielinska B., Sagebiel J. C., McDaniel M. R., Characterization of Fine Particle Material in Ambient Air and Personal Samples from an Underground Mine. Aerosol Science and Technology, 2002, Volume 36, Issue 11.
85. Pośniak M., Jankowska E., Szewczyńska M., Zapór L., Brochocka A., Pietrowski P., Zagrożenia spalinami silników Diesla. Opracowanie CIOP-PIB, 2010.
86. Gren L., Kraiss A. M., Assarsson E., Broberg K., Engfeldt M., Lindh C., Strandberg B., Pagels J., Hedmer M., Underground emissions and miners' personal exposure to diesel and renewable diesel exhaust in a Swedish iron ore mine. Int. Arch. Occup. Environ. Health, 2022, nr 95, 1369-1388.
87. Bakke B., Ulvestad B., Stewart L., Lund M. B., Eduard W., Effects of blasting fumes on exposure and short-term lung function changes in tunnel construction workers. Scand. J. Work Environ. Health, 2001, nr 27, 250-257.
88. Qin D., Guo B., Zhou J., Cheng H., Chen X., Indoor air formaldehyde (HCHO) pollution of urban coach cabins. Scientific Reports, 2020, Volume 10, Article number 332.
89. Banasiewicz A., Wróblewski A., Gola S., Preliminary sources identification of nitric oxide (NO) emissions in underground mine. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2019, nr 942, 1-11.
90. Coble J. B., Stewart P. A., Vermeulen R., Yereb D., Stanevich R., Blair A., Silverman D. T., Attfeld M., The Diesel Exhaust in Miners Study: II. Exposure monitoring surveys and development of exposure groups. Ann. Occup. Hyg., 2010, nr 54(7), 747-761.
91. Ptaszyński B., Carbon dioxide concentration in mine workings. Górnictwo i Geoinżynieria, 2006, Zeszyt 3, 47-59.
92. Hebda-Sobkowicz J., Zimroz R., Wyłomańska A., Gola S., Identification and statistical analysis of impulse-like patterns of carbon monoxide variation in deep underground mine. AIP Conference Proceedings, 2020.

93. Krzystanek Z., Śpiechowicz K., Badania źródeł emisji tlenku węgla w kopalniach węgla kamiennego. *Mechanizacja i automatyzacja górnictwa*, 2011, nr 9(487), 43-50.
94. Lünsdorf N. K., Lünsdorf J. O., Evaluating Raman spectra of carbonaceous matter by automated, iterative curve-fitting. *International Journal of Coal Geology*, 2016, nr 160-161, 51-62.