

Rozbor důlního ovzduší na plynovém chromatografu

Bc. Ondřej Czinege

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky


Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen připouští-li tak licenční smlouva uzavřená mezi mnou a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně s tím, že vyrovnání případného přiměřeného příspěvku na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše) bude rovněž předmětem této licenční smlouvy;
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové/bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně, dne 14.5.2016


.....
podpis diplomanta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Czinege**
Osobní číslo: **A14318**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Rozbor důlního ovzduší na plynovém chromatografu**
Téma anglicky: **Analysing Air in Mines Using Gas Chromatography**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se a popište možné metody zaměřené na analýzu důlního ovzduší.
 2. Popište způsoby provedení odběrů vzorků plynů z důlního ovzduší.
 3. Nastudujte a popište zákony o ochraně ovzduší ve vztahu k důlnímu prostředí.
 4. Provedte analýzu vybraných důlních plynů za pomoci plynové chromatografie.
 5. Zhodnoťte dosažené výsledky z rozborů důlního ovzduší i s ohledem k zákonům o ochraně ovzduší.
-

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. **FASTER, Petr. Baňské záchranářství I: kompendium pro báňského záchranáře. Ostrava: Montanex, 2000, 485 s. ISBN 80-7225-043-4.**
2. **FASTER, Petr. Baňské záchranářství II: kompendium pro vedoucí likvidace havárie. Ostrava: Montanex, 2004, 383 s. ISBN 80-7225-132-5.**
3. **PAVELEK, Dušan. Hornické cesty: autobiografie báňského inženýra. Vyd. 1. Ostrava: Jar. Klát, 2013, 179. s. ISBN 978-80-260-4865-7.**
4. **POOLE, C. Gas chromatography. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2012, viii, 743 s. ISBN 978-0-12-385540-4. VÁŇA, Jaroslav.**
5. **KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. druhé. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2**
6. **CAZES, Jack (ed.). Encyclopedia of chromatography. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010, lxi, 828, 169 s. ISBN 978-1-4200-8480-1.**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Skočík
Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce:

5. února 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 5. února 2016



doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
děkan



doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá problematikou analýzy důlního ovzduší. V úvodu teoretické části práce jsou zmíněny základní pojmy, které se dané problematiky týkají. Dále je zde popsána vyhláška Českého báňského úřadu, z které je vybráno jen několik paragrafů zabývajících se danou problematikou. Nemalá část je také věnována technickým prostředkům určeným pro kontrolu důlního ovzduší a způsoby odběru vzorků zmíněného ovzduší. Praktická část práce je zaměřena na samotnou analýzu vybraných vzorků důlního ovzduší, které byly odebrány z reálného případu havárie na jednom z těžebních dolů na Ostravsku. K rozboru vzorků byla využita analytická metoda plynové chromatografie a vybavení specializovaně zaměřené laboratoře Hlavní báňské záchranné stanice v Ostravě. Získané výsledky byly zhodnoceny a zpracovány v podobě tabulek a grafů, které byly jako takové i vyhodnoceny.

Klíčová slova: plynová chromatografie, důl, důlní ovzduší, infračervený analyzátor, HBZS,

ABSTRACT

This thesis deals with the problems of analysis of mining atmosphere. The basic concepts, which are related to this issue, are mentioned in the introduction of theoretical part. Afterwards in this part of thesis is described the regulation in chosen paragraphs issued by the Czech mining office. A large part of thesis is devoted to technical devices intended for control of mining atmosphere and to methods of sampling this mining atmosphere. The practical part of thesis is focused on an analysis selected samples of mining atmosphere, which have been taken from real case of an accident in the one of the mining mine near Ostrava. To analysis of the samples was employed the analytical method gas chromatography and Main mining rescue station's laboratory facilities in Ostrava. The obtained results were evaluated and processed in the form of tables and graphs, which have been evaluated as well.

Keywords: gas chromatography, mine, mining atmosphere, infrared analyzer, HZBS

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Petru Skočíkovi za jeho odborné vedení, rady a připomínky.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jaroslavu Provázkovi z Hlavní báňské záchranné stanice za cenné rady při měření.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PROSTŘEDÍ A PODMÍNKY ZÁCHRANÁŘSKÝCH PRACÍ	12
1.1 OVZDUŠÍ A JEHO SLOŽKY	12
1.2 KONCENTRACE SLOŽEK OVZDUŠÍ	12
1.3 DŮLNÍ OVZDUŠÍ.....	12
1.3.1 Složení a stav důlního ovzduší.....	13
1.4 PLYNY A JEJICH VLIV NA ORGANIZMUS.....	13
1.4.1 Fyziologicky nezbytný kyslík	13
1.4.2 Fyziologicky netečné plyny	14
1.4.3 Fyziologicky škodlivé plyny	16
1.5 PODMÍNKY ZÁCHRANÁŘSKÝCH PRACÍ.....	20
1.5.1 Důlní požáry z vnějších příčin	21
1.5.2 Důlní požáry z vnitřních příčin	22
Samovznícení.....	22
2 VYHLÁŠKA 22/1989 ČESKÉHO BÁŇSKÉHO ÚŘADU	24
3 PROSTŘEDKY PRO KONTROLU DŮLNÍHO OVZDUŠÍ	30
3.1 PŘEHLED A PRINCIPY KONTROLY STAVU DŮLNÍHO OVZDUŠÍ	30
3.1.1 Barevné chemická reakce.....	30
3.1.2 Přímé spalování	31
3.1.3 Spalovací princip.....	32
3.1.4 Optický princip.....	33
3.1.5 Princip absorpce infračerveného záření	33
3.1.6 Tepelně vodivostní princip.....	34
3.1.7 Elektrochemický princip	35
3.2 PŘENOSNÉ DETEKTORY POUŽÍVANÉ V BÁŇSKÉM ZÁCHRANÁŘSTVÍ	36
3.3 INTERFEROMETRY	37
3.4 RUČNÍ METANOMĚR	39
3.5 OLDHAM MX-21	40
4 ZPŮSOBY ODBĚRU VZORKŮ DŮLNÍHO OVZDUŠÍ	41
4.1 OBECNÝ ZPŮSOB ODBĚRU VZORKŮ OVZDUŠÍ.....	42
4.2 PRŮMĚRNÝ VZOREK	42
4.2.1 Postup při odběru průměrného vzorku	42
4.3 BODOVÝ VZOREK	43
4.3.1 Postup při odběru bodového vzorku	43
4.3.2 Postup při odběru mokrých vzorků	44
4.3.3 Postup při odběru suchých vzorků	44
4.4 ZÁZNAM O ODBĚRU VZORKŮ	45
4.5 PŘEPRAVA VZORKŮ.....	47
5 PROSTŘEDKY PRO ODBĚR VZORKŮ DŮLNÍHO OVZDUŠÍ	49
5.1 VZORKOVNICE	49
5.1.1 Skleněné vzorkovnice	49

5.1.2	Měkké vzorkovnice	50
5.1.3	Tuhé vzorkovnice	50
5.2	EJEKTORY	50
II	PRAKTICKÁ ČÁST	53
6	ÚVOD DO PRAKTICKÉ ČÁSTI.....	54
7	PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE	57
7.1	PRINCIP PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE	57
7.2	PLYNOVÝ CHROMATOGRAF	58
8	VYBAVENÍ MĚŘÍCIHO PRACOVÍŠTĚ.....	60
8.1	NOSNÉ PLYNY	61
8.2	KALIBRAČNÍ PLYNY	62
8.3	INFRAČERVENÝ ANALYZÁTOR PLYNŮ	63
8.4	PLYNOVÝ CHROMATOGRAF	64
8.4.1	Plamenoionizační detektor	66
8.4.2	Micro – tepelně vodivostní detektor	67
8.4.3	Detektor elektronového záchytu	69
8.4.4	Použitá kolona v plynovém chromatografu	71
8.5	PC A SOFTWARE.....	72
8.5.1	Popis softwaru Clarity	73
9	ANALÝZA VYBRANÝCH VZORKŮ.....	76
9.1	VÝBĚR VZORKŮ DŮLNÍHO OVZDUŠÍ.....	76
9.2	POSTUP PŘI ANALÝZE VYBRANÝCH VZORKŮ	77
9.3	CHROMATOGRAMY NAMĚŘENÝCH DAT	85
9.3.1	Chromatogramy vzorků po prvním uzavření důlního díla	85
9.3.2	Chromatogramy vzorků po druhém uzavření důlního díla	91
9.4	ZHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	97
9.4.1	Zhodnocení vzorků po prvním uzavření důlního díla	97
9.4.2	Zhodnocení vzorků po druhém uzavření důlního díla	101
	ZÁVĚR	104
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	105
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	108
	SEZNAM OBRÁZKŮ	110
	SEZNAM TABULEK.....	113

ÚVOD

Práce v důlních dílech byla, je a bude prací v prostředí, které je fyziologicky pro člověka nepřírozené, mnohdy až nebezpečné. Těžba uhlí je spojena vedle jiných technických problémů také s důlními požáry s následkem výskytů škodlivých, či výbušných plynů. Těmto důlním nehodám se čelí řadou opatření, jedním z nich je rozvoj monitoringu a měření složek důlního ovzduší, včetně odběru a analýzy důlního ovzduší. Problematikou těchto nehod se zabývá především Báňská záchranná služba.

Hlavním úkolem této záchranné služby je provádět práce, rychlé a účinné zásahy k záchraně lidských životů a majetku při závažných provozních nehodách včetně poskytování první pomoci v podzemí. Báňská záchranná služba se zabývá především zdoláváním provozních nehod, zejména pak výbuchů plynu, uhelného prachu a důlních požárů. V neposlední řadě se zabývá také průtrží hornin a plynů, erupcí ropy a zemního plynu, průvalů vod, bahnin a závalům důlních děl.

Odebrané vzorky důlního ovzduší lze s velkou přesností analyzovat díky nejmodernějším přístrojům, které má k dispozici Hlavní báňská záchranná stanice.

Právě díky těmto moderním metodám a přístrojům je možné s vysokou přesností analyzovat vzorky důlního ovzduší. Mezi tyto metody patří především plynová chromatografie, která je jednou z nejmodernějších a stále se rozvíjejících analytických metod. Pomocí plynového chromatografu můžeme analyzovat zejména vyšší uhlovodíky: metan, etan, etylen, propan, propylen, acetylen, isobutan a N-butan. Tyto vyšší uhlovodíky dokáže velmi efektivně detekovat plamenoionizační detektor, který je jedním z mnoha detektorů, které můžeme u plynové chromatografie využít. Avšak samotná analýza vyšších uhlovodíků nám při problematice analýzy důlního ovzduší nestačí. Je nutné analyzovat i další plyny, které se v důlním ovzduší vyskytují. Jsou to především další doprovodné plyny, které se u důlních požárů vyskytují, tj. oxid uhelnatý, oxid uhličitý, kyslík a vodík. Vodík můžeme analyzovat rovněž plynovou chromatografií, avšak musíme použít jiný detektor. Vhodný detektor je micro-tepelně vodivostní, který funguje na principu vzájemného rozdílu tepelných vodivostí nosného plynu. Pro zbylé plyny, které se vyskytují v důlních požárech, je velmi účinný infračervený analyzátor. Tento přístroj využívá ke své analýze dva principy, tj. infračervený a paramagnetický. Infračerveným principem se stanovuje metan, oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Paramagnetický princip je naopak vhodný pro stanovení kyslíku.

Hlavním tématem této práce je tedy analýza vybraných vzorků důlního ovzduší pomocí výše zmiňovaných přístrojů, které poskytla Hlavní báňská záchranná stanice.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PROSTŘEDÍ A PODMÍNKY ZÁCHRANÁŘSKÝCH PRACÍ

1.1 Ovzduší a jeho složky

Celou naši planetu obepíná mohutná vrstva ovzduší, který se nazývá atmosféra. V oblasti, ve které je život tvorů odebírajících kyslík ze vzduchu, je složení ovzduší téměř stejné. Atmosférický vzduch obsahuje přibližně 21 % kyslíku, 78 % dusíku a 1 % vzácných plynů. V tomto výčtu zanedbáváme nepatrný zlomek procenta oxidu uhličitého, plynné a pevné příměsi znečišťující ovzduší zejména v blízkosti měst a průmyslových center a také vždy přítomnou vodní páru. [1]

1.2 Koncentrace složek ovzduší

Koncentrace složek ovzduší se obvykle uvádí v objemových procentech a není zvykem používat označení % obj., jen zřídka se setkáváme s procenty hmotnostními. U takového případu musí být k odlišení uvedeno značení % hm. U obsahu plynů, které se vyskytují jen v malých koncentracích (ve zlomcích procenta) se namísto sté části z celku používá jednotka milionté části z celku, kterou označujeme zkratkou ppm (z lat. Partes per milion). [1]

Pro převod poté platí jednoduchý vztah [2]:

$$1 \text{ ppm} = 0.0001 \text{ \%},$$

$$1 \text{ \%} = 10\,000 \text{ ppm}.$$

Ve výjimečných případech se můžeme setkat s jednotkou ppb (z lat. Partes per bilion), která označuje jednu miliardtinu z celku. [1], [2]

1.3 Důlní ovzduší

Důlní ovzduší se zejména odlišuje od zemského ovzduší v tom, že se ve větrní síti dolu postupně ztrácí část kyslíku, čímž se snižuje jeho absolutní obsah, naopak se zvyšuje obsah plynných příměsí a tím se dále snižuje obsah kyslíku relativně, tj. v poměru k ostatním složkám ovzduší. Nové složky ovzduší (příměsí, komponenty) se v důlním ovzduší objevují jednak proto, že přímo v souvislosti s prací člověka v dole vznikají. Do první skupiny důlních plynů řadíme metan, oxid uhličitý, někdy i dusík, sirovodík a radon. Do druhé skupiny poté řadíme všechny plyny, které se v dole objevují jako součást důlního ovzduší. U důlního ovzduší především sledujeme jeho složení a stav. [1]

1.3.1 Složení a stav důlního ovzduší

Složením ovzduší rozumíme obsah jeho jednotlivých složek a jejich vlastnosti. Stavem ovzduší poté rozumíme jeho teplotu, vlhkost, tlak a směr rychlosti proudění. Odvozeně pak objemový průtok větrů a množství tepla. U jednotlivých složek ovzduší uvádíme jejich měrnou hmotnost a koncentraci v ovzduší. Další vlastnosti, které se dají u jednotlivých složek zkoumat je především hořlavost (výbušnost), škodlivost (toxicitu, vlivy na lidský organismus, vlivy na prostředí), mísitelnost aj. [1]

V některých případech je účelné uvádět i bezrozměrnou poměrnou hustotu složek ovzduší, kdy porovnáváme jejich měrnou hmotnost k měrné hmotnosti stejného objemu normálního vzduchu (ta je v normálních podmínkách téměř přesně $1,193 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Tento poměr vyjadřujeme jako relativní hustotu plynu a značíme ji např. h . [2]

1.4 Plyny a jejich vliv na organismus

Plyny, které jsou běžné v záchranné praxi, lze zjednodušeně z fyziologického hlediska rozčlenit do tří skupin [1], [2]:

- pro život nezbytný kyslík,
- fyziologicky netečné plyny (dusík, metan, vodík),
- toxické nebo jinak fyziologicky škodlivé plyny (zejména oxidy uhlíku, síry a dusíku, sirovodík, popř. další).

Prachové součásti důlního ovzduší jsou z hlediska záchranné fyziologie méně významné.

1.4.1 Fyziologicky nezbytný kyslík

Kyslík O_2

Kyslík je bez barvy, chuti a zápachu. Intenzivně se slučuje téměř se všemi prvky; tento proces nazýváme oxidací. Při každém okysličovacím pochodu vzniká teplo. Při pomalé oxidaci, jako je např. rezavění železa, je toto teplo prakticky nezměřitelné. Při rychlém průběhu, např. při hoření, dochází již ke značnému vývinu světla a tepla. Ještě výraznější je to při dynamické nárazové reakci, jakou je výbuch. [1]

Bez kyslíku není možný život člověka. Lidský organismus vydrží bez kyslíku jen po dobu 4 až 6 minut. Po této době začínají odumírat nervové buňky. Nepříznivě však na člověka pů-

sobí i snížení jeho obvyklé koncentrace, které je v důlním prostředí způsobeno většinou přítomností jiných složek v ovzduší, ale havarijně také oxidačními pochody při požárech a výbuchích. [1], [2]

Nejnižší přípustná koncentrace kyslíku v důlním ovzduší je 20 %, výjimečně jen 19 %.

1.4.2 Fyziologicky netečné plyny

Za obvyklých teplot a tlaku působí na člověka pouze tím, že svoji přítomností ve vdechovaných vzdušninách snižují koncentraci (parciální tlak) kyslíku.

Dusík N₂

Dusík N₂ je plyn bez barvy, chuti a zápachu. V plynném stavu je za normálních teplot netečný k ostatním plynům a chemickým prvkům. Nehoří ani hoření nepodporuje a svou přítomností snižuje objemovou koncentraci kyslíku. Toho se využívá při hašení požárů.

V dole vzniká nebo přichází do ovzduší [1], [2]:

- výrony spolu s metanem nebo oxidem uhličitým,
- hnitím organických látek,
- při trhací práci,
- uměle přiváděný k inertizaci ovzduší.

Dusík může člověka ohrozit pouze při výronech. V Českém hornictví jsou známy případy, kdy vystupující metanový fukač obsahoval až 40 % dusíku. Na jednom zlatorudném dole se objevily výrony směsi s téměř 14 % CO₂ a 86 % N₂. Na organismus člověka dusík při normálních tlacích ovzduší nepůsobí. I když se jeho určitá část z alveolárního vzduchu pohltní v krevním řečišti, vrací se beze změn do plic a je vydechován do ovzduší. Při vysokých tlacích (uvádí se více než 0,5 MPa) začíná mít narkotické účinky. V záchranné praxi se do výpočtu obsahu dusíku zahrnuje také obsah vzácných plynů, z nichž nejvíce je zastoupen argon. Hovoříme pak o složení vzduchu jako směsi 21 % kyslíku a 79 % dusíku a vzácných plynů. [1], [2]

Metan CH₄

Koncentrace metanu v důlním ovzduší v těch dolech, ve kterých se zdržují, nebo mohou zdržovat pracovníci, nesmí překročit podle zákona hranici více než 1 %. Pouze v místech, která jsou mimo účinný dosah větrního proudu, je povolena na přechodnou dobu místní kon-

centrace metanu do 2 %. Vedoucí organizace nebo jim pověřený pracovník může na nezbytně nutnou dobu povolit ve všech větrných proudech včetně pracovišť koncentraci až 1,5 % metanu (s výjimkou porubů s úpadním vedením větrů a celkového výdušného větrního proudu) a až na 2 % v průchodním výdušném větrním proudu za posledním pracovištěm až k celkovému výdušnému větrnému proudu. Metan je plyn bez barvy, chuti a zápachu. Další aromatické uhlovodíky, které obvykle uvádíme souhrnně s metanem, se v dole běžně vyskytují v tak malých koncentracích, že jejich pach nelze prakticky rozeznat. Kvůli své nízké hmotnosti se metan hromadí hlavně ve vyvýšených prostorách, především u stropu, v nevětraných dutinách, výlomech a dovrchních dílech. Především je to tam, kde rychlost větrů nestačí odvětrávat hromadící se metan, který poté vytváří pod stropem tzv. metanové vrstvy. Za normálních teplot je metan chemicky stálý a chová se stejně jako dusík netečně. Metan se slučuje pouze s halovými prvky. Na organismus člověka nijak nepůsobí, avšak svou přítomností snižuje koncentraci kyslíku (resp. parciální tlak). Při vysokých koncentracích metanu se mohou přimíšené vyšší uhlovodíky projevovat slabě narkotizujícím účinkem. V ovzduší, ve kterém se bohatě vyskytuje metan, upadá člověk velmi rychle do bezvědomí, jelikož pokles koncentrace kyslíku je zpravidla náhlý. Ve většině případech se lidé zachránili před smrtí udušením v metanovém prostředí jen díky jeho nízké hmotnosti. [1]

Metan je plyn hořlavý a smíšen se vzduchem v rozmezí přibližně od 5 do 15 % vybuchuje. V dole vzniká především při rozkladu organických látek bez přístupu vzduchu. Metan nenacházíme pouze v uhelných dolech, ale také v ložiscích ropy a zemního plynu, jehož je podstatnou částí, v bahně, rašelině a dokonce i v některých rudných dolech. Je také obsažen v kouřových plynech, např. při důlních požárech (tzv. sekundární metan). [2]

Metan je ovšem nebezpečný i na povrchu, kde se může hromadit jako vystupující z opuštěných dolů, unikající z degazačních potrubí nebo z rozvodu zemního plynu. [1], [2]

Do důlního ovzduší se uvolňuje [1], [2]:

- pomalu, s rozpojováním uhlí – pravidelnou exhalací,
- rychle, z trhlin a dutin, kde bývá stlačený – fukači,
- náhle, výrony, které jsou mnohdy spojeny s vyvržením drobné uhelné drti nebo rozdrcené horniny- průtržemi, často společně s CO₂ nebo N₂,
- výstupem ze stařin nebo nedokonale utěsněných starých důlních děl, zejména při náhlém poklesu barometrického tlaku.

Vodík H₂

Koncentrace vodíku v důlním ovzduší není stanovena žádným bezpečnostním předpisem. Vodík je plyn bez barvy, chuti a zápachu. Se vzduchem tvoří výbušnou směs při koncentracích od 4,1 do 74 %. Velmi snadno se vzněcuje i při nižších zápalných teplotách než metan. Je fyziologicky netečný a v koncentracích, které by způsobily snížení parciálního tlaku kyslíku, se v dole nevyskytuje. V dole se vodík vyskytuje jen velmi vzácně ve fukačích spolu s metanem, nicméně v malých koncentracích. Zpravidla se s ním setkáváme při důlních požárech ve zplodinách hoření, kdy jeho koncentrace výjimečně dosahují hodnoty až okolo 10 %. [1], [2]

1.4.3 Fyziologicky škodlivé plyny

Fyziologicky škodlivé plyny jsou toxické nebo dráždivé, případně jinak škodlivé. Z plynů těchto vlastností se v záchranářské praxi obvykle vyskytují [1], [2]:

- oxid uhličitý,
- oxid uhelnatý,
- sirovodík,
- oxidy dusíku,
- oxid siřičitý;
- radon.

Oxid uhličitý CO₂

Koncentrace oxidu uhličitého v důlním ovzduší těch důlních děl, ve kterých se zdržují nebo mohou zdržovat pracovníci, nesmí být vyšší než 1 %. Mimo doly je NPK-P průměrná 9 g.m^{-3} (asi 0,5 %), mezní 45 g.m^{-3} (asi 2,5 %). Oxid uhličitý je plyn bez barvy, chuti a zápachu. Pokud je překročena vyšší koncentrace, pocítíme kyselost v ústech. Oxid uhličitý se snadno pohlcuje ve vodě i za normálního tlaku. V jednom litru vody se při normálním barometrickém tlaku a při teplotě 20 °C pohltí až 0,88 litru CO₂. Oxid uhličitý nehoří ani hoření nepodporuje. Svou přítomností snižuje objemové procento kyslíku v ovzduší a navíc, vzhledem ke své měrné hmotnosti, vytlačuje z níže položených prostor vzduch a tím i kyslík. Tohoto efektu se využívá např. u hašení požárů. [1], [2]

V dole vzniká nebo do ovzduší přichází [1], [2]:

- výrony a průtržemi spolu s metanem nebo dusíkem (v uhelné hmotě bývá uzavřen jako jeden z produktů prouhelňování, případně jako pozůstatek pozdější vulkanické činnosti),
- dýcháním lidí a živočichů,
- při oxidaci uhelné hmoty,
- při rozkladu a hnití organických látek,
- při trhací práci,
- při chodu spalovacích motorů,
- při záparech, požárech a výbuších,
- uměle přiváděn k inertizaci ovzduší.

Oxid uhličitý může v dole výrazně ohrozit lidi v případě jeho zvýšené koncentrace, a to zejména při výronech a průtržích plynů. Je nebezpečný zejména pro svou měrnou hmotnost, protože zaplavuje níže položená místa (úpadní díla, jámy, jímky a níže položené stařiny, v nichž se může rovněž uvolňovat z vody; na povrchu je hrozbou studnařů a obecně při činnosti prováděné hornickým způsobem pod úrovní terénu, vyskytuje se rovněž v některých jeskyních dílech). Pro člověka a jeho organismus je oxid uhličitý přirozeným stimulem dýchání a při nižších koncentracích způsobuje zrychlení dechu. Pokud je koncentrace CO_2 v ovzduší asi 3 %, dechová frekvence člověka se téměř zdvojnásobí, při 5 % ztrojnásobí. Tato koncentrace už vede k bolestem hlavy, hučení v uších a člověk rovněž pociťuje zvýšenou únavu. Při koncentraci okolo 8 % se dostávají u člověka silné bolesti hlavy, závratě a postižený ztrácí soudnost. Ve většině případů dochází k obrně hlasivek a postižený není schopen přivolat pomoc, ba ani zapískat. [1], [2]

Při koncentraci přes 10 % již člověk ztrácí vědomí a hrozí mu smrt.

Oxid uhelnatý CO

Koncentrace oxidu uhelnatého v důlním ovzduší těch důlních děl, ve kterých se zdržují, nebo mohou zdržovat pracovníci, nesmí být vyšší než 0,003 %. V důlním ovzduší s koncentrací CO do 0,013 % lze pracovat za předpokladu, že průměrná koncentrace CO za osmihodínovou nebo kratší pracovní směnu nepřekročí 0,003 %. Předpis ukládá měření koncentrace této škodliviny po celou pracovní dobu, přičemž v plynujících a uhelných dolech musí být toto měření kontinuální, u ostatních dolů v intervalech určených vedoucím likvidace havárie.

Oxid uhelnatý je plyn bez barvy, chuti a zápachu, nevaruje. Kvůli své hustotě má oproti krychlovému metru vzduchu hmotnost jen o necelé 43 g větší. Tato jeho vlastnost způsobuje, že se dobře promíchává se vzduchem a jeho koncentrace je v prostoru stálá. [1]

V dole oxid uhelnatý vzniká nebo se objevuje [1], [2]:

- při ohních a požárech,
- při výbuších plynů a uhelného prachu,
- při trhací práci,
- při spalování pohonných hmot,
- při drcení uhlí,
- ojediněle při výronech a průtržích,
- zcela výjimečně je přiveden z povrchu.

Pokud nastane havarijní situace, každý horník je vybaven sebezáchranným přístrojem a již před prvním fáráním musí být s jeho použitím dokonale seznámen. Bánští záchranáři jsou vybaveni lépe. Při exogenních a zejména pak při endogenních požárech jsou výviny CO značné i při relativně malém vznícení. V běžných havarijních situacích zplodiny hoření obsahují CO v koncentracích většinou do jednoho procenta, ale v některých případech byly zjištěny koncentrace ve zplodinách i nad 10 % CO. [1],[2]

Oxid uhelnatý je nejnebezpečnější z jedovatých škodlivin, s nimiž se v záchrannářské praxi můžeme setkat. Nejúčinnější ochranou je pouze správné dodržování zásad bezpečné práce, včasná a dokonalá indikace, dostatečný těsný a správně použitý dýchací přístroj. [1], [2]

Sirovodík H₂S

Koncentrace sirovodíku v důlním ovzduší těch důlních děl, ve kterých se zdržují nebo mohou zdržovat pracovníci, nesmí být vyšší než 0,00072 %. Sirovodík je plyn bez barvy, ovšem s odpornou chutí a značným zápachem, který připomíná shnilá vejce. Sirovodík se velmi snadno pohlcuje ve vodě i za normálního tlaku. V jednom litru vody se při normálním barometrickém tlaku a při teplotě 20 °C pohltní až 2,6 litru H₂S. Ale stejně snadno se opět z vody uvolňuje, a to zejména tehdy, dostane-li se voda do pohybu. Pokud je voda sirovodíkem nasycena, postačuje i pád kamene do vody nebo chůze loužemi, aby se sirovodík v nebezpečné koncentraci uvolnil. [1], [2]

V dole sirovodík vzniká nebo do ovzduší přichází [1], [2]:

- hnitím organických látek,

- větráním sirníků (i v uhelných dolech),
- výjimečně při selhání trhací práce,
- při požárech, např. v rudných dolech,
- uvolňováním z přírodních zdrojů výrony buď samostatně, nebo s metanem a také z minerálních pramenů nebo důlních vod.

Poslední uvedená možnost je obzvláště nebezpečná, protože může vést k náhlým zaplynováním vysokou koncentrací. Se sirovodíkem se také často setkáváme při činnostech prováděné hornickým způsobem a to zejména v blízkosti stok a přírodních zdrojů. Sirovodík je pro organismus člověka asi desetkrát jedovatější než oxid uhelnatý (CO). Především působí jako jed na nervovou soustavu a při vyšší koncentraci způsobuje náhlou zástavu dýchání. Rovněž leptá sliznice dýchacích cest, působí dráždivě na oči. Přes svou značnou jedovatost ovšem není H₂S tolik nebezpečný jako např. oxid uhelnatý (CO). Je to hlavně proto, že s ním člověk tolik nepříjde do styku a také proto, že svým zápachem na sebe včas upozorní. [1], [2]

Oxidy dusíku NO a NO₂

Skupiny oxidů dusíku neboli nitrosních plynů tvoří několik forem, zejména to jsou N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₅. V dolech se můžeme setkat se všemi těmito formami. Nebezpečné jsou zejména oxid dusnatý a dusičitý, které se vyskytují zejména ve zplodinách při trhací práci, zvláště po selhávkách. Koncentrace NO+NO₂ v důlním ovzduší těch důlních děl, ve kterých se zdržují nebo mohou zdržovat pracovníci, nesmí být vyšší než 0,00076 %. Oxidy dusnatý a dusičitý jsou silné jedy, které nacházíme zejména ve zplodinách po trhací práci, ale mohou vznikat také při práci spalovacích motorů a jsou rovněž obsaženy v požárních zplodinách. [1], [2]

Oxid siřičitý SO₂

Koncentrace oxidu siřičitého v důlním ovzduší není bezpečnostním předpisem stanovena. Oxid siřičitý je plyn bez barvy, s charakteristickým čpavým zápachem a nakyslou štiplavou chutí. [1]

V dole vzniká především [1], [2]:

- při požárech, zvláště hoří-li uhlí s vyšším obsahem síry, nebo při samovznícení pyritů,
- jen zřídka po trhací práci,
- občas je obsažen ve fukačích a po průtržích s metanem nebo se sirovodíkem,

- uvolňováním ze stařinných vod.

U oxidu siřičitého jsou škodlivé účinky podobné jako u nitrosních plynů, jelikož oxiduje a ve styku s vlhkostí vytváří velmi silnou kyselinu sírovou (H_2SO_4). Jeho přítomnost v očích člověka vyvolává pálivý pocit. Na plicích člověka působí také negativně a o tím, že je rozleptává. Již malá koncentrace cca 0,05 % je životu nebezpečná. Na rozdíl od nitrosních plynů však výrazně dráždí ke kašli a čpí v nos, což je pro člověka dostatečné varování. [1], [2]

1.5 Podmínky záchranných prací

Těžiště prací báňských záchranářů se sice přesunulo k preventivním zásahům, tedy na předcházení důlních nehod, avšak základem jejich činnosti jsou represivní práce při různých havarijních situacích, kde nemohou být nijak nahrazeni. [15]

Jednotlivé důlní nehody můžeme rozdělovat podle jejich specifického charakteru. Hlavními skupinami jsou [1], [2]:

- důlní požáry z vnějších příčin (exogenní),
- důlní požáry z vnitřních příčin (endogenní),
- výbuchy plynů a uhlénoho prachu,
- průtrže hornin a plynů (a také výrony a náhlá zaplynování),
- průvaly vod, bahnin a hmot,
- důlní otřesy a neřízené závaly důlních děl,
- havárie na hlavních těžních zařízeních.

K těmto základním skupinám nehod můžeme zařadit i nehody, které mají specifický charakter při pracích a souvisejí s ostatními hornickými činnostmi a činnostmi prováděnými hornickým způsobem (geologický, hydrologický aj. průzkum vrty z povrchu, těžba a přeprava fosilních produktů, podzemní stavitelství apod.). Bánští záchranáři rovněž zasahují a poskytují pomoc postiženým při hromadných, těžkých a život ohrožujících úrazech z jiných zdrojů a účastí se např. i pátrání po nezvěstných osobách v podzemních prostorech apod. Samostatnou oblastí je poté činnost báňských záchranářů, jako jsou plánované nehavarijní zásahy v nedýchatelném ovzduší, ale také v podmínkách, kde je plně využívána jejich zkušenost a speciální technika pro práce v báňských provozech, ale i mimo hornictví. Ve většině případech je obtížné zařadit konkrétní nehodu do systematické skupiny. Například mnoho výbuchů způsobil požár, ne jeden požár inicioval výbuch. [1], [2]

1.5.1 Důlní požáry z vnějších příčin

Každé hoření je chemický pochod, při němž za vývoje záření v celé šíři spektra od ultrafialového, přes viditelné světlo, až po infračervené (tepelné) reagují navzájem různé látky. V některých případech jsou části tohoto spektra neznatelné. Ve většině případů se hořlavé látky – hořlaviny prudce slučují s kyslíkem (někdy existují případy, kdy jsou i jiné chemické reakce označovány jako hoření, zde přítomnost kyslíku není podmínkou). [1]

Aby hmota (plynná, kapalná či pevná) mohla hořet, musí být splněny tři základní podmínky [1]:

- hmota musí být hořlavá, tj. musí být schopna se slučovat s kyslíkem tak rychle, aby vznikající teplo nestačilo unikat do okolí a zahřívalo místo vznětu až ke vzniku viditelného plamene,
- hmota musí být zahřáta na určitou teplotu – bod zápalu. Pokud jsou splněny ostatní podmínky hoření, začne hořlavina hořet od okamžiku, kdy je dosaženo právě této teploty,
- ovzduší, které hmotu obklopuje, musí mít dostatečné množství kyslíku.

Pokud přiblížíme plamen nebo jiný dostatečně teplý zdroj k hořlavině a necháme jeho teplo působit tak dlouho, až se hmota zahřeje na bod zápalu (bod vznícení), dojde k vznícení působením vnějších příčin, vznikne tak exogenní požár. [1], [2]

Tabulka 1 Rozdělení hořlavých látek do skupin hořlavosti.

Skupina hořlavosti	Druhy hořlavých látek	Třída nebezpečnosti	Bod vzplanutí
A	tuhé hořlavé látky (žhnoucí a hořící plamenem), např. dřevo, textil, uhlí		
B	Kapalné i hořlavé látky (hořící plamenem), např. benzín, benzol, olej, pryskyřice, barvy, dehet, parafin, tuky	I.	$\leq 21 \text{ } ^\circ\text{C}$
		II.	$>21 \leq 55 \text{ } ^\circ\text{C}$
		III.	$> 55 \leq 100 \text{ } ^\circ\text{C}$
		IV.	$> 100 \leq 250 \text{ } ^\circ\text{C}$
C	plynné hořlavé látky (hořící plamenem), např. metan, propan, vodík, acetylén		
D	Lehké hořlavé kovy, např. hliník, a jejich slitiny		
E	hořlavé látky skupin A až D ve spojení s elektrickým proudem do napětí 130 kV		

*) Pro určení tříd požárů platí u nás od roku 1994 ČSN/EN 2 (38 9101), která sice zahrnuje původní ČSN 38 9100 z 11.6.1982, avšak neobsahuje třídy D a E, které jsou zde uváděny.

Exogenní požáry jsou nebezpečné zejména tím, že většinou probíhají velmi rychle, snadno se šíří a produkují značné koncentrace nedýchatelných a hlavně jedovatých zplodin. Mohou být také zdrojem zapálení metanu či jiných hořlavých plynů, případně i výbušného uhlého prachu. Zplodiny požáru mohou vytvářet nebezpečnou explozivní směs i na neplynujících dolech nebo obdobných prostorách. Složení plynných produktů hoření látek běžných v uhelných dolech zjištěné pokusně je uvedeno v tabulce 2. [1]

Tabulka 2 Příklad složení plynných produktů hoření.

Látka	Teplota zahřívání [%]	Obsah prchavých látek [%]	Složení plynů [%]						
			CO ₂	CO	CH ₄	C _m H _{2n}	C ₆ H ₆	H ₂	N ₂
dřevo	150 až 188	51,9	58,6	35,0	1,3	0,6	0,5	1,0	3,0
lignit	233 až 320	26,8	55,6	24,7	1,4	1,0	0,6	0,3	6,4
hnědé uhlí	260 až 340	31,0	49,3	19,5	19,5	0,8	0,9	0,0	10,0
černé uhlí									
plynové	300 až 360	12,2	7,3	6	57,4	1,4	0,5	14,6	12,3
hubené	333 až 400	10	6,5	4,1	53,5	2,3	2,6	3,7	21,3
antracit	230 až 475	0,7	4,6	2,6	70,6	0,4	1,3	0,0	14,8

1.5.2 Důlní požáry z vnitřních příčin

Důlní požáry z vnitřních příčin (endogenní) vznikají samovznícením uhlé hmoty, případně i jiných hořlavín. Důlní požáry z vnitřních příčin jsou nebezpečné zejména tím, že se za určitých okolností rychle šíří důlními díly. Takové požáry vznikají především ve stařinách a závalech a jsou nepřístupné pro přímou likvidaci. O vzniku samovznícení byly vždy vedeny vědecké spory a vzniklo několik teorií, která jej více či méně uspokojivě vysvětlují (ovšem pro všechny platí základní poučka o třech podmínkách hoření, viz 1.3.1). [1], [2]

Samovznícení

Samovznícení je fyzikálně-chemický proces, při kterém v důsledku akumulace tepla stoupá teplota hořlaviny z normální teploty natolik, že dojde k postupnému zahřívání uhlé hmoty až na její teplotu vznícení. [1], [2]

Teorie samovznícení

Už v historii byly o teoriích samovznícení vedeny vědecké spory a vzniklo tedy několik teorií, které jej více či méně uspokojivě vysvětlují. Jako jedna z nejpravděpodobnějších teorií o samovznícení se uvádí jako teorie oxidační. V minulosti rovněž vznikaly pokusy nalézt způsoby, metody a metodiky stanovení náchylnosti uhlí k samovznícení a určení stupně samovzněcovacího procesu. Spory i pokusy trvají dodnes, a přes veškeré snahy dosud neexistuje univerzální, spolehlivé a přesné objasnění nebo vysvětlení tohoto problému, ačkoliv jsou některé nové laboratorní metody velmi slibné. [1], [2]

Oxidační teorie

Oxidační teorie se bere jako jedna z nepravděpodobnějších teorií o vzniku samovznícení. Teorie vychází z toho, že uhlí reaguje s vzdušným kyslíkem za vytváření tepelné energie a uvolňování oxidačních produktů. Prvními produkty oxidace jsou voda, oxid uhličitý a oxid uhelnatý. V dalším stádiu se z uhelné hmoty uvolňují plynné uhlovodíky, nejprve nasycené, s rostoucí teplotou uhlovodíky nenasycené, vodík a uhlovodíky aromatické. Při dostatečném přívodu kyslíku dojde k rozžhavení uhelné hmoty v ohnisku samovznícení nebo k jejímu vzplanutí. [1]

Pyritová teorie vychází z pozorování, že pyrit obsažený v uhlí spolu s vodou urychluje oxidaci za současného vývinu tepla, které v závěrečné fázi zahřeje uhelnou hmotu až k bodu vznícení. Skutečnosti ovšem je, že se samovzněcuje i uhlí, které pyrit neobsahuje. [1]

Bakteriální teorie předpokládá, že počáteční zahřátí uhlí způsobují bakterie. Ani tato teorie není všestranná, protože vývin tepla způsobený nějakými bakteriemi je tak malý, že sám o sobě nepostačuje k dosažení bodu samovznícení. [1]

Fenolová teorie vysvětluje snadnou oxidovatelnost uhlí přítomností některých organických sloučenin, obzvláště pak fenolů. [1]

Absorpční teorie je založena na schopnosti uhlí pohlcovat na svém povrchu kyslík. Tuto teorii můžeme tedy nazvat oxidační. [1]

Uhlí nemusí být nutně zapáleno pouze působením vnější teploty. Uhelná hmota přijímá vzdušný kyslík i za normální teploty – oxiduje za vývinu převážně oxidu uhličitého. Ve velkém dole tak uniká do ovzduší až 100 tun uhlíku denně. Při tomto oxidačním procesu, který je exotermickou reakcí, vzniká teplo. [1], [2]

2 VYHLÁŠKA 22/1989 ČESKÉHO BÁŇSKÉHO ÚŘADU

Vyhláška 22/1989 Českého báňského úřadu o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci a bezpečnosti provozu při hornické činnosti a při činnostech prováděné hornickým způsobem v podzemí.

Pro potřebu této diplomové práce byly z vyhlášky 22/1989 Českého báňského úřadu po pečlivém nastudování vybrány pouze níže popsané paragrafy. Ostatní paragrafy z vyhlášky 22/1989 nebyly nutné vzhledem k problematice diplomové práce.

Níže uvedené paragrafy jsou přímo citované z Vyhlášky 22/1989 Českého báňského úřadu. Citace je uvedena v Seznamu použité literatury pod číslem [24].

§ 1 Rozsah platnosti

- (1) Vyhláška stanoví požadavky k zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci a bezpečnosti provozu (dále jen „bezpečnost práce a provozu“) při hornické činnosti a činnosti prováděných hornickým způsobem v podzemí včetně prací, objektů a zařízení na povrchu, které souvisejí s těmito činnostmi.
- (2) Vyhláška se nevztahuje na práce k zpřístupňování jeskyní a práce k jejich udržování v bezpečném stavu.

§ 2 Výklad pojmů

- (1) Pro účely této vyhlášky se považuje za:
 - a. **důl** provozní celek, který zpravidla tvoří z hlediska větrání samostatnou technickou jednotku bez ohledu na to, jak je po stránce organizační nazýván,
 - b. **důlní dílo** podzemní prostor vytvořený hornickou činností; za důlní dílo se považuje i větrací, odvodňovací, těžební a záchranný vrt a jiné vrty, které plní funkci důlního díla. Za důlní dílo se nepovažuje vyhledávací a průzkumný vrt.
 - c. **důlní otřes** geomechanický jev, který je projevem náhlého porušení horského masivu, provázaný seizmickým a zvukovým efektem, při němž se uvolňuje nahromaděná energie.
 - d. **důlní požár** nežádoucí a nekontrolované hoření; za důlní požár se považuje i proces samovznícení, a to od takového stadia, kdy jeho zplodiny jsou schopny ohrozit zdraví nebo životy lidí nebo kdy teplota hořlavé hmoty by mohla být příčinnou výbuchu,

- e. **otevřený oheň** záměrné a kontrolované hoření; za otevřený oheň se považuje i takový vývin tepelné energie nebo jiskření, který je důsledkem záměrně vyvolaných fyzikálních nebo chemických procesů nebo pochodů a mohl by být příčinnou vzniku požáru nebo výbuchu.
- f. **podzemní dílo** podzemní prostor vytvořený činností prováděnou hornickým způsobem,
- g. **vedení důlních děl** proces vytváření nebo likvidace důlních děl. Zahrnuje ražení, vyztužování, údržbu, rekonstrukci, zakládání, zajišťování a likvidaci důlních nebo podzemních děl a dobývání výhradních ložisek,
- h. **zařízení požární ochrany** zařízení sloužící k ochraně před požáry a k hašení požárů včetně požární zbrojnice, skladů a náradí, požární techniky, hasících prostředků a jiných věcných prostředků požární ochrany, kouřových a požárních dveří a poklopů, připravených protipožárních hrází apod.

§ 25 Škodliviny v pracovním prostředí

- (1) Na důlních pracovištích musí být neustále měřeny škodliviny, zejména prach, hluk, vibrace, ionizující záření a **plynné škodliviny** ve lhůtách stanovených zvláštními předpisy nebo touto vyhláškou a při podezření, že došlo k překročení nejvyšších přípustných koncentrací nebo hodnot.
- (2) Pokud zjistí organizace, že na pracovišti jsou překročeny nejvyšší přípustné koncentrace nebo hodnoty škodlivin, je povinna neprodleně provést opatření k odstranění tohoto stavu. Je-li to technicky neproveditelné, je povinna pracovníky, případně jiné osoby odvolat, nebo pokud je to přípustné, vybavit je osobními ochrannými pracovními prostředky, případně ochranu zdraví a života pracovníků zabezpečit jinak (klimatizované přestávky, protihlukové kabiny, oddělení pracovníka od zdroje škodlivin).

§ 83 Složení důlního ovzduší

- (1) V důlních dílech, ve kterých se zdržují nebo mohou zdržovat pracovníci, musí důlní ovzduší obsahovat objemově nejméně 20 % kyslíku a koncentrace dále uvedených plyných škodlivin nesmí překročit tyto hodnoty:

Kysličník uhelnatý (CO)	0,003 %
Kysličník uhličitý (CO ₂)	1,0 %
Kysličníky dusíku (nitrosní plyny) (NO+NO ₂)	0,00076 %

Sirovodík (H₂S) 0,00072 %

- (2) Pracovat v důlním ovzduší s koncentrací kysličníku uhelnatého do 0,013 % je možné za předpokladu, že průměrná koncentrace kysličníku uhelnatého za osmihodinovou nebo kratší pracovní směnu nepřekročí hodnotu uvedenou v odstavci 1 a po celou dobu práce bude kontinuálně měřena koncentrace kysličníku uhelnatého v důlním ovzduší.
- (3) Vedoucí organizace nebo jím pověřený pracovník může na přechodnou dobu povolit sníženou koncentraci kyslíku až na 19 % a zvýšenou koncentraci kysličníku uhličitého až na 1,5 % avšak současně je povinen nařídit opatření k odstranění tohoto stavu.
- (4) Koncentrace metanu v důlním ovzduší těch důlních děl, ve kterých se zdržují nebo mohou zdržovat pracovníci, nesmí být větší než 1 %. Pouze v místech, která jsou mimo účinný dosah větrního proudu, je povolena místní koncentrace metanu do 2 %, musí však být provedena nezbytná opatření k odstranění tohoto stavu.
- (5) Není-li možno využitím okamžitě dostupných technických opatření snížit koncentraci metanu na meze stanovené v odstavci 4, může dát vedoucí organizace nebo jím pověřený pracovník na nezbytně nutnou dobu písemný souhlas se zvýšením koncentrace metanu
- až na 1,5 % všech větrných proudech včetně pracovišť, kromě porubů s úpadním vedením důlních větrů a celkového výdušního větrního proudu.
 - až na 2 % v průchodním výdušném větrním proudu za posledním pracovištěm až k celkovému výdušnému větrnímu proudu. Tuto zvýšenou koncentraci metanu nemůže dovolit, je-li průchodní výdušný větrní proud veden úpadně. Písemný souhlas může vydat nejvýše 6 měsíců.
- Zvýšenou koncentraci metanu zapříčiněnou nedostatečným průřezem větrných cest může vedoucí organizace nebo jím pověřený pracovník dovolit jen pro práce k odstranění tohoto stavu.
- (6) V písemném souhlasu podle odstavce 5 je vedoucí organizace nebo jím pověřený pracovník povinen uvést dobu, na kterou se tento vydává, a současně určit:
- technická opatření pro snížení koncentrace metanu a zabránění vzniku metanových vrstev,
 - způsob a intervaly kontrol koncentrace metanu, odběr vzorků důlního ovzduší v nejnejpříznivějších místech nejméně jednou za 14 dní a v úpadně

- vedeném výdušném větrním proudu také měření rychlosti důlních větrů nejméně jednou za 14 dní,
- c. kontrolu koncentrace metanu v důlním ovzduší kontinuálními analyzátory metanu se signalizací. V důlních dílech s elektrickým zařízením musí být tyto analyzátory registrační a vybaveny zařízením pro automatické vypínání elektrických zařízení při překročení určené meze. Umístění odběrových sond nebo čidel analyzátoru určí organizace,
 - d. kontrolu pověřenými techniky nejméně jednou v každém pracovním dni spojenou s kontrolou koncentrace metanu v důlním ovzduší a správnosti údajů kontinuálních analyzátorů metanu, zneškodňování uhelného prachu a stavu protivýbuchových uzávěr, protipožárního vybavení a zařízení pro rozvod větrů. Touto kontrolou nesmějí být pověřeni směnoví technici.

§ 109 Kontrola složení důlního ovzduší

- 1) Koncentrace metanu v důlním ovzduší plynujícího dolu musí být kontrolována
 - a. na obsazených pracovištích, v místech, kde se zdržují pracovníci a ve výdušných větrech z porubů a dobývek při prohlídkách pracovišť vykonávaných podle této vyhlášky,
 - b. ve větrných cestách s dopravou lokomotivami s naftovým nebo elektrickým motorem, a to ve směně, v níž se přepravuje: místa kontrol určí organizace v dopravním řádu,
 - c. v prostorech s elektrickým zařízením a v jejich okolí do 20 m, avšak ve směru k závalu jen pokud je to bezpečně možné. Kontrola musí být provedena před spuštěním elektrického zařízení, za jeho chodu v intervalech určených organizací a před opětovným spuštěním, pokud přerušení chodu trvalo déle než 3 hodiny.
- 2) Stálá kontrola koncentrace metanu kontinuálními analyzátory metanu musí být v dole II třídy nebezpečí prováděna
 - a. v separátně větraném důlním díle s elektrickým zařízením,
 - b. na pracovišti s pohyblivým elektrickým strojem, které je větráno průchodním větrním proudem a kde se předpokládá zvýšení koncentrace metanu nad 1 %.
- 3) Požadavky na rozmístění dalších kontinuálních analyzátorů metanu a požadavky na rozmístění kontinuálních analyzátorů kyslíčnicku uhelnatého stanová zvláštní předpis.

- 4) Na pracovištích s nebezpečím průtrží hornin, uhlí a plynů, na pracovištích s povolenou zvýšenou koncentrací metanu podle § 83 odst. 5 a na separátně větraných pracovištích plynujícího dolu jsou povinni koncentrace metanu, případně kysličníku uhličitého kontrolovat také předáci nebo určené pracovníci na začátku směny a dále v intervalech určených organizací.
- 5) Na neplynujícím dole je organizace povinna určit intervaly a místa, na kterých musí být zjišťován možný výskyt metanu.
- 6) Možný výskyt plyných škodlivin (§ 83), zejména kysličníků uhelnatého a uhličitého v důlním ovzduší musí být zjišťován v místech a intervalech, které určí organizace, avšak vždy tam, kde vznikne podezření jejich výskytu.
- 7) Výsledky kontrol na pracovišti musí být sděleny předákovi.
- 8) Zjistí-li se překročení stanovených koncentrací metanu nebo kysličníku uhličitého nebo kysličník uhelnatý v koncentraci vyšší než 0,0001 % musí být zjištěna příčina zvýšeného výskytu a provedena vhodná bezpečnostní opatření.

§ 110 Měření a odběry vzorků důlního ovzduší

- (1) Objemový průtok, teplota a relativní vlhkost důlních větrů musí být měřeny v plynujícím dole nejméně jednou za měsíc, v neplynujícím dole nejméně jednou za 3 měsíce.
 - a. v hlavních výdušných důlních samostatných větrnic oddělené,
 - b. ve výdušných důlních dílech v blízkosti porubů a dobývek,
 - c. v ražených separátně větraných důlních dílech,
 - d. v důlních dílech s provozem naftových motorů a elektrických lokomotiv.

V těchto místech musí být zároveň odebírány vzorky důlního ovzduší a provedeny jejich technické rozborů na kyslík, metan a kysličníky uhelnatý a uhličitý.
- (2) Rychlost důlních větrů v porubech, dobývkách a v ražených separátně větraných důlních dílech musí být měřena v plynujícím dole nejméně jednou za měsíc, v neplynujícím dole nejméně jednou za 3 měsíce.
- (3) Vzorek důlního ovzduší pro technický rozbor na metan musí být odebrán jednou za měsíc i u elektrických zařízení. U skupiny elektrických zařízení vzdálených nejvíce 50m od sebe v téže větrném proudu postačí odběr vzorku u toho elektrického zařízení, u kterého lze předpokládat nejvyšší koncentraci metanu v důlním ovzduší.

- (4) Na místech, kde je prováděna trhací práce a v místech s provozem naftových motorů musí být ve lhůtách určených organizací odebrány vzorky důlního ovzduší pro zjištění koncentrace nitrosních plynů a kysličníku uhelnatého. Odběrem vzorků důlního ovzduší musí být namátkově kontrolována i délka určené čekací doby po odstřelu.
- (5) V komoře pro nabíjení akumulátorů, ve skladě hořlavých kapalin a tuhých maziv a v provozovně, kde se manipuluje s těmito látkami, musí být odebrány vzorky důlního ovzduší pro zjištění koncentrace vodíku, případně jiných plynů nejméně jednou za 3 měsíce, a to v době kdy lze předpokládat jejich nejvyšší koncentrace.
- (6) Rozbory vzorků důlního ovzduší pro kontrolu jeho plynných složek, kromě míst uvedených v odstavci 1 písm. a) a b) a míst, ve kterých je povolena zvýšená koncentrace metanu podle § 83 odst. 5, a mohou být nahrazeny měřením přístroji a pomůckami povolenými podle zvláštního předpisu.
- (7) Měření radioaktivních škodlivin v důlním ovzduší se provádí podle zvláštních předpisů.
- (8) Výsledky měření a rozborů důlního ovzduší dolů II. Třídy nebezpečí musí být předkládány obvodnímu báňskému úřadu do konce měsíce následujícího po provedení měření a rozborů.

3 PROSTŘEDKY PRO KONTROLU DŮLNÍHO OVZDUŠÍ

Pro všechny záchranářské činnosti je naprostá nutnost trvale nebo v pravidelných intervalech kontrolovat podmínky, v nichž se záchranářské akce uskutečňují. Mimoto je nutné sledování možných nebezpečí, která mohou nastat i mimo pracoviště záchranářů a mohou je ohrozit. Sledujeme především ovzduší, tj. obsah jeho jednotlivých složek a to buď přímým měřením analyzátorů nebo detektorů přenosnými či stacionárními, nebo laboratorními rozbory, a dále také stav ovzduší, tedy jeho teplotu, vlhkost, rychlost a směr proudění. Všechna zařízení, která slouží k těmto účelům, musí projít procesem schvalování a to státní zkušebnou (SZ v Ostravě-Radvanicích) a pro použití v dolech (tedy i v BZS) musí být navíc na základě doporučení SZ schválena Státní báňskou správou. [1], [2], [15]

3.1 Přehled a principy kontroly stavu důlního ovzduší

Prostředky pro detekci (detektory a detekční trubice) využívají princip barevných chemických reakcí, většinou specifických pro určitý plyn. [1], [2]

Prostředky pro indikaci (ostatní osobní analyzátorů) a stacionární analyzátorů využívají různé fyzikální a chemické vlastnosti plynů a pracují především na těchto principech [1], [2]:

- přímého spalování nebo spalování nasávaných plynů,
- optických vlastností viditelné a infračervené části spektra,
- tepelné vodivosti nasávaných plynů,
- elektrochemických reakcí,
- plynové chromatografie,

V dnešní době je již běžné, že některé osobní analyzátorů jsou multifunkční a informují o obsahu několika plynů, přičemž jednotlivá specifická čidla (senzory) pracují na různých principech.

3.1.1 Barevné chemická reakce

Barevná chemická reakce je princip, kdy je obsah plynu indikován změnou jeho odstínu zbarvení indikační vrstvy o konstantní délce. Tento princip je ovšem v dnešní době zakázán, a proto se dnes v hornictví nepoužívá. V dnešní době trubice slouží indikaci tím, kdy množství zreagované vrstvy (její odlišně zbarvená délka) je přímo úměrná obsahu měřeného plynu

ve vzorku, jehož objem je dán kapacitou nasávače a počtem nasátí na jeden jeho zdvih. Těmto trubicím se odborně říká „délkové“. [1], [2]

3.1.2 Přímé spalování

Tento princip byl hojně využíván např. v benzínové indikační lampě, která parametry plamene umožňovala jednak stanovení obsahu metanu v ovzduší v rozsahu cca od 0,5 do 5 %, jednak signalizovala snížení obsahu kyslíku pod cca 16 %. V dnešní době se už benzínové indikační lampy v hornictví nepoužívají. [1], [2]

Přímé spalování využívala např. Davyho lampa, která se skládala z kovové nádoby na olej, z níž vycházel knot. Na této nádobce byla umístěna jemná drátěná síťka, tzv. drátěný koš. Bezpečnost lampy byla zajištěna tím, že plamen nemohl zapálit výbušnou směs metanu a vzduchu mimo lampu, protože drátěné pletivo odnímalo teplo plamene – spaliny byly ochlazovány. Jestliže metan pronikl do prostoru hoření, prodloužil se tím původní plamen a vytvořil modrou tzv. aureolu. Tato aureola poté upozornila horníky na přítomnost nebezpečného plynu. Později se tato lampa vylepšila a to tak, že se odvodily stupnice pro měření výšky aureoly a tím se stanovila koncentrace metanu v ovzduší. Pokud bylo v důlním ovzduší nedostatek kyslíku tj. pod hranici 17 % nebo při obsahu 5-6 % oxidu uhličitého (CO_2) lampa zhasla. [3]

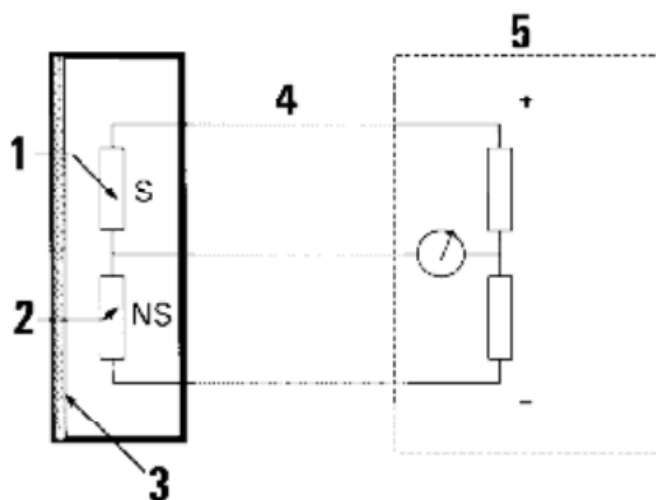


Obrázek 1 Ukázka Davyho bezpečnostní lampy. [3]

3.1.3 Spalovací princip

Spalovací princip konkrétně se spalováním metanu na rezistoru (pelistoru) je velmi rozšířený v kontinuálně měřících důlních přenosných analyzátoch pro oblast od 0 do 5 % obsahu metanu v ovzduší a poskytuje přesnost cca 5 % z měřicího rozsahu. [1]

Pelistor je platinové odporové vlákno, které je pokryté tenkou vrstvou katalyzátoru. Každý senzor má dva pelistory, které spolu tvoří části (bočnice) Wheatstonova můstku. Tyto pelistory jsou poté zahřívány procházejícím elektrickým proudem na teplotu okolo 450 °C. Na jednom pelistoru, k němuž je přivedena zkoumaná směs plynů, probíhá vlastní katalytická reakce měřeného plynu, zatímco druhý pelistor, který je neaktivní, slouží jako srovnávací a kompenzační prvek. Katalytickou reakcí měřeného plynu na prvním (aktivním) pelistoru dojde k zvýšení teploty tohoto členu, tím se sníží i odpor vodivé vrstvy, což vyvolává změnu výstupního napětí celého Wheatstonova můstku. Nakonec je tato změna vyhodnocována elektronickými zesilovacími obvody a poté je upravena na elektrický výstupní signál. [1], [2], [4]

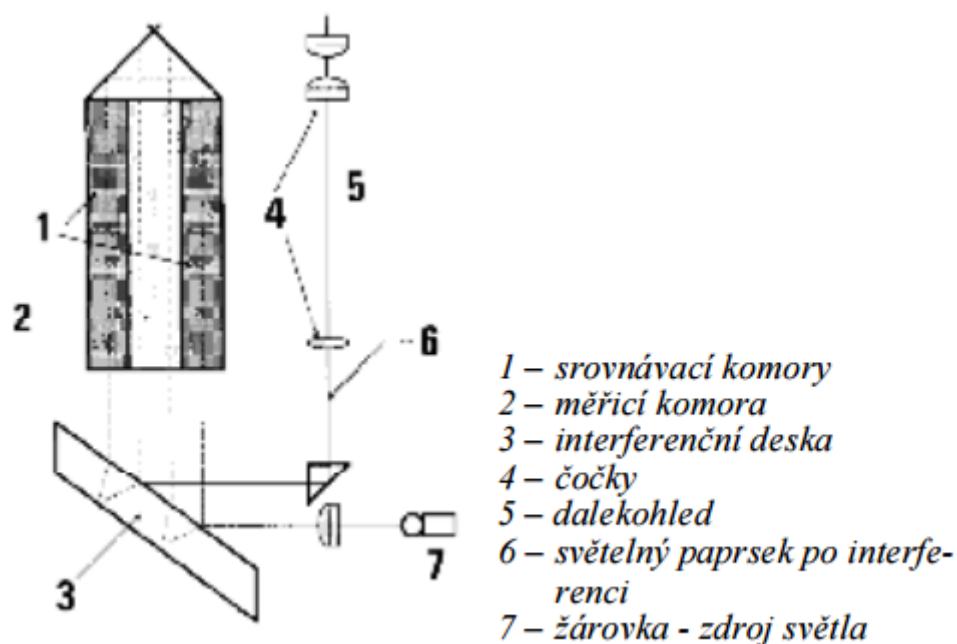


- 1 – vyhřívané tělísko (odpor) citlivý + katalyzátor
 2 – vyhřívané tělísko (odpor) necitlivý
 3 – sinter propustný kovový materiál - slinutec
 4 – kabel
 5 – vyhodnocovací část (polovina Wheatstonova můstku)

Obrázek 2 Vyhodnocení změny odporu katalytického čidla. [4]

3.1.4 Optický princip

Optický princip využívá ve viditelné části spektra odlišností v indexu lomu světla procházejícího jako koherentní rozmnožený paprsek (z jednoho zdroje) měřícími komorami (kyvetami), z nichž v jedné (srovnávací) je čistý vzduch a v druhé nasátý vzorek ovzduší. Rozdíl v lomu paprsků procházejícími kyvetami se poté projeví až po jejich spojení (interferenci) jako měřitelný a v okuláru přístroje (interferometru) pozorovatelný posun interferenčního obrazu. Tento obraz je tvořen řadou pravidelně rozložených barevných proužků. Ze dvou nejtmašších proužků ten levý přímo ukazuje hodnotu koncentrace na stupnici. [1], [2], [4]



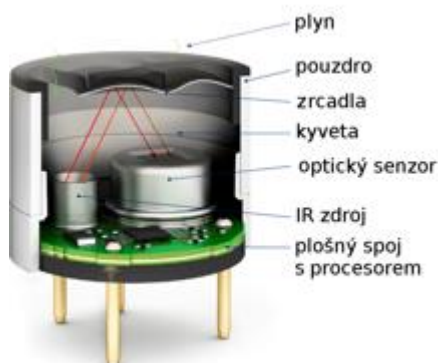
Obrázek 3 Princip interferometru. [4]

3.1.5 Princip absorpce infračerveného záření

Na tomto principu pracují takové přístroje, které využívají změny rotačních a vibračních stavů molekul měřeného plynu, projevujících se absorpcí vlnové délky IČ části spektra (0,7 až 250 μm). Absorbovaná vlnová délka je závislá na chemické (molekulové) struktuře monitorovaného plynu. [1], [2]

Infračervený detektor (IR) využívá schopnosti plynů se dvěma nebo více atomy (např. oxid uhličitý, metan) absorbovat infračervené světlo (IR). Plyn je v infračerveném detektoru detekován měřením absorpce na určité frekvenci IR záření, která odpovídá vibraci nebo rotaci

molekulární vazby mezi rozdílnými atomy. S nárůstem koncentrace měřeného plynu se snižuje úroveň výstupního signálu z IR senzoru (přibližně logaritmická závislost). [7]



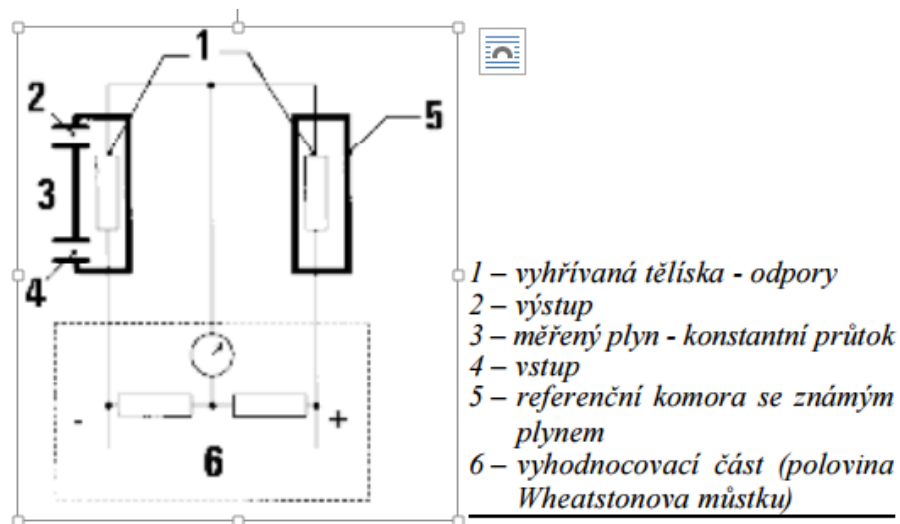
Obrázek 4 Schéma měřicího řetězce detektoru plynu. [6]



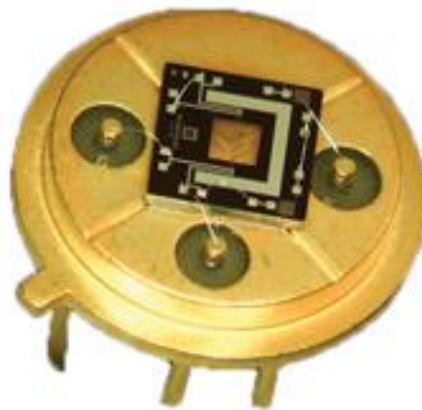
Obrázek 5 Infračervené detektory oxidu uhličitého a metanu. [6]

3.1.6 Tepelně vodivostní princip

Tento princip se využívá u analyzátorů (snímačů), které slouží pro měření vysokých koncentrací metanu s nižšími nároky na přesnost. Tyto snímače pracují na velmi podobném principu, jaký je využíván u metody spalování akorát s tím rozdílem, že oba rezistory jsou katalyticky neaktivní. Změna odporu na měřicím rezistoru není vyvolávána teplem uvolněným při spalování měřeného plynu, ale tepelným tokem, způsobeným změnou tepelné vodivosti měřené směsi. Tato metoda není závislá na přítomnosti kyslíku v měřené směsi, což dovoluje měření i vysokých koncentrací až do 100 %, avšak přesnost měření se pohybuje v oblasti okolo 5 % z měřicího rozsahu. Velkou výhodou těchto senzorů jsou jejich nízké pořizovací náklady a nenáročná údržba. Naopak jejich nevýhodou je jednak malá přesnost měření, jedna možná ovlivnitelnost výsledků měření přítomností jiných plynů. [1], [2], [4]



Obrázek 6 Princip detektoru založeného na teplotní vodivosti. [4]



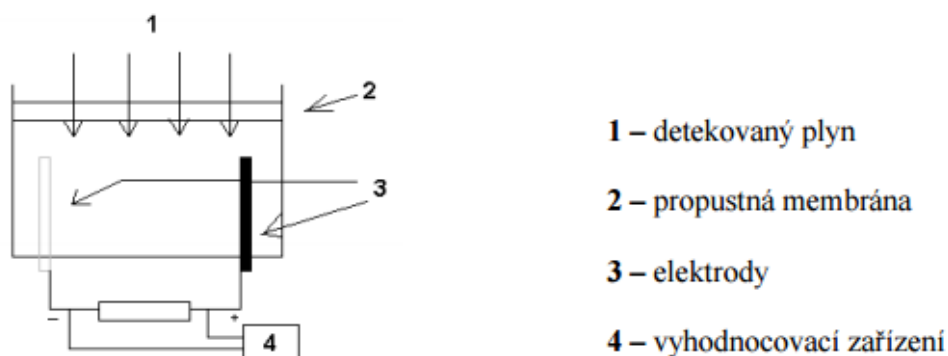
Obrázek 7 Ukázka tepelně vodivostního senzoru. [7]

3.1.7 Elektrochemický princip

Elektrochemický princip využívá chemických reakcí na elektrodách a v elektrolytech selektivně reagujících článků, jejichž elektrické projevy jsou opět měřitelné a přímo úměrné koncentraci vybraného měřeného plynu. V dnešní době jsou hojně využívány v přenosových analyzátoch vzhledem k jejich možné miniaturizaci a relativně dlouhé životnosti při minimální spotřebě energie. [1], [2]

Elektrochemická čidla především slouží ke zjišťování obsahu CO v normálním důlním ovzduší (bez rušivých plynů). Takové rušivé vlivy plynů provázejících počínající stádia samovznícení však údaj monitoringu zvyšují, takže hodnoty jsou vyšší než skutečné obsahy

CO a tak vlastně provokují k přijetí vhodných opatření. Konkrétní údaj však lze využít k posouzení trendu rozvoje v možném požáříšti. [1], [2], [4]



Obrázek 8 Princip elektrochemického čidla. [8]



Obrázek 9 CO detektor s elektrochemickým senzorem. [9]

3.2 Přenosné detektory používané v báňském záchrannářství

V Báňské záchranné službě se výhradně používají harmonické nasávače UNIVERZAL 66 nebo UNIVERZAL 86 o obsahu jednoho nasátí $100 \pm 5 \text{ cm}^3$ s vyvíjeným nasávacím tlakem $23,3 \pm 2 \text{ kPa}$. Spolu s harmonickými nasávači jsou používány skleněné detekční trubice, které jsou specifické pro určitý plyn. Skleněné detekční trubice jsou délkového typu a jsou přímo potištěny vyhodnocovací stupnicí platnou pro předepsaný počet nasátí (většinou jedno nebo deset). [1]



Obrázek 10 Skleněné detekční trubice s harmonickým nasávačem.

3.3 Interferometry

Interferometry pracují na základě srovnávání optické lámavosti čistého vzduchu a důlního ovzduší. Interferometr nahradil v dole dříve používané indikátory důlních plynů. Pracují na fyzikálním principu, kdy záření umožňuje rozdělení vlny na dvě nebo více koherentních vln, které poté procházejí různými dráhami a jejich opětovné překrytí poté pozorujeme (interferenční proužky). Nejznámějšími typy interferometru jsou Michelsonův, Machův-Zehnderův, Fizeauův a Fabryův-Parotův. [14]

V BZS se dnes využívají především interferometry typu DI-2 s rozsahem do 10% a DI-2C s rozsahem do 100%. Tyto interferometry slouží k stanovení obsahu metanu a orientačnímu stanovení oxidu uhličitého. [1]

Záchranáři, kteří pracují s interferometry, musí pamatovat na to, že interferometr nevykazuje správné hodnoty v prostředí, kde se nacházejí jiné plyny, které nezachytí filtr přístroje (především vodík, vyšší uhlovodíky, oxid uhelnatý), nebo v prostředí s nedostatkem kyslíku. [2]

Tabulka 3 Orientační hodnoty zkreslení výsledků měření metanu interferometrem.

Plyn	Koncentrace v ovzduší [%]	Změní hodnotu měření metanu [$0 \pm \%$]
vodík (H_2)	1	-1
oxid uhelnatý (CO)	3,5	+1
etan (C_2H_6)	0,32	+1
propan(C_3H_8)	0,19	+1
snížená koncentrace kyslíku (O_2)	asi o 5	+1



Obrázek 11 Důlní interferometr DI2

3.4 Ruční metanoměr

Přenosný metanoměr SIGNAL– 5 je určen pro nepřetržitou automatickou kontrolu a měření metanu v důlním ovzduší v rozsahu 0 % až 100 % objemového množství metanu. Při dosažení povolené maximální koncentrace metanu světelně a zvukově signalizuje. Analyzátor je určen k měření v podzemí dolů s výskytem metanu. [1]

Princip funkce metanoměru je postaven na stabilizaci teploty čidla s jedním elementem. V rozsahu koncentrací od 0 do 10 % objemových dílů metanu je měření založeno na principu termokatalytického spalování metanu na senzoru. Přitom se porovnává (měří) teplota senzoru s okolní teplotou. V rozsahu koncentrací s více než 10% do 99,9 % objemových dílů metanu analyzátor automaticky přechází na konduktometrickou metodu měření. Rozsah měření (0 – 99,9) % objemového množství metanu. [10]

Tabulka 4 Technické parametry ručního metanoměru SIGNAL – 5 [10]

Provedení	I M1 Ex ia I
Měřený plyn	CH ₄ , metan
Rozsah, přesnost	0-3% CH ₄ , ±0,3% objemového množství CH ₄
Rozsah, přesnost (pouze orientační měření)	3-30% CH ₄ , ±0,5 + 0,35(C-3) objemového množství CH ₄
Rozsah, přesnost (pouze orientační měření)	30-99,9% CH ₄ , ±10% objemového množství CH ₄
Doba nepřetržitého provozu na akumulátor	min. 10 hodin
Signalizace překročení meze	světelná, zvuková pulsy 0,3 až 1,2 sekundy
Životnost přístroje	min. 3 roky
Životnost akumulátoru	min 1rok nebo 400 nabíjecích cyklů
Pracovní poloha	Libovolná
Teplota okolí	0°C až +40°C
Relativní vlhkost	do 100%, bez kondenzace
Krytí	IP 54, vyjma komory čidla
Rozměry	150 x 90 x 40 mm
Hmotnost	0,4 kg



Obrázek 12 Ruční metanoměr SiGNAL – 5. [10]

3.5 Oldham MX-21

Oldham MX-21: Přenosný plynový detektor je určen pro současnou detekci maximálně 4 plynů přítomných ve vzduchu pomocí 4 měřících čidel, z nichž každé je specificky určeno pro určitý plyn, který má být detekován. Tyto plyny mohou být výbušné (metan, svítiplyn, propan, atd), toxické (oxid uhelnatý, sirovodík, chlor, čpavek, atd.) nebo kyslík. Čidla jsou vyměnitelná. Displej je rozdělen na čtyři kvadranty odpovídající sensorovým kanálům, na jednu lze odečíst čtyři údaje. Přístroj ukládá údaje průběžně během provozu, tyto údaje mohou být později zobrazeny formou histogramů. Překročení nastavené meze určitého senzoru je signalizováno akusticky i opticky. [11]



Obrázek 13 Přenosný plynový detektor Oldham MX-21. [12]

4 ZPŮSOBY ODBĚRU VZORKŮ DŮLNÍHO OVZDUŠÍ

Pro potřebu přesného stanovení jednotlivých plynných složek důlního ovzduší v těch případech, kde není třeba znát výsledek okamžitě, se provádí rozbor vzorků ovzduší pomocí laboratorních přístrojů v plynových laboratořích na povrchu. Vzorky musí být ze zvoleného místa odebírány správnými způsoby. Tyto způsoby sice obecně upravuje ČSN 83 0050 z 11. 4. 1993, avšak ČSN jsou již nezávazné. Z tohoto důvodu platí pro záchranáře jednotlivé metodiky, které zpracovávají jednotlivé RZBS. [2]

Laboratorní měření provádějí pouze oprávnění chemici, v DPL chemici záchranáři. V laboratořích jsou vedeny přesné protokoly, záznamy a vyhodnocovací grafy popř. i s využitím výpočetní techniky. Při odběru důlního ovzduší se používají metody *suchého a mokrého odběru*. Vzorky se odebírají ve volně přístupných důlních dílech jako *průměrné nebo bodové* (z konkrétního a neměnného místa), z nepřístupných míst se odebírají *nasáváním*. Vzorky mohou odebírat jen vyškolení odborníci, viz Obrázek 14. O každém odběru musí být veden písemný záznam, který doprovází vzorek až do laboratoře. [2]



Obrázek 14 Vyškolený vzorkař s příslušným vybavením

4.1 Obecný způsob odběru vzorků ovzduší

V přístupných místech jsou vzorky odebírány vesměs z *profilu* důlního díla nebo z *jednoho bodu*; v nepřístupných místech je to vždy odběr z *jednoho přesně označeného bodu*. Odběry jednotlivých vzorků je nutno provádět tak, aby byly v maximální míře vyloučeny vlivy [13]:

- Zplodin po trhačí práci, provedené před místem odběru ze směru proudění větrů,
- Výfukových zplodin ze spalovacích motorů,
- Další vlivů, např. exhalací z jiných požáříšť v dané větrné oblasti apod.

Odběry vzorků je nutno provádět ve stejném a ustáleném režimu větrání (uzavření hrázových a regulačních objektů, provoz výpomocných ventilátorů apod.) Pro stanovení mikrokoncentrací vyšších uhlovodíků musí být vzorek odebrán suchým způsobem. Pro stanovení mikrokoncentrací hexafluoridu sírového musí být vzorek odebrán suchým způsobem do vzorkovnice HBZS Ostrava. [13]

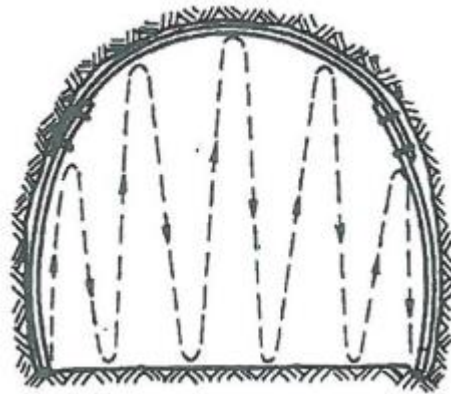
4.2 Průměrný vzorek

Z profilu je vzorek odebírán zpravidla mokřým způsobem tehdy, pokud chceme zachytit průměrné složení ovzduší v daném místě, resp. v daném větrném proudu. Při samostatném odběru se pohybuje vzorkovnicí profilem důlního díla zdola nahoru postupně celou šířkou díla, viz obr. 15 za pomalého vypouštění uzavřené kapaliny nebo za pomalého nafukování měkké vzorkovnice. [1], [13], [2]

4.2.1 Postup při odběru průměrného vzorku

Před samotným odběrem průměrného vzorku z profilu důlního díla je nutno dodržovat tento přesné stanovený postup [13], [2], [1]:

- v místě odběru se provede kontrola složení důlního ovzduší, tzn. Indikace a detekce na metan, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a kyslík,
- v místě odběru se změří a zaznamená teplota ovzduší,
- vypočte se průřez důlního díla,
- změří se průměrná rychlost větrného proudu,
- vypočte se a zaznamená množství větrů,
- vyplní se protokol o odběru vzorků.



Obrázek 15 Schéma důlního díla s vyznačeným směrem pohybu vzorkovnicí při odběru průměrného vzorku. [13]

4.3 Bodový vzorek

Při odběru vzorků z jednoho bodu se v případě mokrého vzorku uzavěrná tekutina vypouští v přesně stanoveném a označeném místě. Takový postup je použit i v případě odběru suchých vzorků kdy je samostatný vzorek nasáván či nafoukán. [1], [2]

Odběry z jednoho bodu jsou dobře reprodukovatelné (opakovatelné) a výsledky rozborů lze v časovém sledu snadno porovnávat. Jsou tedy vhodné pro ověřování vývoje situace, avšak takové místo musí být pečlivě vybráno, aby bylo skutečně reprezentativní. Bodové vzorky lze tedy velmi efektivně využít při odběru vzorků z důlních požárů. [1], [2]

4.3.1 Postup při odběru bodového vzorku

Před samotným odběrem bodového vzorku z profilu důlního díla je nutno dodržovat tento přesně stanovený postup [1], [2], [13]:

- v místě odběru se provede kontrola složení důlního ovzduší, tzn. Indikace a detekce na metan, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a kyslík,
- v místě odběru se změří a zaznamená teplota ovzduší,
- vypočte se průřez důlního díla,
- změří se průměrná rychlost větrního proudu,
- vypočte se a zaznamená množství větrů,
- vyplní se protokol o odběru vzorků.

4.3.2 Postup při odběru mokrých vzorků

Vzorkovnice se nejprve umístí do svislé polohy, poté se otevře nejprve vrchní a poté spodní uzávěr. Doba odběru je dána dobou vypouštění uzávěrné kapaliny ze vzorkovnice. Při samotném odběru průměrného vzorku se rychlost vypouštění uzávěrné kapaliny seřídí tak, aby uzávěrná kapalina nevytekla dříve, než je proveden průměrný vzorek ovzduší v celém profilu důlního díla. Při odběru bodového vzorku se vzorkovnice umístí horním koncem v místě odběru a ponechá se tam po celou dobu vypouštění uzávěrné kapaliny. Před úplným vypouštěním uzávěrné kapaliny ze vzorkovnice (ponechá se 1 cm až 2 cm hladina ve vzorkovnici od spodního hrdla vzorkovnice), se vzorkovnice uzavře nejprve spodní tlačkou, poté vrchní tlačkou viz Obrázek 16.[1,] [2], [13]



Obrázek 16 Ukázka mokrého odběru za pomoci uzávěrné kapaliny.

4.3.3 Postup při odběru suchých vzorků

Vzorek se odebere pomocí nasávacího zařízení, tj. ejektoru, harmonického nasávače, nebo sacího balónku. Před použitím sacího balónku, nebo harmonického nasávače musí být pro-
sáté množství pětinasobkem objemu vlastní vzorkovnice a připojené hadičky. Při použití

ejektoru musí být doba propláchnutí taková, aby bylo zajištěno dostatečné propláchnutí vzorkovnice vzorkovaným ovzduším. Po ukončeném odběru se uzavírá nejprve uzavírací tlačka dále umístěná po směru proudění prosávaného ovzduší a následně uzavírací tlačka blíže ve směru prosávaného ovzduší. Při použití měkkých pryžových, nebo plastových vzorkovnic jednostranně uzavíratelných je nutno před samostatným odběrem provést důkladné vytěsnění vzorkovnice. Před vlastním odběrem pomocí tlačného balónku se pak provede třikrát naplnění a vytěsnění vzorkovaným ovzduším. [1], [2], [13]

Na níže uvedeném obrázku je možné vidět ukázkou odběru suchého vzorku do skleněné vzorkovnice za pomoci harmonického nasávače. Tuto činnost můžou vykonávat jen vyškolení vzorkaři.



Obrázek 17 Ukázkou odběru suchého vzorku do skleněné vzorkovnice za pomoci harmonického nasávače.

4.4 Záznam o odběru vzorků

Záznam o odběru příslušného vzorku je důležitým dokladem jak pro další evidenci v laboratoři, tak pro konečné vyhodnocení významu vzorku. Ve většině případech se používají předtištěné formuláře záznamových lístků, viz obr. 18, na nichž je i údaj o dole (provozu), kde se vzorky odebírají. Popis místa a způsobu odběru by měly být vyplněny již na povrchu

a vždy jsou dány zvláštním příkazem vedoucího likvidace havárie nebo velitele záchranných sborů. [13], [1], [2]

V dole poté vzorkař zapisuje tyto údaje [1], [2], [13]:

- číslo (označení) vzorkovnice,
- datum a přesný čas ukončení odběru (často se od původního příkazu liší),
- teplotu v místě odběru (u odběru zpoza hrází je někdy i dálkové měření teploty),
- u odběru zpoza hráze tlak na hrázi (údaj vodního manometru),
- u odběru z průchodního větrního proudu zjištěné množství větrů, popř. alespoň zá-
kladní hodnoty pro jeho výpočet,
- čitelně své jméno (není nutný podpis),
- na rubu záznamového lístku výsledky detekce a indikace v místě odběru.

OKD, HBZS, a.s. Lihovarská 10/1199 716 00 Ostrava-Radvanice		HLÁŠENÍ O ODBĚRU A ROZBORU VZORKU DŮLNÍHO OVZDUŠÍ	
Závod:			
Číslo vzorkovnice:			
Den Odběru:		Čas odběru:	
Místo odběru:			
Datum doručení:		Teplota:	°C
Hod. doručení:		Tlak:	Pa
Objemový průtok větrů		Q:	m ³ . min ⁻¹
INDIKACE DETEKCE v místě odběru vzorku	CO ₂	%	Výsledek Rozboru:
	CH ₄	%	CO ₂ %
	O ₂	%	CH ₄ %
	CO	ppm	O ₂ %
Způsob odběru:			CO ppm
Jméno a podpis vzorkaře:		Vodík (H ₂) %	
		Etan (C ₂ H ₆) ppm	
		Etylen (C ₂ H ₄) ppm	
Jméno a podpis odpovědného zaměstnance:		Propan (C ₃ H ₈) ppm	
		Acetylen (C ₂ H ₂) ppm	
		Iso-butan (C ₄ H ₁₀) ppm	
		N-butan (C ₂ H ₁₀) ppm	
		Propylen (C ₃ H ₆) ppm	
Den Rozboru:		Čas Rozboru:	
Poznámka:		Analytik:	

Obrázek 18 Hlášení o odběru a rozboru vzorku důlního ovzduší. [13]

4.5 Přeprava vzorků

Vzorkovnice se přenášejí v tuhých schránkách, popřípadě v pevných brašnách. Do laboratoře musí být doručeny nejpozději 6 hodin po odběru vzorku. Součástí každého vzorku musí být řádně vyplněný protokol o odběru vzorků, viz obr. 18.



Obrázek 19 Ukázka pevné brašny s vzorkovnicí a nasávacem

5 PROSTŘEDKY PRO ODBĚR VZORKŮ DŮLNÍHO OVZDUŠÍ

5.1 Vzorkovnice

Vzorkovnice se používají pro odběr vzorků vzdušin z požadovaného místa. Pro odběr vzorků důlního ovzduší se používají skleněné vzorkovnice o objemu 0,5 l a 1 l. Pro odběry vzorků důlního ovzduší pro stanovení mikrokoncentrace hexafluoridu sírového se používají skleněné vzorkovnice o objemu 0,1 l. [1], [2]

Při použití jiných vzorkovnic, než skleněných (měkkých, pryžových, nebo plastových) je nutno před samotným oděrem provést důkladně vytěsnění vzorkovnice. Každá vzorkovnice musí být označena nesmazatelným identifikačním číslem. Vzorkař před odběrem prohlédne každou vzorkovnici a ujistí se, zda není prasklá, nebo jiným způsobem poškozená. [1], [2]

5.1.1 Skleněné vzorkovnice

Jsou to skleněné nádoby válcovitého tvaru, vytažené na obou koncích do zúžených nátrubků, na než jsou navlečeny pryžové hadičky uzavřené tlačkami. Každá skleněná vzorkovnice musí být označena číslem, popř. alfanumerickým znakem (např. iniciály dolu a evidenční číslo), pro přesnou identifikaci vzorku buď přímo na těle vzorkovnice, nebo na visače připevněné k tlačce. [1], [2]



Obrázek 20 Ukázka skleněných vzorkovnic. [13]

5.1.2 Měkké vzorkovnice

Měkké vzorkovnice mohou být buď pryžové, nebo plastové. Používají se zejména pro havarijní účely pro suché odběry. Mají pouze jeden vývod pro napouštění vzorku vtláčováním vhodnou obdobou hustilky nebo tlačným balonkem (může být i balonek interferometru, který je opatřen na tlačné straně nátrubkem). Vývod se uzavírá tlačkou. Měkké vzorkovnice musí být rovněž označeny obdobně jako skleněné. Skladují se vytěsněné, avšak před samotným odběrem se ještě samotné vytěsnění opakuje. Měkké vzorkovnice jsou odolnější a snesou delší skladování v pohotovostní rezervě, avšak rozbor vzorku se musí uskutečnit nejpozději do šesti hodin po odběru. [1]



Obrázek 21 Ukázka měkké vzorkovnice.

5.1.3 Tuhé vzorkovnice

Tuhé plastové vzorkovnice se u nás používají jen ve výjimečných případech. Jsou obdobou skleněných vzorkovnic a platí pro ně stejná pravidla, avšak rozbor vzorku se musí uskutečnit nejpozději do šesti hodin po odběru. [1]

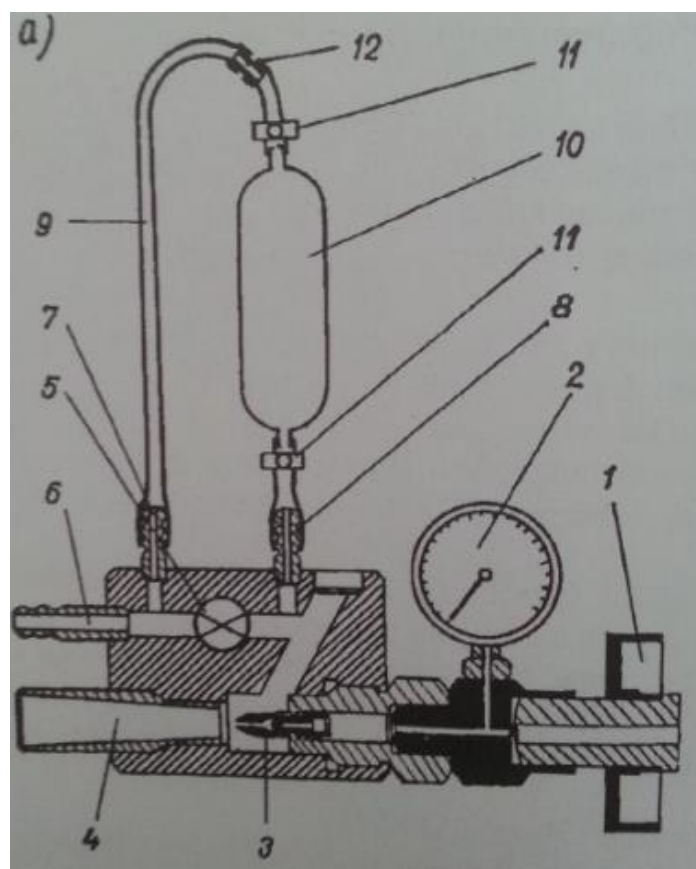
Pryžové a plastové vzorkovnice se přenášejí volně zavěšené na výstroji záchranáře.

5.2 Ejektory

Ejektory slouží k nasávání vzorku důlního ovzduší z nepřístupných míst potrubím nebo hadičkami z PVC materiálu.

V Báňském záchranářství se využívají ejektory jednoduché konstrukce, které působením tlaku volně vyfukujícího vzduchu z tlakové láhve nebo ze vzduchového potrubí vytvářejí podtlak potřebný k strhávání ovzduší z prosáváného potrubí nebo hadičky. Ejektor pracuje ve dvou funkčních zapojeních. Nejprve jim prosáváme ovzduší dopravní trasou. V té době musí být ručička jednocestného kohoutu směřována hrotem k odběrovému potrubí. V tomto kroku již musí být k ejektoru napojena skleněná vzorkovnice. Pozor musíme dávat na odběry ve volném profilu, kde musíme brát zřetel na směr proudění větrů, aby vzorek nebyl ovlivněn vyfukujícím vzduchem. [1]

Po skončení prosávání je potřeba otočit kohoutkem tak, aby ručička směřovala hrotem k vzorkovnici. Nejprve musíme otevřít horní tlačku vzorkovnice a poté teprve dolní. Dolní tlačkou pak při mokřém odběru regulujeme rychlost výtoku uzávěrné kapaliny, která vystřikuje difuzorem ejektoru. Odběr musíme přerušit dříve, než všechna kapalina vyteče. Vždy je třeba ponechat asi 2 cm kapaliny. Poté uzavřeme postupně dolní tlačku, pak horní a kohout ejektoru otočíme do polohy prosávání. [1] Schéma zapojení ejektoru k odběru vzorků z nepřístupných míst je na níže uvedeném obrázku.



Obrázek 22 Schéma zapojení ejektoru k odběru vzorků z nepřístupných míst [1]



Obrázek 23 Ukázka odběru vzorku důlního ovzduší pomocí ejektoru.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 ÚVOD DO PRAKTICKÉ ČÁSTI

Praktická část diplomové práce je zaměřena na rozbor důlního ovzduší pomocí plynové chromatografie. K analýze byly vybrány vzorky důlního ovzduší odebrané z reálného provozu na Důlním závodě 3, který se nachází v lokalitě Staříč. Vzorky pocházejí z období havárie, ke které došlo 19. 8. 2015 v uvedeném dole. Kde vyžadovaný důlní výjezd Hlavní báňské záchranné stanice Ostrava (HBZS) potvrdil zvýšenou koncentraci oxidu uhelnatého CO ve výdušných větrech jednoho z pozastavených porubů, konk. číslo 074 799, viz obr. 25, který je pozastaven od sedmého měsíce roku 2015. Porub je situován ve sloji 074 (21a).

V prvních měsících od vzniklé havárie, kdy byla situace nejzávažnější, se vzorky ovzduší z daného dolu odebíraly i několikrát denně. K tomu účelu sloužila nainstalovaná trasa z PVC hadiček umožňující dálkový odběr vzorků. Odběrné místo se nachází za hrází H1, viz obr. 25. S touto odběrnou trasou byla současně nutnost vybudovat a zkompletovat dusíkovou trasu. Cílem bylo do uzavřeného dolu napouštět dusík a provádět, tzv. inertizaci ovzduší, čili snížit obsah kyslíku, a tím zahasit požár. Z důvodu analýzy místa požáru byl uvedený porub i několikrát zpřístupněn pro záchranáře, ale díky stálým vysokým koncentracím, především CO, byl porub opět uzavřen. Bohužel je nutné konstatovat, že se prozatím nepodařilo požár úplně zastavit.

Získané vzorky z jednotlivých odběrů jsou k dispozici v laboratoři HBZS, která sídlí v Ostravě. Proto při vypracování této práce byla navázána spolupráce s touto laboratoří, která mimo jiné disponuje i potřebným přístrojovým vybavením. Po konzultaci s uvedeným pracovištěm byly k analýze poskytnuty, z pohledu rozboru, jen nejzajímavější vzorky, resp. vzorky obsahující nadměrné množství koncentrací jednotlivých látek, které se u důlních požárů běžně vyskytují.

Pro lepší orientaci a představu jsem se rozhodl níže nastínit podrobnější informace o výše uvedené lokalitě a dotčeném dolu.

Důlní závod 3 vznikl přejmenováním původního Závodu Důl Paskov k 1. lednu 2015, leží přibližně 20 kilometrů jižně od Ostravy a produkuje kvalitní koksovateľné uhlí. V současnosti ho tvoří lokality Staříč a Chlebovice. Samotná výstavba objektů závodu Paskov začala roku 1960, v případě závodu Staříč v roce 1962. V obou případech šlo o důlní díla s vysokým stupněm ohrožení vodou a plynem. Těžební činnost v těchto dolech započala v roce 1966 – Paskov a 1971 – Staříč. [20]

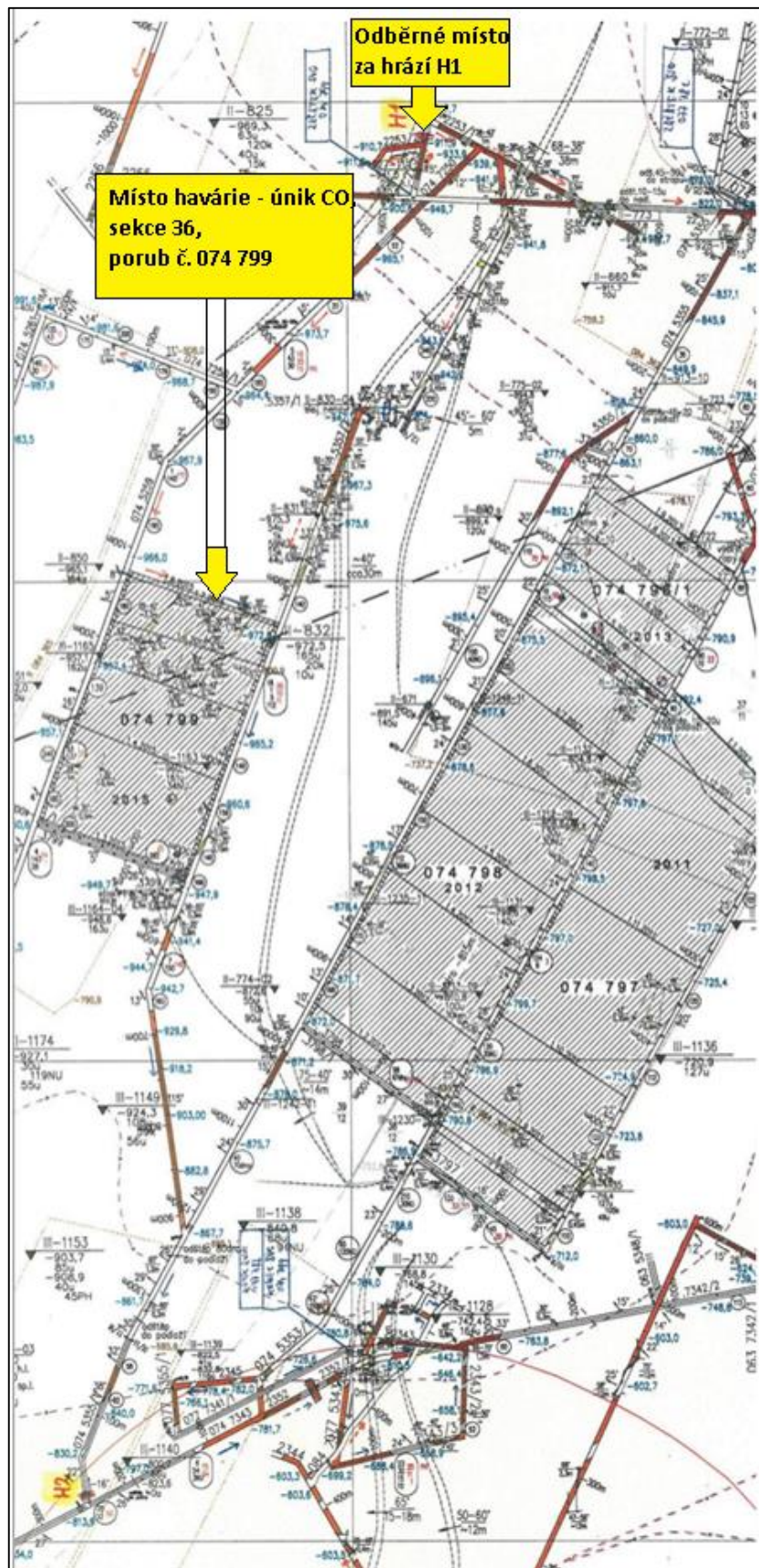
Jedná se o jediný činný důl v ostravské části revíru. Úpravna v areálu původního Dolu Pas-
kov ve stejnojmenné obci mezi Ostravou a Frýdkem-Místkem má kapacitu 550 tun za ho-
dinu. [20]



Obrázek 24 Důlní závod 3. [20]

Největší absolutní hloubku vykazuje jáma lokality Staříč – 1155 metrů, jejíž ústí se nachází v nadmořské výšce 305 metrů a sahá 850 metrů pod úroveň mořské hladiny V ražbách, s ohledem na nebezpečí průtrží, převažuje klasická technologie s využitím trhací práce. Vrtání a nakládání je řešeno vrtacími vozy s hydraulickými nakladači. Pro dobývání se používá především uhelných pluhů s využitím individuální hydraulické výstuže, případně pluhových komplexů s posuvnou mechanizovanou výstuží.

Výřez z důlní mapy sloje 074 (21a) Důlního závodu 3 spolu s naznačeným výskytem havárie a odběrového je možné vidět na obr. 25.



Obrázek 25 Výřez z mapy sloje 074 (21a) Důlní závod 3 s vyznačeným místem havárie a odběrného místa.

7 PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

Z důvodu lepší přehlednosti a návaznosti byla kapitola Plynová chromatografie umístěna do praktické části. V níže uvedených kapitolách byl teoreticky popsán základní princip plynové chromatografie a následně samotný plynová chromatograf a jeho části.

Plynová chromatografie je metoda určená k dělení a stanovení plynů, kapalin i látek pevných s bodem varu do cca 400 °C. Metoda je založena na rozdělování složek mezi dvě fáze, fázi pohyblivou - mobilní a fázi nepohyblivou - stacionární. V plynové chromatografii je mobilní fázi plyn, nazývaný nosný plyn. Stacionární fáze je umístěna v chromatografické koloně. Stacionární fáze u náplňových kolon může být pevná látka (aktivní uhlí, silikagel, oxid hliníkový, polymerní sorbenty apod.) nebo vysokovroucí kapalina nanosená v tenké vrstvě na pevném, inertním nosiči. U kapilárních kolon je stacionární fáze nanosená v tenké vrstvě přímo na upravenou vnitřní stěnu křemenné kapiláry. Princip separace látek plynovou chromatografií je následující. Kolonou se stacionární fázi prochází stále nosný plyn. Vzorek se vnese (nastříkne) do vyhřívaného bloku - nástřikové komory (injektoru), kde se odpaří a ve formě par je unášen nosným plynem do kolony. Složky ze vzorku se sorbují na začátku kolony ve stacionární fázi a pak desorbují čerstvým nosným plynem. Nosný plyn unáší složky vzorku postupně ke konci kolony a dělicí proces se neustále opakuje. Každá složka ze vzorku postupuje kolonou svou vlastní rychlostí závislou na distribuční konstantě složky $KD = c_s/c_m$, kde c_s a c_m jsou rovnovážné koncentrace složky ve stacionární a v mobilní fázi. Látky postupně vycházejí z kolony v pořadí rostoucích hodnot distribučních konstant a vstupují do detektoru. Detektor indikuje okamžitou koncentraci separovaných látek v nosném plynu. Signál detektoru je vhodně upraven a plynule se registruje. Výsledný grafický záznam závislosti signálu detektoru na čase se nazývá chromatogram. Popsaná chromatografická technika se označuje jako eluční. [17], [18], [19]

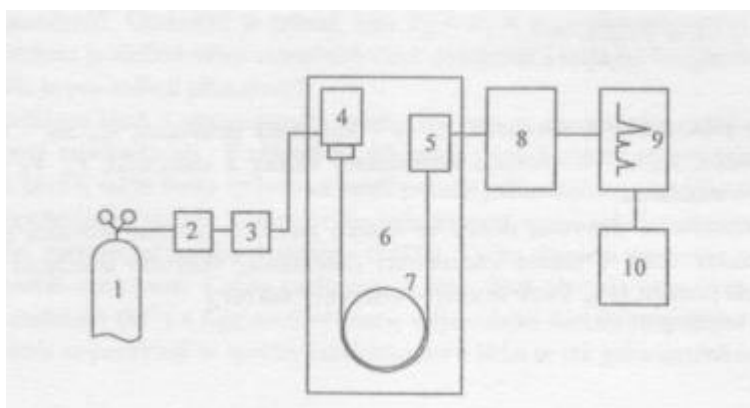
7.1 Princip plynové chromatografie

Chromatografie je proces umožňující dělení směsí na jednotlivé složky. Takto může být každá složka ve vzorku identifikována (kvalitativně) a zároveň změřena (kvantitativně). Je několik druhů chromatografických technik, plynová chromatografie (GC) je jednou z nich. GC se používá pro směsi, které jsou teplotně stálé a zároveň těkavé (nebo mohou být na těkavé přeměněny). Díky jednoduchosti, citlivosti a účinnosti při oddělování složek je GC jednou z nejdůležitějších nástrojů v chemii. Prvním krokem při použití metody GC je odpa-

ření vzorku v temperovaném dávkovacím zařízení (injektoru), následuje oddělení jednotlivých složek směsi v chromatografické koloně, detekce každé složky a její vyhodnocení. Vzorek z injektoru je zaveden do proudu nosného plynu, který protéká kolonou se stacionární fází umístěnou v termostatu, viz obr. 26. Kolony mohou být náplňové, nebo kapilární. Při průtoku plynu kolonou se jednotlivé složky směsi pohybují různými rychlostmi ovlivněnými mírou interakce se stacionární fází. V důsledku toho se jednotlivé složky směsi oddělují a při výstupu z kolony mohou být kvantifikovány vhodným detektorem a/nebo zachyceny pro další analýzy. [17], [18], [19]

7.2 Plynový chromatograf

Schéma plynového chromatografu je uvedeno na obr. 26. Nosný plyn je odebírán z tlakové láhve 1 přes redukční ventil. Po průchodu regulátory tlaku a průtoku 2 a 3 přichází nosný plyn do nástřikové komory - injektoru 4. Do injektoru do proudu nosného plynu se dávkuje vzorek speciální stříkačkou. Injektor je vyhříván na takovou teplotu, aby v něm došlo k okamžitému zplynění vzorku. Z injektoru jsou páry vzorku unášeny nosným plynem na kolonu 7, umístěnou v termostatu 6. V koloně dochází k separaci jednotlivých složek vzorku na základě dříve popsaného principu. Nosný plyn z kolony vstupuje do detektoru 5. Signál z detektoru je veden na zesilovač 8, registrován zapisovačem 9 a zpracován integrátorem 10. Pokud jsou v přístroji používány kapilární kolony, které mají podstatně nižší kapacitu než kolony náplňové, je injektor opatřen děličem toku nosného plynu. V děliči toku je větší část nosného plynu včetně par vzorku odpouštěna do atmosféry, menší část do kolony. Poměr obou toků lze nastavit podle potřeby. Dělič toku tak umožňuje nadávkování malého množství vzorku, které by se jinak nedalo přesně odměřit. [17], [18], [19]

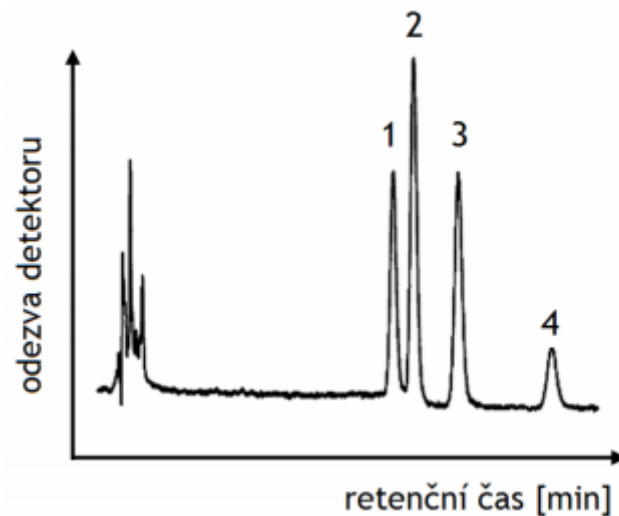


Obrázek 26 Schéma plynové chromatografie. [19]

Poznámka k obr. 26:

1 – tlaková láhev s nosným plynem, 2,3 – regulátory tlaku a průtoku, 4 – injektor, 5 – detektor, 6 – termostat, 7 – kolona, 8 – zesilovač, 9.10 – PC s monitorem.

Pokud dojde na chromatografické koloně k rozdělení všech n-složek analyzovaného vzorku, obsahuje chromatogram n-elučních křivek (píků) těchto složek, viz obr. 27. Ze získaných chromatogramu lze vyhodnotit retenční parametry jednotlivých signálů, plochy a výšky píku a tak vyslovit předpoklad o identitě látky.



Obrázek 27 Chromatogram neznámé směsi složený ze čtyř látek [20]

8 VYBAVENÍ MĚŘÍCIHO PRACOVIŠTĚ

Všechny použité měřicí přístroje, které byly použity k analýze důlního ovzduší, poskytla laboratoř Hlavní báňské záchranné stanice, která sídlí v Ostravě. V této laboratoři byly poté všechny použité vzorky, které jsou v této diplomové práci prezentovány, naměřeny a důkladně zanalyzovány.

V laboratoři byly použité tyto prostředky a měřicí technika:

- tlakové láhve s nosnými plyny pro plynový chromatograf – hélium,
- tlakové láhve s kalibračními plyny pro plynový chromatograf - tlaková láhev s vyššími uhlovodíky (metan (CH₄), etan (C₂H₆), etylen (C₂H₄), propan (C₃H₈), propylen (C₃H₆), acetylen (C₂H₂), isobutan (C₄H₁₀), N-butan (C₂H₁₀) a jedna láhev s dusíkem (N₂), který se používá k proplachu chromatografu po každém měření,
- infračervený analyzátor plynů TELEDYNE 7500,
- plynový chromatograf GC 1000,
- PC a použitý software „Clarity“.

Na obr. 28 je možné vidět celou laboratoř se všemi prostředky a měřicí technikou, která byla využita pro měření a analyzování vzorků důlního ovzduší.



Obrázek 28 Měřicí pracoviště s použitými prostředky a měřicí technikou.

Poznámka k obr. 28:

- 1 tlaková láhev s nosným plynem – hélium,
- 2 infračervený analyzátor plynů TELEDYNE 7500,

- 3 plynový chromatograf GC 1000,
- 4 pc s použitým softwarem Clarity,
- 5 tlakové láhve s kalibračními plyny.

V níže uvedených kapitolách jsou všechny použité prostředky a měřicí technika podrobněji popsány.

8.1 Nosné plyny

Správný výběr nosného plynu v plynové chromatografii závisí především na použitém typu detektoru a na složkách, které mají být analyzovány. Základním požadavkem na nosný plyn pro plynové chromatografy je vysoká čistota a inertnost. Nosný plyn má důležitou roli při průchodu vzorku kolonou do detektoru. Nosný plyn musí být inertní nebo alespoň nesmí reagovat na stacionární fázi kolony. Nejvyužívanější nosné plyny jsou helium, dusík a vodík. Výběr správného nosného plynu závisí na typu detektoru, kolony, způsobu použití a požadavků na bezpečnost.

Vodík je hořlavý a se vzduchem může tvořit explozivní směs. Vodík má ze všech plynů nejnižší viskozitu a tudíž nejvyšší rychlost mobilní fáze, vykazuje nejkratší časy potřebné na analýzu.

Helium vykazuje naopak nejlepší rozdělení píků, které je možné vidět na výsledném chromatogramu. U mnoha aplikací vykazuje i nejvyšší efektivitu, v těchto případech je tedy optimální variantou

V laboratoři HBZS využívají ke svým analýzám a měřením nosný plyn helium. Pro vzorky, které byly použity a změřeny pro potřebu této diplomové práce, byl rovněž použit nosný plyn helium.



Obrázek 29 Tlaková láhev s nosným plynem – helium.

8.2 Kalibrační plyny

V měřící laboratoři se pro měření na plynovém chromatografu DANI GC 1000 používají tyto kalibrační plyny:

- tlaková láhev s metanem CH_4 a vyššími uhlovodíky: etan C_2H_6 , etylen C_2H_4 , propan C_3H_8 , propylen C_3H_6 , acetylen C_2H_2 , isobutan C_4H_{10} , N-butan C_4H_{10} ,
- tlaková láhev s dusíkem N_2 ,
- tlaková láhev s hexafluoridem sírovým SF_6 ,
- tlaková láhev s vodíkem H_2

V této diplomové práci byly použity pouze tlakové láhve s vyššími uhlovodíky a tlaková láhev s dusíkem, kterým se proplachuje plynový chromatograf DANI GC 1000 po každé analýze vzorku důlního ovzduší.



Obrázek 30 Tlakové láhve s kalibračními plyny

8.3 Infračervený analyzátor plynů

Infračervený analyzátor plynů TELEDYNE 7500 se využívá na rozbor základních složek důlního ovzduší (oxidu uhličitého CO_2 , oxidu uhelnatého CO , metanu CH_4 a kyslíku O_2). Pro stanovení složek oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, metanu se využívá infračerveného principu. Pro stanovení kyslíku se využívá paramagnetického principu.

Infračervený analyzátor využívá schopnosti plynů se dvěma a více atomy absorbovat infračervené světlo. Plyn je detekován v IR detektoru měřením absorpce na určité frekvenci IR záření. S nárůstem koncentrací měřeného plynu se snižuje úroveň výstupního signálu z IR senzoru a konečný signál je převáděn na displej analyzátoru. [17]

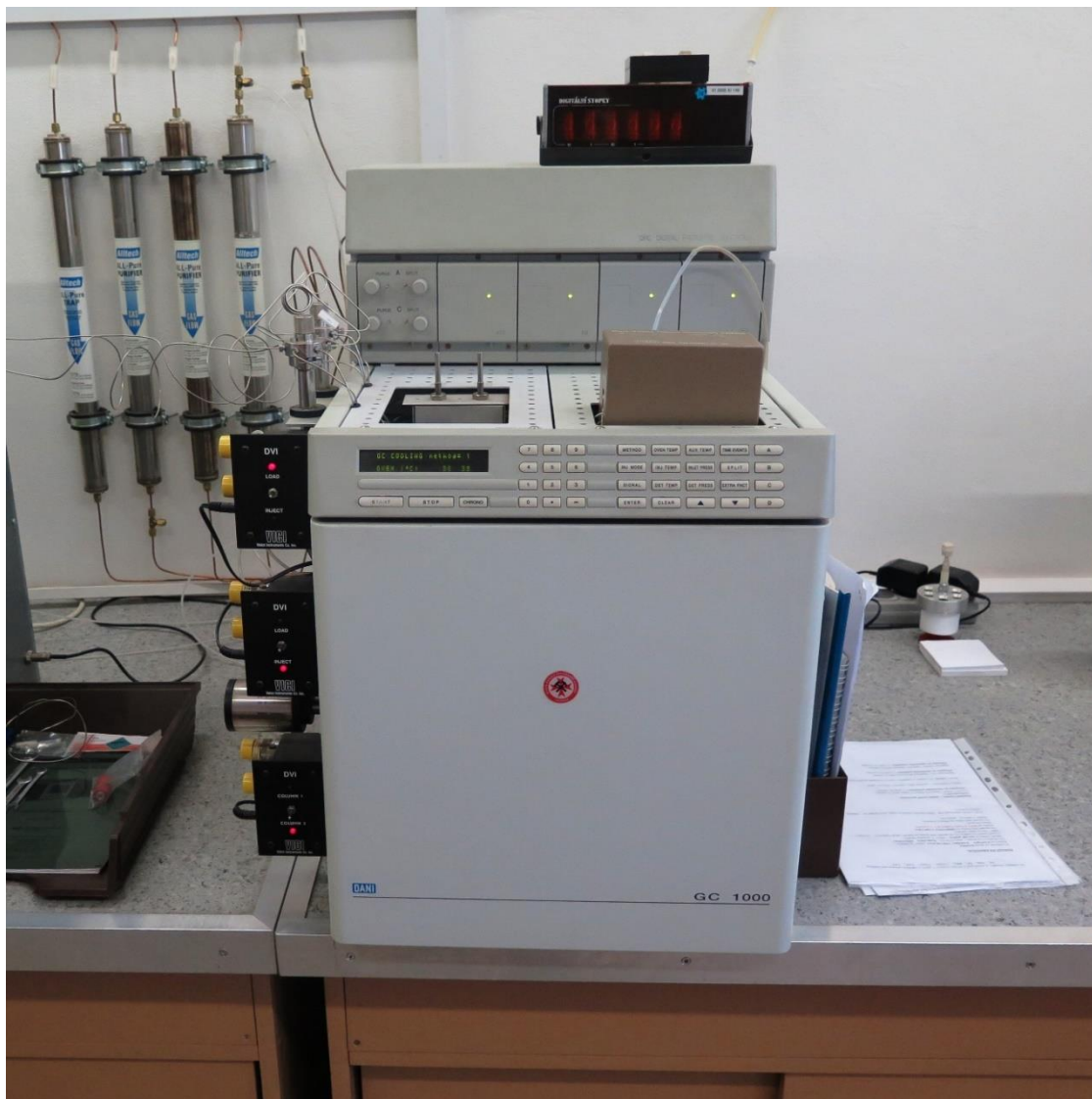
Kyslík se odlišuje od ostatních plynů paramagnetickým jevem, který je u něho daleko výraznější. Molekuly kyslíku jsou ovlivňovány silným magnetickým polem, což se právě využívá k měření. Paramagnetický senzor se skládá ze dvou symetricky rozmístěných magnetických polí. Jsou-li v plynu přítomny molekuly kyslíku, dochází k rotačnímu pohybu uvnitř senzoru. Paprsek světla dopadající na zrcadlo připojené k rotující části senzoru se odráží ke dvěma fotodiodám. Přítomností molekul kyslíku dochází k posunu napětí. Proud v detektoru je přímo úměrný koncentraci kyslíku. [17]



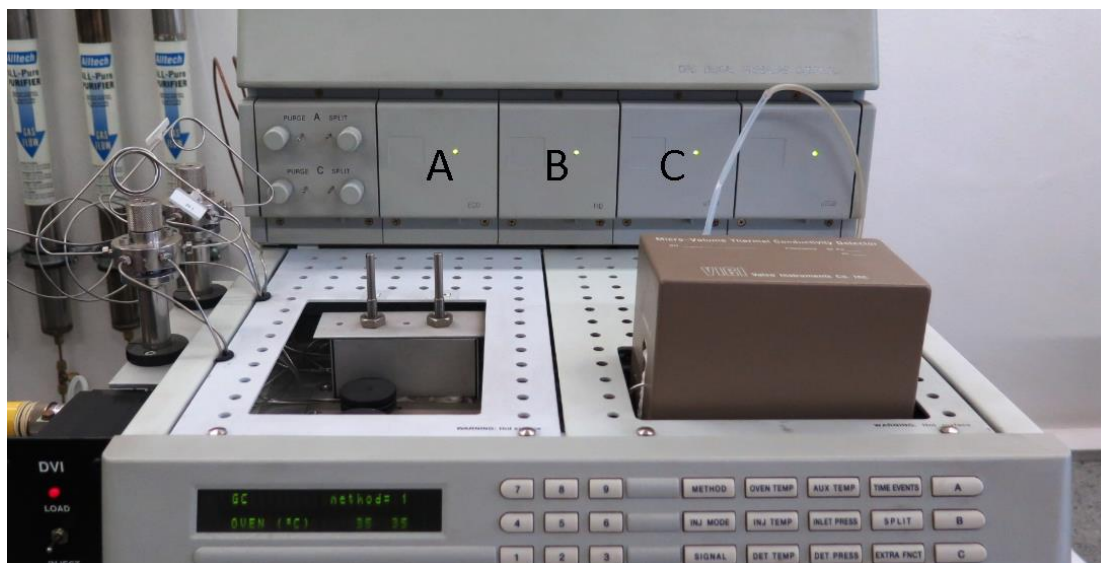
Obrázek 31 Infračervený analyzátor plynů TELEDYNE MODEL 7500.

8.4 Plynový chromatograf

Zjednodušené schéma plynového chromatografu na HZBS Ostrava tvoří nosný plyn (helium), dále regulátor průtoku, injektor vzorku, kapilární kolna, 3 detektory: detektor micro TCD – tepelně vodivostní detektor pro vyhodnocování vodíku, dále detektor FID – plamenově ionizační pro vyhodnocování vyšších uhlovodíků: etan C_2H_6 , etylen C_2H_4 , propan C_3H_8 , propylen C_3H_6 , acetylen C_2H_2 , isobutan C_4H_{10} , N-butan C_2H_{10} a detektor ECD – detektor elektronového záchytu pro vyhodnocování značkového plynu hexafluoridu sírového SF_6 . Součástí chromatografu je i počítač se speciální softwarem „Clarity“, který zobrazuje jednotlivé chromatogramy na monitoru počítače.



Obrázek 32 Plynový chromatograf DANI GC 1000



Obrázek 33 Plynový chromatograf DANI GC 1000 s použitými detektory

Poznámka k obr. 30:

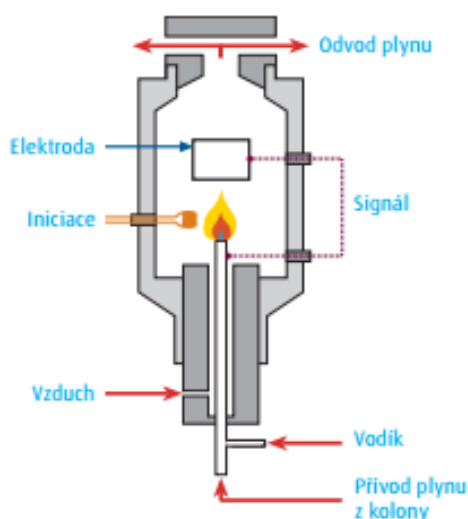
- A ECD detektor
- B FID detektor
- C μ TCD detektor

8.4.1 Plamenoionizační detektor

Plamenoionizační detektor (FID) je jeden z mnoha typů detektorů, které se používají v plynové chromatografii. Tento detektor má širokou oblast využití, např. při běžných kontrolách leteckého benzínu nebo petroleje. Jinou oblastí kde se může tento detektor využít je zkušebnictví. Zde se může využít například při výrobě potravinářských obalů z polystyrenu, kde je nutné analyzovat v nich obsažené zbytkové uhlovodíky, které mohou mít vliv na kvalitu jídla. [21]

Plamenoionizační detektor je vhodný pro analýzu metanu a uhlovodíků jako např. ethan, acetylen, ale také pro organické látky obsahující uhlovodíky a pro těkavé sloučeniny. V plamenoionizačním detektoru je vzorek nejdříve spalován plamenem vzniklým hořením vodíku v syntetickém vzduchu. V plamenu se tvoří ionty a volné elektrony. Nabitě částice v nosném plynu vytvářejí měřitelný tok proudu v prostoru mezi dvěma elektrodami detektoru. Výsledný tok proudu má větší intenzitu, než tok proudu vzniklého při průtoku pouze čistého nosného plynu a vodíku. Rozdíl změřeného signálu podává přenos informaci o vzorku, protože proud je přímo úměrný ionizaci, která závisí na složení vzorku. FID detektor, který

může být po doplnění sestavy používán pro mnoho specifických složek. Např. při předřazení methanizéru mohou být složky obsahující uhlík přeměněny na metan a poté mohou být rovněž analyzovány pomocí FID. CO a CO₂ jsou tímto způsobem analyzovány zcela běžně. Plamenoionizační detektory jsou extrémně citlivé a mají široký rozsah linearitu. Jejich nevýhodou je pouze destrukce vzorku. [21], [18]



Obrázek 34 Princip plamenoionizačního detektoru. [21]

Velmi důležitým aspektem je výběr vhodného nosného plynu k převedení vzorku z injektoru přes kolonu do detektoru. Takový plyn musí být inertní a nesmí se adsorbovat na materiál kolony. Jako nosné plyny pro FID se obvykle používají helium nebo dusík, výjimečně také vodík. Pomocné plyny – vodík a syntetický vzduch, naopak slouží jako palivo a oxidační plyn pro proces spalování. Nečistoty, zvláště uhlovodíky, vlhkost a kyslík působí rušivě, snižují citlivost a mohly by zhoršit mez detekce. Jejich obsah v pomocných plynech proto musí být pod stanoveným limitem. [21], [17]

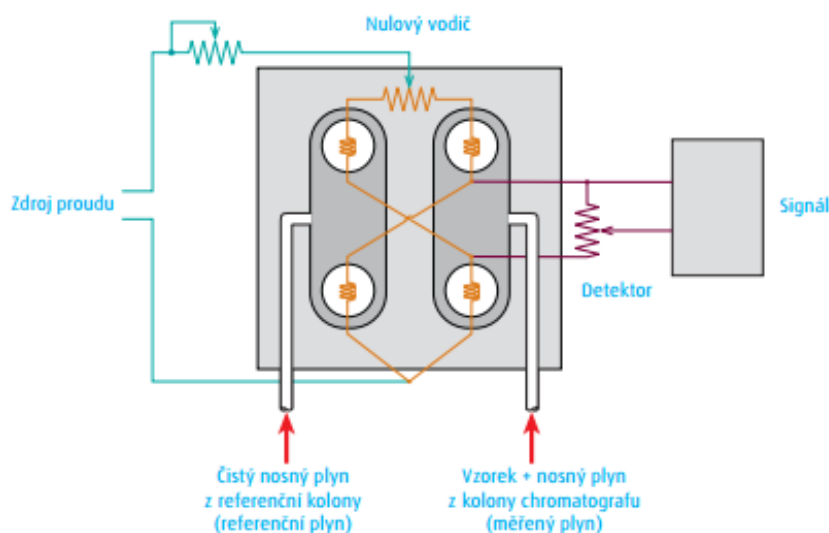
Jako všechny ostatní chromatografické metody je i plynová chromatografie srovnávací metodou a je tudíž nutné provést měření se standardní kalibrační směsí za účelem získání kalibrační křivky, ze které se následně odečítá koncentrace stanovené látky ze vzorku.

8.4.2 Micro – tepelně vodivostní detektor

Mikro – tepelně vodivostní detektor (μ TCD) funguje na principu vzájemného rozdílu tepelných vodivostí nosného plynu a kolonou odseparovaných komponentů. Vlákně detektoru obtékané nosným plynem je udržováno na konstantní teplotě. Pro udržení konstantní teploty vlákna je nutno při každé změně relativní tepelné vodivosti plynu procházejícího detekční

celou změnit hodnotu proudu, který vlákno vyhřívá a což se projeví změnou signálu. Tento princip je z hlediska vzorku nedestruktivní (tzn. na výstup detektoru lze připojit jiný typ detektoru) velikost signálu je přímo úměrná koncentraci vzorku.

Micro TCD detektor je založený na principu tepelné vodivosti. Měřený plyn spolu s nosným plynem prochází měřicí celou. Druhá cela slouží jako referenční a protéká jí pouze čistý nosný plyn. V obou celách je umístěno žhavicí vlákno. Pokud je tepelná vodivost měřeného plynu vyšší než plynu referenčního, teplota vlákna se sníží a naopak. Změna teploty způsobí měřitelnou změnu elektrického odporu, která je přímo úměrná koncentraci stanovované látky ve vzorku. [22]



Obrázek 35 Princip micro TCD detektoru. [22]

Pro chemicky aktivní sloučeniny, jako jsou kyseliny nebo halogenované látky, by neměl být μ TCD používán, protože mohou ničit žhavicí vlákno a tím snižovat citlivost detektoru. Oxidující látky mohou poškodit žhavicí vlákno a zároveň způsobit netěsnost a následný únik do vnějšího prostředí.

Pro optimální a správné fungování μ TCD jsou rozhodující následující faktory [22]:

- Teplota detektoru
- Rychlost proudění nosného plynu
- Odpor žhavicího vlákna

Všechny tyto faktory musí být pro dosažení reprezentativních výsledků optimální.

V GC μ TCD se plyn používá jak k převedení měřeného plynu z kolony do μ TCD, tak jako referenční plyn. V GC- μ TCD musí být referenční plyn shodný s nosným plynem. Jako pro ostatní metody GC musí být i v tomto případě nosný plyn inertní a nesmí se adsorbovat na materiál kolony. Typickým nosným plynem pro μ TCD je helium, protože má vysokou tepelnou vodivost. Používá se rovněž dusík, argon nebo vodík. Výběr závisí na druhu stanovované látky. μ TCD nejlépe pracuje v případě, kdy je velký rozdíl mezi tepelnou vodivostí nosného plynu a stanovované látky. [22]

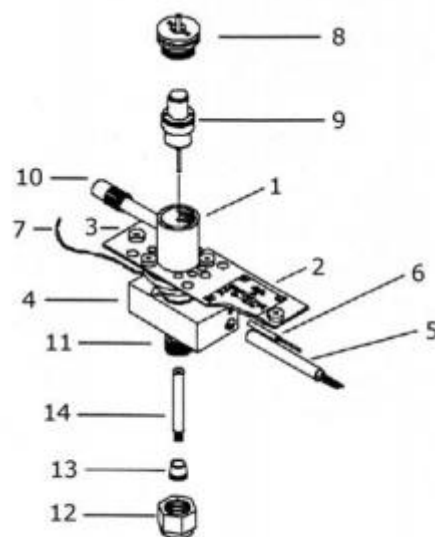
8.4.3 Detektor elektronového záchytu

Plynová chromatografie využívající detektor s elektronovým záchytem je velmi citlivou metodou, která se používá pro analýzy velmi nízkých koncentrací. V praxi se používá k analýze halogenových sloučenin a primárně se používá v těchto oborech:

- ekologie,
- soudní znaleství,
- farmaceutika.

Detektor elektronového záchytu (ECD) funguje na principu interakce elektronegativních atomů s volnými elektrony za vzniku negativních iontů. Množství elektronů účastnících se reakce je úměrné koncentraci detekované sloučeniny a její elektronové afinitě (schopnosti zachytávat elektrony). Elektrony jsou vytvářeny ionizací nosného plynu radioaktivním zdrojem, který produkuje β částice. Nosný plyn vycházející z chromatografické kolony je směšován s přídatným (detektorovým) plynem. Tato směs plynů vstupuje do ionizační komory se dvěma elektrodami. Katoda je zdrojem nízkenergetického radioaktivního záření (Ni63). Nosný plyn vstupuje z kolony do vnitřního prostoru detektoru (komory), kde jsou jeho molekuly ionizovány. Díky této interakci vznikají volné elektrony a pozitivní ionty plynu. Pokud je na elektrody vložen konstantní proud, dojde díky elektrickému poli k pohybu iontů k příslušným elektrodám. Tím dojde ke vzniku konstantního proudu v detektoru. Tento proud je vhodně zesílen v elektrometru a je zaznamenáván jako konstantní hodnota. Jakmile se do komory detektoru dostanou sloučeniny s vysokou elektronovou afinitou, zachytávají elektrony a vzniknou z nich anionty. To má za následek snížení počtu elektronů a tedy i proudu. Množství úbytku elektronů je úměrné koncentraci detekované sloučeniny a její elektronové afinitě (schopnosti zachytávat elektrony), což se využívá pro kvantitativní výpočet její koncentrace. Detektor je napájen frekvenčním napětím (impulzy), které zajišťuje konstantní proud v elektronickém obvodu. V době, kdy vstupuje do detektoru pouze nosný plyn, se

jedná o nízkofrekvenční impulzy f_0 . V okamžiku, kdy dojde k zachytávání elektronů nějakou sloučeninou přítomnou v detektoru, zvyšuje elektronický obvod frekvenci impulzů f_c , aby byl zachován konstantní proud. Během analýzy je měřen rozdíl těchto frekvencí ($f_c - f_0$), který je úměrný koncentraci a elektronové afinitě detekované látky. Tato změna je reprezentována signálem z detektoru. [25]



Obrázek 36 Princip ECD detektoru. [16]

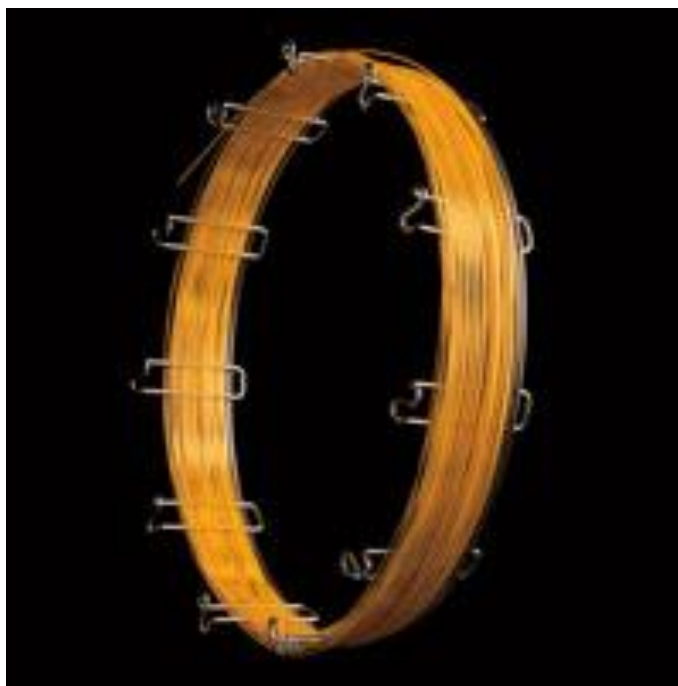
Detektor ECD se skládá z kompaktního těla a elektronické řídicí jednotky. Tělo detektoru se skládá z nerezového válce (1) usazeného na desku (2), která je připevněna k plynovému chromatografu dvěma šrouby (3). Vyhřívání zajišťuje hliníkový blok (4) obsahující topení – odpor (5) a teplotní čidlo (6). Detektor je vybaven přívodní kapilárou (7) pro přídavný detektorový plyn, který se připojuje k nosnému před vstupem do komory detektoru. Výstup z detektoru (8) se nachází v jeho horní části, nad ionizační komorou, která je umístěna uvnitř detektoru. Komora má koaxiální uspořádání: sběrná elektroda (anoda) je umístěna soustředně vůči nerezovému válci, který je připojen k uzemnění (katoda). Ionizační zdroj se skládá z destičky s galvanicky nanesenou vrstvou izotopu niklu ^{63}Ni , která je umístěna uvnitř komory detektoru. [16]

U plynové chromatografie, kde se využívá ECD detektor má velký význam použitý nosný plyn, který přivádí vzorek stanovené látky z injektoru přes kolonu do ECD. Stejně jako u ostatních GC metod musí být nosný plyn inertní a nesmí se adsorbovat na materiál kolony. Jelikož je ECD detektor citlivý na vlhkost musí mít nosný plyn, definovaný nízký obsah vodních par. Dále je důležité, aby neobsahoval halogenderiváty organických sloučenin, které

jsou typickými analyty při detekci s použitím ECD. Z těchto důvodů jsou jako vhodné nosné plyny doporučovány helium nebo dusík bez halogenderivátů organických sloučenin. K vytvoření volných pomalých elektronů je třeba dusík nebo metan (nejčastěji ve směsi metan/argon). [25]

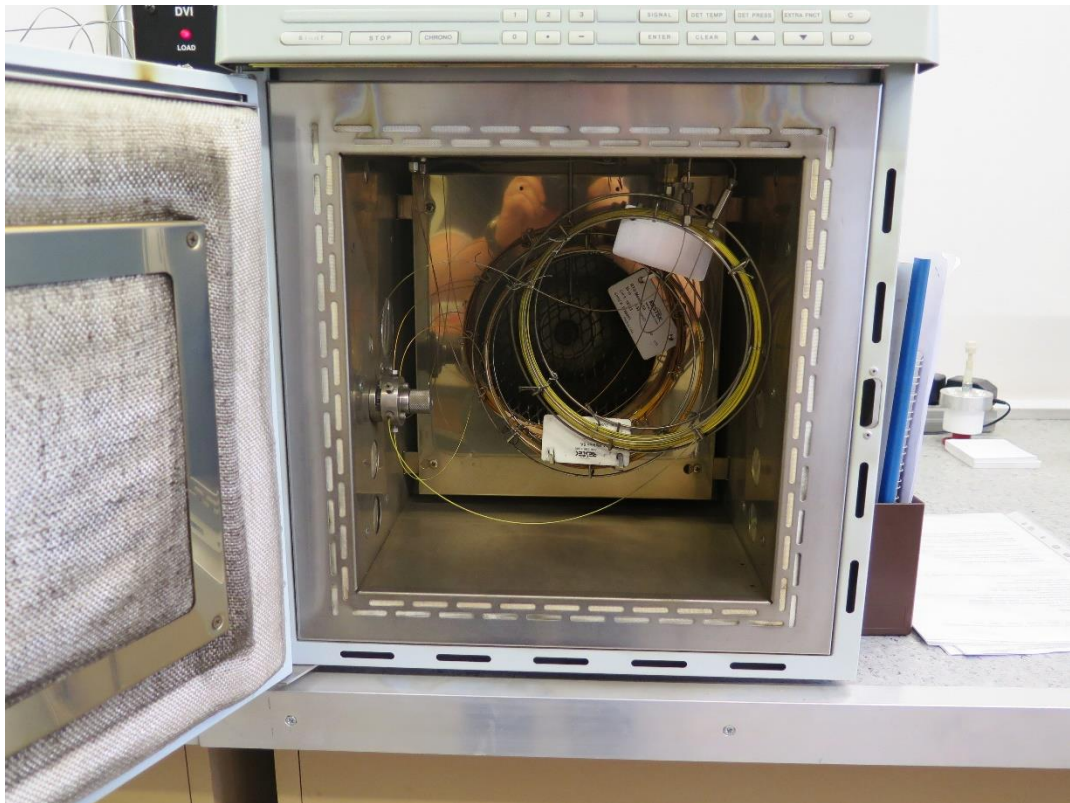
8.4.4 Použitá kolona v plynovém chromatografu

V plynovém chromatografu DANI GC 1000 je použita kolona Rt-QS-BOND 0.53mm ID, 30m, 20um, viz obr. 37. Kolona byla vyrobena firmou Restek, která vyvinula nový způsob výroby PLOT kolon se souosými, stabilizovanými adsorbčními vrstvami. Tato nová generace PLOT kolon vykazuje konstantní průtok (permeabilitu) a má výrazně zvýšenou mechanickou stabilitu. To má za následek jednodušší provoz, zlepšenou separaci a snížení úniku částic z kolon. Vyšší stabilita představuje zlepšení opakovatelnosti retenčních časů, virtuálně žádné spíkování detektoru a delší životnost.



Obrázek 37 Použitá kolona od firmy Restek - Rt-QS-BOND. [23]

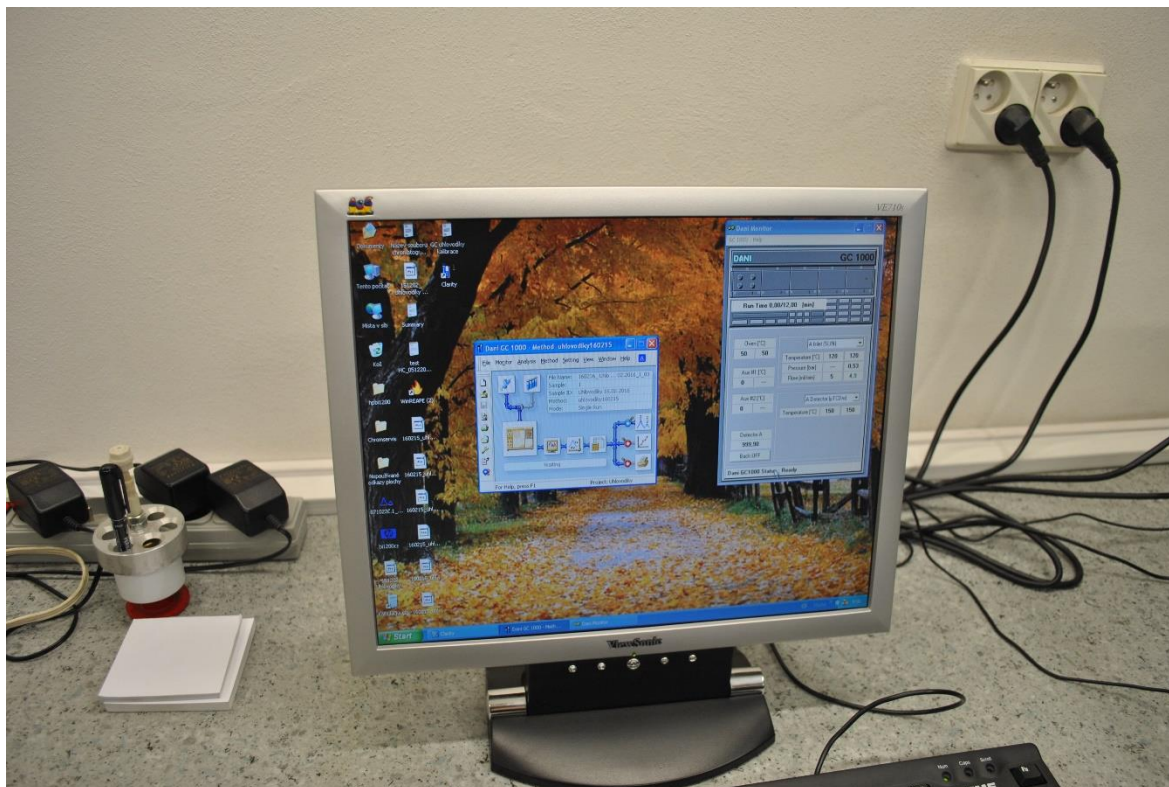
Na níže uvedeném obrázku je možno vidět vnitřní část plynového chromatografu DANI GC 1000 s kolonou od firmy Restek – Rt-QS-BOND.



Obrázek 38 Vnitřní část plynového chroma
tografu DANI GC 1000 s použitou kolonou Restek - Rt-QS-BOND.

8.5 PC a Software

K analýze a vyhodnocování vzorků důlního ovzduší byl použit běžný stolní počítač s operačním systémem Windows XP Professional. Na tomto počítače je nainstalovaný speciální software „Clarity“, který je propojený s plynovým chromatografem DANI GC 1000. V softwaru „Clarity“ bylo možné přednastavení jednotlivých režimů chromatografu. Jednotlivé režimy a funkce, který program Clarity umožňuje jsou popsány v následujících kapitolách.



Obrázek 39 Ukázka spuštěného softwaru „Clarity“ v měřící laboratoři.

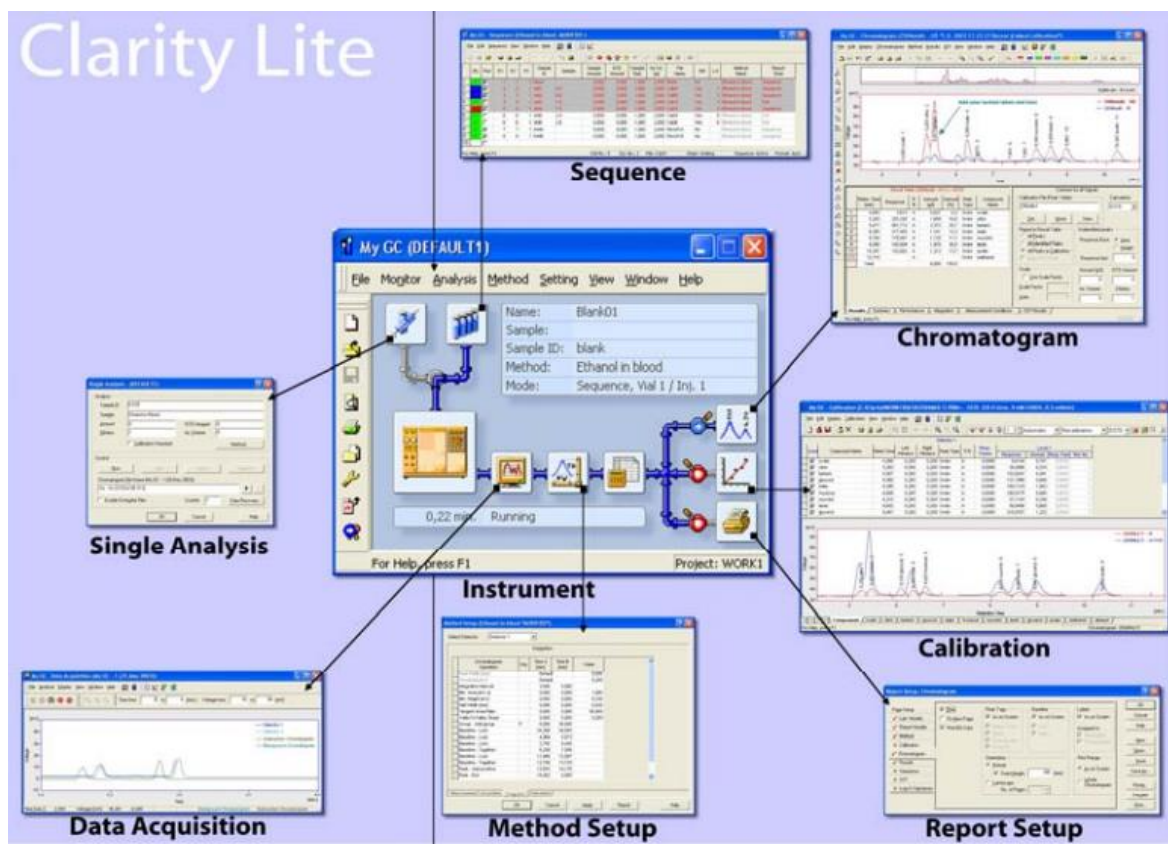
8.5.1 Popis softwaru Clarity

Chromatografický software Clarity je velmi účinným nástrojem pro sběr, zpracování a vyhodnocení dat z libovolného plynového nebo kapalinového chromatografu. Umožňuje zpracovávat analýzy s řádově stovkami píků, jejichž šířka se může pohybovat od desetin vteřin do deseti minut. Díky nastavitelnému rozsahu vstupního A/D převodníku (od ± 156 mV do ± 10 V) lze stanici připojit k výstupu prakticky kteréhokoliv chromatografu.

Software Clarity sbírá chromatografická data nezávisle, tzn. „na pozadí“; zatímco jsou analyzována nasbíraná data, je možnost korigování průběhu základní linie, provádění nekalibrovatelných i kalibrovatelných výpočtů, nebo pracovat v jiném programu. Naměřené výsledky je poté možné vytisknout na libovolné tiskárně. Tiskový výstup je možné si upravit na míru, širokou škálou volitelných parametrů. Tabulky, data a obrázky chromatogramů je možné exportovat do souborů nebo přímo vkládat do ostatních programů v systému Windows.

Pomocí kalibračních souborů lze provádět kalibrované výpočty metodou externího nebo interního standardu. Každý kalibrační soubor může obsahovat libovolné množství látek kalibrovaných až na 20 koncentračních úrovních.

Na obrázku viz níže, je možné vidět základní strukturu hlavního a vedlejších oken softwaru „Clarity“.



Obrázek 40 Základní struktura softwaru „Clarity“.

V okně Instrument se nachází všechny prostředky pro práci na jednom chromatografu. Obsahuje základní informační tabulku a grafické schéma zpracování analýzy. Kliknutím na jednotlivé ikony ve schématu resp. příkazy v menu lze zobrazit okna umožňující provést požadované akce.

Okno Chromatogram slouží pro zobrazení, úpravu a vyhodnocování výsledných chromatogramů.

Okno Calibration slouží pro vytváření, úpravu a zobrazení kalibračních křivek.

Okno Sequence slouží pro definici sekvenčního měření pro více analýz. Tato funkce se vybírá v případě, kdy uživatel má k dispozici více vzorků pro analýzu a nechce všechny vzorky měřit po jednom.

Okno Single Analysis slouží oproti funkci Sequence jen pro jeden určitý vzorek. Funkce Single Analysis byla vybrána pro měření vzorků důlního ovzduší, které jsou použity v této diplomové práci.

Okno Report Setup slouží k finální úpravě před tiskem. V tomto okně lze nastavovat a měnit, co bude vytisknuto. Lze zde měnit tiskový styl a další funkce, které se týkají samotného tisku.

Okno Method Setup slouží jako nástroj pro snadný popis a nastavení všech podmínek měření a pro snadné použití stejných podmínek pro podobná měření v softwaru „Clarity“.

Okno Data Acquisition slouží k sledování průběhu driftu a šumu na základní linii měření.

9 ANALÝZA VYBRANÝCH VZORKŮ

Všechny vzorky, které jsou použity, byly odebrány ze stejné sekce. Toto odběrové místo se nachází za hrází H1, sekce č. 36, viz obr. 25. Tato sekce se nachází cca 600 m za hrází H1. K této sekci je dovedena hadička a samotný odběr vzorků by realizován ejektorem, který slouží k dálkovým odběrům z nepřístupných míst. Celý postup odběru vzorků důlního ovzduší pomocí ejektoru byl detailně popsán v teoretické části práce v kapitole. 5.2.

9.1 Výběr vzorků důlního ovzduší

Prvních 6 vybraných vzorků, které jsou použity v této diplomové práci, byly odebrány v 8. a 9. měsíci roku 2015, konkrétně v následujících dnech:

- 27.8 2015,
- 28.8 2015,
- 31.8 2015,
- 1.9 2015,
- 2.9 2015,
- 3.9 2015.

Jak již bylo dříve zmíněno, v tomto měsíci byl inspekční službou důlního závodu 3 povolán důlní výjezd HBZS Ostrava z důvodu zvýšené koncentrace CO ve výdušných větrech porubu č. 074 799, viz obr. 35. Pravidelnými odběry byl sledován stav vyvíjející se situace.

Druhá řada vzorků byla odebrána v 10. a 11. měsíci roku 2015, kdy došlo k druhému uzavření celého důlního díla z důvodu opětovného zapaření uhlí a vývinu plynů potvrzující rozvíjející požár:

- 19.10 2015,
- 23.10 2015,
- 27.10 2015,
- 30.10 2015,
- 3.11 2015,
- 6.11 2015.

9.2 Postup při analýze vybraných vzorků

Celému postupu analýzy vzorků důlního ovzduší předcházela samotný odběr. Jak již bylo dříve zmíněno, odběr všech vzorků, které byly použity v této práci, probíhal pomocí ejetoru, který se používá na dálkové odběry z nepřístupných míst.

Po samotném odběru bylo nutné, aby vzorkař, který prováděl samotný odběr důlního ovzduší, provedl pečlivý záznam o odběru vzorků. Záznam o odběru vzorků důlního ovzduší je totiž důležitým dokladem pro další evidenci v laboratoři a následném konečném vyhodnocení. Záznam o odběru vzorků se provádí většinou na předtištěné formuláře, viz obr. 18. Úloha vzorkaře je velmi důležitá, neboť na výsledcích rozborů závisí nejen základní rozhodnutí vedoucího likvidace havárie a následné příkazy k provádění jednotlivých prací, ale také bezpečnost záchranářů a celé akce.

Po záznamu o odběru vzorků přichází na řadu přeprava vzorků důlního ovzduší do laboratoře HBZS, kde byl vzorek poté detailně zanalyzován. Všechny použité vzorky byly odebrány do skleněných vzorkovnic, viz obr. 20. Celý postup přepravy vzorků byl popsán v teoretické kapitole 4.5.

Jakmile byl vzorek důlního ovzduší bezpečně dopraven vyškoleným zaměstnancem do laboratoře HBZS, začala nejdůležitější fáze, tj. samotné měření.

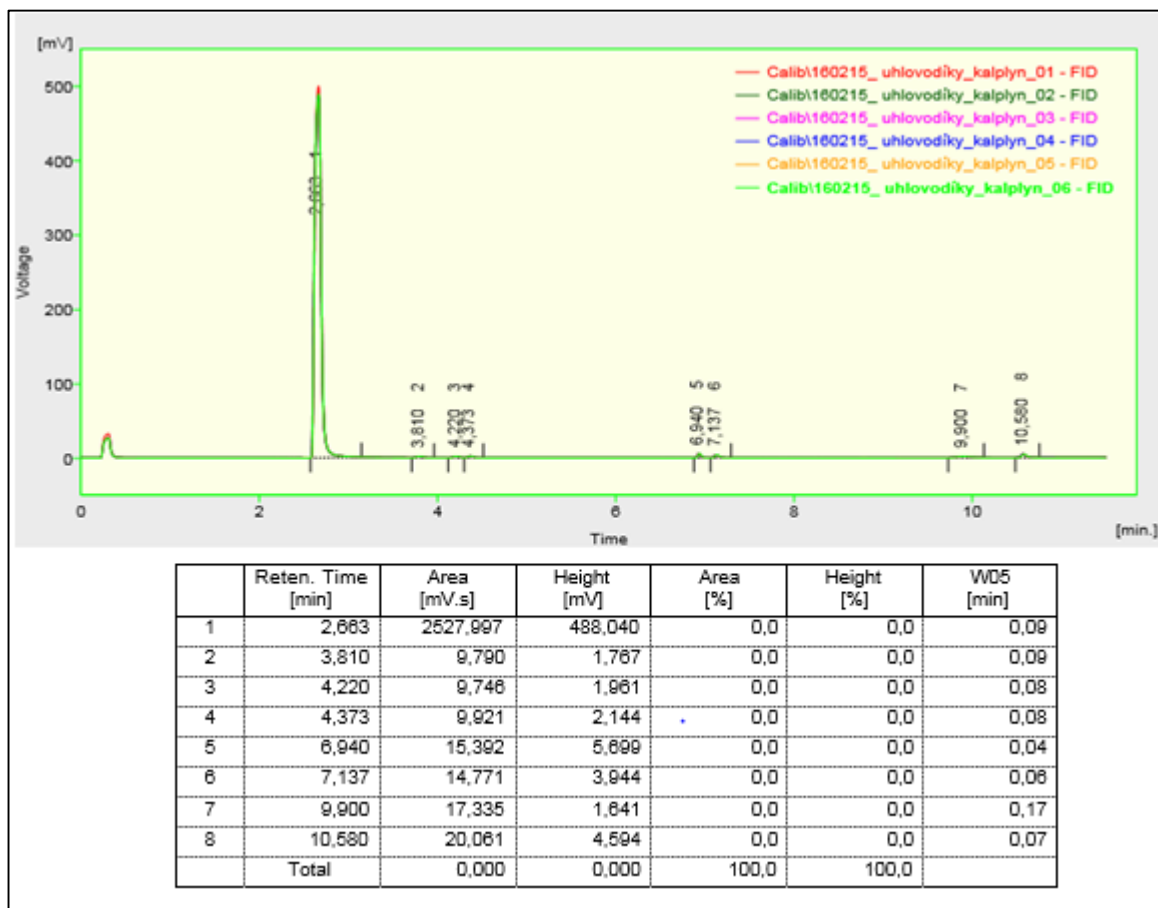
Jak již bylo dříve zmíněno, měření probíhalo na dvou přístrojích:

- na infračerveném analyzátoru TELEDYNE 7500,
- na plynovém chromatografu DANI GC 1000.

Před samotným měřením bylo nutné nejprve provést kalibraci plynového chromatografu, kterým se poté analyzoval vzorek důlního ovzduší na vyšší uhlovodíky. Kalibrační tlakové láhve s vyššími uhlovodíky, viz obr 30, byly předem namíchány v přesně definovaných koncentracích. Samotná kalibrace proběhla tak, že v softwaru „Clarity“ byl vybrán mód, který je určen na kalibrování plynového chromatografu. V tomto kroku proběhla celá kalibrace, která by se měla z preventivních důvodů opakovat každý měsíc.

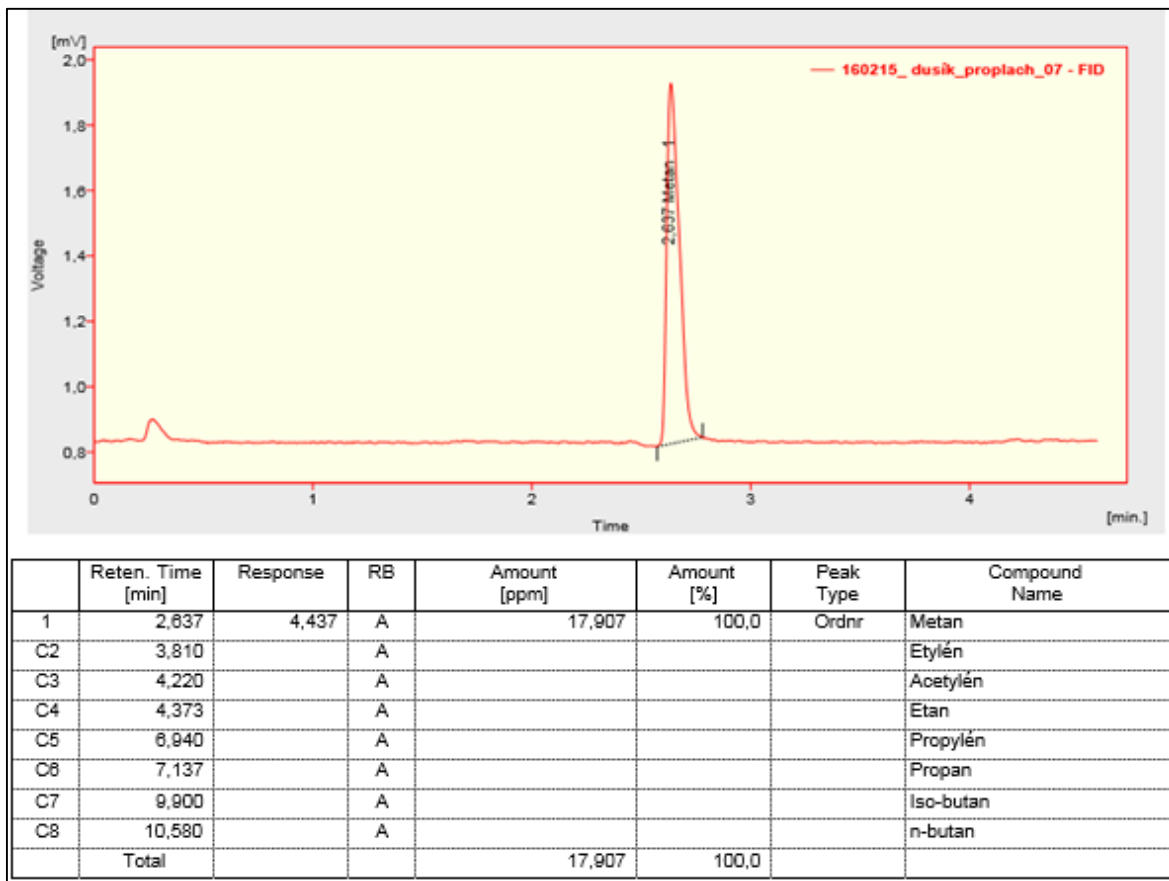
Během všech měření byla kalibrace zopakována celkem 6x. Jakmile byla dokončena poslední (šestá) kalibrace plynového chromatografu, musely se hodnoty všech šesti chromatogramů zprůměrovat, aby vznikl jeden jediný chromatogram. Podle tohoto chromatogramu

se poté odečítaly všechny hodnoty vzorků, který byly v této diplomové práci použity a následně zanalyzovány. Kalibrační chromatogram ze všech šesti měření je možné vidět na obrázku níže.



Obrázek 41 Kalibrační chromatogram na vyšší uhlovodíky.

Po každé kalibraci bylo nutné kolonu plynového chromatografu propláchnout čistým dusíkem. Tento cyklus se provádí z toho důvodu, aby v koloně chromatografu nezůstaly zbytky jednotlivých plynů z předchozích měření. Pokud by se chromatograf neproplachoval, došlo by k smíchání plynů z obou měření, což by vedlo k špatným a ovlivněným výsledkům. Proplachování plynového chromatografu bylo prováděno nejen při kalibraci, ale rovněž při každém měření samotných vzorků. Chromatogram po propláchnutí dusíkem je možné vidět na obr. 42. Na tomto chromatogramu je vidět, že v koloně zbylo jen stopové množství metanu, což pro další měření nemá žádný vliv.



Obrázek 42 Chromatogram po propláchnutí kolony dusíkem.

Po kalibraci plynového chromatografu se přešlo k samotnému měření vzorků.

Vzorek důlního ovzduší, který byl odebrán do skleněné vzorkovnice, byl nejprve ponořen do kýble s běžnou pitnou vodou, do které byl přidán indikátor kyselosti (resp. pH roztok). Poté byla do tohoto roztoku pomalým přikapáváním přidána kyselina chlorovodíková (HCl „čistá“, ředěná 1:1). Tento cyklus trval tak dlouho, dokud výsledný roztok zřetelně nezčernal. Do tohoto roztoku byla poté ponořena skleněná vzorkovnice se vzorkem důlního ovzduší, viz obr. 43.



Obrázek 43 Skleněná vzorkovnice s odebraným vzorkem důlního ovzduší, který je ponořen v nádobě s roztokem.

Jakmile byla vzorkovnice se vzorkem důlního ovzduší ponořena v roztoku s indikátorem kyselosti a kyselinou chlorovodíkovou, přistoupilo se k samotnému měření. Vzorkovnice je ponořena v roztoku proto, aby nedošlo při uvolnění tlačných ventilů k nasátí okolního ovzduší. Postup uvolnění tlačných ventilů a napojení na infračervený analyzátor byl následující:

- nejdříve byl povolen tlačný ventil na spodní straně vzorkovnice, která byla ponořena ve vodě,
- následně se vrchní hadička od skleněné vzorkovnice napojila na hadičku, která vede do čerpadla infračerveného analyzátoru, viz obr. 44,
- nakonec byl uvolněn tlačný ventil na vrchní straně, aby došlo k propojení skleněné vzorkovnice a infračerveného analyzátoru, viz obr. 45,
- čerpadlo infračerveného analyzátoru si následně nasálo vzorek důlního ovzduší ze skleněné vzorkovnice a došlo k samotnému analyzování.



Obrázek 44 Spojení skleněné vzorkovnice s infračerveným analyzátozem.



Obrázek 45 Uvolnění vrchního tlačného ventilu skleněné vzorkovnice.



Obrázek 46 Spojená skleněná vzorkovnice se vzorkem důlního ovzduší a infračerveným analyzátozem.

Jakmile byla spojená skleněná vzorkovnice se vzorkem důlního ovzduší a infračerveným analyzátozem, viz obr. 46, spustila se první část analýzy. V této první části měření byl použit už dříve zmíněný infračervený analyzátor, který slouží k rozboru základních složek důlního ovzduší (oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, metanu a kyslíku).

Principy měření těchto jednotlivých plynů za pomoci infračerveného analyzátoru byly popsány v kapitole 8.3. Samotné měření na tomto přístroji trvalo cca 1 min. Po uplynutí této doby infračervený analyzátor zobrazil na displeji hodnoty koncentrací jednotlivých plynů, viz obr 47.



Obrázek 47 Zobrazení koncentrací jednotlivých plynů na displeji infračerveného analyzátoru plynů.

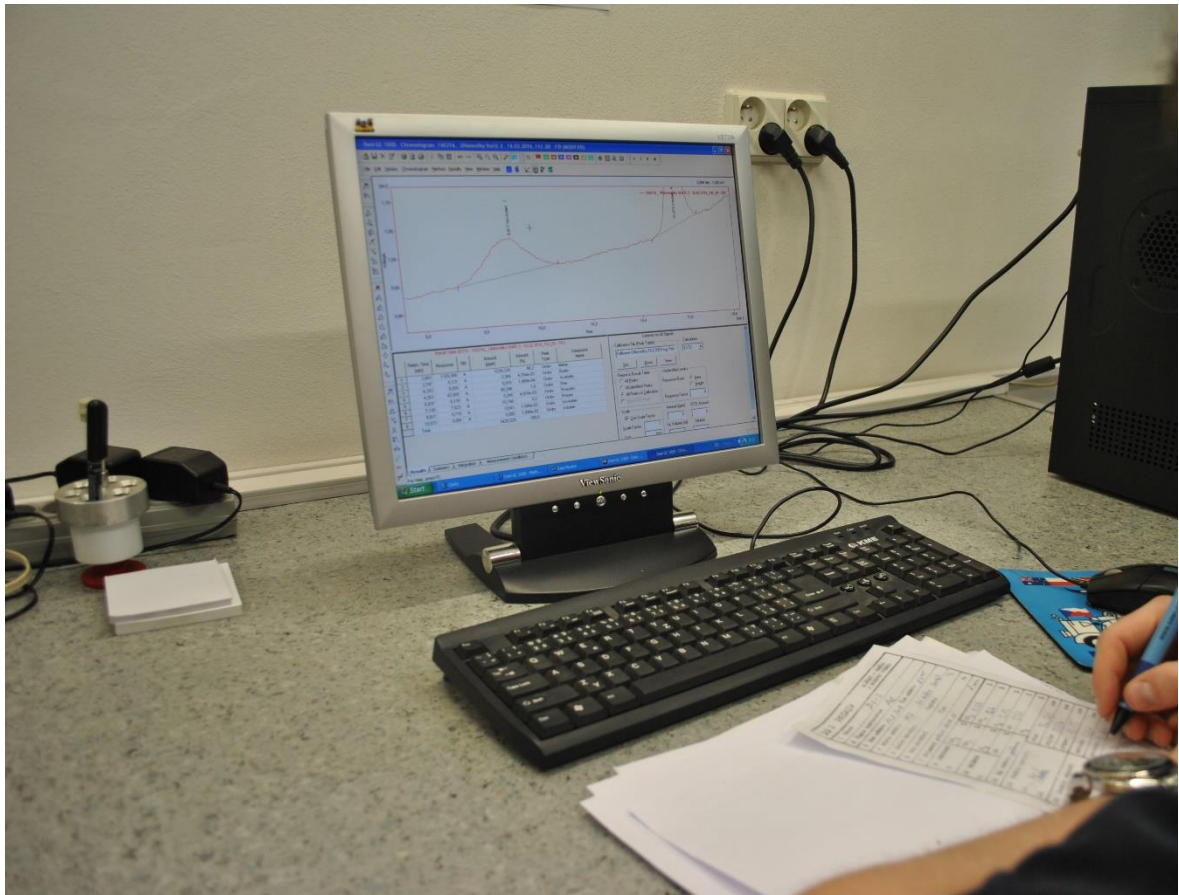
Koncentrace oxidu uhličitého, metanu a kyslíku byly na displeji zobrazeny v procentech. Koncentrace oxidu uhelnatého byla zobrazena v jednotkách ppm.

Po skončení samotné analýzy bylo nutné hodnoty koncentrací všech plynů zapsat do speciálního listu - Hlášení o odběru a rozboru důlního ovzduší, viz obr. 18.

Ihned po skončení analýzy základních plynů pomocí infračerveného analyzátoru se vzorek automaticky nastříkl do plynového chromatografu. Na plynovém chromatografu byl vzorek analyzován nejprve pomocí FID detektoru. Tento detektor analyzoval vzorek na vyšší uhlovodíky: etan, etylen, propan, propylen, acetylen, isobutan a N-butan. Teoretický princip měření na plynovém chromatografu byl popsán v kapitole 7.2. Celá analýza na FID detektoru trvala cca 13 minut. Po skončení této analýzy bylo nutné výsledek vyhodnotit v softwaru „Clarity“. Toho bylo docíleno tak, že se hodnoty jednotlivých plynů ve vzorku odečetly od kalibračního chromatogramu.

Po analýze na FID detektoru následovala ještě analýza na μ TCD detektoru. Tento detektor byl použit na analýzu vodíku. Hodnoty koncentrací z μ TCD detektoru byly vypsány společně s ostatními hodnotami v tabulkách. Chromatogramy z měření na μ TCD detektoru v této práci nebyly prezentovány.

Po tomto kroku byly tedy známy všechny koncentrace plynů v měřeném vzorku důlního ovzduší.



Obrázek 48 Zapisování hodnot koncentrací po analýze plynovým chromatografem do listu Hlášení o odběru a rozboru důlního ovzduší.

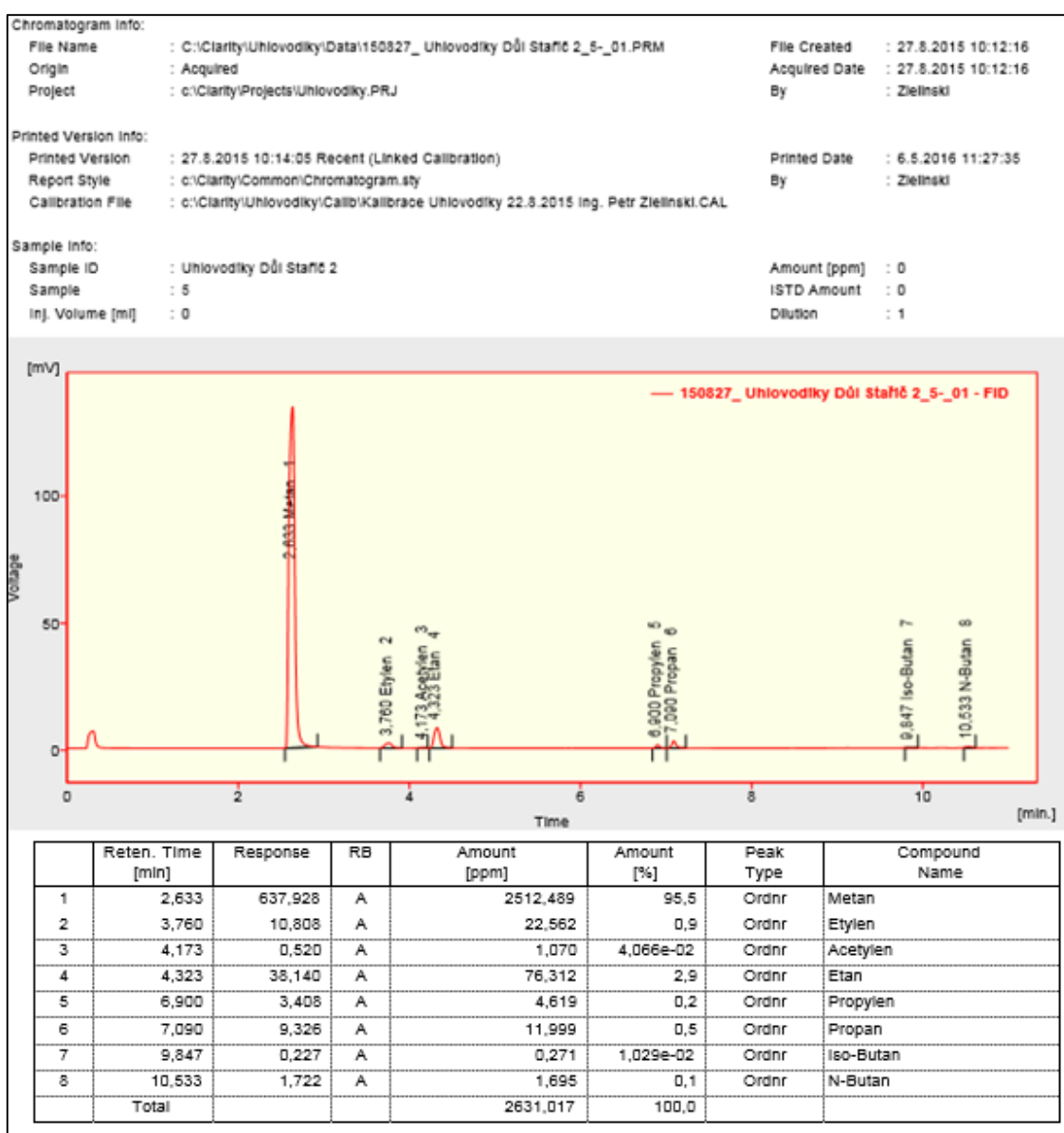
V posledním kroku, viz obr 48, proběhlo zapisování hodnot všech vyšších uhlovodíků, které byly analyzovány plynovým chromatografem. Tyto hodnoty se opět zapisovaly do speciálního listu - Hlášení o odběru a rozboru důlního ovzduší. Kompletně vyplněný list se všemi hodnotami se po každém měření uchovává.

Celý výše popsáný postup měření bylo nutno opakovat pro všechny použité vzorky důlního ovzduší.

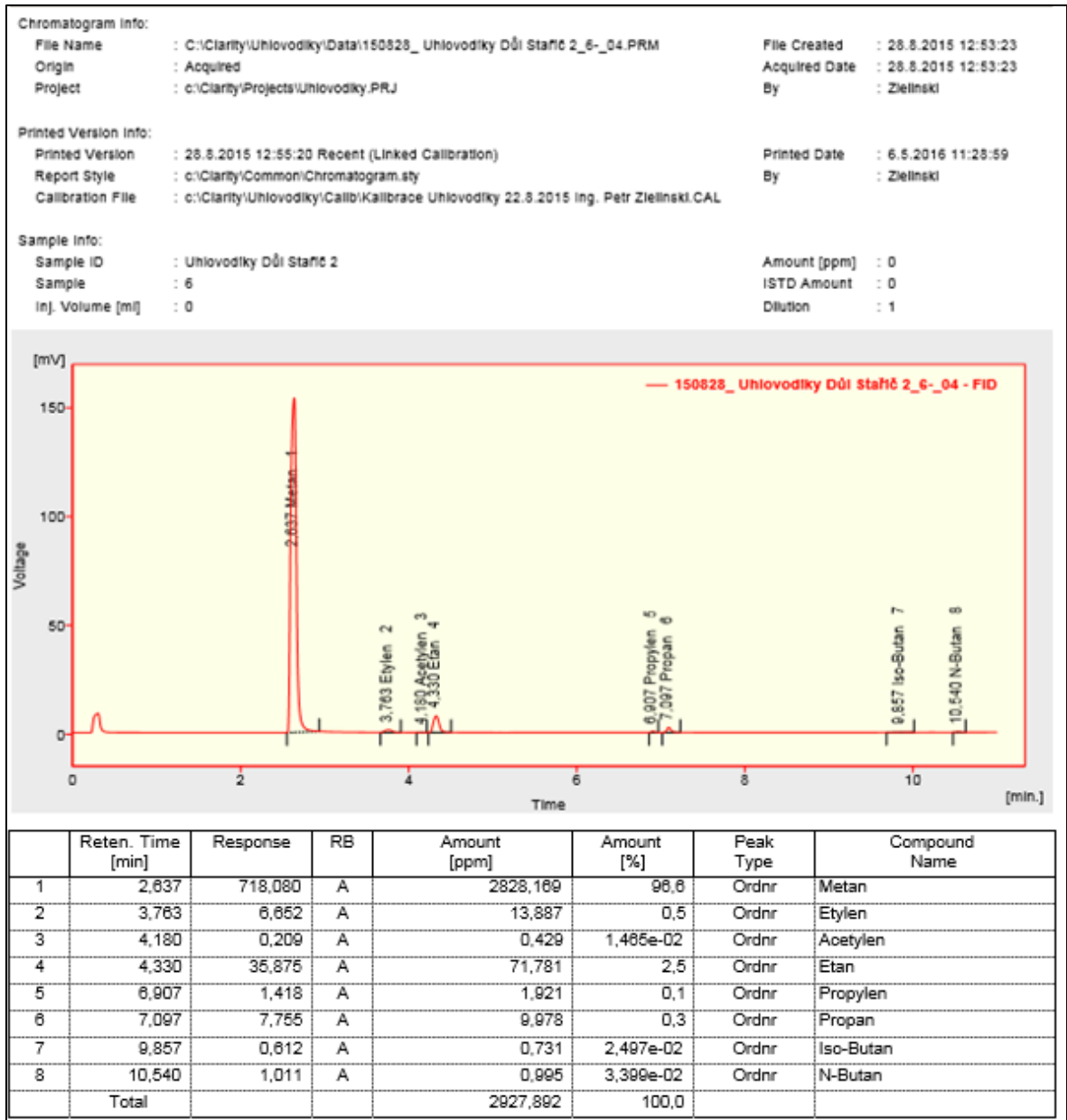
9.3 Chromatogramy naměřených dat

V této kapitole budou prezentovány všechny výsledné chromatogramy vyšších uhlovodíků, které byly naměřeny na FID detektoru. Jak již bylo dříve zmíněno, vzorky byly odebrány z reálného provozu na Důlním závodě 3, který se nachází v lokalitě Staříč. Vzorky byly rozděleny do dvou kategorií: po prvním uzavření důlního díla (8. - 9. měsíc roku 2015) a po druhém uzavření důlního díla (10. -11. měsíc roku 2015). Konkrétní dny, kdy byly vzorky odebrány, byly vypsány v kapitole 9.1.

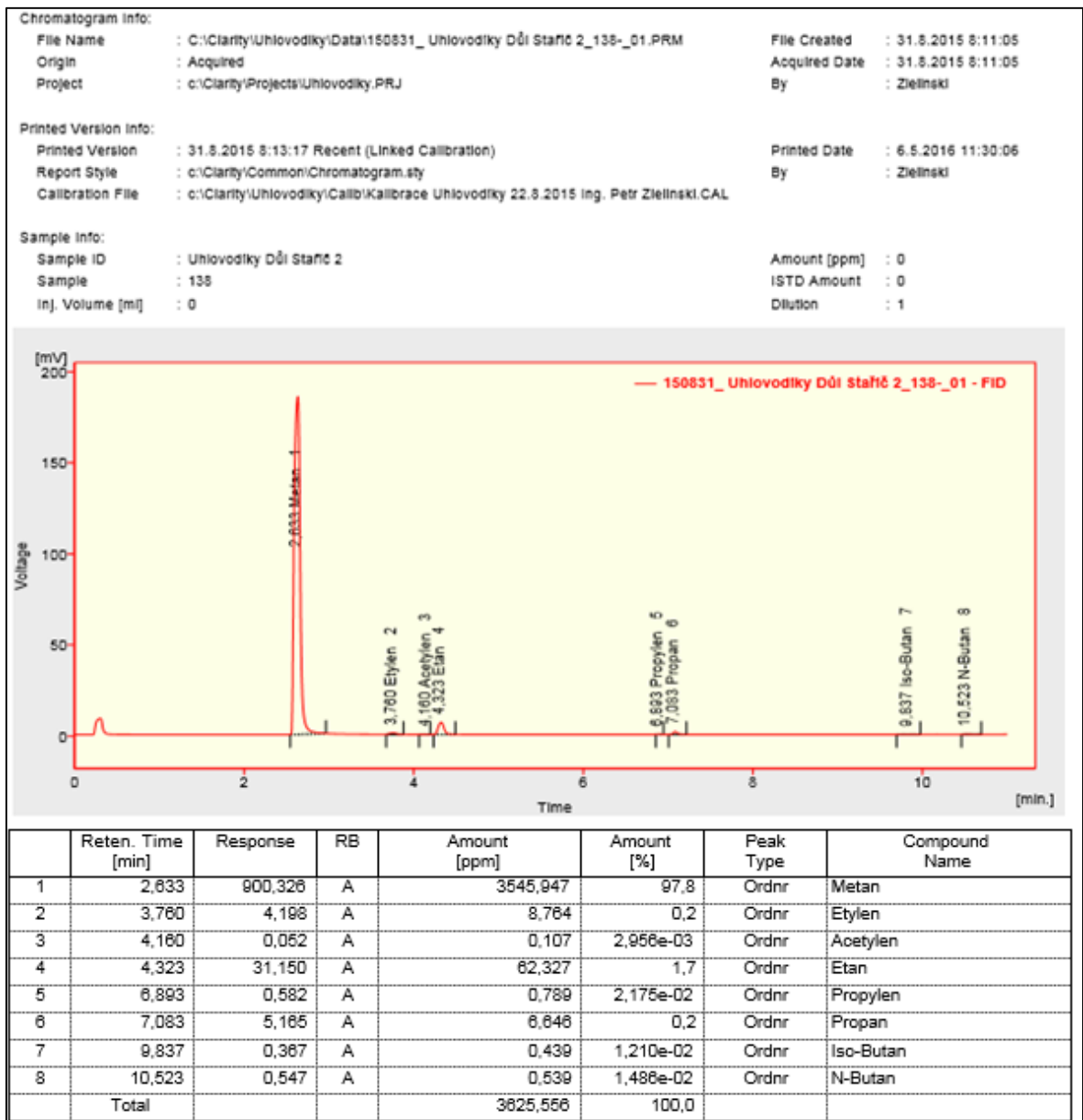
9.3.1 Chromatogramy vzorků po prvním uzavření důlního díla



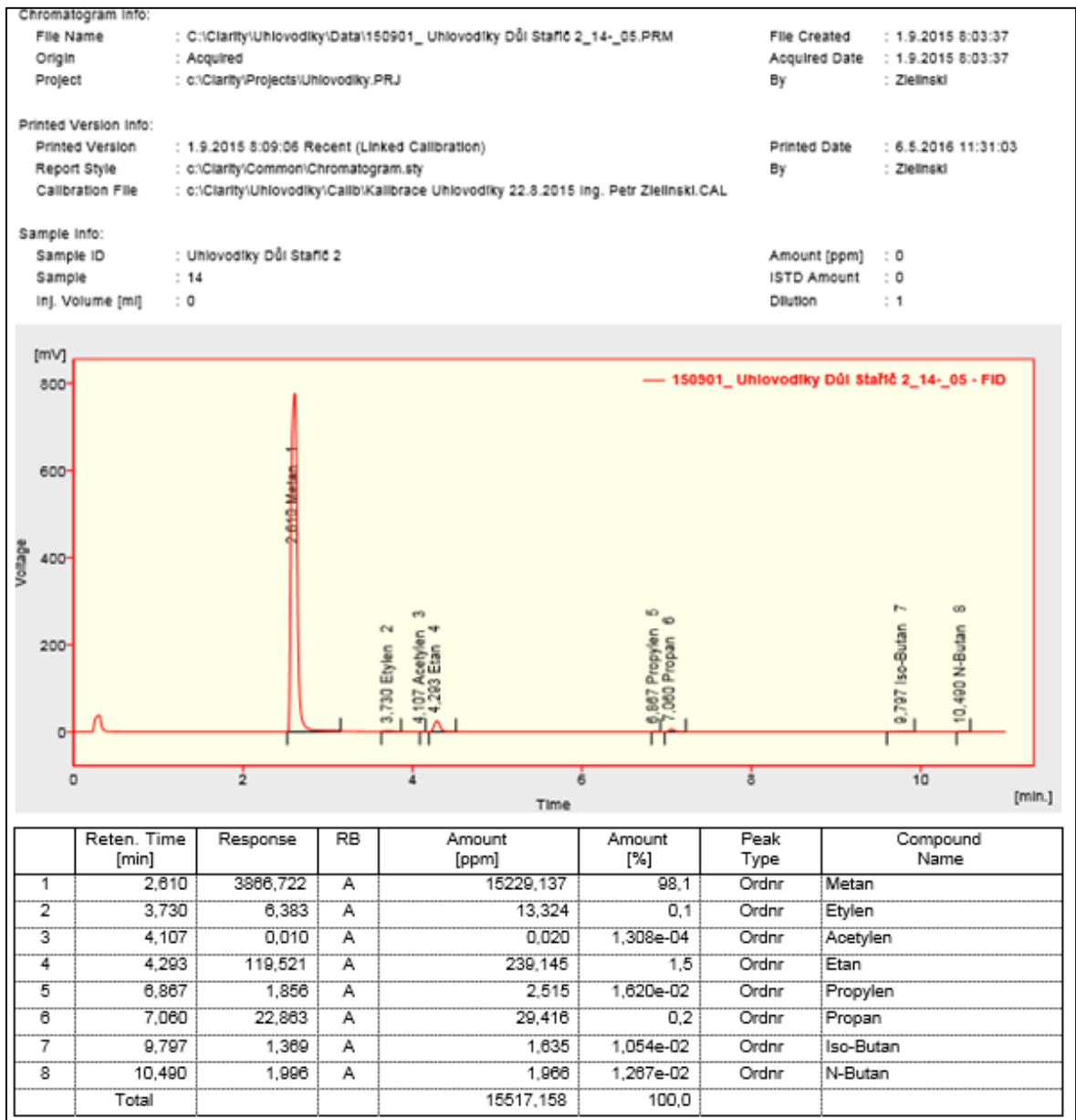
Obrázek 49 Chromatogram vzorku z 27.8.2015 (první uzavření).



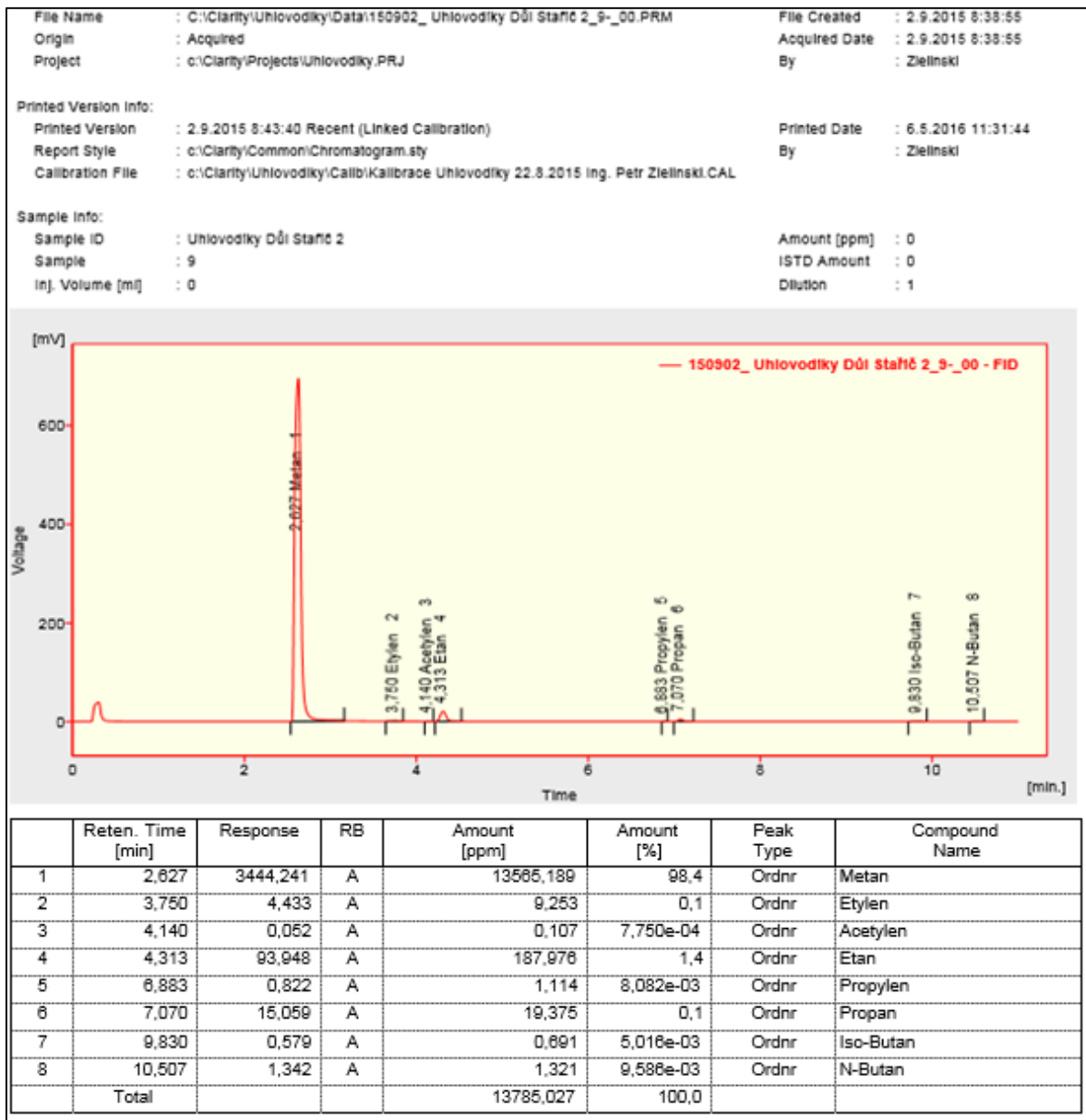
Obrázek 50 Chromatogram vzorku z 28.8.2015 (první uzavření).



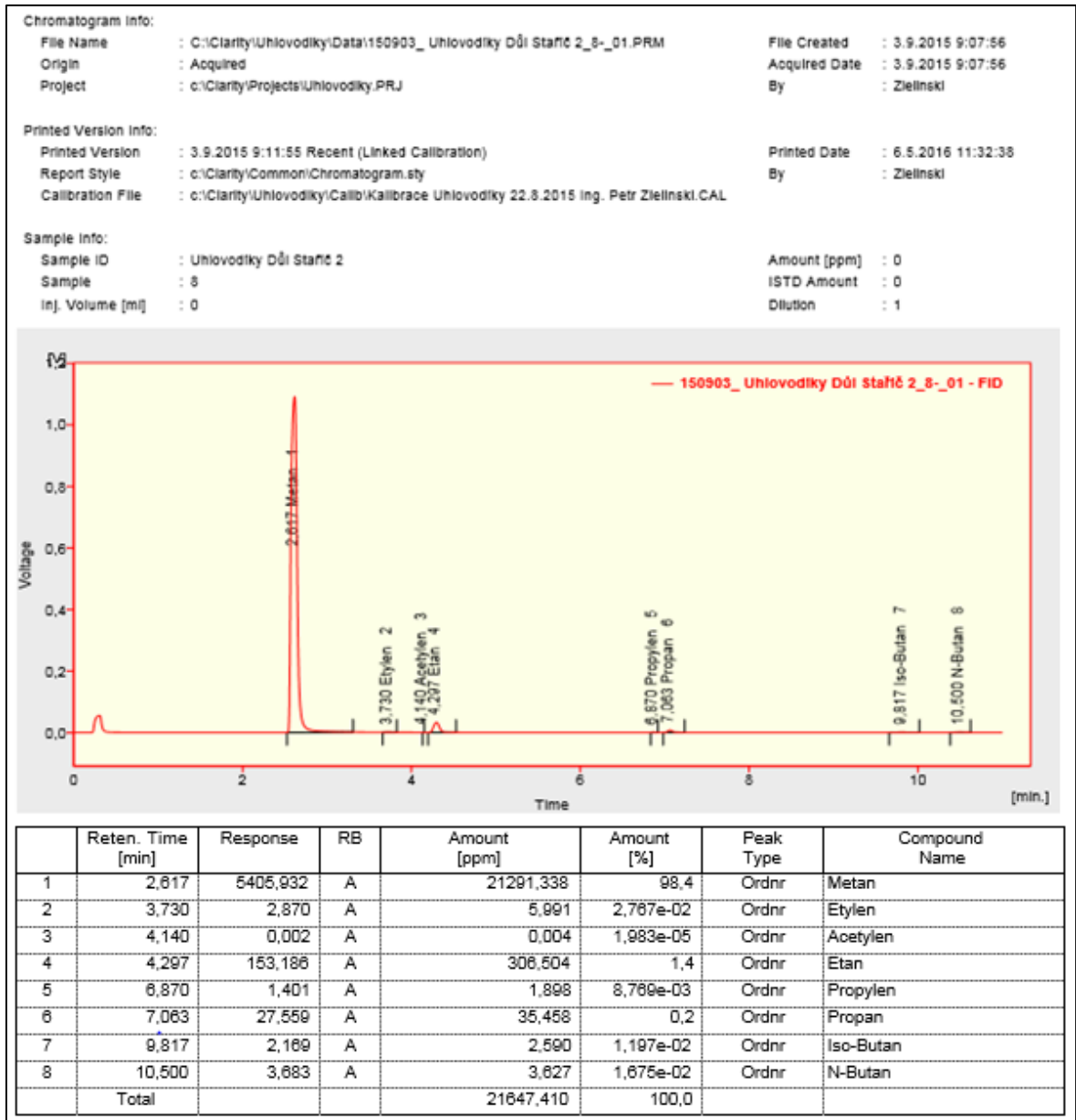
Obrázek 51 Chromatogram vzorku z 31.8.2015 (první uzavření).



Obrázek 52 Chromatogram vzorku z 1.9.2015 (první uzavření).

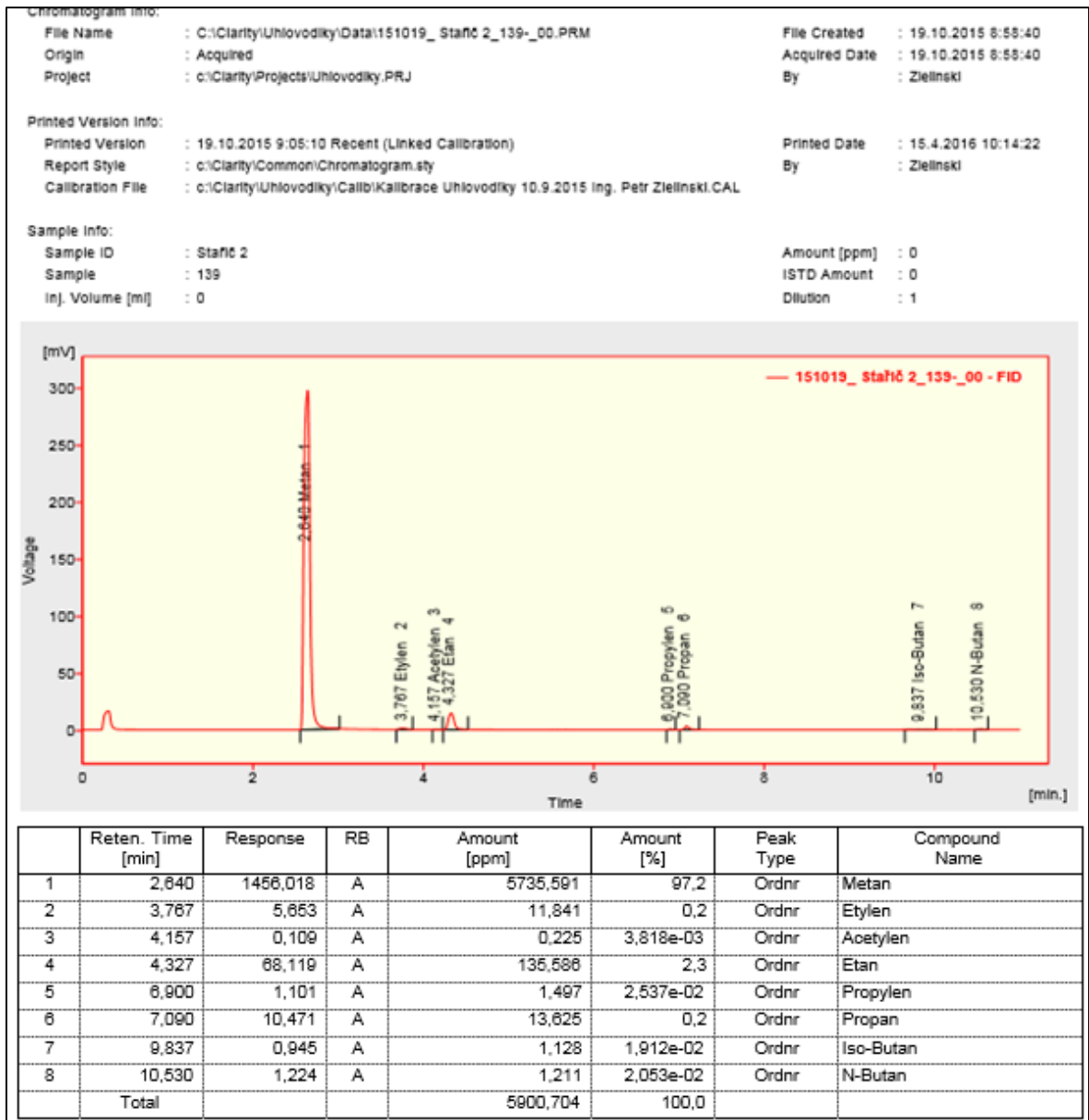


Obrázek 53 Chromatogram vzorku z 2.9.2015 (první uzavření).

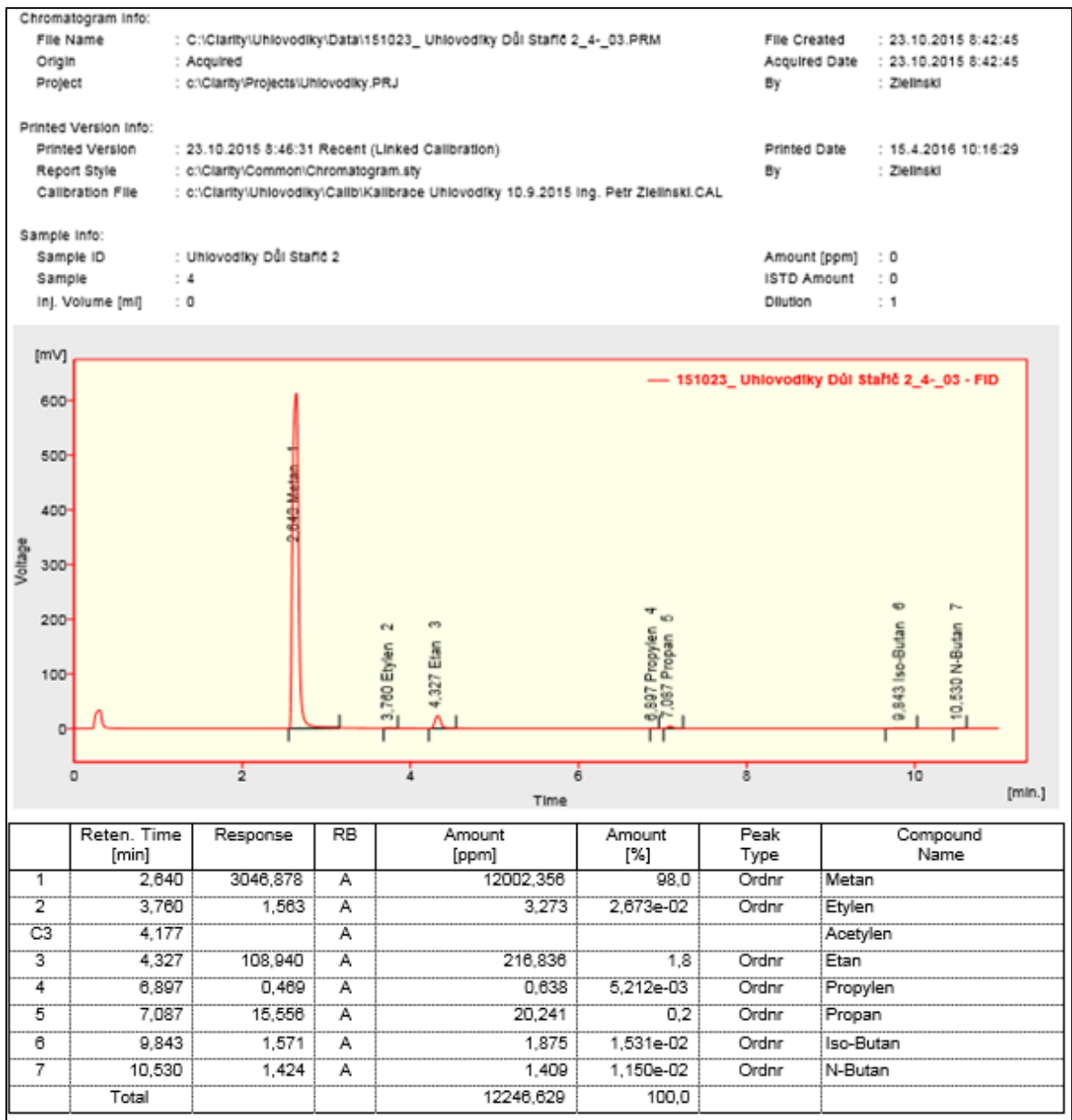


Obrázek 54 Chromatogram vzorku z 3.9.2015 (první uzavření).

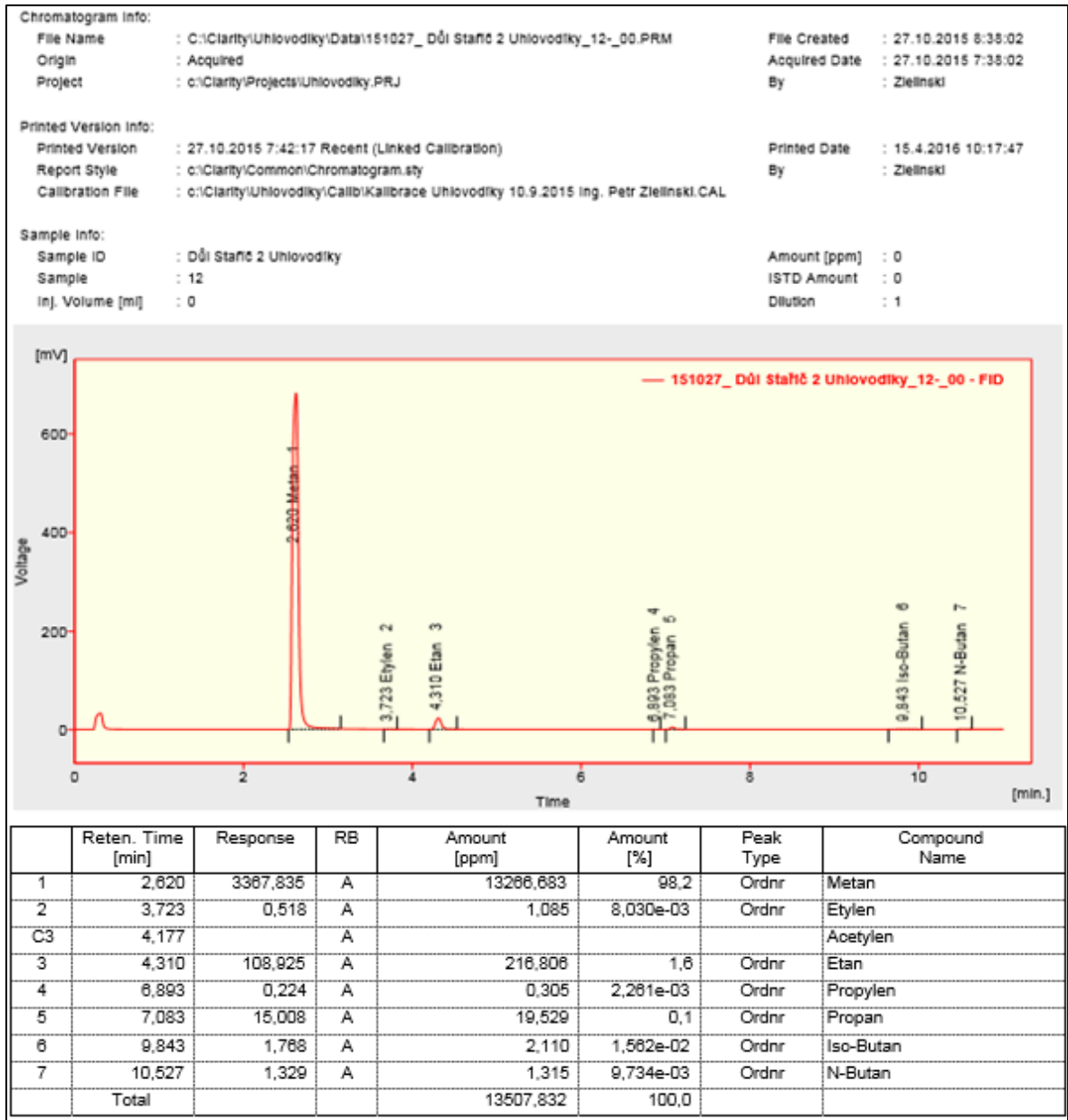
9.3.2 Chromatogramy vzorků po druhém uzavření důlního díla



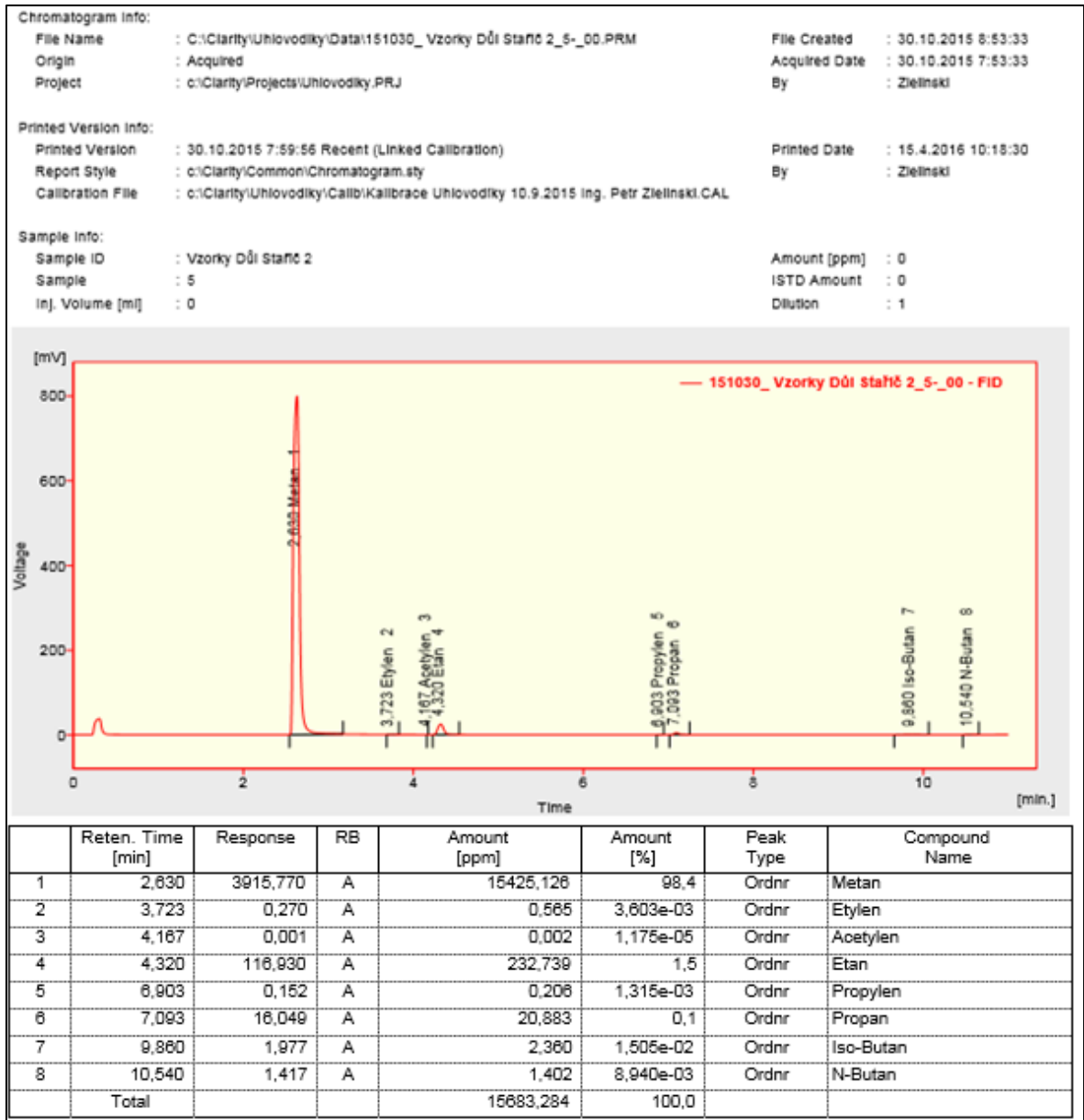
Obrázek 55 Chromatogram vzorku z 19.10 2015 (druhé uzavření).



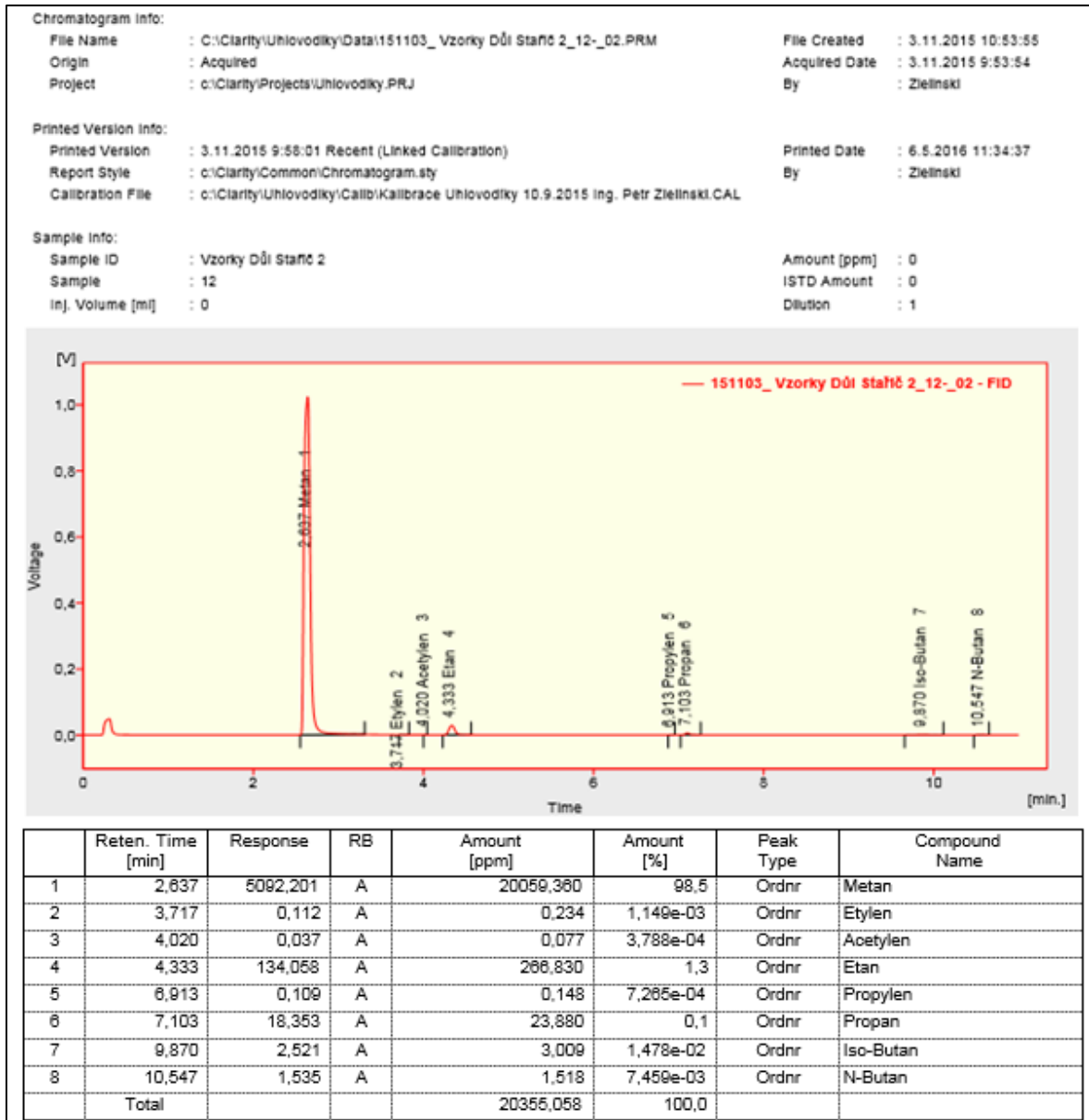
Obrázek 56 Chromatogram vzorku z 23.10.2015 (druhé uzavření).



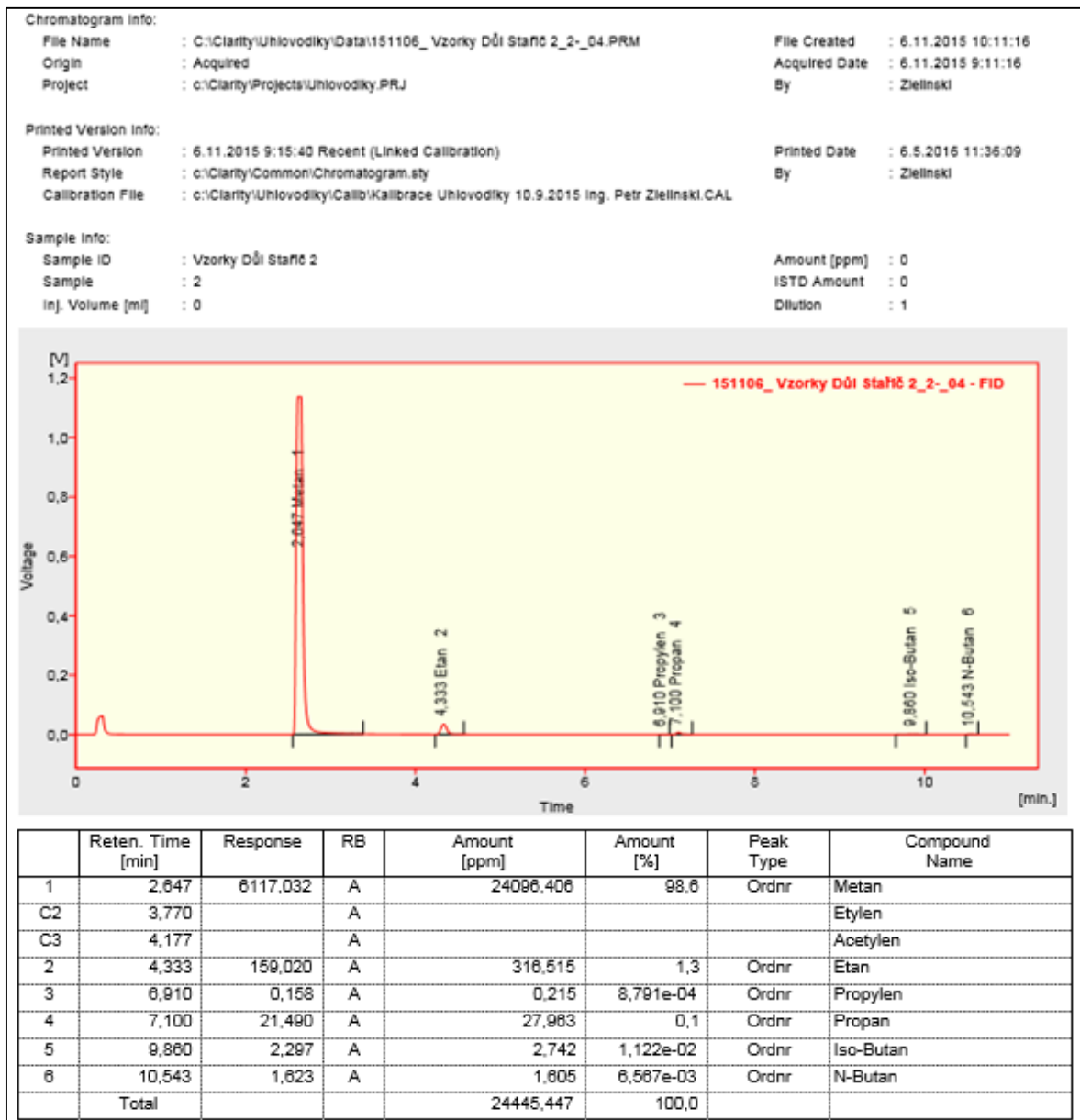
Obrázek 57 Chromatogram vzorku z 27.10.2015 (druhé uzavření).



Obrázek 58 Chromatogram vzorku z 30.10.2015 (druhé uzavření).



Obrázek 59 Chromatogram z 3.11.2015 (druhé uzavření).



Obrázek 60 Chromatogram z 6.11.2015 (druhé uzavření).

9.4 Zhodnocení naměřených dat

V této kapitole budou všechna výsledná data z jednotlivých měření slovně zhodnocena a poté zpracována do přehledných tabulek a grafů. Kapitola je rozdělena do dvou podkapitol. V první podkapitole jsou zhodnoceny vzorky, které byly odebrány v 8. a 9. měsíci roku 2015. V těchto měsících proběhlo první uzavření důlního díla z důvodu zjištěné zvýšené koncentrace CO.

V druhé podkapitole jsou zhodnoceny vzorky, které byly odebrány v 10. a 11. měsíci roku 2015. V tomto měsíci proběhlo druhé uzavření důlního díla, protože došlo k opětovnému rozvoji požáru.

Při důlním požáru je třeba brát v potaz hlavně koncentrace těchto plynů: oxidu uhelnatého (CO), propylenu (C₃H₆) a acetyleny (C₂H₂).

Pokud se v odebraném vzorku důlního ovzduší nachází zvýšená koncentrace oxidu uhelnatého, indikuje to vzniklý požár. Maximální povolená koncentrace oxidu uhelnatého v důlním ovzduší je podle vyhlášky 22/1989, § 83 o složení důlního ovzduší 0,013% (130 ppm). Pokud je tato hodnota překročena, není možné v takovém důlním díle pracovat bez ochrany dýchacích cest.

Jestliže je v odebraném vzorku zjištěna koncentrace acetyleny, je třeba podle vyhlášky o odběru vzorků důlního ovzduší okamžitě prostorově uzavřít důlní dílo a inertizovat plynným dusíkem. S tímto uzavřením je třeba současně vybudovat hráze, viz obr. 25. Hráze slouží k tomu, aby se místo vzniku požáru z obou stran uzavřelo.

Pokud je ve vzorku zjištěna koncentrace propylenu, není třeba důlní dílo ihned uzavírat, ale musí se provádět další odběr a následné měření vzorků. Po opětovném potvrzení propylenu v požárních plynech, musí také dojít k prostorovému uzavření a inertizaci.

9.4.1 Zhodnocení vzorků po prvním uzavření důlního díla

V této podkapitole budou zhodnoceny vzorky z prvního uzavření důlního díla, ke kterému došlo, jak již bylo dříve zmíněno v 8. měsíci roku 2015. V průběhu prvního uzavření započala výstavba dusíkové trasy, která měla do uzavřeného důlního prostoru, ve kterém byl vzniklý požár napouštět dusík. Napouštěný dusík snižuje v uzavřeném prostoru koncentraci kyslíku a to má za následek snižování koncentraci oxidu uhelnatého a tím pádem zahašení požáru. Výstavba dusíkové trasy byla ale velmi náročná, takže inertizace neprobíhala hned ode dne prostorového uzavření. Samotný odběr vzorků z místa havárie ovšem probíhal dál.

Jednotlivé dny, kdy byly vzorky odebrány, je možné vidět v tabulce níže. V tabulce jsou také znázorněny koncentrace všech plynů, které byly naměřeny na již zmiňovaných přístrojích, tj. na plynovém chromatografu a na infračerveném analyzátoru. Jak již bylo zmíněno v kapitole 9.4 nejdůležitější plyny, které je třeba u důlních požárů sledovat, jsou koncentrace: oxidu uhelnatého (CO), propylenu (C_3H_6) a acetyleny (C_2H_2).

V tabulce viz níže, můžeme vidět, že koncentrace oxidu uhelnatého (CO), byla v prvním vzorku ze dne 27. 8. 2015, 3715 ppm. V dalších dnech tato koncentrace klesala, protože zároveň klesala i koncentrace kyslíku (O_2). Na vzorku ze dne 1. 9. 2015 je možné vidět malý nárůst koncentrace oxidu uhelnatého, avšak v dalších dnech tato koncentrace opět klesá. Graf vývoje oxidu uhelnatého a kyslíku je možné vidět na obr. 61 a 62.

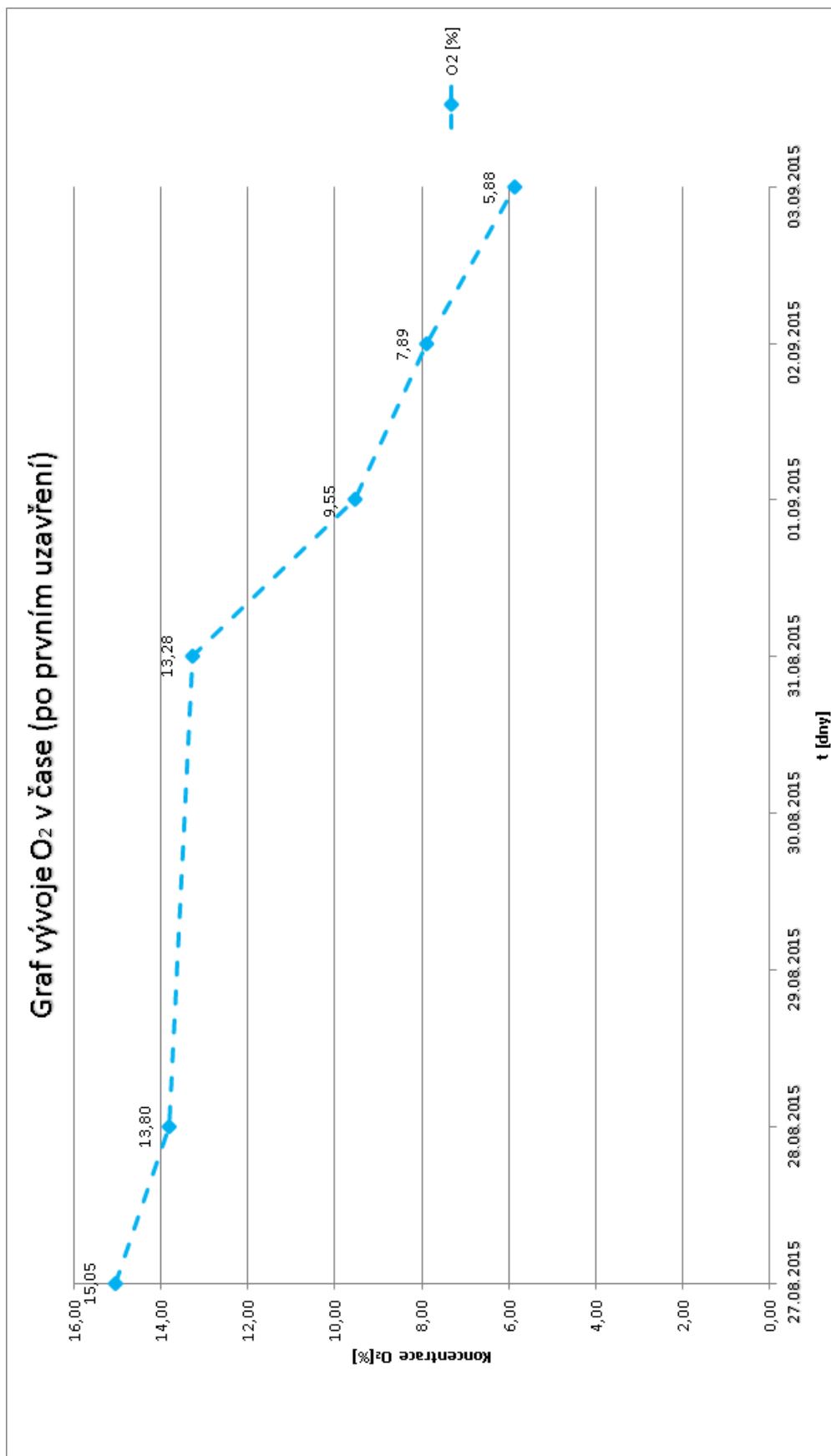
Koncentrace propylenu (C_3H_6), byly naměřeny ve všech odebraných vzorcích z prvního uzavření.

Koncentrace dalšího důležitého plynu, který se při důlních požárech vyskytuje - acetyleny (C_2H_2), byly zjištěny v prvních pěti vzorcích. V posledním vzorku ze dne 3. 9. 2015 byla naměřena nulová hodnota tohoto plynu.

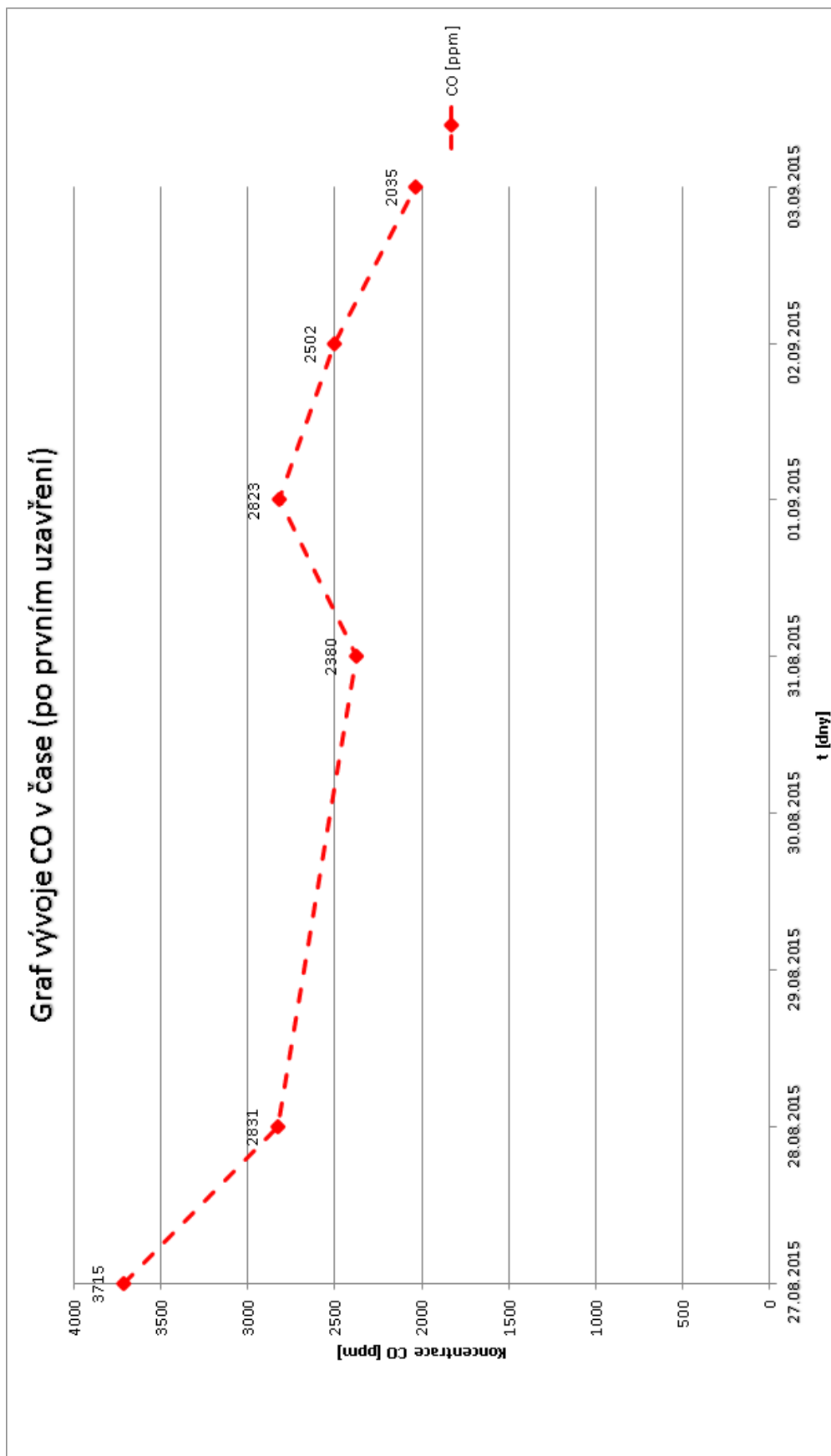
Ostatní uhlovodíky: etan C_2H_6 , etylen C_2H_4 , propan C_3H_8 , isobutan C_4H_{10} , N-butan C_2H_{10} , jsou doprovodné plyny metanu (CH_4) a vyskytují se při každém důlním požáru.

Tabulka 5 Tabulka analyzovaných vzorků po prvním uzavření důlního díla.

Datum	CO₂ [%]	CH₄ [%]	O₂ [%]	CO [ppm]	H₂ [%]	C₂H₆ [ppm]
27.08.2015	0,44	0,26	15,05	3715	0,119	76,31
28.08.2015	4,79	0,28	13,8	2831	0,118	71,78
31.08.2015	2,02	0,36	13,28	2380	0,046	62,33
01.09.2015	1,79	1,52	9,55	2823	0,109	239,15
02.09.2015	1,40	1,36	7,89	2502	0,071	187,98
03.09.2015	1,93	2,13	5,88	2035	0,025	306,50
Datum	C₂H₄ [ppm]	C₃H₈ [ppm]	C₂H₂ [ppm]	C₄H₁₀ [ppm]	C₂H₁₀ [ppm]	C₃H₆ [ppm]
27.08.2015	22,56	11,99	1,07	0,27	1,70	4,62
28.08.2015	13,89	9,98	0,43	0,73	0,99	1,92
31.08.2015	8,76	6,65	0,11	0,44	0,54	0,79
01.09.2015	13,32	29,42	0,02	1,64	1,97	2,52
02.09.2015	9,25	19,38	0,11	0,69	1,32	1,11
03.09.2015	5,99	35,46	0,00	2,59	3,63	1,90



Obrázek 61 Graf vývoje O₂ po prvním uzavření.



Obrázek 62 Graf vývoje CO po prvním uzavření.

9.4.2 Zhodnocení vzorků po druhém uzavření důlního díla

V této podkapitole budou zhodnoceny vzorky z druhého uzavření důlního díla, ke kterému došlo, jak již bylo dříve zmíněno v 10. měsíci roku 2015. Jednotlivé dny, kdy byly vzorky odebrány je možné vidět v tabulce viz níže.

Při druhém uzavření důlního díla byla již dusíková trasa plně odzkoušená a mohlo tedy dojít k napouštění dusíku do uzavřeného prostoru, kde vznikl požár. Jak se ukázalo později, napouštěný dusík prudce snižoval koncentraci kyslíku a tím pádem se snižovala koncentrace oxidu uhelnatého. Prudké snižování hodnot koncentrací kyslíku a oxidu uhelnatého je možné vidět v tabulce a grafech, viz níže.

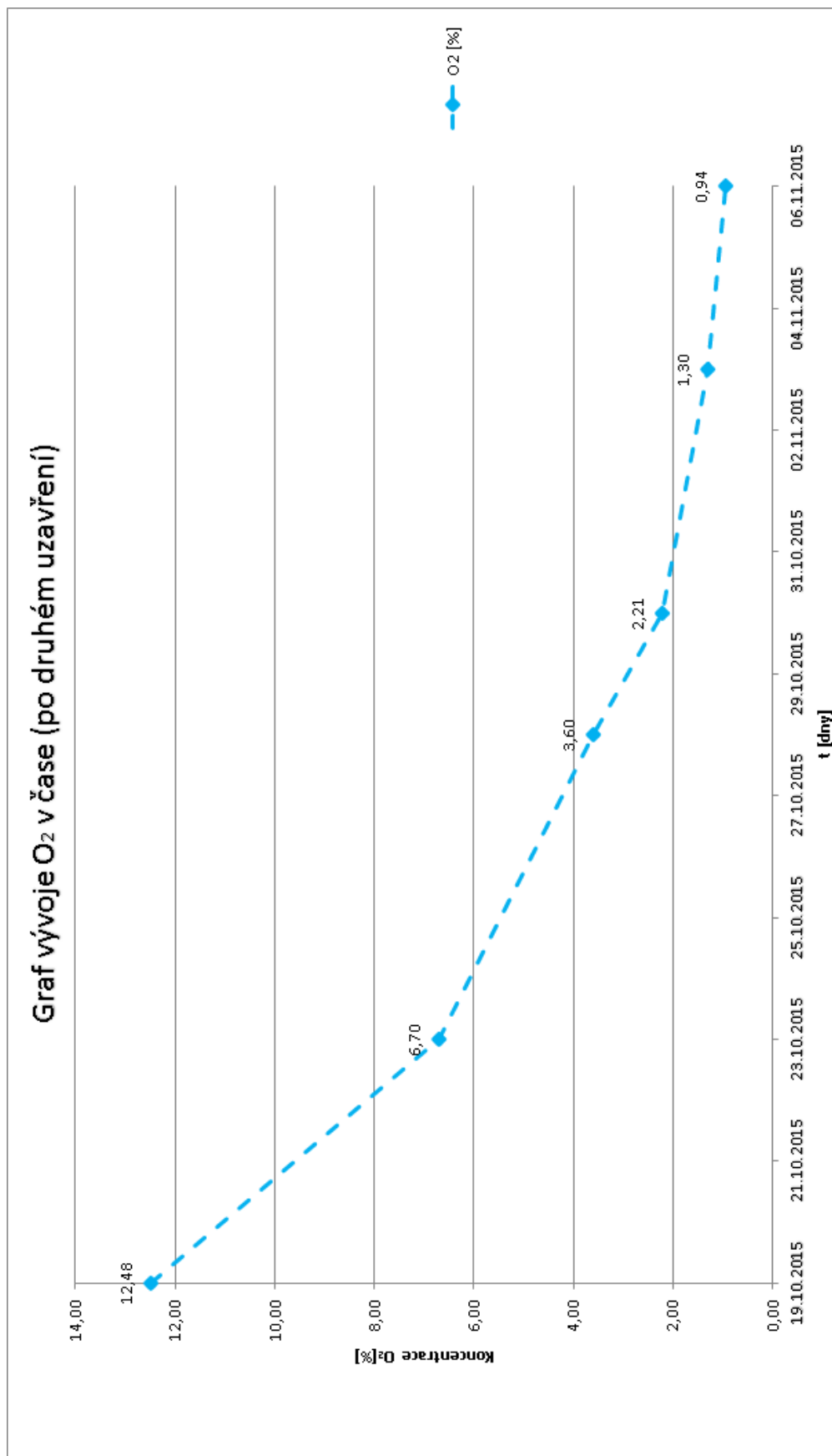
Koncentrace propylenu (C_3H_6), byly naměřeny ve všech odebraných vzorcích z prvního uzavření.

Koncentrace dalšího důležitého plynu, který se při důlních požárech vyskytuje - acetylenu (C_2H_2), byly rovněž zjištěny ve všech naměřených vzorcích.

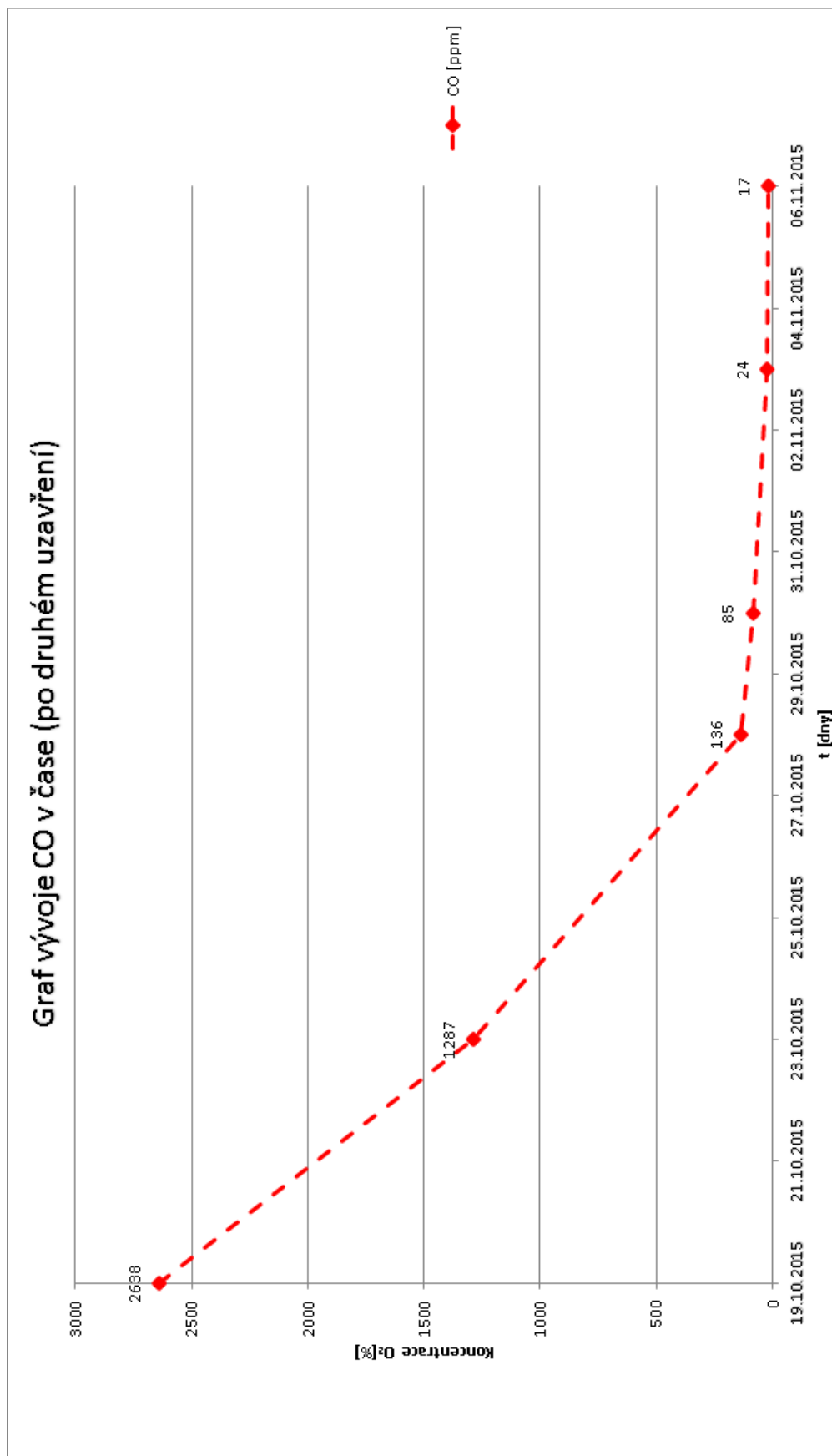
Ostatní uhlovodíky: etan C_2H_6 , etylen C_2H_4 , propan C_3H_8 , isobutan C_4H_{10} , N-butan C_2H_{10} , jsou doprovodné plyny metanu (CH_4) a vyskytují se při každém důlním požáru.

Tabulka 6 Tabulka analyzovaných vzorků po druhém uzavření důlního díla.

Datum	CO ₂ [%]	CH ₄ [%]	O ₂ [%]	CO [ppm]	H ₂ [%]	C ₂ H ₆ [ppm]
19.10.2015	2,10	0,70	12,48	2638	0,073	135,59
23.10.2015	1,70	1,30	6,70	1287	0,012	216,84
27.10.2015	1,97	1,92	3,60	136	0,006	216,81
30.10.2015	1,73	1,60	2,21	85	0,004	232,74
03.11.2015	1,90	2,20	1,30	24	0,000	266,83
06.11.2015	2,04	2,80	0,94	17	0,001	316,52
Datum	C ₂ H ₄ [ppm]	C ₃ H ₈ [ppm]	C ₂ H ₂ [ppm]	C ₄ H ₁₀ [ppm]	C ₂ H ₁₀ [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]
19.10.2015	11,84	13,63	0,23	1,13	1,21	1,50
23.10.2015	3,27	20,24	0,00	1,88	1,41	0,64
27.10.2015	1,10	19,53	0,00	2,11	1,32	0,31
30.10.2015	0,57	20,88	0,00	2,36	1,40	0,21
03.11.2015	0,23	23,88	0,00	3,00	1,52	0,15
06.11.2015	0,00	27,96	0,00	2,74	1,61	0,22



Obrázek 63 Graf vývoje O₂ po druhém uzavření



Obrázek 64 Graf vývoje CO po druhém uzavření.

ZÁVĚR

Cíl práce pojednává o problematice rozboru důlního ovzduší na plynovém chromatografu. Práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. Teoretická část se zabývá základními pojmy problematiky, jako jsou složení a stav důlního ovzduší, plyny a jejich vliv na organismus člověka. Nemalá část je věnována také důlním požárům a jejím příčinám vzniku. Dále je v teoretické části popsána vyhláška 22/1989 Českého báňského úřadu o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci, z které jsou vybrány jen určité paragrafy, které se danou problematikou zabývají. Podstatná část této práce je zaměřena na prostředky pro kontrolu stavu ovzduší a na možné způsoby odběru vzorků důlního ovzduší, vč. nutného technického vybavení.

Praktická část se zabývá samotnou analýzou vybraných vzorků důlního ovzduší, které byly odebrány z reálného provozu na Důlním závodě 3, který se nachází v lokalitě Staříč. Vzorky pocházejí z období havárie, ke které došlo v 8. měsíci roku 2015. V tomto dole byla zjištěna zvýšená koncentrace oxidu uhelnatého ve výdušných větrech jednoho z pozastavených dolů. Havárií se zabývala Hlavní báňská záchranná stanice v Ostravě, která mimo jiné disponuje i laboratoří zaměřenou na rozbor vzorků důlního ovzduší. Z tohoto důvodu bylo nutné navázat spolupráci s touto institucí a vybrané vzorky analyzovat v již zmíněné laboratoři. Jak již bylo zmíněno laboratoř je vybavena nejmodernějšími přístroji, které dokáží s vysokou přesností analyzovat dané vzorky. Mezi tyto přístroje patří především plynový chromatograf a infračervený analyzátor plynů. Oba tyto přístroje byly spolu s celým měřicím pracovištěm popsány v úvodních listech praktické části, vč. využívaných metod a postupů, které byly využity i k samotnému rozboru. Všechny analyzované vzorky důlního ovzduší byly odebrány ze stejné sekce důlního díla. Tato sekce byla graficky zvýrazněna v úvodu teoretické části práce, konkrétně na obr. 25. Odebrané vzorky byly rozděleny do dvou kategorií, tj. po prvním uzavření důlního díla, ke kterému došlo v 8. měsíci roku 2015, a po druhém uzavření důlního díla, ke kterému došlo v 10. měsíci stejného roku. Obě tyto kategorie vzorků jsou následně zanalyzovány na výše zmiňovaných přístrojích, tj. plynovém chromatografu a infračerveném analyzátoru plynů. Po samotné analýze došlo nakonec k zhodnocení všech naměřených údajů ve formě chromatogramů, grafů a tabulek.

Musím podotknout, že ze získaných výsledků je zřejmé, že v daném dole docházelo stále k opakovaným důlním požárům. Bohužel, ani do této chvíle se nepodařilo požár zcela eliminovat.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FASTER, Petr. Baňské záchranářství I: kompendium pro báňského záchranáře. Ostrava: Montanex, 2000, 485 s. ISBN 80-7225-043-4.
- [2] FASTER, Petr. Baňské záchranářství II: kompendium pro vedoucí likvidace havárie. Ostrava: Montanex, 2004, 383 s. ISBN 80-7225-132-5.
- [3] Davyho bezpečnostní lampa. Fyzmatik.pise [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://fyzmatik.pise.cz/795-davyho-bezpecnostni-lampa.html>
- [4] KIZEK, Jan. *DETEKCE PLYNŮ BEZPEČNOSTNÍ A PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA* [online]. 2001, , 23 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://people.tuke.sk/jan.kizek/bezpe/Detekcia%20plynov.pdf>
- [5] ZVÝŠENÁ KONCENTRACE CO V PORUBU Č. 074 799 NA DZ 3, LOKALITA STAŘÍČ. *Záchranář* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.zachranar.cz/2016/04/zvysena-koncentrace-co-v-porubu-c-074-799-na-dz-3-lokalita-staric/>
- [6] Infračervená absorpční spektroskopie a detekce plynů. *Albebaran* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2015_40_ird.php
- [7] Tepelně vodivostní detektor (TCD). *Chromservis* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <https://www.chromservis.eu/c/conductivity?lang=CZ>
- [8] KOUTNÁ, Michaela. *digilib.k.utb.cz* [online]. [cit. 15.3.2016]. Dostupný na WWW:http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14311/koutn%C3%A1_2010_bp.pdf?sequence=1
- [9] MSA Altair Pro Detector. *Levitt-safety* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.levitt-safety.com/instruments/products/single-gas-monitors/altair-pro-detector/>
- [10] Ruční metanoměr SIGNAL - 5. *Zam-servis* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: http://www.zam-servis.cz/KATALOG_DULNI/CZ/Signal-5_CZ_V090810.pdf
- [11] Měřicí a detekční technika. *Firepatch.blog* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://firepatch.blog.cz/0907/merici-a-detekcni-technika:> .

- [12] Oldham MX-21. *Firebrno* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: http://www.firebrno.cz/photo_full/oldham-mx-21?id_album=5
- [13] ODBĚRY VZORKŮ DŮLNÍHO OVZDUŠÍ Z POHLEDU ANALYTIKA. *Záchranář* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.zachranar.cz/2016/01/odbery-vzorku-dulniho-ovzdusi-z-pohledu-analytika/>
- [14] 50. let od zahájení výroby důlních interferometrů DI2 a DI2C. *Záchranář* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.zachranar.cz/2014/04/50-let-od-zahajeni-vyroby-dulnich-interferometru-di2-a-di2c/>
- [15] PAVELEK, Dušan. *Hornické cesty: autobiografie báňského inženýra*. Vyd. 1. Ostrava: Jar. Klát, 2013, 179. s. ISBN 978-80-260-4865-7.
- [16] POOLE, C. *Gas chromatography*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2012, viii, 743 s. ISBN 978-0-12-385540-4. VÁŇA, Jaroslav.
- [17] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. druhé. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2
- [18] CAZES, Jack (ed.). *Encyclopedia of chromatography*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010, lxi, 828, I69 s. ISBN 978-1-4200-8480-1.
- [19] KROFTA, Jiří. *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II*. 5. přeprac. a rozš. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1997. ISBN 80-7080-301-0.
- [20] OKD. *www.OKD.cz* [online]. Ostrava: OKD, 2012 [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: <http://www.okd.cz/cs/o-nas/kde-pusobi-okd/dul-paskov>
- [21] Linde-gas [online]. Praha: Linde Gas a.s., 2009 [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: http://www.lindegas.cz/internet.lg.lg.cze/cs/images/PlamenoizolacniDetektor_INNA_22_4_200979_15731.pdf
- [22] *Tepelně vodivostní detektor* [online]. Praha: Linde Gas a.s., 2009 [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: http://www.lindegas.cz/internet.lg.lg.cze/cs/images/TVD_4_6_200979_15733.pdf
- [23] Rt®-QS-BOND Columns. *Restek* [online]. 2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.restek.com/catalog/view/7858>

- [24] Vyhláška Českého báňského úřadu č. 22/1989 Sb., o bezpečnosti a ochraně zdraví přípráci a o bezpečnosti provozu při hornické činnosti a při činnosti prováděné hornickým způsobem v podzemí
- [25] Linde-gas [online]. Praha: Linde Gas a.s., 2009 [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: http://www.linde-gas.cz/internet.lg.lg.cze/cs/images/Detektor_4_6_200979_15732.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

§	Paragraf
°C	Stupeň Celsia
μm	Micrometr
μTCD	Micro Thermal Conductivity Detector
A/D	Analog/Digital
BZS	Báňská Záchranná Služba
CO	Oxid uhelnatý
CO ₂	Oxid uhličitý
cm	Centimetr
cm ³	Centimetr krychlový
ČSN	Česká Státní Norma
ECD	Electron Capture Detector
FID	Flame Ionization Detector
g	Gram
g.m ⁻³	Gram na metr krychlový
GC	Gas Chromatography
H ₂ S	Sirovodík
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
HZBS	Hlavní Báňská Záchranná Stanice
IČ	Infračervený
IR	Infrared
kg.m ⁻³	Kilogram na metr krychlový
kPa	Kilopascal
kV	Kilovolt

l	Litr
m	Metr
MPa	Megapascal
mV	Milivolt
N ₂	Dusík
N ₂ O	Oxid dusný
N ₂ O ₃	Oxid dusitý
N ₂ O ₅	Oxid dusičný
NO	Oxid dusnatý
NO ₂	Oxid dusičitý
PC	Personal computer
ppb	Partes Per Billion
ppm	Partes Per Milion
pH	Potential of Hydrogen
PVC	Polyvinylchlorid
SZ	Státní Zkušebnictví
V	Volt

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Ukázka Davyho bezpečnostní lampy. [3]	31
Obrázek 2 Vyhodnocení změny odporu katalytického čidla. [4]	32
Obrázek 3 Princip interferometru. [4].....	33
Obrázek 4 Schéma měřicího řetězce detektoru plynů. [6].....	34
Obrázek 5 Infračervené detektory oxidu uhličitého a metanu. [6]	34
Obrázek 6 Princip detektoru založeného na teplotní vodivosti. [4].....	35
Obrázek 7 Ukázka tepelně vodivostního senzoru. [7]	35
Obrázek 8 Princip elektrochemického čidla. [8]	36
Obrázek 9 CO detektor s elektrochemickým senzorem. [9].....	36
Obrázek 10 Skleněné detekční trubice s harmonickým nasávačem.	37
Obrázek 11 Důlní interferometr DI2	38
Obrázek 12 Ruční metanoměr SIGNAL – 5. [10]	40
Obrázek 13 Přenosný plynový detektor Oldham MX-21. [12]	40
Obrázek 14 Vyškolený vzorkař s příslušným vybavením	41
Obrázek 15 Schéma důlního díla s vyznačeným směrem pohybu vzorkovnicí při odběru průměrného vzorku. [13].....	43
Obrázek 16 Ukázka mokrého odběru za pomoci uzávěrné kapaliny.....	44
Obrázek 17 Ukázka odběru suchého vzorku do skleněné vzorkovnice za pomoci harmonického nasávače.....	45
Obrázek 18 Hlášení o odběru a rozboru vzorku důlního ovzduší. [13].....	47
Obrázek 19 Ukázka pevné brašny s vzorkovnicí a nasávačem	48
Obrázek 20 Ukázka skleněných vzorkovnic. [13].....	49
Obrázek 21 Ukázka měkké vzorkovnice.	50
Obrázek 22 Schéma zapojení ejektoru k odběru vzorků z nepřístupných míst [1]	51
Obrázek 23 Ukázka odběru vzorku důlního ovzduší pomocí ejektoru.....	52
Obrázek 24 Důlní závod 3. [20].....	55
Obrázek 25 Výřez z mapy sloje 074 (21a) Důlní závod 3 s vyznačeným místem havárie a odběrného místa.....	56
Obrázek 26 Schéma plynové chromatografie. [19]	58
Obrázek 27 Chromatogram neznámé směsi složený ze čtyř látek [20].....	59
Obrázek 28 Měřicí pracoviště s použitými prostředky a měřicí technikou.	60
Obrázek 29 Tlaková láhev s nosným plynem – helium.....	62

Obrázek 30 Tlakové láhve s kalibračními plyny	63
Obrázek 31 Infračervený analyzátor plynů TELEDYNE MODEL 7500.....	64
Obrázek 32 Plynový chromatograf DANI GC 1000	65
Obrázek 33 Plynový chromatograf DANI GC 1000 s použitými detektory.....	66
Obrázek 34 Princip plamenoionizačního detektoru. [21]	67
Obrázek 35 Princip micro TCD detektoru. [22]	68
Obrázek 36 Princip ECD detektoru. [16].....	70
Obrázek 37 Použitá kolona od firmy Restek - Rt-QS-BOND. [23]	71
Obrázek 38 Vnitřní část plynového chroma	72
Obrázek 39 Ukázka spuštěného softwaru „Clarity“ v měřící laboratoři.	73
Obrázek 40 Základní struktura softwaru „Clarity“	74
Obrázek 41 Kalibrační chromatogram na vyšší uhlovodíky.	78
Obrázek 42 Chromatogram po propláchnutí kolony dusíkem.....	79
Obrázek 43 Skleněná vzorkovnice s odebraným vzorkem důlního ovzduší, který je ponořen v nádobě s roztokem.....	80
Obrázek 44 Spojení skleněné vzorkovnice s infračerveným analyzátozem.	81
Obrázek 45 Uvolnění vrchního tlačného ventilu skleněné vzorkovnice.	81
Obrázek 46 Spojená skleněná vzorkovnice se vzorkem důlního ovzduší a infračerveným analyzátozem.	82
Obrázek 47 Zobrazení koncentrací jednotlivých plynů na displeji infračerveného analyzátoru plynů.	83
Obrázek 48 Zapisování hodnot koncentrací po analýze plynovým chromatografem do listu Hlášení o odběru a rozboru důlního ovzduší.	84
Obrázek 49 Chromatogram vzorku z 27.8.2015 (první uzavření).....	85
Obrázek 50 Chromatogram vzorku z 28.8.2015 (první uzavření).....	86
Obrázek 51 Chromatogram vzorku z 31.8.2015 (první uzavření).....	87
Obrázek 52 Chromatogram vzorku z 1.9.2015 (první uzavření).....	88
Obrázek 53 Chromatogram vzorku z 2.9.2015 (první uzavření).....	89
Obrázek 54 Chromatogram vzorku z 3.9.2015 (první uzavření).....	90
Obrázek 55 Chromatogram vzorku z 19.10.2015 (druhé uzavření).	91
Obrázek 56 Chromatogram vzorku z 23.10.2015 (druhé uzavření).	92
Obrázek 57 Chromatogram vzorku z 27.10.2015 (druhé uzavření).	93
Obrázek 58 Chromatogram vzorku z 30.10.2015 (druhé uzavření).	94

Obrázek 59 Chromatogram z 3.11.2015 (druhé uzavření).	95
Obrázek 60 Chromatogram z 6.11.2015 (druhé uzavření).	96
Obrázek 61 Graf vývoje O ₂ po prvním uzavření.	99
Obrázek 62 Graf vývoje CO po prvním uzavření.	100
Obrázek 63 Graf vývoje O ₂ po druhém uzavření.	102
Obrázek 64 Graf vývoje CO po druhém uzavření.	103

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Rozdělení hořlavých látek do skupin hořlavosti.....	21
Tabulka 2 Příklad složení plynných produktů hoření.....	22
Tabulka 3 Orientační hodnoty zkreslení výsledků měření metanu interferometrem..	38
Tabulka 4 Technické parametry ručního metanoměru SIGNAL – 5 [10].....	39
Tabulka 5 Tabulka analyzovaných vzorků po prvním uzavření důlního díla.....	98
Tabulka 6 Tabulka analyzovaných vzorků po druhém uzavření důlního díla.....	101