

Oskar Frånberg, Hans Örnhagen

Oxygenceller i hyperbar miljö

TOTALFÖRSVARETS FORSKNING SINSTITUT

NBC-skydd
901 82 Umeå

FOI-R--1622--SE

Februari 2005

ISSN 1650-1942

Användarrapport

Oskar Frånberg, Hans Örnbaden

Oxygenceller i hyperbar miljö

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI NBC-skydd 901 82 Umeå	Rapportnummer, ISRN FOI-R—1622--SE	Klassificering Användarrapport
	Forskningsområde 8. Människa och teknik	
	Månad, år Februari 2005	Projektnummer E46922
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 81 MSI med fysiologi	
Författare/redaktör Oskar Frånberg Hans Ömhagen	Projektledare	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Oxygenceller i hyperbar miljö		
Sammanfattning (högst 200 ord) Galvaniska bly-guld syrgasbränsleceller har testats med avseende på tillförlitligheten i gällande oxygenpartialtrycksmätning i hyperbarmiljö för möjlig tillämpning i andningsapparater i undervattensbruk. Tre typer av sensorer testades med totaltrycksvariationer upp till 600 kPa och syrgaspartialtrycks variationer från 0 kPa till 240 kPa O ₂ . Mätningarna genomfördes i tryckkammare med torra gaser under isoterma förhållanden. Totalt genomfördes 14 kompressioner. Varken totaltryck eller inertgas sågs påverka oxygenpartiltrycksmätningen. En av sensorerna visade olinjaritet vid höga oxygenpartialtryck.		
Nyckelord Andningsapparater, dykning, galvaniska celler, syrgas, syrgassensorer,		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 22 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency NBC Defence SE-901 82 Umeå	Report number, ISRN FOI-R--1622--SE	Report type User report
	Programme Areas 8. Human Systems	
	Month year Februari 2005	Project no. E46922
	General Research Areas 5. Commissioned Research	
	Subcategories 81 Human Factors and Physiology	
Author/s (editor/s) Oskar Frånberg Hans Örnbaden	Project manager	
	Approved by	
	Sponsoring agency	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Oxygen cells in hyperbaric environment		
Abstract (not more than 200 words) <p>Tests were carried out to examine the possible use of galvanic lead-gold oxygen fuel cells for measuring oxygen partial pressure in hyperbaric conditions and their possible application in underwater breathing apparatuses. Three types of sensors were exposed to total pressure variations up to 600 kPa and with variations in oxygen partial pressure from 0 to 240 kPa. The tests were carried out in a pressure chamber with dry gas and under isothermic conditions. Every sensor was compressed a total of 14 times. No effect of total pressure or inert gas pressure on the sensor signals were seen in any of the tested sensors, but One sensor showed non-linearities with high oxygen partial pressures.</p>		
Keywords Breathing apparatus, diving, galvanic cells, oxygen, oxygen sensors		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 22 p.	
	Price acc. to pricelist	

Syrgasceller i hyperbarmiljö

Oskar Frånberg och Hans Örnbaden

1	Inledning.....	2
2	Teori.....	3
2.1	Funktion.....	3
2.2	Felkällor.....	4
2.2.1	Motdiffusion i membranet.....	4
2.2.2	Kondensering på membranitor.....	4
2.2.3	Volymökning, vatten och PbO ₂	5
2.2.4	Elektrolyttutorkning.....	5
3	Mätmetoder.....	6
3.1	Testmetod.....	6
3.2	Sensorer.....	6
3.3	Mätsignalhantering.....	6
4	Resultat.....	10
4.1	Mätnoggrannhet.....	10
4.2	Mätning i inert atmosfär.....	12
4.3	Insvängningsmönster och tröghet.....	12
4.4	Stabilitet och Repeterbarhet.....	13
5	Diskussion.....	14
6	Slutsats.....	16
7	Referenser.....	17
8	Appendix.....	18
8.1	Appendix 1.....	18
8.1.1	Cellens Funktion.....	18
8.1.2	Diffusionssteg.....	20
8.2	Appendix 2.....	22

1 Inledning

Oxygen i låga halter i andningsgas leder till hypoxi medan för höga halter leder till hyperoxi. I dyksituationen kan dessa båda tillstånd leda till påverkan av medvetande hos dykaren och utgöra stora säkerhetsrisker. Reglering av fraktionen syrgas i andningsgas är därför en viktig funktion i dykapparater.

Historiskt sett gjordes de första analyserna av syrgaskoncentrationer med kemiskt volumetriska metoder. Mätprinciperna byggde på att man bara tog prov som analyserades, vilket betydde att kontinuerlig uppföljning av gaskoncentrationer inte kunde göras. För kontinuerlig mätning utvecklades polarografiska metoder där syrgasen diffunderar genom ett membran och en elektrokemisk reaktion genererar en elektrisk ström, proportionell mot syrgaspartialtrycket. Genom denna teknik kunde syrgaspartialtryck i gaser och vätskor följas kontinuerligt.

För mätning av syrgas i gasblandningar kan dessutom ett flertal andra olika sensortyper användas, till exempel paramagnetiska eller laseroptiska sensorer. Sensorer som baseras på diffusion i kristallgitter och andra typer av fysikalisk-kemiska egenskaper som särskiljer syrgas från andra föreningar och element finns också.

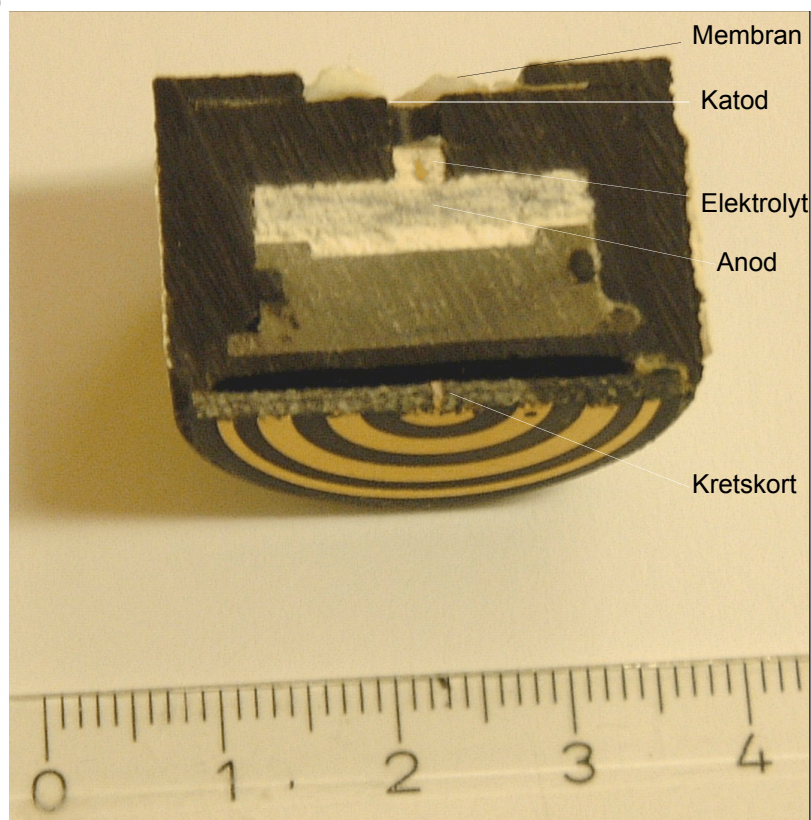
Konstruktionen av en liten pålitlig robust O₂-cell var förutsättningen för utvecklingen av de helslutna blandgasapparater för dykning som utvecklats under de senaste decennierna. För den första konstruktionen, General Electrics Electrolung från sent 60-tal, användes polarografiska O₂ sensorer för att mäta och styra syrgaspartialtrycket. Den numera vanligaste sensortypen för kontinuerlig mätning, när en mätnoggrannhet på ca 1 % av fullt skalutslag önskas, är galvaniska bly – guld bränsleceller (Menduno 2000). Denna typ av mätceller är de i dykerisammanhang vanligast förekommande.

På marknaden finns idag ett 20-tal olika typer och utförande tillgängliga. En svårighet vid användning av dessa sensorer är att datablad och tillverkningsspecifikation sällan anger hur cellen uppträder vid förhöjda tryck. Misstanken finns att inertgas och kondenserande vattenånga skulle leda till felaktiga ut signaler och därmed ge farligt låga eller höga syrgashalter i andningsgasen. Detta har inneburit skepsis mot pålitligheten i apparaterna. Från försvarsmakten har det funnits önskemål om en brett upplagd serie tester av bland annat långtidsstabilitet av dessa sensorer vid upprepade dykningar med nitrox (nitrogen- och oxygenblandning) och trimix (nitrox- och heliumblandning). En sådan studie skulle vara extremt tidskrävande, och denna rapport avser inte att tillgodose detta önskemål. Den avser däremot belysa några av de tekniska förutsättningarna för dessa cellers funktion, illustrerat med några experiment och resultat.

2 Teori

2.1 Funktion

Andningsgasen utgörs vanligen av syrgen-kvävgasblandning (luft) eller vid djupdykning syrgen-helium. Den galvaniska bränslecellen fungerar genom att syrgenet diffunderar från gasblandningen genom ett vattenavstötande (hydrofob) membran, exempelvis tillverkat av tunn teflon. Syrgenet diffunderar sedan vidare till en guldkatod i en elektrolyt, vanligen kaliumhydroxid (KOH). I elektrolyten, vid guldkatoden, reagerar fyra elektroner och två vattenmolekyler med en syrgasmolekyl till fyra hydroxidjoner. Vid blyanoden reagerar fyra hydroxidjoner med två blyatomer till två blyoxidmolekyler, två vattenmolekyler och 4 fria elektroner och därmed frigörs de elektroner som behövs för katodreaktionen. De frigjorda elektronerna kan mätas som en ström och är proportionell mot mängden syrgas som diffunderar in i cellen. I de flesta celler finns en termistor för att omvandla strömmen till en temperaturkompenserad spänning som då blir cellens utsignal. (För en djupare fysikalisk/kemisk beskrivning av cellernas funktion se Appendix 1)



Figur 1 : En syrgas sensor cell i genomskärning. Diametern är 30 mm. Överst i bild syns det vita membranet och direkt under detta ligger guldkatodsträngen. Elektrolyten syns under denna och till viss del utblandad med den grå bly anoden. Längst ned i botten kan kretskortet med motstånd och termistorer skönjas.

2.2 Felkällor

Ett antal möjliga felfunktioner vid användning av denna sensortyp i dykerisammanhang har identifierats.

2.2.1 Motdiffusion i membranet:

Gaser, såsom N_2 och He löser sig i fasta och flytande materia proportionellt till gasens partialtryck och löslighetskonstant (Henrys Lag). Då helium He och kvävgas N_2 inte förbrukas av cellen kommer dessa ackumuleras i cellen och måste därmed vid partialtryckssänkning diffundera ut ur cellen igen. Detta kan ge upphov till dels bubbelbildning, vilket kan blockera delar av guldkatoden om bubblorna bildas där, dels kan detta leda till ökat diffusionsmotstånd genom elektrolyt och membran då denna gasmängd kan öka avståndet som syrgasen måste diffundera. Minskningen av katodytan ger en proportionell minskning av utsignalen. En ökning av diffusionsmotståndet ger också en minskning av utsignalen se appendix 8.1.2. Gas som strömmar ut ur cellen ger dessutom upphov till ett ökat diffusionsmotstånd vilken syrgasen måste diffundera mot för att nå katoden. Detta ger en minskning av utsignalen i proportion till hur mycket inert gas (He, N_2) som har ackumulerats och med vilken hastighet som trycksänkningen sker.

2.2.2 Kondensering på membranytor.

Då diffusionen av syrgas genom bränslecellens membran är det delsteg med störst motstånd är detta den process som till största delen avgör utsignalens storlek. För optimal funktion bör hela membranytan vara i kontakt med gasblandningen som skall mätas. Då membranet vanligen är gjort av PTFE är membranet normalt vattenavstötande (hydrofob). För att kondensering skall ske på en hydrofob yta krävs det en övermättnad av vattenånga i bulkgasen. Detta kan ske genom att gasen är mättad med vattenånga, vilket den är i utandningsluft. Även gasens passage genom en kalciumhydroxidfylld koldioxidabsorber leder till att den blir värmd och mättad med vattenånga. En temperatursänkning på någon tiondels grad ger tillräcklig övermättnad av vattenånga för att kondensation skall kunna ske.

En annan anledning till övermättnad är att när en gas mättad med vattenånga komprimeras kan gasen ej längre hålla lika stor mängd ånga och ångan blir där med övermättad eller kondenserar ut, eftersom en tätare gas kan hålla mindre mängd ånga vid samma ångtryck som en mindre komprimerad gas. Vatten som kondenserar på en hydrofob yta kommer antingen att kondensera som en tunn film eller som droppar på ytan. För fallet med filmkondensering kommer filmen att öka diffusionsmotståndet genom membranet. Detta ger en minskning av syrgasgenomströmningshastigheten och därmed utsignalen. Om bulkgasen är nästan mättad med vattenånga blir förångningshastigheten låg från ytan ut till bulkgasen och filmen försvinner endast långsamt. Om flera tillfällen med övermättnad inträffar kommer kondenseringen att tillta. Då leder detta till att sensorn visar successivt lägre utsignal. Om kondenseringen sker i form av

droppar kommer den delen av membranet som är täckt av droppar att få ett ökat partiellt diffusionsmotstånd. Därmed minskas utsignalen i förhållande till diffusionsmotståndet och hur stor del av membranarean som är täckt av vattendroppar.

2.2.3 Volymökning, vatten och PbO_2

I cellen reagerar elementärt bly till blyoxid irreversibelt se appendix 1. Elementärt bly har en densitet på $11,34 \text{ g/cm}^3$ molmassan $207,2 \text{ g/mol}$ och molvolymen $18,27 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Blyoxid har däremot en densitet på $9,37 \text{ g/cm}^3$ och en molmassa på $239,2$ och således en molvolym på $25,52 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Detta ger en skillnad i molärvolym på ca 40% och därmed en motsvarande volymökning vid reaktion. Det är därför av vikt att cellen är konstruerad så att denna volymökning kan tillåtas utan att membranet trycks ut och diffusionsvägen förändras. Cellens elektrolyt har en hög koncentration salt. Detta gör att den tenderar att vilja ta upp vattenånga. Om cellen förvaras en tid i fuktig gas kommer cellen att dra åt sig fukt och elektrolytvolymer kommer att öka. Detta resulterar i likande problem som vid volymsökning till följd av blyoxidbildningen. Då elektrolytvolymer ökar förändras också diffusionsvägen för syrgasen eftersom diffusionsavståndet ökar eller membranet lyfts vilket därmed påverkar utsignalen.

2.2.4 Elektrolyttorkning

Cellen avger vatten till omgivningen om den förvaras i torr miljö. Detta kan leda till att elektrolyten torkar och att jonvandringen uteblir. Därmed kommer cellen heller inte visa någon utsignal. Innan cellen är helt uttorkad kommer dock förändringen av vatteninnehållet i elektrolyten att ge förändringar i diffusionsmotståndet i elektrolyten på grund av volymförändringen (m^3/kg), eftersom elektrolyten krymper ihop och t.ex kan dra med sig membranet vilket i sin tur ger förändringar i cellens utsignal.

I nedanstående rapport testas syrgascellerna i situationerna beskrivna i 2.2.1 och i viss mån 2.2.3 och 2.2.4 då endast torra gaser har använts.

3 Mätmetoder

3.1 Testmetod

Tre galvaniska syrgassensorer av bly-guld typ (A, B och C), en av var, testades genom att gasblandningar tilläts strömma över sensorerna under atmosfärstryck och vid förhöjt tryck. Luft, nitrox ($40 \pm 1 \%$ O₂ i kvävgas) samt syrgas (med renhet garanterad till 6:e decimalen, N6) och kvävgas (N6) fanns i tryckflaskor utanför kammaren. Från tryckflaskorna leddes gasen via tryckfasta ledningar in i kammaren. Dessutom avleddes ett referensgasprov för kontinuerlig mätning av gasen som leddes in i kammaren. Gasen analyserades här med avseende på syrgasinnehåll av en paramagnetisk mätare (Servomex, Oxygen Analyser 570A, Servomex, London, UK) som kalibrerades före varje mätserie. Ett övertrycksskydd (3 cm H₂O) mot omgivningstryck var monterat inne i kammaren för att motverka att partialtrycket påverkades av strömningsmotstånd i uppställningen. Testgasen leddes in i ett plastblock där hål för sensorerna var gjorda. Gasen flödade genom plastblocket och ut till en flödesmätare (LH-5BR-HVR, Kylölä Murame, Finland) som dessutom fungerade som backventil. En temperatursensor med NTC element (Testo 901 testoterm) var monterad i plastblockets gasränna. Kammartrycket mättes med två oberoende elektriska tryckmätare (Beamex, MC5, Pietarsaari, Finland, fabrikskalibrerad och Validyne trycksensor Validyne Engineering Corp Modell CD23-C, Los Angeles, USA, vilken kalibrerades med Beamex MC5 före varje mätserie). Luftrycket angavs av en lokal metrologstation.

Försöksuppställning se appendix 2

3.2 Sensorer

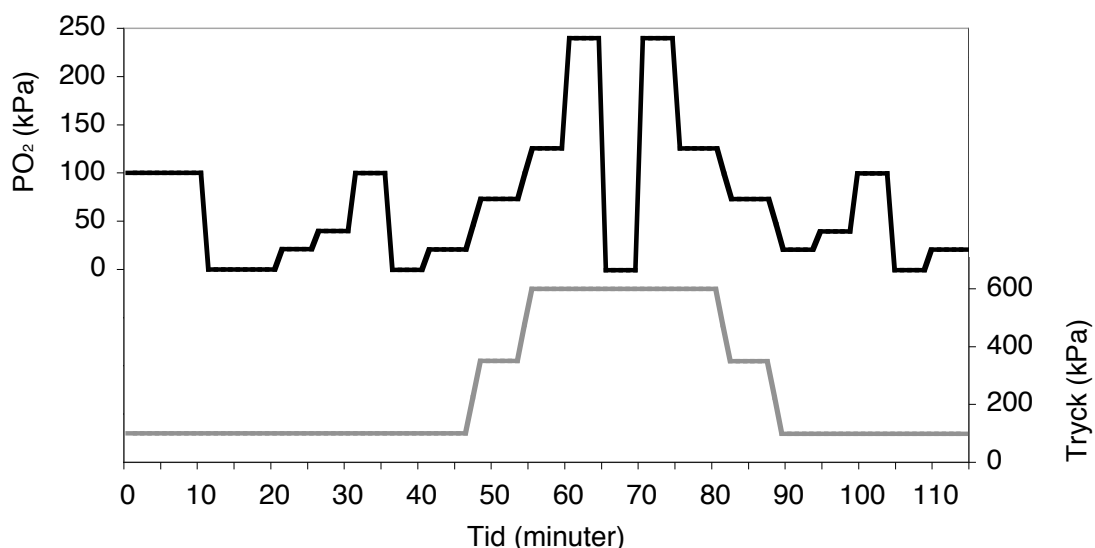
Tre sensorer A, B och C av olika typ som ofta används för reglering av syrgasnivå i slutna dykapparater användes för testet. Samtliga sensorer var av bly-guld typ med kaliumhydroxid som elektrolyt. Sensorerna levererades utan leverantörens kännedom att de skulle användas i testsammanhang.

3.3 Mätsignalhantering

Alla mätsignaler digitaliserades i A/D-omvandlare (Biopac MP100, Biopack systems Ltd, Goleta, CA, USA) med samplingsfrekvens 20 Hz och en upplösning på 0,15 mV. Data hanterades av datainsamlingsprogramet Acqknowledge 3.5 (Biopack systems Ltd, Goleta, CA, USA) på en Macintosh Powerbook 3400.

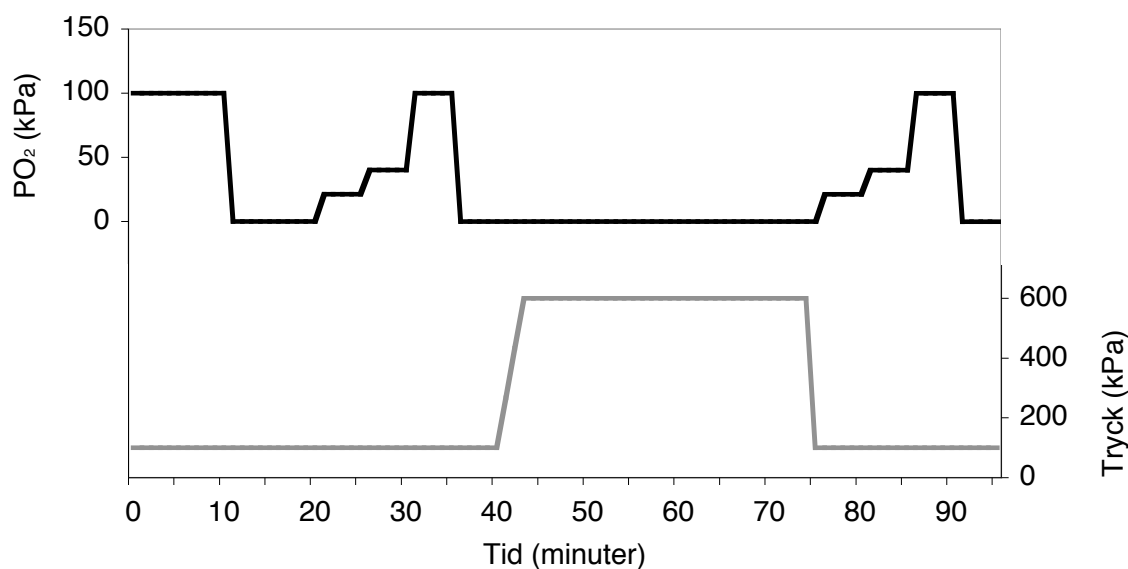
Tre tryck- och syrgaspartialtrycksprofiler I, II och III användes. Den första (I) användes vid sex tillfällen och de andra (II och III) fyra gånger vardera under loppet av 46 dagar. De tre profilerna såg ut enligt följande:

Profil I: Denna profil användes för att studera hur höga totaltryck påverkar cellens noggrannhet, tröghet och repeterbarhet. Övre kurvan visar partialtryck och nedre kurvan visar totaltryck. Gasflödet var 1 liter per minut under hela testet. Syrgas strömmade över sensorn i 10 minuter för maximal arbetsområdeskalibrering, efter detta fick kvävgas flöda över sensorerna i 10 minuter för nollpunktskalibrering. Detta följdes av 5 minuter luft sedan nitrox, syrgas, kvävgas och sist luft vardera i fem minuter. Därefter trycksattes kammaren med luft till 350 kPa. Under samtidig exponering av sensorerna för luft hölls trycket på 350 kPa under fem minuter. Därefter fortsatte tryckstegring till 600 kPa. Vid 600 kPa tryck flödades först luft förbi sensorerna i fem minuter följt av nitrox, kvävgas, nitrox och sist luft i vardera fem minuter. Sedan dekomprimerades kammaren till 350 kPa under samtidig inblåsning av luft. På 350 kPa tryck exponerades sensorerna för luft under ytterligare 5 minuter. Avslutningsvis dekomprimerades kammaren till ytan. Luft flödade över sensorerna i fem minuter följt av nitrox, syrgas, kvävgas och sist luft i vardera fem minuter. Enligt figur 2.



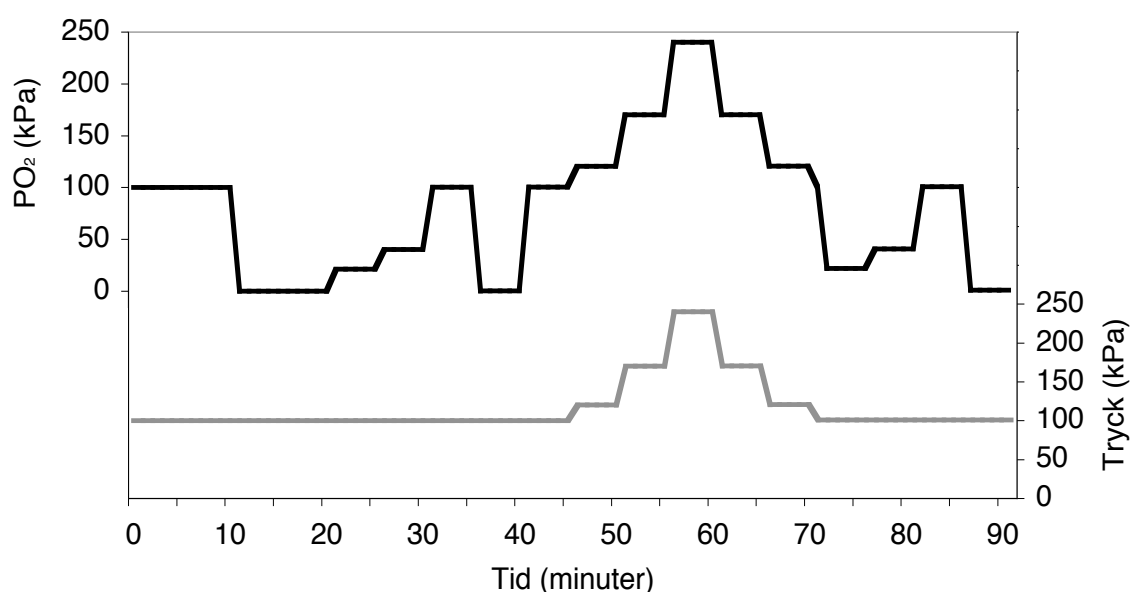
Figur 2: Denna profil användes för att studera hur höga totaltryck påverkar cellens noggrannhet, tröghet och repeterbarhet. Övre kurvan visar partialtryck och nedre kurvan visar totaltryck.

Profil II: Denna profil användes för att studera om cellernas nollpunkter förändrades av höga totaltryck och för att studera om höga inertgasstryck gav förändrad signal under och efter dekompressionen. Övre kurvan visar partialtryck och nedre kurvan visar totaltryck. Samma gasflöden som under profil 1 användes. Syrgas fick flöda över sensorerna i 10 minuter, efter detta exponerades sensorerna i 10 minuter för kvävgas. Detta följdes av 5 minuter luft sedan nitrox, syrgas och sist kvävgas vardera i fem minuter. Därefter trycksattes kammaren till 600 kPa med kvävgas strömmande över sensorerna. Vid 600 kPa tryck flödade kvävgas över sensorerna i trettio minuter. Kammaren dekomprimerades sedan till 100 kPa på ca 1 minut, under fortsatt kvävgasexponering av cellerna, varpå byte till luft gjordes. Sensorerna exponerades för luft i fem minuter och sedan för nitrox, syrgas och sist kvävgas i vardera fem minuter. Enligt figur 3.



Figur 3: Denna profil användes för att studera om cellernas nollpunkter förändrades av höga totaltryck och för att studera om höga inertgasstryck gav förändrad signal under och efter dekompressionen. Övre kurvan visar partialtryck och nedre kurvan visar totaltryck.

Profil III: Denna profil användes för att studera om höga partialtryck med syrgas påverka sensorernas linjaritet och insvängningsmönster. Övre kurvan visar partialtryck och nedre kurvan visar totaltryck. Gasflöden och kalibreringsprocedurer var samma som i tidigare profiler. Trycksättning genomfördes stegvis till 120, 170 och 240 kPa under syrgasexponering av cellerna. Vid varje trycknivå exponerades sensorerna för syrgas under 5 min. Därefter dekomprimerades kammaren under kontinuerligt syrgasexponering till 170 kPa och sedan till 120 kPa. Sensorerna exponerades under 5 minuter vid varje trycknivå. Sedan dekomprimerades kammaren varpå byte till luft gjordes. Luft flöddes över sensorerna i fem minuter, därefter exponerades dessa för nitrox, syrgas och sist kvävgas i vardera fem minuter. Enligt figur 4.

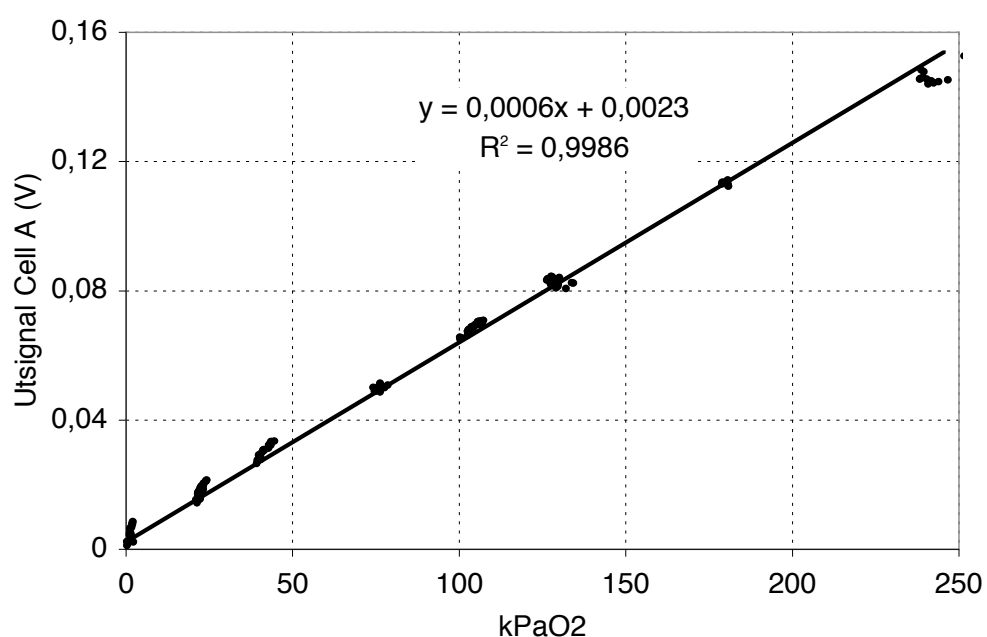


Figur 4: Denna profil användes för att studera om höga partialtryck med syrgas skulle påverka sensorernas linjaritet och insvängningsmönster. Övre kurvan visar partialtryck och nedre kurvan visar totaltryck.

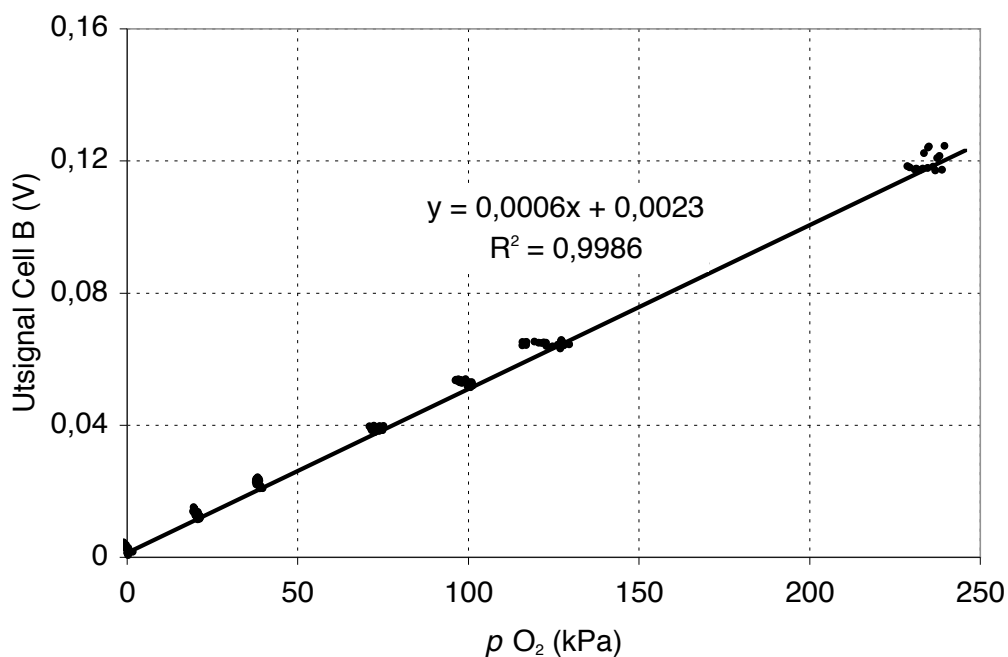
4 Resultat

4.1 Mätnoggrannhet

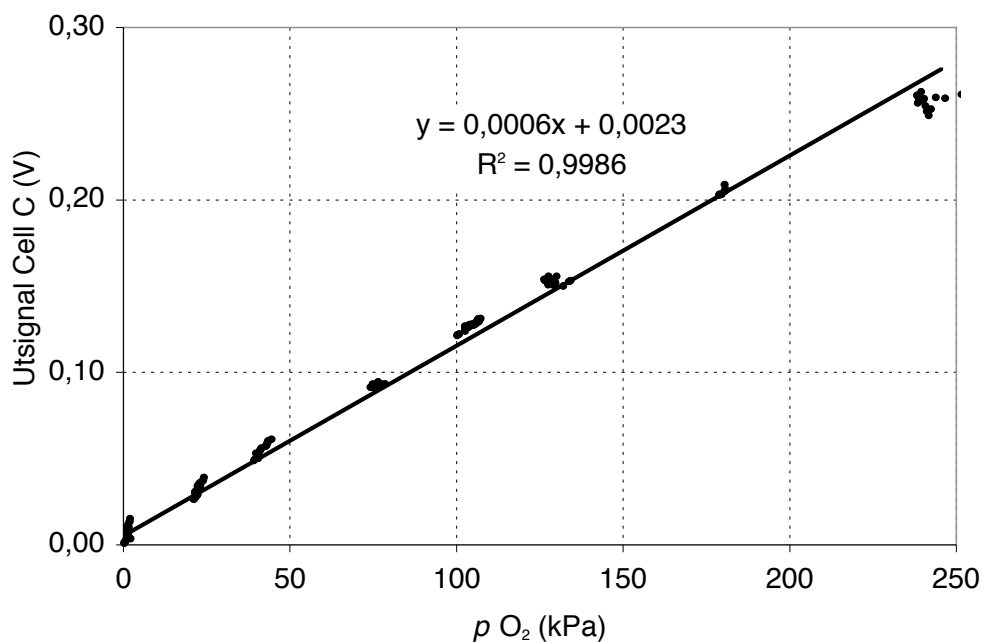
Figur 5 beskriver alla mätpunkter tagna för cell A vid varierande totaltryck och gassammansättningar enligt de ovan nämnda protokollen. Mätpunkterna är tagna 5 minuter efter gas- eller tryckförändring för att vara säkra på att mätningarna gjordes vid stabila förhållanden. Samma gäller för diagram 7 och 9 med cell B respektive C. Varje diagram innehåller 218 mätpunkter.



Figur 5 Resultat för cell A. Cellens utsignal i volt avsatt mot verkligt syrgaspartialtryck. Alla mätningar gjorda 5 min efter gas eller tryckförändringar. Standardavvikelserna för mätklustren varierar mellan 0,0005 och 0,0025 volt

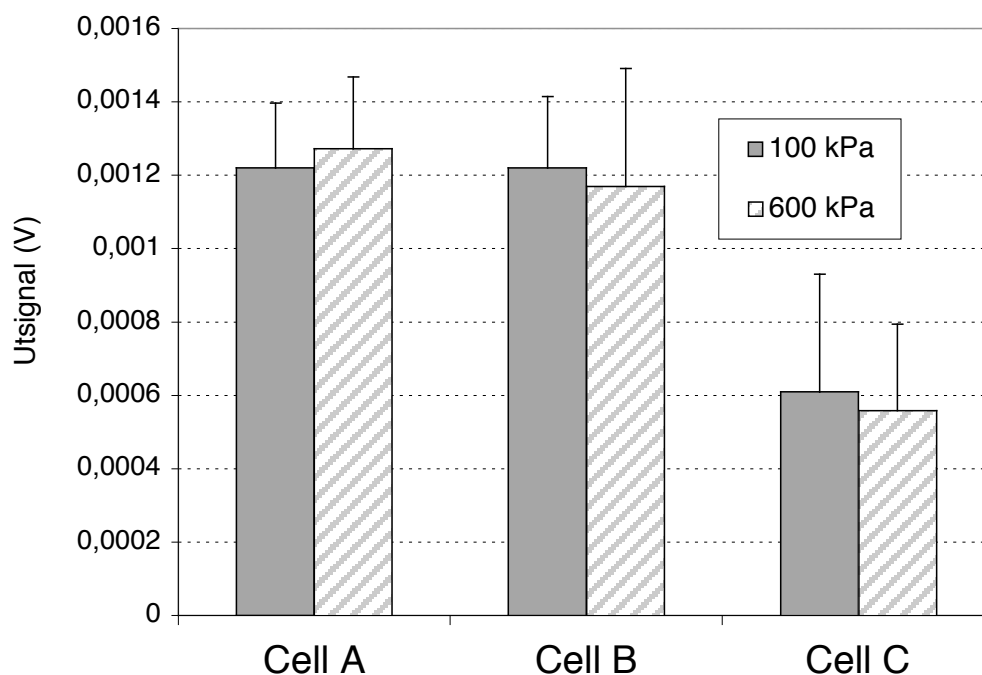


Figur 6. Resultat för cell B. Cellens utsignal i volt avsatt mot verkligt syrgaspartialtryck. Alla mätningar gjorda 5 min efter gas eller tryckförändringar. Standardavvikelsen varierar mellan 0,0004 och 0,0015 volt



Figur 7. Resultat för cell C. Cellens utsignal i volt avsatt mot verkligt syrgaspartialtryck. Alla mätningar gjorda 5 min efter gas eller tryckförändringar. Standardavvikelsen varierar mellan 0,0005 och 0,0045 volt.

4.2 Mätning i oxygenfri atmosfär



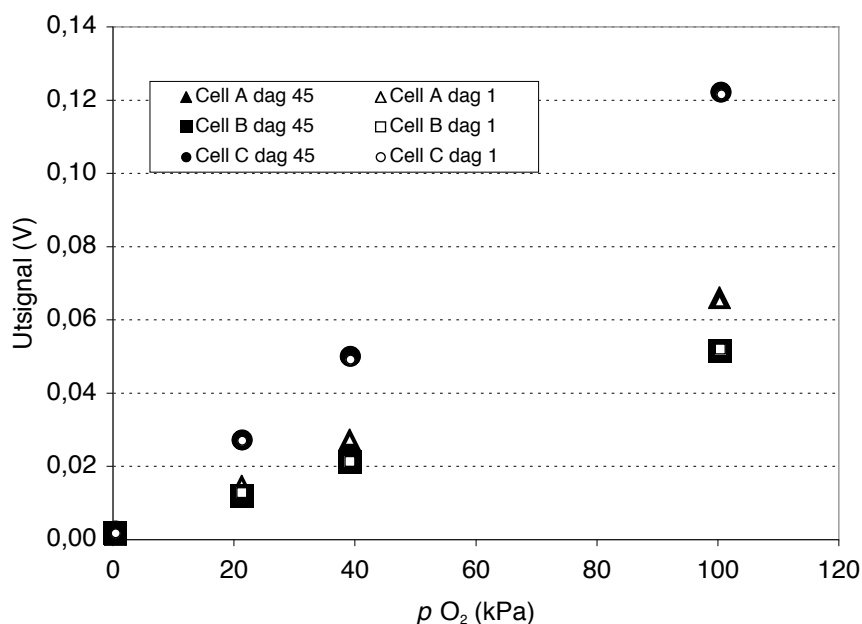
Figur 8. visar hur utsignalen varierar vid mätning med kvävgas vid 1 atmosfär och vid 6 atmosfärers totaltryck.

4.3 Insvängningsmönster och tröghet

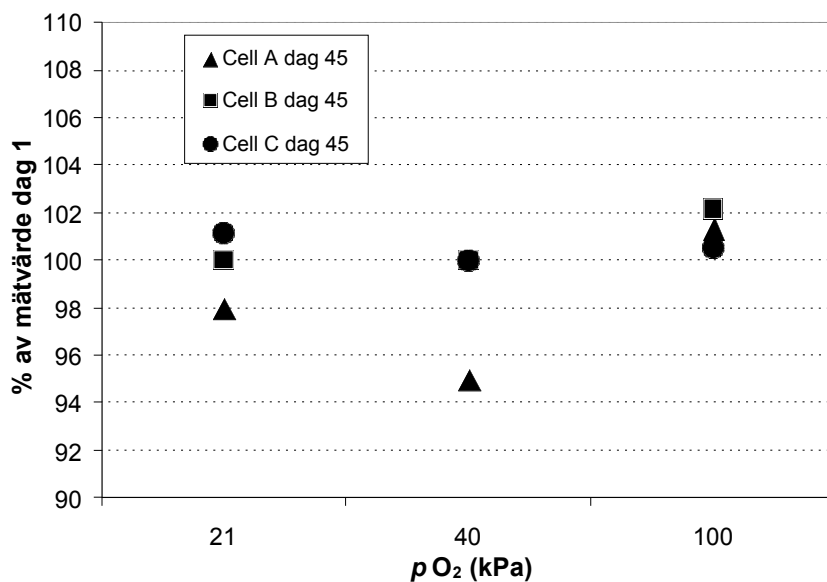
De olika cellerna uppvisade olika insvängningstid till 63 och 95% av nytt partialtryck. Mätdata från gasbyten i profil 1 till 3 för gasbyte mellan 21 kPa och 40 kPa. Vid 100 kPa totaltryck och 22,8 +/- 2,86 grader Celsius.

Cell	A		B		C	
	$\tau_{63\%}$	$\tau_{95\%}$	$\tau_{63\%}$	$\tau_{95\%}$	$\tau_{63\%}$	$\tau_{95\%}$
Medel- insvängningstid (s)	1,5	3,5	5,2	13,8	1,7	4,7
Standardavvikelse(s)	0,51	1,07	0,73	2,53	0,45	0,56

4.4 Stabilitet och Repeterbarhet



Figur 9. visar den uppmätta signalen vid 100 kPa med luft, nitrox 40±1 %, syrgas och kvävgas dag1 då aktuellt lufttryck var 100,20 kPa och dag 45 då aktuellt lufttryck hade stigit till 100,52 kPa. Samtliga sensorer hade utsatts för 14 kompressioner mellan dessa mätningar. Temperaturskillnaden var maximalt 2,4 grader Celsius.



Figur 10. Cell A har i procent av mätvärdet dag 1 mätvärdet dag 45: 100,00% 97,99% 100,00% samt 101,14% av dag 1's värde för nitrogen, luft, nitrox 40% oxygen samt 100% oxygen. Motsvarande för Cell B var 100,00% 95,00% 100,00% samt 100,00% av cell B's värde dag 1. Cell C's mätvärde var 247,54% 101,33% 102,16% samt 100,53%.

5 Diskussion.

Ur fysiologisk synpunkt bör oxygenpartialtrycket vid dykning hållas inom gränserna 20 till 140 kPa för att tillräckligt men ej för mycket syrgas skall erhållas i andningssgasen, (Lundgren 1999). Om syrgaspartialtrycket i andningssgasen styrs med hjälp av syrgasmätning är det önskvärt med ett så litet mätfel som möjligt. Om partialtrycket varierar på grund av till exempel mätonoggrannhet är det brukligt att beräkna de toxiska effekterna på det högsta syrgaspartialtrycket som med tanke på mätfel kan uppkomma. På motsvarande sätt är det brukligt att dekompressionen beräknas på det lägsta syrgaspartialtrycket som kan uppträda. Av de ovan gjorda mätningarna ses att mätonoggrannheten för de testade cellerna var så liten att den inte påverkade cellens förmåga att styra partialtrycket inom fysiologiskt acceptabla nivåer vid mätning på torra gaser med små temperaturgradienter (se figur 5-7). Dessutom ses i dessa fall att noggrannhet och repeterbarhet var sådan att felintervallet är tillräckligt smalt för att man skall kunna göra bra beräkningar av dekompression och risk för syrgastoxicitet. Snabba dekompressioner verkar inte ha påverkat cellernas funktion ej heller verkan av ett stort absoluttryck.

Ur ett generellt perspektiv är det viktigt att användaren förstår betydelsen av noggrann kalibrering. En felaktig kalibrering kan få en multiplicerande effekt. En kalibrering av celler till 100 kPa O₂ där det verkliga partialtrycket bara var 80 kPa ger vid ett börvärde på 160 kPa ett verkligt värde på 128 kPa förutsatt att cellen ger noll volt vid 0 kPa O₂. Ett sådant fel påverkar dekompressionen avsevärt. Ännu farligare situation kan uppstå om cellen kalibreras som om syrgas används men detta sker med luft vid mätcellen. Om setpoint sedan är 50 kPa betyder detta att apparaten endast innehåller 10 kPa O₂ dvs hälften av luft istället för hälften av ren O₂. Dessa situationer kan undvikas genom att kalibreringen genomförs vid två punkter då detta skulle visa på avvikelse från linjaritet och därmed ge en varning om att något är fel.

Det bör påpekas att en av cellerna (C) avvek från linjariteten vid höga partialtryck. Om det högsta mätpunktsklustret för cell C mätningen undantas vid linjariseringen fås $y=0,0012*x+0,0019$ istället för den i figur 7 angivna regressionen. Beräknas då den tänkta utsignalen vid det översta klustrets medelpartialtryck (238 kPa) erhålles 0,29 volt utsignal vilket är skiljt från medelvärdet för de uppmätta punkterna (0,26 V ± 0,005 V). Detta visar att en olinjaritet uppträder vid höga syretryck för cell C. En motsvarande olinjaritet iaktogs inte för cell A och B som verkar ha ett linjärt svar upp till 240 kPa O₂.

Olinjariteten i cell C kan förklaras av att det inte fanns tillräckligt stor fri blyanodyta kvar för att all syrgas som kommit in i cellen skulle hinna reagera och förbrukas momentant. Cellen tenderar därför att bli övermättad med syrgas. Då mängden kvarvarande elementärt bly förbrukas kan denna effekt förstärkas med tiden, vilket skulle öka felet. Det är av denna anledning viktigt att kalibreringen görs så att användningsområdet ligger mellan den högsta och lägsta kalibreringspunkten och cellen därmed visat att den är linjär över det högsta användnings partialtrycket.

Cellerna svarade inte momentant på en förändring av partialtrycket. Framst en av cellerna (B) har en insvängningsperiod som gör att alltför låga värden visas

vid syrgaspartialtrycksökning och alltför höga värden visas vid syrgaspartialtrycksminskning i förhållande till partialtrycksförändringshastigheten. Genom att använda ekvationen $u(t) = (x(t) + dx/dt \cdot t) / G$ kan det verkliga partialtrycket approximeras. Om insvängningstiden till 63% är känd och en dataprocessor kontinuerligt följer med och loggar utsignalen från cellen kan beräkningar göras av ett sannare värde.

Cellerna i studien påverkades inte av kompression eller dekompression med kvävgas. Cellerna gav vid samma syrgaspartialtryck upphov till samma utsignal vid både 100 kPa totaltryck och 600 kPa totaltryck. Studien har inte tagit hänsyn till effekten av andra inerta gaser än kvävgas. Det är dock osannolikt att andra "inerta" gaser skulle påverka cellerna annorlunda än kväve.

All typ av blockering av membranytan minskar diffusionen in i cellen och därmed minskas utsignalen. En sådan membranyteminskning kan uppkomma om till exempel kalkdamm från koldioxidabsorptionskanistern fastnar på membranet eller om vattenånga kondenserar på membranet. Även på en hydrofob yta kan kondens fällas ut vid övermättnad av vattenånga i en gas. Utandningsgasen är mättad med vattenånga vid högre temperatur än omgivningen och ytterliggare vattenånga och värme tillförs vid reaktion med koldioxid i skrubbern. Samtidigt kan det vara ned mot 4 grader Celsius i det omgivande vattnet. Kondensvatten kommer då att fällas ut i systemet och risken för vattenstänk och kondensering på sensorerna ökar därmed. En sådan blockering skulle kunna minska diffusionshastigheten genom membranet och därmed minska utsignalen till ett felaktigt värde. Detta skulle kunna åtgärdas med torkning av gasen och ett membran som skyddar mot partiklar.

Oxygensensorerna har vanligen en termistorbaserad elektrisk krets för att kompensera för ändrad diffusionshastighet i membranet vid temperaturförändringar. Bortsett från eventuella fel med denna kompensering orsakar dyksituationen svårigheter på grund av stora temperaturskillnader mellan omgivande vatten och varm utandningsgas. Detta skapar temperaturgradienter i cellen. Det är viktigt att kompenseringen sker för rätt temperatur. Om temperaturkompenseringen inte sitter på samma sida som membranet i cellen kan kompenseringen i sig generera ett fel. Inte heller denna felkälla är undersökt i rapporten och behöver närmare belysning och utredning för att fastställas.

Två frågor återstår för att kunna bedöma huruvida galvaniska oxygensensorer är tillförlitliga i dykmiljö; hur reagerar sensorerna i fuktig kondenserande miljö, och hur påverkas den av snabba temperaturförändringar och temperaturgradienter?

6 Slutsats

Mätserien visar att de testade sensorerna påverkades försumbart av förhöjt tryck och sensorerna störcdes inte av höjda inertgas tryck vid mätning i torra gaser och isotherm miljö.

7 Referenser

Dabill, D.W. P.T. Walsh. The effect of hyperbaric pressure on catalytic and electrochemical gas sensors, sensors and actuators B. 1996: 30:111-119.

Lundgren C.E.G, J.N Miller, The lung at depth. ISBN:0-8247-0158-5, Marcel Dekker, USA, 1999.

Menduno M, No Way Up; Scientific American, 2000: 58-63.

8 Appendix

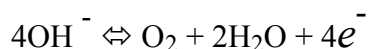
8.1 Appendix 1

8.1.1 Cellens Funktion

Den galvaniska bränslecellen fungerar genom att syrgasen först diffunderar från gasen som skall mätas genom en gasfilm till ett hydrofobt membran, exempelvis av tunt teflon. Diffusionen sker vidare till en guldkatod i en elektrolyt, vanligen KOH, där fyra elektroner och två vattenmolekyler reagerar med en syrgasmolekyl och bildar fyra hydroxidjoner. Dessa fyra hydroxidjoner diffunderar genom den basiska elektrolyten till en anod av bly. De fyra hydroxidjonerna reagerar här med två blyatomer till två blyoxidmolekyler, två vattenmolekyler och 4 fria elektroner. De frigjorda elektronerna vandrar upp till katoden i en ledare där man kan mäta strömmen. Denna blir proportionell mot mängden syrgas som diffunderar in i cellen. I de flesta celler finns ett internt motstånd och en termistor för att omvandla strömmen till en temperaturkompenserad spänning som i allmänhet får utgöra cellens utsignal.

Det som begränsar cellens livslängd är (i första hand) att blyanoden förbrukas. Detta medför att den högsta spänning som cellen kan visa minskar med tiden.

I en bly-guld cell kan katodhalvcellsjämvikten skrivas som:



och anodhalvcellsjämvikten som:



Elektrolyten är vanligen kaliumhydroxid (KOH).

Potentialen hos en halvcell definieras som en spänningsdifferens gentemot en referenselektrod.

Med en halvcellsjämvikt av typen:



styr potentialen av Nernst ekvation :

$$C_{\text{Ox}} / C_{\text{Red}} = e^{(nF)/(RT) \cdot (E - E_0)}$$

C koncentrationerna i elektrolyten vid metallytan; mol/L

E potentialen; V

E_0 potentialen när $C_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}}$; V

o och r är de stökiometriska talen för reduktionen respektive oxidationen; antal

n antalet fria elektroner i reaktionen; antal

F Faradays konstant; C/mol

R allmänna gaskonstanten; J/(mol K)

T den absoluta temperaturen; K

Bly och blyoxid finns i fast form så vid elektrodytan är elektrolytlösningen fullständigt mättad. Cox och Cred är därmed konstanter och således är halvcellpotentialen för blyhalvcellen konstant. Den konstanta potentialen gäller även om det genereras ström så länge blyanodytan är mycket större än guldkatodytan. Detta gör att blyanoden kan betraktas som referenselektrod med konstant potential kallad EPb. Spänningen U mellan anod och katod är skillnaden i potential. E_{Au} är U-EPb vilket ger E_{Au} = U- EPb. Om hydroxidkoncentrationen är tillräckligt hög i elektrolyten kan Cred för guldhalfcellreaktionen antas vara konstant.

Om detta införes i Nernst ekvation fås:

$$C(O_2) = K * e^{(4F/(R*T))*U}$$

Om U bryts ut fås:

$$U = KK + ((R*T)/4F) * \ln(C(O_2))$$

Där

$$KK = (-(RT)/(4F) * \ln K)$$

K är en konstant och C(O₂) är syrgaskoncentrationen vid guldytan. Om ingen reaktion sker i cellen så kommer syrgaskoncentrationen C(O₂) vid guldkatoden vara i jämvikt med bulkgasen C(O₂)_{katod} = k * C(O₂)_{bulk}. Om reaktion sker kommer C(O₂)_{katod} att vara beroende av den hastighet med vilken syrgasen diffunderar till katoden och den hastighet med vilken katodreaktionen förbrukar syrgasen. Om reaktionshastigheten är tillräckligt stor så kommer C(O₂)_{katod} att vara nära noll och syrgasflödet in till katoden kommer att styras enbart av diffusionen från bulkgasen till katoden. Därmed blir strömmen proportionell mot diffusionshastigheten från bulkgasen till katoden:

$$D * (d C(O_2)/dx)_{x=0} = 1/(4 * F * A) * I$$

Där:

D diffusionskoefficienten för O₂; m² Pa/s

x avståndet till guldytan; m

A arean; m²

I strömmen; A

Strömmen blir därmed beroende av bulkgaspartialtrycket, diffusionen genom gasfilmen till membranytan, diffusionen genom membranet och eventuell diffusion genom elektrolytlager. För att få linjär signal med varierande partialtryck så måste syrgaskoncentrationen vid katodytan C_{O₂katod} vara nära noll eller mycket liten jämfört med jämviktspartialtrycket i bulkgasen vid katodytan.

8.1.2 Diffusionssteg

a) Diffusion från bulkfas till membranet vid steady state.

Denna diffusion betraktas enklast som steady state diffusion genom stagnant zon förutsatt idealgas:

$$N_{a,z} = D_{ab} \cdot P / (RT(z_1 - z_2)) \cdot ((p_{a1} - p_{a2}) / p_{b,lm})$$

$$p_{b,lm} = (p_{b2} - p_{b1}) / \ln(p_{b2} / p_{b1})$$

Där:

$N_{a,z}$ moläraflödet ($\text{mol}/(\text{s m}^2)$) relativt en fix axel

z den tänkta diffusionsfilmens tjocklek.

D_{ab} diffusionskoefficienten för komponent a diffunderande genom komponent b

$D_{ab} \cdot P$ är vid 273 K för syrgas genom luft $1,773 \text{ m}^2 \text{ Pa/s}$, D_{ab} varierar i stort sett med temperaturen som $(T_1/T_2)^{2/3}$ och $D_{ab} \cdot P$ är konstant med varierande tryck vid konstant temperatur.

P systemets totaltryck; Pa

R gas konstanten; $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$

T absoluttemperaturen; K

$z_1 - z_2$ tjockleken på den tänkta gasfilmen; m

p_{a1} partialtrycket för den diffunderande gasen i bulkfasen; Pa

p_{a2} partialtrycket vid membranet; Pa

$p_{b,lm}$ det logaritmiska medelpartialtrycket av den icke diffunderande komponenten; Pa

b) Diffusion genom membranet vid steady state.

Enligt Ficks första lag:

$$f = D \cdot S \cdot (dP/dz)$$

Där:

f flödet genom membranet vid steady state; mol/s

D diffusionskoefficienten för syrgas i PTFE; $\text{m}^2 \text{ Pa/s}$

S lösligheten för O_2 i PTFE $0,106 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3 \text{ kPa}$

dP partialtryckskillnaden över membranet; Pa

dz diffusionssträckan; m

Om det antas att syrgaspartialtrycket vid guldkatoden är noll eller nära noll och att diffusionsträckan är lika med membran tjockleken kan ekvationen förenklas till:

$$f = D \cdot S \cdot (P_0/d)$$

Där:

P_0 syrgaspartialtrycket vid membran-gas ytan.

d membran tjockleken.

Diffusionskoefficienten kan beskrivas med Stokes-Einsteins ekvation

$$D_{ab} = k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta)$$

Där:

k Boltzmannkonstant; J/K

r radien på den diffunderande partikeln; m

η lösningens viskositet; Pa s

c) Diffusion genom elektrolyt vid steady state (Ficks första lag)

För diffusion genom elektrolyt gäller samma samband som för membranet dock är diffusionskonstanten och lösligheten annorlunda.

Diffusion genom membranet vid partialtrycksförändring i form av ett idealtstegsvar. Ficks andra lag:

$$dP/dt = D \cdot (d^2P/dx^2)$$

Om vi inför gränserna att startvärdet är $P(x,0) = 0$ (hela membranet saknar O_2 i början) och att $P(0,t) = P_0$ (vid starten utsätts membranet för steg till P_{O_2}) och $P(d,t) = 0$ (insidan av membranet har 0 p_{O_2} hela tiden). Med Laplace transform kan då ekvationen lösas till

$$P(x,t) = P_0(1-x/d) - 2P_0/\pi \sum_{n=1}^{\infty} 1/n \cdot \sin(n\pi x/d) \exp(-Dn^2\pi^2 t/d^2)$$

Då processen kan antas vara linjär kan det verkliga trycket och cellernas utsignal approximeras som en förstärkning gånger utsignalen vid stationära förhållanden. Vid dynamiska förlopp kan då förhållandet mellan det verkliga partialtrycket och utsignalen approximeras med

$$u(t) = (x(t) + dx/dt \cdot \tau) / G$$

där:

$u(t)$ det approximerade syrgaspartialtrycket; Pa

$x(t)$ cellens utsignal; V

G förstärkningen

τ tidskonstanten; s

definitionen av tidskonstanten (τ) är tidsdifferensen från ett partialtryckssteg tills 63% av det nya stationära värdet har uppnåtts.

8.2 Appendix 2

