

MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

Měření optických vlastností kapalin (část 1.)

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:
MEASUREMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF LIQUIDS (PART 1)

Karel Kadlec – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Snímače optických vlastností kapalin

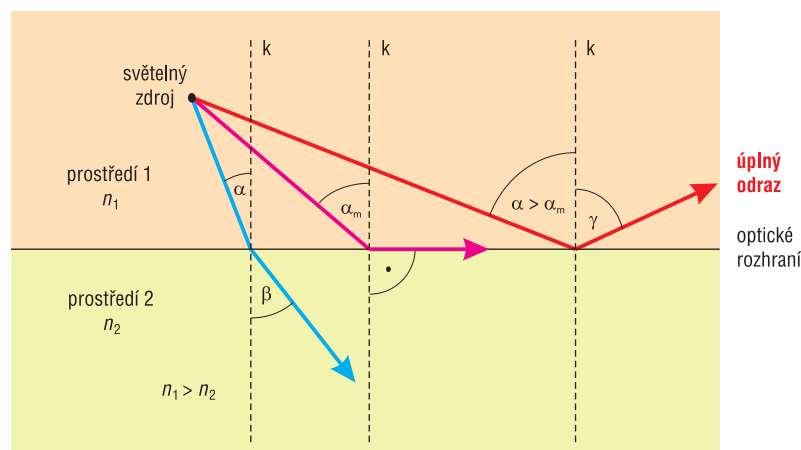
Pro zjišťování koncentrace látek rozpuštěných v kapalném médiu se využívá několika typů optických snímačů. V cukrovarnické technologii se jedná zejména o refraktometry a polarimetry, dále pak o snímače zákalu – turbidimetry a nefelometry. Tato první část je věnována refraktometrickým snímačům, které jsou založené na měření indexu lomu. Refraktometrie se často používá v laboratorní praxi pro ověřování čistoty látek. Využívá se při tom skutečnosti, že každá kapalná látka (chemické individuum) má definovanou hodnotu indexu lomu a přítomnost i stop nečistot se projeví změnou této hodnoty. Refraktometrické snímače nacházejí využití i v provozních aplikacích při sledování obsahu sušiny v různých roztocích (1).

Refraktometrické snímače – princip činnosti

Přechází-li světelný paprsek z jednoho prostředí do druhého, mění se na rozhraní obou prostředí jeho rychlost. Změna rychlosti se projeví změnou směru šíření a dochází k lomu světla. Lom paprsku závisí na poměru hustot obou prostředí. Tento jev kvantifikuje veličina zvaná **index lomu**, kterou označujeme n a můžeme ji vyjádřit jako poměr rychlostí šíření světla c_1 a c_2 v jednom a ve druhém prostředí:

$$n = \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

Obr. 1. Lom světla: 1 – opticky hustší prostředí, 2 – opticky řidší prostředí, k – kolmice v místě dopadu paprsku, α – úhel dopadu, β – úhel lomu, γ – úhel odrazu, α_m – mezní úhel



Index lomu je relativní veličina. Jako standardní prostředí, k němuž jsou vztahována ostatní prostředí, bylo zvoleno vakuum a odtud vychází definice absolutního indexu lomu N . Pomocí absolutních indexů lomu látek je možno vypočítat relativní index lomu pro libovolnou směs dvou látek. Platí:

$$n_{2,1} = \frac{N_2}{N_1} \quad (2)$$

Hodnota indexu lomu závisí na vlnové délce světla a na teplotě, tlaku, skupenství a koncentraci směsi.

U kapalin činí změna indexu lomu v závislosti na teplotě obvykle několik desetitisícin při změně teploty o 1 K. Protože požadovaná přesnost při provozním měření bývá řádově stejná, je tak nutné při měření udržovat velmi přesně teplotu anebo provádět teplotní kompenzaci. Na tlaku je index lomu kapalin závislý jen velmi málo.

Pro závislost indexu lomu na koncentraci platí, že výsledný index lomu kapalin, u nichž nenastávají žádné chemické ani fyzikální změny, má aditivní charakter a lze jej vypočítat z hmotnostních zlomků jednotlivých složek směsi a jejich indexů lomu pomocí vztahu:

$$n_{\text{směsi}} = \sum_{i=1}^k m_i \cdot n_i \quad (3)$$

kde k je počet složek, m_i hmotnostní zlomek i -té složky, n_i index lomu i -té složky. Pro roztoky kapalin, u nichž dochází buď k chemickým reakcím, nebo k fyzikálním změnám, vznikají odchylky od aditivnosti.

V praxi se index lomu vyjadřuje podle Snellova zákona jako poměr sinu úhlu dopadu α v prvním prostředí k sinu úhlu lomu β ve druhém prostředí:

$$n_{2,1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (4)$$

Při přechodu světla z opticky hustšího prostředí do prostředí opticky řidšího je úhel lomu β větší než úhel dopadu α (obr. 1.).

Při určitém úhlu dopadu α_m nabývá úhel lomu hodnoty 90° , tzn., že paprsek se láme rovnoběžně s rozhraním. Tento úhel α_m označujeme jako **úhel mezní** a je definován vztahem:

$$n_{2,1} = \frac{\sin \alpha_m}{\sin 90^\circ} = \sin \alpha_m \quad (5)$$

Paprsky dopadající pod úhlem větším než α_m se nelámou do řidšího prostředí, nýbrž odrážejí

se zpět do hustšího prostředí s úhlem odrazu γ . Tento jev se nazývá **úplný odraz** (totální reflexe).

Mezi hustotou ρ a indexem lomu existuje funkční závislost, kterou lze obecně vyjádřit vztahem:

$$\rho = f(n, r) \quad (6),$$

kde r je **měrná refrakce**, charakteristická pro každou látku. Pro závislost hustoty a indexu lomu byla odvozena řada vztahů, z nichž nejlépe vyhovuje vztah, který odvodili Lorentz a Lorenz, viz HOLZBECHER ET AL (2):

$$\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{1}{r} \quad (7).$$

Provozní refraktometry

Pro provozní účely se využívají dva typy procesních refraktometrů. První z nich, tzv. diferenční refraktometr, je založen na měření změny úhlu lomu, druhý využívá měření mezního úhlu. Zjednodušené schéma **diferenčního refraktometru** je na obr. 2. Světlo ze žárovky s wolframovým vláknem prochází speciální měřicí kyvetou, kterou protéká měřený vzorek. Uvnitř měřicí kyvety je umístěna utěsněná referenční kyveta, naplněná roztokem, jehož index lomu leží přibližně uprostřed měřicího rozsahu přístroje. Všechna okénka kyvet kromě jednoho svírají s procházejícím paprskem pravý úhel. Na těchto rozhraních tedy nedochází k lomu paprsků. U jednoho okénka referenční kyvety, které svírá s paprskem úhel odlišný od 90°, dochází k lomu paprsku. Úhel lomu je úměrný rozdílu mezi indexem lomu měřeného vzorku a roztoku v referenční kyvetě. Světlo vystupující z kyvety dopadá na dělič světla a odtud na dva fotodetektory. Signál z fotodetektorů je zpracován zesilovačem, jehož výstup ovládá servomechanismus, kterým se mění poloha děliče světla tak dlouho, dokud není opět dosaženo rovnováhy, tj. stejného osvětlení obou detektorů. Poloha děliče světla pak odpovídá rozdílu indexu lomu měřeného vzorku a vzorku v referenční kyvetě (3).

Vzhledem k tomu, že hodnota indexu lomu je značně závislá na teplotě, musí být teplota vzorku udržována na konstantní hodnotě. Uzavřená referenční kyveta může být popř. nahrazena průtočnou referenční kyvetou. Takové uspořádání umožňuje měřit difference indexu lomu mezi dvěma provozními médii a lze jej využít např. pro řízení procesu směšování nebo ředění kapalných médií, pro kontrolu extrakce apod.

Citlivost a rozsah diferenčního refraktometru je možno měnit změnou úhlu okénka referenční kyvety a vzdáleností mezi kyvetou a detekčním systémem. Větší citlivosti měření lze dosáhnout s diferenčním refraktometrem použitím referenční kyvety se dvěma šikmými okénky a dvoucestným průchodem světelného paprsku. U takového uspořádání dochází k čtyřnásobnému lomu paprsku při dvou průchodech na dvou rozhraních mezi měřicí a srovnávací kyvetou.

Refraktometry pracující na principu měření mezního úhlu vyhodnocují světlo odražené od rozhraní mezi hranolem a měřeným médiem. Svazek paprsků světla od zdroje je směřován

Tab. 1. Porovnání základních vlastností refraktometrů

Charakteristický parametr	Typ refraktometrického snímače	
	Diferenční refraktometr	Refraktometr s mezním úhlem
Měřicí princip	změna úhlu lomu	změna mezního úhlu
Charakter vzorku	čistý průhledný roztok	čiré i zakalené roztoky
Rozsah indexu lomu pro plný měřicí rozsah	0,1–5 · 10 ⁻⁵	0,1–0,005
Instalace snímače	vyžaduje odběr vzorku	přímo do technologické nádoby či do potrubí
Teplota vzorku	0–50 °C	0–150 °C

k rozhraní mezi hranolem a měřeným roztokem (obr. 3.). Paprsky světla dopadají na rozhraní pod různými úhly. V závislosti na velikostech úhlu dopadu a mezního úhlu projde část světla do kapalného média a část se odrazí od rozhraní. V případě, že úhel dopadu je větší než mezní úhel, dochází k úplnému odrazu. Pozorované zorné pole je rozděleno na světlou a tmavou oblast. Poloha rozhraní mezi světlou a tmavou oblastí závisí na velikosti mezního úhlu a tedy na hodnotě indexu lomu kapalného média.

U roztoků, jejichž koncentrace se mění, dochází i ke změně indexu lomu. S rostoucí koncentrací hodnota indexu lomu roste, mění se poloha rozhraní a zvětšuje se tmavá oblast. Poloha rozhraní mezi světlou a tmavou oblastí se vyhodnocuje pomocí fotoelektrických detektorů. Elektronické obvody řízené mikroprocesorem zajišťují i automatickou teplotní kompenzaci, případně linearizaci závislosti výstupního signálu na koncentraci.

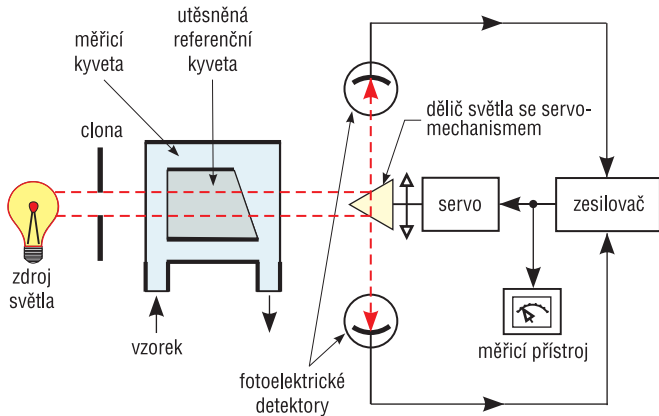
U provozních refraktometrických snímačů se rozhraní hranolu často umísťuje přímo do provozní aparatury (např. promíchávaná nádrž, skladovací tank) nebo do potrubí. Výhodou refraktometrů tohoto typu je, že výsledek měření není ovlivněn viskozitou roztoku, jeho zabarvením či zakalením nebo přítomností bublinek či nerozpustných částic.

Jako příklad refraktometrického snímače na principu mezního úhlu je na obr. 4. uveden snímač finské firmy K-Patents. Měřicí hranol je umístěn na okraji tělesa senzoru a tato část je ponořena do měřeného média. Zdrojem světla je světelná dioda. Pro detekci polohy rozhraní světlé a tmavé oblasti zorného pole se využívá optický detektor tvořený řádkovým CCD snímacím prvkem. Výstup z detektoru závisí na poloze rozhraní a je úměrný meznímu úhlu či indexu lomu, a tedy i složení měřeného média. Optické propojení mezi světelným zdrojem, měřicím hranolem a detektorem je zajištěno pomocí vláknové optiky. Pro kompenzaci teplotní závislosti je ve snímači zabudováno čidlo teploty. Konstrukčně je snímač uzpůsoben pro provozní měření při teplotách až do 150 °C.

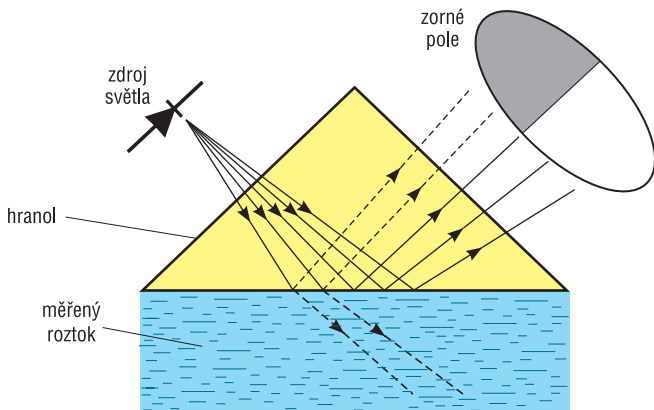
Aplikace refraktometrických snímačů

Refraktometrické snímače řadíme mezi snímače neselektivní. Ve funkci analyzátoru složení jich lze tedy využít pouze pro dvousložkové směsi, avšak v takových případech může být refraktometrický snímač velmi přesným analytickým nástrojem. Při provozních aplikacích je nutno mít na zřeteli, že již stopy nečistot, tj. látek s odlišným indexem lomu, mohou značně ovlivnit výsledek měření. Na druhé straně směsi obsahující malá množství komponent, jejichž index lomu je blízký hodnotě indexu lomu hlavní komponenty, se mohou považovat za binární

Obr. 2. Schéma diferenčního refraktometru

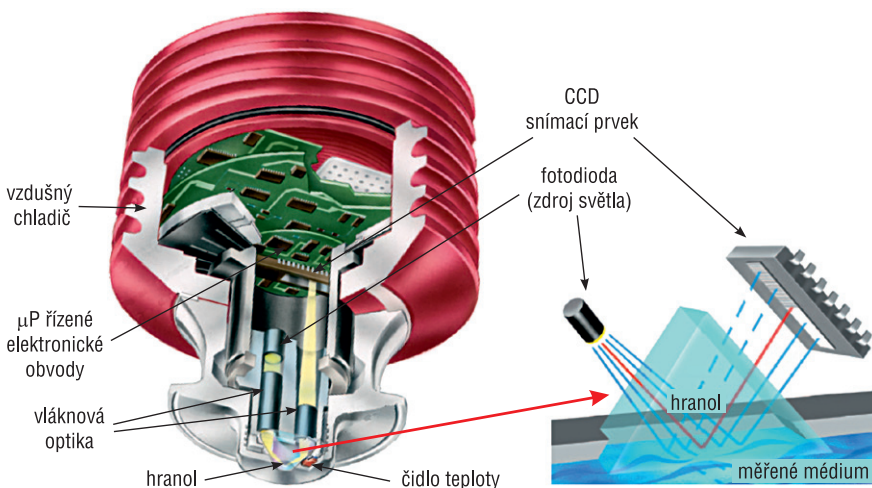


Obr. 3. Princip refraktometru s mezným úhlem



(tzv. pseudobinární) směs a lze je měřit s uspokojivými výsledky. Obecně lze konstatovat, že diferenční refraktometry jsou citlivější než refraktometry na principu mezního úhlu, vyžadují však čistý vzorek a systém pro odběr vzorku. Refraktometry na principu mezního úhlu mohou být aplikovány v provozním měřítku v systému „in line“ a lze je použít i pro měření znečištěných médií. Základní vlastností obou typů jsou uvedeny v tab. I. (2).

Obr. 4. Refraktometrický snímač firmy K-Patents (upraveno podle www.kpatents.com)



Obr. 5. Ruční digitální refraktometr DR firmy Index Instruments Ltd. (v ČR jej dodává společnost ANAMET s.r.o.)



Refraktometrické snímače nacházejí v potravinářském průmyslu rozmanité uplatnění. Jedná se především o využití při výrobě cukru, cukrovinek, mléčných výrobků, nápojů, sledování obsahu cukru v různých roztocích a ovocných šťávách, určení sušiny v potravinářských produktech, měření rychlosti rozpouštění a efektivity míchání při technologických operacích, kdy se přidává tuhá fáze do roztoku nebo při postupném přidávání, rozmíchávání a rozpouštění jednotlivých složek roztoku, měření čistoty oplachovací vody apod.

Na obr. 5. je ukázka ručního digitálního refraktometru DR, který je vhodný pro testování ovocných šťáv, džemů, medu, nealkoholických nápojů, zralosti ovoce, cukernatosti cukrové řepy a šťávy z cukrové třtiny, omáček, rozpustných olejů, čisticích prostředků a kontrolu dalších materiálů při výrobním procesu.

Pro provozní měření se využívají ponorné a průtočné snímače; provozní refraktometry těchto dvou typů jsou na obr. 6.

Při instalaci refraktometrických snímačů do potrubí je třeba vybrat místo, kde je proudění turbulentní a rychlost proudění největší, čímž jsou obvykle zajištěny podmínky samočištění povrchu hranolu. S výhodou lze snímač umístit např. v ohybu trubky či na vnější straně kolena (obr. 7.). U vertikálně orientovaných potrubí by kapalina měla proudit směrem nahoru, aby byl průtočný průřez zaplněn; snímač by měl být umístěn před regulační ventil a za čerpadlo s ohledem na snížení nebezpečí sedimentace a vytváření vzduchových prostor.

Při instalaci do nádoby by mělo být zajištěno dostatečné promíchávání náplně, případně je vhodné umístění snímače do obtoku s nucenou cirkulací. Jestliže existuje nebezpečí vzniku povlaků na povrchu hranolu, je třeba instalovat systém zajišťující pravidelné omývání. Snímač by měl být umístěn na přístupném místě a v jeho těsné blízkosti by mělo být i místo pro odběr vzorku média pro kontrolní analýzu.

Souhrn

Článek uvádí přehled optických snímačů využívaných při provozním měření koncentrace látek rozpouštěných v kapalném médiu. První část je věnována refraktometrickým

Obr. 6. Ponorný a průtočný refraktometr firmy K-Patents (v ČR dodává Chromservis)



snímačům. Je vysvětlen princip funkce a je popsáno uspořádání měřicího zařízení diferenčního refraktometru a refraktometru pracujícího na principu měření mezního úhlu a jsou porovnány vlastnosti těchto dvou typů refraktometrů. Jsou uvedeny možnosti využití refraktometrických snímačů při provozním měření a jsou ukázány příklady některých průmyslově vyráběných typů.

Klíčová slova: optické snímače, refraktometry, index lomu, mezní úhel, diferenční refraktometr, refraktometr s mezním úhlem, využití refraktometrů.

of a differential refractometer and a critical angle refractometer and the properties of these two types of refractometers are compared. It also lists the possible uses of refractometric sensors in operation measurements and shows examples of some industrially produced types.

Key words: optical sensors, refractometers, refractive index, critical angle, differential refractometer, critical angle refractometer, application of refractometers.

Literatura

1. KADLEC, K.; KMÍNEK, M.; KADLEC, P. (EDIT.): *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů*. Ostrava: KEY Publishing, 2017.
2. HOLZBEGHER, Z. ET AL.: *Analytická chemie*. Praha: SNTL/ALFA, 1987.
3. LIPTÁK, B. G.: *Instrument Engineers' Handbook, Vol. 1: Process Measurement and Analysis*. 4th edit., CRC Press Boca Raton, 2003.
4. K-Patents Process Refractometer PR-43-G for in-line concentration measurement in industrial applications. K-Patents, [on line] www.kpatents.com/assets/files/downloads/brochures/PR-43-G-brochure.pdf, cit. leden 2018.

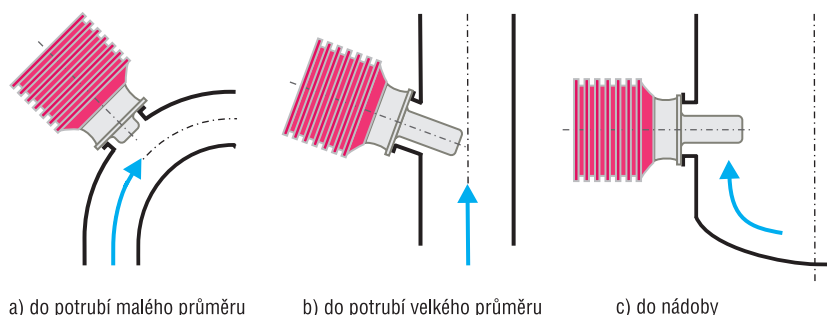
Kadlec K.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Measurement of Optical Properties of Liquids (Part 1)

This article provides an overview of optical sensors used in the operational measurement of the concentration of substances dissolved in a liquid medium. The first part is devoted to refractometric sensors. It explains the operating principle and describes the configuration

Kontaktní adresa – Contact address:

doc. Ing. Karel Kadlec, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, e-mail: karel.kadlec@vscht.cz

Obr. 7. Příklady instalace refraktometrického snímače – upraveno podle (4)



a) do potrubí malého průměru

b) do potrubí velkého průměru

c) do nádoby