

MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

Měření optických vlastností kapalin (část 3.)

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:
MEASUREMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF LIQUIDS (PART 3)

Karel Kadlec – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

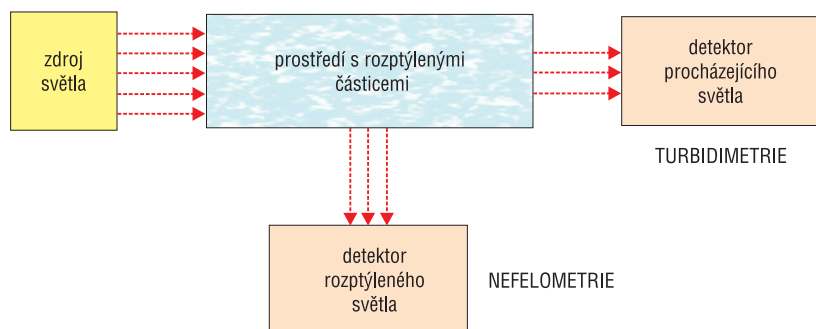
Snímače zákalu – turbidimetrie a nefelometrie

Zákal kapalin je způsobován přítomností nerozpustných částic charakteru plynného, kapalného a zejména tuhého. Přítomnost jemně rozptýlených suspendovaných částic nerozpustných ve vodě (např. písku, bahna, řas či jiných mikroorganismů, organických látek a jiných malých částic) je důležitým kritériem jakosti vody v mnoha aplikacích. Míru zákalu lze určovat dvojím způsobem, a to buď na základě absorpce světla, nebo na základě rozptylu světla (1).

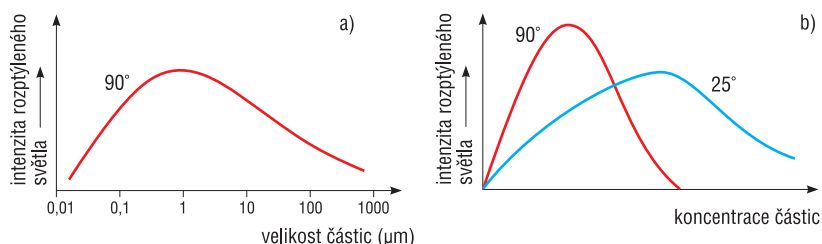
Měřicí metody

Při průchodu světelných paprsků kapalinou, která obsahuje jemně rozptýlené nerozpuštěné částice (suspenze, koloidní disperze), dochází při interakci světla s částicemi k rozptylu světla do všech směrů. Intenzita procházejícího světla klesá v závislosti na koncentraci suspendovaných částic. Koncentraci suspendovaných částic lze pak zjišťovat (obr. 1.):

Obr. 1. Rozdělení metod pro měření zákalu kapalin



Obr. 2. Intenzita rozptýleného světla v závislosti na úhlu rozptylu, velikosti a koncentraci částic



- měřením světelného toku po průchodu prostředím ve směru dopadajícího světelného toku ze zdroje, a pak hovoříme o **turbidimetrii**,
- měřením světelného toku, který je částicemi odrážen kolmo nebo pod určitým úhlem na směr dopadajícího paprsku – tento způsob měření se označuje jako **nefelometrie**.

Veličiny ovlivňující rozptyl světla

Intenzita rozptýleného světla závisí na koncentraci částic ve vzorku, což je parametr, který má být měřen. Dále závisí na úhlu rozptylu, na vlnové délce použitého světla a na vlastnostech nerozpustných částic v kapalině, jako je velikost částic, jejich tvar, barva a index lomu.

Na obr. 2.a je znázorněna závislost intenzity rozptýleného světla měřeného pod úhlem 90° k procházejícímu paprsku. S rostoucí velikostí částic až do 1 μm roste i intenzita rozptýleného světla. Zvětšuje-li se velikost částic nad 1 μm, pak intenzita rozptýleného světla klesá. Podobný průběh závislosti je možno zjistit i pro rozptýlení světla při jiném úhlu než 90° jak ukazuje obr. 2.b.

Prostorová distribuce rozptýleného světla závisí především na poměru vlnové délky světla a průměru částic. Pro částice menší než 1/10 vlnové délky je rozptyl stejný ve všech směrech. S rostoucí velikostí částic převládá rozptyl ve směru šíření světla. Záleží tedy i na úhlu detekce rozptýleného světla. Částice, jejichž průměr je větší než vlnová délka dopadajícího světla, budou vykazovat několikanásobně větší intenzitu rozptýleného světla, detekovaného při úhlu 25° směrem vpřed, oproti rozptýlenému světlu v úhlu 90°.

Suspendované částice mohou mít různý tvar (koule, zrno, vločka, vlákno či kombinace různých tvarů). Každá z těchto částic může rotovat a měnit orientaci vůči dopadajícímu světlu a v důsledku toho dochází ke změně zdánlivé velikosti částic. To vyvolává následně i změny intenzity rozptýleného světla.

Barva částic a jejich index lomu se mohou měnit. Jestliže barva částice bude příčinou větší absorpce světla, pak bude docházet i k poklesu intenzity rozptýleného světla. Je proto snazší měřit zákal způsobený čistými pískovými zrnky než černým uhelným prachem. Index

lomu materiálu částic ovlivňuje úhel, ve kterém dochází k rozptylu světla.

U starších snímačů zákalu se používalo bílé světlo žárovky; současné snímače pracují buď s infračerveným zářením o vlnové délce (860 ± 30) nm, nebo s monochromatickým červeným světlem laserové diody o vlnové délce (650 ± 30) nm.

Uspořádání snímačů zákalu

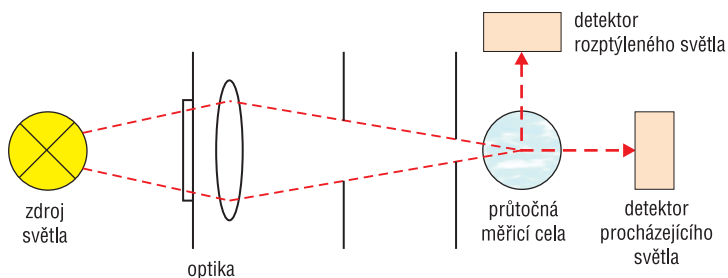
Pro měření zákalu vody je k dispozici celá řada přístrojů od různých výrobců. Většina přístrojů užívá průtočnou vzorkovací celu s průtokem obvykle $0,2\text{--}20\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Paprsek světla vstupuje do cely a opouští ji přes optická okénka. Vyrovnání citlivosti pro široké rozmezí velikostí částic se dosahuje u uspořádání s detektorem rozptýleného světla umístěným v úhlu 90° vůči procházejícímu paprsku. Takový systém může být realizován poměrně jednoduchým optickým uspořádáním, které je předepsáno mezinárodní normou EN ISO 7027. Tato norma zajišťuje, že údaje získané různými přístroji jsou vzájemně porovnatelné. Snímače podle normy EN ISO 7027 vyhodnocují **rozptýlené světlo ve směru 90°** při vlnové délce 860 nm. Senzory tohoto typu jsou široce užívány pro monitorování zákalu vody. Příklad uspořádání s průtočnou celou je znázorněn na obr. 3. Na obr. 4. je schematicky znázorněna optická část ponorného sondy, která vyhodnocuje pouze rozptýlené světlo pod úhlem 90° . Signál z referenční diody slouží ke kompenzaci vlivu změny intenzity zdroje světla. Předností je vysoká citlivost pro malé hodnoty zákalu a jednoduchá konstrukce.

Vyšší hodnoty zákalu není možno vyhodnocovat při úhlu detekce 90° . S růstem počtu částic roste pravděpodobnost několikanásobného rozptylu, kdy světlo, které již bylo rozptýleno, narazí na další částici a způsobí další rozptyl. V důsledku to pak vede ke ztrátám intenzity signálu. Zmíněný problém je řešen u **dvoukanálového snímače** (obr. 5.). Současné měření rozptýleného světla pod úhlem 90° a pod úhlem 25° směrem vpřed poskytuje dva typy informací. Zatímco signál z úhlu 90° indikuje především množství malých částic, rozptyl pod úhlem 25° směrem vpřed je způsoben hlavně velkými částicemi.

Při užití dvoukanálové technologie je signál dvou detektorů zpracován podle určitého algoritmu a výstup pak umožňuje vyhodnotit koncentraci nerozpuštěných látek. **Dopředný úhel měření 25°** je vhodný pro stanovení množství větších částic nad cca $1\text{ }\mu\text{m}$ (kvasinky, křemelina), **zpětný úhel měření 135°** se používá např. pro odstředěné mléko. Při porovnání obou naměřených hodnot je možné zjistit podíl bílkovin a kvasinek na zákalu, proto přístroje s dvojitým úhlem měření umožňují stanovit podíl částic různé velikosti v měřené kapalině a vypovídají lépe o kvalitě a efektivitě filtrace, popřípadě pomohou předpovědět stabilitu a tím i trvanlivost nápoje (2). Kompenzace vlivu změn barvy kapalného média či znečištění okének lze dosáhnout přídatným měřením nerozptýleného světla. Jiný způsob vyhodnocování světla rozptýleného směrem vpřed využívá fotoelektrické detektory ve tvaru terče a prstence, které detekují jak procházející světlo, tak i světlo rozptýlené (obr. 6.).

Čtyřkanálové snímače zákalu využívají čtyři modulované světelné svazky (obr. 6.). Snímač je vybaven dvěma zdroji světla Z1 a Z2 a dvěma fotodetektory D1 a D2. V první fázi je zapnut zdroj Z1, detektor D1 snímá průchozí a detektor D2 rozptýlené světlo. V druhé fázi (asi za $0,5\text{ s}$) se postupuje analogicky při

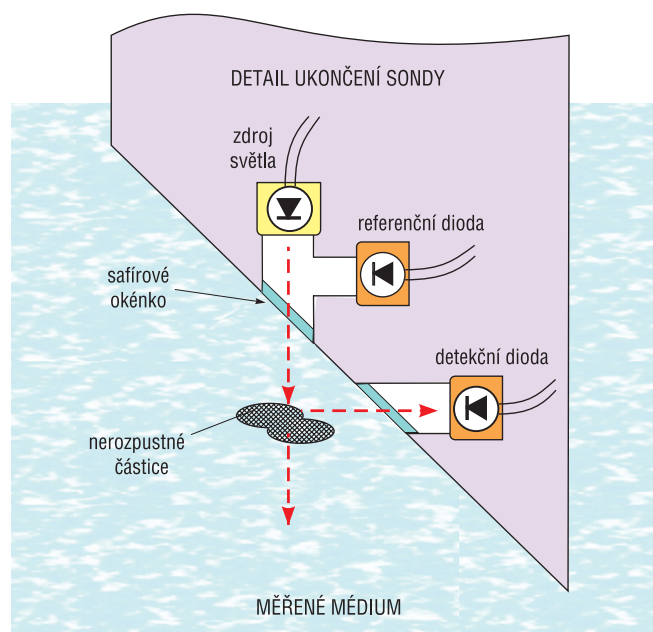
Obr. 3. Snímač zákalu s úhlem 90°



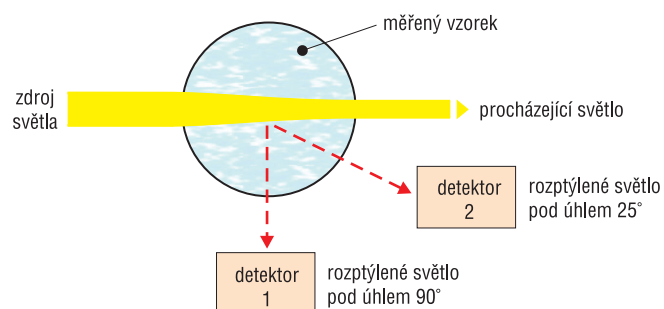
zapnutém zdroji Z2. Takto se získají čtyři nezávislé výsledky měření, oba detektory se vystřídají ve funkci měření průchozího a rozptýleného záření a mikropočítač vypočítá výslednou turbiditu poměrovým algoritmem. Vyloučí se chyby změnou citlivosti detektorů a intenzity zdrojů a redukují se i chyby v důsledku zabarvení částic a roztoku (3).

Každý snímač zákalu bez ohledu na typ musí být kalibrován známým standardem. Vhodnou látkou pro **kalibraci snímačů zákalu** je formazin. Suspenze formazinu se připravuje standardním postupem – polymerací hexametylentetraminu a sulfátu

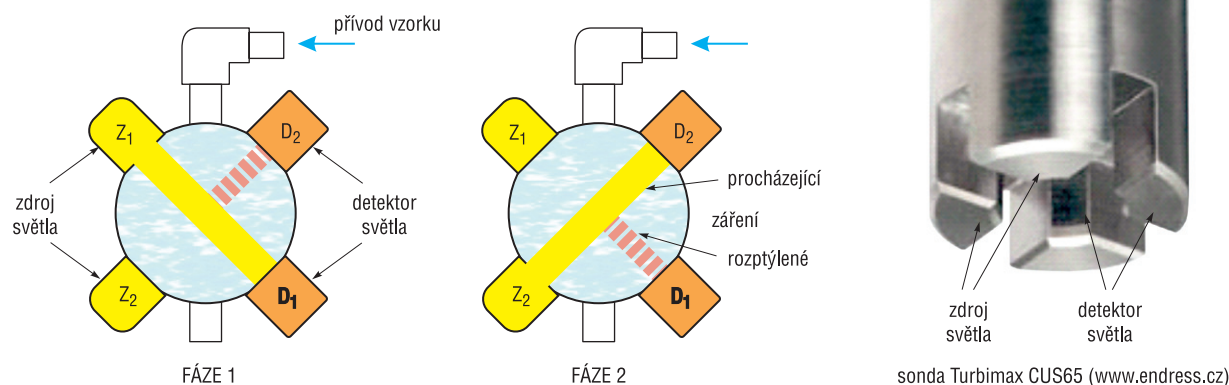
Obr. 4. Optická část snímače ponorného typu



Obr. 5. Princip dvoukanálového snímače zákalu



Obr. 6. Čtyřkanálový snímač zákalu



hydrazinu (4). Často používanými jednotkami pro měření zákalu jsou: FNU (*Formazine Nephelometric Unit*), a FTU (*Formazine Turbidity Unit*), nebo podle ČSN EN ISO 7027 jednotka ZF_n (zákal formazinem nefelometricky, $1 ZF_n = 1 FNU$) a ZF_t (zákal formazinem turbidimetricky, $1 ZF_t = 1 FTU$). Vedle jednotek FNU a FTU existují i NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*) a FAU (*Formazine Attenuation Unit*), pro které platí $1 FNU = 1 FTU = 1 NTU = 1 FAU$. Konverzní tabulku pro různé jednotky uvádí např. LIPTÁK (5). V roce 2017 byla vydána nová norma ČSN EN ISO 7027-1, Kvalita vod – Stanovení zákalu – Část I: Kvantitativní metody. Semikvantitativní metody budou předmětem části 2. Původní ČSN EN ISO 7027:2000 bude zrušena až po vydání obou částí (6).

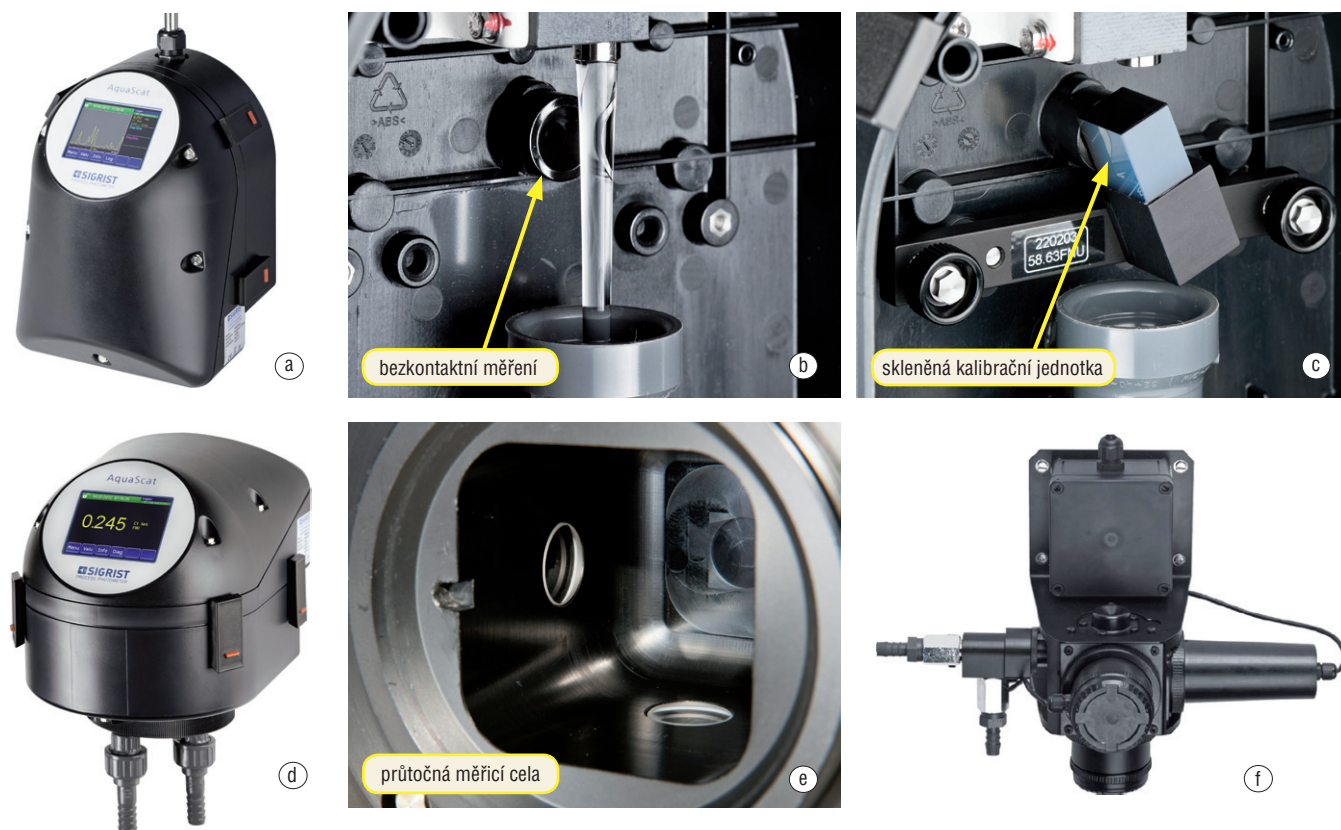
Vzhledem k tomu, že výstupní signál snímačů zákalu je ovlivňován celou řadou vlivů, je možno údaj jednotlivých přístrojů bezproblémově porovnávat pouze při měření s formazinovým

standardem. Jakmile měřený vzorek obsahuje jiné částice (např. písek, řasy, aglomeráty z flokulace při úpravě vody apod.), mohou se výsledky získané na přístrojích s odlišným optickým uspořádáním značně lišit. Při užití přístrojů, které respektují normu ISO 7027, budou odchylky v mezích tolerance. Při aplikaci snímačů, které nerespektují tuto normu a pracují např. při jiné vlnové délce světla či s jiným úhlem rozptylu, mohou odchylky nabývat značných hodnot.

Použití snímačů zákalu

Snímače zákalu se používají zejména ve vodním hospodářství při kontrole pitné vody, při sledování kvality neupravené vody, ke kontrole pískových filtračních zařízení a k řízení jednotlivých stádií při úpravě vody. Snímače nacházejí

Obr. 7. Průtočné snímače zákalu: a–e) výrobky firmy Sigrist Photometer AG (www.photometer.com), f) ABB (www.abb.com)



uplatnění při přímé kontrole kvality zdrojů pitné vody, při řízení a optimalizaci procesů filtrace a ultrafiltrace. Dále se snímače využívají při měření sedimentujících látek v odpadních vodách. V potravinářském průmyslu se používají při sledování činností filtračních zařízení, měří se jimi např. čírost piva i různých dalších alkoholických i nealkoholických nápojů, ovocných šťáv, koncentrace mikroorganismů ve fermentačních médiích apod.

Měření zákalu kapalin na principu absorpce světla je vhodné pro větší hodnoty zákalu. Vhodnou volbou tloušťky měřené vrstvy kapaliny lze měnit měřicí rozsah přístrojů. Měření na principu rozptylu světla je vhodné pro určování malých hodnot zákalu. Vhodnou volbou podmínek při měření lze dosáhnout velké citlivosti dostačující i pro měření objemových koncentrací řádově 10^{-5} %. Přístroje pro měření velmi malých koncentrací zákalu užívající techniky měření s úhlem 90° mohou pracovat s rozlišením až 0,001 FNU. Různí výrobci nabízejí širokou škálu snímačů zákalu s měřicími rozsahy od několika setin FNU až po několik tisíc FNU, případně od několika desítek $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až po desítky $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Vedle snímačů s průtočnou měřicí celou existují i snímače ponorné využívané k měření v otevřených kanálech např. při zjišťování zákalu v odpadních vodách. Některé snímače bývají vybaveny mechanickými stěrači, které umožňují automatické čištění okének měřících kyvet. Existují i snímače bezkontaktní, jejichž optická část není v přímém styku s měřeným médiem a k měření využívají rozptylu světla od povrchu kapaliny. Výhodou takových systémů je, že nedochází k znečištění povrchu optických součástí. Moderní snímače zákalu bývají vybaveny sekundárním kalibračním standardem, který slouží ke kontrole kalibrace a k seřízení přístroje. Jako sekundární kalibrační standard se používá například tzv. **kalibrační sklo**. Jedná se o skleněnou kostku se zalitými rovnoměrně rozloženými částicemi. Tyto suché sekundární kalibrační standardy umožňují jednoduchou rutinní kalibraci a mohou efektivně nahradit složitý postup využívající chemických standardů s formazinem (7).

Příklady provozních snímačů zákalu jsou na obr. 7. a obr. 8. Na obr. 7.a–c je bezkontaktní univerzální zákaloměr *AquaScat 2 HT*, na obr. 7.d–e průtočný snímač zákalu *AquaScat 2 P* umožňující měřit vody se značným obsahem plynů a s vysokým tlakem. Na obr. 7.f je průtočný snímač *ABB 4690* se zabudovaným sekundárním kalibračním standardem.

Na obr. 8. a–b jsou ponorné snímače *Turbimax CUS41* a *CUS52D* se stěračem a v hygienickém provedení. a na obr. 8.c je snímač zákalu se stěračem pro kontrolu kvality pitné i odpadní vody *ABB ATS430*.

Souhrn

Článek uvádí přehled snímačů využívaných při provozním měření zákalu, který může být způsobován přítomností nerozpustných částic charakteru plynného, kapalného a zejména tuhého. Přítomnost jemně rozptýlených suspendovaných částic nerozpustných ve vodě je důležitým kritériem jakosti vody v řadě aplikací. Pro zjištění míry zákalu lze využít jednak turbidimetrii, která využívá absorpce světla, jednak nefelometrii, která využívá rozptyl světla. Je vysvětlen princip měřících metod a je popsáno uspořádání různých typů snímačů zákalu. Jsou uvedeny možnosti využití snímačů zákalu při provozním měření a jsou ukázány příklady některých průmyslově vyráběných typů. Pozornost je věnována i kalibraci snímačů zákalu.

Klíčová slova: snímače zákalu, turbidimetrie, nefelometrie, využití snímačů zákalu, kalibrace snímačů zákalu.

Obr. 8. Ponorné snímače zákalu: a–b) výrobky Endress+Hauser (www.endress.com), c) ABB (www.abb.com)



Literatura

- KADLEC, K.; KMÍNEK, M.; KADLEC, P. (EDIT.): *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů*. KEY Publishing Ostrava, 2017.
- NOVOTNÝ, J.: *Měření zákalu*. [on line] www.novotny-atrima.com/podpora.html#nephelo, cit. leden 2018.
- ĎAĎO, S.; KREIDL, M.: *Senzory a měřicí obvody*. ČVUT Praha, 1999.
- ČSN EN ISO 7027: *Jakost vod – Stanovení zákalu*. ČNI, 2000.
- LIPTÁK, B. G.: *Analytical Instrumentation*. Chilton Book Comp. Radnor, 1994.
- ŠIMUNKOVÁ, M.: Stanovení nízkých hodnot zákalu v kontextu připravované legislativy. *Chemagazin*, 28, 2018 (2), s. 12–14.
- Turbidity System*. ABB Cat. DS/4690. ABB Limited Process Automation UK, 2014.

Kadlec K.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Measurement of Optical Properties of Liquids (Part 3)

The article provides an overview of the sensors used in process turbidity measurement. Cloudiness in liquids is caused by a presence of insoluble particles having gaseous, liquid, and most of all, solid character. The presence of fine dispersed suspended particles insoluble in water is an important parameter describing the quality of water used for many purposes. The intensity of cloudiness can be measured in a light that passes through the sample and determined by two different principles; either as absorbed light (turbidimetry) or scattered light (nephelometry). The principle of measurement methods is explained and the arrangement of different types of turbidity sensors is described. The possibilities of using turbidity sensors in the operational measurement are presented and examples of some of the manufactured types are shown. Attention is also paid to calibration of turbidity sensors.

Key words: turbidimeters, turbidimetry, nephelometry, applicability of turbidimeters, calibration of turbidity sensors.

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