

MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

Měření vlhkosti v pevných látkách

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:
MOISTURE MEASUREMENT IN SOLIDS

Dušan Kopecký, Karel Kadlec – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Určování množství vody přítomné v pevných látkách patří mezi důležitá laboratorní a zejména průmyslová měření. Přesnost měření vlhkosti, která je závislá na výběru vhodné měřicí metody, přesnosti měřidla a zkušenosti obsluhy, může zásadně ovlivnit rychlost výroby či kvalitu výrobků. Ve specializovaných výrobních procesech, např. tam kde dochází k transferu materiálu na základě vážení, mohou dokonce i velmi malé chyby v určení vlhkosti vést k velkým ekonomickým ztrátám. Důvodů proč měřit vlhkost pevných látek v průmyslu je mnoho. V konkrétním případě cukrovarnické výroby je to především dlouhodobá skladovatelnost krystalového cukru v silech a v obalech, v případě moučkového cukru je vlhkost cukru a jeho skladovatelnost úzce spojena s agregací částic cukru. Tyto parametry jsou navíc často svázány s provozními předpisy a požadavky na kvalitu výrobků.

Obsah vlhkosti v sušeném vzorku X se vypočítá jako poměr hmotnosti vody m_v a počáteční hmotnosti vzorku m_0 a vyjadřuje se v procentech:

$$X = \frac{m_v}{m_0} \cdot 100 = \frac{m_0 - m_s}{m_0} \cdot 100 \quad (1),$$

kde m_s je hmotnost vysušeného vzorku.

Chemické metody

Chemické metody jsou charakteristické vysokou mírou přesnosti a adaptability na různé typy vzorků, ale také delším časem nutným k jejich provedení a potřebou velmi zkušené a zručné obsluhy a často i dobře vybavené laboratoře. Nejdůležitější metodou je chemická reakce založená na oxidaci oxidu siřičitého jódem a metanolovým roztokem hydroxidu, v širším povědomí známá jako tzv. **Karl Fisherova titrace** (KF titrace). KF titrace je prováděna coulometricky či volumetricky a její konec je detekován nejčastěji potenciometricky. Jelikož v případě potravin nejsou příliš časté tzv. boční reakce KF reaktantů s interferujícími látkami, jedná se o velmi selektivní metodu. KF titrace je velmi často implementována do tzv. autotitrátorů, kde dosahuje přesnosti až 5 ppm a je proto používána jako metoda referenční. Využívat ji lze v rozsazích od jednotek ppm do 100 %. Metoda je schopna zároveň detekovat volnou i vázanou vodu. Podrobnosti o KF titraci a způsobu přípravy konkrétních vzorků uvádí specializovaná literatura (1).

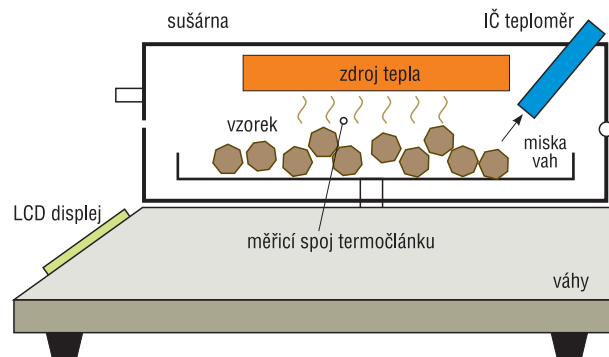
Gravimetrické metody

Rozlišujeme dva základní přístupy k měření vlhkosti pomocí gravimetrických metod. První spočívá ve vážení vzorku před

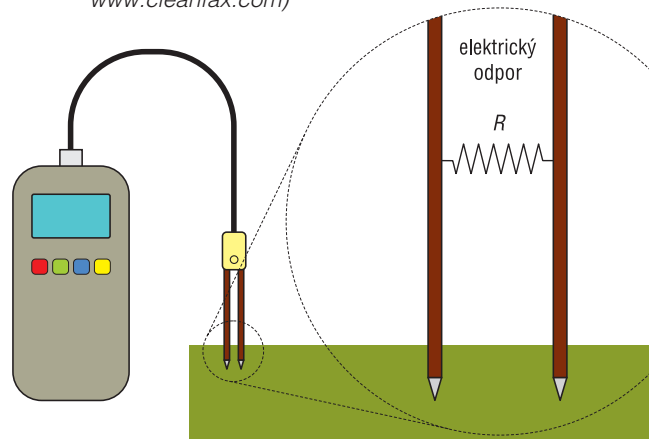
a poté co z něho byla odejmuta veškerá vlhkost, ve druhém je váženo množství kondenzované vody či vody odejmuté ze vzorku a absorbované sušidlem. Na základě těchto dvou přístupů byla vypracována řada metod a přístrojů, které reflektují potřeby měření vlhkosti v různých typech materiálů, včetně látek náchylných k tepelnému rozkladu (např. organických materiálů), takže dnes patří gravimetrické metody mezi základní metody pro určování vlhkosti pevných látek. Metody jsou však limitovány diskontinuálním charakterem měření, delším časem nutným pro dosažení přesného výsledku a potřebou obsluhy s empirickými zkušenostmi s daným typem vzorku.

Nejrozšířenější gravimetrickou metodou pro určování vlhkosti v pevných látkách je sušení v sušárně spojené s vážením. Využívají se při ní speciální zařízení, které kombinují sušárnu

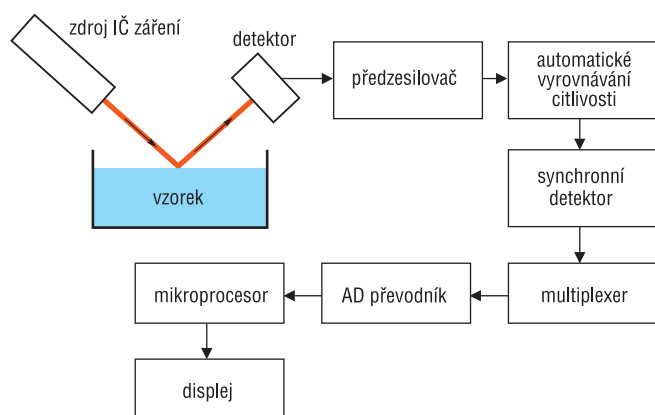
Obr. 1. Sušicí váhy s dvojitou teplotní kontrolou (upraveno podle www.kett.com)



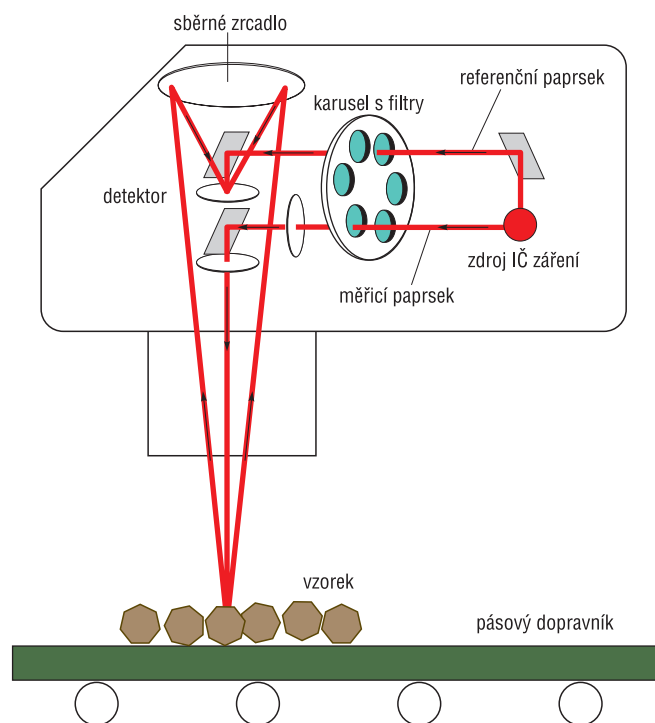
Obr. 2. Měření vlhkosti odporovým vlhkoměrem (upraveno podle www.cleanfax.com)



Obr. 3. Blokové schéma IČ analyzátoru vlhkosti pro měření metodou reflexe, upraveno podle (2)



Obr. 4. Průřez IČ analyzátozem vlhkosti, podle www.thermo.com



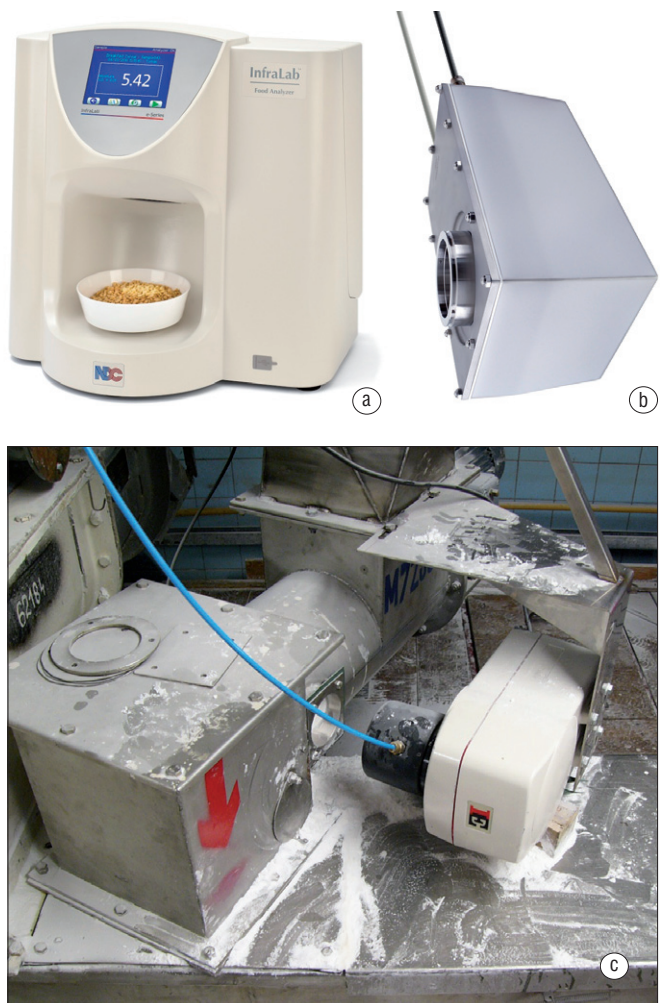
a váhy, tzv. **sušicí váhy**. Vlhký vzorek je umístěn na misku vah, která se nachází v prostoru sušárny. Vzorek je průběžně vážen a po několika hodinách dojde k vysušení vzorku a ustálení jeho hmotnosti. Rozdíl mezi vlhkým vzorkem a vzorkem po ustálení hmotnosti v ideálním případě odpovídá hmotnosti odpařené vody a lze tedy snadno dopočítat vlhkost vzorku. Výhodou této metody je jednoduchost a navíc není vyžadována počáteční kalibrace. Výsledek uvedeného měření však může být zatížen celou řadou chyb, které je nutno při vyhodnocování uvažovat (např. ustavení rovnováhy mezi tlakem vodních par nad vzorkem a atmosférou v sušárně, kterou je nutné narušovat promýváním sušících vah suchým plynem; zadržování vody v kapilárách či buňkách i při velmi vysokých teplotách sušení; vývoj tekavých látek při tepelném rozkladu organické hmoty, aj.). Teplotu a čas potřebný k sušení vzorku pomocí sušících vah proto nelze stanovit explicitně, ale jsou dány především empiricky.

Vhodná volba tepelného zářiče (infračervený, mikrovlnný nebo induktivní ohřev) může zkrátit celkovou dobu sušení, řádově na minuty. Pro některé váhy jsou proto přímo od výrobce dodávány tabulky s teplotami a časy potřebnými pro sušení konkrétního materiálu (např. čokolády, jablek, tabáku, pšenice, kávy atd.), případně jsou tyto tabulky přímo součástí sušících programů v paměti vah. Váhy používané pro vážení jsou dnes zpravidla digitální a plně automatické. U vah je zpravidla nutná teplotní kompenzace, neboť teplý vzduch v sušárně může ovlivňovat přesnost vážení.

Moderní přístroje mohou být vybaveny až dvojitým teplotním měřením – termočlánkem, který umožňuje sledovat teplotu v okolí vzorku, a infračerveným teploměrem, který monitoruje přímo teplotu povrchu vzorku (obr. 1.). Tyto dvě teploty jsou často rozdílné a jejich přesný monitoring pomáhá výrazně urychlit dobu sušení vzorku a ve svém důsledku zamezuje i jeho poškození.

Sušicí váhy nabízené na trhu jsou určeny pro většinu typů materiálů, od zrnitých materiálů, přes vlákna po organické i syntetické látky. Hmotnost vzorků se zpravidla pohybuje maximálně do několika stovek gramů, někteří výrobci dodávají zařízení pro měření až 10 vzorků najednou. Správnou volbou doby a teploty sušení lze dosáhnout i zbytkové vlhkosti vzorku 0,01 %.

Obr. 5. Infračervené analyzátozem vlhkosti NDC (www.ndc.com): a) laboratorní analyzátozem vlhkosti zrnin, b) provozní snímač, c) provozní měření vlhkosti škrobu



Metody založené na měření elektrických veličin

Metody založené na měření elektrických veličin lze obecně rozdělit na odporové (impedanční) a kapacitní (dielektrické).

Odporové vlhkoměry se vyznačují velmi jednoduchou konstrukcí (obr. 2.), s tím spojenou nízkou cenou, avšak také nižší přesností (od $\pm 1,5\%$ do $\pm 3,0\%$) v porovnání s většinou zde uvedených metod. Základem jsou dvě elektrody s fixní vzdáleností, které se do vzorku zabodávají, případně zasouvají. Po zabodnutí elektrod do vzorku prochází mezi elektrodami elektrický proud I_z a je měřeno elektrické napětí U_z . Jelikož se zpravidla jedná o stejnoseměrné veličiny, lze pomocí Ohmova zákona dopočítat elektrický odpor vzorku R_z . Se vzrůstající vlhkostí se bude snižovat elektrický odpor měřeného vzorku. Na přesnost měření nemá vliv hustota materiálu, ale k chybě měření dochází, když vzorek obsahuje velké množství rozpuštěných iontů, které výrazně zvyšují elektrickou vodivost.

Hlavní doménou odporových vlhkoměrů je měření vlhkosti dřeva. Na obdobném principu však fungují příruční i stolní vlhkoměry pro měření vlhkosti zemědělských plodin jako je ječmen, káva, kukuřice, len, seno, oves, těstoviny, řepka, rýže, žito, sója či pšenice.

Kapacitní snímače využívají vysoké relativní permitivity vody ($\epsilon_r = 80$) a tedy velkého rozdílu v dielektrickém chování suchého a mokrého vzorku. Jejich konstrukce je relativně jednoduchá a tedy i levná. Kapacitní měřiče vlhkosti jsou všechny založeny na stejném principu, liší se zpravidla použitou frekvencí měřicího signálu. Oscilační obvod vlhkoměru vysílá radiofrekvenční vlnu (např. na frekvenci 125 kHz) pomocí vysílací elektrody skrze vzorek do přijímací elektrody, kde je sejmuta a zpracována na údaj o vlhkosti. Kapacitní měřiče vlhkosti se prodávají v přenosném provedení, zejména jako vlhkoměry dřeva a dále pak vlhkoměry obilného zrna. Snímaná kapacita obilovin, rýže, kávy či sójových bobů však nezávisí pouze na množství vody ve vzorku, ale také např. na velikosti zrna, proto je nutné vlhkoměr pro každý typ vzorku kalibrovat. Výhodou této metody je, že nijak neovlivňuje vzorek, a tak odpadají například problémy s uvolňováním dalších těkavých látek jako u sušících vah.

Při měření vlhkosti sypkých látek tvoří vzorek náplň mezi elektrodami kondenzátoru. Měřený vzorek obilných zrn, olejnin či jiného produktu se naplní do prostoru mezi elektrodami měřicího kondenzátoru.

Spektrometrické metody

Molekula vody se vyznačuje trvalým dipólovým momentem, který je příčinou schopnosti vody absorbovat elektromagnetické záření v **infračervené části spektra**. Voda se ve IČ spektru projevuje charakteristickými absorpčními pásy, zejména v oblasti 1,4 až 1,45 μm a dále v rozmezí 1,9 až 1,94 μm . Přítomnost vody v materiálu je indikována na základě jejích absorpčních pásů, množství vody je potom zjišťováno z intenzit těchto pásů.

Při měření se používají zejména analyzátory vlhkosti pracující v blízké infračervené oblasti na vlnové délce 0,78 až 2,5 μm (*Near-Infrared Region*, NIR). Analyzátory mohou být jednoúčelové (pouze měření vlhkosti) či multifunkční umožňující měřit i koncentrace dalších látek. Vzhledem k tomu, že u pevných látek je infračervené záření zcela pohlceno již v tenké povrchové vrstvě materiálu, používá se při měření

zejména reflexní metoda. Absorpce se používá pouze výjimečně, při měření tenkých materiálů, jako je například papír, kdy část záření také vzorkem prochází. Intenzita odraženého záření je nepřímo úměrná koncentraci vlhkosti ve vzorku, závislost je nelineární.

IČ analyzátor pro měření vlhkosti **metodou reflexe** je zobrazen v blokovém schématu na obr. 3. Na obr. 4. je zobrazen průřez multifunkčním analyzátozem vlhkosti a složení (jedná se pouze o jednu z více možných konstrukcí). Paprsek IČ záření je emitován ze zdroje, kterým je infračervená halogenová žárovka v křemíkovém pouzdru. Záření prochází dvěma optickými drahami skrze optické filtry, které vybírají pouze specifickou vlnovou délku. Záření odražené od povrchu vzorku je pomocí zrcadla sbíráno a odráženo do PbS fotoelektrického detektoru. Druhá optická dráha slouží jako vnitřní reference, která potlačuje nestabilitu zdroje záření.

Hlavní výhodou IČ analyzátorů je jejich schopnost měřit velkou rychlostí (pásové dopravníky) velmi nízké koncentrace vlhkosti (asi do 10 %), a to bezdotykově a nedestruktivně. Přístroje však vyžadují empirickou kalibraci pro daný typ materiálu a jejich nevýhodou je, že měří zejména povrchovou vlhkost.

Typické aplikace zahrnují měření vlhkosti cukru, soli, cereálií, sýra, obilovin, mouky, oříšků, instantních polévek, pekařských výrobků, pražené kávy, koření, oliv, masových výrobků, sušeného ovoce a zeleniny a mnoha dalších. Na obr. 5.a, b jsou laboratorní a provozní IČ analyzátory *NDC* (www.ndc.com, v Česku dodává Benz-HMB Czech, a. s., www.benz.cz) a na obr. 5.c je instalace provozního přístroje při měření vlhkosti škrobu.

Snímače vlhkosti na bázi mikrovlnné spektroskopie

Mikrovlnný obor elektromagnetického spektra pokrývá frekvence mezi 100 MHz až 100 GHz (což odpovídá vlnovým délkám 3 m až 3 mm). Z historických i praktických důvodů však většina mikrovlnných snímačů pracuje pouze v úzkých pásmech frekvencí (např. 2 až 4 GHz), navíc s velmi nízkým výkonem v řádu mW tak, aby nedocházelo k elektromagnetickým interferencím.

Snímače vlhkosti na bázi mikrovlnné spektroskopie využívají vysoké relativní permitivity vody ($\epsilon_r = 80$), která velmi selektivně utlumuje mikrovlnné záření. Princip snímání je obdobný jako u infračervených analyzátorů vlhkosti. Mezi základní metody patří měření pomocí absorpce, transmise, či reflexe mikrovlnného záření, navíc se zde uplatňují i rezonanční měření.

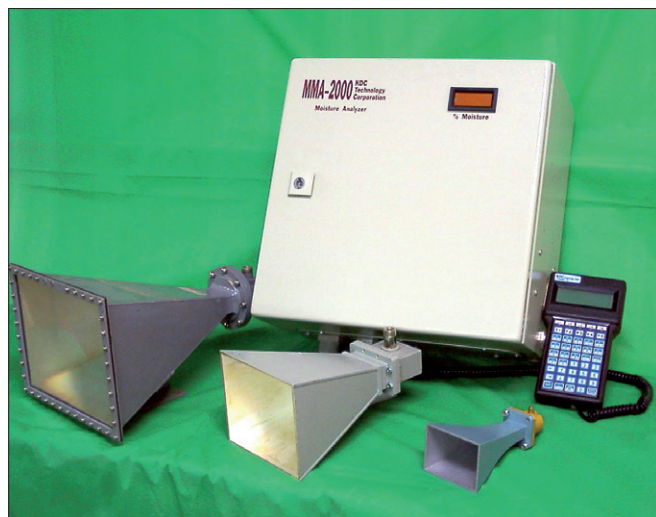
Základní, dnes však už spíše historický způsob měření spočíval v **měření změny amplitudy** mikrovlnného záření při pevné frekvenci. Jedná se o absorpční/transmisní měření. Při průchodu mikrovlnného záření materiálem dochází k jeho zeslabení, což je přímý důsledek platnosti Beerova zákona:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (2),$$

kde I_0 je počáteční energie vlny dopadající do materiálu, I je energie vlny ve vzdálenosti x od zdroje záření a α je veličina závislá na permitivitě materiálu ϵ a vyjadřuje útlum na jednotku délky.

Druhý způsob měření je založen na **rezonančním principu**. V zásadě se jedná o kovový box s rozměry umožňujícími vznik stojatého vlnění. Dielektrický materiál je vkládán do vnitřního

Obr. 6. Mikrovlnný analyzátor vlhkosti MMA-2000 se směrovými anténami tří velikostí (www.kdctech.com)

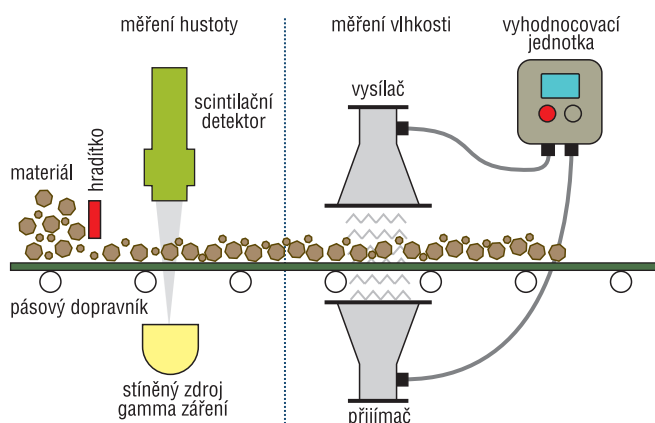


prostoru boxu čímž mění jeho vlastnosti, a tím i rezonanční frekvenci. Veličiny, které vyjadřují míru vlhkosti materiálu v rezonátoru, jsou tedy zejména **rezonanční frekvence** a tzv. **Q-faktor**. Q-faktor vyjadřuje poměr energie „uložené“ k energii disipované. Vhodnou konstrukcí rezonátoru lze docílit lineární závislosti rezonanční frekvence na vlhkosti.

Dalším užívaným způsobem je **reflektanční měření**. Používá se zde vlnovodu případně koaxiálního vedení, které jsou ukončeny dielektrickým materiálem, jehož vlhkost měříme. Na rozhraní koaxiální vedení/dielektrický materiál dochází ke změně impedance a díky tomu k odrazu vysílané mikrovlny. Kombinace vysílaná vlna/odražená vlna vytváří stojaté vlnění, ze kterého lze pomocí jeho amplitudy a pozice či pomocí amplitudy a fáze odražené vlny vypočítat impedanci materiálu. Z impedance lze poté dopočítat jeho dielektrické vlastnosti. Uvedená reflektanční metoda patří opět mezi měření využívající dvě veličiny.

Jednoduchý snímač vlhkosti na bázi mikrovlnné spektroskopie pro transmisní měření je zobrazen na obr. 6., včetně směrových antén. Typický tvar směrových antén je dán potřebou impedančního přizpůsobení tak, aby mikrovlnné záření nebylo odraženo hned na výstupu z vlnovodu.

Obr. 7. Schéma měření vlhkosti mikrovlnným vlhkoměrem na pásového dopravníku včetně měření hustoty pomocí gama záření



Přesnost měření ovlivňuje několik veličin, a to zejména hustota, iontová vodivost a teplota měřeného materiálu. Fluktuace hustoty vzorku hrají při měření velmi podstatnou roli, zatímco teplotu měřeného materiálu lze relativně snadno stanovit, udržovat konstantní či ovlivňovat. Velikost chyby způsobená iontovou vodivostí materiálu je v porovnání s výše jmenovanými činiteli nepatrná.

Existuje několik postupů, pomocí kterých se lze s fluktuacemi hustoty materiálu vyrovnat. V případě násypky jsou to různé vibrační motory, které homogenizují hustotu materiálu. U dopravníkových pásů se používá hradítko (obr. 7.), které zajistí konstantní tloušťku a hladký povrch měřeného materiálu, a navíc lze využít přímé měření hustoty materiálu například pomocí gama záření. Další možnosti kompenzace fluktuací hustoty uvádí Kupfer (3).

Výhodou mikrovlnného záření oproti záření infračervenému je zejména jeho schopnost pronikat do větší hloubky materiálu. Údaj o vlhkosti je tak získáván z většího objemu materiálu, což je důležité zejména tam, kde je měřen nehomogenní materiál. Konstrukce a nízké výkony snímačů umožňují nedestruktivní a neinvazivní měření, které je výhodné všude tam, kde je nutné dodržovat přísné hygienické normy a čistotu, zároveň jsou také bezpečné pro obsluhu. Měření navíc není ovlivňováno okolním prachem a vzdušnými parami. Je také velmi rychlé, a proto vhodné pro on-line analýzu vzorků na pásového dopravnících, násypkách či v potrubních systémech. Podobně jako IČ analyzátoři vyžadují mikrovlnné přístroje specifickou kalibraci na daný vzorek, například pomocí gravimetrických metod.

Mikrovlnné metody se v potravinářském průmyslu používají v celé řadě aplikací. Kromě měření sypkých materiálů, jako je cukr, jsou častou aplikací měření granulárních materiálů či tenkých plátů na pásového dopravnících, měření vlhkosti zrnin (obilí, kukuřice), mléčných výrobků (másla, sýrů), masných výrobků (rybí či hovězí maso). Snímače tohoto typu se využívají pro řízení procesu sušení řepných řízků, využívaných jako krmivo. Na obr. 8. je ukázka měření vlhkosti různých produktů mikrovlnným vlhkoměrem na pásového dopravníku.

Další metody využívané pro měření vlhkosti

Pro měření vlhkosti se v poslední době využívají i další moderní metody; jsou to:

- nukleární magnetické rezonance (NMR),
- neutronová moderační metoda,
- metoda časové reflektometrie (*Time-Domain Reflectometry*, TDR).

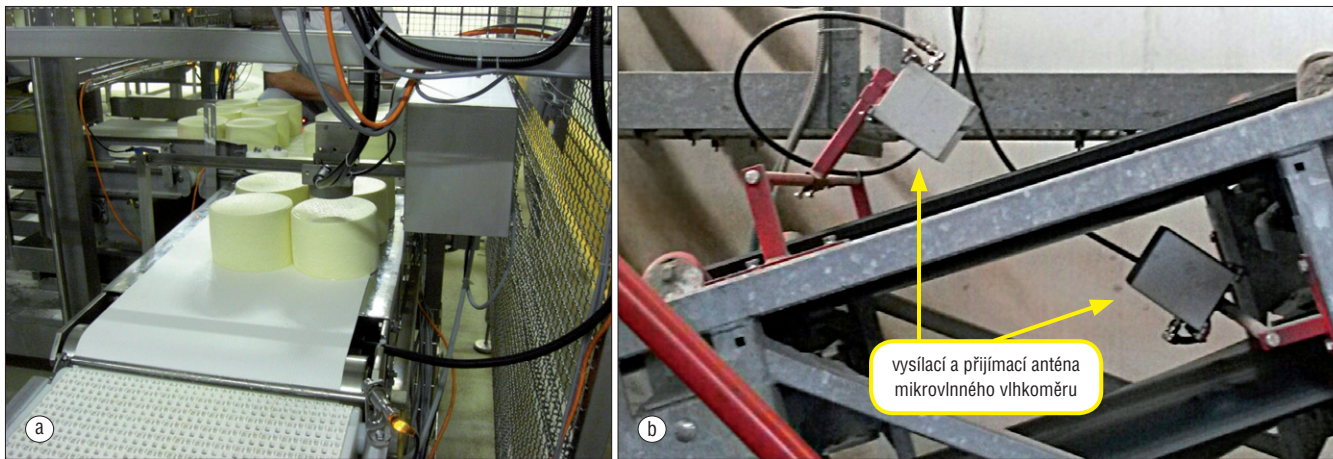
Popis těchto metod je však nad rámec tohoto článku; základní informace uvádí KOPECKÝ a KADLEC (4).

Souhrn

V příspěvku jsou popsány metody a funkční principy vlhkoměrů využívaných k měření vlhkosti v pevných látkách – metody chemické, gravimetrické, metody založené na měření elektrických veličin (odporové a kapacitní metody). Podrobněji jsou popsány infračervené a mikrovlnné vlhkoměry a jsou uvedeny možnosti jejich aplikace.

Klíčová slova: měření vlhkosti v pevných látkách, Karl Fisherova titrace, sušící váhy, odporové a kapacitní vlhkoměry, IČ a mikrovlnné analyzátoři vlhkosti.

Obr. 8. Měření vlhkosti mikrovlnným vlhkoměrem firmy Harrer Kassen (www.harrerkassen.com): a) měření vlhkosti sýrů, b) měření vlhkosti sypkého materiálu (foto R. Polz)



Literatura

1. BRUTTEL, P.; SCHLINK, R.: *Water Determination by Karl Fischer Titration*. Metrohm Herisau, 2003.
2. BHUYAN, M.: *Measurement and Control in Food Processing*. CRC Press Boca Raton, 2007.
3. KUPFER, K.: *Electromagnetic Aquametry*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
4. KOPECKÝ, D.; KADLEC, K.: *Měření vlhkosti*. In KADLEC, K.; KMÍNEK, M.; KADLEC, P. (EDIT.) ET AL.: *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů*. Ostrava: Key Publishing, 2017, s. 362–390.

Kopecký D., Kadlec K.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Moisture Measurement in Solids

The paper describes the methods and functional principles of hygrometers used for moisture measurement in solids – chemical and gravimetric methods, methods based on the measurement of

electrical quantities (resistance and capacitance methods). Infrared and microwave hygrometers are described in more detail together with possibilities for their application.

Key words: moisture measurement in solids, Karl Fisher titration, moisture scale, resistance and capacitance moisture meters, IR and microwave moisture analysers.

Kontaktní adresa – Contact address:

doc. Ing. Dušan Kopecký, Ph.D., Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav fyziky a měřicí techniky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, e-mail: dusan.kopecky@vscht.cz

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