

## Rychlé metody stanovení vlhkosti ječmene

ALICE DOLEŽALOVÁ a HANA VRTELOVÁ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, pracoviště Brno

653.41 : 543

Kvantitativní stanovení vody v ječmeni při klíčení a ve hvozdném sladu je z teoretického, výrobního a obchodního hlediska nezbytným předpokladem plánovitého průzkumu. V prvním případě jde o skutečný obsah vody, bez ohledu na délku a pracnost metody. V druhém případě jde sice také o skutečný obsah vody, ovšem s menší přesností, je však třeba jeho hodnotu stanovit rychle, reprodukovatelně a jednoduše.

Jako standardní metody se všeobecně používá metody vážení úbytku vody při sušení s četnými variantami, zvláště dobou a teplotou sušení. Doba sušení se pohybuje od 20 min do 15 hodin, teploty kolísají od 50 do 160 °C a sušení probíhá při normálním tlaku, ve vakuu, s předsušeným vzduchem apod. Při množství těchto metod jsou výsledky mnohdy značně rozdílné. Snahy analytiků směřují k tomu, získat normalizovaný postup, který dává jednotné a přesné výsledky.

V rámci mezinárodní společnosti pro chemii obilovin (ICC) pracovalo pod vedením *prof. Guilbota* [1] gremium zkušených vědců na metodě na stanovení vlhkosti. V červnu 1960 byl předložen návrh, který byl techniky výborně propracován. Přesto byl tento postup přijat jen podmíněně, protože užitá metoda byla omezena jen na moučnaté obiloviny. Zbytkové množství vody ve sklovitých zrnech bylo rozdílné a výsledky nereprodukovatelné. Výhrady k metodě se nevztahovaly na techniku měření, ale na fyzikální stav obilí.

Chybami stanovení, ať již systematickými, nebo náhodnými se zabývá mnoho autorů. Příčiny hledaných chyb jsou u většiny autorů shodné, ovšem každý přikládá té které chybě větší důležitost. Rozsáhlou práci v tomto směru předložili *Oxley* a *Pixton* [2]. Jejich práce se týká především ověření chyb způsobených:

- a) změnou teploty v sušárně;
- b) množstvím materiálu použitého k sušení;
- c) barometrickým tlakem při sušení;
- d) relativní vlhkostí při sušení;
- e) změnou ve váze sušících váženek;
- f) změnou způsobenou odebráním vzorků;
- g) rozdílnou hrubostí mletí;

Korelace mezi odchylkou stanovení byla nalezena jen u teploty a hrubosti mletí.

Určování chyby stanovení vedlo k tomu, že se hledaly způsoby úpravy metodiky, především však nové metody, které by kompenzovaly všechny rozdíly u stanovení. V posledních 10 letech vzrůstal počet metod založených hlavně na fyzikálně chemických a fyzikálních podkladech.

Metody odchylovající se od metody vázkové klasické lze rozdělit:

1. Dehydratace teplem — využívající zvýšenou teplotu za současného zkrácení doby.
2. Metody chemické.
3. Metody založené na vodivosti.
4. Metody založené na dielektrické konstantě.
5. Metody založené na absorpci mikrovln.
6. Metody založené na nukleárně magnetické rezonanci.
7. Metody využívající ionizujícího záření.

### 1. Metody vázkové

Metody jsou založené na tepelné dehydrataci materiálu, jehož úbytek se určí vážením. Ve sladařství se používá jako standardní metody sušení 3 h při 105 °C.

Tato metoda se upravuje zkracováním doby a zvyšováním teploty. Za velmi výhodnou se považuje sušárna s cirkulací vzduchu, protože sušárny se vzduchem v klidu poskytují použitelné výsledky jen když se nepřetěžují a používá se proto horního patra.

Na základě teoretických podkladů byly konstruovány rozličné přístroje s automatickou nebo poloautomatickou regulací procesu sušení včetně vážení, popř. i výpočtu vlhkosti. Firma Laboratorní přístroje v Halle [3], uvádí na trh přístroj na stanovení vlhkosti v rozmezí od 0 do 25 % s přímým odčítáním vlhkosti v procentech s přesností 0,2 %.

V kontrolních laboratořích se používá známé sušárny Hygro-Étalon [4], která pracuje rovněž v rozmezí 0 až 25 % vlhkosti. Sušárna je mnohobuněčná a vysušuje při 130 °C. Přístrojů je celá řada, Hygrostandard, Hygrofix, Hygrorekord aj. Nejznámější, alespoň u nás, je přístroj Brabenderův. Firma rozšířila v poslední době svůj sortiment o vlhkoměry pro rozličnou vlhkost a rozličné materiály. Předepsaná navážka materiálu se suší na miskách, které automaticky postupují. Konečné vážení je rovněž automatické a odčítá se přímo v procentech vlhkosti.

Stejně známou sušárnou v potravinářském průmyslu jsou Müllerovy vážky. Obdobně jako v předchozím sušení se používá konstantní navážky a odčítá se přímo vlhkost. Provozní laboratoře v SSSR používají speciální sušárny podle *Čížové* [5]. Sušení probíhá velmi rychle při 140 až 160 °C, vrstva vzorku 2 mm a odchylka od standardní metody maximálně 0,5 %.

Přístroje Ultra Simplex a Ultra Lux [6] používají k sušení infračervených paprsků. Doba sušení se pohybuje mezi 6 až 9 min. Zdokonalený přístroj Ultra Duplex provádí 12 měření za 1 hodinu a je přímo spojen s elektrickým drtičem. Obdobný princip vysušování má přístroj Infra-váhy Cento [7].



Hodnoty se odčítají po 15 min přímo v procentech vlhkosti na škále.

Při stanovení vlhkosti v sladařském průmyslu musí se počítat v provozní kontrole i s vlhkostí vyšší než 20 %. Vlhkost máčeného ječmene a zeleného sladu se tu pohybuje mezi 40 až 45 % a její určení je technologicky velmi důležité.

Firma R. Chai, Nancy [8] sestavila přístroj, v němž za 1 h 50 min lze určit obsah vody v domočeném ječmenu nebo zeleném sladu. Vlhkost se stanoví vážkově a suší se v parafinové lázni při 140 °C.

Solovjeva [9] uvádí upravenou metodu Čížové. Nedoporučuje určovat vlhkost rozemletého zeleného sladu, protože při mletí vznikají ztráty vlhkosti. Sušení probíhá 10 min v přístroji Čížové při 168 až 171 °C. Střední odchylka od standardní metody je 0,24 %.

## 2. Metody chemické

Vývoj chemických metod pro stanovení vlhkosti byl nejvíce brzděn nedostatečnou specifičností reagentů k vodě. Teprve K. Fischer navrhl v r. 1935 komplex reagentů, obsahujících pyridin, metanol, SO<sub>2</sub> a jód, které měly tuto specifičnost. R. H. Fosnot a R. V. Haman [10] propracovali metodu Fischera pro obiloviny. Zdůrazňují nejen přesnost, ale i rychlé stanovení, které trvá 10 až 60 min. Metody K-F se v cizině velmi používá. Seibel a Bolling [11] používají k sešrotování mixeru a titrace je automatická. Zdůrazňují, že proti sušení se zde neuplatňuje vliv sklovitosti zrna.

Jsou rovněž propracovány metody destilační, polarimetrické, refraktometrické a v poslední době uvádí Le National Bureau of Standards stanovení obsahu vody plynovou chromatografií pomocí polytetrafluoroethylu.

## 3. Metody založené na vodivosti

Na základě studia elektrické vodivosti roztoků různých elektrolytů některých organických rozpouštědel a tuhých látek, zjistili četní autoři, že lze z konduktivity usuzovat na obsah vody v látkách. Přístroje založené na principu elektrické vodivosti mívají zpravidla stupnici, která udává přímo procento vlhkosti. Přístrojů je mnoho a stanovení se provádí buď v celých zrnech, nebo v moučce. Stanovení v moučce nebo ve šrotu je zatíženo menší chybou a proto v poslední době se přístroje upravují tak, aby při automatickém provozu proběhlo pomletí vzorku.

Na konferenci mlynářské technologie v Detmondu vzbudil pozornost přístroj Hygro-Kontino, který je možno zabudovat při příjmu nebo sušení obilí tak, že automaticky zaznamenává vlhkost. Elektrický odpor je registrován jako vlhkost v registračním zařízení a vzniklá křivka po dokončení série měření dává okamžitý přehled vlhkosti celé partie obilí. Přesnost pro stanovení vlhkosti 12,5 až 21 % je uvedena ±0,15 %.

Obdobný automatický přístroj popisuje Bauart [12]. Přístroj slouží pro různé typy sypkých hmot, především obilí a má pro každý druh materiálu

předtiskované programové karty, které slouží ke zpracování elektronických údajů. Přitom současně v „elektronickém mozku“ se kompenzují údaje vzhledem k teplotě.

Stejného principu využili pracovníci v SSSR ke zhotovení nového modelu VP-4. V přístroji se měří procházející elektrický odpor zrnového válce v radiálním postavení. Všechny procesy jsou automatické a rozsah měření je od 11 do 30 % vlhkosti.

Kijevský závod zkonstruoval pro nepřetržitou kontrolu přístroj DKV 3, [13]. Tento může na šesti místech technologického postupu stanovit vlhkost od 10 do 18 %. Logaritmický charakter závislosti odporu na vlhkosti je měřen lampovým megametrem s logaritmickou škálou, za jejíž pomoci se dostane prakticky lineární škála v procentech vlhkosti. Přístroj se ovládá z centrálního pultu a měření se registruje křivkou na diagramovém papíře.

Za nejznámější a nejužívanější obilnářský vlhkoměr se považuje Scotmex-Oxley, podle něhož byl rovněž vyvinut náš obilní jehlový odporový vlhkoměr Mikrotechna.

## 4. Metody založené na dielektrické konstantě

Vývoj fyzikálních elektrických metod pro stanovení vlhkosti byl založen především na měření vodivosti nebo dielektrické konstanty. Weber [14], Aegidius [15] zdůrazňují hlavně nepřesnost vodivostních metod přímo v obilí, a to proto, že v zrnu je nerovnoměrné rozložení vody, které silně ovlivňuje vodivost elektrického proudu.

Práce Výzkumného ústavu tukařského ukázaly, že vodivost látek, zvláště s vysokým obsahem vody, není v přímé závislosti vůči vodě. To je pochopitelné, uváží-li se, že vlhkost podmiňuje štepné procesy uvnitř zrna. Produkty těchto procesů musí mít podstatný vliv na vodivost zrna, protože v zásobních látkách je vždy uloženo dosti disociovatelných látek. Proto se s úspěchem využilo metod založených na dielektrické konstantě. Na ní totiž závisí rychlost šíření, a tím i délka elektromagnetických vln prostředí a velikost ztrátového výkonu při šíření.

Nejznámější přístroje, založené na tomto principu, jsou přístroje fy Kappa. Fa uvádí rozličné typy přístrojů, ovšem princip zůstává zachován. V literatuře uváděný rozsah od 0,5 do 60 % vlhkosti byl podle posledních prospektů ještě rozšířen, a to do 90 % vlhkosti. Množství vzorku pro stanovení se může pohybovat od 100 do 2000 g. Přístroje mohou být po úpravě použity i pro abnormální požadavky, např. pro měření v pytlích a balících tak, aby nebyl narušen obsah. Udávaná přesnost se pohybuje u nízkých vlhkostí do 0,2 a u vysokých od 0,5 do 1 %. Obdobný přístroj, využívající rovněž kapacitní metody jako indikace vlhkosti, uvádí firma Shaw Moisture Meter pod názvem Vorsity.

Fa Consolidated Elektrodynamik uvedla na trh nový přístroj Hygroscan s rozsahem vlhkosti od 1 do 70 % s maximální chybou 1,5 %. Fa Feutron vyrábí měřicí soupravy ke kontinuálnímu měření vlhkosti obilí, speciálně při sušení.

Pro nepřetržitý provoz slouží rovněž vlhkoměr



RMC, který v rozsahu od 0 do 25 % vlhkosti plynně registruje obsah vlhkosti. Ve spojení se signalizačním zařízením na ovládacím panelu je možno dálkově regulovat provozní změny. Speciálně pro pivovarské a sladařské účely byl zkonstruován přístroj Super-Beha, který stanoví velmi přesně za 1 min vlhkost v celých zrnech. Škála je dělená po 0,1 %. Nejpresněji pracuje v rozmezí 12 až 16 % s průměrnou odchylkou 0,3.

## 5. Metody založené na absorpci mikrovln

Technika centimetrových vln je mladší v oblasti vysokofrekvenční elektrotechniky a proniká téměř do všech odvětví při řešení rozmanitých úkolů. Na tomto principu byla v poslední době vypracována metoda, která využívá absorpce mikrovln pevným materiálem. Předností této metody je, že stanovení vlhkosti je rozšířeno i na oblasti vyššího obsahu vody aniž by byla snížena přesnost. Kromě toho je přesnost nezávislá na charakteru materiálu a na stanovení nemá vliv tzv. volná a vázaná voda.

Associated Electrical Industries uvádí přístroj, který mikrovlnami stanoví vlhkost v jakémkoli materiálu a v libovolném rozsahu s přesností  $\pm 0,2$  %. Měření se zakládá na poměrně vysoké absorpci mikrovln vodou, přitom absorpce suché látky se může ve většině případů zanedbat, takže absorpční součinitel je přímo úměrný obsahu vody zkoumané látky. Přístroj se skládá z vysílače a přijímače mezi něž se klade měřený materiál. Odčítá se přímo v procentech vlhkosti.

## 6. Metody založené na nukleárně magnetické rezonanci

Nukleárně magnetická rezonance (NMR) je založena na absorpci radiofrekvenční energie vodíkovým jádrem. V r. 1960 Shaw a Elsen [16] užívali poprvé této metody na stanovení vlhkosti. V několika minulých letech byl učiněn velký pokrok v tomto odvětví. Z předností nukleárně magneticko-rezonančních analyzátorů se především uvádí:

- rychlost stanovení — 30 vteřin,
- nepoškození zkoumaného materiálu,
- dokonalá přesnost a shodnost se standardní metodou,
- užití vzorku v téže formě v jaké se nachází.

Na základě četných studií předalo v poslední době několik firem přístroje využívající NMR. O'Meara a Shaw [17] navrhli přístroj, který na principu magnetických vlastností vodíkových atomů vody stanoví vlhkost obilí. Měření trvá několik minut a na výsledek nemá vliv ani velikost částic, ani množství popela.

Firma American Miller and Processor nabízí analyzátor, který za 30 sekund stanoví vlhkost. Přístroj je speciálně upraven pro obilí a shodnost se standardní metodou je velmi dobrá.

Časopis „Coffee and Tea“ uvádí další přístroj, využívající absorpce radiofrekvenční síly. Síla absorpce roste se vzrůstající polarizací molekul vody a výsledkem množství absorpční mohutnosti může se určit i nulový obsah vlhkosti. Přesnost u tohoto

přístroje je velmi vysoká, a to 0,001 do 0,05 %. Protože přístroj byl hodnocen pro účely firmy není zkoušen v celém rozsahu vlhkosti. Předpokládáme, že přesnost stanovení u materiálu, který firma zkoušela, je 0,05 % u 15 % vlhkosti.

## 7. Metody využívající ionizujícího záření

První popis měření vlhkosti neutronovou metodou byl uveřejněn v r. 1950, a to pro stanovení půdní vlhkosti. Obdobné zkoušky probíhaly i u nás a referát o nich byl přednesen na ženevské konferenci v r. 1953.

M. Voříšek [18] srovnával uváděnou metodu s metodami vážkovými a fyzikálními. Přesnost neutronové metody je proti vážkové vyšší především proto, že při vážkovém stanovení představuje vzorek nepatrný zlomek zkoušeného množství a nelze v tomto vzorku analýzu opakovat. Rychlost je samozřejmě mnohokrát vyšší.

V SSSR byl sestaven přístroj — neutronový analyzátor — na stanovení vlhkosti v sypkém materiálu, který s velkou přesností stanoví velmi rychle procento vlhkosti. Zdrojem rychlých neutronů je sonda Po-Be.

Americká firma Nuclear Chicago Corp. uvedla na trh vlhkoměr založený na popsaném principu. Měří se sondou se zdrojem rychlých neutronů a detektorem se indikuje rozptyl zpomalených neutronů. Měřený materiál je brzdou neutronů a na křivce, vyhodnocené pro každý materiál, se stanoví přesně procento vlhkosti.

V minulém roce Compagnie Générale de Télégraphie sestrojila přístroj pro měření vlhkosti sypkých hmot, především obilí a mouky. Přístroj stanoví vlhkost pomocí ionizujícího záření s využitím paprsků  $\alpha$ . Sondu tvoří Ra-Be.

Ústav pro výzkum a využití radioizotopů v Praze [19], řešil mnoho způsobů, jimiž je možno provádět regulaci provozu, vyšetřovat a měřit některé vlastnosti materiálu. Jedním z uvedených způsobů je metoda s využitím neutronů, a to jejich rozptylu, který je velmi závislý na přítomnosti látek s nízkým atomovým číslem, především vodíku. Metoda byla informativně vyzkoušena pro stanovení vody a dala velmi přesné výsledky.

Papež [20] pracuje již několik roků na využití uvedeného principu pro stanovení vlhkosti v keramickém materiálu. Dokonalá přesnost této metody spočívá především na vhodném užití přístrojů, a to zvláště zdroje neutronů a detekční metodě. Metoda je určena hlavně pro kontinuální provozy s nepřetržitým záznamem změn vlhkosti.

## Experimentální část

Na základě literární rešerše, která dala celkový přehled, shrnuli jsme praktické zkoušky na stanovení vlhkosti do stejných kapitol jako jsou uvedeny v literárním přehledu. Ke všem našim zkouškám je třeba zdůraznit, že byly zaměřeny na ověření přesnosti, reproduktovatelnosti a rychlosti použitých metod.

Metodika rozdílných principů metod byla apli-



kována na potřeby sladařského průmyslu, a přitom se vždy přihlíželo k tomu, zda vyzkoušená metoda se uplatní v provozu nebo jen v laboratoři.

Přesto, že již podle literární rešerše je zcela jasné, že vázkové metody budou v budoucnosti z provozní kontroly úplně vyloučeny a laboratorně užity jen na departáži a tam, kde je to smluvně stanoveno, zahrnuli jsme i tyto do zkoušek, vzhledem k tomu, že všechny uváděné přístroje jsou z dovozu a zatím pro nás nedostupné.

Ke všem zkoušeným metodám použitým v praktické části sloužila metoda vázková jako srovnávací, tj. sušení 3 h při 105 °C.

### 1. Metody vázkové

Metodu sušení upravujeme při 130 °C tak, aby se výsledky co nejvíce přiblížily metodě standardní. Ověřili jsme metodu stanovení vlhkosti Müllerovými vážkami, s event. úpravou do sušení.

#### a) Stanovení vlhkosti při 130 °C

Stanovení vlhkosti při 130 °C vykazuje vždy při sušení 1 h vyšší výsledky proti metodě standardní. Vzhledem k úpravě doby sušení jsme vyzkoušeli celou sérii časů pro zjištění optima, které pro praxi musí být v rozsahu nejméně  $\pm 3$  min. Byly vyzkoušeny vlhkosti v rozmezí 2 až 15 %, které nejčastěji přicházejí v úvahu v běžné praxi u sladů a ječmenů. Sušilo se v elektrické sušárně s ventilátorem a po dosažení teploty 130 °C se vložily do sušárny váženky se vzorkem váhy asi 8 g. Po opětovném dosažení teploty 130 °C se počítala doba sušení. Po ukončení celé série pokusů s různou dobou sušení bylo zjištěno, že vzhledem k uvedenému rozsahu vlhkosti musí být zvoleny dva způsoby sušení:

pro vlhkost do 10 % — doba sušení 40 min při teplotě 130 °C;

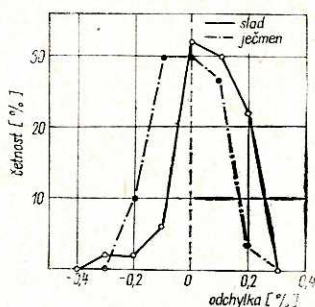
pro vlhkost nad 10 % — doba sušení 45 min při teplotě 130 °C.

U obou způsobů byla stanovena reprodukovatelnost, jejíž odchylka se pohybovala do  $\pm 0,1$  %. Nutno zdůraznit, že hranice kolem 10 % se nemusí přesně dodržet, aniž by se získaly chybné výsledky. Směrodatná odchylka se počítala z 50 stanovení u sladů v rozsahu 3 až 6 % a u ječmenů v rozmezí 11 až 16 % vlhkosti.

Směrodatná odchylka pro slady  $\sigma = 0,14$ .

Směrodatná odchylka pro ječmeny  $\sigma = 0,10$ .

Pro srovnání metody s metodou standardní jsme použili Studentova testu  $t$ , který pro slady vychází  $t = 2,61$  a pro ječmeny  $t = 0,9$ .



Obr. 1. Diagram četnosti  $\pm$  odchylek u vázkového stanovení vlhkosti při 130 °C

Při koeficientu spolehlivosti  $\alpha = 0,05$ ,  $v = 49$  vychází kritická tabelární hodnota 2,01. Znamená to tedy, že u sladů neleží odchylka od standardní metody v mezích náhodných chyb, a to potvrzuje i grafické znázornění v diagramu četnosti  $\pm$  odchylek (obr. 1), kde sice maximum zůstává na nule, ale křivka je celkově kladně asymetrická.

Snížení doby sušení na 35 min však ukázalo, že odchylky jsou posunuty do oblasti minus a při nepřesném dodržení času by se mohly získat zkreslené výsledky. Metoda sušení 40 min při 130 °C pro slady, i když odchylky nejsou zcela ideálně rozloženy na obě strany, je podle našeho názoru pro praxi plně vyhovující. Diagram četnosti  $\pm$  odchylek pro ječmeny (obr. 1) je téměř pravidelně rozložen do obou oblastí a lze tuto metodu považovat za velmi dobrou.

Stanovení vlhkosti v zeleném sladu bylo nutné upravit především pro dobu předsušení. Protože však přesnost pro provozní stanovení vlhkosti u namočeného ječmene a zeleného sladu je dostatečná na 0,5 % a naše dřívější praktické zkoušky ukázaly, že i rychlejší předsušování nevadí, zvolili jsme po několika informativních zkouškách předsušení 1 hodinu při 105 až 110 °C. Za tuto dobu se zelený slad odsuší přibližně pod 10 % vlhkosti. Po zvážení a rozemletí se vlhkost stanoví sušením při 130 °C po dobu 40 min.

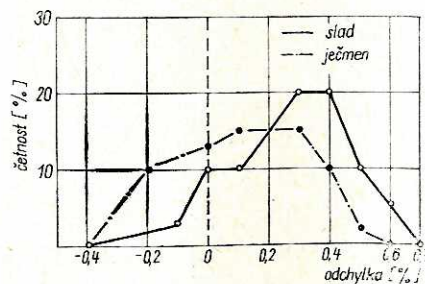
Výsledky ukázaly, že vlhkost stanovená sušením při vyšší teplotě je mírně zvýšená v průměru o 0,25 %, která však pro hodnocení vlhkosti v zeleném sladu nemá skoro žádný význam. U zrychlené metody je možno zjistit vlhkost během 2 1/2 h a i když tento výsledek není okamžitou informací, přece lze udělat potřebné technologické opatření.

#### b) Stanovení vlhkosti Müllerovými vážkami

Müllerovy vážky byly dodány našemu ústavu v roce 1963. Již první zkoušky ukázaly, že jsou provozně vyhovující a poskytují rychlý obraz o vlhkosti klíčícího zrna. Praktické pokusy jsme rozdělili na stanovení vlhkosti v hvozdném sladu, ječmenu a zeleném sladu.

#### c) Stanovení vlhkosti v hvozdném sladu

10 g rozemletého vzorku se sušilo 15 min. Směrodatná odchylka  $\sigma = 0,35$  a Studentův test  $t = 7,3$ . Nejen směrodatná odchylka, ale především testovací metoda, která proti tabelárnímu údaji 2,01 dává vysokou hodnotu ukazují, že metoda je zatížena systematickou chybou. Toto potvrzuje i diagram četnosti  $\pm$  odchylek (obr. 2), kde dostáváme křivku kladně asymetrickou. Tento jev jsme se pokoušeli



Obr. 2. Diagram četnosti  $\pm$  odchylek u stanovení vlhkosti vlhkosti Müllerovými vážkami



usměrnit zkrácením doby sušení, ale pro přesnost i reprodukovatelnost bylo 15 min sušení daleko výhodnější, neboť se stanovené hodnoty vyrovnávaly a lze předpokládat, že chyba je prakticky stejná a v sérii provozních stanovení jsou výsledky dobře srovnatelné.

#### d) Stanovení vlhkosti ječmene

U ječmene byla doba sušení prodloužena na 20 min. Výsledné hodnoty s porovnáním k metodě standardní ukazují, že odchylky se opět pohybují v oblasti plus (obr. 2). Směrodatná odchylka  $\sigma$  0,28 však sama ukazuje, že hodnoty se více přibližují standardní metodě. Rovněž Studentův test  $t$  4,5 je nižší než u sladu.

#### e) Stanovení vlhkosti zeleného sladu

Pro stanovení vlhkosti zeleného sladu se zkoušelo několik způsobů sušení. Různé kombinace předsušení sladů v Müllerových vážkách ať již celých zrn, nebo šrotu dávaly výsledky značně zkreslené a oboustranné kolísání hodnot nebylo možno usměrnit.

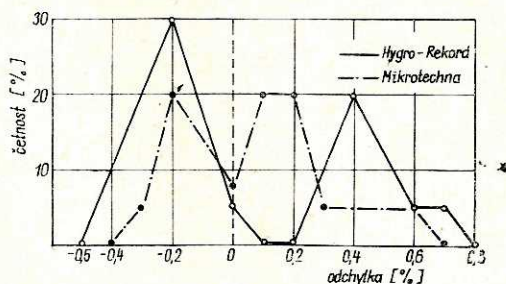
Nejlépe se nám osvědčila metoda předsušení v sušárně při 105 až 110 °C, uvedená u metod vážkových a). Teprve po rozemletí předsušeného sladu se stanovila vlhkost v Müllerových vážkách sušením po dobu 15 min a rozdíly se pohybovaly kolem 0,4 %.

## 2. Metody založené na vodivosti

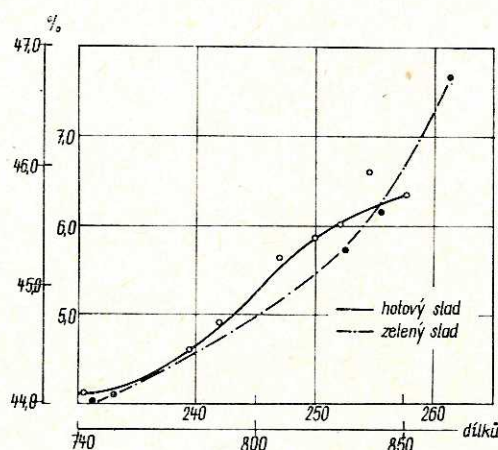
Na tomto principu jsou založené a u nás používané přístroje typu Hygro-Rekord a odporový vlhkoměr Mikrotechna. Vzhledem k uvedené citlivosti se obou užívá pro stanovení vlhkosti ječmene; jejich stupnice jsou upraveny na předpokládaný rozsah vlhkosti.

#### a) Stanovení vlhkosti Hygro-Rekordem

Přístroje běžně používané v provozních laboratorích slouží především při výkupu ječmene. Provedli jsme proměření série ječmenů s vlhkostí od 11 do 18 %. Výsledky ukázaly, že výkyvy vlhkosti od metody standardní se pohybují oběma směry, a to tak, že při nižších hodnotách je odchylka plus a při vyšších hodnotách, zhruba od 14 % vlhkosti je odchylka minus. Směrodatná odchylka  $\sigma$  0,36 je dosti vysoká a systematická chyba, která metodu zatěžuje je znázorněna křivkou s dvěma maximy při téměř pravidelně rozložených odchylkách (obr. 3).



Obr. 3. Diagram četnosti  $\pm$  odchylek u přístrojů založených na vodivosti



Obr. 4. Stanovení vlhkosti na Kappa přístroji

Je naprosto nutné použít pro stanovení sešrotovaný ječmen a event. stanovení s celými zrny je možno považovat jen za hrubě informativní. Alešpoň jedenkrát za 3 měsíce se musí přístroj kontrolovat.

#### b) Stanovení vlhkosti přenosným odporovým vlhkoměrem Mikrotechna

Předností přístroje je měření vlhkosti přímo na místě. Korekce na teplotu se odčítá v tabulce dodané k přístroji. Vzhledem k tomu, že vlhkostní stupnice není lineární, není ani reprodukovatelnost výsledků po celé šířce stupnice stejná. Opět se tu setkáváme s úkazem, že u vlhkosti pod 14 % je odchylka pravidelně plus a nad 14 % je odchylka spíše negativního charakteru. Směrodatná odchylka  $\sigma$  0,28 je vyhovující a dva vrcholy na křivce četnosti potvrzují vliv systematické chyby (obr. 3).

Při srovnání obou přístrojů dává Hygro-Rekord výsledky při zvyšující se vlhkosti v plynu jdoucím sledu a reaguje citlivěji na jakoukoli změnu vlhkosti. Nevýhodou obou přístrojů je omezení vlhkostního rozsahu a závislost přesnosti na chybách daných samotnou metodikou. Pro provozní účely mají však dobré uplatnění.

## 3. Metody založené na dielektrické konstantě

Jedny z nejvíce doporučovaných a rozšířených měřicích přístrojů jsou přístroje anglické firmy Kappa, Electronic Limited. Přístroje indikují změnu frekvence a měří propustnost obsahu vyjímatelych perspexových buněk. Přístroj AB/55, na kterém jsme prováděli naše srovnávací zkoušky měl rozsah vlhkosti od 0,1 do 60 %. Přesnost udávaná výrobcem se pohybovala pro vlhkost do 20 % 0,05 až 0,4 % a nad 10 % 0,5 až 1 %.

Stanovili jsme vlhkost u vzorků ječmene, sladu a zeleného sladu ve dvou kyvetách různé velikosti. Při těchto orientačních měřeních bylo dosaženo proti přístrojům založeným na elektrické vodivosti, velmi dobré reprodukovatelnosti a shodnosti se standardní metodou. Přesnost stanovení by se jistě zvýšila, kdyby se vyzkoušela přesná technika plnění, aby se hlavně u zelených sladů dosáhlo rovnoměrného uložení zrn v kyvetě. Vlastní stanovení bylo velmi rychlé a po seřízení přístroje trvalo



maximálně 1 minutu. Výsledky jsou shrnuty na obr. 4.

#### 4. Metody založené na absorpci mikrovln

Nedávné využití mikrovln ke stanovení vlhkosti uvedené v zahraniční literatuře bylo podnětem k vyzkoušení tohoto principu pro sladařské účely. Pokusili jsme se alespoň laboratorně, za pomoci pracovníků katedry elektroniky a vakuové fyziky UJEPu sestavit vlnododovou měřicí soupravu.

Měření se provádělo v pásmu vln centimetrových — délka vln 3 cm. Jako zdroje se použilo reflexního klystronu 20 SR 51. Vzorek se vkládal mezi vyzařovací trychtýřky, a to v různé úpravě. Výkon klystronu se kontroloval detektorem s mikroampérmetrem.

Proměřovaly se slady s různým obsahem vlhkosti, tj. od zeleného sladu po slad hvozdný. Jako nejvhodnější způsob využitelný také pro kontinuální stanovení vlhkosti se jeví měření v měřicí nádobě přímo vestavěné do aparatury, aby byl možný kontinuální průtok vzorku za konstantních podmínek.

Rozlišovací schopnost a reprodukovatelnost byla dobrá. U vyšších vlhkostí nastával vzhledem k vodivosti velký útlum, který snižoval rozlišovací schopnost a tedy pro vlhkost nad 30 % by bylo nutné použít zdroje o vyšším výkonu. Odchylna od standardní metody v rozmezí vlhkosti 4 až 30 % byla 0,3 %.

#### 5. Metody využívající $\beta$ a $\gamma$ záření

Na doporučení pracovníků výše uvedené katedry jsme sestavili laboratorně aparaturu pro měření vlhkosti pomocí paprsků  $\beta$  nebo  $\gamma$ . Při zkouškách s  $\beta$  zářením se použilo jako zdroje thalia s aktivitou 5 millicurie, záření se indikovalo G. M. trubicí spojenou s počítadlem T 3 1962 (univerzální radiometr TISS).

U měření s paprsky  $\gamma$  se měřicí souprava skládala z trubice G. M 16/100G, zdroje vysokého napětí, vstupního zesilovače a počítače Tesla BM 353. Zdrojem záření  $\gamma$  byl Co 60, jehož aktivita byla 100 mikrocurie.

Ze získaných výsledků lze soudit, že u záření  $\beta$  i  $\gamma$  je absorpce nezávislá na obsahu vlhkosti ve zkoušeném materiálu. Z teoretické úvahy je zřejmé, že na absorpci  $\beta$  i  $\gamma$  paprsků má především vliv změna specifické hustoty. V chemickém složení zrna jsou zastoupeny především C, H, O a N, které se převážně podílejí na jeho skladbě. Při úbytku vody, tedy O a H iontů, nahrazuje je škrob, bílkoviny a ostatní organické látky, které jsou složeny přibližně ze stejných prvků, i když v jiném poměru. To však neovlivní podstatně specifickou hustotu, jako např. u anorganického materiálu, neboť molekulové hmoty uvedených prvků jsou si velmi blízké.

#### 6. Užití rozptylu neutronů na protonech

Papež, o jehož práci je zmínka v literárním přehledu, dosáhl svojí metodou stanovení vlhkosti v keramickém materiálu velmi dobrých výsledků. Na základě konzultací konali jsme touto metodou

orientační měření ve vzorcích zeleného sladu různé vlhkosti.

Použilo se zdroje záření Po-Be  $2,6 \cdot 10^6$  n/s, detektoru STS 6 + Cd a laboratorní měřicí soupravy se sčítačem impulsů Tesla NZQ 612. Měření bylo provedeno v barelu o průměru 45 cm a výšce 75 cm. U každého vzorku byla pro větší přesnost měřena nulová hladina, aby se zajistila stabilita měření.

V tabulce 1 jsou uvedeny některé výsledky měření.

Tabulka 1

Vlhkost %	Skutečný přírůstek impulsů/min
6,0	12 284
27,8	12 855
39,5	12 991
40,9	13 293
42,8	13 949

Při hodnocení výsledků se objevuje obdobně jako u metod pomocí  $\beta$  a  $\gamma$  záření u vzorků s nižší vlhkostí vliv narůstání hmoty. Tato problematika je dosti složitá a vynutí si další série měření. Vzhledem k tomu, že neutronová metoda je výhodná především pro provozní účely a kontinuální výrobu, budou naše další pokusy zaměřeny především na provoz.

#### Závěr

Na základě rešeršní práce, doplněné praktickými zkouškami těch principů metodiky, které nám v daném stavu byly dostupné, podáváme celkový obraz rozsáhlé problematiky stanovení vlhkosti, jak se nám jeví v současné době. Z práce vyplývá, že v budoucnu se bude kontrolovat vlhkost v provozu výhodně fyzikálními metodami, i když nechceme předbíhat vývoj, budou to metody především využívající rozptylu neutronů, absorpce mikrovln a absorpce radiofrekvenční energie (NMR).

Rovněž laboratorní metodika bude v budoucnu upravena tímto směrem, hlavně v provozních laboratořích, ovšem vázková metoda bude jistě ještě dlouho metodou standardní.

Věříme však, že zkrácené metody uvedené v praktické části, mají natolik vyhovující přesnost, že budou okamžitou pomocí a přínosem, který usnadní především provozním laboratorním běžnou kontrolu.

#### Literatura

- [1] Schmieder, W.: K praktickému stanovení vody v obilí, olejninách a fazolích. = „Die Getreidemühle“, 7, 1961: 176.
- [2] Oxley, T. A. — Pixton, S. W.: Zdroje chyb při stanovení obsahu vláhy sušícími metodami. = „Milling“, 11, 1961: 242.
- [3] INSERT — „Die Lebensmittelindustrie“, 2, 1958.
- [4] Chopin, M. — Chopin, G.: O normalizovaném sušení vody v obilí. = „Chem. Zentralblatt“, 22, 1959: 7.323.
- [5] Mamliš, I.: Urychlené stanovení vláhy v obilí. = „Mukomolnoelevatorsnaja promyšlennost“, 9, 1951: 9.
- [6] INSERT: Infraradený vlhkoměr. — „Die Mülleirei“, 11, 1958: 442.
- [7] Weyh, H.: Rychlé stanovení obsahu vody u ječmene a sladu přístrojem Cento. = „Brauwelt“, 103, 1963: 678.
- [8] Schierbaum, F.: Stanovení vlhkosti infračervenými paprsky. = „Chem. Zentralblatt“, 42, 1958: 11. 977.
- [9] Solověva, S. V. — Merkuljeva, V. F.: Rychlý způsob správného stupně vlhkosti zeleného lihovarského sladu. = „Spirtovaia promyšlennost“, 6, 1961: 20.
- [10] Fosnot, R. H. — Haman, R. W.: Předběžné zkoumání aplikace metody Karl Fischera ke stanovení vláhy v obilninách a obilních produktech. = „Cereal Chemistry“, 34, 1957: 26.



- [11] Seibel, W.— Bolling, H.: Automatická stanovení vody podle Karl Fischera. = „Getreide und Mehl“, 6, 1959: 7.  
[12] Bauart, J.: Automatický vlhkoměr. = „Die Mülerei“, 42, 1960: 582.  
[13] Přístroj DKV-3 pro postupnou kontrolu vláhý zrna v proudě obilí. = „Mukomolno-elevatornaja prom.“, 1, 1961: 11.  
[14] Weber, R.: Kontinuální měření vlhkosti obilí. = „Die Getreidemühle“, 5, 1963: 116.  
[15] Aegidius, P. E.: Aplikace dialektických měřících metod k rychlému stanovení vláhý v ječmeni. = „American Brewer“, 2, 1958: 54.  
[16] Rubin, H.: Nový přístroj pro stanovení vlhkosti nukleárně-magnetickou resonancí. = „Cereal Sci“, 9, 1958: 240.  
[17] O'Meara — Shaw, M.— Rollwirtz, F.: Použití magnetické resonance jader ke stanovení vlhkosti. = „Die Mühle“, 25, 1955: 333.  
[18] Voříšek, M.: Měření vlhkosti materiálu s pomocí rozptylu neutronů na protonech. = „Jaderná energie“, 9, 1957: 258.  
[19] Oppelt, J.: Měření vlhkosti materiálu. = „Automatizace“, 1, 1963: 16.  
[20] Papež, K.: Použití radioisotopů v chemii a technologii stavebních hmot. = Výzkumný úkol IX-3-3-1, VÚSH, Brno, 1961—1964.

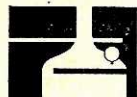
Došlo do redakce 8. 2. 1966.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ

В статье дается — с использованием литературных источников — обзор методов применяемых в настоящее время для определения содержания влаги в разных материалах и объясняются теоретические принципы, положенные в основу отдельных методов. Методы, для применения которых имеются в настоящее время в лабораториях налицо необходимые приборы, и которые пригодны для скоростного измерения содержания влаги в ячмене, солоде и разных промежуточных продуктах, проверялись в лабораторных условиях и результаты сравнивались с результатами стандартного весового метода. Приведены данные о точности изучаемых методов и воспроизводимости результатов.

## FEUCHTIGKEITSBESTIMMUNG

Es wurde eine Übersicht der bekannten Prinzipie der Feuchtigkeitsmessungsmethoden in verschiedenen Materialien ausgearbeitet. Die Methoden und Apparate, die zur schnellen Feuchtigkeitsbestimmung in Gerste, Malz und Zwischenprodukten geeignet sind, wurden im Laboratorium ausprobt und die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Vergleich mit der gravimetrischen Standardmethode angegeben.



## METHODS USED FOR THE DETERMINATION OF MOISTURE CONTENT

The article presents a comprehensive survey of methods used at present for determining the moisture content in various materials. Several methods, which can be applied in brewing industry for analysing barley, malt and other raw materials and semi-products, and for which all necessary instruments and appliances are available, have been studied and their results compared with conventional gravimetric analysis. The investigated methods are classified by their accuracy and reproducibility.