

Praktyczne aspekty analizy wilgotności



Pomiar wilgotności czy też zawartości masy suchej jest pomiarem dość prostym, takie jest bynajmniej pierwsze odczucie. Jak pokazuje wieloletnia praktyka to pierwsze odczucie może być fałszywe i prowadzić do zupełnie błędnych wyników.

Problem tkwi w samym urządzeniu, które z zasady jest obciążone jakimś błędem – nie ma urządzeń idealnych. Dodatkowo pewien błąd wprowadza analizowana próbka a dokładniej mówiąc proces jej pobrania i parametry analizy.

1. Przygotowanie próbek do suszenia	2
1.1. Właściwości próbek	2
1.2. Pobieranie i przygotowanie różnych rodzajów próbek	2
1.3. Przechowywanie próbek	3
2. Przygotowanie wagosuszarki	3
3. Dobór parametrów suszenia	3
3.1. Profile suszenia	3
3.2. Wybór metody suszenia – suszenie do uzyskania stałej masy	4
3.3. Wybór metody suszenia – suszenie w założonym czasie	5
3.4. Temperatura suszenia	5
3.5. Wpływ auto zakończenia na wynik wilgotności	6
4. Materiały pomocnicze w procesie suszenia	8
5. Proces suszenia	8
5.1. Ciała stałe	8
5.2. Płyny i ciała półpłynne	8
5.3. Rozmieszczenie próbek na szalce	8
6. Źródła błędów	9
7. Walidacja metody wagosuszarkowej	9

Janas Sławomir

Kierownik Laboratorium Badawczego
e-mail: janas@radwag.pl



RADWAG WAGI ELEKTRONICZNE - LABORATORIUM BADAWCZE
/ KONSULTACJE I WSPARCIE TECHNICZNE /

26-600 RADOM, ul. Bracka 28
tel.(0-48) 38 48 800 wew. 536, tel./fax. (0-48) 385 00 10
<http://www.radwag.pl>

1. Przygotowanie próbek do suszenia

Przygotowanie próbki do analizy obejmuje dwie czynności. Pierwsza z nich to pobranie próbki, druga to przechowywanie. Źródło z którego próbka jest pobierana odgrywa bardzo ważną rolę w wiarygodności i odtwarzalności wyników - próbka powinna reprezentować analizowany produkt w całości. Oba etapy powinny być wykonane z uwzględnieniem właściwości próbki.

1.1. Właściwości próbek

Masa próbki - (zależna od typu materiału) powinna być tak dobrana, żeby cienką warstwą pokrywała szalkę. W przypadku materiałów trudno oddających wodę, wielkość próbki ma bardzo istotny wpływ na wynik pomiaru. Ponieważ wilgotność jest pomiarem pośrednim (przeliczany ze wskazań masy) nie należy stosować naważek zbyt małych – poniżej 1g.

Kolorystyka - ciemna sprzyja pochłanianiu większej ilości ciepła, może następować przegrzewanie próbki. Zasadne jest wykorzystywanie promienników podczerwieni jako źródeł ciepła.

Ziarnistość - zalecane jest suszenie próbek w stanie rozdrobnionym. Otrzymane rezultaty cechują się wówczas mniejszym rozrzutem wyników i krótszym czasem trwania pomiaru.

Konsystencja materiału - jest cechą charakterystyczną dla danego materiału. Należy pamiętać o tym, że materiały o zwartej konsystencji (glinki, masy formierskie) trudniej oddają wilgoć.

1.2. Pobieranie i przygotowanie różnych rodzajów próbek

Na tym etapie należy zastanowić się w jaki sposób można uzyskać próbkę jednorodną, która będzie odzwierciedlała stan całości. Produkt może być przygotowywany przez miksowanie lub mieszanie przed pobraniem właściwej próbki. Powszechne jest również pobieranie kilkunastu próbek z różnych obszarów produktu lub zdefiniowanych przedziałów, oraz obliczanie średniej z uzyskanych wartości. Innym sposobem na to aby być pewnym, że próbka odzwierciedla produkt jest wymieszanie kilkunastu próbek pobranych z różnych obszarów produktu.

Dla materiałów sypkich typu ziarna, makarony należy większą ilość materiału z którego będzie pobrana próbka wymieszać. Tak przygotowaną próbkę w większości przypadków rozdrabniamy w sposób ręczny (moździerz) lub mechaniczny (młynki). Jest to operacja dzięki której uzyskuje się powtarzalność w serii pomiarów. Podczas tej czynności może generować się ciepło, tak więc należy zwracać uwagę na ewentualną utratę wilgotności. Praktyka pokazuje, że dla typowych próbek o wilgotnościach rzędu kilkunastu procent problem ten nie ma większego wpływu na końcowy wynik analizy. Oczywiście na każdym etapie należy chronić próbki przed warunkami zewnętrznymi przechowując je w szczelnych opakowaniach, naczyniach. Z tak przygotowanej próbki należy pobierać próbki do właściwej analizy. Wykonując poszczególne operacje należy zwracać uwagę na absorpcję wilgoci z otoczenia lub emisję wilgoci z próbki do otoczenia.

Materiały półpłynne typu jogurty, serki homogenizowane, powinny być wymieszane, gdyż zazwyczaj stanowią zbiór kilku składników o różnych gęstościach. Te o większych gęstościach osiadają na dnie opakowania, tak więc zupełnie inna będzie zawartość masy suchej dla próbki pobranej z wierzchu próbki a inna gdy pobierzemy ją ze spodniej części.

Próbki w postaci płynów również należy wymieszać, zwłaszcza gdy mają one znaczne gęstości np. oleje, dodatki do betonu. Wprawdzie zakłada się, że gęstość medium jest jednakowa w całej objętości, ale dopiero „przemieszanie” jest gwarancją tego stanu.

1.3. Przechowywanie próbek

Kiedy próbka jest przygotowywana, ważne jest żeby nie straciła wilgoci jako rezultat wpływu warunków zewnętrznych. Przechowywanie próbek wymaga przygotowania hermetycznych pojemników, jakkolwiek należy się upewnić, że warunki przechowywania nie zakłócają stanu próbki. Dla substancji higroskopijnych wilgoć może kondensować się na ścianach opakowania. Przed analizowaniem takiej próbki wilgoć skondensowana musi być z powrotem wmieszana do próbki. Wymiary opakowania muszą być odpowiednie do ilości próbki.

2. Przygotowanie wagosuszarki

W ogólnym zarysie polega na przygotowaniu stanowiska pracy do zakresu wykonywanych czynności. Wagosuszarke jak każdą precyzyjną wagę elektroniczną należy ustawić w miejscu pozbawionym drgań i osłoniętym przed podmuchami. Zmiany temperatury w pomieszczeniu pracy wagosuszarki nie mogą być zbyt duże. Wagosuszarka powinna być załączona do sieci co najmniej 30 minut przed rozpoczęciem pomiarów. Wynika z ogólnych zasad wykorzystywania wag elektronicznych.

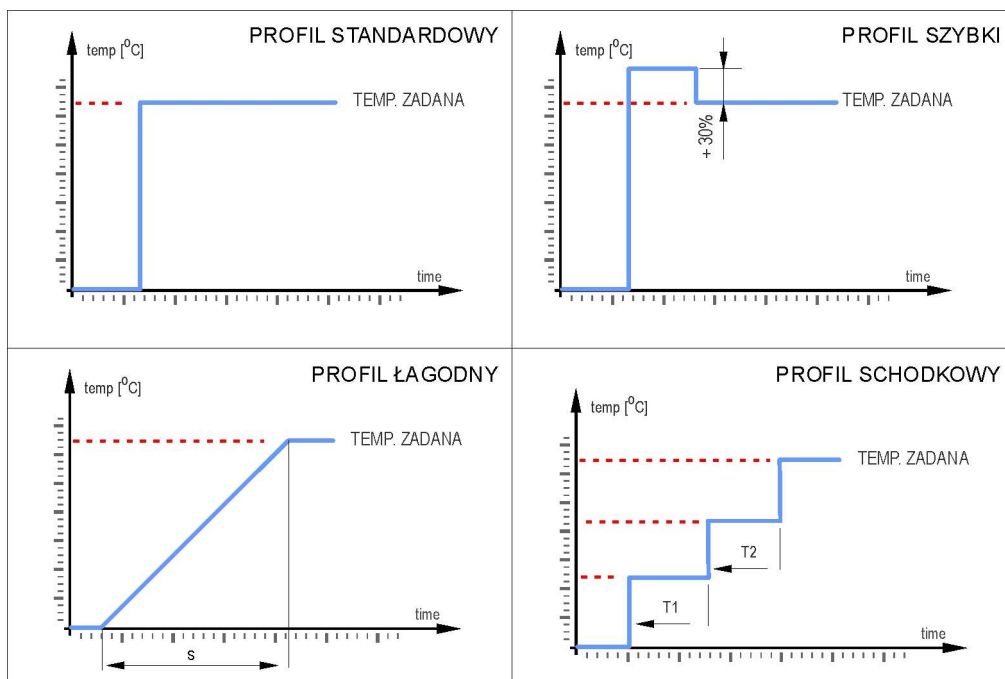
Dobłą praktyką jest sprawdzenie czy nasze urządzenie jest sprawne tzn. czy jego wskazania są poprawne. Wystarczy typowa kontrola wzorcem o małym nominale np. 20g. Ma to sens wówczas, gdy analizowana naważka musi zawierać się w określonych granicach. Innym aspektem jest ergonomia pracy – jeżeli przystępujemy do badań różnych materiałów to zasadne jest wcześniejsze zaprogramowanie kilku czy kilkunastu programów suszenia. Taka opcja jest dostępna w wagosuszarce serii MAC oraz MAX produkcji Radwag.

3. Dobór parametrów suszenia

Parametry suszenia to wykaz ustawień wagosuszarki zawierający temperaturę suszenia, wielkość naważki, profil suszenia oraz sposób zakończenia procesu. Opracowania zawierające takie wykazy dla różnych próbek są w większości przypadków wynikiem pracy laboratoriów producenta. Jest to oczywiste, ponieważ wszystkie normy opisujące procesy suszenia odnoszą się do tzw. metod tradycyjnych a nie do wagosuszarek. Stąd wynika konieczność badań porównawczych. Poprzez takie badania wykonuje się tzw. **walidację metody** wagosuszarce.

3.1. Profile suszenia

Definiują w jaki sposób ma być osiągnięta temperatura suszenia. Standardowo dostępne są 4 profile opisane jako standardowy, szybki, łagodny, schodkowy. Zasadę ich działania pokazuje rysunek nr 1. Należy przy tym zaznaczyć, że domyślnym profilem jest profil standardowy (najczęściej wykorzystywany).



Rys. 1. Profile suszenia

3.2. Wybór metody suszenia – suszenie do uzyskania stałej masy

Podczas suszenia do uzyskania stałej masy proces określania wilgotności zostanie zakończony wówczas gdy masa suszonej próbki będzie się mieścić w zadeklarowanym zakresie. Mówi się wówczas, że masa próbki jest stała – cała wilgoć została usunięta z próbki. Jest to najczęściej wykorzystywany tryb pracy wszystkich wagosuszarek. Nie ma przy tym znaczenia czy określamy wilgotność czy zawartość masy suchej. Różnica pomiędzy nimi to tylko inny sposób przeliczenia otrzymanych wartości. I tak:

- zawartość **wilgoci** to masa odparowanej wody podzielona przez masę początkową próbki

$$W[\%] = \frac{(M_P - M_K)}{M_P} \cdot 100\%$$

[1]

gdzie: W - wilgotność
 M_P - masa początkowa próbki
 M_K - masa końcowa próbki

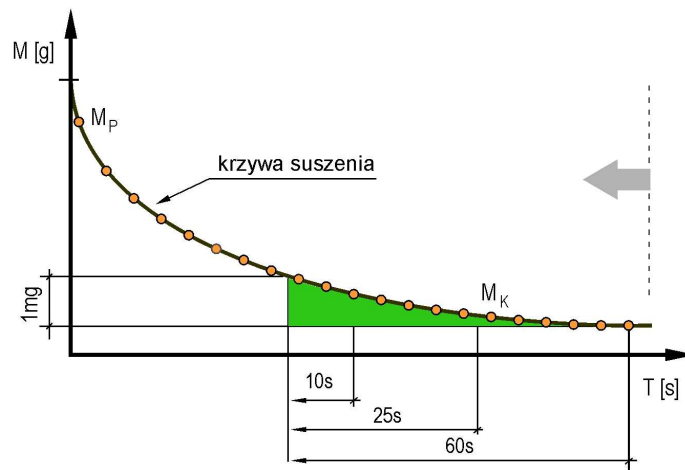
- zawartość **masy suchej** to aktualna masa próbki podzielona przez masę początkową próbki

$$M_s[\%] = \frac{M_K}{M_P} \cdot 100\%$$

[2]

gdzie: M_s - masa sucha
 M_K - masa końcowa próbki
 M_P - masa początkowa próbki

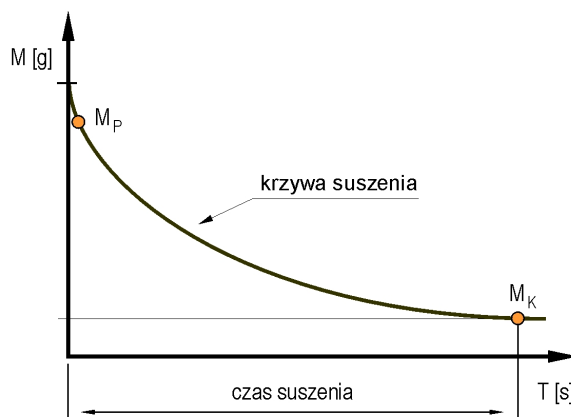
Graficzna interpretacja suszenia do uzyskania stałej masy jest przedstawiona na rysunku nr 2.



Rys. 2. Suszenie do uzyskania stałej masy

3.3. Wybór metody suszenia – suszenie w założonym czasie

Niektóre analizy wymagają kontroli zmiany masy w pewnym odcinku czasu przy ustalonej temperaturze. Wynikiem takiej analizy może być zawartość wilgoci, masy suchej lub różnica mas próbki. Odcinek pomiarowy deklarowany jest przez użytkownika, który wybiera również profil suszenia (sposób narastania temperatury: szybki, standardowy itd.)

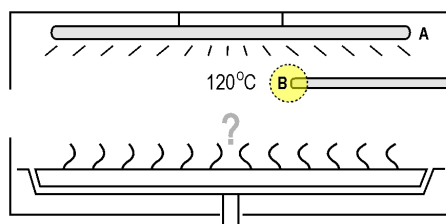


Rys. 3. Suszenie w założonym czasie

3.4. Temperatura suszenia

Jest jednym z parametrów decydujących o końcowym wyniku analizy. Ogólnie przyjmuje się, że temperatura suszenia to temperatura w jakiej dana próbka jest analizowana. Jest to stwierdzenie tylko częściowo prawdziwe. Wynika to z budowy wagosuszarek, które element mierzący temperaturę mają zainstalowany zazwyczaj w górnej części komory suszenia. Sterowanie temperaturą odbywa się na zasadzie sprzężenia zwrotnego:

czujnik temperatury → halogen.



Rys. 4. Rozkład temperatury w komorze (A - halogen; B - czujnik temperatury)

Jaka jest zatem temperatura w której próbka jest analizowana?. W pierwszym etapie na pewno jest znacznie niższa niż temperatura zadana, ale po pewnym czasie wyrównuje się dążąc do temperatury zadanej. To opóźnienie jest efektem nagrzewania elementów metalowych, plastikowych komory (pojemność cieplna elementów).

Pomimo tego temperatura próbki może odbiegać od temperatury suszenia i jest to efektem:

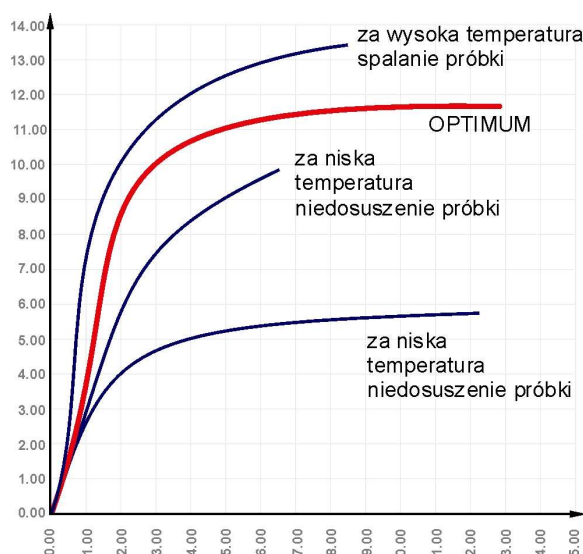
- miejsca jej położenia (jest niżej niż czujnik sterujący pracą halogenów)
- jej kolorystyki, struktury (pochłanianie ciepła)

W związku z tym przystępując do analiz należy opierać się na opracowaniach laboratoriów producentów, które wykonują testy porównawcze i dobierają parametry suszenia w tym temperaturę do konkretnego typu materiału oraz typu wagosuszarki. Takie podejście nie wyklucza badań własnych, jeżeli dysponujemy odpowiednim wyposażeniem i wiedzą.

Niezależnie od rodzajów analiz oraz modeli wagosuszarek prawdziwe są poniższe stwierdzenia:

- Zbyt niska temperatura suszenia powoduje tylko częściowe odparowanie wody (niedosuszenie próbki).
- Zbyt wysoka powoduje efekt spalania materiału (przegrzanie próbki) lub możliwość zachodzenia innych reakcji chemicznych.

Temperatura suszenia dla metody tradycyjnej „piecowej” podawana jest przez normy. Jest ona często zbyt niska dla suszenia w wagosuszarce i optymalną jej wartość należy dobrać doświadczalnie.



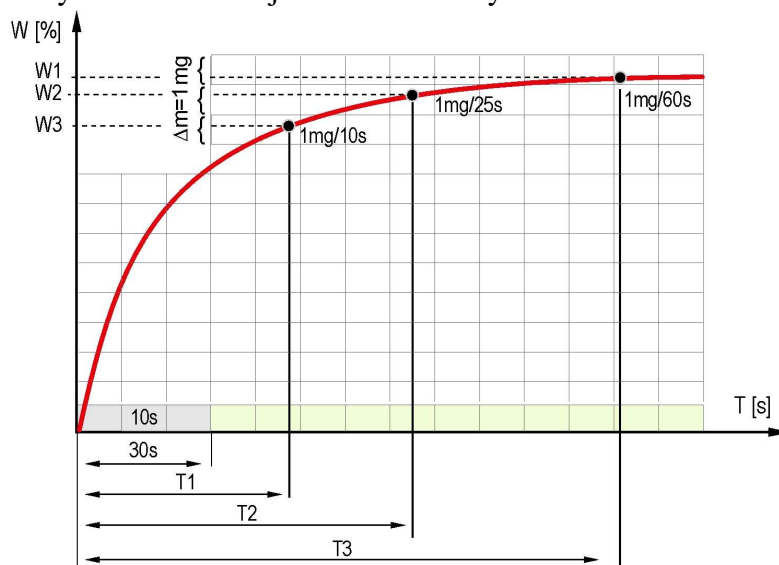
Rys. 5. Wpływ temperatury na wynik pomiaru wilgotności

3.5. Wpływ auto zakończenia na wynik wilgotności

Suszenie jako proces może przebiegać półautomatycznie (gdy operator uruchamia proces, który kończy się automatycznie: upływ czasu, zamiana masy) lub ręcznie (gdy operator uruchamia proces i kończy go naciskając przycisk).

W przypadku cyklu ręcznego wszystko jest oczywiste: czas startu → moment stopu → wynik. Wybierając cykl półautomatyczny należy **określić warunek**, które będzie determinował zakończenie analizy. Jest to dość ważny parametr w procesie suszenia. Jego znaczenie pokazuje Rys. nr 6.

Zależnie od przyjętego kryterium możemy otrzymać mniejszy lub większy wynik wilgotności. Inną kwestią pozostaje własne kryterium akceptacji dla badanej próbki np. próbka uznawana jest za poprawną gdy jej wilgotność wynosi $5\% \pm 0,3\%$. Gdy badanie dotyczy próbki laboratoryjnej otrzymamy w najgorszym przypadku otrzymamy fałszywy wynik. Dla badań związanych bezpośrednio z produkcją może to prowadzić do szeregu błędnych decyzji o nieprzewidywalnych konsekwencjach ekonomicznych.



Rys. 6. Wpływ funkcji Auto Zakończenie na wynik wilgotności

Pierwszy etap suszenia zawiera 30 sekund tzw. czasu startu i ten czas nie jest uwzględniany do oceny funkcji Auto- wyłączenia. Wszystkie następne pomiary są już uwzględniane zgodnie z poniższą specyfikacją.

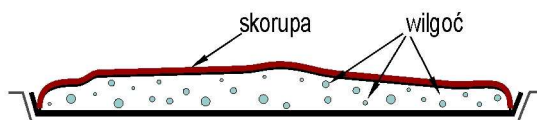
- Auto 1 (zmiana $1\text{mg} / 10\text{s}$)
- Auto 2 (zmiana $1\text{mg} / 25\text{s}$)
- Auto 3 (zmiana $1\text{mg} / 60\text{s}$)
- Auto 4 (zmiana $1\text{mg} / 90\text{s}$)
- Auto 5 (zmiana $1\text{mg} / 120\text{s}$)

Program kontroluje zmiany masy i sprawdza warunek czy zmiana masy nie jest większa niż 1mg w odpowiednim przedziale czasu. Gdy warunek jest spełniony, pomiar jest zatrzymywany. Najczęściej wykorzystywane są opcje Auto 2 – 3.

Stosowanie dość długich czasów (np. 120sek.) podczas kontroli masy końcowej może prowadzić do niepotrzebnego wydłużenia czasu pomiaru. Możliwe jest wówczas oscylowanie wyniku końcowego wokół wartości końcowej. Takie oscylacje praktycznie nie wpływają na rezultat.

4. Materiały pomocnicze w procesie suszenia

Wprowadzanie materiałów pomocniczych jest ściśle związane z właściwościami próbki takimi jak zasklepianie się wskutek wzrostu temperatury, duże napięcie powierzchniowe itp. Na powierzchniach takich próbek mogą tworzyć się nieprzepuszczalne warstwy co prowadzi do błędnych pomiarów. Powierzchnia próbki jest wysuszona a wewnątrz próbki znajduje się wilgoć.



Rys. 7. Zasklepianie się próbki

Jedynym rozsądnym wyjściem jest zwiększenie czynnej powierzchni parowania. Otrzymuje się taki efekt po zastosowaniu piasku kwarcowego lub filtrów z włókna szklanego. Ponieważ elementy dodatkowe biorą udział w analizie muszą być wstępnie przesuszone.

5. Proces suszenia

5.1. Ciała stałe

Zależnie od struktury ciała stałego (zwarta, luźna) proces określania wilgotności przebiega szybciej lub też wolniej. Wielkość powierzchni ciała stałego decyduje o szybkości suszenia i wiarygodności pomiaru. Powierzchnia ciała stałego powinna być zatem jak największa, stąd potrzeba równomiernego rozmieszczania próbki na całej powierzchni próbki. Ponieważ ciała stałe oddają wilgoć powierzchnią istotną rolę odgrywa również grubość próbki

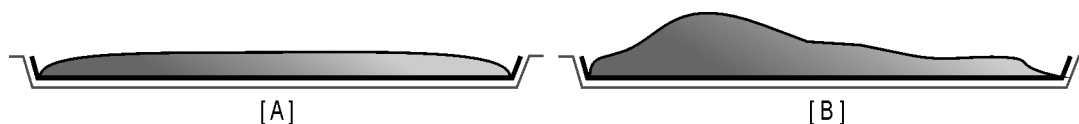
5.2. Płyny i ciała półpłynne

Substancje półpłynne suszone są w takiej postaci w jakiej występują. Znaczne ilości tłuszczu występujące w niektórych substancjach utrudniają proces określania wilgotności.

W takich przypadkach należy zastosować dodatkowe elementy, które zwiększą powierzchnię czynną próbki, z której oddawana jest wilgoć.

5.3. Rozmieszczenie próbek na szalce

Aby uzyskać powtarzalne wyniki należy stosować próbkę cienko rozprowadzoną na szalce. Próbka powinna być umieszczona na szalce w sposób szybki, żeby nie straciła wilgoci przed analizą. Jeżeli próbka będzie rozmieszczona przypadkowo, nierównomiernie to rezultatem tego będzie nierównomierne przewodzenie ciepła do substancji suszonej. W rezultacie próbka **nie będzie wysuszona kompletnie** lub czas suszenia niepotrzebnie się wydłuży.



Rys. 8. Rozmieszczenie próbki
A - równomiernie (prawidłowe); B - nierównomiernie (nieprawidłowe)

6. Źródła błędów

Proces suszenia jak każdy inny proces pomiarowy jest obarczony błędem. Źródła tego błędu znajdują się w dwóch obszarach. Pierwszy z nich to próbka, jej niejednorodność, zdolność do absorpcji i parowania wówczas, gdy jest przygotowywana, możliwość zasklepania się w czasie analizy.

Drugi obszar to wagosuszarka w odniesieniu do której należy mówić o powtarzalności wskazań, dryfcie czułości i zera na wskutek zmian temperatury, poprawności wskazań temperatury komory suszenia. Dopiero zestawienie wszystkich czynników pozwala obiektywnie ocenić przydatność wagosuszarki w danej analizie. Takie podejście jest koniecznością dla materiałów o niskich wilgotnościach np. ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) czy też PA (Polyamide) oraz takich, które po zakończeniu analizy mają bardzo małą zawartość masy suchej (płyny).

7. Walidacja metody wagosuszarkowej

Powszechnie wiadomo, że określanie wilgotności za pomocą wagosuszarki jest procesem innym niż opisują normy branżowe. Już z tego stwierdzenia wynika, że nie można posługiwać się tymi samymi nastawami w obydwu metodach. Z drugiej strony wagosuszarka jest urządzeniem szybszym, ale normy go nie obejmują. Co zatem?.

Rozwiązaniem jest tzw. **walidacja metody** rozumiana jako działania mające na celu potwierdzenie w sposób udokumentowany i zgodny z założeniami, że procedury, procesy, urządzenia, materiały, czynności rzeczywiście prowadzą do zaplanowanych wyników. Przekładając to na język praktyki należy:

- wykonać pomiary wilgotności danej próbki metodą znormalizowaną (wg. PN-EN lub innej normy obowiązującej) uwzględniając sposób przygotowania próbki, wielkość naważki itd.
- wykonać serie testów na wagosuszarce tego samego materiału tak dobierając parametry suszenia, żeby wynik otrzymany był możliwie blisko wyniku otrzymanego metodą znormalizowaną. W trakcie testów należy sterować:
 - temperaturą suszenia
 - wielkością naważki
 - sposobem zakończenia procesu suszenia (zazwyczaj Auto 1- Auto 5)

Sposób przygotowania próbki w zasadzie jest taki sam dla metody znormalizowanej jak i dla wagosuszarki. Różnica może występować dla materiałów ziarnistych lub tych o zwartej strukturze. Ogólnie uznaje się zresztą słusznie, że metoda znormalizowana jest metodą dokładniejszą od metody z wykorzystaniem wagosuszarki. Jest to wynikiem tego, że metoda znormalizowana wykorzystuje stany statyczne tzn. próbka jest po suszeniu stabilizowana termicznie do stanu otoczenia. Wagosuszarka natomiast wykorzystuje stan dynamiczny próbki (jest gorąca), występują dodatkowo dryfty powietrza w komorze (uwarunkowania konstrukcyjne).

Mając na uwadze powyższe stwierdzenia nie jest zasadne ściśle trzymanie się temperatury suszenia podanej w normach i wykorzystywanie jej w wagosuszarkach. Należy korzystać z opracowań, które zostały wykonane w ramach walidacji metody.