



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87562** (13) **U**
(51) МПК
G01N 24/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2013 10871</p> <p>(22) Дата подання заявки: 10.09.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.02.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.02.2014, Бюл.№ 3</p>	<p>(72) Винахідник(и): Погожих Микола Іванович (UA), Ромоданов Ігор Сергійович (UA), Пак Аліна Володимирівна (UA), Пак Андрій Олегович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ, вул. Клочківська, 333, м. Харків, 61051 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ВОЛОГИ В КАПІЛЯРНО-ПОРИСТИХ КОЛОЇДНИХ МАТЕРІАЛАХ МЕТОДОМ ЕПР-СПІНОВИХ МІТОК ПІД ЧАС СУШІННЯ

(57) Реферат:

Спосіб дослідження динамічної поведінки вологи в капілярно-пористих колоїдних матеріалах під час сушіння включає розміщення вологого зразка матеріалу в середовищі із заданою відносною вологістю та температурою. При цьому вологий зразок матеріалу розміщують у резонаторі ЕПР-спектрометра та висушують до рівноважного вологовмісту, реєструють масу зразка й ЕПР-сигнал, та за площами під сигналами, які пропорційні кількості вологи, що виконує роль розчинника, та кількості вологи, що не є розчинником, визначають відповідні кількості вологи і форми зв'язку її з матеріалом.

UA 87562 U

Корисна модель належить до харчової промисловості, а саме до дослідження та аналізу властивостей капілярно-пористих колоїдних матеріалів, до яких належить більша частина харчової сировини та продуктів, і може бути використаний в переробній галузі сільськогосподарської продукції, харчоконцентратній та харчовій галузях промисловості.

Відомі способи дослідження вологи в капілярно-пористих колоїдних матеріалах, що включають термодинамічні або молекулярно-кінетичні методи отримання інформації про її фракційний склад [1, 2].

Недоліком цих способів є велика тривалість проведення вимірювань, недостатня чутливість до кількості та стану вологи, складні інтерпретація та аналіз експериментальних даних і низька кореляція результатів, отриманих різними способами.

Найбільш близьким технічним рішенням до корисної моделі є спосіб визначення фракційного складу вологи в матеріалах [3], який полягає в наступному. Зразок поміщають в піч дериватографа із заданою відносною вологістю та температурою в ній. Висушують та за результатами дериватографічного аналізу будують залежність логарифму швидкості зневоднення від зворотного значення абсолютної температури зразка, визначають точки залому на отриманому графіку та відповідні значення втрати вологи на дериватограмі.

Недоліком цього способу дослідження системної вологи капілярно-пористих колоїдних матеріалів є те, що він являється по суті термодинамічним способом, при цьому інформація про стан молекул води в матеріалі отримується не в явному вигляді, а за допомогою розрахунків.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити спосіб дослідження динамічної поведінки вологи в капілярно-пористих колоїдних матеріалах під час сушіння, до складу якого входили б термодинамічні та молекулярно-кінетичні методи дослідження, а отримана інформація була б поєднанням експериментальних даних отриманих за їх допомогою, шляхом використання методу ЕПР-спінових міток (ЕПР - електронний парамагнітний резонанс).

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі визначення фракційного складу вологи в матеріалах, який включає розміщення вологого зразка матеріалу в середовище із заданою відносною вологістю та температурою, згідно з корисною моделлю, вологий зразок матеріалу розміщують у резонатор ЕПР-спектрометра та висушують до рівноважного вологовмісту, при цьому реєструють масу зразка й ЕПР-сигнал, та за площами під сигналами, які пропорційні кількості вологи, що виконує роль розчинника, та кількості вологи, що не є розчинником, визначають відповідні кількості вологи і форми зв'язку її з матеріалом.

Спосіб здійснюється наступним чином. Досліджуваний вологий зразок розміщується в резонатор ЕПР-спектрометра та висушується до рівноважного вологовмісту потоком підігрітого до визначеної температури повітря. В процесі зневоднення фіксується маса зразка та безперервно реєструється ЕПР-сигнал спініченого зразка.

Як спінова мітка під час ЕПР досліджень використовується іон Mn^{2+} солі $MnSO_4$. Спінова мітка вводиться в досліджуваний зразок, який є капілярно-пористим колоїдним матеріалом, шляхом використання як зволожуючої рідини розчину солі $MnSO_4$ відповідної концентрації.

На кресленнях представлено: фіг. 1 - ЕПР-спектри для: а - порошку солі $MnSO_4$; б - її розчину; с - зразка капілярно-пористого колоїдного матеріалу; на фіг. 2 - площа під 6-піковим (а) та 1-піковим (б) ЕПР-сигналом для зразка модельного капілярно-аористого колоїдного матеріалу під час сушіння.

Спектр ЕПР спініченого матеріалу (Фіг. 1а) складається з двох: спектр, який представляє собою 6 піків однакової ширини (Фіг. 1б), та спектр, який складається із однієї широкої лінії (Фіг. 1с). 6-піковий спектр - це спектр, який дає іон Mn^{2+} солі $MnSO_4$, коли сіль знаходиться в розчиненому стані; 1-піковий - відповідає кристалічному стану солі $MnSO_4$.

З теорії методу ЕПР [4], відомо, що спектри із 1 піка та із 6 піків можуть бути описані рівняннями Гауса (1) та Лоренца (2), які мають вид:

$$I_G = I_0^G \cdot \exp\left(-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_G^2}\right), \quad (1)$$

$$I_L = I_0^L \cdot \left(1 + \frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_L^2}\right)^{-1}, \quad (2)$$

де I_G, I_L - поточне значення інтенсивності сигналу; I_0^G, I_0^L - максимальне значення інтенсивності сигналу; H, H_0 - поточне значення напруженості магнітного поля та значення напруженості, за якої сигнал має максимум; $\Delta H_G^2, \Delta H_L^2$ - ширина лінії.

Наступним кроком знаходять основні параметри досліджуваних ліній (спектрів порошку солі $MnSO_4$ та її розчину), а саме: інтенсивність (I_0), значення напруженості магнітного поля, за якого спостерігається максимум лінії поглинання (H_0), ширину лінії (ΔH). Функція (3), що описує спектр порошку солі $MnSO_4$, складається з однієї функції виду (1) або (2), а функція (4) для її розчину - із шести, кожна з яких має свою величину H_0 :

$$f_{1p}(H, I_0^{1p}) = I_0^{1p} \cdot e^{-\frac{(H-H_0^{1p})^2}{\Delta H_{1p}^2}},$$

$$f_{1p}(H, I_0^{1p}) = I_0^{1p} \cdot \left(1 + \frac{(H-H_0^{1p})^2}{\Delta H_{1p}^2}\right)^{-1}; \quad (3)$$

$$f_{6p}(H, I_0^{6p}) = \sum_{k=1}^6 I_0^{6p} \cdot e^{-\frac{(H-H_{0k}^{6p})^2}{\Delta H_{6p}^2}},$$

$$f_{6p}(H, I_0^{6p}) = \sum_{k=1}^6 I_0^{6p} \cdot \left(1 + \frac{(H-H_{0k}^{6p})^2}{\Delta H_{6p}^2}\right)^{-1}; \quad (4)$$

де індекс $1p$ - для широкої лінії, а $6p$ - для спектра із 6 піків.

Функція $f_{\text{ККРТ}}(H, I_0^{1p}, I_0^{6p})$ для вологого досліджуваного зразка знаходиться як сума функцій для порошку солі $MnSO_4$ та її розчину:

$$f_{\text{ККРТ}}(H, I_0^{1p}, I_0^{6p}) = f_{1p}(H, I_0^{1p}) + f_{6p}(H, I_0^{6p}). \quad (5)$$

Апроксимація вибраною функцією отриманих експериментальних даних для досліджуваного

зразка проводиться шляхом варіювання значеннями амплітуд вихідних функцій I_0^{1p} та I_0^{6p} . Визначені амплітуди використовуються для знаходження площ під функцією, що описує 15
одиночну лінію, та під функцією із шести піків. Площа під спектром розраховується як інтеграл від аналітичних функцій у нескінченних границях:

$$S_{1p} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{1p}(H, I_0^{1p}) dH, \quad (6)$$

$$S_{6p} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{6p}(H, I_0^{6p}) dH. \quad (7)$$

Вважається, що площа під 6-піковим сигналом (S_{6p}) пропорційна кількості спінів електронів Mn^{2+} , які знаходяться в розчині, а площа під 1-піковим (S_{1p}) - кількості спінів електронів Mn^{2+} , які випали в осад через недостатню кількість розчинника. Якщо досліджуваний зразок капілярно-пористого колоїдного матеріалу, сигнал ЕПР якого описується функцією (5), висушувати, то внаслідок зневоднення площа S_{1p} буде збільшуватися, а S_{6p} - зменшуватися. Пояснюється це тим, що кількість води, яка може бути розчинником, зменшується, а кількість солі $MnSO_4$, яка випала в осад, - збільшується. По мірі висушування сигнал із шести піків перетвориться в сигнал, що представляє собою широкую лінію. За характером залежностей розрахованих площ від вологовмісту зразка можна зробити висновок про те, яка саме за формою зв'язку вода видалається на тій, чи іншій ділянці.

Таким чином, розраховуючи площі під сигналами в процесі сушіння вологого зразка та будуючи залежності цих площ від вологовмісту зразка, можна дослідити процес видалення розчинника із найближчого оточення мітки, тобто іона Mn^{2+} .

На фігурі 2 наведено приклад отримуваних залежностей для зразка модельного капілярно-пористого колоїдного матеріалу.

З наведених залежностей видно, що для 6-пікового сигналу (Фіг. 2а): за зменшення вологовмісту, відносно початкового, S_{6p} зменшується до досягнення певних величин вологовмісту, за яких мають місце локальні мінімум та максимум кривої. При подальшому зменшенні вологовмісту локальних екстремумів немає. Для 1-пікового сигналу (Фіг. 2б) залежність зворотна.

Кожну із кривих можна розбити на 4 характерні ділянки.

На першій ділянці відбувається інтенсивне видалення вологи з поверхні матеріалу та нагрівання зразка сушильним агентом. Через зменшення кількості системної вологи, зменшується кількість солі, яка знаходиться в розчині, результатом чого є зменшення S_{6p} та збільшення S_{1p} .

5 На другій ділянці видалення вологи продовжується, але розчинна здатність системної вологи збільшується через підвищення температури і кількість розчиненої солі $MnSO_4$, а, відповідно, і іонів Mn^{2+} в розчині, зростає. В результаті цього S_{6p} збільшується, а S_{1p} - зменшується.

10 Третя ділянка відповідає видаленню вологи змочування: S_{6p} монотонно зменшується, а S_{1p} - монотонно збільшується.

На четвертій ділянці відбувається збільшення кута нахилу кривої до осі вологовмісту. Пояснюється це тим, що мітка, тобто іон Mn^{2+} , є найбільш чутливою до найближчого свого оточення, а оскільки характер кривих стає більш різким, то це свідчить про видалення вологи із макро- та мікрокапілярів, а також частини вологи полімолекулярної сорбції.

15 Оскільки дослідження вологи проводиться у даному випадку непрямим способом, тобто досліджується стан та оточення мітки, то на перших двох ділянках аналіз експериментальних даних ускладнений зміною розчинності солі $MnSO_4$. Таким чином, дослідження системної вологи проводиться лише на третій та четвертій ділянках, причому окремо для кожної ділянки, оскільки чутливість мітки на них різна.

20 ПІР спектри отримувались під час сушіння вологих зразків, тобто досліджувалась кінетика процесу видалення вологи, тому кількість молів води на третій та четвертій ділянках можна визначити за формулами:

$$v_{w3}(\tau) = v_{w3}(\tau) \cdot A_{13}(v_{w3}) + v_{w3}(\tau) \cdot A_{23}(v_{w3}),$$

$$v_{w4}(\tau) = v_{w4}(\tau) \cdot A_{14}(v_{w4}) + v_{w4}(\tau) \cdot A_{24}(v_{w4}),$$

25 де A з індексом "1" відповідає частині вологи, яка є розчинником, а з індексом "2" - частині води, яка не розчиняє сіль $MnSO_4$.

Коефіцієнти A є тангенсами кута нахилу апроксимаційних прямих на відповідних ділянках кривих, які описують зміну площі під 6-піковим та 1-піковим ЕПР-сигналами під час сушіння вологого зразка:

$$A_{13} = \operatorname{tg}\alpha_{13}; A_{14} = \operatorname{tg}\alpha_{14};$$

$$A_{23} = \operatorname{tg}\alpha_{23}; A_{24} = \operatorname{tg}\alpha_{24}.$$

30 Приклад знаходження апроксимаційних прямих наведений на фігурі 2.

Таким чином, до складу запропонованого способу дослідження динамічної поведінки вологи в капілярно-пористих колоїдних матеріалах методом ЕПР-спінових міток під час сушіння входять термодинамічний та молекулярно-кінетичний методи дослідження, а отримана інформація є поєднанням експериментальних даних, отриманих за їх допомогою.

35 Джерела інформації:

1. Д. Эйзенберг, В. Кауцман Структура и свойства воды. - Ленинград: Гидрометеоиздат, 1975 г. - 280 с.

2. Вода в пищевых продуктах и для пищевых продуктов: Монография / гл. редактор Н.И. Погожих; Харьк. гос. ун-т пит. и торговли. - Х.: ХГУПТ, 2013. - 177 с.

40 3. Пат. РФ № 2296974 МПК G01N 15/00 Способ определения фракционного состава влаги в материалах / В.М. Арапов (RU), М.В. Мамонтов (RU), М.В. Арапов (RU). - Заявл. 19.07.2005; Опубл. 10.04.2007; Бюл. № 13. - 5 с.

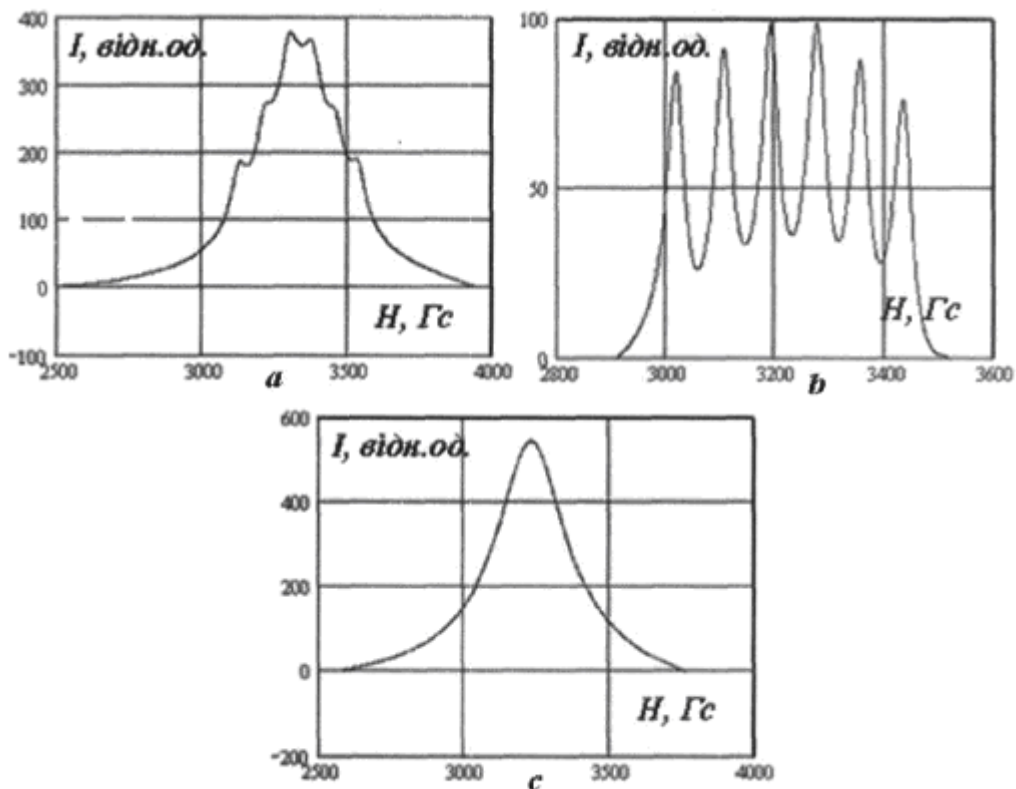
4. Дж. Вертц, Дж. Болтон Теория и практические приложения метода ЭПР. - М.: Издательство "Мир", 1975 г. - 550 с.

45

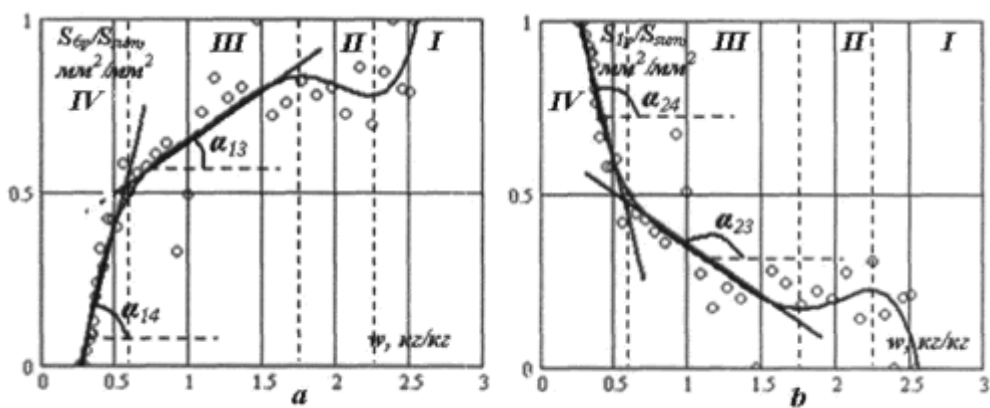
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб дослідження динамічної поведінки вологи в капілярно-пористих колоїдних матеріалах під час сушіння, що включає розміщення вологого зразка матеріалу в середовищі із заданою відносною вологістю та температурою, який **відрізняється** тим, що вологий зразок матеріалу розміщують у резонаторі ЕПР-спектрометра та висушують до рівноважного вологовмісту, при цьому реєструють масу зразка й ЕПР-сигнал, та за площами під сигналами, які пропорційні кількості вологи, що виконує роль розчинника, та кількості вологи, що не є розчинником, визначають відповідні кількості вологи і форми зв'язку її з матеріалом.

50



Фиг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601