

УДК 543.3:544.35

С. С. Ветохин, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);
И. В. Подорожня, магистр технических наук, аспирант (БГТУ);
И. В. Ненартович, ведущий сотрудник (Госстандарт)

ИНЕРТНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ АКТИВНОСТИ ВОДЫ

Работа посвящена инертным наполнителям, необходимым при измерении показателя «активность воды» в жидких пищевых продуктах методом точки росы на охлаждаемом металлическом зеркале. Помимо стандартного порошка целлита, рекомендованного производителем и применявшегося в работе анализатора активности Roremeter RM-10, рассмотрены медицинские сорбенты, глинистые минералы, керамические изделия, пищевые волокна, инертные неорганические вещества. Показано влияние на величину активности воды вида пористого наполнителя как в сухом, так и во влажном состояниях. В качестве наиболее эффективных заменителей целлита рекомендованы: активированный уголь, лигнин гидролизный, каолин, силикагель, тертый красный и огнеупорный кирпич, осколки керамической плитки.

The method of water activity determination, which is based on the mirror dew-point temperature measurement, is described; its abilities and limitations are demonstrated in comparison with similar methods. There is necessity of inactive filler use with liquid samples to be investigated is outlined among the difficulties of the method. A number of inactive fillers for water activity analyzer Roremeter RM-10 are tested. The comparative analyses of their features and standard Cellit-powder characteristics is provided. It is shown the regime and duration of the preparatory calcination could be crucial for some of tested samples application. It is displayed with not dried cleaved lignine that residual water could falsify the results of water activity measurement. Carefully dried Absorbent carbon, cleaved lignine, kaolin, pounded red and fire brick, ceramic plate pieces are found as the best Cellit substituents.

Введение. В настоящее время в различных странах выпускается ряд приборов для измерения активности воды в различных продуктах и материалах. По сравнению с классическими методами их отличает высокое быстродействие, легкость в использовании, приемлемая для практических применений точность. Большинство из них не могут непосредственно работать с жидкими образцами и требуют помещения проб в инертную матрицу с развитой поверхностью. Чаще всего производители применяют специально подготовленные дорогостоящие вещества [1, 2].

В связи с этим в данной работе решалась задача замены импортного инертного наполнителя на иные, более доступные и дешевые вещества.

Основная часть. Контроль параметра «активность воды» (A_w) как показателя качества влажосодержащих пищевых продуктов ведут путем измерения точки росы, значение которой связано с величиной A_w [3]. Наиболее эффективные средства измерения этой термодинамической характеристики используют метод охлаждаемого зеркала. При этом образец находится в равновесии с воздушной средой измерительной камеры, в которой находится зеркало и устройство, обнаруживающее конденсацию на зеркале. В равновесном состоянии относительная влажность воздуха в камере имеет такое же значение, как и активность воды образца. В действительности, поскольку для ус-

корения процесса в таких приборах применяется принудительная вентиляция и динамическое изменение температуры с помощью холодильника Пельтье, равновесное состояние не достигается, а возникающая погрешность выбирается за счет калибровки прибора по стандартному образцу. Точка появления первой конденсации на зеркале определяется фотоэлементом, на который падает отраженный от зеркала пучок света.

Точность измерения, обеспечиваемая такими приборами при температуре точки росы выше 0°C , достигает $\pm 0,5^\circ\text{C}$. При более низких температурах водяная или ледяная пленка образуется с запаздыванием и погрешность может увеличиться до нескольких градусов Цельсия. Определенные трудности при работе с такими приборами представляет и защита от пыли и иных осадений увлажненного в процессе измерений зеркала [1]. Наличие загрязнений зеркала провоцирует раннюю конденсацию и ведет к завышенным измеренным значениям термодинамических параметров образца.

Один из наиболее распространенных в Европе анализаторов активности воды Roremeter RM-10 (NAGY Messsysteme GmbH, Германия), который использовался и нами, обеспечивает устойчивость результатов измерений в отношении указанных факторов за счет применения инертных наполнителей – стандартной матрицы, заполненной влагой и являющейся моделью реального продукта.

В качестве стандартного инертного наполнителя рекомендуется очищенный порошок целлита – сплава кобальта, хрома, никеля и молибдена [4].

Производство данного сплава является энергоемким процессом, что, наряду с требованием обеспечения его чистоты, обуславливает его высокую стоимость. Поэтому целью наших исследований было изучение возможности применения иных инертных пористых наполнителей.

Нами были проанализированы различные виды наполнителей: медицинские сорбенты, глинистые минералы, керамические изделия, пищевые волокна и инертные неорганические вещества. Ранее [1, 2] в качестве инертных наполнителей нами уже были испытаны различные ткани, которые продемонстрировали хорошие метрологические характеристики, но обладали недостаточной поглощающей способностью, что часто приводило к образованию капель или фильтра в кювете. В этой связи в данной работе нами применялись мелкодисперсные вещества с особо развитой поверхностью. Среди них рассматривались следующие вещества.

Активированный уголь содержит огромное количество пор и поэтому обладает очень большой удельной поверхностью на единицу массы, а следовательно – высокой адсорбцией.

Кварцевый песок пылевидный, марки Б по ГОСТ 9077 – маршалит, который используют в качестве наполнителя суспензий для изготовления форм при литье по выплавляемым моделям, а также в качестве компонента электродных покрытий.

Целлюлоза микрокристаллическая – пищевые волокна, выделенные из растительной клетчатки. По своим свойствам она близка к натуральной целлюлозе, находящейся в виде естественного компонента в пищевых продуктах.

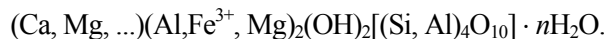
Лигнин гидролизный получают глубокой переработкой древесины хвойных пород; медицинский энтеросорбент.

Оксид алюминия – неорганический адсорбент, широко применяемый в технике для осушки различных сред и для других целей. Структура окиси алюминия зависит от типа исходной гидроокиси, остаточного содержания воды, наличия окислов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также от условий термической обработки [5, 6].

В литературе под термином «глинистые минералы» часто понимают не только тонкодисперсные слоистые силикаты, но и ряд других тонкодисперсных минералов, не всегда относящихся к подклассу слоистых силикатов. Классификация их основана на учете следующих показателей: соотношение числа тетраэдрических

и октаэдрических сеток в структурном пакете, характер заполнения октаэдров в октаэдрическом слое, величина и положение заряда в кристаллической решетке. Нами были проанализированы минералы группы каолинита (двуслойный пакет, диоктаэдрический характер заполнения) и монтмориллонита (трехслойный пакет, диоктаэдрический характер заполнения). Каолин – глина белого цвета, состоящая из минерала каолинита – $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$, основные свойства которой – высокая огнеупорность, низкие пластичность и связующая способность. В каолините водородные связи между гидроксильными группами октаэдрической сетки одного пакета и кислородами тетраэдрической сетки соседнего пакета обеспечивают настолько прочное взаимодействие, что вхождение молекул воды, катионов или каких-либо других компонентов в межпакетные пространства становится невозможным. Поэтому каолинит не способен к межпакетной сорбции вещества.

В мировой литературе для обозначения всех минералов группы монтмориллонита в качестве синонима часто используется термин «сметиты». Это название произошло от греческого слова «сметос», что значит «мыло», так как водные суспензии монтмориллонита бывают мылкими на ощупь. Обобщенная кристаллохимическая формула диоктаэдрического монтмориллонита выглядит следующим образом:



Благодаря низкой величине заряда и слабому электростатическому взаимодействию между трехслойными пакетами и межпакетными катионами данные минералы способны к межпакетной сорбции различных веществ – катионов, молекул воды, многих органических соединений [7].

Силикагель представляет собой высушенный гель, образующийся из перенасыщенных растворов кремниевых кислот ($nSiO_2 \cdot mH_2O$) при $pH > 5-6$.

В основу общепринятой классификации керамических материалов и изделий положена структура пор. Согласно этой классификации изделия разделяются на две основные группы:

- 1) пористые, имеющие землистый излом и пропускающие воду;
- 2) спекшиеся, дающие блестящий, раковистый излом и не пропускающие воду.

Кроме этого, изделия классифицируются и по другим признакам. По назначению в отдельных элементах зданий и сооружений нами были использованы стеновые изделия (кирпичи), а также изделие для внутренней облицовки стен – глазурированная плитка (кафель). Керамическая плитка или кафель – это, как правило, прямоугольные пластины из обожженной керамики [8].

Хрусталь – это свинцово-силикатное стекло, содержащее 13–30% и более окислов свинца и до 17% окислов калия.

Подготовка образцов, как правило, ограничивалась только измельчением до порошкообразного состояния. Однако гигроскопичные вещества требовали предварительного обезвоживания. В частности, силикагель прокаливали при 300°C в течении трех часов. Сметит диоктаэдрический промывали из медицинского препарата с последующим высушиванием при 105°C в течении часа. Алюминия оксид прокаливали при 1200°C. Лигнин гидролизный высушивали при 105°C в течение часа.

Измерения проводились при температуре окружающей среды (25 ± 1)°C, при которой не менее часа выдерживались и подготовленные образцы.

В качестве контроля было взято значение активности воды для насыщенного раствора NaCl с порошком целлита. Все данные сравнивались с табличным значением активности воды насыщенного раствора NaCl, которая при 25°C составляет 0,7529. Погрешность используемого нами прибора составляет $\pm 2\%$.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Среднее значение активности воды насыщенного раствора NaCl для разных наполнителей

Вид наполнителя	A_w
1. Порошок целлита	0,763
2. Активированный уголь	0,762
3. Маршалит	0,776
4. Целлюлоза микрокристаллическая	0,790
5. Лигнин гидролизный	0,949
6. Лигнин гидролизный высушенный	0,764
7. Алюминия оксид непрокаленный	0,824
8. Алюминия оксид прокаленный	0,798
9. Сметит диоктаэдрический	0,720
10. Каолин	0,765
11. Силикагель	0,767
12. Техническая керамика	0,774
13. Красный кирпич	0,765
14. Огнеупорный кирпич	0,766
15. Кафельная плитка	0,764
16. Хрусталь	0,756

Из приведенных в таблице данных видно, что при использовании в качестве наполнителя активированного угля, каолина, силикагеля, хрустала, кирпичей и кафеля достигаются наиболее близкие значения активности воды к контрольному образцу.

В случае применения смектита диоктаэдрического установлено самое низкое значения

активности воды. Было обнаружено довольно высокое значение активности воды при применении лигнина гидролизного, что указывало на высокую влажность исходного материала.

Полученные результаты в некоторой степени определяются количеством остаточной влаги в образцах. Так, при высушивании лигнина значение активности воды, исходно содержащейся в нем, уменьшилось с 1,000 до 0,015. Менее существенное влияние оказало прокаливание на оксид алюминия: активность исходной воды снизилась при этом с 0,460 только до 0,433.

Заключение. В результате данной работы обнаружено, что в качестве инертного пористого наполнителя вместо порошка целлита можно применять не только тканевые материалы, но и другие дешевые вещества, которые дают сопоставимые с порошком целлита результаты. Наиболее пригодными заменителями среди исследованных веществ являются: активированный уголь, лигнин гидролизный, каолин, силикагель, тертый красный и огнеупорный кирпич, осколки керамической плитки. Для получения наиболее достоверных результатов образцы должны предварительно высушиваться до удаления остаточной влаги.

Литература

1. Изучение влияния условий измерений на величину активности воды / С. С. Ветохин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 248–251.
2. Изучение активности воды в жирных молочных продуктах: отчет о НИР (заключ.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. темы С. С. Ветохин. – Минск, 2010. – 69 с. – № ГР 20091078.
3. Методы и средства измерения влажности [Электронный ресурс] / Lot84.narod.ru: информационный сайт. – М., 2005. – Режим доступа: <http://lot84.narod.ru/msfu/metod/metod1.htm> – Дата доступа: 01.12.2012.
4. Ортопедическая стоматология. Протезирование съемными пластиночными и бюгельными протезами: учеб. пособие / под ред. С. А. Наумовича. – Минск: БГМУ, 2009. – С. 112–198.
5. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б. Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – С. 190–232.
6. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – С. 77–115.
7. Соколова, Т. А. Глинистые минералы в почвах / Т. А. Соколова, Т. Я. Дронова, И. И. Толпешта. – Тула: Гриф и К, 2005 – С. 16–40.
8. Юшкевич, М. О. Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – С. 5–40.

Поступила 28.02.2013