

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2008-312**
(22) Přihlášeno: **19.05.2008**
(40) Zveřejněno: **25.06.2008**
(Věstník č. 26/2008)
(47) Uděleno: **18.08.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **23.09.2009**
(Věstník č. 38/2009)

(11) Číslo dokumentu:

300 964

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

G01N 25/56 (2006.01)

G01N 19/10 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2007100614; CZ 1999-3076; CS 257745.

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s., Praha 2,
CZ

(72) Původce:

Čulík Jiří Ing. CSc., Praha 5, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Ludvík Koldovský, Horáčkova 9, Praha 4, 14000

(54) Název vynálezu:

**Způsob termogravimetrického stanovení
vlhkosti pivovarských surovin**

(57) Anotace:

Řešení podle vynálezu spočívá v tom, že sušený vzorek suroviny v množství 0,1 až 7 g se suší po dobu 5 až 14 minut při teplotě 50 až 200 °C za použití halogenové lampy, čímž dochází ke zkrácení doby sušení bez změny kvality sledovaných surovin.

CZ 300964 B6

Způsob termogravimetrického stanovení vlhkosti pivovarských surovin

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu termogravimetrického stanovení vlhkosti pivovarských surovin jako je ječmen, slad a chmel.

10

Dosavadní stav techniky

Zvyšující se nároky na rychlost a kvalitu vstupní, procesní i výstupní kontroly pivovarských surovin přináší i změnu požadavků kladených na metodu stanovení jejich vlhkosti. Důraz je kladen zejména na správnost výsledků i na automatický způsob jejich registrace a archivace. Je zde patrná i snaha o snížení pracnosti a maximální zkrácení času analýzy, což lze docílit zvýšením stupně automatizace. Za metodu, která by výše zmíněné požadavky mohla splnit, lze považovat metodu termogravimetrickou. Současná gravimetrická metoda nezaručuje rychlé a přesné stanovení vlhkosti v malém množství suroviny beze změny její kvality.

20

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje řešení podle vynálezu spočívající v tom, že vzorek v množství 0,1 až 71 g se suší po dobu 5 až 14 minut při teplotě 50 až 200 °C za použití halogenové lampy s její regulací a distribucí tepelného toku, čímž dochází ke zkrácení doby sušení uvedených surovin.

25

Příklady provedení

30

Optimalizace podmínek sušení mletého ječmene:

Výsledky jsou uvedeny v tab. 1.

35

Tab. 1 Porovnání přesnosti naměřené vlhkosti ve hmot.% u mletého ječmene sušeného klasickým způsobem 15 minut a termogravimetricky dle vynálezu

Vzorek (g)	5	3	5	10
Teplota (°C)	105	110	110	110
Způsob	gravimetricky		termogravimetricky	
Výsledek č.		klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ1
1	13,05	13,1	13,38	13,39
2	13,1	13,36	13,36	13,37
3		13,5	13,38	13,35
4		13,4	13,59	13,52
5		13,6	13,5	13,36
6		13,38	13,53	13,34
Průměr	13,08	13,39	13,46	13,39
s_x	0,04	0,17	0,10	0,07

40

kde je s_x = směrodatná odchylka

klas./Δ1 = klasický způsob sušení, kdy sušení je ukončeno při úbytku vlhkosti rovné 1 mg/50 s při 110 °C.

- Je zřejmé, že zvýšení množství vzorku (navážky) způsobilo zpřesnění výsledků, avšak současně narůstá doba sušení z 5 na 15 minut. Z tabulky vyplývá jako nejvýhodnější použít množství vzorku mletého ječmene 5 g a dalším měřením byla nalezena jako nejvýhodnější teplota 110 nebo 115 °C pro stanovení vlhkosti.

Vzájemné porovnání dosavadní gravimetrické metody a termogravimetrické metody pro mletý ječmen.

- Porovnání metod bylo provedeno na standardních vzorcích ječmene za optimalizovaných podmínek. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2, kde jsou vyhodnoceny Studentovým párovým t-testem s následujícím výsledkem. Variantou termogravimetrického sušení nebyl zjištěn na hladině pravděpodobnosti 95% ($\alpha = 0,05$) významný statistický rozdíl od referenční gravimetrické metody. V případě sušení při 110 °C činila t_{vyp} 0,6624 a při 115 °C byla t_{vyp} 0,9025. V obou případech tedy byla t_{vyp} nižší než příslušná $t_{\text{krit.}}$, která zde činila 2,086. Naměřené výsledky byly hodnoceny testovacím kritériem z výběrových hodnot Studentova statistického párového testu t, přičemž se vypočtená veličina t_{vyp} porovnává s kritickou veličinou $t_{\text{krit.}}$ tohoto testu.

- Tab. 2 Vzájemné porovnání metody gravimetrické a metody termogravimetrické ve vzorcích mletého ječmene v množství po 2,5 gramech

Teplota (°C)	Metoda					
	gravimetrická		termogravimetrická			
	132		110		115	
Vzorek č.	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x
1	12,45	0,05	12,41	0,06	12,43	0,07
2	12,61	0,04	12,72	0,1	12,68	0,09
3	12,54	0,03	12,63	0,15	12,7	0,04
4	12,72	0,09	12,72	0,05	12,8	0,08
5	12,02	0,07	11,88	0,03	11,97	0,04
6	12,33	0,06	12,08	0,06	12,08	0,06
7	11,97	0,08	11,78	0,04	11,53	0,09
8	11,52	0,16	11,24	0,02	11,31	0,05
9	11,76	0,1	11,69	0,05	11,86	0,15
10	12,32	0,08	12,15	0,08	12,39	0,04
11	12,59	0,09	12,79	0,06	12,79	0,06
12	12,31	0,04	12,14	0,17	12,38	0,06
13	12,42	0,11	12,33	0,01	12,33	0,08
14	12,17	0,02	12,21	0,04	12,43	0,05
15	12,03	0,07	12,39	0,06	12,33	0,09
16	11,81	0,13	11,69	0,03	11,76	0,12
17	11,8	0,03	11,7	0,03	11,86	0,09
18	11,89	0,06	12,16	0,12	12,16	0,04
19	12,15	0,05	12,3	0,05	12,51	0,04
20	11,67	0,02	11,66	0,04	11,68	0,04
21	11,97	0,08	11,62	0,13	11,69	0,08

- Optimalizace podmínek sušení nemletého ječmene: použita termogravimetrická metoda pro stanovení vlhkosti přímo v nemletém ječmeni.

- Zkoumán byl vliv množství vzorku, teploty sušení a v některých případech i vliv změny průběhu sušení na docílené výsledky a čas analýzy. Kromě klasického průběhu sušení, kdy je sušící teplota docílena v intervalu cca. 40 s, byl zvolen i průběh zrychleného sušení, při kterém dojde

v prvních minutách ke skokovému nárůstu teploty na hodnotu o 40 % vyšší než je hodnota nastavená. Po 3 minutách klesá teplota na nastavenou hodnotu sušení. Tento způsob sušení je někdy využíván u vzorku s vyšším obsahem vlhkosti. Získané výsledky jsou uvedeny v tab. 3.

5

Tab. 3 Vliv teploty a průběhu sušení nemletého ječmene na dosažený výsledek

Metoda	gravimetrická	Termogravimetrická							
Čas analýzy (min)	120	34	54	49	34	52	46	48	33
Teplota °C (navážka)	132 (5 g)	110 (5 g)	115 (10 g)	130 (5 g)	130 (10 g)	150 (10 g)	175 (10 g)		
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	klas./Δ1	zrychl./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ1	zrychl./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ1
Měření č.									
1	13,59	8,13	10,28	9,88	10,02	11,56	11,39	13,27	15,15
2	13,43	8,26	10,12	10,21	9,95	11,43	11,7	13,11	15,25
3	13,48	8,04	10,19	10,04	9,38	11,51	11,5	13,07	15,08
Průměr (% vlhkosti)	13,50	8,14	10,20	10,04	9,78	11,50	11,53	13,15	15,16
s_x	0,08	0,11	0,08	0,17	0,35	0,07	0,16	0,11	0,09

10 Z prezentovaných výsledků lze vyvodit několik závěrů:

- a) vyšší navážka podstatně zlepšila správnost výsledků,
- b) zrychlené sušení s sebou sice přineslo nepatrné zrychlení analýzy, ovšem na úkor její přes-
- 15 nosti,
- c) sušicí teplota nad 150 °C již vyvolávala výrazné barevné změny zrna a při teplotě 175 °C již docházelo ke změnám ve složení sušené suroviny.
- 20 d) Za optimální lze pro účel rychlometody považovat klasický průběh sušení při 150 °C, 10 g navážce a sušení do dosažení úbytku vlhkosti 1 mg/50 s.

Porovnáme-li však v tomto případě potřebnou dobu analýzy s dobou analýzy mletého ječmene, je zřejmé, že tento postup nepřináší očekávaný efekt stanovení vlhkosti. Navíc nebylo dosaženo

25 optimální shody mezi výsledky metody referenční a termogravimetrické s halogenovým ohřevem. Pro orientační měření bez vyšších nároků na pravdivost a přesnost metody, tj. na její správnost, lze však tento postup považovat za akceptovatelný.

Stanovení vlhkosti v zeleném sladu u máčeného ječmene

30

Stanovení vlhkosti v zeleném naklíčeném sladu je nesmírně pracné a časově náročné. Proto byla navržena rychlometoda nevyžadující předsušování naklíčeného sladu a jeho následné pomletí a dosušení. S ohledem na značnou nehomogenitu vzorku bylo zvoleno větší množství vzorku. Průběh i teplota sušení byla dána tak, aby při ní nedocházelo k tepelné destrukci suroviny, tj.

35 zejména sladových kořínků.

Výsledky získané různými variantami sušení jsou uvedeny v tab. 4 až 7.

40

V případě naklíčeného sladu lze tedy, s ohledem na získané výsledky a potřebný čas analýzy, považovat při 15 g vzorku a standardním průběhu sušení za optimální teplotu sušení 130 °C.

Tab. 4 Vliv teploty a průběhu sušení u prvně máčeného nemletého ječmene

Metoda	gravimetrická	termogravimetrická			
Čas analýzy (min)		34	54	34	52
Teplota °C (navážka)	60/105	115 (10 g)	130 (10g)	150 (10 g)	115 (10 g)
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ2
Měření č.					
1	35,2	32,89	33,69	34,36	33,56
2	35,2	33,05	33,5	34,44	34,25
3	35,22	33,99	33,55	34,39	34,2
Průměr (%)	35,21	33,31	33,58	34,40	34,00
s_x	0,01	0,59	0,10	0,04	0,38

Metoda	gravimetrická	termogravimetrická			
Čas analýzy (min)		34	54	34	52
Teplota °C (navážka)	60/105	115 (10 g)	130 (10g)	150 (10 g)	115 (10 g)
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ2
Měření č.					
1	30,91	29,01	29,28	30,63	29,65
2	30,96	29,12	29,13	31,09	29,57
3	30,94	29,6	29,68	31,02	29,94
Průměr (%)	30,94	29,24	29,36	30,91	29,72
s_x	0,03	0,31	0,28	0,25	0,19

5

Tab. 5 Vliv teploty a průběhu sušení na dosažený výsledek podruhé máčeného nemletého ječmene

Metoda	gravimetrická	termogravimetrická			
Čas analýzy (min)		58	54	38	110
Teplota °C (navážka)	60/105	115 (10 g)	130 (10 g)	150 (10 g)	115 (10 g)
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ2
Měření č.					
1	41,1	41,1	41,71	42,16	41,56
2	41,3	40,47	41,21	42,76	41,59
3	41,2	40,85	41,57	42,82	41,65
Průměr (%)	41,20	40,81	41,50	42,58	41,60
s_x	0,10	0,32	0,26	0,36	0,05

Metoda	gravimetrická	termogravimetrická			
Čas analýzy (min)		58	54	38	110
Teplota °C (navážka)	60/105	115 (10 g)	130 (10 g)	150 (10 g)	115 (10 g)
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ1	klas./Δ2
Měření č.					
1	38,66	38,11	37,7	38,74	38,56
2	38,66	38,22	37,8	38,55	38,49
3	38,67	38,01	37,69	38,88	38,62
Průměr (%)	38,66	38,11	37,73	38,72	38,56
s_x	0,01	0,11	0,06	0,17	0,07

Tab. 6 Vliv teploty a průběhu sušení na dosažený výsledek u naklíčeného sladu

Metoda	gravimetrická	termogravimetrická		
Čas analýzy (min)		96	98	74
Teplota °C (navážka)	60 (105g)	115 (15 g)		130 (15 g)
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	zrychl./Δ1	klas./Δ1
Měření č.				
1	50,3	48,4	49,29	49,93
2	50,3	48,56	48,8	50,17
3	50,2	49,06	48,26	50,57
Průměr (%)	50,27	48,67	48,78	50,22
s_x	0,06	0,34	0,52	0,32

Metoda	gravimetrická	termogravimetrická		
Čas analýzy (min)		80	85	74
Teplota °C (navážka)	60 (105g)	115 (15 g)		130 (15 g)
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	zrychl./Δ1	klas./Δ1
Měření č.				
1	47,4	47,06	47,55	48,02
2	47,4	47,21	47,76	48,45
3	47,2	47,55	47,85	48,4
Průměr (%)	47,33	47,27	47,72	48,29
s_x	0,12	0,25	0,15	0,24

Metoda	gravimetrická	termogravimetrická		
Čas analýzy (min)		96	98	74
Teplota °C (navážka)	60 (105g)	115 (15 g)		130 (15 g)
Průběh sušení/suš. krit.		klas./Δ1	zrychl./Δ1	klas./Δ1
Měření č.				
1	46,45	44,49	44,62	45,8
2	46,34	44,53	44,63	45,37
3	46,35	44,72	44,92	45,58
Průměr (%)	46,38	44,58	44,72	45,58
s_x	0,06	0,12	0,17	0,22

5

Tab. 7 Vliv teploty a průběhu sušení na dosažený výsledek pro výsledný slad

	Metoda									
	gravimetrická		termogravimetrická							
Čas analýzy (min)	180		13		11		11		40	
Teplota °C (navážka)	105		105		110		115		125 (10 g, nemletý slad)	
Vzorek č.	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x
1	7,9	0,07	7,79	0,01	7,92	0,01	7,99	0,04	7,86	0,06
2	4,66	0,04	4,59	0,03	4,75	0,03	4,8	0,03	5,02	0,06
3	6,19	0,01	6,12	0,02	6,2	0,04	6,33	0,02	5,77	0,02
4	8,05	0,03	7,89	0,01	7,97	0,05	8,07	0,03	7,88	0,11
5	5,98	0,03	5,84	0,03	5,99	0,06	6,07	0,01	6,03	0,14
6	6,62	0,03	6,48	0,01	6,63	0,03	6,72	0,03	6,39	0,02
7	6,65	0,03	6,49	0,03	6,71	0,02	6,73	0,04	6,27	0,09
8	6,59	0,05	6,42	0,02	6,55	0,09	6,64	0,02	6,18	0,17
9	8,61	0,02	8,38	0,02	8,52	0,03	8,59	0,02	8,15	0,11
10	5,77	0,02	5,62	0,02	5,72	0,02	5,85	0,02	5,35	0,19

Získané výsledky byly podrobeny statistickému vyhodnocení (Studentův párový t-test, znaménkový test) a získané výsledky jsou následující.

- 5 Nejlepší výsledky byly docíleny u varianty sušení při 110 °C, kdy nebyla vyvrácena nulová hypotéza na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$). Velmi příznivé byly i výsledky dosažené při 115 °C, i když zde již byl prokázán statisticky významný rozdíl. V obou případech se průměrný čas sušení při 5 g navážce vzorku pohyboval okolo 11 minut.
- 10 Zajímavé je, že i výsledky rychlometody pracující s nemletým sladem při 125 °C lze považovat, s ohledem na dosaženou pravdivost i přesnost, za poměrně uspokojivé. Čas sušení se zde pohyboval okolo 45 minut.

15 Stanovení vlhkosti v hlávkovém chmelu a chmelových preparátech termogravimetrickou metodou

S ohledem na značnou nehomogenost vzorků byly veškeré pokusy prováděny na pomletých vzorcích chmele a chmelových granulích. Množství vzorku bylo zvoleno 2,5 g. S ohledem na povahu suroviny, tj. nízký obsah vody a vyšší obsah těkavých organických látek, byly zvoleny 20 mírné podmínky sušení zabezpečující dokonalé odsušení vzorku beze ztrát chmelových silic.

Výsledky optimalizace jsou uvedeny v tab. 8.

25 Tab. 8 Vliv teploty a průběhu sušení na přesnost dosažených výsledků chmele a chmelových granulí

množství vzorku 2,5 g	Metoda									
	gravimetrická		termogravimetrická							
Čas (min)	80		5		14		6		7	
Teplota °C/sušicí kritérium	103		105/Δ1		105/Δ2		110/Δ1		115/Δ1	
Vzorek č.	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x	% vlhkosti	s_x
Chmel č. 1	6,99	0,07	6,36	0,09	6,75	0,11	6,62	0,17	6,37	0,17
Chmel č. 2	6,48	0,11	5,42	0,04	6,6	0,13	6,14	0,12	6,41	0,12
Chmel č. 3	8,51	0,14	7,99	0,23	8,44	0,18	8,13	0,01	8,44	0,07
Chmel č. 4	7,25	0,04	7,12	0,12	7,56	0,11	7,34	0,08	8,04	0,37
Chmel č. 5	8,7	0,12	8,69	0,09	9,23	0,09	8,81	0,08	8,86	0,22
Chmel č. 6	8,5	0,11	8,33	0,01	8,95	0,05	8,66	0,19	8,52	0,13
Chmel č. 7	8,41	0,16	8,24	0,09	8,64	0,12	8,49	0,11	8,49	0,07
Chmel č. 8	8,3	0,1	8,28	0,08	8,51	0,13	8,36	0,01	8,32	0,04
Granule č. 1	6,43	0,1	6,48	0,08	6,9	0,13	6,66	0,01	6,94	0,04
Granule č. 2	6,04	0,1	5,71	0,07	6,55	0,19	5,73	0,11	6,33	0,41
Granule č. 3	6,47	0,07	6,14	0,1	6,66	0,18	6,36	0,06	6,73	0,06
Granule č. 4	6,28	0,01	6,41	0,03	6,78	0,15	7,34	0,08	8,04	0,37
Granule č. 5	4,82	0,02	4,8	0,04	4,97	0,13	4,83	0,04	5,79	0,07
Granule č. 6	6,27	0	6,39	0,12	6,32	0,18	6,65	0,02	7,24	0,25
Granule č. 7	4,87	0,01	5,4	0,03	5,8	0,09	5,35	0,04	5,9	0,12
Granule č. 8	6,38	0,02	6,44	0,06	6,75	0,15	6,65	0,11	6,84	0,13
Granule č. 9	7,76	0,22	8,23	0,1	9,15	0,15	8,87	0,13	9,45	0,25
Granule č. 10	6,96	0,16	6,53	0,21	7,65	0,12	6,97	0,2	7,58	0,13

30 kde je s_x = směrodatná odchylka (vypočtena z výsledků čtyř měření)

Obdržené výsledky u chmele i granulí byly podrobeny statistickému vyhodnocení (Studentův párový t-test, znaménkový test) a získané výsledky byly následující.

35 V případě chmele byly docíleny nejlepší výsledky při sušící teplotě 115 °C, kdy nebyla vyvrácena nulová hypotéza na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$). Obdobné výsledky byly docí-

leny při teplotě sušení 105 °C (suš. krit. $\Delta 2$) a 110 °C (suš. krit. $\Delta 1$). V tomto případě se však prodloužil čas sušení na přibližně dvojnásobek původní hodnoty. Sušení při 105 °C a sušicím kritériu $\Delta 1$ poskytovalo nižší výsledky, což lze vysvětlit nedostatečně vysokou teplotou sušení. Při teplotě vyšší než 120 °C byly již pozorovány významné barevné změny sušeného chmele a zvýšené tékání silic.

U granulí byly docíleny nejlepší výsledky při sušící teplotě 105 a 110 °C (suš. krit. $\Delta 1$), kdy nebyla v obou případech vyvrácena nulová hypotéza na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$). Naproti tomu byly pozorovány statisticky významné rozdíly u zbývajících variant, které lze vysvětlit zvýšeným tékáním silic obsažených v obohacené matici, způsobené buď delší dobou sušení, nebo zvýšenou teplotou sušení.

Průmyslové využití

Řešení podle vynálezu lze s výhodou využívat ke stanovení vlhkosti termogravimetrickou metodou v pivovarských surovinách jako je chmel a ječmen při zachování správných výsledků, tj. beze změny kvality zkoumané suroviny.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob termogravimetrického stanovení vlhkosti pivovarských surovin, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sušený vzorek suroviny v množství 0,1 až 7 g se suší po dobu 5 až 14 minut při teplotě 50 až 200 °C za použití halogenové lampy, čímž dochází ke zkrácení doby sušení beze změny kvality sledovaných surovin.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sušený vzorek suroviny je ječmen nemletý nebo mletý.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sušený vzorek je jednou nebo dvakrát máčený ječmen.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sušený vzorek je naklíčený slad.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sušený vzorek je chmel nebo jeho granule.

Konec dokumentu
