

Monitorování kyslíku pro optimalizaci kvality a chuti

2. ČÁST: Měření, kalibrace, údržba

Úvod

Bez monitoringu koncentrací kyslíku během pivovarnického procesu je přidání nejlepšího chmelu, obilí a vody bez velkého významu. Kyslík je pro měření ošemetný prvek, ale s vhodným přístrojovým vybavením může být kyslík pod kontrolou. To umožní sládkům zajistit kvalitu jejich produktu a prodloužit trvanlivost várky.

S využitím více než 40leté zkušenosti s měřením kyslíku v pivovarnictví má společnost Hach (pracující se značkou Orbisphere) dobré předpoklady pro zhodnocení amperometrické a optické technologie měření. Tato série dvou aplikačních zpráv zkoumá důležitost monitoringu kyslíku pomocí amperometrických a/nebo optických senzorů rozpuštěného kyslíku.^{1,2}

1. ČÁST této série obsahuje klíčová témata týkající se výběru senzoru kyslíku, včetně:

- vliv oxidace na proces vaření piva
- amperometrické a optické senzory kyslíku
- provozní podmínky ovlivňující měření kyslíku.

2. ČÁST kromě základních informací o oxidaci z 1. ČÁSTI obsahuje témata, která jsou klíčová pro každodenní provoz, včetně:

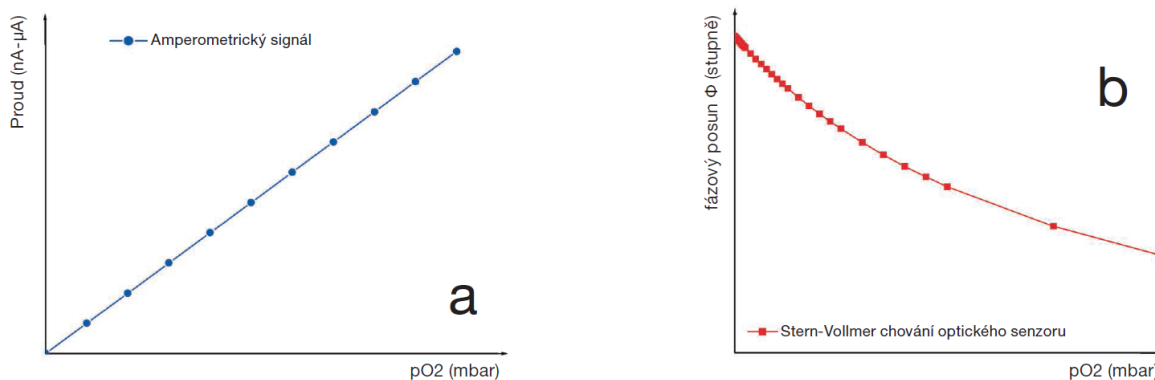
- skutečná nula pro senzory kyslíku
- kalibrace senzoru
- drift a stabilita senzoru
- doba odezvy
- údržba senzoru



Přesnost nastavení nuly

Jak ilustruje obrázek č. 1, amperometrická metoda poskytuje ze své podstaty skutečnou fyzickou nulu (tj. žádný kyslík znamená žádný signál). Zatímco většina amperometrických systémů vykazuje drift nuly a vyžaduje pravidelnou kalibraci "nuly", unikátní konstrukce senzoru Orbisphere společnosti Hach® garantuje stabilní a skutečnou nulu v průběhu času. Laboratorní a praktické zkušenosti ukazují, že tak dobrá přesnost jako $\pm 0,1$ ppb může být s těmito amperometrickými senzory dosažena. Naopak, parametr, který se mění nejvíce s optickou technologií, je hodnota v nepřítomnosti kyslíku.

Kalibrace nuly se obecně provádí vystavením senzoru plynu bez kyslíku jako je například 99,999% dusík (N_2) nebo 99,999% oxid uhličitý (CO_2). Přesnost nuly je přímo spojena s přesností kalibrace nuly, což je ovlivněno: kvalitou kalibračního vzorku ($\pm 0,4$ ppb), absencí úniku v nastavení kalibrace a kvalitou signálu senzoru. Přesnost, která může být očekávána od této kalibrace je ± 1 ppb. Stabilita této technologie v průběhu času bude probrána níže.



Obrázek č. 1: Rozdíly chování surového signálu oproti obsahu kyslíku s oběma senzory

Kalibrace

Zatímco amperometrický senzor Orbisphere vyžaduje pouze jednoduchou jednobodovou kalibraci na vzduch pro stanovení sklonu vzhledem ke své "skutečné hodnotě nuly," většina amperometrických senzorů vyžaduje pravidelnou kalibraci nuly a sklonu kalibrace. Jak již bylo uvedeno, parametrem, který se mění nejvíce s optickou technologií, je hodnota v nepřítomnosti kyslíku. Vzhledem k tomu, že ostatní parametry definující fázový posun obvykle vykazují nepatrnou změnu v čase, je nula klíčovým parametrem, který musí být nastaven.

Kalibrace vyžaduje specifické nastavení, specifický kalibrační vzorek a poskytuje přesnost ± 1 ppb. Společně s továrně definovaným parametrem popisujícími křivku při vysokých koncentracích kyslíku, je celková přesnost obecně kolem ± 1 ppb nebo $\pm 2\%$ z naměřené hodnoty (podle toho, co je větší).

Stabilita v průběhu času

Všechna měřicí zařízení vykazují v průběhu času drift. Tudíž je ve stanovených intervalech požadována kalibrace; čím nižší drift, tím delší interval mezi servisem a/nebo kalibrací. S výjimkou amperometrické konstrukce Orbisphere, který nevykazuje drift nuly, všechny ostatní amperometrické senzory drift jak nuly, tak sklonu vykazují – pravidelné překalibrování je proto nezbytností. Pro aplikace v pivu je typická frekvence překalibrování jiných amperometrických senzorů v rozmezí 1-3 měsíců, zatímco senzor Orbisphere vyžaduje kalibraci na vzduch jen během pololetní údržby.

Stávající optické systémy tvrdí, že vyžadují kalibraci jednou za dva roky.³ Podmínkou pro dosažení této 2leté frekvence je, že systém běží pouze 12 hodin denně; proto je po zbytek času vypnutý a konfigurován pro poskytnutí údajů každých 30 sekund. Ve skutečnosti jsou však systémy konfigurovány pro kontinuální provoz a poskytování údajů každých 5 sekund. To má za následek mírný drift v průběhu času, který je třeba upravit s novou kalibrací nebo přizpůsobením offsetu každých šest měsíců.

Doba odezvy

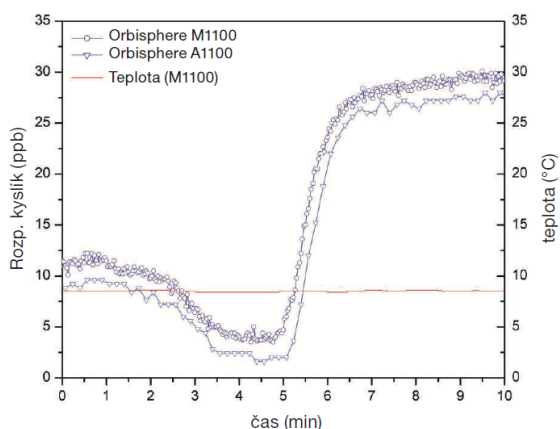
Doba odezvy amperometrického senzoru je určena propustností kyslíku přes měřicí membránu. Pro senzory používané v pivovarnickém procesu je 90 % změn vzorku běžně detekováno do 30 až 60 sekund. Navíc senzory používající ochrannou elektrodu, která brání vlivu přítomnosti kyslíku v elektrolytu senzoru, ukazují lepší dobu odezvy (až dvakrát rychlejší) směrem k nižším hodnotám kyslíku. Doba odezvy 10 sekund (t_{90}) při přechodu ze vzduchu na nulu byla zmíněna v předchozí zprávě.³ To platí jen pro plynnou fázi, kde plynný dusík vytlačuje kyslík z luminiscenčního spotu (barevná matrice).

Nedávno publikované výsledky měření, která provedlo Výzkumné centrum pro pivovarnictví a jakost potravin Weihenstephan signalizuje, že amperometrický senzor Orbisphere má rychlejší odezvu na změnu vůči vyššímu obsahu kyslíku v pivu ($t_{90} = 45$ s) než jiné optické systémy, které jsou používány ($t_{90} = 70$ s).⁴

Požadavky na údržbu

Zatímco údržba amperometrických senzorů má pověst jako zdoluhavá, většinu moderních senzorů je poměrně jednoduché čistit a obnovovat. Senzor Orbisphere A1100 je dodáván s patentovanou předmontovanou soupravou membrán, která obsahuje předdávkový elektrolyt, který zkracuje pololetní údržbu na pouhé tři minuty. Údržba amperometrického senzoru musí být provedena v pravidelných intervalech, protože senzory se znečišťují a elektrolyt se spotřebovává.

Optické senzory nevyžadují takovou údržbu. Hlava senzoru je normálně čistěna během procesu čištění CIP. Jedinou skutečnou údržbou je výměna optického spotu každé 1-2 roky podle provozních podmínek. Instalované optické senzory Orbisphere M1100 fungují velmi dobře. Jejich kalibrační interval je více než šest měsíců, i když jsou používány kontinuálně a poskytují údaje každých pět sekund (bez potřeby vypnout přístroj, když neprotéká pivo potrubím). Navíc rozsah měření senzoru M1100 byl rozšířen a nyní pokrývá vysokou a nízkou koncentraci v mladině.



Obrázek č. 2: Měření doby odezvy senzoru

Závěr

Klíčovými předpoklady rychlé doby odezvy je při měření kyslíku v pivu kontakt vzorku s luminiscenčním spotem a přesné měření teploty.

Prokázali jsme, že nejnovější optický senzor pro pivo má dobu odezvy srovnatelnou s amperometrickými senzory během celého procesu vaření piva (viz obrázek č. 2). Navíc naměřená koncentrace kyslíku dobře koresponduje s hodnotami z amperometrického senzoru (v rozmezí méně než 3 ppb).



Optický senzor rozpuštěného kyslíku Orbisphere M1100



Amperometrický senzor rozpuštěného kyslíku Orbisphere A1100

Reference

1. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., PowerPlant Chemistry 2006, 8(10), str. 603
2. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., Haller M., Weber C., PowerPlant Chemistry 2007, 9(9), 518
3. Verkoelen F.; Brewing and Beverage Industry International, 2007, N° 1, 16.
4. Titze J., Walter H., Jacob F., Friess A., Parlar H.; Brewing Science, 2008, březen/duben, 66.

