



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI

- od kapacitních metod se liší především aplikovanou frekvencí elektrického zdroje
- mikrovlny zahrnují ve spektru elektromagnetických vln oblast o frekvenci 1GHz – 100GHz (vlnová délka v rozsahu dm a mm)
- pro měření vlhkosti se používají mikrovlny v rozsahu $\lambda = \frac{c}{f}$
- **2 – 12GHz** – mikrovlnná technologie je v této oblasti nejvíce vyvinutá, přičemž většina mikrovlnných zařízení (antény, vysílače, generátory, radary apod.) pracuje právě v této frekvenční oblasti
- **princip měření vlhkosti je opět založen na stanovení změny relativní permitivity, neboť mikrovlnné metody patří také mezi dielektrické**
- měření je prováděno nejčastěji pomocí vlnovodů, vlnovodových rezonátorů případně jsou měření realizována přímo ve volném prostoru



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI II

- měření pomocí vlnovodů – část vlnovodu je zaplněna dielektrikem (měřený materiál), které způsobí změnu rychlosti šíření elektromagnetického vlnění – vlna je odražena rozhraním vzduch X dielektrikum a rozhraním dielektrikum X kov (vlnovodič)
- díky změně rychlosti je možné identifikovat **fázový posun vlny**, ze kterého je možné stanovit relativní permitivitu materiálu
- rozměr vzorku musí odpovídat rozměrům vlny
- mezi mikrovlnné metody patří také metoda TDR – Time Domain Reflectometry Method - **zařízení pracující na principu TDR vysílá elektromagnetické pulsy a následně měří amplitudu odražených vln v časovém intervalu mezi vysláním pulsu a detekcí jeho odrazu**
- TDR zařízení se skládá ze čtyř hlavních komponent: pulsní generátor, koaxiální kabel, vzorkovač, osciloskop

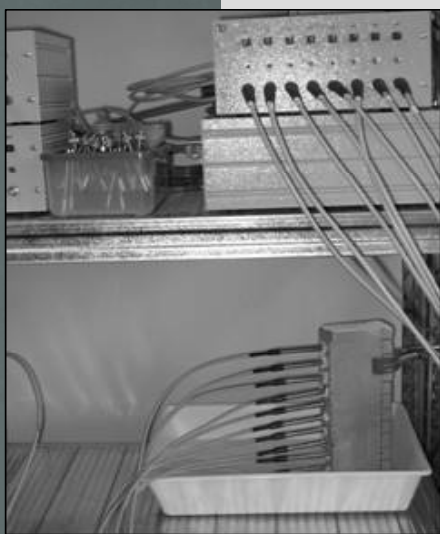
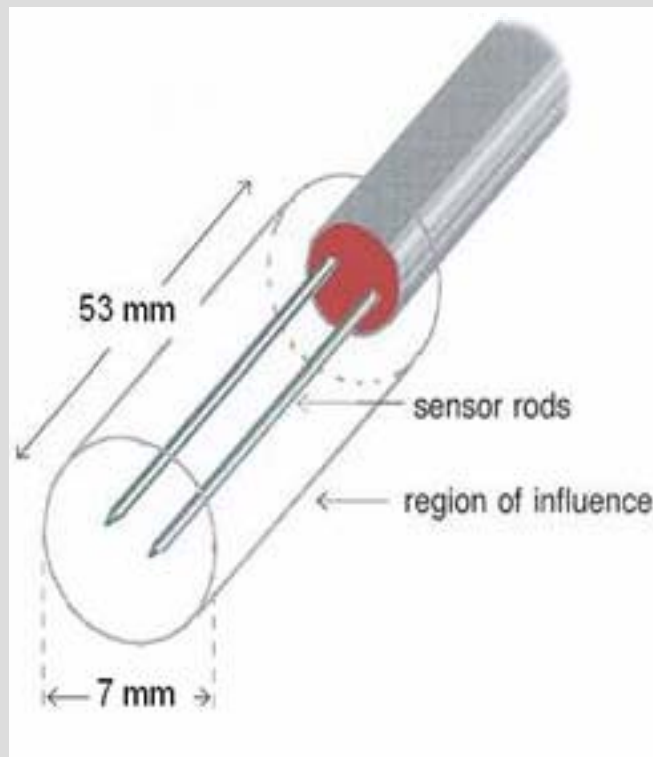
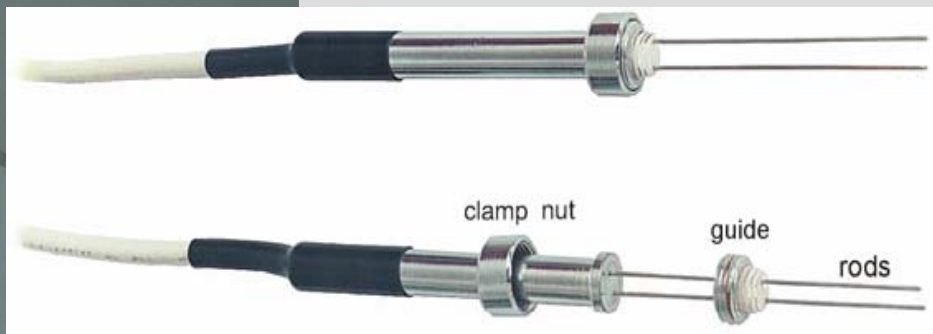


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

■ FAKULTA STAVEBNÍ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■

KATEDRA MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ A CHEMIE







MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI V

- čas a tedy i rychlost šíření pulsu závisí na relativní permitivitě porézního materiálu, která může být popsána vztahem

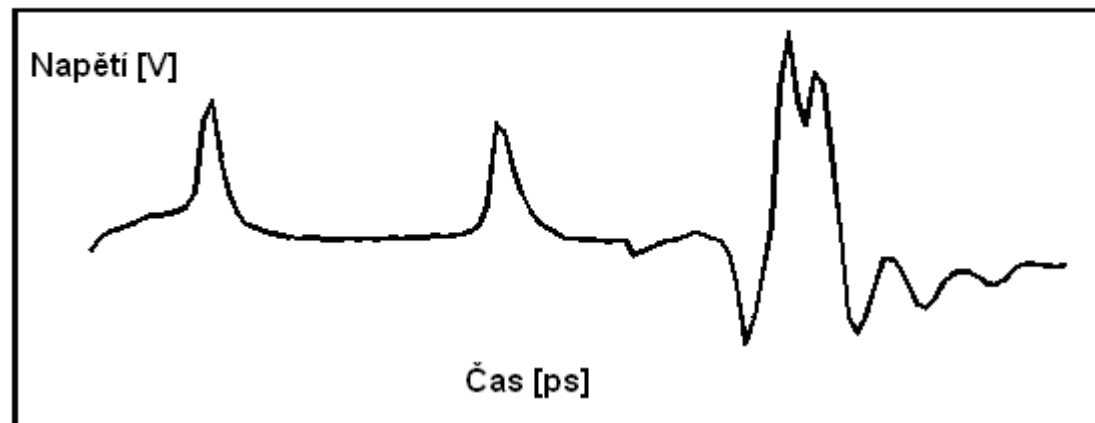
$$\varepsilon = \left(\frac{ct_p}{2L} \right)^2$$

- ε je relativní permitivita porézního materiálu, c rychlost světla ve vakuu ($3e^8$ m/s), t_p – čas průchodu pulsu čidly sond měřený TDR zařízením a L je délka čidla sondy vložené do měřeného porézního materiálu

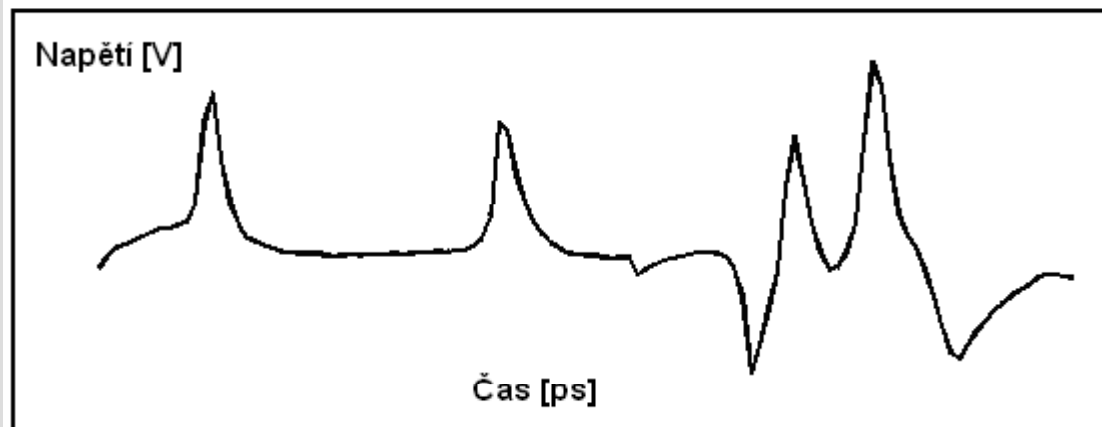
Materiál	Relativní permitivita
Vzduch	1
Voda	80 při 20°C
Led	3 při -5°C
Čedič	12
Žula	7-9
Pískovec	9-11



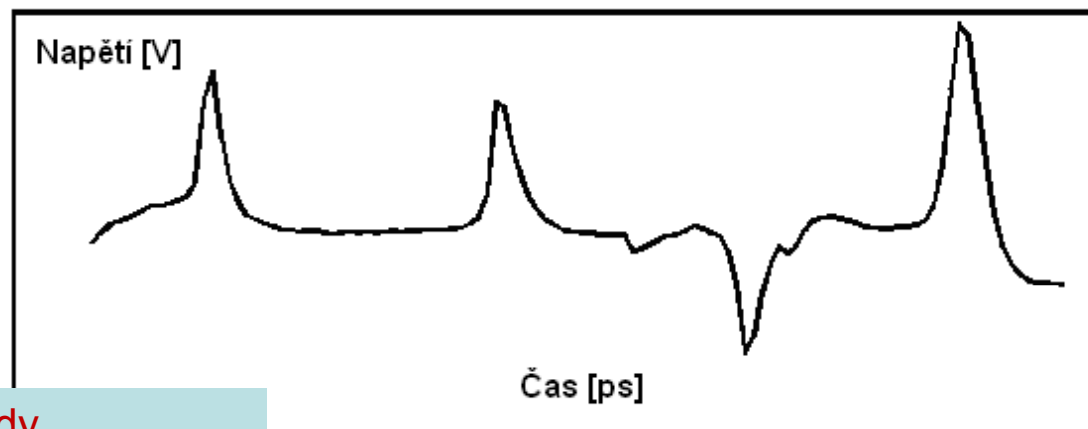
suchý porézní
materiál



vodou částečně
nasycený porézní
materiál



TDR stopa pro vodu



TDR reflektogramy závislé na obsahu vody.



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI VII

- měření pomocí TDR – tři základní kroky: kalibrace sond, úprava vzorku a osazení senzorů, vyhodnocení dat a výpočet vlhkosti
- pro kalibraci se nejčastěji používá znalosti permitivity vody a další látek, např. benzenu
- ze změřeného časového intervalu t_s a známé relativní permitivity vody ε_w a benzenu ε_b lze délky l_p jednotlivých senzorů určeny dle následujících vztahů

$$\sqrt{\varepsilon_w} = \frac{c}{2l_p}(t_w - t_{ref})$$

$$t_{ref} = \frac{\sqrt{\varepsilon_w}t_b - \sqrt{\varepsilon_b}t_w}{\sqrt{\varepsilon_w} - \sqrt{\varepsilon_b}}$$

$$\sqrt{\varepsilon_b} = \frac{c}{2l_p}(t_b - t_{ref})$$

$$l_p = \frac{c}{2} \frac{t_w - t_b}{\sqrt{\varepsilon_w} - \sqrt{\varepsilon_b}}$$

- na základě teorie elektromagnetismu a zanedbáním imaginární části komplexní relativní permitivity získáme z měření TDR hodnotu tzv. zjevné relativní permitivity ε_a vyjádřené vztahem

$$\sqrt{\varepsilon_a} = \frac{c}{2l_p}(t_{probe} - t_{ref})$$



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI VIII

Stanovení obsahu vlhkosti z naměřených hodnot permitivity:

1. Empirická kalibrace pro jednotlivé měřené materiály
2. Aplikace empirických vztahů pro jednotlivé testované materiály
3. Aplikace homogenizačních či směšovacích modelů odvozených na základě teorie efektivního media

Empirická kalibrace:

- měření kalibračních křivek (závislost permitivity na obsahu vlhkosti) pro měřený materiál

Praktický příklad:

Materiál na bázi kalcium silikátu: objemová hmotnost 230 kg/m^3 , celková otevřená pórovitost 87%, tepelná vodivost 0.063 W/mK , faktor difúzního odporu 2.6 (-)
z chemického hlediska se jedná o Ca_2SiO_4

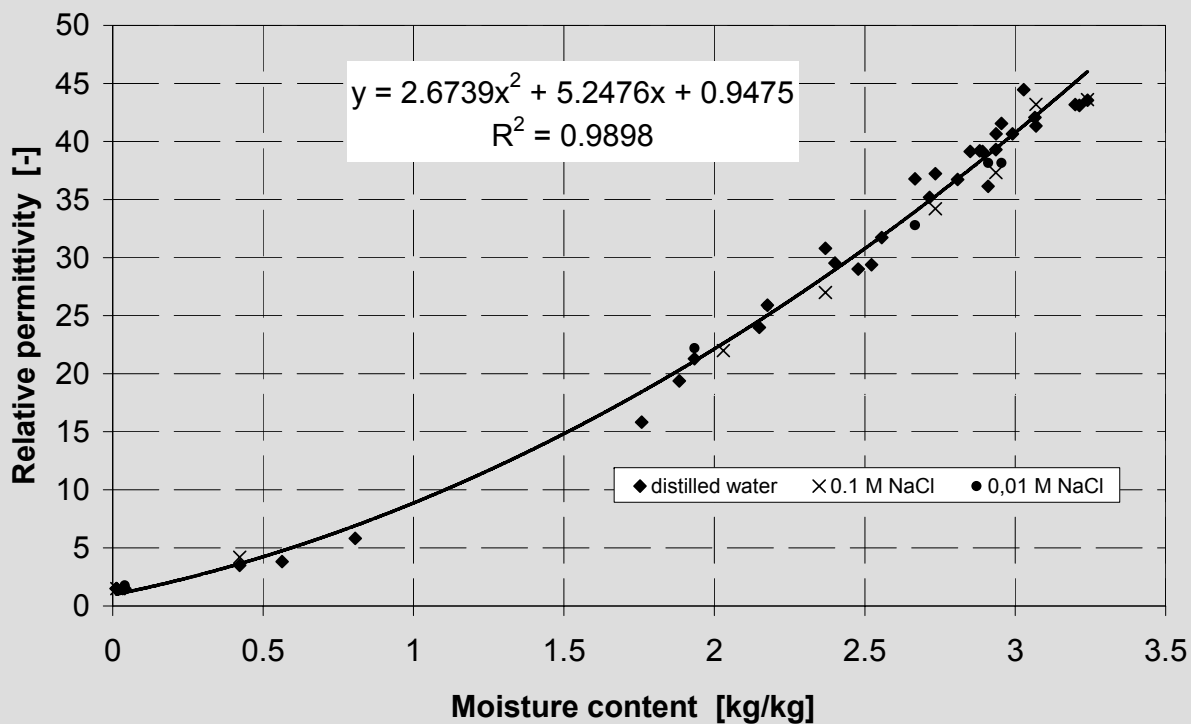
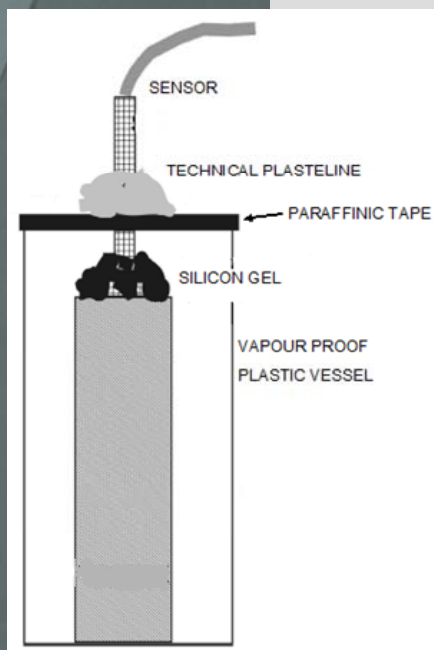


MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI IX

Praktický příklad empirické kalibrace: pro měření použity vzorky o rozměru 40/40/100 mm

-vzorky navlhčeny a ponechány v uzavřené parotěsné nádobě pro ustálení vlhkosti

- kontinuální měření permitivity materiálu až do ustálení její hodnoty – gravimetrické stanovení obsahu vlhkosti





MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI X

2. Aplikace empirických vztahů

Toppův vztah

$$\theta = \frac{-530 + 292\varepsilon - 5.5\varepsilon^2 + 0.043\varepsilon^3}{1000}$$

θ je objemový podíl vody ve zkoumaném porézním materiálu [m^3/m^3] a ε je relativní permitivita, spočítaná na základě měření TDR

Malického vztah

$$\theta = \frac{(\varepsilon^{0.5} - 0.819 - 0.168\rho - 0.159\rho^2)}{7.17 + 1.18\rho}$$

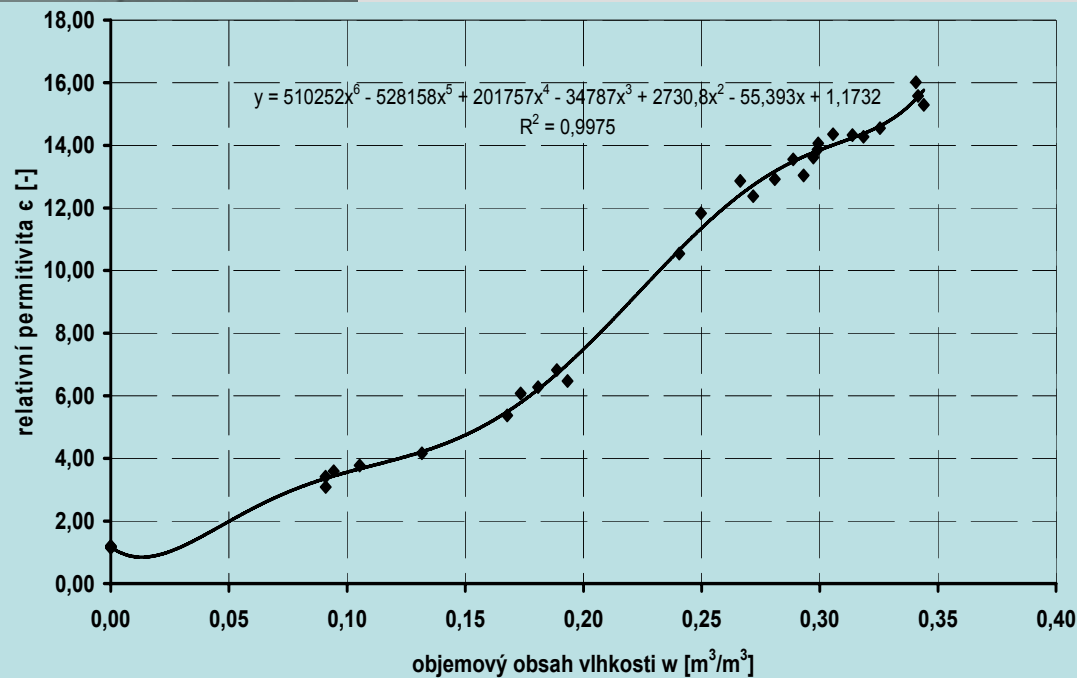
- platnost výše uvedených vztahů je limitována pouze pro specifické skupiny materiálů – původně odvozeny pro aplikaci v půdních vědách



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XI

2. Aplikace empirických vztahů – praktický příklad

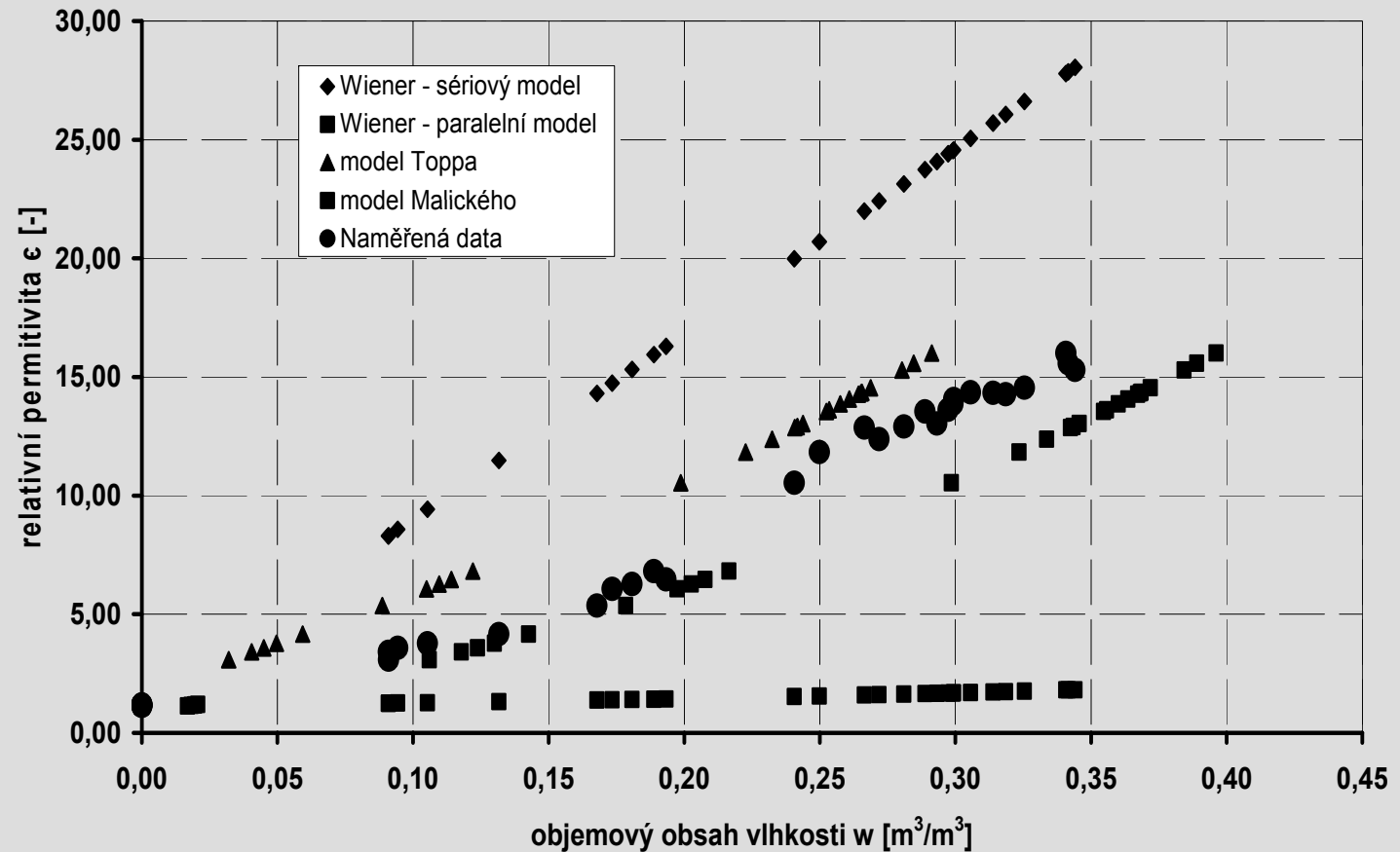
- pórobeton polské firmy PPH FAELBED a.s.
- experimentální uspořádání jak v předchozím experimentu
- osazení senzorů do vyvrtaných paralelních otvorů pro hroty sond – horní část senzorů utěsněna silikonovým tmelem



Celková otevřená pórovitost [m³/m³]	0,77
Objemová hmotnost [kg/m³]	480
Hustota matrice [kg/m³]	2060
Nasyčený obsah vlhkosti [kg/m³]	768



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XII



Závislost relativní permitivity na vlhkosti stanovená empirickými konverzními funkcemi Toppa a Malického.



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XIV

3. Aplikace dielektrických směšovacích modelů – teorie homogenizace, praktický příklad při analýze vlhkosti pórobetonu

- výpočet permitivity matrice pórobetonu ϵ_s na základě naměřené permitivity suchého vzorku materiálu ϵ_{effd} - hodnota ϵ_s určena pomocí Rayleighova vztahu

$$\frac{\epsilon_{effd} - 1}{\epsilon_{effd} + 2} = f_s \left(\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \right) + f_a \left(\frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} \right)$$

- f_s a f_a jsou objemové podíly pevné a plyné fáze v materiálu a ϵ_a relativní permitivita vzduchu (1.0)



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XV

Dielektrické směšovací modely:

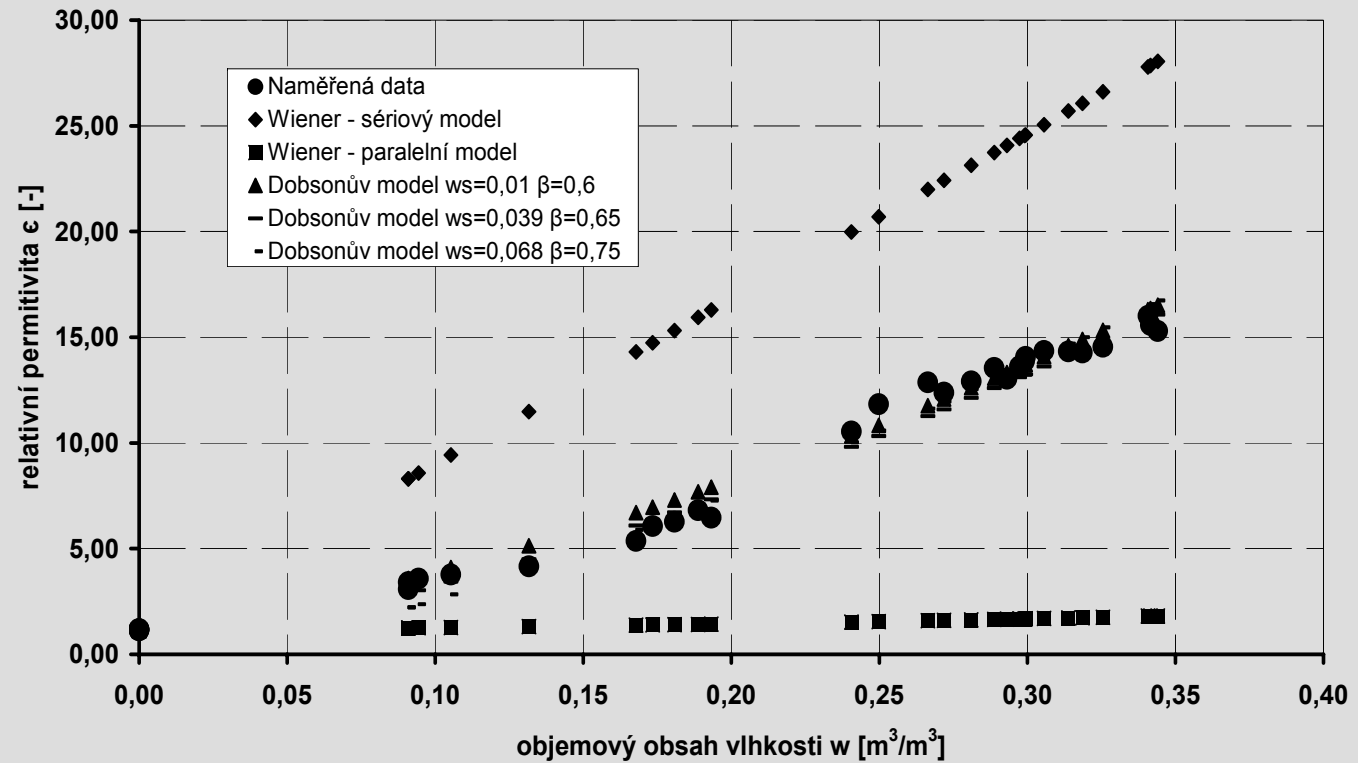
4-fázový α model navržený Dobsonem – uvažování vlivu vázané vody

$$\theta = \frac{\varepsilon_{eff}^{\alpha} - \theta_{bw}(\varepsilon_{bw}^{\alpha} - \varepsilon_{fw}^{\alpha}) - (1 - \psi)\varepsilon_s^{\alpha} - \psi\varepsilon_a^{\alpha}}{\varepsilon_{fw}^{\alpha} - \varepsilon_a^{\alpha}}$$

- ε_{eff} je hodnota relativní permitivity materiálu naměřená metodou TDR
- θ objemový obsah vlhkosti [m^3/m^3]
- θ_{bw} množství vázané vody na stěny porézního prostoru
- ε_{bw} relativní permitivita vázané vody (3.1)
- ε_{fw} relativní permitivita volné vody (79 při 20°C)
- ε_a relativní permitivita vzduchu
- ψ celková otevřená pórovitost ($0.77 m^3/m^3$) stanovená pomocí vakuové nasákavosti
- α je empirický parametr



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XVI



Závislost relativní permitivity na vlhkosti stanovená Dobsonovým 4-fázovým α modelem



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XVII

Dielektrické směšovací modely:

-směšovací model Mawella-de Loora

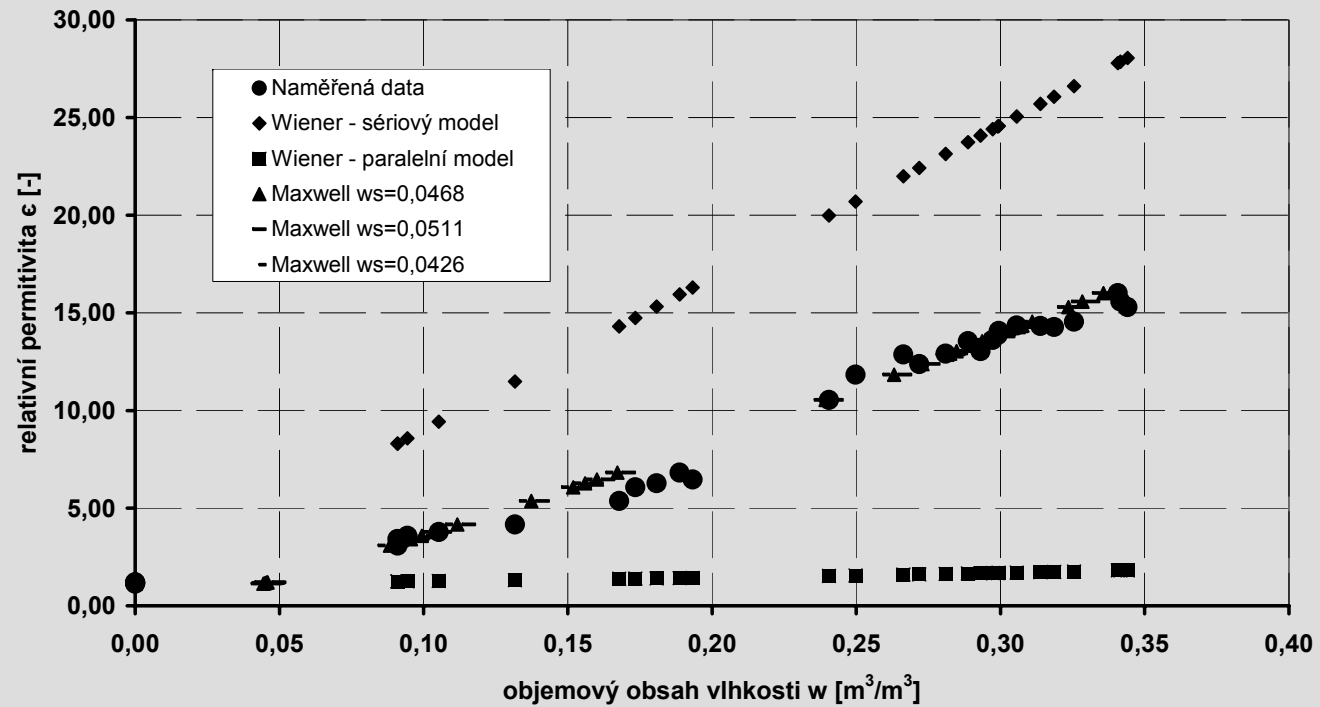
$$\theta = \frac{3(\varepsilon_s - \varepsilon_{eff}) + 2\theta_{bw}(\varepsilon_{bw} - \varepsilon_{fw}) + 2\psi(\varepsilon_a - \varepsilon_s)}{\varepsilon_{eff}\left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{fw}} - \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_a}\right) + 2(\varepsilon_a - \varepsilon_{fw})} + \frac{\varepsilon_{eff}\theta_{bw}\left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{fw}} - \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{bw}}\right) - \varepsilon_{eff}\psi\left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_a} - 1\right)}{\varepsilon_{eff}\left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{fw}} - \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_a}\right) + 2(\varepsilon_a - \varepsilon_{fw})}$$

- Směšovací model Boettchera

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_{eff}} = f_a \left(\frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{eff}} \right) + f_w \left(\frac{\varepsilon_w - 1}{\varepsilon_w + 2\varepsilon_{eff}} \right) + f_s \left(\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_{eff}} \right).$$



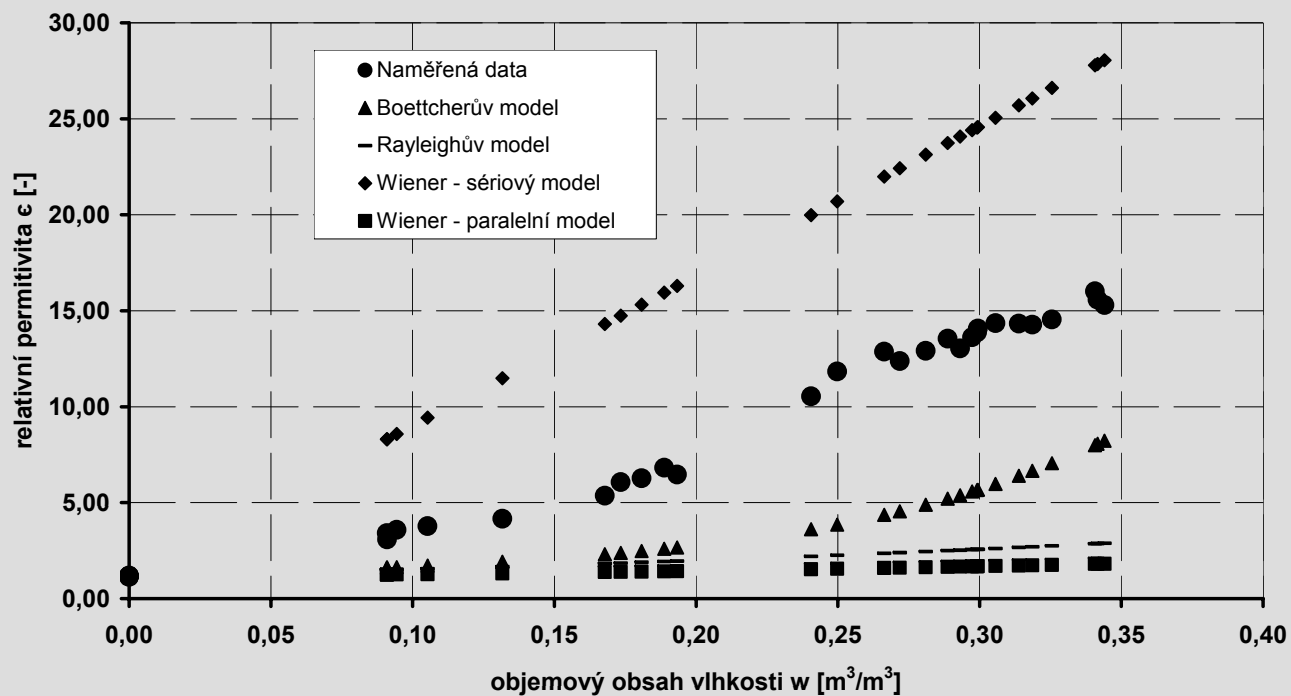
MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XVIII



Závislost relativní permitivity na vlhkosti vypočtená modelem Maxwella-de Loora



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XIX



Závislost relativní permitivity na vlhkosti vypočtená směšovacími vztahy Boettchera a Rayleigha



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XX

Dielektrické směšovací modely:

- směšovací modely Brugemannova typu navržené Polderem a van Santenem

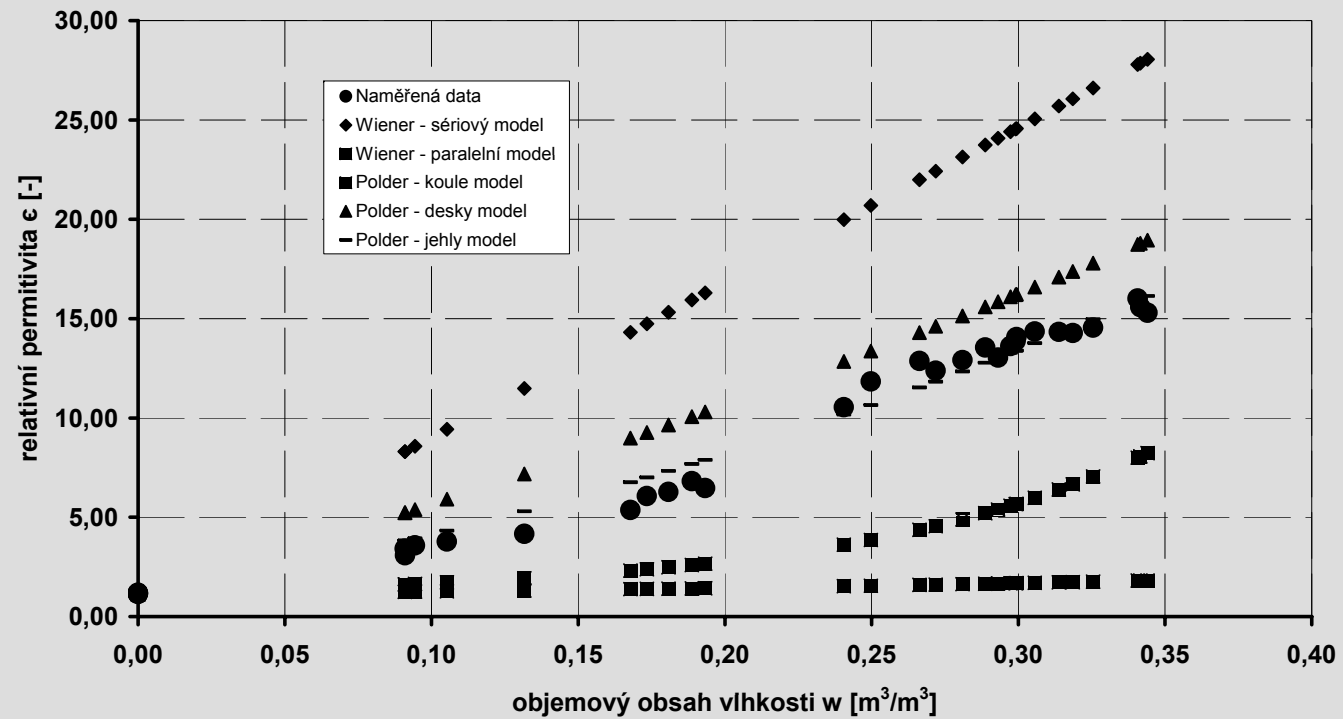
$$\epsilon_{eff} = \epsilon_s + \sum f_j (\epsilon_j - \epsilon_s) \cdot \frac{3\epsilon_{eff}}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_j} \quad \text{sférické uspořádání složek materiálu}$$

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_s + \sum f_j (\epsilon_j - \epsilon_s) \cdot \frac{5\epsilon_{eff} + \epsilon_j}{3\epsilon_{eff} + 3\epsilon_j} \quad \text{jehlicovité uspořádání}$$

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_s + \sum f_j (\lambda_j - \lambda_M) \cdot \frac{2\epsilon_j + \epsilon_{eff}}{3\epsilon_j} \quad \text{plošné (deskovité) uspořádání složek}$$



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XXI



Závislost relativní permitivity na vlhkosti vypočtená směšovacími vztahy Poldera a van Santena.



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XXII

Dielektrické směšovací modely:

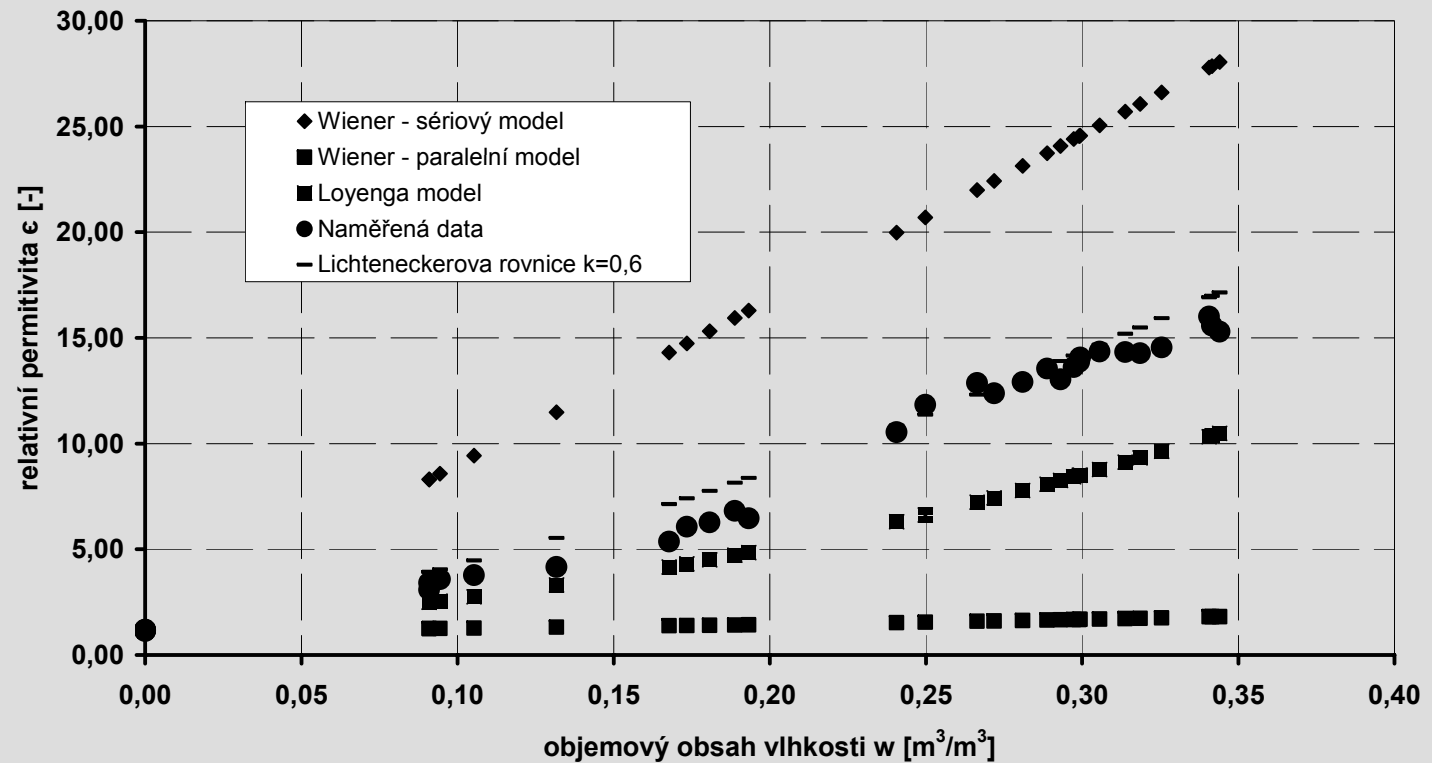
- Lichteneckerův model

$$\varepsilon_{eff}^k = f_1 \varepsilon_1^k + f_2 \varepsilon_2^k + f_3 \varepsilon_3^k$$

- parametr k nabývá hodnot v intervalu $[-1, 1]$
- extrémní hodnoty parametru k tedy reprezentují Wienerovy meze
- parametr k tedy popisuje přechod od anizotropie při $k = -1.0$ k anizotropii při $k = 1.0$
- výše uvedená rovnice je konzistentní s celou řadou dalších aproximací, například Looyenga zavádí ve svých výpočtech funkce efektivní permitivity $k = 1/3$



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XXIII



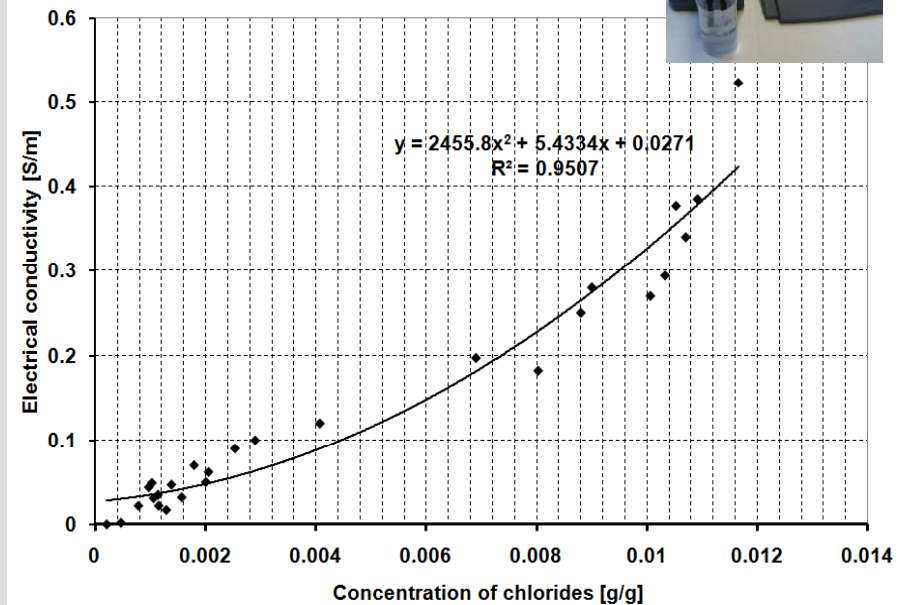
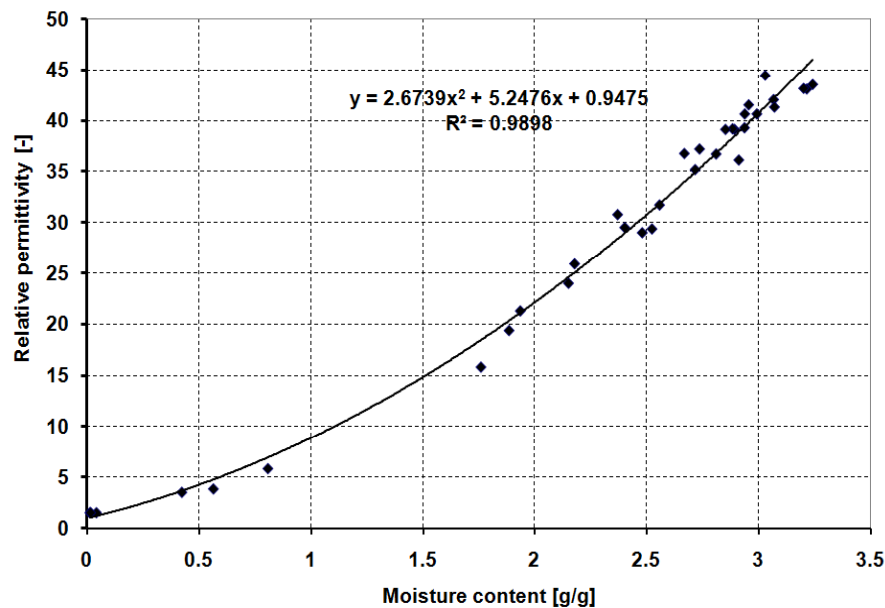
Závislost relativní permitivity na vlhkosti vypočtená směšovacími vztahy Poldera a van Santena.



MIKROVLNNÉ METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI XXV

Využití metody TDR pro měření obsahu solí – praktický příklad

- měření vlhkostních profilů a profilů koncentrace solí v kalcium silikátu při penetraci 1M vodného roztoku NaCl
- kalibrace pomocí gravimetrické metody a iontově selektivních elektrod





RADIOMETRICKÉ METODY

- metody založené na absorpci radioaktivního záření v materiálu
- nejčastěji se využívá absorpce rychlých neutronů či absorpce γ záření

Neutronová metoda:

- využívá zpomalení rychlých neutronů v důsledku jejich interakce s atomovými jádry s malou atomovou hmotností
- ztráta energie neutronů v důsledku kolize s atomovými jádry závisí na hmotnosti atomového jádra – k největší ztrátě energie dochází při kolizi neutronů s částicemi o stejné hmotnosti
- v případě kolize s jádry o vysoké atomové hmotnosti dochází ke snížení ztráty energie neutronů, neboť v podstatě dochází k odražení neutronů od těchto velkých jader
- průměrný počet kolizí nezbytných k poklesu energie rychlých neutronů (typicky 9 MeV) na úroveň tepelné energie (cca 0.025 eV) je pro vodík 18, 114 pro uhlík, 150 pro kyslík apod.

(pozn. 1eV = cca 1.602×10^{-9} J – energie, kterou získá el. proběhnutím el. pole s potenciálem jednoho voltu)



RADIOMETRICKÉ METODY II

Dělení neutronů dle energie:

- chladné neutrony $<0,002$ eV
- tepelné neutrony $0,002 - 0,5$ eV
- rezonanční neutrony $0,5 - 1000$ eV
- neutrony středních energií 1 keV – 500 keV
- rychlé neutrony 500 keV – 10 MeV
- neutrony s vysokými energiemi 10 MeV – 50 MeV
- neutrony s velmi vysokými energiemi >50 MeV

V běžných anorganických materiálech je **hlavním komponentem obsahujícím vodík voda** – z tohoto důvodu voda přítomná v materiálu významně ovlivňuje absorpci rychlých neutronů a proto na základě měření jejich zpomalení můžeme množství vody stanovit.



RADIOMETRICKÉ METODY III

- klasické experimentální uspořádání – cylindricky symetrické
- do měřeného materiálu je vyvrtán kruhový otvor, do kterého je osazen zdroj rychlých neutronů
- neutrony jsou paprskovitě emitovány a v důsledku srážek s okolními jádry výrazně ztrácejí svou kinetickou energii
- zpomalené neutrony vytvoří kolem zdroje záření **kruhový mrak, přičemž poloměr tohoto mraku závisí na obsahu vlhkosti ve vzorku**
- vysoký obsah vlhkosti vede k rychlejšímu zpomalení neutronů a poloměr je menší při vyšší hustotě neutronů
- při nízkém obsahu vlhkosti je poloměr mraku neutronů větší, ale koncentrace neutronů je v něm menší

Pro vlhkost platí následující vztah

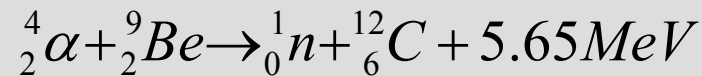
$$r = \left(\frac{a}{w} \right)^{1/3}$$

kde w je obsah vlhkosti, a empirická konstanta a r poloměr shluku zpomalených elektronů

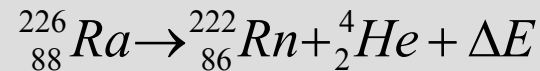


RADIOMETRICKÉ METODY IV

- zdrojem neutronů je obvykle směs některých izotopů emitujících α částice a berylium, přičemž neutrony jsou uvolněny dle následující rovnice



- jako zdroj α částic může být využito například ${}^{226}Ra$, ${}^{241}Am$, ${}^{239}Pu$, ${}^{210}Po$



- nejvíce výhodnou je směs Am-Be, která poskytuje dostatečné množství neutronů a zároveň druhotné γ záření je zanedbatelné – ochrana zdraví při práci

- pro detekci zpomalených neutronů se používají **bórové počítače** – jestliže zpomalený neutron přijde do kontaktu s jádrem bóru ${}^{10}B$ je pohlcen a α částice je vyzářena a detekována počítačem

- nutné opět vytvořit kalibrační křivku například pomocí gravimetrické metody



INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE I

- pro měření je použito reflexe infračerveného záření od povrchu měřeného materiálu
- amplituda odražené energie je závislá na obsahu vlhkosti v materiálu, přičemž tato závislost je nejvíce patrná pro záření o vlnových délkách $1.4\mu\text{m}$ a $1.9\mu\text{m}$
- při stanovení obsahu vlhkosti pomocí infračervené spektroskopie musí být vyloučeny všechny ostatní vlivy, které ovlivňují reflexi infračerveného záření, jako například hrubost povrchu měřeného vzorku
- hlavní uplatnění infračervené spektroskopie je v oblasti vlhkostí do 10% - v této oblasti jsou chyby měření relativně malé
- pro aplikaci je opět nutné vytvořit kalibrační křivku pro jednotlivé testované materiály
- hlavní nevýhodou této metody je, že slouží pouze pro stanovení povrchové vlhkosti a ne průměrné vlhkosti měřeného vzorku

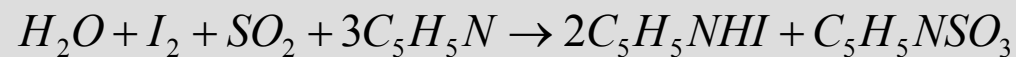


CHEMICKÉ METODY

- chemické metody měření vlhkosti jsou založeny na chemické reakci vody obsažené v porézním materiálu s chemickým činidlem
- chemické činidlo musí mít následující vlastnosti:
 - jeho reakce s vodou musí být dostatečně rychlá
 - z chemické reakčního produktu musí být možné kvantifikovat obsah vlhkosti
 - chemická reakce činidla a vody musí být charakteristická jenom pro vodu
 - ukončení vyvolané chemické reakce musí být snadno detekovatelné

Fischerova metoda

- měření vzorek je nejprve rozemlet a poté smíchán s metanolem a titrován s roztokem obsahujícím jód, oxid siřičitý, pyridin a metanol





CHEMICKÉ METODY II

- z rovnic je patrné, že 1 mol jódu, 1 mol oxidu siřičitého a 3 moly metanolu jsou spotřebovány jedním molem vody
- během měření je vzorek umístěn do titrační nádoby s obsahem metanolu 50-100cm³
- postupně je přidáváno Fischerovo činidlo až do dosažení bodu ekvivalence – tzn. do doby, dokud nezreaguje veškerá voda ve vzorku
- na základě objemu činidla, které je nezbytné ke zreagování obsažené vody, je možné dle předchozích rovnic vypočítat její obsah
- dosažení bodu ekvivalence je identifikováno vizuálně, na základě změny barvy titrovaného roztoku z původní žluté na hnědo-červenou

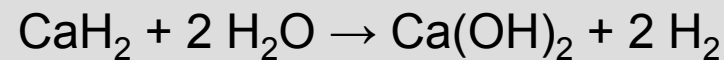
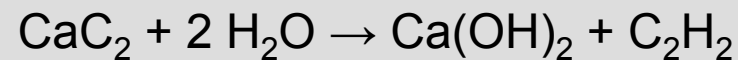
Z dalších chemických metod se používají nejčastěji metody založené na generování plynů v důsledku reakce chemického činidla s vodou.

obsah vlhkosti je pak stanoven na základě měření objemu generovaného plynu či jeho tlaku v uzavřené nádobě – nutno sestavit kalibrační křivku pro specifické činidlo x tlak, resp. množství plynu



CHEMICKÉ METODY III

- nejčastěji se používá karbid vápníku CaC_2 , hydrid vápenatý CaH_2 a LiAlH_4
- z pohledu bezpečnosti se jako nejvhodnější reakční činidlo jeví CaC_2 – v důsledku jeho reakce s vodou vzniká ethyn (acetylen), který v uzavřené nádobě vyvozuje tlak, jehož velikost je závislá na obsahu vody v materiálu



- zbývající dvě reakční činidla generují vodík, jehož reakce s kyslíkem za normálních atmosferických podmínek představuje závažný problém – měření musí být provedeno v atmosféře bez kyslíku a generovaný vodík musí být sbírán do byrety, kde je provedeno změření jeho objemu



ULTRAZVUKOVÉ METODY

- rychlost šíření ultrazvuku (mechanické vlnění o frekvenci vyšší než 20 kHz) nebo jeho útlum v materiálu závisí jednak na samotném měřeném materiálu a jednak na teplotě
- **závislost obsahu vody na rychlosti ultrazvuku je pro většinu materiálů nelineární** (navíc je silně ovlivněna teplotou)
- měření musí být prováděna v klimatizační komoře, nebo je nutné zavést teplotní kompenzace – z tohoto důvodu není tato metoda v praxi často využívána (aplikace spíše pro měření homogenity deskových materiálů)

EXTRAKČNÍ METODY

- voda je extrahována pomocí organického rozpouštědla
- glycerol, acetone, ethanol
- množství vody ve vzorku je určeno na základě změny hustoty rozpouštědla, jeho permitivity, index lomu, apod.
- je nutné zdůraznit že touto metodou není možné stanovit obsah celkové vody v materiálu, ale odstraní se pouze voda vázaná do určité hodnoty její vazebné energie (závislé také na použitém extrakčním činidle)