

Techniki spektroskopii dielektrycznej w badaniu jakości materiałów i produktów rolniczych

Wojciech Skierucha, Andrzej Wilczek, Agnieszka Szyłłowska*

Spektroskopia dielektryczna opisuje właściwości dielektryczne próbki materiału w funkcji częstotliwości. Takimi materiałami mogą być obiekty agrofizyczne, np. gleba, owoce, warzywa, półprodukty i produkty przemysłu spożywczego, ziarno itp. Techniki spektroskopii dielektrycznej umożliwiają pomiar nieniszczący oraz nieinwazyjny obiektów agrofizycznych dając szybką ocenę ich wilgotności oraz jakości.

Wstęp

Właściwości dielektryczne wszystkich materiałów występujących w przyrodzie zależą od ich budowy cząsteczkowej, a dokładniej od rozkładu ładunku elektrycznego na stałe wbudowanego w cząsteczki składowe lub indukowanego na ich powierzchni. Wiadomo również, że budowa cząsteczkowa materiałów determinuje ich właściwości fizyczne i chemiczne. Zatem można przypuszczać, że właściwości dielektryczne mieszanin różnych cząsteczek tworzących w sposób unikatowy określony materiał, będą go jednoznacznie identyfikowały, tzn. opisywały jego właściwości fizyczne i chemiczne. Istotą zastosowania technik pomiarowych spektroskopii dielektrycznej w agrofizyce jest wykorzystanie ich potencjału w szybkim i nieniszczącym określaniu jakości obiektów agrofizycznych poprzez poszukiwanie zależności między właściwościami fizycznymi i chemicznymi materiałów i produktów pochodzenia rolniczego i ich właściwościami dielektrycznymi.

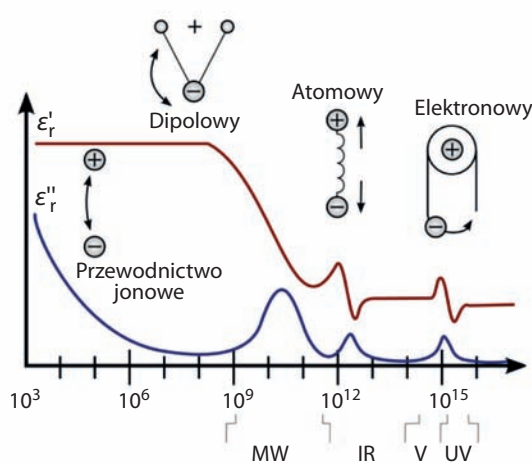
Zachowanie różnych materiałów w polu elektrycznym jest unikatowe, ponieważ ich budowa cząsteczkowa jest również unikatowa. Z drugiej strony, właściwości fizyczne i chemiczne materiałów określają ich jakość, która w przypadku produktów spożywczych przekłada się w wartość zdrowotną i komercyjną. Można zatem przypuszczać, że właściwości dielektryczne opisujące w sposób unikatowy każdy materiał będący

mieszaniną różnych substancji w różnych proporcjach może nieść informacje na temat jakości tych materiałów. Powyższa przesłanka została potwierdzona w wielu publikacjach naukowych dotyczących różnicowania cech jakościowych różnych materiałów na podstawie ich właściwości dielektrycznych (Ryynänen, 1995; Nelson i Datta, 2001; Hlaváčová, 2005) Istnieje zatem potrzeba posiadania wskaźnika jakości

jednoznacznie opisującego unikatowość badanego materiału, a jednocześnie łatwo i szybko mierzalnego. Wskazane byłoby również, żeby ten pomiar był nieniszczący czy wręcz bezinwazyjny.

Mechanizmy polaryzacji elektrycznej w dielektrykach

Spektroskopia dielektryczna jest narzędziem do badania interakcji między polem elektrycznym i badanym materiałem, uwzględniając różne mechanizmy dielektryczne i efekty polaryzacyjne charakteryzujące materiał i zawierające się pod pojęciem jego przenikalności elektrycznej. Ładunki elektryczne ulegają polaryzacji aby skompensować przyłożone pole elektryczne w ten sposób, że dodatnie i ujemne ładunki przemieszczają się w przeciwnych kierunkach. Każdy mechanizm dielektryczny: jonowy, dipolarny, atomowy i elektronowy (rys. 1) posiada charakterystyczną częstotliwość graniczną. Gdy częstotliwość wzrasta wolniejszy



Rys. 1. Zależność częstotliwościowa dielektrycznych mechanizmów polaryzacji i odpowiednie zakresy częstotliwości pola elektrycznego dla mieszaniny woda/sól: MW – mikrofalowy, IR – podczerwień, V – częstotliwość widzialna, UV – ultrafiolet



mechanizm, uwidoczniiony w wartościach części rzeczywistej zespolonej przenikalności elektrycznej, zastępowany jest szybszym. W zastosowaniach praktycznych w agrofizyce używane są częstotliwości nie przekraczające 20 GHz, co wynika ze szczególnej roli wody, której częstotliwość relaksacji w temperaturze pokojowej wynosi ok. 17 GHz. Zatem nasze rozważania dotyczyć będą dwóch mechanizmów dielektrycznych: jonowego i dipolarnego. Rys. 1 pokazuje jak właściwości dielektryczne mieszaniny soli z wodą zmieniają się w zależności od częstotliwości przyłożonego pola elektrycznego. Właściwości dielektryczne materiału reprezentowane są przez wielkość zespoloną zwaną przenikalnością elektryczną ϵ^* . Przenikalność elektryczna materiału jest zazwyczaj podawana jako wartość względna w stosunku do przenikalności elektrycznej próżni $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ (F/m). Część rzeczywista przenikalności, ϵ'_r jest miarą energii zgromadzonej w materiale wskutek przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego i dla czystych dielektryków w stałym polu dielektrycznym nazywa się stałą dielektryczną. Część urojona przenikalności, ϵ''_r jest miarą strat energii tego pola i nazywa się współczynnikiem strat.

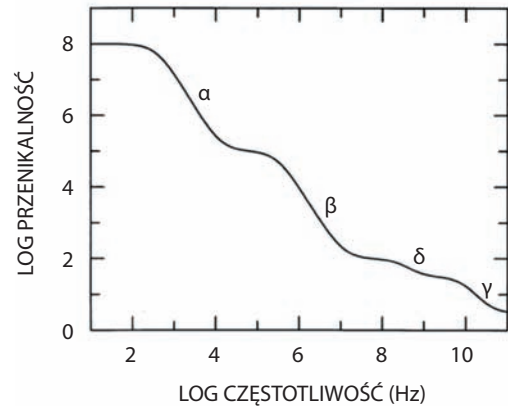
Z unikatową budową cząsteczkową wody wiążą się ściśle dwa podstawowe zastosowania spektroskopii dielektrycznej, tzn. pomiar zawartości wody w cieczech, ciałach stałych i mieszaninach wielofazowych oraz ogrzewa-

nie mikrofalowe. Cząsteczki wody posiadają wbudowany moment dipolowy, co powoduje że część rzeczywista ϵ'_r względnej zespolonej przenikalności elektrycznej ϵ^*_r wody w temperaturze pokojowej wynosi około 80. Dla fazy stałej oraz cieczy niepolarnych wartość ta nie przewyższa 5, a dla powietrza wynosi 1. Innym parametrem istotnie modyfikującym jakość obiektów agrofizycznych jest ich zasolenie, które ma silny wpływ na ich przewodnictwo jonowe σ (S/m) i jednocześnie jest elementem składowym części urojonej ϵ''_r . Zespoloną przenikalność elektryczną materiału opisuje wzór:

$$\epsilon^*_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r = \epsilon'_r - j(\epsilon''_D + \epsilon''_\sigma) \quad (1)$$

gdzie straty energii przyłożonego pola elektrycznego spowodowane są bezwładnością cząsteczek dipolowych w wysokich częstotliwościach, oraz przewodnictwem jonowym, co reprezentowane jest odpowiednio przez ϵ''_D i ϵ''_σ . Ten drugi składnik jest rezultatem rozpuszczenia soli i wyraża się wzorem $\epsilon''_\sigma = \sigma / 2\pi f \epsilon_0$, gdzie σ (S/m) jest niskoczęstotliwościową konduktywnością elektryczną.

Dla większości substancji przenikalność i konduktywność elektryczna są stałe tylko dla ograniczonego zakresu częstotliwości. Wraz ze wzrostem częstotliwości przenikalność elektryczna zmniejsza się, podczas gdy konduktywność zwiększa się skokowo. Te skokowe zmiany nazywane są dyspersją, a każda z nich reprezentuje określony proces polaryzacji. Materiały bio-



Rys. 2. Idealizowane spektrum właściwości dielektrycznych materiałów biologicznych. Skokowe zmiany wartości przenikalności elektrycznej nazywane są dyspersją dielektryczną i powodowane są stratnością poszczególnych mechanizmów polaryzacji wraz ze wzrostem częstotliwości. Dyspersja α spowodowana jest prostopadłym przepływem jonów przez powierzchnie ścian komórkowych, dyspersja β wywołana jest gromadzeniem ładunku elektrycznego na membranach komórkowych, co opiswane jest efektem Maxwella-Wagnera, dyspersja δ wywołana jest efektem wodoru związanej, a dyspersja γ wywołana jest efektem wbudowanego dipola elektrycznego małych cząsteczek, szczególnie wody (Markx i Davey, 1999)

logiczne charakteryzują się dużą dyspersją, szczególnie w niskich częstotliwościach (rys. 2). Spowodowana ona jest polaryzacją międzyfazową na powierzchniach między składowymi elementami badanego materiału (Markx i Davey, 1999).

Studia teoretyczne nad modelami dielektrycznymi materiałów wielofazowych i weryfikacją tych modeli prowadzone są od wielu lat (Asami, 2002). Ostatnio, dzięki upowszechnieniu urządzeń pomiarowych sterowanych komputerowo oraz dostępności wyspecjalizowanych wysokoczęstotliwościowych podzespołów elektronicznych, co wynika głównie z rozwoju technik szybkiej transmisji danych telefonii komórkowej, techniki pomiarowe w spektroskopii dielektrycznej są gwałtownie rozwijane, co umożliwia szybką weryfikację

modeli dielektrycznych. Dotyczy to szczególnie technik wysokoczęstotliwościowych odbiciowych w dziedzinie częstotliwości (frequency-domain reflectometry – FDR) i czasu (time-domain reflectometry – TDR).

W dziedzinie wysokich częstotliwości wyróżnia się techniki odbiciowe i transmisyjne analizy odpowiedzi materiału na zadany sygnał elektryczny. W odróżnieniu do technik transmisyjnych, techniki odbiciowe stosowane w spektroskopii dielektrycznej umożliwiają budowę przenośnych sensorów i mierników właściwości dielektrycznych badanych materiałów.

Przykłady zastosowań i mierzone wielkości

Praktyczne zainteresowanie właściwościami dielektrycznymi materiałów rolnych

i produktów spożywczych pochodzenia rolniczego bierze się głównie z potrzeby optymalizacji efektów ich suszenia i ogrzewania przy użyciu elektrycznych pól mikrofalowych (Ryynänen, 1995) oraz opracowania szybkich metod i technik oznaczania zawartości wody (Nelson and Trabelsi, 2009). Zachowanie dielektryczne materiałów jednofazowych (wody, metanolu, itp.) jest szeroko opisane w literaturze (Hasted, 1973), ale obiekty agrofizyczne są mieszaninami materiałów wielofazowych, dla których opis analityczny zespolonej przenikalności elektrycznej jest złożony. Spowodowane jest to efektami fizycznymi i chemicznymi zachodzącymi na granicy faz. Zależności temperaturowe, dyspersyjne oraz istnienie wielu charakterystycznych punktów na wykresie $\epsilon^*(f)$ stwarza ogromne możliwości badawcze, szczególnie w różnicowaniu materiałów pod względem ich właściwości dielektrycznych i wiązaniu tych właściwości z cechami jakościowymi określanymi powszechnie na bazie właściwości fizycznych i chemicznych.

Unikalne właściwości dielektryczne wody w sposób naturalny wyznaczają kierunek zastosowania spektroskopii dielektrycznej w agrofizyce na pomiar wilgotności materiałów porowatych. Wilgotność i zasolenie są ważnymi elementami oceny jakości materiałów porowatych, którymi są również materiały ziarniste i proszkowe pochodzenia rolniczego. Ziarno składowane w silosach nie może być

zbyt wilgotne, ponieważ jako materiał biologiczny w warunkach dostępności wody ulega degradacji i to często jest przyczyną ogromnych strat materialnych. Dotyczy to również innych materiałów porowatych i produktów spożywczych pochodzenia biologicznego.

Zawartość wody i soli organicznych w materiałach i produktach pochodzenia rolniczego są podstawowymi elementami wpływającymi na ich jakość, która dalej przekłada się na ich wartość komercyjną. Większość defektów struktury materiałów biologicznych spowodowanych niewłaściwym przechowywaniem, transportem czy sposobem wytworzenia wpływa na zmianę proporcji objętościowych i stężenia roztworów wodnych w nich zawartych. Używając powszechnie sensorów i mierników przenikalności elektrycznej możliwa będzie szybka, nieniszcząca i jednoznaczna ocena parametrów jakościowych materiałów porowatych.

Zastosowanie technik mikrofalowych umożliwiło rozwój nieniszczących technik pomiaru i kontroli wilgotności materiałów porowatych w redukcji, handlu, przetwarzaniu i przechowywaniu tych materiałów. Efektem szczególnych właściwości promieniowania mikrofalowego (częstotliwości między 1 i 100 GHz), zastosowanie technik mikrofalowych w pomiarach wilgotności materiałów okazało się korzystniejsze od innych technik, tzn. chemicznych, technik wykorzystujących częstotliwości radiowe (rzędu 1 MHz),

podczerwień czy radiację jonizacyjną (Kraszewski, 2001). Ochrona środowiska naturalnego, które jest miejscem fizycznej egzystencji ludzi jest również elementem zainteresowania agrofizyki. Warunkiem koniecznym realizacji tego celu jest zbieranie, archiwizacja i przetwarzanie danych o środowisku naturalnym. Monitoring wilgotności gleby, śniegu, wałów przeciwpowodziowych może uchronić wielu z nas przed niebezpieczeństwem jakie niosą za sobą lawiny błotne czy śnieżne oraz powodzie. Wiedza o bilansie wody w glebie umożliwi między innymi lepsze gospodarowanie tym deficytowym bogactwem naturalnym, pozwoli optymalizować produkcję żywności, umożliwi dokładniejsze prognozowanie pogody, wspomogą podejmowanie strategicznych decyzji inwestycyjnych.

Techniki dielektryczne pomiaru wilgotności, dzięki możliwości automatyzacji pomiaru, umożliwiają zbudowanie stacji monitoringu wilgotności gleby, weryfikację modeli hydrologicznych, wspomagają ocenę bilansu wody w glebie, skali próbki, pola (Janik, 2008), zlewni, kraju i nawet kontynentu. Dane z tych stacji są niezbędne do kalibracji i walidacji obrazów z satelitów meteorologicznych (Kerr, 2006). Ogromna ilość danych do przetworzenia wymaga dostępu do nich jak największej rzeszy naukowców. Przykładem takiej ogólnodostępnej sieci jest International Soil Moisture Measurement Network (Dorigo i in., 2011), która pośredniczy w udostęp-

nianiu danych z różnych sieci stacji naziemnych monitoringu wilgotności gleby. Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie udostępnił tej sieci dane z sześciu naziemnych stacji monitoringu wilgotności gleby zlokalizowanych na terenie Poleskiego Parku Narodowego (Skierucha i in., 2010).

Właściwości dielektryczne ziarna i nasion w szerokim zakresie częstotliwości i wilgotności zostały opisane w wielu pracach (Nelson, 2010). Opracowano również modele do obliczania wartości przenikalności elektrycznej ziaren zbóż w funkcji częstotliwości, wilgotności i gęstości (Kraszewski i Nelson, 1989). Podano również wartości przenikalności elektrycznej jednego gatunku pszenicy dla zakresu częstotliwości od 10 do 1800 MHz dla zakresu temperatury od 25 do 95°C (Nelson i Trabelsi, 2006). Przeprowadzone badania stanowią podstawę do kalibracji mierników wilgotności ziarna przechowywanego w silosach oraz odpowiednich korekt temperaturowych.

Zbadano różne grupy artykułów spożywczych i materiałów rolniczych. Na przykład, właściwości dielektrycznych olejów roślinnych i kwasów tłuszczowych w niskich częstotliwości (0,1-1 MHz) badali Lizhi i in. (2008). Okazało się, że w zakresie stosowanych częstotliwości, na podstawie analizy widma częstotliwościowego przenikalności elektrycznej można różnicować oleje roślinne i kwasy tłuszczowe. Na podstawie tych badań możliwe jest wykrycie, czy oliwa z oliwek zo-



stała sfałszowana tańszym olejem roślinnym. Garcia i in. (2004) zbadali zespoloną przenikalność elektryczną soku z winogron i wina dla częstotliwości 0,2-3 GHz używając sondy typu „open coax”. Stwierdzono, że właściwości dielektryczne tych płynów pozwalają na ich identyfikację. Rozwory kwasu octowego i octu winnego były badane przez Bohigas i Tejada (2009) w zakresie częstotliwości 1-20 GHz, podczas gdy badania właściwości dielektrycznych różnych soków owocowych (jabłka, gruszki, pomarańcze, winogron i ananas) dla częstotliwości 20-4500 MHz w temperaturze 15-95 °C zostały przedstawione przez Zhu i in.

(2012). Stwierdzono, że – na przykład – część rzeczywista przenikalności elektrycznej maleje liniowo ze wzrostem temperatury. Ponadto, różne soki różnicowane są selektywnie wartościami obu części zespolonej przenikalności elektrycznej.

Ze względu na skomplikowany skład chemiczny, produkty mleczne są bardzo interesującymi obiektami badań. Na przykład, Nunes i in. (2006) zbadali zespoloną przenikalność elektryczną mleka UHT w zakresie częstotliwości 1-20 GHz. Ich badania obejmowały wpływ warunków przechowywania mleka oraz zawartości organicznych związków chemicznych na parametry dielektryczne mle-

ka. Stwierdzono istnienie tego wpływu, jednak otrzymane widma częstotliwościowe zespolonej przenikalności elektrycznej były zbyt gładkie, aby uzyskać selektywne różnicowanie substancji chemicznych w mleku. Ponadto, właściwości dielektryczne jogurtu naturalnego i słodzonego były badane w częstotliwości 1-20 GHz (Bohigas i in., 2008). Autorzy stwierdzili, że techniki pomiarowe spektroskopii dielektrycznej są wystarczająco czułe, aby wykryć stężenia cukru w próbkach jogurtu.

Sadownictwo, a szczególnie produkcja owoców pestkowych stanowią główną działalność rolniczą w wielu rejonach Polski. Ocena jako-

ści owoców (np. twardość, zawartość rozpuszczalnych substancji stałych, pH, wilgotność, przewodnictwo elektryczne, itp.) w sposób szybki, wiarygodny i niszczący, są pomocne w ich produkcji, zbiorze, przechowywaniu i przetwarzaniu. Dotychczas w Polsce nie prowadzono prac badawczych wykorzystujących potencjał pomiarowy technik spektroskopii dielektrycznej w badaniu jakości owoców i wytwarzanych z nich produktów spożywczych. Prace takie realizowane są w innych krajach, chociaż ich zakres ogranicza się do badań laboratoryjnych. Różnice w wartościach przenikalności pomiędzy skórą

BEZPIECZNA PRACA Z CYTOTOKSYKAMI I MATERIAŁEM BIOLOGICZNYM

KOMORY LAMINARNE BERNER FlowSafe®

- ✓ C-[MaxPro]³ - cytotoksyki
- ✓ B-[MaxPro]^{2/3} - mikrobiologia

KOMORY LAMINARNE KARSTULAN METALLI OY

- ✓ Lamil Plus - mikrobiologia
- ✓ Lamil - ochrona preparatu

WSZYSTKIE PRODUKTY
TESTOWANE I CERTYFIKOWANE



ŚRODKI OCHRONY OSOBISTEJ NAJWYŻSZEJ III KATEGORII

- ✓ kombinezony, fartuchy, zaręczawki
- ✓ ochraniacze na obuwie
- ✓ okulary-gogle
- ✓ maski fitrujące
- ✓ rękawiczki ochronne



Zapraszamy na targi EuroLab - stoisko D14

NOWOŚĆ! SealSafe+ urządzenie do szczelnego zgrzewania szkodliwych odpadów

OCHRONA NA NAJWYŻSZYM POZIOMIE – BO TWOJE ŻYCIE JEST NAJWAŻNIEJSZE



Dystrybutor:
SELMA IMPORT-EXPORT
tel. 22 847 81 38, 646 13 20
e-mail: selma@post.pl, www.selma.pl



Producent:
BERNER INTERNATIONAL GmbH
www.berner-international.de



Producent:
KARSTULAN METALLI OY
www.karstulanmetalli.fi

i mięszem jabłek oraz melonów zostały przedstawione w kilku pracach (Nelson i in., 2006; Guo i in., 2007). Wartości przenikalności elektrycznej świeżych owoców i warzyw są mierzone w różnych zakresach częstotliwości w celu identyfikacji cech charakterystycznych mechanizmów polaryzacji elektrycznej zachodzącej w badanych materiałach; zakresie częstotliwości 10-1800 MHz (Wang, 2003), oraz 0,2-20 GHz (Nelson i in., 1994). Ponadto, właściwości dielektryczne badano w celu określenia zmian miąższu owoców po zbiorze w różnych warunkach składowania. Znalaziono liniową zależność między stałą dielektryczną i współczynnikiem strat od zawartości rozpuszczonych składników, głównie glukozy i fruktozy, w miąższu melonów (Nelson i in., 2006) oraz arbuźów i jabłek (Guo i in., 2007), ale uzyskane wyniki nie były przydatne w przewidywaniu ilości glukozy i fruktozy na podstawie właściwości dielektrycznych zarówno arbuźów jak i jabłek. Przyczyny zmian przenikalności elektrycznej owoców podczas przechowywania są analizowane przez porównanie właściwości dielektrycznych z ich właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Stwierdzono dobrą korelację między wskaźnikiem dojrzałości jabłek (Thiault Index) z nowo opracowanym dielektrycznym wskaźnikiem dojrzałości (Castro-Giráldez i in., 2010). Dielektryczny wskaźnik dojrzałości powstał na bazie pomiarów współczynnika strat wyznaczonych dla dwóch wartości częstotli-

wości 0,5 GHz i częstotliwości relaksacji dipolarnej, która jest różna w zależności od badanego materiału. Większość badań przeprowadzono z wykorzystaniem czujnika typu „open-coax” typu 87070E firmy Agilent (Agilent, 2008a), który dołączany jest do wektorowego analizatora sieci (VNA). Do tej pory jest to jedyny dostępny na rynku czujnik stosowany do szerokopasmowego określania właściwości dielektrycznych materiałów stałych i ciekłych. Niestety cena takiego systemu pomiarowego jest zbyt wysoka do wykorzystania w zastosowaniach przemysłowych. Selektywne niszczenie szkodników żerujących w ziarnie (wołek zbożowy) możliwe jest przez poddanie partii ziarna ogrzewaniu mikrofalowemu. Ziarna zbóż ogrzewane są przy znacznie wyższej częstotliwości aplikowanego pola elektrycznego, podczas gdy materiał biologiczny szkodników wymaga niższych częstotliwości. Nelson (1996) wykazał, że współczynnik strat dla wołka zbożowego osiąga maksimum dla zakresu częstotliwości 10-100 MHz. Ogrzewanie przy pomocy zmiennego pola elektrycznego umożliwia opracowanie efektywnych technologii pasteryzacji. Aby wyeliminować działanie mikroorganizmów, procesy pasteryzacji są zwykle stosowane zanim ostateczny produkt będzie pakowany. Termiczne kondycjonowanie stosowane jest również w celu rozpuszczenia kryształów cukru, opóźnienia procesów krystalizacji, i generalnie możliwie długiego zachowa-

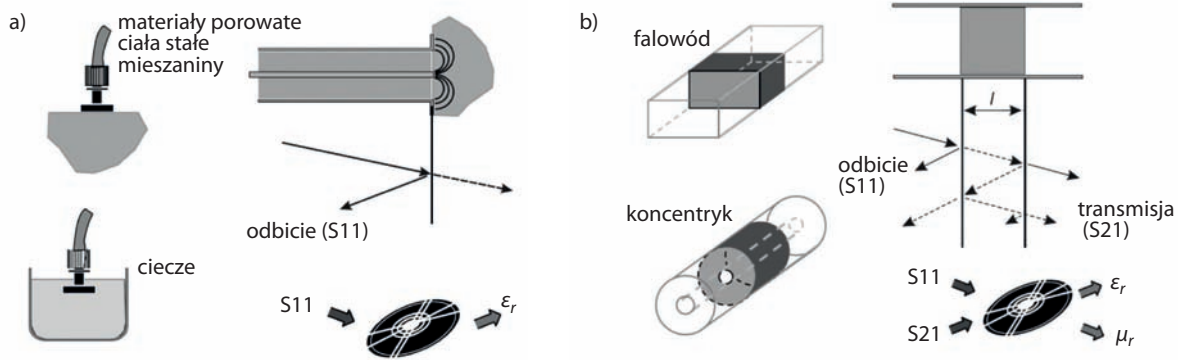
nia właściwości komercyjnych produktów spożywczych. Jednakże, ze względu na małe przewodnictwo cieplne, konwencjonalne zabiegi termiczne wymagające wysokich wartości temperatury oraz długiego czasu stosowania, co wpływa szkodliwie na jakość traktowanych produktów (Guo i in., 2011), na przykład może zniszczyć witaminy i substancje odżywcze. Ogrzewanie dielektryczne, uwzględniające częstotliwości radiowe (RF – radio frequency) i mikrofalowe (MF – microwave frequency), poprzez bezpośredni transfer energii elektromagnetycznej do wnętrza materiału umożliwia szybkie podgrzewanie wybranej objętości (Wang i in., 2007). Szybkość podgrzewania RF i MF, energooszczędność oraz oddziaływanie objętościowe skutkuje w utrzymaniu jakości produktu oraz większej efektywności procesów pasteryzacji. Jednakże, warunkiem koniecznym osiągnięcia wysokiej skuteczności ogrzewania na bazie energii RF i MW jest selekcja optymalnego zakresu częstotliwości oraz głębokości wnikania zadanej energii do materiału poddawanemu obróbce termicznej (Wang, 2003). Dodatkowo, indywidualne własności materiału takie jak lepkość, zawartość wody, skład chemiczny wpływają na właściwości dielektryczne materiału i na efektywność ogrzewania energią RF i MW (Piyasena i in., 2003).

Aparatura pomiarowa

Wybór sprzętu pomiarowego i konstrukcje statywów pomiarowych zależą od mierzonego

materiału dielektrycznego, zakresu częstotliwości, wymaganej dokładności, dostępności urządzeń pomiarowych oraz innych niezbędnych środków, również finansowych. Wektorowe analizatory sieci VNA (Agilent, 2006) są drogie, ale bardzo wszechstronne i przydatne w przypadku badań w szerokim zakresie częstotliwości obejmującym również dipolowe mechanizmy polaryzacji materiału (zakres dyspersji γ na rys. 2). Skalarne analizatory sieci i analizatory impedancji (Agilent, 2008b) są tańsze, ale mają ograniczone zastosowanie do zakresu częstotliwości występowania dyspersji α i β .

Powszechnie stosowanym narzędziem pomiaru spektrum częstotliwościowego zespolonej przenikalności elektrycznej cieczy, materiałów biologicznych i mieszanin wielofazowych jest wcześniej wspomniany czujnik w postaci otwartego odcinka kabla koncentrycznego typu „open-coax” w zakresie częstotliwości 0,2-50 GHz. Oferowany z oprogramowaniem czujnik dołączany jest do wektorowego analizatora sieci, który mierzy parametry odbiciowe ze styku sondy z badanym materiałem (S_{11} na rys. 3a) oraz dokonuje przeliczeń na wartości części rzeczywistej i urojonej zespolonej przenikalności elektrycznej materiału. W innych rozwiązaniach w miejsce czujnika 85070E stosowane są zmodyfikowane złącza koncentryczne typu N lub SMA, które pracują poprawnie do częstotliwości kilku GHz (Skierucha i in., 2004; Zajček i in., 2008).



Rys. 3. Sensory dielektryczne materiałów porowatych, ciał stałych, mieszanin wielofazowych i cieczy: (a) – czujnik odbiciowy typu „open coax”, (b) – czujniki transmisyjne w falowodzie i linii koncentrycznej

Wykorzystując falowody mikrofalowe lub koncentryczne linie transmisyjne, dodatkowo do parametru S11 możliwe jest uzyskanie parametru transmisyjnego S21, który po zastosowaniu odpowiedniego modelu umożliwia wyznaczenie oprócz zespolonej przenikalności elektrycznej (rys. 3b), również przenikalność magnetyczną μ_r . VNA generuje elektryczny sygnał sinusoidalny w szerokim zakresie częstotliwości. Sygnał ten ulega odbiciu od sondy i wraca do VNA, gdzie następuje separacja sygnału padającego od odbitego. Faza i amplituda sygnału odbitego od sondy zależne są od właściwości dielektrycznych badanego materiału i stosując modele opisujące sondę w ośrodku dielektrycznym, można wyznaczyć charakterystyki $\epsilon'(f)$ oraz $\epsilon''(f)$. Zbudowanie odpowiedniego szerokopasmowego modelu, który wiąże odpowiedź VNA z elementami przenikalności elektrycznej materiału wymaga oprócz przeprowadzenia obliczeń numerycznych, dokonania pomiarów kalibracyjnych

na obiektach, zwykle cieczach o znanych charakterystykach $\epsilon^*(f)$ (Skierucha i Wilczek, 2010). Należy zaznaczyć, że stosowanie wysokich częstotliwości wymuszone jest potrzebą selektywności pomiaru części rzeczywistej ϵ' i wymaga potraktowania elementów systemu pomiarowego jako elementów rozłożonych. Przy niższych częstotliwościach pomiarowych, gdy sensor przenikalności elektrycznej traktowany jest jako system o parametrach skupionych, można wykorzystać techniki i aparaturę wykorzystywaną w spektroskopii impedancyjnej. Mierniki FDR (frequency domain reflectometry) do pomiaru wilgotności gleby używające sensorów, które traktowane są jako kondensator zmieniający swoją pojemność w zależności od wilgotności gleby są powszechnie dostępne (Bogena i in., 2007). Pracują one zwykle przy stałej częstotliwości poniżej 100 MHz, wymagają indywidualnej kalibracji i obciążone są dużym błędem wynikającym z zaszeregowania długością

Reflektometria w dziedzinie czasu (TDR – Time Domain Reflectometry)

Spektrum częstotliwościowe zespolonej przenikalności elektrycznej materiału można również uzyskać wykorzystując przekształcenie Fouriera reflektogramu przedstawiającego odpowiedź sensora na wymuszenie impulsowe. Sensorem przenikalności elektrycznej jest odcinek falowodu równoległego w postaci dwóch lub trzech prętów ze stali nierdzewnej umieszczonych w badanym materiale. Wtedy dane wejściowe tego przekształcenia uzyskiwane są przy użyciu techniki TDR (time domain reflectometry), która została adoptowana z telekomunikacji do metrologii agrofizycznej jako metoda pomiaru wilgotności objętościowej gleby (Topp i in., 1980; Malicki i Skierucha, 1989; Skierucha, 2000). Zaletą techniki TDR w zastosowaniu do wyznaczania wilgotności materiałów porowatych jest to, że wyznaczona przenikalność elektryczna jest wartością uśrednioną z objętości determinowanej długością

prętów falowodu. Istotne jest to w warunkach niejednorodności rozkładu wody w objętości materiału, który może być na przykład gleba. Popularność techniki TDR wynikająca z dostępności urządzeń pomiarowych, możliwości automatyzacji, realizacji pomiarów nieniszczących, łatwości kalibracji oraz jej uniwersalności dla wielu grup materiałów w określaniu ich wilgotności, umożliwia zastosowanie tej techniki w innych badaniach, między innymi badania gęstości gleby i gruntu (Durham, 2003), przewodnictwa wodnego i pojemności wodnej materiałów budowlanych (Pavlik i in., 2008), określania jakości biomasy i biopaliw (Paz i in., 2010), przemysłowym określaniu poziomu petrochemicznych materiałów ciekłych (Piuzzi i in., 2009), jakości olejów roślinnych (Cataldo i in., 2010). Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie posiada na tej dziedzinie znaczące osiągnięcia naukowe i aplikacyjne (Malicki i in., 1996; Skierucha i in., 2008a; b; Skierucha, 2009; Skierucha i Wilczek, 2010), a mierniki TDR

wilgotności, temperatury i zasolenia gleby pracują w wielu laboratoriach na całym świecie stanowiąc wizytówkę IA PAN w Lublinie.

Poniżej przedstawione są dwa mierniki: ośmiokanałowy typu TDR/MUX/mpts, ręczny typu FOM/mts, sonda polowa typu FP/mts oraz modem telekomunikacyjny typu MIDL-2 (rys. 4 i rys. 5), będące przykładami wdrożeń aparaturowych w dziedzinie spektroskopii dielektrycznej, dokonanych w ostatnich latach w IA PAN w Lublinie.

Prezentowane przyrządy pomiarowe umożliwiają wyznaczenie trzech wielkości: wilgotności, temperatury i zasolenia gleby w tym samym czasie i z tej samej objętości. Dokładność pomiaru wilgotności gleby wynosi $\pm 2\%$ wartości mierzonej. Miernik ośmiokanałowy TDR/MUX/mpts posiada wewnętrzny rejestrator danych, łącze szeregowe USB do komunikacji z komputerem użytkownika, łącze szeregowe RS485 do łączenia wielu przyrządów i zarządzania ich pomiarami z jednego komputera nadrzędnego.

Ręczny miernik wilgotności, temperatury i zasolenia gleby typu FOM/mts, przedstawiony jest wraz z polową sondą typu FP/mts na rys. 5, przeznaczony jest do mobilnych pomiarów wierzchniej warstwy gleby. Cechy charakterystyczne: zasilenie z wewnętrznego akumulatora, mały pobór prądu, wewnętrzna pamięć danych do składowania ok. 1000 wyników pomiarowych, posiada wyświetlacz LCD do wstępnej oceny reprezentatywności



Rys. 4. Elementy telemetrycznej stacji monitoringu wilgotności, temperatury i zasolenia gleby: ośmiokanałowy miernik TDR typu TDR/MUX/mpts oraz modem GPRS typu MIDL-2



Rys. 5. Ręczny miernik TDR wilgotności, temperatury i zasolenia gleby typu FOM/mts wraz z sondą pomiarową typu FP/mts

wykonanego pomiaru, wyposażony jest w łącze USB do komunikacji z komputerem użytkownika, opcjonalnie może być wyposażony w moduł lokalizacji GPS.

Używając systemu telemetrycznego wilgotności, temperatury i zasolenia gleby (rys. 4) użytkownicy mają bezpieczny dostęp do własnych danych przechowywanych w serwerze internetowym znajdującym się w IA PAN Lublin. Korzystając z przeglądarki internetowej użytkownik może załadować na swój komputer dane zebrane przez

terogenicznych i związkiem między właściwościami dielektrycznymi tych materiałów z ich wskaźnikami jakości określanymi dotychczas na bazie pracochłonnych i czasochłonnych analiz fizycznych i chemicznych. Dotyczy to przede wszystkim materiałów i produktów pochodzenia rolniczego, niezbędnych dla egzystencji ludzi. Narzędzia i techniki pomiarowe spektroskopii dielektrycznej oferują szybki pomiar, możliwość jego automatyzacji oraz osiąganie dokładności często dorównujących analitycznym metodom laboratoryjnym. Umożliwiają nie tylko poszerzenie wiedzy, ale również przyczyniają się do zwiększenia standardu życia poprzez kontrolę i utrzymanie wysokiej jakości żywności. Badania mechanizmów polaryzacji elektrycznej oraz rozwój sensorów i technik pomiarowych spektroskopii dielektrycznej w zastosowaniu do obiektów agrofizycznych, szczególnie w zakresie częstotliwości mikrofalowych jest celem nowo powstałego Laboratorium Spektroskopii Dielektrycznej przy IA PAN w Lublinie.

Literatura

- [1] Agilent. 2006. Basics of measuring the dielectric properties of materials, Application Note. : 1-32.
- [2] Agilent. 2008a. Agilent 85070E Dielectric Probe Kit 200 MHz to 50 GHz - Technical Overview.
- [3] Agilent. 2008b. Solutions for Measuring Permittivity and Permeability with LCR Meters and Impedance Analyzers, AN 1369-1, 1-28.

sondy i mierniki zainstalowane w dowolnym miejscu dostępnym za pośrednictwem operatorów sieci komórkowej oraz modyfikować kolejność i częstotliwość pomiarów. System ten od kilku lat pracuje w Poleskim Parku Narodowym (Skierucha i in., 2010), w Hiszpanii, Chinach, na Ukrainie i w wielu polskich instytucjach naukowych. Z powodzeniem używany jest również w sześciu stacjach pomiarowych ramach programu SMOS walidacji zdjęć satelitarnych (Skierucha i in., 2006). Funkcjonalność i niski pobór mocy systemu pomiarowego z IA PAN sprawia, że szczególnie nadaje się on do badań długoterminowych, na przykład monitorowania wałów przeciwpowodziowych, miejsc zagrożonych lawinami błotnymi oraz do badania bilansu wody w glebie.

Podsumowanie

Wraz z rozwojem elektroniki i technik modelowania w dziedzinie wysokich częstotliwości następuje wzrost zainteresowania badaniami mechanizmów polaryzacji elektrycznej materiałów he-

[4] Asami, K. 2002. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. *Progress in Polymer Science* 27(8): 1617-1659.

[5] Bogena, H., J.A. Huisman, C. Oberdorster, H. Vereecken. 2007. Evaluation of a low-cost soil water content sensor for wireless network applications. *Journal of Hydrology* 344(1-2): 32-42.

[6] Bohigas, X., R. Amigó, J. Tejada. 2008. Characterization of sugar content in yoghurt by means of microwave spectroscopy. *Food Research International* 41: 104-109.

[7] Bohigas, X., J. Tejada. 2009. Dielectric properties of acetic acid and vinegar in the microwave frequencies range 1-20 GHz. *Journal of Food Engineering* 94: 46-51.

[8] Castro-Giráldez, M., P.J. Fito, C. Chenoll, P. Fito. 2010. Development of a dielectric spectroscopy technique for the determination of apple (Granny Smith) maturity. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 11(4): 749-754.

[9] Cataldo, A., E. Piuze, G. Cannazza, E. De Benedetto, L. Tarricone. 2010. Quality and anti-adulteration control of vegetable oils through microwave dielectric spectroscopy. *Measurement* 43(8): 1031-1039.

[10] Dorigo, W.A., W. Wagner, R. Hohensinn, S. Hahn, C. Paulik, A. Xaver, A. Gruber, M. Drusch, S. Mecklenburg, P. van Oevelen, A. Robock, T. Jackson. 2011. The International Soil Moisture Network: a data hosting facility for global in situ soil moisture measurements. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15(5): 1675-1698.

[11] Durham, G.N. 2003. Using TDR technology for ear-

thwork compaction quality control. *Signals*: 1-22.

[12] Garcia, A., J.L. Torres, M. De Blas, A. De Francisco, R. Illanes. 2004. Dielectric Characteristics of Grape Juice and Wine. *Biosystems Engineering* 88(3): 343-349.

[13] Guo, W., S.O. Nelson, S. Trabelsi, S.J. Kays. 2007. 10-1800-MHz dielectric properties of fresh apples during storage. *Journal of Food Engineering* 83(4): 562-569.

[14] Guo, W., Y. Liu, X. Zhu, S. Wang. 2011. Temperature-dependent dielectric properties of honey associated with dielectric heating. *Journal of Food Engineering* 102(3): 209-216.

[15] Hasted, J.B. 1973. *Aqueous dielectrics*. Chapman and Hall, London.

[16] Hlaváčková, Z. 2005. Utilization of electric properties of granular and powdery materials. *International Agrophysics* 19: 209-213.

[17] Janik, G. 2008. Spatial variability of soil moisture as information on variability of selected physical properties of soil. *International Agrophysics* 22: 35-43.

[18] Kerr, Y.H. 2006. Soil moisture from space: Where are we? *Hydrogeology Journal* 15(1): 117-120.

[19] Kraszewski, A. 2001. Microwave aquametry: an effective tool for nondestructive moisture sensing. *Subsurface Sensing Technologies and Applications* 2(4): 347-362.

[20] Kraszewski, A., S.O. Nelson. 1989. Composite model of the complex permittivity of cereal grain. *Journal of Agricultural Engineering Research* 43: 211-219.

[21] Lizhi, H., K. Toyoda, I. Ihara. 2008. Dielectric properties

Przedstawiciel w Polsce Firmy IKA WERKE GmbH

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:



▪ sprzęt laboratoryjny

- mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wytrząsarki, młynki, łaźnie wodne
- płyty grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne

▪ sprzęt pomiarowo-analityczny

- zagniataarki, elektrolizery, termograwimetry, kalorymetry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO2

▪ sprzęt produkcyjny

- pojemnościowy - homogenizatory, turbotrony, rototrony
- przepływowy - homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
- emulgatory - mieszalniki (o poj. of 10 - 4000 l) - dla substancji o różnej lepkości



IKA POL

02-793 Warszawa, ul. Przy Bażantarni 4/6, Biuro
Obsługi Klienta: 02-886 Warszawa; ul. Rybaltów 14
tel.: 22/649 24 05; fax: 22/ 859 14 39,
email: info@ikapol.pl, www.ikapol.pl, www.ika.com

IKA®



Designed
to work perfectly

- of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition. *Journal of Food Engineering* 88: 151–158.
- [22] Malicki, M.A., W. Skierucha. 1989. A manually controlled TDR soil moisture meter operating with 300 ps rise-time needle pulse. *Irrigation Science* 10(2): 153-163.
- [23] Malicki, M. A., R. Plagge, C.H. Roth. 1996. Improving the calibration of dielectric TDR soil moisture determination taking into account the solid soil. *European Journal of Soil Science* 47(3): 357-366.
- [24] Markx, G.H., C.L. Davey. 1999. The dielectric properties of biological cells at radio-frequencies: applications in biotechnology. *Enzyme and Microbial Technology* 25(3-5): 161-171.
- [25] Nelson, S.O. 1996. Review and assessment of radio-frequency microwave energy for stored-grain insect control. *Transactions of the ASAE* 39(4): 1475-1484.
- [26] Nelson, S.O. 2010. Fundamentals of dielectric properties measurements and agricultural applications. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 44(2): 98-113.
- [27] Nelson, S.O., A.K. Datta. 2001. Dielectric properties of food materials and electric field interactions. p. 69-114. In Datta, A.K., Anantheswaran, R.C. (eds.), *Handbook of microwave technology for food applications*. Marcel Dekker, New York.
- [28] Nelson, S.O., S. Trabelsi. 2006. Dielectric spectroscopy of wheat from 10 MHz to 1.8 GHz. *Measurement Science and Technology* 17(8): 2294-2298.
- [29] Nelson, S.O., S. Trabelsi. 2009. Dielectric properties of agricultural products and applications. In 2009 ASABE Annual International Meeting. Reno, Nevada, USA.
- [30] Nelson, S.O., W. Forbus, K. Lawrence. 1994. Permittivities of fresh fruits and vegetables at 0.2-20 GHz. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 29(2): 81-93.
- [31] Nelson, S.O., S. Trabelsi, S.J. Kays. 2006. Dielectric spectroscopy of honeydew melons from 10 MHz to 1.8 GHz for quality sensing. *Transactions of the ASABE* 49(6): 1977-1982.
- [32] Nunes, A.C, X. Bohigas, J. Tejada. 2006. Dielectric study of milk for frequencies between 1 and 20 GHz. *Journal of Food Engineering* 76: 250–255.
- [33] Pavlik, Z., L. Fiala, R. Cerny. 2008. Determination of moisture content of hygroscopic building materials using time domain reflectometry. *Journal of Applied Sciences* 8(9): 1732-1737.
- [34] Paz, A., E. Thorin, G.C. Topp. 2010. Dielectric mixing models for water content determination in woody biomass. *Wood Science and Technology* 45(2): 249-259.
- [35] Piuze, E., A. Cataldo, L. Catarinucci. 2009. Enhanced reflectometry measurements of permittivities and levels in layered petrochemical liquids using an "in-situ" coaxial probe. *Measurement* 42(5): 685-696.
- [36] Piyasena, P., C. Dussault, T. Koutchma, H. Ramaswamy, G. Awuah. 2003. Radio Frequency Heating of Foods: Principles, Applications and Related Properties - A Review. *Critical reviews in food science and nutrition* 43(6): 587–606.
- [37] Ryyänen, S. 1995. The electromagnetic properties of food materials: A review of the basic principles. *Journal of Food Engineering* 26(4): 409-429.
- [38] Skierucha, W. 2000. Accuracy of soil moisture measurement by TDR technique. *International Agrophysics* (14): 417-426.
- [39] Skierucha, W. 2009. Temperature dependence of time domain reflectometry-measured soil dielectric permittivity. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 172(2): 186-193.
- [40] Skierucha, W., A. Wilczek. 2010. A FDR sensor for measuring complex soil dielectric permittivity in the 10–500 MHz frequency range. *Sensors* 10(4): 3314-3329.
- [41] Skierucha, W., C. Sławiński, A. Wilczek, O. Alokхина. 2010. The technical implementation of a soil moisture, salinity and temperature monitoring system in Polesie National Park and Shatsk National Nature Park. p. 299-309. In Chmielewski, T.J., Piasecki, D. (eds.), *The Future of Hydrogen Landscapes in European Biosphere Reserves*. Lublin.
- [42] Skierucha, W., R.T. Walczak, A. Wilczek. 2004. Comparison of Open-Ended Coax and TDR sensors for the measurement of soil dielectric permittivity in microwave frequencies. *International Agrophysics* (18): 355-362.
- [43] Skierucha, W., B. Usowicz, R.T. Walczak, A. Wilczek A., 2006. Spatial distribution of moisture and heat properties in soil determined by ground and satellite measurements. 6th SMOS Workshop, May 15-17. 2006, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- [44] Skierucha, W., A. Wilczek, M. Horyński, A. Sumorek. 2008a. Determination of electromechanical properties of dusts obtained from cereal grain. *Transactions of the ASABE* 51(1): 177-184.
- [45] Skierucha, W., A. Wilczek, O. Alokхина. 2008b. Calibration of a TDR probe for low soil water content measurements. *Sensors and Actuators A: Physical* 147(2): 544-552.
- [46] Topp, G.C., J.L. Davis, A.P. Annan. 1980. Electromagnetic Determination of Soil Water Content: Measurements in Coaxial Transmission Lines. *Water Resources Res.* 16(3): 574-582.
- [47] Wang, S. 2003. Dielectric properties of fruits and insect pests as related to radio frequency and microwave treatments. *Biosystems Engineering* 85(2): 201-212.
- [48] Wang, S., M. Monzon, J. A. Johnson, E.J. Mitcham, J. Tang. 2007. Industrial-scale radio frequency treatments for insect control in walnuts. *Postharvest Biology and Technology* 45(2): 240-246.
- [49] Zajíček, R., L. Oppl, J. Vrba. 2008. Broadband measurement of complex permittivity using reflection method and coaxial probes. *Radioengineering* 17(1): 14-19.
- [50] Zhu, X., W. Guo, X.Wu. 2012. Frequency- and temperature-dependent dielectric properties of fruit juices associated with pasteurization by dielectric heating. *Journal of Food Engineering* 109: 258-266.

* *Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie; tel. 81 744 50 61 wewn. 125; e-mail: w.skierucha@ipan.lublin.pl*