

## ПРИНЦИП ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ $^1\text{H}$ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ

**Е.А. Никольская<sup>1,2</sup>, Л.Ю. Грунин<sup>1</sup>, Ю.Б. Грунин<sup>1</sup>, Y. Hiltunen<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Поволжский государственный технологический университет  
424000, Россия, респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3

<sup>2</sup>University of Eastern Finland  
Yliopistonranta 1, P.O. Box 1627, FI-70211 Kuopio, Finland  
e\_nikolskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 25 декабря 2012 г.

Предлагается новый подход к экспресс-определению влагосодержания целлюлозы и построению изотерм сорбции паров воды и других адсорбатов с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-релаксометрии, который исключает необходимость доведения образца до сухого состояния, взвешивания исходного (влажного) и сухого образцов и позволяет определять значение содержания прочно связанной воды в сухом образце. Предложенный подход успешно применен при оценке относительного влагосодержания до 25 % мас. на образцах хлопковой целлюлозы.

**Ключевые слова:** целлюлоза, влагосодержание, сорбционная способность, изотерма адсорбции, ЯМР-релаксация.

**Никольская Екатерина Александровна** – старший преподаватель кафедры физики ПГТУ.

Область научных интересов – ЯМР-релаксация в природных полимерах, методы онлайн-контроля структуры и свойств природных полимеров и материалов на их основе.

Автор более 30 опубликованных работ.

**Грунин Леонид Юрьевич** – доцент кафедры физики ПГТУ, кандидат химических наук.

Область научных интересов – ЯМР-релаксация, ЯМР-томография, изучение структуры природных полимеров.

Автор более 80 опубликованных работ.

**Грунин Юрий Борисович** – заведующий кафедрой физики ПГТУ, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов – адсорбционные процессы в гидрофильных полимерах, структурные исследования полисахаридов, ЯМР-релаксация, адсорбция.

Автор более 250 опубликованных работ.

**Hiltunen Yrjö** – руководитель научно-исследовательских работ кафедры наук об окружающей среде Университета Восточной Финляндии (Research Director at Department of Environmental Science, University of Eastern Finland), Ph.D.

Область научных интересов – процессный контроль на предприятии, автоматизация, ЯМР-релаксация.

Автор более 100 опубликованных работ.

### Введение

Целлюлоза является частично-кристаллическим полимером природного происхождения, обладающим хорошей способностью к сорбции воды и некоторых других низкомолекулярных веществ. Это свойство обусловлено особенностью структурной организации целлюлозы и, главным образом, наличием аморфных областей, характеризующихся высокой реакционной способностью и значительной удельной поверхностью. Сорбцион-

ная способность и влагосодержание оказываются одними из важнейших характеристик материалов, произведенных на основе целлюлозы. Оценка этих параметров необходима, например, для создания новых материалов с заданными адсорбционными параметрами, установления условий хранения или переработки, а также контроля качества сорбентов на производстве.

Относительное влагосодержание (количество адсорбированного вещества)  $a$  определяется по

весовому методу как отношение массы находящейся в образце воды к массе сухого образца:

$$a = \frac{m_{H_2O}}{m_{dry}}, \quad (1)$$

где  $m_{H_2O}$  – масса воды во влажном образце,  $m_{dry}$  – масса сухого образца.

Поскольку вода не связана химически, то ее количество можно определить как разность между массами влажного и сухого образца, и, следовательно, относительное влагосодержание рассчитывается следующим образом:

$$a = \frac{m_s - m_{dry}}{m_{dry}}, \quad (2)$$

где  $m_s$  – масса влажного образца,  $m_{dry}$  – масса сухого образца.

Существующие практические методы определения массы сухого вещества заключаются в том, что из влажного образца необходимо удалить всю имеющуюся в нем воду, например, путем высушивания его при определенной температуре в течение продолжительного времени до достижения постоянного значения массы. Оптимальные условия сушки (температура и время обработки) для различных материалов-адсорбентов указаны в государственных стандартах. Например, для целлюлозы по ГОСТ 6839-54 установлена сушка при 105 °С в течение 6 часов. Температура и время обработки устанавливаются такими, чтобы нагревание не приводило к изменениям структуры образца.

Однако на практике высокотемпературное воздействие все же может привести к таким изменениям в структуре материала, как ороговение (необратимое закрывание пор) и термическая деградация [1, 2]. Также необходимо отметить, что даже при продолжительной сушке (до 10-12 часов) целлюлозы при 105 °С не достигается абсолютно сухого состояния, поскольку в образцах природных полимеров всегда содержится прочно связанная со матрицей полимера вода (0.3–0.5 мас. %) [3].

Для определения сорбционной способности и основных гигроскопических параметров, таких как емкость «монослоя» адсорбата, константа адсорбционного равновесия, удельная поверхность, количество активных центров, теплота адсорбции, снимаются изотермы сорбции целлюлозой паров воды. Полученные изотермы анализируются с помощью известных уравнений Лэнгмюра [4], БЭТ (Брунауэра-Эмметта-Тейлера) [5], ГАБ (Гуггенгейм-Андерсон-де Бур) [6-8], и с помощью полученных в ходе аппроксимации данных вычисляются перечисленные выше параметры.

Для построения изотермы сорбции целлюлозой воды стандартно применяется метод изопиестических серий. Данный метод заключается в том, что объекты исследования в ёмкостях помещаются в эксикаторы с различными зна-

чениями относительного давления паров воды  $p/p_s$  ( $p_s$  – давление насыщенного пара) и выдерживаются в них в изотермических условиях до достижения равновесного влагосодержания (не менее 10 суток). Различные значения  $p/p_s$  в эксикаторах создаются насыщенными растворами солей кристаллогидратов [9-11]. Для каждой точки изотермы сорбции рассчитывается относительное значение влагосодержания  $a$  как отношение массы поглощенной образцом воды к массе сухого вещества по весовому методу (2).

Для определения влагосодержания и прочно связанной воды в целлюлозе и древесине применяют дифференциальную сканирующую калориметрию [12, 13] и весовые методы [11, 12]. Несмотря на довольно высокую точность анализа, эти методы обладают такими недостатками, как длительное время анализа, термическое воздействие на образец, во время которого происходит изменение структуры, а значит, и физико-химических свойств вещества.

Среди существующих физико-химических способов определения гигроскопических характеристик целлюлозы  $^1\text{H}$  ЯМР-релаксометрия (Low-field NMR, Time-Domain NMR) является перспективным методом анализа. Это обусловлено высокой чувствительностью  $^1\text{H}$  ЯМР-релаксации к изменениям состояний ядер атомов водорода, входящих в структуру природных полимеров и в состав молекул сорбированной воды. ЯМР-релаксометрия является методом измерения параметров ЯМР-релаксации веществ и анализа их физико-химических свойств и изменений структуры. Следует отметить, что ЯМР-релаксометрия уже довольно широко используется как метод контроля качества различных параметров (определение масличности семян и их влажности [14], анализ SFC в пищевых продуктах [15-18], определение количества белка в дрожжах [19], расчет общего содержания водорода в топливе [20]) в технологическом цикле на производстве благодаря экспресс-методикам, хорошей воспроизводимости результатов, простоте приготовления образца, неразрушаемости материала в процессе анализа, не высокой стоимости оборудования.

Область применения ЯМР низкого разрешения довольно широка еще и вследствие его достаточно высокой информативности. Например, при исследовании целлюлозы времена спин-спиновой релаксации  $T_2$ , спин-решеточной релаксации  $T_1$  и амплитуды ЯМР-релаксационных сигналов, измеряемые с помощью ЯМР-релаксометрии, могут дать информацию о степени кристалличности [21], о процентном содержании фаз с различной степенью упорядоченности [21], о степени «подвижности» молекул, о степени связи воды с целлюлозной матрицей [22-25].

На данный момент на основе  $^1\text{H}$  ЯМР-релаксации созданы приложения для определения влагосод-

держания древесины [26-29]. Большинство этих методов основано на определении соотношения амплитуд отдельных компонент сигнала ЯМР-релаксации – спада свободной индукции (ССИ) [28, 29]. Это объясняется тем, что относительно более подвижные ядра  $^1\text{H}$  молекул воды и относительно менее подвижные ядра  $^1\text{H}$  молекул углеводов и лигнина, входящих в состав древесины, имеют принципиально различные времена релаксации ( $T_2$ ) и поэтому дают отдельные компоненты в сигнале ССИ, амплитуды которых пропорциональны населенностям (количеству) протонов  $^1\text{H}$  соответствующих фракций. Недостатки подобных методов заключаются в необходимости осуществления калибровки ЯМР-анализатора, проведения сушки для определения массы сухого образца с целью расчета его протонной плотности, а также соблюдение одинаковых размеров при изготовлении образцов.

Задачей нашей работы была разработка метода оценки влагосодержания целлюлозы, а также способа построения изотерм сорбции целлюлозой паров воды с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-релаксометрии, позволяющего исключить процесс термического воздействия, процедуру взвешивания образцов и получать значения за считанные минуты.

## Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлась хлопковая целлюлоза ГОСТ 595-79.

Образцы целлюлозы помещали в пробирки Видаля с внешним диаметром 9 мм на высоту приблизительно 1.5 см, не превышающую размер относительно однородного поля возбуждения  $B_1$  радиочастотной катушки ЯМР-датчика в релаксометре. Объем заполнения пробирки являлся примерно одинаковым для всех образцов и составлял не более  $0.5 \text{ см}^3$ .

Для построения корреляционных зависимостей изотермы сорбции целлюлозой паров воды регистрировали с помощью метода изопиестических серий. Диапазон значений  $p/p_s$  составлял от 0.045 до 0.95. Значение влагосодержания  $a$  образцов рассчитывали по формуле (2). Сухое состояние достигалось в процессе сушки образцов в термостате при температуре  $105^\circ\text{C}$  в течение не менее 6 часов (до постоянного значения их массы).

Значения параметров ЯМР-релаксации определяли при помощи  $^1\text{H}$  ЯМР-анализатора "Spin Track" производства ООО "Резонансные системы" [30]. Резонансная частота датчика и магнитной системы составляла 19 МГц, время нечувствительности датчика (время «звона») – 10 мкс, длительность 90-градусного импульса равна 1.8 мкс, шаг выборки квадратурного 10-разрядного АЦП – 0.2 мкс, время спада поперечной намагниченности до половины начального значения в эксперименте ССИ на образце глицерина – не менее 500 мкс.

## Эксперимент и обсуждение

Основной используемой в работе импульсной последовательностью был спад свободной индукции или Free Induction Decay (FID) – сигнал ЯМР-релаксации поперечной намагниченности, регистрируемый после возбуждения системы протонов ядер  $^1\text{H}$  мощным радиочастотным 90-градусным ( $90^\circ$ ) импульсом.

ССИ целлюлозы представляет собой сложный сигнал, у которого можно выделить быстро спадающую короткую компоненту с амплитудой ( $A_S - A_L$ ), где  $A_S$  – максимальная амплитуда сигнала ССИ, и медленно релаксирующую длинную компоненту с амплитудой  $A_L$  (рис. 1).

Значение  $A_L$  растет с увеличением влагосодержания образца (рис. 2), а при сухом состоянии практически равно нулю, поэтому можно считать, что основной вклад в длинную компоненту сигнала ССИ влажной целлюлозы вносят протоны ядер  $^1\text{H}$  молекул воды, находящейся в пористой структуре материала. Тогда  $A_L$  будет пропорцио-

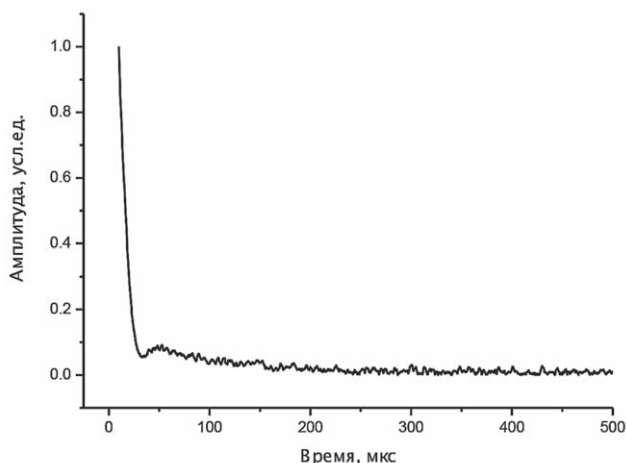


Рис. 1. Вид сигнала ССИ образца хлопковой целлюлозы в воздушно-сухом состоянии (влагосодержание равно  $\sim 5\%$  мас.)

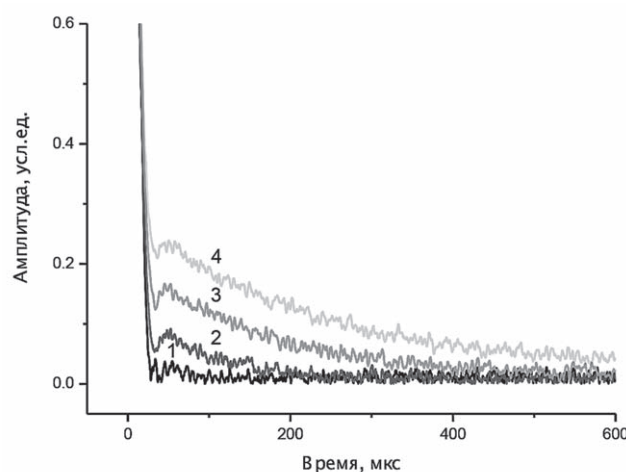


Рис. 2. ССИ образцов хлопковой целлюлозы: 1 – сухой образец, 2 – 5.2 % влажности, 3 – 8.8 % влажности, 4 – 14.6 % влажности

нальна суммарному количеству протонов ядер  $^1\text{H}$  содержащейся в целлюлозе воды. А амплитуда короткой компоненты сигнала ССИ ( $A_S - A_L$ ) оказывается пропорциональной количеству протонов в структурной твердотельной матрице материала.

Для нахождения  $A_S$  амплитуду ССИ усредняли в диапазоне  $11 \div 12$  мкс, так как время переходных процессов датчика ЯМР-релаксометра составляло 10 мкс. Значение  $A_L$  находили как среднее значение амплитуды сигнала в диапазоне  $60 \div 70$  мкс, в котором влияние релаксации длинной компоненты еще незначительно, так как время поперечной релаксации  $T_2$  протонов ядер  $^1\text{H}$ , вносящих вклад в медленно релаксирующую компоненту, составляет не менее 80 мкс (с увеличением количества воды в образце время  $T_2$  длинной компоненты ССИ возрастает). Указанные временные интервалы были также выбраны и исходя из данных уже существующих методик для измерения твердых жиров методом ЯМР-релаксации [15, 16].

Таким образом, количество протонов сорбированной воды (пропорциональное  $A_L$ ), отнесенное к количеству протонов в сухом веществе, будет давать значение влагосодержания

$$a = A_L / (A_S - A_L). \quad (3)$$

Измеряя сигналы ССИ увлажненных образцов целлюлозы и определяя количество сорбированной воды по соотношению (3), можно построить изотерму сорбции воды.

Значения влагосодержания, рассчитанные по изотермам сорбции воды целлюлозой, полученных с помощью ЯМР-релаксометрии (рассчитанных по формуле (3)), более чем в 2 раза отличаются от соответствующих значений, определенных при аппроксимации изотерм сорбции, построенных при помощи весового метода (рис. 3). Это объясняется тем, что целлюлозная матрица и содержащаяся в ней вода имеют различное удельное содержание атомов водорода на единицу массы (протонную плотность).

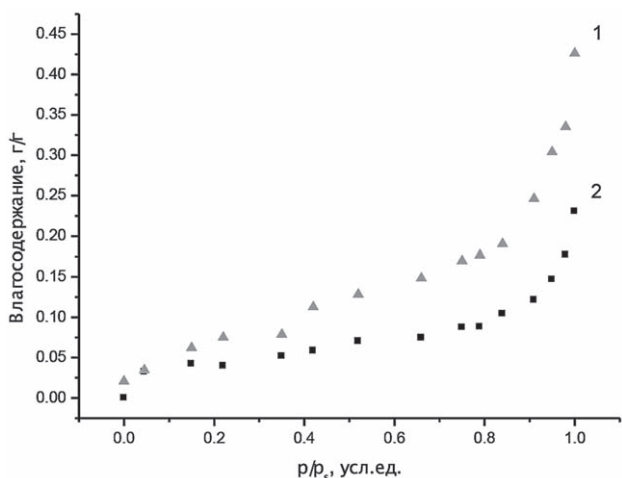


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды хлопковой целлюлозой, полученные методом ЯМР-релаксометрии (1) и весовым методом (2)

Для того чтобы избавиться от данного расхождения, нами была предложена нормировка значений ( $A_S - A_L$ ) и  $A_L$  с помощью введения параметра доли водорода  $P_H$  в общей массе молекул целлюлозы и воды в образце:

$$P_H = N_H / M_{\text{мол}}, \quad (4)$$

где  $N_H$  – число атомов  $^1\text{H}$  в молекуле,  $M_{\text{мол}}$  – молярная масса молекулы.

Для молекулы воды число атомов  $^1\text{H}$  равно двум ( $N_H = 2$ ), молярная масса равна 18 г/моль, и доля водорода составляет  $P_{\text{H(H}_2\text{O)}} = 2/18 = 0.111$ . Для глюкопиранозного кольца молекулы целлюлозы ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) число атомов  $^1\text{H}$  равно 10 ( $N_H = 10$ ), а молярная масса 162 г/моль, и  $P_{\text{H(C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)}} = 10/162 = 0.062$ . Таким образом, масса целлюлозы, полученная из ЯМР-релаксационного эксперимента, будет пропорциональна  $(A_S - A_L) \cdot 0.062$ , а масса воды –  $A_L \cdot 0.111$ .

Общее выражение для значения влагосодержания будет, очевидно, рассчитываться как

$$a = (A_L / P_{\text{H(H}_2\text{O)}}) / [(A_S - A_L) / P_{\text{H(C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)}] \quad (5)$$

Изотерма сорбции воды хлопковой целлюлозой, построенная с помощью ЯМР-релаксационных измерений при использовании выражения (5), хорошо совпадает с соответствующей изотермой, полученной весовым методом (рис. 4) со средним отклонением не более 2 %.

Использование предложенного нами метода позволяет получить также влажность целлюлозы, экстраполированную на абсолютно сухую атмосферу ( $p/p_s = 0$ ), или, другими словами, количество прочно связанной воды, которая не удаляется при стандартных условиях сушки.

Предлагаемый нами способ был протестирован в диапазоне влажностей хлопковой целлюлозы от 0 до 25 % и, учитывая, что при нормальных условиях максимальное гигроскопическое влагосодержание целлюлоз редко превосходит 20 %,

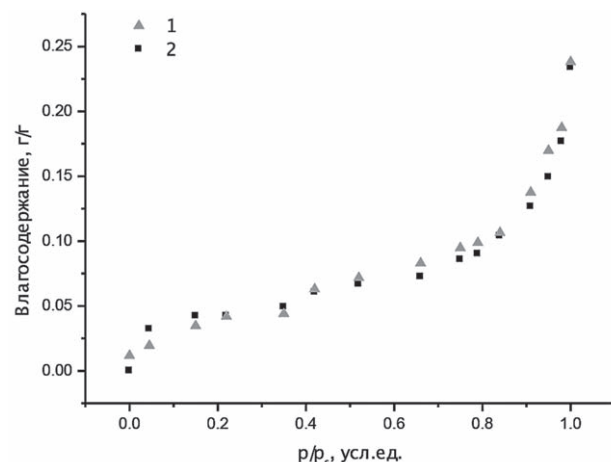


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды хлопковой целлюлозой, построенные по данным ЯМР-релаксометрии (1), нормированных при использовании выражения (3), и с помощью весового метода (2)

может использоваться при построении изотерм адсорбции при давлении паров воды от нуля до состояния точки росы. Предлагаемый способ обладает рядом преимуществ перед существующими при определении влагосодержания целлюлозы и древесины:

- не требуется сушка образца до достижения сухого состояния;
- по отношению амплитуд компонент ССИ можно получить значение содержания прочно связанной воды в сухом состоянии образца (при  $p/p_s=0$ );
- не требуется процедура взвешивания образцов;
- для оценочных измерений при *a priori* известной брутто-формуле полимера не требуется калибровка;
- образец не разрушается во время измерений.

## Выводы

Предлагаемый в работе принцип оценки влагосодержания целлюлозы с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-релаксометрии может являться основой для разработки методики экспресс анализа влагосодержания и количества прочно связанной воды в целлюлозе, а также может быть использован в построении изотерм сорбции целлюлозой паров воды или некоторых других низкомолекулярных веществ. Данный подход может найти применение в определении влагосодержания и таких материалов растительного происхождения, как, например, крахмал, хитин, хитозан, других гидрофильных полимеров с регулярной структурой, а также природных материалов с более сложным составом, таких как древесина, что, возможно, потребует дополнительного исследования условий масштабирования.

*Работа выполнена при грантовой поддержке Минобрнауки РФ.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Röder T., Sixta H.. Thermal treatment of cellulose pulps and its influence to cellulose reactivity // Lenzinger Berichte. 2004. V. 83. P. 79-83.
2. Newman R.H., Hemmingson J.A. Cellulose Co-crystallization in Hornification of Kraft Pulp // 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry: Oral Presentations, 1997. Montréal. P. O1-1-O1-4.
3. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
4. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. of the American Chemical Society. 1916. V. 38, N. 11. P. 2221-2295.
5. Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. of the American Chemical Society. 1938. V. 60. 309. P. 309-315.
6. Guggenheim E.A. Application of Statistical Mechanics. Oxford: Clarendon Press, 1966. 211 p.
7. Anderson R.B. Modification of BET equation // J. of the American Chemical Society. 1946. V. 68. P. 686-691.
8. De Boer J.H. The Dynamical Character of Adsorption. Oxford: Clarendon Press Inc., 1953. P. 54-59.
9. Labuza T.P. Measurement of Water Activity Using Isopiestic Method // Current Protocols in Food Analytical Chemistry / Contributed by Sablani S.S., Rahman M.S., and Labuza T.P. John Wiley & Sons, Inc. 2001. A2.3.10.
10. Gennadios A., Weller C.L. Moisture Adsorption by Grain Protein Films // American Society of Agricultural Engineers. 1994. V. 37, N. 2. P. 535-539.
11. Грунин Ю.Б. Анализ системы целлюлоза-вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса. Дис. ... д-ра хим. наук. Рига: ИХД АН Латвии, 1989. 448 с.
12. Hard-to-remove water in cellulose fibers characterized by thermal analysis: A model for the drying of wood-based fibers / S. Park et [al.] // TAPPI Journal. July 2007. P. 10-16.
13. Studies on the interaction of water with ethylcellulose: Effect of polymer particle size / A.M. Agrawal et [al.] // AAPS PharmSciTech. 2003 December. V.4. I.4. P. 469-479.
14. ISO10565: Oilseeds – Simultaneous determination of oil and water contents – Method using pulsed nuclear magnetic resonance spectrometry. 1998. 12 p.
15. ISO 8292: Animal and Vegetable Fats and Oils – Determination of Solid Fat Content – Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Method – Part 1: Direct method. 2008. 27 p.
16. ISO 8292: Animal and Vegetable Fats and Oils – Determination of Solid Fat Content – Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Method – Part 2: Indirect method. 2008. 16 p.
17. Water/moisture and fat analysis by time-domain NMR / H. Todt et [al.] // Food Chemistry. 2006. V. 96. P. 436-440.
18. Грунин Л.Ю., Никольская Е.А., Карасев Д.В. Применение импульсной последовательности Солид Эхо для измерения содержания твердого жира методом протонной магнитной релаксации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 12. С. 37-39.
19. Экспресс-метод определения белка в дрожжах и дрожжевых продуктах при помощи ЯМР релаксометра / Л.Ю. Грунин и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т.74, № 1. С. 12-15.
20. ASTM D7171: Standard Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products by Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2011. 6 p.
21. Микроструктура волокон целлюлозы и ее изучение методом  $^1\text{H}$  ЯМР релаксации / Ю.Б.

Грунин и [др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2012. Т. 54, № 3. С. 397-405.  
22. Vittadini E., Dickinson L.C., Chinachoti P.  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  NMR mobility in cellulose // Carbohydrate Polymers. 2001. V. 46. P. 49-57.  
23. Leisen J., Beckham H.W., Leisen M.B. Sorption Isotherm Measurements by NMR // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2002. V. 22. P. 409-422.  
24. Ono H., Inamoto M., Okajima K. Spin-lattice relaxation behaviour of water in cellulose materials in relation to the tablet forming ability of microcrystalline cellulose particles // Cellulose. 1997. V. 4. P. 57-73.  
25.  $^1\text{H}$ -NMR relaxation of water molecules in the aqueous microcrystalline cellulose suspension systems and their viscosity / H. Ono et [al.] // Cellulose. 1998. V. 5. P. 231-247.  
26. Almeida G., Gagne S., Hernandez R. E.A NMR study of water distribution in hardwoods at

several equilibrium moisture contents // Wood Science and Technology. 2007. V. 41. P. 293-307.  
27. Thygesen L.G., Elder T. Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated Norway Spruce monitored during drying below fiber saturation using Time Domain NMR // Wood and Fiber Science. 2009. V. 41, N. 2. P. 194-200.  
28. Hartley I.D., Kamke F.A., Peemoeller H. Absolute moisture content determination of Aspen wood below the fiber saturation point using pulsed NMR // Holzforschung. 1994. V. 48. P. 474-479.  
29. A single point NMR method for an instantaneous determination of the moisture content of wood / M. Merela et [al.] // Holzforschung. 2009. V. 63. P. 348-351.  
30. ООО «Резонансные системы» [Электронный ресурс]: <http://www.nmr-design.com/ru/> (дата обращения 17.12.2012).

## A DIRECT PRINCIPLE OF CELLULOSE MOISTURE CONTENT MEASUREMENT BY $^1\text{H}$ NMR RELAXOMETRY

*E.A. Nikolskaya<sup>1,2</sup>, L.Yu. Grunin<sup>1</sup>, Yu.B. Grunin<sup>1</sup>, Y. Hiltunen<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Volga State University of Technology  
424000, Russia, Mary El Republic, Yoshkar-Ola, Lenin sq., 3*

*<sup>2</sup>University of Eastern Finland  
Yliopistonranta 1, P.O. Box 1627, FI-70211 Kuopio, Finland  
[e\\_nikolskaya@mail.ru](mailto:e_nikolskaya@mail.ru)*

A novel express approach is suggested for determination of moisture of cellulose. This method also allows measurement of adsorption isotherm of water and other adsorbates on cellulose by using  $^1\text{H}$  NMR-relaxometry, assuming no necessity of sample drying and initial weighting. The proposed technique can be used to estimate the amount of firmly bounded water and has been successfully applied for measurements of relative moisture content below 25 % for cotton cellulose samples.

**Key words:** cellulose, moisture content, sorption capability, adsorption isotherm, NMR-relaxation.