



Metrologia pomiarów masy i zawartości wody w przemyśle kosmetycznym

dr Sławomir Janas, janas@radwag.pl
 dr Martyna Roszowska-Jarosz
 Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji Radwag
 Wagi Elektroniczne

WSTĘP

Jakość każdego produktu, także tego kosmetycznego jest sumą wielu procesów fizycznych, chemicznych w efekcie których z mieszaniny składników otrzymuje się produkt, którego inherentne cechy są zgodne z pierwotnymi założeniami. Uzyskanie akceptowanej jakości nie jest proste i oczywiste, zwłaszcza gdy należy uwzględnić wymagania konsumenta oraz realia ekonomiczne. Sukces ekonomiczny i rynkowy jest zazwyczaj efektem wiedzy, umiejętnie wykorzystanej w procesie produkcyjnym. Należy zauważyć, że wytwarzanie produktów w systemie wielkoseryjnym wymaga ciągłego mierzenia istotnych parametrów jakościowych produktu lub procesu. Sposób mierzenia jest zdefiniowany przez metodykę pomiarów a interpretacja wyników w zakresie tolerancji i błędów wykorzystuje metrologię.

Mierzenie masy produktu, jego objętości, średniej ilości oraz innych parametrów fizyko-chemicznych jest konieczne także jako element definiujący stabilność produkcji oraz dla potwierdzenia zgodności produktu z wymaganiami wewnętrznymi lub normatywnymi. Powyższe zależności dotyczą wielu parametrów jakościowych produktów kosmetycznych w tym także pomiaru masy czy też zawartości masy suchej.



Rysunek 1. Waga PS 1000.R2 w procesie recepturowania składników

Wydaje się że wykonywanie pomiarów jest proste, ale o dokładności analizy decyduje stabilność systemu wagowego oraz zastosowana metoda badania. Obecnie pomiary mogą być wykonywane z rozdzielczością nanogramów w cyklach manualnych i automatycznych, co jest dodatkowym utrudnieniem.

Nie jest tajemnicą, że większość procesów produkcyjnych i kontrolnych działa zgodnie z wymaganiami Systemów Zarządzania Jakością, takich jak PN-EN ISO 9001:2015, ISO PN-EN ISO/IEC 17025:2018, czy PN-EN ISO 22716:2009. Niestety te akty normatywne tylko ogólnie opisują wymagania w zakresie dokładności pomiarów, nie podając gotowych rozwiązań jak tę dokładność uzyskać.

METROLOGIA W PRZEMYŚLE KOSMETYCZNYM

Referencyjnym punktem odniesienia dla przemysłu kosmetycznego jest norma PN-EN ISO 22716:2009. Kosmetyki. Dobre Praktyki Produkcji (GMP). Przewodnik Dobrych Praktyk Produkcji. Jak większość norm ma ona charakter ogólny w zakresie zapisów dotyczących urządzeń i przyrządów pomiarowych, np. punkt 7. „na każdym etapie operacji wytwarzania i konfekcjonowania należy podejmować działania mające na celu uzyskanie wyrobu gotowego spełniającego określone charakterystyki” oraz „należy zdefiniować kontrole podczas procesu oraz ich kryteria akceptowalności”. Dotyczy to także Laboratorium Kontroli Jakości, które „...powinno stosować wszelkie metody badań niezbędne do potwierdzenia, że produkt spełnia kryteria akceptowalności”. Z drugiej strony ogólność zapisów normy pozwala na taki dobór metod badawczych, także tych w zakresie pomiarów masy, które są szybkie, pewne, gwarantując stabilność niezależnie od warunków ich realizacji.

Należy zauważyć, że głównym wymaganiem systemowym dla większości wag jest okresowe wzorcowanie, które zapewni utrzymanie spójności pomiarowej. Jednak z praktycznego punktu widzenia bardziej istotne są tzw. SOP tj. Standard Operation Procedure, które pozwalają monitorować stan techniczny wag znacznie częściej, praktycznie codziennie. W tym przypadku kluczowa jest wiedza praktyczna i metrologiczna w zakresie działania systemów wagowych, czyli co, w jaki sposób i kiedy należy sprawdzać.

Pomiar masy z wykorzystaniem wag elektronicznych polega na mierzeniu siły grawitacyjnej z jaką badana próbka jest przyciągana przez Ziemię. Współczesna aplikacja tej metody wykorzystuje zaawansowane układy pomiarowe wysokich rozdzielczości, tak jak przypadku wag analitycznych serii XA 82/220.5Y, co pozwala mierzyć masę próbek z rozdzielczością w zakresie $10^{-4} + 10^{-7}$ grama.



Rysunek 3. Waga XA 82/220.5Y, błąd losowy i systematyczny serii pomiarów

Niezależnie od konstrukcji wagi, ocena dokładności pomiaru masy powinna się sprowadzać do wyznaczenia wartości błędów losowych oraz błędów systematycznych¹. Miarą błędów losowych jest odchylenie standardowe (S) z serii pomiarów. Wartość ta jest silnie zależna od metody ważenia, dynamiki zmian warunków zewnętrznych, specyfiki ważonego obiektu, umiejętności poprawnego ważenia itd. Realnie oceniając istotne znaczenie ma tylko jeden z tych czynników. Zmienność błędów losowych dla różnych obiektów zaprezentowano w tabeli 1.



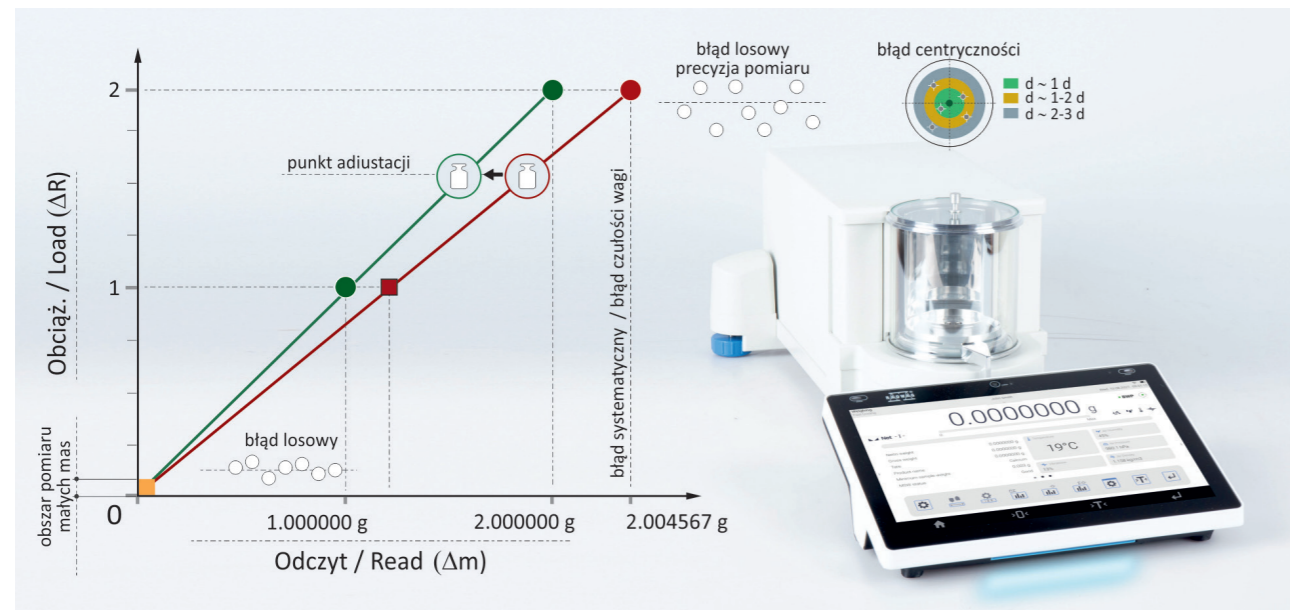
Rysunek 2. Kontrola parametrów metrologicznych – dział KJ firmy Radwag

Tabela 1. Waga AS 310.X2 – błąd losowy wagi dla obiektów o różnych masach i objętościach

	pojemnik ABS ø 80x110 mm	wzorec masy 100 g	zlewka Simax 1000 ml	wzorec masy 20 g	kolba Simax 50 ml
1	110,4744 g	99,9997 g	263,9665 g	19,9999 g	44,6133 g
2	110,4739 g	99,9998 g	263,9668 g	19,9998 g	44,6130 g
3	110,4734 g	99,9998 g	263,9660 g	20,0000 g	44,6126 g
4	110,4731 g	99,9998 g	263,9661 g	19,9999 g	44,6126 g
5	110,4731 g	99,9997 g	263,9654 g	19,9998 g	44,6124 g
6	110,4739 g	99,9998 g	263,9650 g	19,9999 g	44,6121 g
\bar{x}	110,4736 g	99,9998 g	263,9660 g	19,9999 g	44,6127 g
S	0,0005 g	0,0001 g	0,0007 g	0,0001 g	0,0004 g

Zaburzenia w precyzji pomiarów mogą być efektem warunków w jakich pracuje waga, wielkość obiektu ma znaczenie, elektrostatyka jest zjawiskiem fałszującym wyniki pomiarów, zjawiska sorpcji i desorpcji wilgoci również są niekorzystne. Wszystkie powyższe czynniki powinny być uwzględnione podczas wyznaczania rzeczywistej dokładności jaką można uzyskać w danej metodzie pomiarowej.

Błąd systematyczny określa różnicę między wartością zmierzoną a wartością prawdziwą, jest on eliminowany poprzez tzw. adiustację wewnętrzną wag, która jest standardem wszystkich wag laboratoryjnych jakie produkuje firma Radwag Wagi Elektroniczne. Zasadę działania adiustacji zaprezentowano na rysunku 4.



Rysunek 4. Zasada działania adiustacji – korekta czułości wagi

Z pobieżnej analizy wykresu zaprezentowanego na rysunku 4 wynika, że błąd systematyczny, o ile on występuje ma istotne znaczenie tylko wówczas, gdy masa próbki jest znaczna. Dla próbek których masa nie jest większa niż 10% obciążenia maksymalnego wagi, decydujące znaczenie dla dokładności procesu ważenia ma tylko błąd losowy – patrz obszar pomiaru małych mas.

PROCEDURY KONTROLNE

Dokładność pomiaru masy jak wspomniano wcześniej jest zależna od kilku czynników. Jeżeli założymy, że warunki pracy w laboratorium są stabilne, to dokładność pomiaru masy określają takie parametry jak błąd losowy, błąd systematyczny oraz błąd centryczności.

W stabilnych warunkach błąd losowy ma wartość stałą, którą można wyznaczyć poprzez serię pomiarów, tak jak pokazano to w tabeli 1. Błąd centryczności zazwyczaj ma wartość bardzo małą, rzędu kilku jednostek, a ponadto dobra praktyka laboratoryjna (GLP) wymaga umieszczania ładunków na środku szalki. Kontrola codzienna sprawdza się zatem do sprawdzenia wartości błędu systematycznego, najczęściej w 2 punktach zakresu pomiarowego wagi. W tabeli 2 pokazano potencjalną zmienność parametrów metrologicznych zależnie od obciążenia wagi.

Tabela 2. SOP dla podstawowych parametrów metrologicznych wag

Parametr	Obciążenie -10% Max	Obciążenie -50% Max	Obciążenie -100% Max
Czułość / błąd systematyczny	-	- / +	+
Centryczność	-	-	- / +
Powtarzalność / Błąd losowy	+	+	- / +

Legenda: - kontrola nie jest wymagana
- / + kontrola może być wykonana, jeżeli limity ważenia są bardzo rygorystyczne
+ kontrola powinna być wykonana

Użyte podczas testu wzorce masy powinny mieć masę zbliżoną do masy ważonych obiektów. Wybór może być trudny, gdy waga jest wykorzystywana w całym zakresie pomiarowym. Dobór



wzorców masy jest indywidualną decyzją każdego laboratorium, ale można przy tym uwzględnić fakt, iż wartość błędu losowego jest stała w dolnym zakresie obciążenia wagi. Przykład codziennej SOP dla badania czułości wagi XA 82/220.5Y pokazano w tabeli 3. Parametry metrologiczne wagi:

- Obciążenie maksymalne 220 g
- Działka elementarna d = 0.01 mg / 0.1 mg
- Pomiar z dokładnością 0.01 mg w zakresie do Max 82 g, pomiar masy filtrów
- Pomiar z dokładnością 0.1 mg w zakresie 82 + 220 g, inne naważki o większych masach

Tabela 3. Przykład procedury SOP dla wagi XA 82/220.5Y

PROCEDURA	Przykład	
1. Obciążyć szalkę wagi wzorcem o masie ok. 1/2 Max	100.0009 g	
2. Zdjąć obciążenie z szalki wagi i wyzerować wskazanie wagi	0.00000 g	
3. Wykonać adiustację wagi	-----	
4. Umieścić na środku szalki wagi pierwszy wzorec masy, zanotować stabilny wynik pomiaru	0.49998 g	
5. Sprawdzić czy wynik pomiaru znajduje się w tolerancji jaką zdefiniowano dla tego obciążenia	Tolerancja (+) Tolerancja (-)	0.50003 g 0.49997 g
6. Zdjąć obciążenie z szalki wagi i wyzerować wskazanie wagi	0.00000 g	
7. Umieścić na środku szalki wagi drugi wzorec masy, zanotować stabilny wynik pomiaru	100.0003 g	
8. Sprawdzić czy wynik pomiaru znajduje się w tolerancji jaką zdefiniowano dla tego obciążenia	Tolerancja (+) Tolerancja (-)	100.0005 g 99.9995 g

Komentarz

- rzeczywista masa wzorców użytych podczas testów jest podana w świadectwie wzorcowania
- dla wzorca o masie 0.5 g pomiar odbywa się z dokładnością 0.01 mg
- dla wzorca o masie 100 g pomiar odbywa się z dokładnością 0.1 g
- zerowanie wskazania wagi po zdjęciu wzorca 100 g umożliwi pomiar masy z dokładnością 0.01 mg

Realnie oceniając kompleksowe sprawdzenia wagi powinno być wykonane tylko w ramach tzw. kwalifikacji operacyjnej, a zapisy z tego procesu powinny być przechowywane celem wykazania tego, że waga spełnia wymagania dla ważenia o zdefiniowanej dokładności pomiaru.

POMIAR ZAWARTOŚCI WODY

Woda jest jednym z ważniejszych składników wielu produktów spożywczych i chemicznych. Szacuje się że może stanowić nawet do 70% składu kosmetyku w którym pełni rolę rozpuszczalnika substancji aktywnych, ale istotnie wspomaga także tworzenie emulsji stosowanych do tworzenia kremów i balsamów. Badania zawartości wody mogą być realizowane metodą suszenia konwekcyjnego, ale należy zauważyć, że czas analizy w tych metodach wynosi około 2-3 godzin. Z tego względu nie są one powszechnie stosowane, raczej poszukuje się metod szybszych, które zapewniają wymaganą dokładność analizy. Do takich metod należy zaliczyć metodę suszenia z wykorzystaniem wagosuszarki w której próbka jest ważona i ogrzewana w kontrolowanej temperaturze w tym samym czasie.

Wzrost temperatury próbki w tej metodzie jest efektem emisji promieniowania podczerwonego oraz konwekcyjnego ruchu ciepłego powietrza wewnątrz komory suszenia. Ten sposób ogrzewania próbki jest istotnie różny względem metod normatywnych (PN-EN). Z tego względu uzyskiwanie wyników dokładnych w metodzie wykorzystującej wagosuszkę wymaga przeprowadzenia walidacji dla procesu suszenia. Podczas tego procesu wykonywane są testy tej samej próbki metodą referencyjną, a następnie dokonuje się optymalizacji metody wagosuszkowej w zakresie:

- temperatury suszenia
- wielkości masy próbki
- metody przygotowania i suszenia próbki
- kryterium zakończenia procesu suszenia

Proces walidacji uznaje się za zakończony pomyślnie, gdy różnica między wynikami zawartości wody jakie uzyskano metodą referencyjną i wagosuszkową mieści się w akceptowanym limicie. Widok wagosuszarek podczas badań pokazano na rysunku 5.



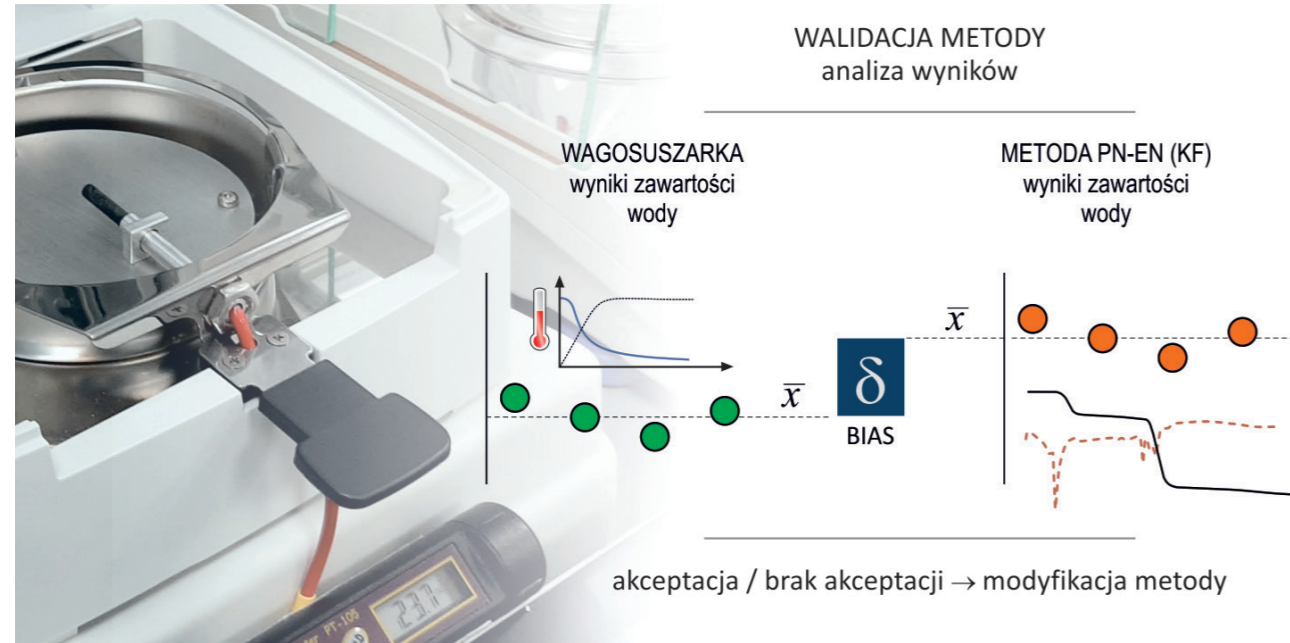
Rysunek 5. Wagosuszarki serii MA 50.X2 oraz MA 50/1.5Y w badaniach laboratoryjnych

Pomiar zawartości wody wydaje się dość prosty do wykonania i faktycznie tak jest, ale kluczowe jest pytanie, czy uzyskany wynik jest dokładny tzn. czy pokazuje on rzeczywistą zawartość wody lub masy suchej w badanej próbce. W procesie suszenia rejestrowany jest ubytek masy próbki czasie jej ogrzewania, ale proces ten może być zakłócany wówczas, gdy zachodzą zjawiska powierzchniowego spalania próbki (proszki) lub na powierzchni próbki tworzy się nieprzepuszczalna cienka warstwa. W tym drugim przypadku część wilgoci zostanie uwięziona w dolnych warstwach próbki. Poza sferą metrologii istotny jest czas analizy, zwłaszcza tam gdzie występuje sprzężenie zwrotne na linii kontrola jakości – dział produkcji. Optymalizacja pracy wagosuszarki powinna zatem uwzględniać także ten aspekt „czas to pieniądz”.

Okresowa kontrola poprawności działania wagosuszarki może być zrealizowana dla pomiarów masy, wtedy wykorzystywane są wzorce masy. Należy jednak wyraźnie zauważyć, że pomiar zawartości wody jest pomiarem różnicowym, więc nie jest wymagane dokładne odmierzenie masy początkowej próbki. Z tego też powodu wzorcowanie wagosuszarki dla pomiarów masy należy uznać za zbędne, gdy wagosuszarka jest wykorzystywana tylko do pomiarów zawartości wody. Niewątpliwie istotne znaczenie ma temperatura suszenia, którą można okresowo kontrolować wykorzystując dedykowany termometr kontrolny. Oczywiście punkty dla kontroli temperatury i interwały są ustalane przez Laboratorium, co znajduje odzwierciedlenie w Systemie Zarządzania Jakością.

Należy tu wyraźnie oddzielić dwa obszary, a mianowicie: stwierdzenie poprawności ważenia i wskazań temperatury wagosuszarki nie jest jednoznaczne z tym że wynik zawartości wody dla analizowanej próbki jest dokładny. Bardzo ważny jest transfer ciepła i masy w strukturze próbki, gdy jest ona ogrzewana. To pokazuje jak bardzo istotna jest walidacja, jest wręcz niezbędna. Z wieloletniej praktyki wiadomo, że nie każde laboratorium ma możliwości i wiedzę jak ten proces przeprowadzić. W takim przypadku Laboratorium Badawcze Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji firmy Radweg we współpracy z użytkownikiem wagosuszarki wykonuje walidację i przekazuje wyniki do oceny. Widok termometru kontrolnego oraz analizę wyników z walidacji pokazano na rysunku 6.

Określanie zawartości wody czy też masy suchej nie jest takie proste jak się to wydaje, gdyż w tym procesie mamy połączenie pomiaru ubytku masy próbki ze wzrostem jej temperatury. Dynamika zmian masy próbki będzie zależna od struktury próbki, zdolności pochłaniania promieniowania IR, grubości próbki, temperatury suszenia itd. To dość skomplikowany proces, jednak zawsze powinien on dawać wyniki dokładne. W poszukiwaniu optymalnych parametrów suszenia zawsze warto podjąć współpracę z Laboratorium Producenta, tak jak to jest możliwe w przypadku firmy Radweg. Należy zauważyć, że wagosuszarka jest uniwersalnym urządzeniem tzn. każdy rodzaj próbki można suszyć, ale nie w każdym przypadku uzyska się wyniki dokładne. Oczekiwany limit dla błędu losowego



Rysunek 6. Kontrola temperatury suszenia, ocena procesu walidacji

Mając na uwadze powyższe informacje należy stwierdzić, że pomiar zawartości wody z zasady nie musi być dokładny, choć takich wyników oczekuje większość użytkowników wagosuszek. Tę dokładność pomiaru można uzyskać tylko poprzez testy porównawcze i optymalizację parametrów suszenia.

PODSUMOWANIE

Praktycznie każdy przyrząd pomiarowy wymaga nadzoru metrologicznego, którego zadaniem jest szybkie i pewne określenie przydatności tego przyrządu do pomiarów jakie aktualnie będą wykonywane. Zakres kontroli powinien być ograniczony do minimum, gdyż zadaniem personelu jest raczej kontrola jakości procesu lub produktu, a nie koncentrowanie się na skrupulatnym sprawdzaniu wag czy też wagosuszek. Wydaje się że jednym z ważniejszych parametrów jest określenie tego jak dokładnie pomiar ma być dokonany. Jest to punkt wyjścia dla wymagań jakie będą postawione dla procesu ważenia czy też badania zawartości wody. Nie jest tajemnicą, że dokładność pomiaru masy może być poza limitem, gdy w środowisku pracy występują czynniki zakłócające pracę wagi lub te mające wpływ na parametry fizyko-chemiczne ważonej próbki. Wpływ tych czynników można minimalizować poprzez zmianę parametrów pracy wagi lub poprzez elementy takie jak osłony przeciwpodmuchowe, dejonizatory itd. Niestety nie ma jednego uniwersalnego rozwiązania, więc każdy przypadek należy rozważać indywidualnie.

tw. rozrzut wskazań może być zbyt duży względem wymagań jakościowych, technologicznych czy też branżowych, jednak każda informacja jest cenna, trzeba tylko ją umiejętnie wykorzystać. ■

Bibliografia:

1. PN-EN ISO 22716. Kosmetyki. Dobra praktyka produkcji (GMP). Przewodnik dobrych praktyk produkcji.
2. PN-ISO 5725-2. Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych. Część 1: ogólne zasady i definicje.
3. PN-EN ISO 9001. Systemy Zarządzania Jakością. Wymagania
4. PN-EN ISO/IEC 17025. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
5. Janas, S., Cieplucha P., Roszowska-J, M., Stosur, K. Metrologia w Laboratorium. Systemy wagowe stosowane w badaniach naukowych oraz przemyśle. Radweg Metrology Research and Certification Center, 2024, 2, 1-54.
6. Janas, S. Pomiar masy. Leksykon podstawowych terminów metrologicznych. Radweg Metrology Research and Certification Center, 2023, 9, 1-40.
7. Janas, S. Pomiar w skali mikro. Radweg Metrology Research and Certification Center, 2022, 11, 1-72.
8. Kowalska M., Janas S., Woźniak M. Validation of the water content determination method using a moisture analyzer as an important factor in ensuring the quality of the measurement. *Towaroznawcze Problemy Jakości* 2018, 2(55), 44-55.