

Systemy wagowe dla wzorcowania i sprawdzania pipet tłokowych

zgodność z ISO 8655:2022

OCENA EFEKTU PAROWANIA CIECZY

Phd Sławomir Janas – Head of Testing Laboratory,
MSc Agnieszka Żukowska – Deputy Head of Calibration Laboratory
Radwag Metrology Research and Certification Center, Poland



Copyright by RADWAG Wagi Elektroniczne
Radom 2023

Wydanie I

RADWAG Wagi Elektroniczne

26-600 Radom, ul. Toruńska 5

Tel. 48 48 38 48 800, fax 48 48 385 00 10

e-mail: radom@radwag.pl

www.radwag.com

Spis treści

1.	Wstęp	5
2.	Przyrządy pomiarowe	6
3.	Efekt parowania i konwersja pomiaru masy	10
4.	Procedura sprawdzania efektu parowania cieczy	12
4.1.	Stabilność wilgotności kurtyny parowej	14
4.2.	Mikrowagi MYA 21.5Y.P, XA 6/21.5Y.M.A.P – efekt parowania cieczy	16
4.3.	Wagi serii XA – efekt parowania cieczy	18
4.4.	AP 12.5Y – efekt parowania cieczy	21
5.	Wnioski	24

1. Wstęp

Konsekwencją rozwoju w każdym obszarze związanym z pomiarami jest wprowadzanie na rynek coraz to doskonalszych przyrządów pomiarowych. Dla wielu z nich istnieją normy branżowe, które wprowadzają pewien porządek a zarazem ograniczenia w zakresie konstrukcji tych przyrządów, czego przykładem są pipety tłokowe. Ostatnie wydanie normy ISO 8655 było datowane na rok 2002, więc z perspektywy roku 2023 było już archaiczne. Nowelizacja normy ISO 8655 jaka ukazała się w roku 2022 wprowadziła dość istotne zmiany dla wszystkich użytkowników pipet tłokowych oraz tych podmiotów i organizacji które zajmują się okresowym sprawdzaniem i wzorcowaniem tych przyrządów pomiarowych. Główne zmiany względem wydania z roku 2002 dotyczą:

1. zmieniono dane dotyczące niepewności pomiarów przyrządów testowych w Tabeli 1 i 2 w związku z normą ISO/TR 20461;
2. usunięto Załącznik B;
3. dodano Punkt 4 „Wymagania ogólne”;
4. dodano Wzór nr (2) w oparciu o normę ISO 4787

W związku z tymi zmianami należy dokonać rewalidacji wielu systemów pomiarowych celem określenia tego czy są one nadal zgodne z wymaganiami normy ISO 8655:2022. Z metrologicznego punktu widzenia istotne są wymagania dotyczące niepewności przyrządów pomiarowych, czyli wag, termometrów, higrobaryometrów stosowanych w procedurze grawimetrycznego badania objętości pipet tłokowych.

W dalszej części tego opracowania przedstawiono obowiązujące wymagania w odniesieniu do systemów wagowych jakie oferuje w tym zakresie firma Radwag.

2. Przyrządy pomiarowe

Kontrola objętości pipety tłokowej odbywa się poprzez pomiar masy cieczy wydalonej z pipety a następnie konwersji wyniku ważenia do jednostki objętości. Można zatem powiedzieć, że pierwszym istotnym przyrządem pomiarowym w tym procesie jest waga która powinna zapewniać szybki i precyzyjny pomiar masy, tak jak w przypadku systemów wagowych produkcji Radwag. Znowelizowane wymagania wg. ISO 8655-6:2022 dla wag przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Minimalne wymagania dotyczące wag

Objętość znamionowa badanego przyrządu (V)	Działka elementarna (d)	Powtarzalność (s) ^a	Niepewność rozszerzona pomiaru U (k = 2) ^{a, b}
	mg	mg	mg
1	2	3	4
0,5 µl ≤ V < 20 µl	0.001 ^c 0.01 ^d	0.006 ^{c,e} 0.03 ^d	0.012 ^{c e} 0.06 ^d
20 µl ≤ V < 200 µl	0.01	0.025	0.05
200 µl ≤ V ≤ 10 ml	0.1	0.2	0.4
10 ml < V ≤ 1000 ml	1	2	4
1000 ml < V ≤ 2000 ml	10	10	40

Legenda:

a – wartość powtarzalności i zastosowanej niepewności rozszerzonej pomiaru podane w tej tabeli dotyczą wyznaczania objętości dla pipety jednokanałowej. Gdy waga jednokanałowa służy wyłącznie do wyznaczania objętości w pipetach wielokanałowych, wartości powtarzalności i zastosowanej niepewności rozszerzonej pomiaru są dwukrotnie wyższe od wartości podanych w tej tabeli.

b – zastosowaną niepewność rozszerzoną pomiaru można oszacować na podstawie przewodników EURAMET cg-18, ver. 4.0 lub ASTM E898 dla wartości objętości znamionowej. Zastosowana niepewność rozszerzona pomiaru obejmuje nieskorygowane błędy, jak również możliwy dryft i wpływ otoczenia na czułość wagi. Zastosowana niepewność rozszerzona pomiaru może być zaczerpnięta ze świadectwa wzorcowania wagi lub obliczona oddzielnie.

c – waga jednokanałowa.

d – waga wielokanałowa. Wagi wielokanałowe z działką elementarną 0,01 mg mogą być używane do prób pipet wielokanałowych o objętościach znamionowych poniżej 20 µl tylko wtedy, gdy niepewność rozszerzona pomiaru jest mniejsza niż jedna czwarta maksymalnego

dopuszczalnego błędu systematycznego dla pipety.

e – w przypadku pipet jednokanałowych o objętości znamionowej mniejszej niż 2 μl należy zastosować wagę, której powtarzalność i niepewność rozszerzona jest lepsza niż wartości podane w tabeli. Wymaganie: niepewność rozszerzona powinna być mniejsza niż jedna czwarta maksymalnego dopuszczalnego błędu systematycznego pipety.

Dobór wagi do procedury sprawdzania lub wzorcowania pipet tłokowych powinien uwzględniać objętość nominalną badanej pipety oraz wartość działki elementarnej wagi, ale kluczowa jest niepewność pomiaru masy związana z prowadzonym pomiarem. W starym wydaniu normy ISO 8655 z roku 2002 określono dla wag graniczną wartość niepewności standardowej, a w nowym wydaniu tej samej normy zdefiniowano graniczną wartość dla niepewności rozszerzonej. Jest to dość istotna różnica w podejściu do oceny jakości wyniku ważenia. Z tego względu wartości prezentowane w kolumnie 4 tabeli 1 mają znacznie większe wartości względem zapisów w dokumencie z roku 2002. Niepewność rozszerzoną należy wyliczyć zgodnie z wymaganiami zawartymi w EURAMET cg-18 Version 4.0, Guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments lub ASTM E898, Standard Practice for Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments. Procedura wyliczania niepewności rozszerzonej wg. tych przewodników jest dość skomplikowana, ale tę informację można znaleźć także w świadectwie wzorcowania wagi. Taki dokument wydaje akredytowane Laboratorium Pomiarowe AP 069 działające w strukturach Centrum Metrologii, Badań i Certyfikacji. Fragment tego dokumentu z istotnymi informacjami pokazano na rys. 1.

Świadectwo wzorcowania wydane przez LABORATORIUM AKREDYTOWANE Nr AP 069 Calibration certificate issued by the ACCREDITED LABORATORY No. AP 069					
Data wydania: 29.05.2023 Date of issue: 29.05.2023	Nr świadectwa 5336/2016/23 Certificate no. 5336/2016/23			Strona 2/2 Page 2/2	
Wynik wzorcowania (Calibration result)		Wyniki przeprowadzonego wzorcowania przedstawione poniżej odnoszą się wyłącznie do obiektu wzorcowania opisanego na pierwszej stronie świadectwa. (The calibration results presented below refer only to the calibration object described on the first page of the certificate)			
Urządzenie adiustacyjne (Adjustment device)		wewnętrzne (internal)			
BŁĄD POMIARU I POWTARZALNOŚĆ ERROR OF MEASUREMENT AND REPEATABILITY					
Obciążenie (Load)	Masa wzorca (Standard mass)	Wskazanie (Indication)	Błąd pomiaru (Indication error)	Odchyl. standard. (Standard dev.)	Niepow. pomiaru (Measurem. uncertainty)
L (g)	m_{REF} (g)	I (g)	$E(I)$ (g)	S (g)	$U(E)$ (g)
0,001	0,0010025	0,001000	-0,000002	0,0000016	0,000002
0,1	0,1000024	0,100001	-0,000002	0,0000014	0,000003
1	1,000002	0,999990	-0,000012	0,0000013	0,000005
20	19,999981	19,999963	-0,000018	0,0000010	0,000018
50	49,999963	49,999908	-0,000055	0,0000026	0,000039
Autoryzował / Authorized					

Rys. 1. Niepewność pomiaru masy zależnie od zastosowanego obciążenia

Obciążenie dla których wyznaczono niepewność pomiaru dobrano w taki sposób żeby obejmowały one typowe objętości pipet tłokowych. Przy założeniu, że 1 mg = 0,001 ml, niepewność pomiaru wyznaczono dla masy reprezentującej objętości 1 μ l, 100 μ l, 1000 μ l. Pozostałe punkty pomiarowe dotyczą tylko i wyłącznie pomiarów masy i mogą być wykorzystane dla oszacowania niepewności dowolnego procesu pomiaru masy.

Znając zakres objętości jaki będzie podlegać kontroli można dobrać odpowiedni model wagi wykorzystując dane zawarte w tabeli 2. Należy tu jednak zdecydowanie przypomnieć, że dostosowanie wagi do procesu sprawdzania pipet tłokowych nie ogranicza jej możliwości i nadal może ona być stosowana do dokładnych pomiarów masy.

Tabela 2. Dobór wagi do badanej objętości pipety tłokowej.

	Obciążenie Max.	Działka elementarna	Powtarzalność Odch. Stand.	Powtarzalność Odch. Stand.
MYA 21.5Y.P ¹⁾	21g	d=1μg	S=1.0μg	
XA 6/21.5Y.M.A.P ²⁾	6/21g	d=1/2μg	S=1.3μg	1μl ≤ V ≤ 10μl
XA 21.5Y.M.A.P ²⁾	21g	d=1μg	S=1.3μg	10μl < V ≤ 100μl
XA 21/52.5Y.M.A.P ²⁾	21/52g	d=1/5μg	S=1.5μg	100μl < V ≤ 1000μl
XA 53.5Y.M.A.P ^{2,3)}	52g	d=1μg	S=1.5μg	1ml < V ≤ 10ml
XA 52.5Y.M.A.P ^{2,3)}	52g	d=5μg	S=2.2μg	10μl < V ≤ 100μl
XA 82/220.5Y.A ^{3,4)}	82/220g	d=0.01/0.1mg	S=5μg	100μl < V ≤ 1000μl
XA 120/250.5Y.A ^{3,4)}	120/250g	d=0.01/0.1mg	S=5μg	1ml < V ≤ 10ml

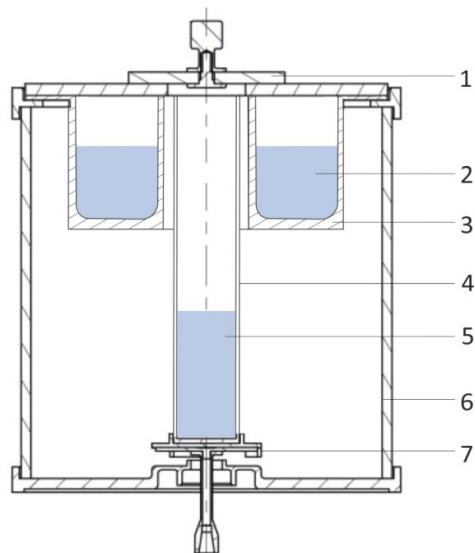
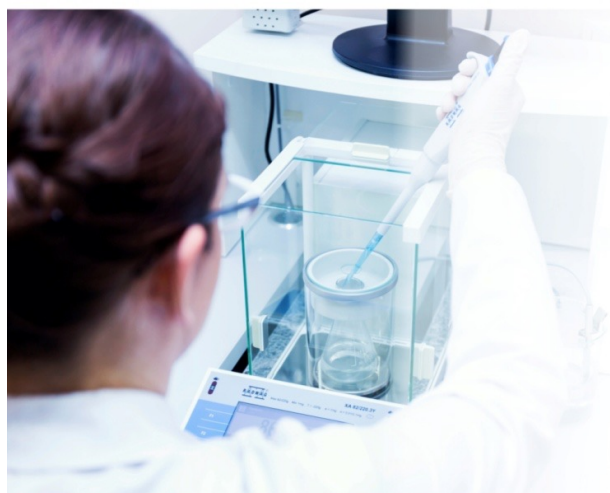
1) – współpraca z przystawką do kalibracji pipety typu MY 11

2) – współpraca z przystawką do kalibracji pipety typu XA 11

3) – współpraca z przystawką do kalibracji pipety typu XA 17

4) – współpraca z przystawką do kalibracji pipety typu XA 100

Elementem koniecznym w każdym rozwiązaniu stosowanym podczas sprawdzania pipet tłokowych jest tzw. przystawka do kalibracji pipet tłokowych, która składa się z naczynia wagowego oraz kurtyny parowej. Widok i szkic takiego rozwiązania pokazano poniżej.



Rys. 2. Waga serii XA – proces pipetowania, szkic kurtyny parowej mikrowagi serii MYA

Legenda:

- 1 – górna osłona naczynia wagowego;
- 2 – woda kurtyny parowej;
- 3 – kurtyna parowa;
- 4 – naczynie wagowe;
- 5 – cieczy wydalona z pipety;
- 6 – szklana osłona naczynia wagowego;
- 7 – szalka wagi

3. Efekt parowania i konwersja pomiaru masy

W procesie badania pipet tłokowych metodą grawimetryczną zawsze rejestrowana jest masa wydalonej cieczy. W związku z tym należy dokonać konwersji wyników ważenia na objętość. Można to wykonać dwiema metodami. W pierwszej metodzie należy wykorzystać ogólny wzór (1) pozwalający wyliczyć objętość cieczy z uwzględnieniem takich czynników jak:

- efekt parowania cieczy w cyklu,
- gęstość powietrza atmosferycznego,
- gęstość wzorca masy,
- gęstość wody,
- współczynnik rozszerzalności cieplnej pipety,
- temperatura badania,

$$V_{i,ref} = (m_L - m_E + m_{evap}) \times \frac{1}{\rho_w - \rho_a} \times \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times [1 - \gamma(t_w - t_{ref})]$$

gdzie:

$V_{i,ref}$	obliczona objętość cieczy w temperaturze znamionowej w ml,
m_L	wskazanie wagi dla naczynka wagowego po podaniu cieczy w g,
m_E	wskazanie wagi dla naczynka wagowego przed podaniem cieczy w g ($m_{mi} = 0$ w przypadku tarowania wagi naczynkiem wagowym)
m_{evap}	szacunkowa masa odparowana w cyklu testowym w g,
ρ_A	gęstość powietrza w g/ml podczas badania,
ρ_B	gęstość wzorca masy (8 g/ml),
ρ_w	gęstość wody w temperaturze badania (w °C) w g/ml,
γ	połączony współczynnik rozszerzalności cieplnej objętościowej pipety (°C ⁻¹),
t_w	temperatura pipety - przyjmuje się, że jest równa temperaturze cieczy testowej w °C,
t_{ref}	temperatura znamionowa pipety (20°C lub 27°C).

Metoda druga jest prostsza gdyż wszystkie czynniki środowiskowe zostały uwzględnione w tzw. wskaźniku korygującym Z (równanie 2, 2-1). Konwersja masy cieczy do objętości polega na zastosowaniu odpowiedniej wartości wskaźnika, którego wartość już uwzględnia gęstość wody, ciśnienia atmosferycznego i temperatury w jakim jest prowadzone badanie.

$$V_i = m_i \times Z$$

$$V_{i,ref} = m_i \times Z \times [1 - \gamma(t_w - t_{ref})]$$

gdzie:

- γ połączony współczynnik rozszerzalności cieplnej objętościowej pipety
 t_w temperatura pipety (zazwyczaj równa temperaturze cieczy)
 t_{ref} temperatura znamionowa pipety (20°C lub 27°C)

Czynnikiem wymagającym przeprowadzenia badań laboratoryjnych jest oszacowanie wielkości efektu parowania cieczy (m_{evap}) jaki występuje podczas badania pipety tłokowej.

4. Procedura sprawdzania efektu parowania cieczy

Norma ISO 8655:2022 daje dobrowolność przy wyborze metody zastosowanej do oceny efektu parowania cieczy. Takie podejście uwzględnia potencjalną różnorodność rozwiązań konstrukcyjnych i programowych jakie mogą być używane podczas kontroli pipet tłokowych. Nie istnieje zatem jedna uniwersalna metoda, ale każda z nich powinna dawać wyniki miarodajne czyli takie które pokazują rzeczywisty proces parowania jaki zachodzi podczas cyklu badawczego. Takie podejście zastosowano podczas oceny systemów pomiarowych firmy Radwag.

W systemach manualnych dedykowanych dla pipet jednokanałowych po każdym pomiarze masy następuje zapis a następnie tarowanie wskazania masy dla dozy cieczy. Taki cykl pomiarowy zajmuje maksymalnie kilkanaście sekund. Z tego powodu ocena parowania cieczy a w zasadzie korekta dla wskazania masy dozy cieczy powinna dotyczyć tylko tego krótkiego okresu czasu. W pierwszej kolejności należy zatem określić rzeczywisty czas stabilizacji wyniku ważenia zależnie od wartości działki elementarnej wagi (tabela 3).



Rys. 3. Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji – Laboratorium Pomiarowe. Kontrola pipet jednokanałowych.

Tabela 3. Czasy stabilizacji wyniku ważenia wag wykorzystywanych podczas kontroli pipet tłokowych

	Obciążenie Max.	Działka elementarna	Czas stabilizacji
MYA 21.5Y.P	21g	d=1 μ g	~ 10 sec.
XA 6/21.5Y.M.A.P	6/21g	d=1/2 μ g	~ 10 sec.
XA 21.5Y.M.A.P	21g	d=1 μ g	~ 10 sec.
XA 21/52.5Y.M.A.P	21/52g	d=1/5 μ g	~ 10 sec.
XA 53.5Y.M.A.P	52g	d=1 μ g	~ 10 sec.
XA 52.5Y.M.A.P	52g	d=5 μ g	~ 5 sec.
XA 82/220.5Y.A	82/220g	d=0.01/0.1mg	~ 5 sec.
XA 120/250.5Y.A	120/250g	d=0.01/0.1mg	~ 5 sec.

Należy zauważyć, że ocena wielkości parowania cieczy jest procesem wieloetapowym, gdyż w pierwszym etapie powinna dotyczyć stabilności wskazania wagi gdy jest ona obciążona sumaryczną masą naczynia i maksymalnej ilości wody jaką ono może pomieścić. Wielkość tę należy wyznaczyć w stabilnych warunkach, przy zachowaniu stabilizacji termicznej wagi wykorzystując wzorce masy.

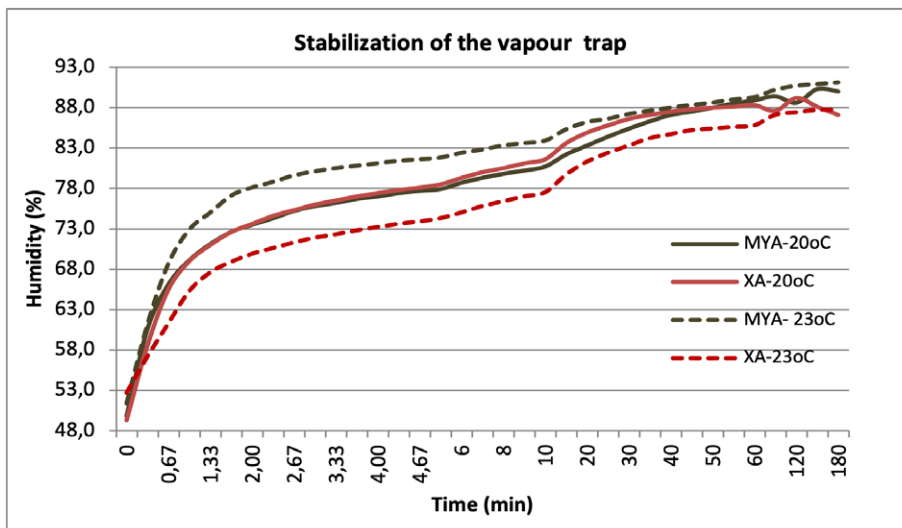


Rys. 4. Kontrola stabilności wagi wzorcem masy

Dla wag produkcji Radwag dedykowanych dla kontroli pipet tłokowych zmienność wskazania masy wynosi maksymalnie $1 \div 2$ działki elementarne wagi, gdy szalka jest obciążona masą równą $\frac{1}{2}$ maksymalnego obciążenia w czasie 60 sekund (badania własne). Zmienność wskazania masy przypadająca na cykl pomiarowy dozy cieczy jest mniejsza od wartości działki elementarnej wagi. Tym samym wielkość ta jest nieistotna w badaniu efektu parowania cieczy.

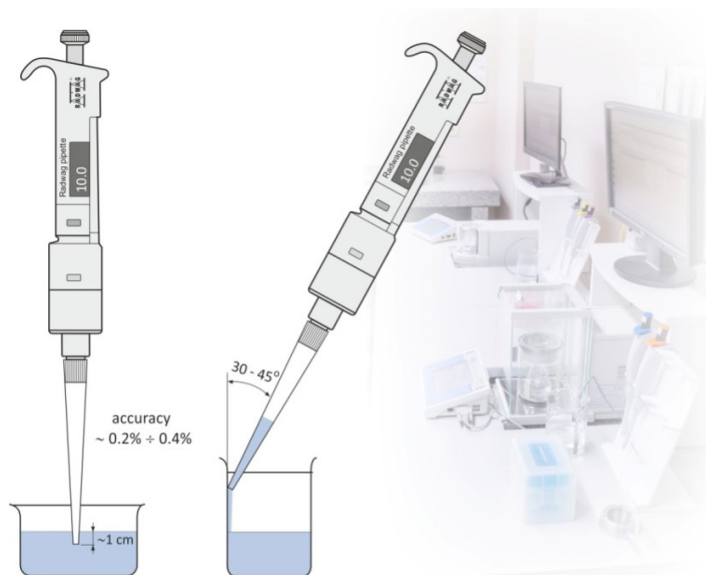
4.1. Stabilność wilgotności kurtyny parowej

Należy zauważyć, że dynamika i wielkość parowania cieczy jest mocno zależna od tzw. kurtyny parowej, która musi być wypełniona wodą nieco wcześniej, tak żeby uzyskać jednorodną wilgotność w jej wnętrzu. Okresy stabilizacji wilgotności wewnątrz kurtyny parowej mikrowag MYA oraz wag XA zależnie od temperatury jaka panuje w laboratorium pokazano na rysunku 5.



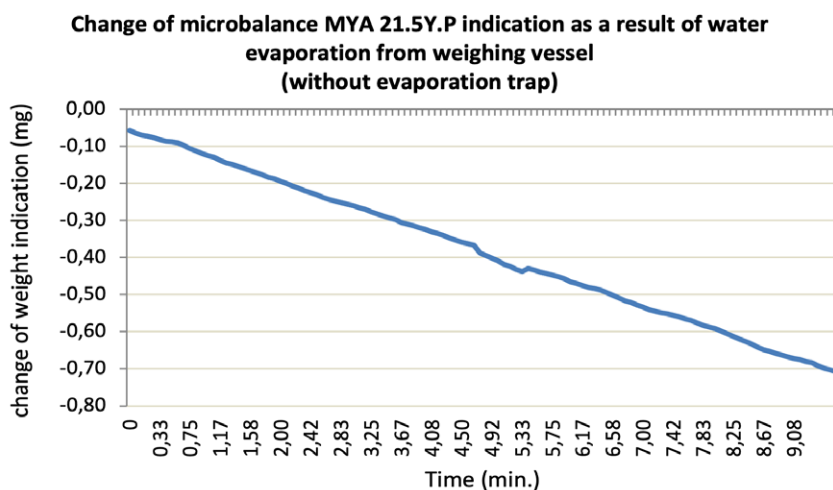
Rys. 5. Czas stabilizacji wilgotności wewnątrz kurtyny parowej

Niezależnie od temperatury jaka panuje w laboratorium ($20^{\circ}\text{C} \div 23^{\circ}\text{C}$), dużą wilgotność wewnątrz kurtyny parowej (ok. 80%) osiąga się po czasie ok. 10 minut a finalnie po 60 minutach następuje stabilizacja wilgotności na poziomie ok. 88%. Zgodnie z zapisami normy ISO 8655-6:2022 (pkt. 7.4), czas cyklu testowego tj. czas wymagany dla dozowania i zważenia jednej dozowanej objętości należy skrócić do minimum. Istotne jest zatem doświadczenie operatora w zakresie Dobrej Praktyki Pipetowania.



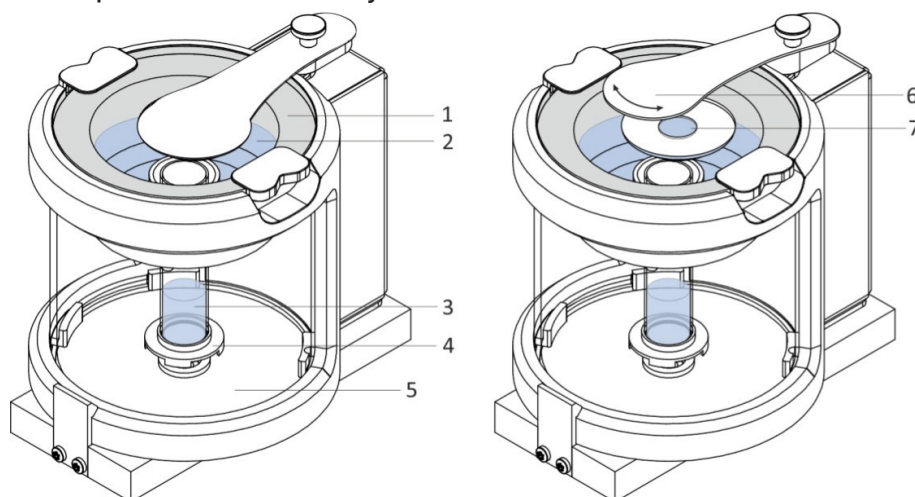
Rys. 6. Ogólne Zasady Dobrej Praktyki Pipetowania

Oczywiście możliwy jest pomiar masy dozy cieczi bez zastosowania pułapki parowej, ale niestety zmienność masy ważonej dozy cieczi jest bardzo duża (rysunek 7).



Rys. 7. Zmienność masy dozy ważonej cieczi bez pułapki parowej, czas obserwacji ok. 10 min.

Z tego powodu wagi bez tzw. pułapki parowej lub gdy pułapka parowa nie jest wypełniona wodą nie powinny być stosowane podczas kontroli objętości pipet tłokowych. Przykład poprawnie przygotowanej automatycznej kurtyny parowej wag serii XA przedstawiono na rysunku 8.



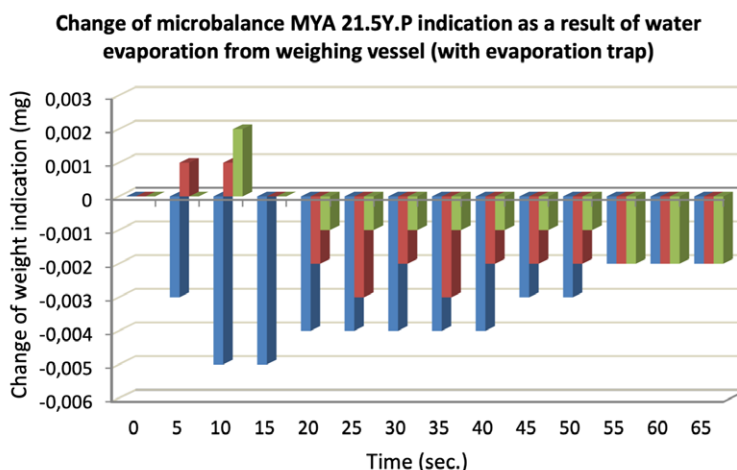
Rys. 8. Pułapka parowa automatyczna wag serii XA

Legenda:

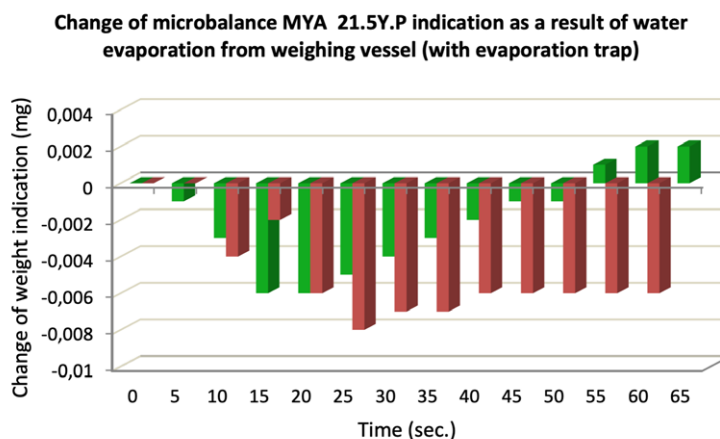
- 1 – osłona naczynia wagowego;
- 2 – woda kurtyny parowej;
- 3 – naczynie wagowe z cieczą;
- 4 – szalka wagi;
- 5 – podstawa;
- 6 – ruchome ramię kurtyny parowej;
- 7 – górna osłona kurtyny parowej

4.2. 4.2. Mikrowagi MYA 21.5Y.P, XA 6/21.5Y.M.A.P – efekt parowania cieczy

Jak wspomniano wcześniej pojedynczy cykl pomiarowy dozy cieczy jest dość krótki – rzędu kilku, kilkunastu sekund. Z tego powodu okres obserwacji efektu parowania cieczy przeprowadzono w czasie 60 sekund a następnie oszacowano jaki jest ubytek masy wody przypadający na pojedynczy cykl badania. Przyjęto zatem założenie, że parowanie cieczy jest liniową zależnością ubytku masy cieczy w czasie. Słuszność tego założenia potwierdzono w badaniach bez kurtyny parowej (rys. 7). Ocenę parowania cieczy z naczynia wagowego przeprowadzono dla przypadku, gdy w naczyniu wagowym znajduje się mała ilość wody (Rys. 9) oraz gdy naczynie wagowe jest wypełnione wodą w ilości ok. ½ swojej objętości (Rys. 10). W każdym badaniu do naczynia wagowego dozowano za pomocą pipety ciecz o objętości ~200 µl obserwując zmienność wskazania w czasie 60 sekund.



Rys. 9. MYA 21.5Y.P – Parowanie cieczy przy zastosowaniu pułapki parowej



Rys. 10. MYA 21.5Y.P – Parowanie cieczy przy zastosowaniu pułapki parowej

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono że ubytek masy dozy cieczy z naczynia wagowego wynosi około 0,006 mg / 60 sek., gdy naczynie wagowe jest wypełnione cieczą w ilość ok. ½ swojej objętości oraz około 0,002 mg/60 sek., gdy naczynie wagowe ma początkowo tylko niewielką ilość cieczy tj. ok. 2 – 3 mm. Analizując dane z pomiarów można stwierdzić że zamknięta kurtyna parowa posiada pewną stabilną w sensie wilgotności własną objętość. Dozowanie cieczy wymaga częściowego otwarcia kurtyny parowej co jest czynnikiem zakłócającym. Uzyskanie ponownej stabilności wilgotności wewnątrz kurtyny parowej nakłada się na proces pomiaru masy dozowanej cieczy. Wymóg dozowania cieczy po ścianie naczynia wagowego również jest czynnikiem zakłócającym pomiar masy. Z tego powodu w pierwszym okresie pomiaru można uzyskać nieco większy dryft wskazania, który później stabilizuje się. Mając na uwadze w/w czynniki można raczej mówić o oszacowaniu zmienności wskazania dozowanej cieczy niż o pomiarze, który jak wiadomo cechuje się precyzją.



Rys. 11. MYA 21.5Y.P - Kontrola pipety tłokowej

Zakładając, że rzeczywisty cykl pomiarowy dozy cieczy podczas kontroli pipet tłokowych z wykorzystaniem mikrowag serii MYA /XA wynosi około 10 sekund, to oszacowana zmiana wskazania przypadająca na pojedynczy cykl badawczy wynosi 0,0006 mg. Jest to wartość mniejsza niż działka elementarna mikrowagi. Na to zagadnienie należy spojrzeć nieco szerzej, gdyż poza fizycznym zjawiskiem parowania cieczy na wynik obserwacji istotny wpływ ma także stabilność wewnętrzna mikrowagi oraz zdolność operatora do dozowania cieczy bez uderów.

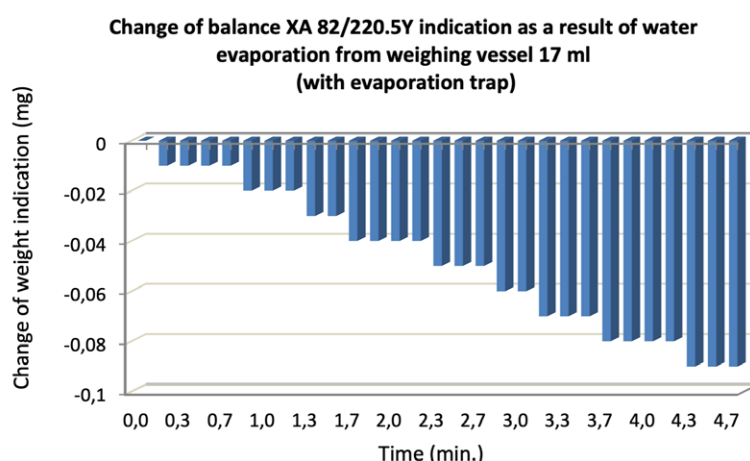
4.3. Wagi serii XA – efekt parowania cieczy

Wagi analityczne serii XA ze względu na znacznie większe obciążenie maksymalne dedykowane są do kontroli pipet tłokowych o większych objętościach. Z tego względu zależnie od potrzeb mogą być wyposażone w naczynie wagowe o objętości maksymalnej 17 ml lub 100 ml. W każdym przypadku zastosowanie ma kurtyna parowa, która osiąga stabilny poziom wilgotności po okresie około 10 minut (Rys. 5).



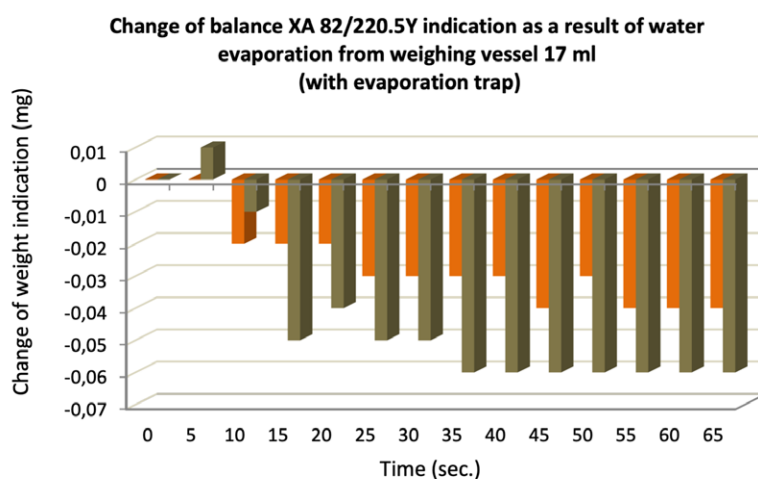
Rys. 12. Waga XA 82/220.5Y z naczyniem wagowym o pojemności 17 ml

W pierwszym etapie badanie dynamiki parowania cieczy z naczynia wagowego o objętości 17 ml przeprowadzono w czasie około 5 minut rejestrując zmiany masy dozowanej cieczy z interwałem co 10 sekund. Celem tego badania było określenie charakteru zmian masy cieczy podczas parowania, gdy proces ten odbywał się przy zainstalowanej kurtynie parowej. Wyniki z badania zaprezentowano na rysunku 13.



Rys. 13. XA 82/220.5Y – dynamika parowania cieczy z naczynia wagowego w długim okresie czasu

Z obserwacji zmian masy wynika, że proces parowania cieczy jest liniową zależnością ubytku masy cieczy w czasie. Możliwa jest zatem częściowa kompensacja tego zjawiska poprzez wprowadzenie stałej korekty do obliczeń rzeczywistej dozy cieczy. W drugiej części badań określono ubytek masy dozy cieczy w czasie 60 sekund z naczynia wagowego o pojemności 17 ml oraz 100ml. Wyniki z badań pokazano na rysunku 14 oraz 16.



Rys. 14. XA 82/220.5Y - dynamika parowania cieczy z naczynia wagowego o pojemności 17 ml

Średni ubytek masy dozy cieczy z naczynia o pojemności 17 ml w czasie 60 sekund wynosi $\sim 0,05$ mg, więc zmiana masy przypadająca na pojedynczy cykl pomiarowy wynosi $\sim 0,004$ mg (patrz tabela 3).



Rys. 15. XA 82/220.5Y z naczyniem wagowym o pojemności 100 ml

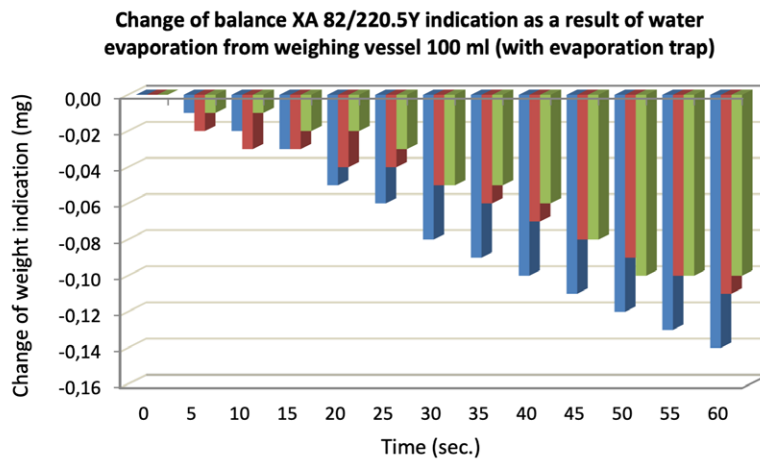


Fig. 16. XA 82/220.5Y – evaporation from a 100-ml weighing vessel

Średni ubytek masy dozy cieczy z naczynia o pojemności 100 ml w czasie 60 sekund wynosi $\sim 0,12$ mg, więc zmiana masy przypadająca na pojedynczy cykl pomiarowy wynosi $\sim 0,01$ mg (patrz tabela 3).

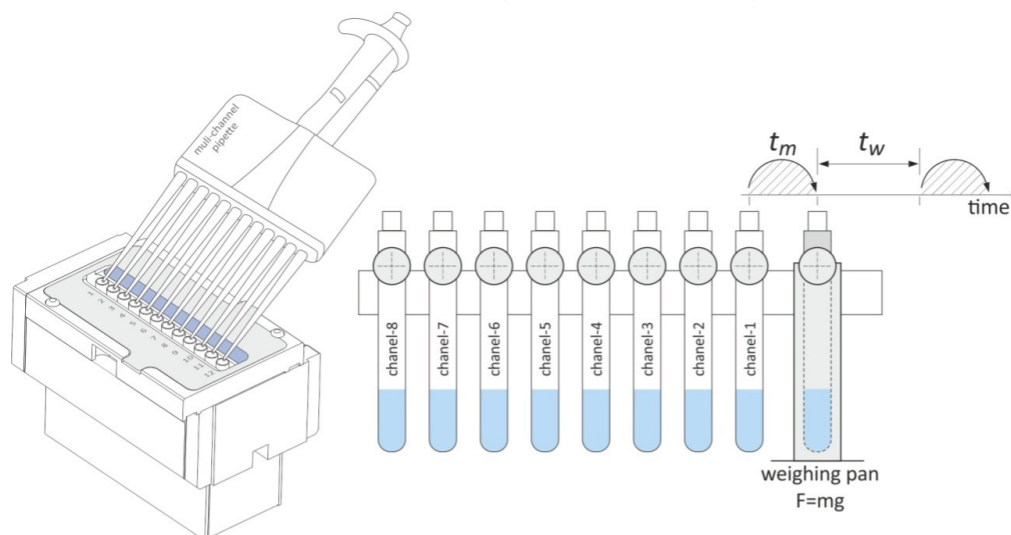
4.4. AP 12.5Y – efekt parowania cieczy

Układ automatyczny dedykowany dla kontroli objętości pipet wielokanałowych wymaga nieco innej metody dla oceny efektu parowania cieczy. Wprawdzie dozowanie cieczy odbywa się w tym samym momencie dla każdego kanału, ale masa dozy cieczy z dalszych kanałów jest ważona z pewnym opóźnieniem (rys. 17). Wynika to z ruchu wózka jezdnego, który kolejno każdy z kontenerów przesuwają na pozycję ważenia. Czas oczekiwania na pomiar masy każdej dozy cieczy można zatem opisać poniższą zależnością:

$$t = t_m + t_w$$

gdzie:

t_m czas przemieszczania się wózka z pozycji p1 do pozycji p1+i (~1,5 sek.)
 t_w czas ważenia kontenera z dozą wody (~6 sek. dla AP 12.5Y)



Rys. 17. Schemat cyklu pomiarowego pipety wielokanałowej

Przyjęto założenie że parowanie cieczy w stałych warunkach środowiskowych, dla identycznych pod względem konstrukcji kontenerów odbywa się z taką samą dynamiką dla każdego kontenera. Celem zbadania tego zjawiska wystarczające jest zatem określenie szybkości parowania tylko dla pierwszego kontenera, ale w czasie jaki jest wymagany dla całego cyklu badawczego czyli w czasie jaki jest potrzebny do określenia masy dozy cieczy wszystkich kanałów pipety wielokanałowej. Podczas badań stwierdzono że całkowity czas cyklu badawczego pipety 12 kanałowej wynosi ~90 sekund. Szacunkowy czas potrzebny do określenia masy pojedynczego kontenera wynosi zatem ~7,5 sekundy.

Uwzględniając tę zależność szacunkowe czasy oczekiwania na pomiar masy kolejnych kontenerów od momentu rozpoczęcia badań podano w tabeli 4.

Tabela 4. Czasy oczekiwania w sekundach na automatyczny pomiar masy kontenerów

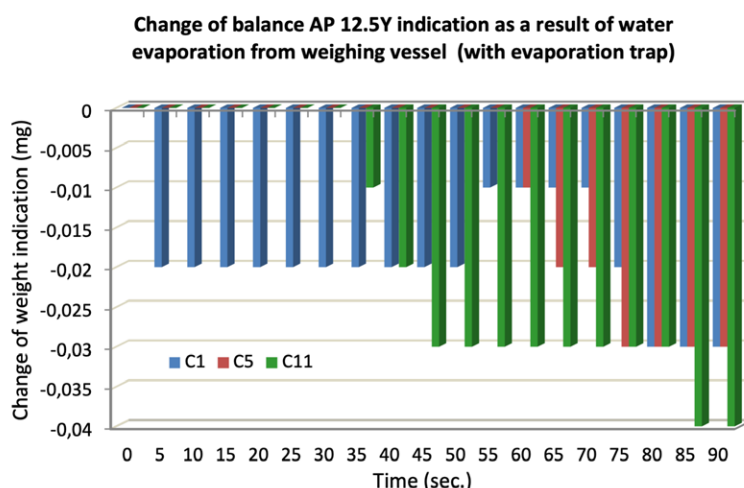
K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12
7.5	15	22.5	30	37.5	45	52.5	60	67.5	75	82.5	90



Rys. 18. Automat AP 12.5Y podczas kontroli metrologicznej

W cyklu badań określono także stabilność pomiaru masy podczas ważenia pustego kontenera (masa ~20,2 g), która była miarą poprawności działania wagi. Stwierdzono, że maksymalny dryft wskazania wyniósł nie więcej niż 0,02 mg /90 sekund. Otrzymana wartość jest nieistotna metrologicznie podczas oceny efektu parowania wody w cyklu badawczym.

Badania dynamiki parowania cieczy przeprowadzono w stabilnych warunkach laboratoryjnych, przy wilgotności 54% i temperaturze 23°C. Kurtyna parowa została wypełniona wodą destylowaną w ilości ok. 8 g, wilgotność w torze pomiarowym mierzona tuż nad wylotami naczyń wagowych kontenerów po upływie ok. 5 minut wyniosła 88.30% i nadal narastała z niewielką dynamiką ok. 0.03% osiągając poziom 89.06%. W pierwszej kolejności sprawdzono poprawność tezy, że dynamika parowania wody jest taka sama dla każdego kontenera, niezależnie od jego pozycji. W tym celu automatycznie przesuwano kontenery numer 1, 5, 11 na stanowisko wagowe i dozowano do nich wodę w ilości ok. 4 g, rejestrując dryft wskazania masy od stanu stabilnego przez okres 90 sekund. Wyniki przedstawiono na rysunku 19.



Rys. 19. Dryft wskazania masy dla kontenerów numer 1, 5, 11 w cyklu badawczym.

Szacunkowy ubytek masy dozy cieczy w efekcie parowania dla każdego kontenera wyniósł około 0,03 mg. Uwzględniając wartości czasowe związane z oczekiwaniem na pomiar masy kolejnych kontenerów (tabela 4) można oszacować wartość korekty dla każdego z kontenera – każdego kanału pipety wielokanałowej (tabela 5).

Tabela 5. Szacunkowe korekty zmian masy dla kanałów pipety wielokanałowej

Numer kontenera / numer kanału pipety	Czas cyklu pomiarowego dozy cieczy (sek.)	Poprawka na parowanie cieczy (mg)
K1	7.5	0.0025
K2	15	0.005
K3	22.5	0.0075
K4	30	0.01
K5	37.5	0.0125
K6	45	0.015
K7	52.5	0.0175
K8	60	0.02
K9	67.5	0.0225
K10	75	0.025
K11	82.5	0.0275
K12	90	0.03

5. WNIOSKI

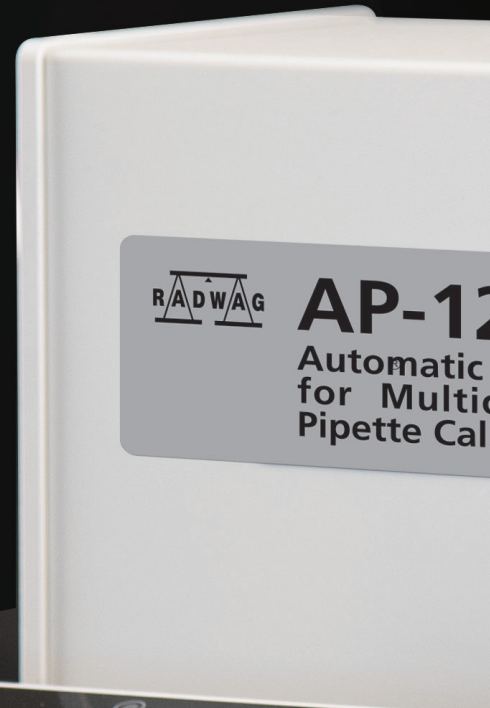
Proces parowania cieczy z naczynia wagowego jest zjawiskiem fizycznym a dynamika i wielkość tego zjawiska jest zależna od czynników środowiskowych, stabilności systemu wagowego oraz zastosowania kurtyny parowej. Przed rozpoczęciem badań należy zatem określić poziom stabilności lub zmienności wskazań wagi w cyklu badawczym gdy zastosowanie mają wzorce masy. Zbyt duża zmienność wskazania wagi gdy obciążenie stanowią wzorce masy będzie się nakładać na proces parowania cieczy poprzez co można wyciągać niewłaściwe wnioski.

W trakcie badań stwierdzono że tzw. pułapki parowe wag serii MYA, XA, AP 12 dedykowanych do kontroli pipet tłokowych w wystarczającym stopniu zabezpieczają proces pomiaru masy dozy cieczy przed nadmiernym parowaniem. Cykl pomiarowy wag dedykowanych dla kontroli pipet jednokanałowych jest dość krótki a potencjalna zmienność masy pojedynczej dozy cieczy wynosi około 1 ÷ 2 działki elementarne wag.

Układ automatyczny AP 12.5Y dedykowany dla pipet wielokanałowych ze względu na swoją specyficzną konstrukcję wymagał nieco innej metody badania. Poprawki dla wyniku ważenia każdego kontenera będące efektem parowania cieczy pokazano w tabeli 5. Ich wielkość jest w zasadzie nieistotna jeżeli uwzględni się, że według normy ISO 8655:2022 wartości granicznych błędów przypadkowych i losowych pipet wielokanałowych są prawie dwukrotnie większe niż pipet jednokanałowych typu A oraz D1.

Całkowite wyeliminowanie efektu parowania dozy wody wymagałoby uzyskania w naczyniu wagowym równowagi między procesem parowania wody a procesem skraplania się pary wodnej. Woda paruje gdyż niektóre cząstki o większej energii odrywają się od jej powierzchni tworząc parę wodną tuż nad jej powierzchnią. Pewna ilość pary wodnej wpada zwrotnie do wody – jest to proces skraplania się. Dla procesu kontroli pipet tłokowych najlepszym rozwiązaniem byłoby uzyskanie równowagi między tymi dwoma procesami. Stan taki osiąga się gdy ciśnienie cząstkowe pary wodnej będzie równe ciśnieniu pary nasyconej. W tym stanie gaz jest w stanie równowagi z cieczą, można to opisać lakonicznie, że tyle samo cieczy paruje co gazu się skrapla.

Z metrologicznego punktu widzenia należy stwierdzić, że nie ma urządzeń i procesów działających idealnie a celem badań jest określenie istotności tych odchyłeń dla jakości prowadzonych procesów. Z drugiej strony wyniki z badań nie są końcem procesu, ale raczej początkiem dla doskonalenia systemów pomiarowych. Takie podejście jest wpisane w politykę jakości firmy Radwag.



2.5Y
Device
channel
libration



2.5Y
Device
channel
libration



RADWAG Wagi Elektroniczne

Toruńska 5, 26-600 Radom
Tel. 48 48 38 48 800, fax 48 48 385 00 10
e-mail: radom@radwag.pl
www.radwag.com