

Konformitätsbescheinigte Messzylinder aus Kunststoff

Dr. Reiner Balhorn, Klaus Englert, Dipl. Ing. Bernd Möbest



Hintergrund

Volumenmessgeräte wie z.B. Messzylinder und Messkolben werden traditionell aus Glas hergestellt und in großer Stückzahl in Laboratorien eingesetzt. Durch steigende Anforderungen an die Analysenresultate und die Reproduzierbarkeit dieser Resultate kommt der Auswahl der Volumenmessgeräte heute eine wichtige und vom Gesetzgeber vorgeschriebene Rolle zu.

So fordert die Eichordnung [1] (Fassung vom 21.6.1994) für Volumenmessungen im medizinischen und pharmazeutischen Bereich (z.B. Prüfung von Arzneimitteln) die Konformitätsbescheinigung (KB).

Nach der Eichordnung ist dem Hersteller freigestellt, ob er seine Geräte durch die Eichbehörde prüfen lässt, oder die Konformität mit den entsprechenden Normen erklärt. In letzterem Fall überprüft die Eichbehörde stichprobenartig die Fertigung. Werden die Anforderungen nicht erfüllt, muss auf

andere Weise die Messsicherheit gewährleistet sein. Hierbei ist ein allgemeiner Nachweis einer unabhängigen Stelle Voraussetzung.

In jedem analytischen Labor muss die Genauigkeit der eingesetzten Volumenmessgeräte sichergestellt werden. Dies gilt im Besonderen für Labors, die nach GLP- bzw. GMP-Richtlinien [2] arbeiten, nach EN 45 000 ff. akkreditiert oder nach ISO 9000 ff. zertifiziert sind.

Die Analytik hat in den letzten Jahren durch die technischen Entwicklungen zu immer niedrigeren Nachweisgrenzen geführt. Gleichzeitig stellte sich die Frage nach der Aussagekraft der ermittelten Werte.

Durch Verunreinigungen [4] der Werkstoffe, aus denen Volumenmessgeräte hergestellt werden, sowie die Chemikalienbeständigkeiten der verwendeten Volumenmessgeräte können Resultate beeinflusst werden. Daher ist seit vielen Jahren die Verwendung von Volumenmessgeräten aus Kunststoff eine wichtige Ergänzung in analytischen Laboratorien.

Die Elementspurenanalytik [5] (ppm, ppb, ppt-Bereich) erfordert große Sorgfalt bei der Probennahme sowie Probenvorbereitung und Analytik. Verunreinigungen in Glas [4] können zu einer Kontamination der Proben und Chemikalien führen. Daraus folgt, dass die Werkstoffauswahl für Gefäße eine wichtige Rolle spielt. Aber auch die Chemikalienbeständigkeit spielt eine große Rolle. Wird z.B. mit stark alkalischen Medien oder Flusssäure gearbeitet, werden Oberflächen von Glasgeräten verändert bzw. zerstört.

Aus dieser Situation hat sich die Notwendigkeit ergeben, Volumenmessgeräte auch aus anderen Werkstoffen konformitätsbescheinigt herzustellen und einzusetzen.

Werkstoffe

Traditionell werden im Labor Volumenmessgeräte aus Glas eingesetzt. Glas bietet durch seine gute Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit gute Voraussetzungen für die Anwendung als Volumenmessgerät. Trotz Einsatz von Glastypen wie z.B. DURAN® [8] unterliegt Glas aus analytischen Gründen dennoch mancher Einschränkung.

Neue technische Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymere bieten heute durch neue Kunststofftypen hervorragende Eigenschaften, um Volumenmessgeräte aus diesen Werkstoffen mit entsprechenden Anforderungen an Volumenmessgeräte herzustellen. In dieser Situation suchte man nach Alternativen zum Glas und entdeckte bald die spezifischen Vorteile von Kunststoffen [3]. Seit Anfang der 60er Jahre werden bereits Messzylinder [9] aus Polypropylen (PP) hergestellt. Dieser Kunststoff wird auch in Pipettenspitzen (KB) sowie bei der Herstellung von technischen Teilen, z.B. Pipetten etc. verwendet.

Gute Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit sowie die Haltbarkeit, Bruchsicherheit, Gewichtseinsparung und die preiswerte Herstellung in Serien zeichnen diesen Werkstoff aus. Die Transparenz dieses Kunststoffes ist jedoch nicht mit Glas vergleichbar.

Erst mit der Entwicklung von Polymethylpenten (PMP), unter dem Markennamen TPX® [10] bekannt, stand ein Kunststoff mit guter Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit zur Verfügung, um daraus einen glasklaren Kunststoff-Messzylinder herstellen zu können.

Entwicklung

Nachdem bereits Ende der 70er Jahre mit der Herstellung von Messzylindern aus PMP (TPX®) begonnen wurde, zeigte dieser Werkstoff gerade für die Anwendung in Laborgeräte interessante Eigenschaften. Messzylinder aus PMP sind glasklar, bruchsicher, chemikalien- und temperaturbeständig [7]. Die erfolgreiche Vermarktung dieser Messzylinder in den 80er Jahren führte zu Beginn der 90er Jahre zu weiteren Untersuchungen.

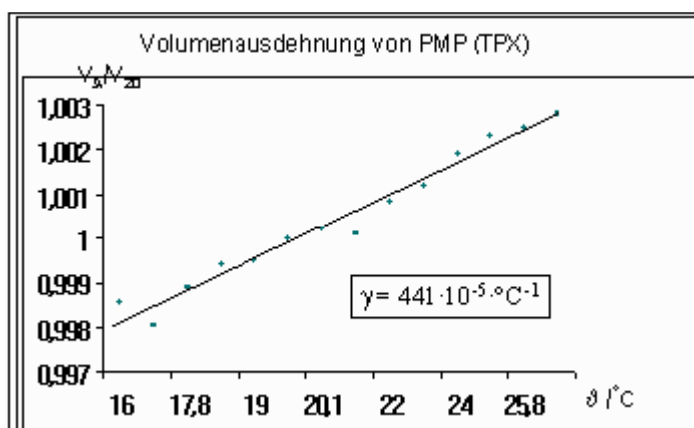


Abb. 2: Ermittlung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten für PMP [6]

Die Ermittlung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten [g] (siehe Abb. 2) sowie Untersuchungen [6] über die Volumenstabilität (siehe Abb. 3) waren die Voraussetzung für die Entwicklung von Messzylindern in Klasse A mit den geforderten Volumentoleranzen. Moderne Herstellungsverfahren, Know-how und ein zertifiziertes QM-System nach ISO 9001 waren weitere Voraussetzungen, um diese Messzylinder nach den Anforderungen der Eichordnung herzustellen.

Seit 1995 wird an der Erstellung der E DIN 12 681 Teil 1 und 2 für Messzylinder aus Kunststoff [12] analog zur DIN 12 680 [11] Teil 1 und 2 (Glas) gearbeitet. Ein Entwurf ("Gelbdruck") liegt seit Anfang August 1996 vor. Ebenso soll die seit 1988 bestehende ISO 6706 für Messzylinder aus Kunststoff durch einen Teil 2 analog zur E DIN 12 681 Teil 2 ergänzt werden.

Messzylinder KB aus PMP unterliegen einer strengen Qualitätskontrolle. Eine Volumenprüfung garantiert dem Anwender die Einhaltung der zulässigen Fehlergrenzen.

Mit dem "Test-Zertifikat" erhält der Anwender einen Nachweis über die Einhaltung der Volumenfehlergrenzen, Chargennummer und Herstellungsdatum. Dieses "Test-Zertifikat" ist auch als Nachweis für QM-Systeme (Abschnitt Prüfmittelüberwachung) geeignet. Eine Erstprüfung nach der Beschaffung von konformitätsbescheinigten Messzylindern ist nicht erforderlich. Die Überprüfung gemäß ISO 4787 ist für Glasvolumenmessgeräte alle 1-2 Jahre empfohlen.

Besondere Anwendung, wie z.B. starke Laugen (KOH, NaOH), können zu Veränderungen der Glasoberfläche führen und Überprüfungen in kürzeren Zyklen erforderlich machen. Für Messzylinder KB aus PMP kann von einer Überprüfung in größeren Zeitabschnitten ausgegangen werden.

Temperaturwechselprüfung

Eine wichtige Voraussetzung für die Volumenstabilität von Messzylindern ist die Überprüfung der Volumina nach dem Spülen in einer Laborspülmaschine. Hierzu wurden je 3 Messzylinder einer Größe 20-mal bei einer Temperatur von 80 °C gespült. Die Dauer eines Durchlaufes betrug 50 Minuten. Das Spülwasser enthielt Zitronensäure und ein Tensid.

Nr.	IST-Volumen vor (ml)	IST-Volumen nach (ml)	Richtigkeit in %	VK in %	R+3VK in %	Relative Änderung in %	Standardabweichung in %
1	100,123	100,089	0,123	0,096	0,411	-0,03	0,10
2	100,107	100,336	0,107	0,054	0,269	+0,25	0,04
3	100,007	100,121	0,007	0,073	0,226	+0,11	0,05

Tabelle 1: Messzylinder 100 ml PMP (TPX)

Ergebnisse Volumenprüfung vor und nach der Temperaturwechselprüfung [6]. Zulässige Toleranz nach DIN 12.681 Klasse A R=0,50%

Weiterhin wurde die Volumenstabilität über einen längeren Zeitraum (80 Stunden Spülung) in einer Laborspülmaschine überprüft (siehe Abb. 3). Die gemessenen Abweichungen zum Soll-Volumen lagen alle innerhalb der erlaubten Toleranzen.

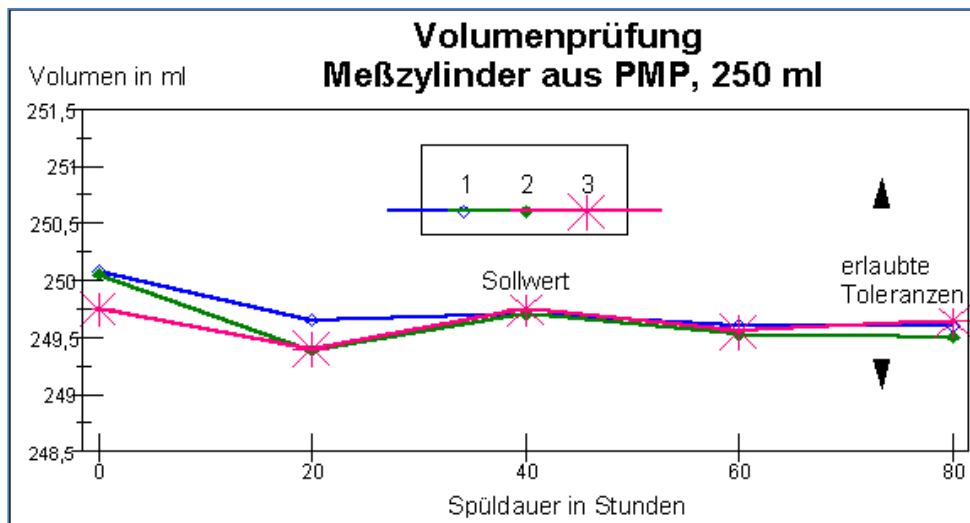


Abb. 3: Volumenstabilität von Messzylindern nach Spülungen in einer Spülmaschine. Der Kurvenverlauf kann durch festgelegte Produktionsparameter innerhalb der zulässigen Toleranzen verändert werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch ein geeignetes Herstellungsverfahren Messzylinder aus PMP mit den von der E DIN 12 681 bzw. der Eichordnung geforderten Spezifikationen hergestellt werden können.

Die DIN 12.600 regelt das Verfahren der Konformitätsbescheinigung (KB). Durch das Zeichen H zusammen mit dem Zeichen des Herstellers werden Geräte, die konformitätsbescheinigt sind, gekennzeichnet. Durch die eindeutige Kennzeichnung der Messzylinder mit Herstellungsjahr und Chargennummer ist die Rückverfolgbarkeit gewährleistet.

Nicht KB Volumenmessgeräte sollten im Interesse einheitlicher Messqualität durch solche mit KB ersetzt werden.

Herstellung

Durch ein dokumentiertes Herstellungsverfahren lassen sich Messzylinder Klasse A mit erhabener, dauerhaft haltbarer Skala mit Volumetoleranzen gemäß E DIN 12 681 Teil 2 herstellen.

Durch die Überprüfungen des Fraunhofer Instituts für Silicatforschung (ISC), Wertheim sowie der Hessischen Eichdirektion Darmstadt, konnte die Einhaltung der in der DIN 12 681 Teil 2 genannten Toleranzen nachgewiesen werden.

Das bestehende QM-System nach ISO 9001 sichert ein Verfahren zur Herstellung und Prüfung von Messzylindern KB aus PMP (TPX). Die Volumenkontrolle der Messzylinder wird in einem Test-Zertifikat für den Anwender dokumentiert. Dies bietet dem Anwender von QM-Systemen im Bereich Prüfmittelüberwachung Vorteile in der Dokumentation.

Zusammenfassung

Messzylinder aus Kunststoff sind eine wichtige Ergänzung zu Messzylindern aus Glas. Sie bieten neben der wirtschaftlichen Überlegenheit eine Reihe von Vorteilen, die in modernen Labors gefordert werden:

1. Durch die anti-adhäsiven Eigenschaften des Kunststoffes ist der Flüssigkeitsmeniskus nicht wie bei Glasgefäßen typisch ausgebildet, sondern fast linear und damit einfach und sicher ablesbar.

2. Die dauerhaft haltbare erhabene Skala ist nicht ablösbar.
3. Die zulässige Volumentoleranz nach Klasse A ist auch nach längerem Spülen gewährleistet.
4. Das abgemessene Volumen ist gleich dem abgegebenen Volumen (In=Ex).
5. Es ist zu erwarten, dass eine Überprüfung nach ISO 4787 in größeren Zeitabständen als bei Glasgeräten erfolgen kann.
6. Lange Haltbarkeit, Bruchsicherheit und stabile Ausführung machen Messzylinder KB aus PMP zu einer wirtschaftlichen Lösung.

Literatur

- [1] Eichordnung (EO) 12. August 1988, Deutscher Eichverlag Braunschweig
- [2] GLP = Good Laboratory Practice/GMP=Good Manufacturing Practice
- [3] Domininghaus, H., Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf
- [4] Tölg, G. in: Svehla, G.(ed.) Wilson a. Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, vol.3, chapt. 1, Oxford University
- [5] Büttner, W., Dahmen, J. u.a. GIT-Fachzeitschrift Labor 11/94 Press (1975)
- [6] Forschungsgemeinschaft für technisches Glas, Wertheim
- [7] Messzylinder KB-Zertifizierte Klasse
- [8] Schott Glaswerke
- [9] VITRI Katalog
- [10] PMP-TPX Mitsui, Japan
- [11] DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin
- [12] Normenausschuss Laborgeräte und Laboreinrichtungen im DIN, Frankfurt a.M.

Alle Angaben sind ausschließlich Empfehlungen ohne Gewähr,
ein Rechtsanspruch kann aus den gemachten Angaben nicht abgeleitet werden!