

Mycie CIP

– konduktometryczne oznaczanie pozostałości detergentów

Józef Frączek
ECO SHINE

Konduktometryczne oznaczanie pozostałości detergentów na powierzchni urządzenia po procesie czyszczenia.



W związku z co raz szybciej rosnącymi wymaganiami jakościowymi w przemyśle kosmetycznym, niedługo walidacja czyszczenia po procesach produkcji, stanie się tak samo konieczna jak w przemyśle farmaceutycznym. Dziś wielu producentów kosmetyków, uważa proces mycia urządzeń za mało istotny element produkcji. Do tego stopnia, że w wielu firmach nie istnieją procedury mycia, a urządzenia są czyszczone np. pozostałymi resztkami szamponu z innej produkcji. Co więcej, używanie pianących detergentów w systemach CIP niesie za sobą ryzyko uszkodzenia instalacji i nie gwarantuje skutecznego procesu mycia.

Walidacja czyszczenia

Walidacja czyszczenia to postępowanie mające na celu potwierdzenie, że stosowane procedury czyszczenia są bezpieczne, skuteczne i powtarzalne. W toku walidacji należy ustalić dopuszczalne limity obecności pozostałości produktu, środków czyszczących oraz zanieczyszczenia mikrobiologicznego. Limity powinny być osiągalne i możliwe do weryfikacji, a stosowane procedury czyszczenia mają zapewnić nie przekraczanie parametrów na urządzeniach. Jest to bardzo istotne, gdyż komponenty używane u przemyśle kosmetycznym, coraz częściej mogą nieść nie mniejsze zagrożenie niż substancje używane w przemyśle farmaceutycznym.

Proces mycia ręcznego, a mycie w systemach CIP

Środki powierzchniowo czynne jak sama nazwa wskazuje działają na powierzchni cieczy. Część hydrofilowa cząstki surfaktantu jest zwrócona w stronę roztworu myjącego, a część hydrofobowa w stronę przeciwną. Dlatego w myciu ręcznym niezbędna jest piana, która zwiększa powierzchnię kontaktu i sprawia, że mycie staje się skuteczne. Natomiast mycie w systemach CIP różni się tym, że nie ma potrzeby, a wręcz nie można używać środków pianących. Zwiększenie powierzchni następuje poprzez rozpylanie cieczy myjącej w dyszach. Gdy w procesie mycia CIP użyjemy pianowego detergentu, powstająca piana skutecznie blokuje roztwór środka myjącego rozpylonego przez dysze. Co więcej środek myjący nie dociera do ścianek urządzenia, przez co mycie staje się nie skuteczne.

Alkaliczne i kwaśne, niepianące detergenty

W przemyśle farmaceutycznym i coraz częściej kosmetycznym trudne do usunięcia pozostałości po produkcji kremów, maści i innych produktów, usuwa się przy pomocy silnie alkalicznych i kwaśnych detergentów. Te preparaty są silnymi elektrolitami, dlatego możliwe jest oznaczanie ich pozostałości metodami konduktometrycznymi.

Teoretyczne podstawy konduktometrii

Konduktometria jest metodą elektroanalizy, polegającą na badaniu przewodnictwa elektrycznego, roztworu znajdującego się między dwoma elektrodami. Badanie przewodnictwa przede wszystkim dotyczy roztworów elektrolitów. Jednostką przewodnictwa jest siemens na metr (s/m). Natomiast urządzenia używane do pomiarów to konduktometry. Co więcej zaletą tej



Fot. 1. Różne rodzaje konduktometrów

metody jest tania aparatura oraz jej duży wybór na rynku. Warto zaopatrzyć się w urządzenie, którego minimalna mierzona jednostka to 0,1 $\mu\text{S}/\text{m}$. Przykładowo woda bardzo dobrze oczyszczona posiada przewodnictwo 0,1 - 10 $\mu\text{S}/\text{m}$, woda wodociągowa 100-500 $\mu\text{S}/\text{m}$, a 0,05% roztwór NaCl 1000 $\mu\text{S}/\text{m}$.

Konduktometria

Konduktometria dziś jest szeroko stosowaną, bardzo dobrą i czułą metodą oznaczania pozostałości detergentów, poprzez mierzenie przewodnictwa wód i przesączy z wymazów ze zbiorników. Oczywiście metoda ta, jak każda inna, ma swoje wady i zalety. Zaletą jest przede wszystkim jej duża czułość. Pozwala ona bowiem wykrywać pozostałości sumy składników detergentów już na poziomie nawet 1ppm. Tak dużą czułość osiągamy dzięki wysokiej zawartości substancji bazowych jakimi są np. alkalia, ale również dzięki innym komponentom wchodzącym w skład detergentu. Biorąc pod uwagę, że zawartość środków powierzchniowo czynnych i innych substancji wspomagających mycie (takich jak inhibitory korozji, środki kompleksujące itp.) oscyluje na poziomie 1 – 10% w stosunku do całkowitej masy detergentu oraz przy założeniu, że wody po płukaniu zbiornika zawierają dokładnie takie same składniki, jakie znajdowały się w detergencie, tylko w odpowiednio bardzo małym stężeniu, można stwierdzić, że metoda konduktometryczna pozwala na oznaczenie 0,1 – 0,01ppm pojedynczego składnika np. surfaktantu. Niestety, to oczywista teza nie zawsze znajduje odzwierciedlenie w praktyce. Metoda nie jest specyficzna w stosunku do pojedynczego składnika mieszaniny. Jest to kolejna, lecz nie dyskwalifikująca wada metody. Więcej informacji na temat oznaczania surfaktantów niejonowych specyficzną metodą spektrofotometryczną w aktualnym numerze Świata Przemysłu Farmaceutycznego.

Pobieranie i analiza próbek

Istnieje wiele metod pobierania próbek. Ograniczymy się do dwóch podstawowych, jakimi są:

wymazywanie powierzchni urządzenia przy pomocy nawilżonych wacików oraz pobór wody po ostatnim płukaniu urządzenia.

W pierwszej metodzie określamy powierzchnię urządzenia jaka będzie wymazywana. Najczęściej jest to 10cm². Bardzo przydatne jest sporządzenie gumowej matrycy z wyciętym kwadratem o boku długości 10cm. Następnie waciki po wymazywaniu przenosi się do lejka i wyplukuje się z nich zanieczyszczenia do kolby miarowej. Ważne jest aby wypukiwanie i końcowe rozcieńczenie przesączy wykonywane było określoną, stałą ilością wody. Wtedy mamy pewność, że wyniki są powtarzalne.

Drugą, prostszą metodą jest pobieranie wód odpadowych po ostatnim płukaniu urządzenia. Walidacja czyszczenia zobowiązuje używania zawsze jednakowych ilości wody, zarówno w procesie mycia jak i płukania, dlatego wyniki analizy po poborze próbek tą metodą są wiarygodne. Pod warunkiem, że wcześniej ustalone założenia walidacji czyszczenia są przestrzegane.

Metoda analizy

Uznaje się, że bezpieczna pozostałość detergentu to 10ppm (1ppm = 1mg/l). Aby odczytany wynik z konduktometru przekładał się na konkretną koncentrację detergentu w oznaczanych próbkach, należy sporządzić krzywą kalibracyjną detergentu. Jest to prostoliniowa zależność stężenia detergentu (w ppm lub ml/l) od przewodnictwa właściwego badanej próbki ($\mu\text{S}/\text{m}$).

Wykonanie oznaczenia i krzywej wzorcowej

Rozpoczyna się sporządzając roztwór podstawowy i roboczy.

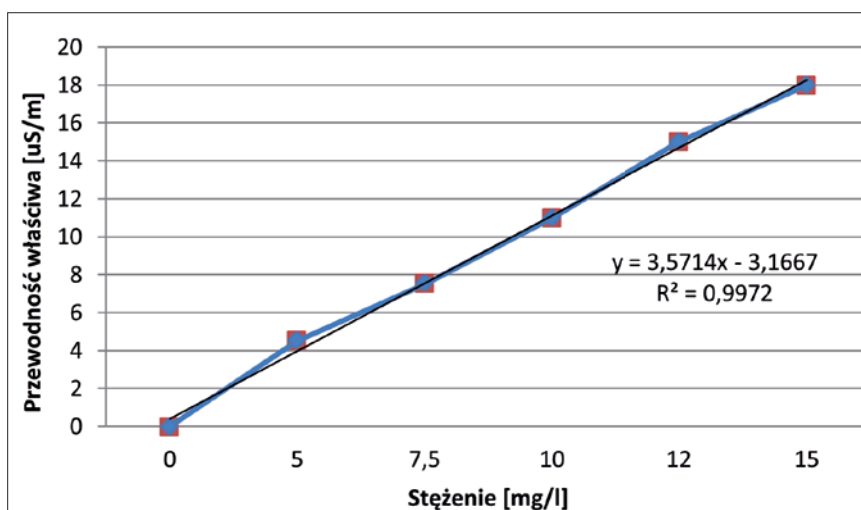
Roztwór podstawowy: odważono do kolby miarowej o poj. 100ml 0,100g detergentu. Dopełniono wodą oczyszczoną do 100ml.

Roztwór roboczy: pobrano 10ml roztworu podstawowego do kolby miarowej o poj. 100ml. Dopełniono wodą oczyszczoną do 100ml. Każdy 1ml roztworu roboczego rozcieńczony 100 krotnie daje roztwór 1mg/l detergentu. Sporządzono roztwory wzorcowe o stężeniach 5, 7,5, 10, 12,5, 15 mg/l. Należy zmierzyć również wartość wody oczyszczonej używanej w analizie i odjąć tę wartość od wartości otrzymanych z roztworów wzorcowych.

Badanie przewodnictwa polega na zanurzeniu elektrody wykalibrowanego urządzenia w badanej próbce i odczytaniu wyniku. Najczęściej analizę wykonują się w temperaturze 250C.

Przykładowa krzywa wzorcowa preparatu ALKA PHAR przedstawiona jest poniżej.

Wykres został sporządzony po odjęciu wartości przewodnictwa wody oczyszczonej użytej do analizy od wartości przewodnictwa roztworów wzorcowych.



Wyk. 1. Zależność stężenie surfaktantu od przewodności właściwej preparatu ALKA PHAR firmy ECO SHINE

Krzywą wzorcową najlepiej sporządzić w programie kalkulacyjnym i wyznaczyć funkcję równania krzywej. Znając przewodnictwo badanej wody, podstawiając do równania krzywej, bez problemu wyliczymy stężenie detergentu jakie znajduje się w badanej wodzie.

□