

# Ringversuch 2008

## Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einer Creme und in ei- nem Rohstoff

Durchgeführt von der Fachgruppe IX  
der DGK

Darmstadt, 31. Dezember 2008

## Inhaltsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Inhaltsverzeichnis .....  | 2  |
| Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte .....                   | 4  |
| Zusammenfassung und Ausblick .....  | 5  |
| Erläuterung zur Ergebnisübersicht .....   | 9  |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht pH-Wert bei 20 °C .....                             | 10 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Dichte bei 20°C.....                                | 11 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Wassergehalt.....                                   | 12 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Trockenrückstand .....                              | 13 |
| Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung der physiko-chemischen Parameter .....    | 14 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 100/s .....  | 16 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 10/s .....   | 17 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 1/s .....    | 18 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 0,1/s .....  | 19 |
| Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung (Platte / Kegel).....         | 20 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Vitamin-E-acetat .....                              | 23 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Panthenol .....                                     | 24 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Glycerin .....                                      | 25 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht 2-Phenoxyethanol.....                               | 26 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Methylparaben.....                                  | 27 |
| Nachtcreme, Ergebnisübersicht Propylparaben .....                                 | 28 |
| Bemerkungen der Fachgruppe zur Bestimmung der Wirkstoffe .....                    | 29 |
| Bemerkungen der Fachgruppe zur Bestimmung der Konservierungsmittel.....           | 30 |
| Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht pH-Wert bei 20 °C in 10%iger Verdünnung.....   | 31 |
| Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht Trockenrückstand (Trockenschrank, 105 °C)..... | 32 |
| Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht 1,4-Dioxan .....                               | 33 |
| Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht WAS-Gehalt.....                                | 34 |
| Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht Farbzahl APHA.....                             | 35 |
| Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht Natriumsulfat .....                            | 36 |
| Bemerkungen der Fachgruppe zur Rohstoff-Analytik.....                             | 37 |
| Zusammenfassung / Schlussfolgerungen .....  | 39 |

## Allgemeines

In den letzten Jahren wurden durch die Fachgruppe Ringversuche durchgeführt, die für Laboratorien der kosmetischen Industrie als Angebot dienen sollten, eine Standortbestimmung bezüglich der Qualität der eigenen Analytik zu ermöglichen (Ringversuchsauswertungen siehe [www.dgk-ev.de](http://www.dgk-ev.de)). Aufgrund der positiven Resonanz durch die Teilnehmer entschloss sich die Fachgruppe, auch in 2008 einen Ringversuch durchzuführen, welcher wieder als Zertifikats-Ringversuch ausgerichtet wurde. Das Kriterium für eine erfolgreiche Teilnahme war, dass 80% der untersuchten Parameter erfolgreich bestimmt worden sein müssen, d.h. dass der  $Z_u$ -Score innerhalb eines Toleranzbereiches von +2 bis -2 liegt (Details hierzu finden Sie unter dem Punkt „Statistik“).

Eine weitere Regelung war, dass es der Fachgruppe unter Berücksichtigung des o.a. Zertifikats über den gesamten Ringversuch sinnvoll erschien, dass nur Labore, die eine Mindestanzahl von 5 der angebotenen Parameter bestimmen können, teilnehmen sollten.

Untersucht wurden diesmal eine Nachtcreme und ein Rohstoff (Ethersulfat 28 %). Die entsprechenden Produktmuster wurden durch Mitglieder der Fachgruppe aus einem Techniksansatz und aus der laufenden Produktion ihrer jeweiligen Betriebe in einem neutralen Gebinde zur Verfügung gestellt.

Untenstehende - nach Meinung der Fachgruppe typische und in der Praxis der Qualitätskontrolle relevante Parameter waren zur Prüfung vorgesehen:

### Ringversuch „Nachtcreme“ ausgewertete Parameter:

pH-Wert, Dichte bei 20 °C, Viskosität bei 20 °C (Kegel/Platte), Wassergehalt, Trockenrückstand, 2-Phenoxyethanol, Methylparaben, Propylparaben, Tocopherolacetat, Panthenol und Glycerin

Die Parameter 2-Ethylhexylglycerin und Methylpropandiol wurden lediglich von 1 bzw. 2 Laboren bestimmt, so dass eine statistische Auswertung der Ergebnisse nicht vorgenommen werden konnte.

### Ringversuch „Rohstoff (Ethersulfat 28 %)“, ausgewertete Parameter:

pH-Wert, Trockenrückstand, 1,4-Dioxan, WAS-Gehalt, Farbe APHA, Natriumsulfat.

Der gemessene NaCl-Gehalt lag bei vielen Teilnehmern unter der Bestimmungsgrenze, so dass eine statistische Auswertung der Ergebnisse bei diesem Parameter nicht vorgenommen werden konnte.

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2008 als Laborvergleichsuntersuchung konzipiert und diente nicht der Validierung von Prüfmethoden. Daher wurden den Teilnehmern nur die zur Durchführung notwendigsten Angaben zu Prüfmethoden vorgegeben.

Der Probenversand wurde im Juli 2008 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 30. September 2008. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte im Oktober 2008.

## Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte

### Grundlage:

Die Grundlage für die Durchführung und Auswertung des Ringversuchs ist die Norm DIN 38402-A45, welche die Kriterien für die Durchführung von Ringversuchen zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien festlegt. Im Unterschied dazu dienen die Normen DIN 38402-A41 und DIN 38402-A42 zur Gewinnung quantitativer Aussagen über die Zuverlässigkeit von Analyseverfahren.

### Zielsetzung:

Die Teilnahme an Ringversuchen in verschiedenen Prüfbereichen bietet einem Prüflabor die Möglichkeit, seine Leistungsfähigkeit objektiv darzustellen. Ringversuche zur Qualitätskontrolle von Prüflaboratorien als externe Qualitätssicherungsmaßnahme dienen sowohl den Laboren als auch einer nachfragenden Stelle als vertrauensbildende Maßnahme.

### Durchführung:

Es sind einheitliche Vorgehensweisen bei der Durchführung und Bewertung von Eignungsprüfungen einzuhalten, um möglichst gleiche Qualitätskriterien bei der Bewertung von Laboratorien zugrunde legen zu können. In diesem Zusammenhang werden die organisatorischen, personellen, räumlichen, messtechnischen und bewertenden Rahmenbedingungen der Ringversuchsveranstalter charakterisiert.

Die Durchführung von Ringversuchen zur Laborprüfung muss in der Hand von Fachleuten liegen, die sowohl mit den Anforderungen an die Planung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen, als auch mit den zu prüfenden Analyseverfahren vertraut sind und ihre Fachkenntnis nachgewiesen haben.

Die ausführende Stelle muss unabhängig, unparteiisch und rechtlich eindeutig zu identifizieren sein. Sie muss frei von kommerziellen, finanziellen und sonstigen Interessen Dritter sein, welche die Bewertungsergebnisse von Laboratorien beeinflussen können.

Für die Ringversuche müssen ein Ringversuchsleiter und ein Stellvertreter benannt sein, welche die Gesamtverantwortung tragen. Sie müssen die notwendige fachliche Qualifikation und ausreichende Erfahrung bei der Anwendung und Bewertung der Analyseverfahren nachweisen können.

Alle Beteiligten müssen auf die notwendige Geheimhaltung aller Daten und Informationen hingewiesen werden.

Um die jeweiligen Ringversuchssysteme dem Stand der Technik anpassen zu können und um alle fachlichen Anforderungen an die Ringversuche angemessen berücksichtigen zu können, muss eine Organisations- und Bewertungsgruppe eingesetzt werden, die regelmäßig zusammentritt und mit Fachleuten aus allen betroffenen Fachgebieten besetzt ist.

## Statistik:

Die erhaltenen Messwerte der Teilnehmer werden daher gemäß DIN 38402-A45 mit der kommerziell erhältlichen Software ProLab (Hersteller: QuoData GmbH, Dresden) statistisch ausgewertet.

Eine Qualitätsbewertung von Laboratorien kann auf Grundlage normierter Abweichungen der jeweiligen Analysenergebnisse von einem konventionell richtigen Wert („Sollwert“, hier: Mittelwert der Labor Messwerte) erfolgen. Diese Abweichungen der Analysenergebnisse vom Sollwert werden in so genannten Z-Scores ausgedrückt:

$Z\text{-Score} = (\text{Analysenergebnis} - \text{Sollwert}) / \text{Vergleichsstandardabweichung}$

Bei Parametern, die grundsätzlich keine negativen (Mess-) Werte annehmen können, empfiehlt die DIN 38402-A45, als Qualitätskriterium modifizierte Z-Scores, so genannte  $Z_u$ -Scores heranzuziehen. Daher werden im Rahmen dieser Ringversuchsauswertung  $Z_u$ -Scores berücksichtigt.

Unter der Annahme, dass die Analysenergebnisse normalverteilt sind, gilt ein Messwert üblicherweise als akzeptabel, wenn der  $Z_u$ -Score innerhalb eines Toleranzbereiches von +2 bis -2 liegt. Das Vorzeichen der  $Z_u$ -Scores zeigt die Richtung der Fehlbestimmung an (+ = zuviel gefunden, - = zu wenig gefunden).

In den folgenden Graphiken zeigen alle blauen Balken die  $Z_u$  Scores, die innerhalb des Toleranzbereiches von +/- 2 liegen. Der Übersichtlichkeit wegen sind alle  $Z_u$  Scores, die größer sind als +/- 2 (rote Balken) bei dem Wert von 2 abgeschnitten, wobei der genaue Wert angegeben wird.

Die in den Graphen der Messwerte ermittelten Werte können wie folgt erklärt werden:

Sollwert ist der durch die in der DIN angegebene Methode ermittelte Mittelwert der Messwerte (robuste Mittelwert Schätzung). Er entspricht nicht dem arithmetischen Mittelwert und er beinhaltet alle Messwerte. Es werden keine Ausreißer bestimmt, Messwerte fern vom errechneten Sollwert, werden mit einer anderen Wichtung gerechnet, als Werte in der Nähe des Sollwerts.

Rel.Soll.STD ist die aus den Messwerten und dem Sollwert errechnete relative Standardabweichung. Auch hier gilt die über die Ermittlung des Mittelwertes erläuterte Methodik.

Rel.Wiederhol-STD ( $V_r,rel$ ) ist die relative Wiederhol-Standardabweichung.

Limits of tolerance sind die ermittelten 2-Sigma-Warngrenzen. In der Praxis liegen die gewünschten Spezifikationsgrenzen oft wesentlich enger zusammen. Allerdings werden die Werte dann auch mit einer kleineren Bandbreite von Messstationen ermittelt, so dass insgesamt eine kleinere Standardabweichung zu erwarten ist.

## Zusammenfassung und Ausblick

Auch bei dieser Laborvergleichsstudie handelt sich natürlich um eine Momentaufnahme; um zu weiteren Aussagen zu kommen, plant die Fachgruppe einen neuen Ringversuch in 2009 durchzuführen.

Jeder Teilnehmer gewinnt hier nach Meinung der Fachgruppe einen durchaus interessanten Eindruck von seiner „Analytik“ im Vergleich zu anderen Laboratorien.

Anzumerken ist, dass die in diesem Ringversuch vorgenommene differenzierte Auswertung nach den durch die Teilnehmer verwendeten Untersuchungsmethoden noch intensiviert werden muss, um festgestellte Streuungen besser erklären zu können.

Die folgende Graphik liefert eine Übersicht über das Ergebnis der Teilnehmer, richtige Ergebnisse sind grün, falsche rot eingefärbt.

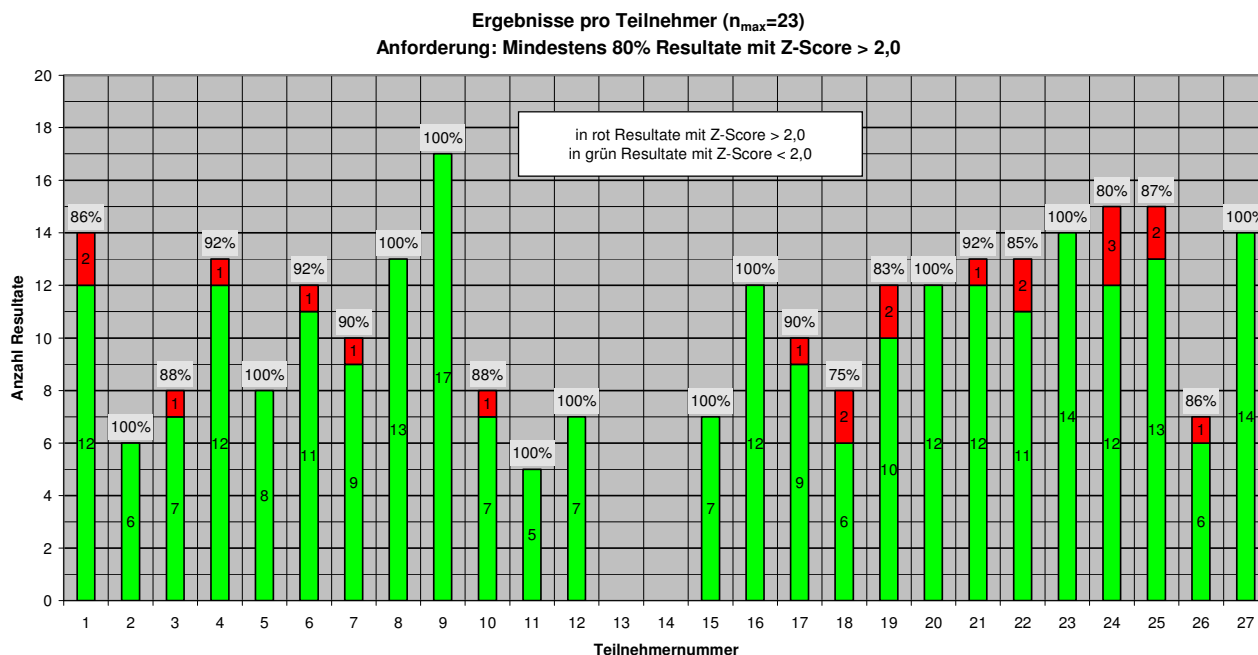


Bild 1. Ergebnisse pro Teilnehmer

24 von 25 Laboren haben erfolgreich teilgenommen, 1 Labor konnte die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreichen.

Das hier dargestellte überaus positive Ergebnis darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Streuung der Messwerte bei vielen Parametern sehr groß war. Die entsprechende Vergleichsstandardabweichung ist in den Details zu jedem Messparameter angeben.

Aufgrund der Auswertung nach DIN werden keine Ausreißer bestimmt, sondern abweichende Ergebnisse werden mit einer entsprechend geringeren Wichtung gewertet. Auch wurde keine Vorgabe hinsichtlich der Streuung der Messwerte gemacht. Insgesamt hat das zur Folge, dass einige Messwerte nur deshalb als „richtig“ gewertet werden, weil die Standardabweichung der Messwerte sehr schlecht ist.

Für zukünftige Ringversuche wird geprüft, ob entsprechende Steuerelemente eingeführt werden können. Bei der Ringversuchsausschreibung wird darauf entsprechend hingewiesen.

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter in der Matrix: „Rohstoff“ (LES 28%ig).

Die „richtigen Ergebnisse“ ( $Z_U$ -score im Rahmen der zulässigen Toleranz, also  $<2,0$ ) sind in blau, die „falschen“ Ergebnisse in rot dargestellt.

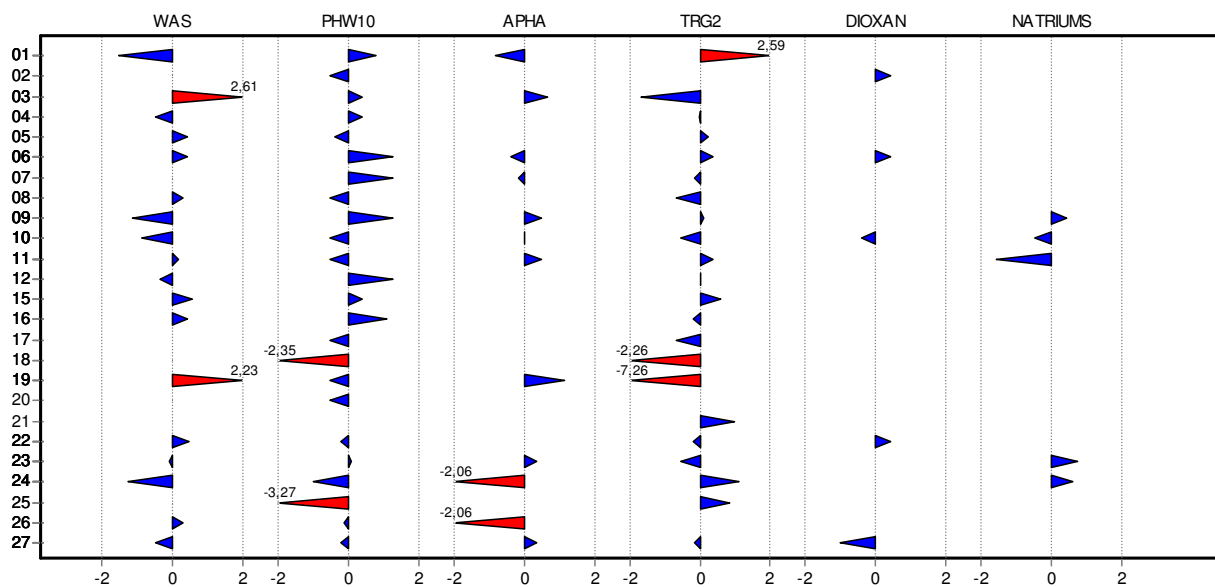


Bild 2. Zu-Scores pro Parameter Matrix Rohstoff

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter in der Matrix: Nachtcreme:

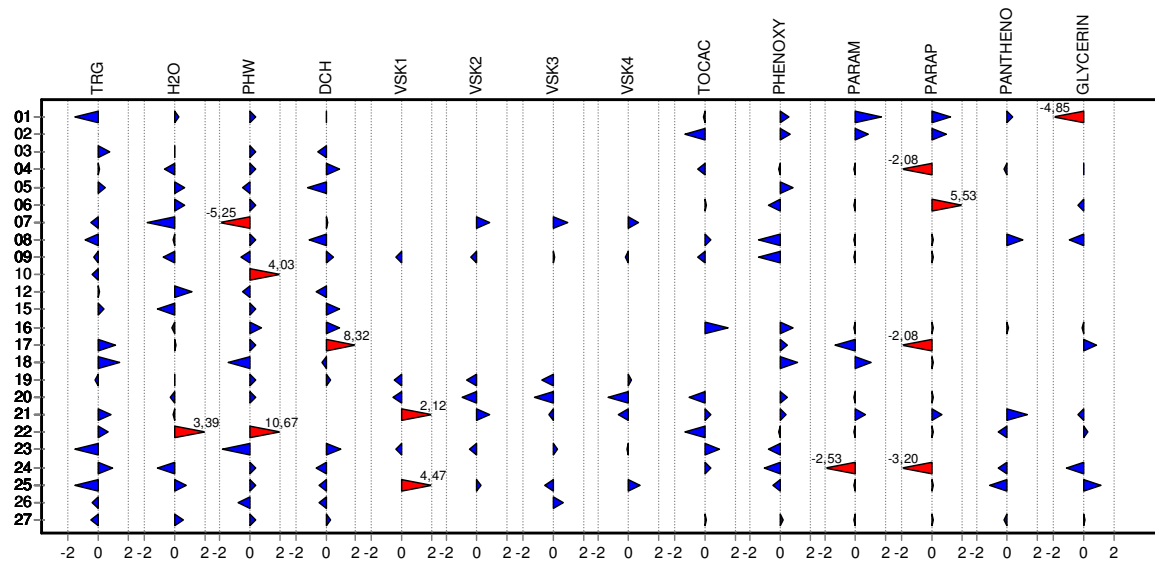


Bild 3. Zu-Scores pro Parameter Matrix Nachtcreme

Eine Zusammenfassung der beiden Graphiken ist in der folgenden Excel Tabelle dargestellt:

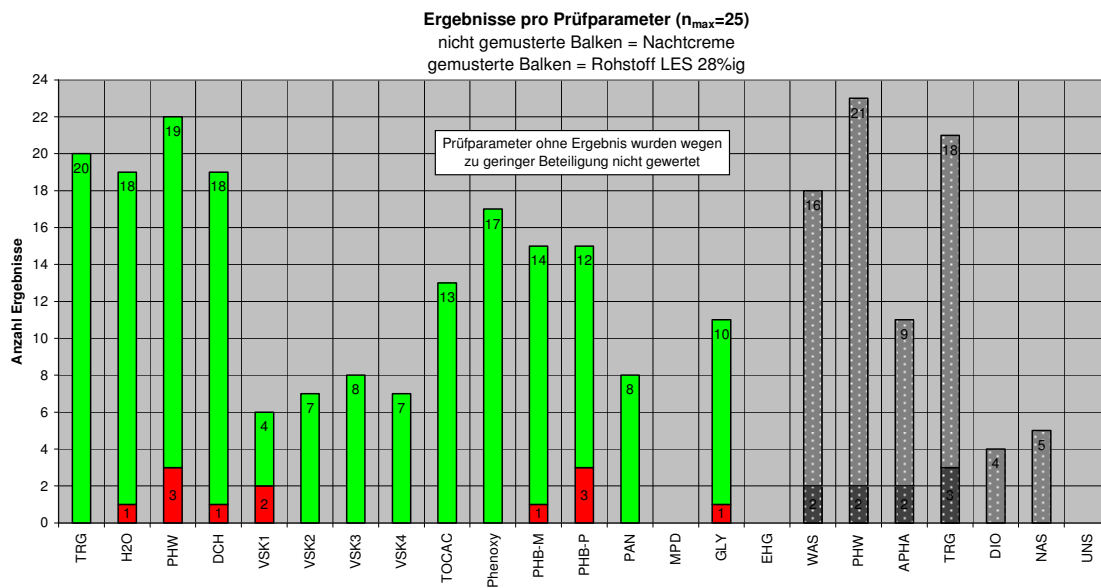


Bild 4. Ergebnisse pro Parameter

Weitere Details siehe Beschreibung der Versuchsergebnisse dieses jeweiligen Parameters.

## Erläuterung zur Ergebnisübersicht

Die folgende Ergebnisübersicht ist prinzipiell immer nach dem gleichen Schema aufgebaut:

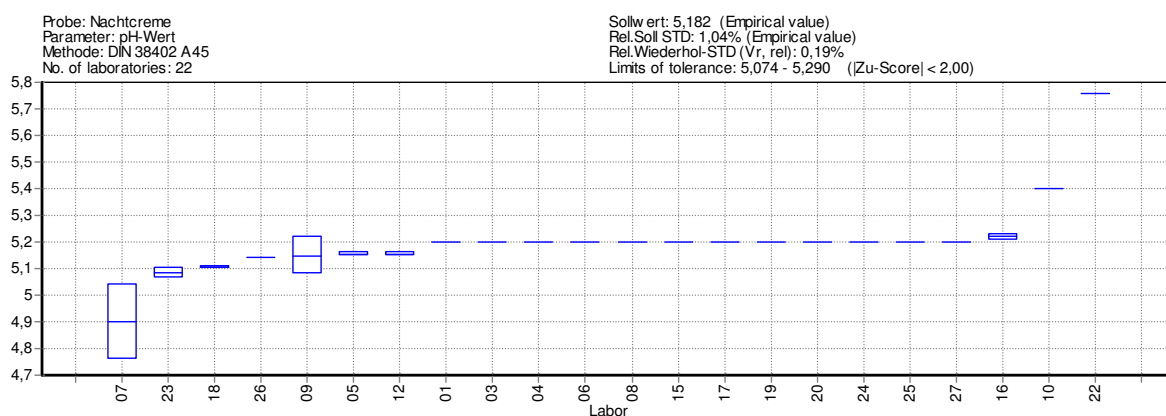
- Angabe über die Zahl der Labore, die diesen Parameter bestimmt haben, des errechneten Mittelwertes und der Vergleichs-Standardabweichung.
- Tabellarische Übersicht der Messwerte der Labore unter Kennzeichnung der „falschen“ Werte in rot und mit Stern\* (für den schwarz/weiß Ausdruck).
- Graphik der Messwerte pro Teilnehmer (beide geforderten Einzelbestimmungen werden angegeben) nach ansteigenden Zahlenwerten (ohne Herausstellung der falschen Werte) unter Angabe der statistischen Daten im Kopf der Graphik. Hat ein Teilnehmer mehr als 2 Werte angegeben, wurde der höchste und der niedrigste Wert verwendet. Wurde nur ein einzelner Messwert angegeben, wurde dieser doppelt angegeben.
- Graphik der  $Z_u$  Scores mit den richtigen Werten in blau und den falschen in rot unter Angabe des genauen  $Z_u$  Scores. Zur besseren Übersicht (manche  $Z_u$  Scores sind deutlich größer als 2) ist die graphische Lage auf +/- 2 begrenzt.
- Bemerkungen der Fachgruppe über den zu analysierenden Parameter und die Ergebnisse.

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht pH-Wert bei 20 °C

Den Parameter pH-Wert bei 20 °C bestimmten 22 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 5,182, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,04 %.

Tabelle 1. Messwerte pH-Wert

|           |      |      |      |      |      |       |      |      |       |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| Labor Nr. | 1    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7     | 8    | 9    | 10    | 12   | 15   |
| Messwert  | 5,20 | 5,20 | 5,20 | 5,16 | 5,20 | 4,90* | 5,20 | 5,15 | 5,40* | 5,16 | 5,20 |
| Labor Nr. | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   | 22    | 23   | 24   | 25    | 26   | 27   |
| Messwert  | 5,22 | 5,20 | 5,11 | 5,20 | 5,20 | 5,76* | 5,09 | 5,20 | 5,20  | 5,14 | 5,20 |



ProLab 2005

Bild 5. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte

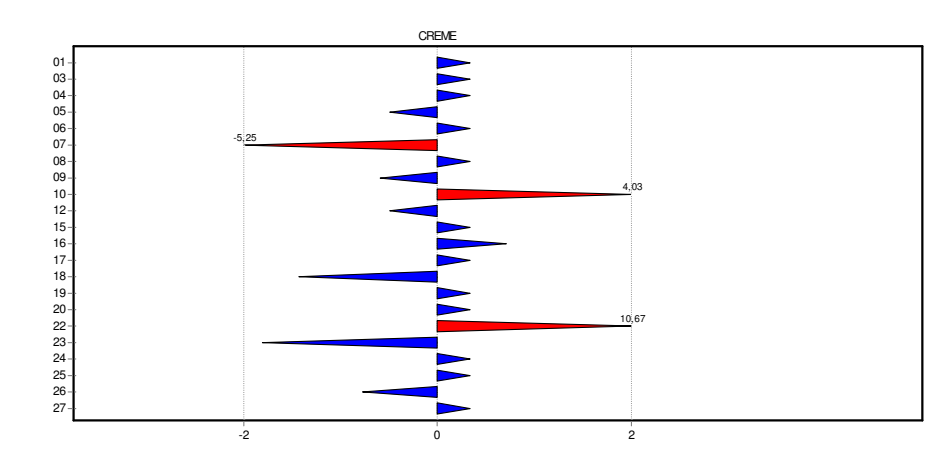


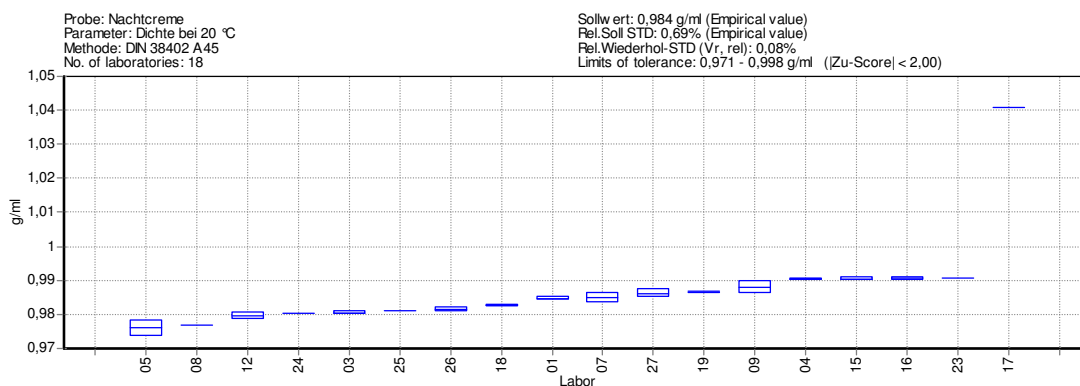
Bild 6. pH-Wert, Graphische Darstellung der Zu-Scores

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Dichte bei 20 °C

Den Parameter Dichte bestimmten 18 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,984 g/ml, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,69 %.

Tabelle 2. Messwerte Dichte bei 20 °C

|                 |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.       | 1      | 3     | 4     | 5     | 7     | 8     | 9     | 12    | 15    | 16    |
| Messwert (g/ml) | 0,985  | 0,980 | 0,990 | 0,976 | 0,985 | 0,977 | 0,988 | 0,980 | 0,990 | 0,990 |
| Labor Nr.       | 17     | 18    | 19    | 23    | 24    | 25    | 26    | 27    |       |       |
| Messwert (g/ml) | 1,041* | 0,982 | 0,987 | 0,991 | 0,980 | 0,981 | 0,982 | 0,986 |       |       |



ProLab 2005

Bild 7. Dichte bei 20 °C, Graphische Darstellung der Messwerte

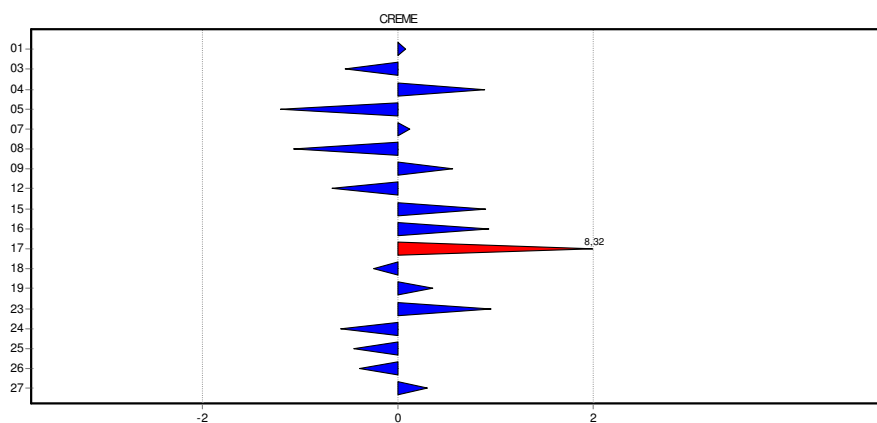


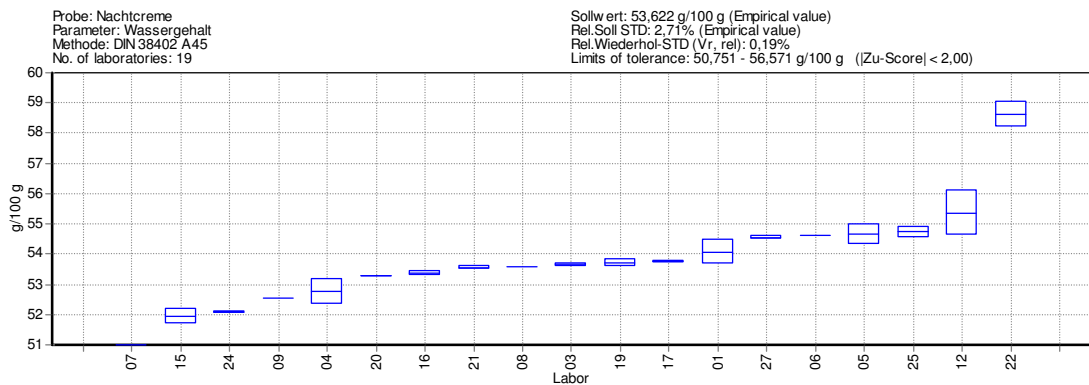
Bild 8. Dichte bei 20 °C, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Wassergehalt

Den Parameter Wassergehalt bestimmten 19 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 53,622 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,71 %.

Tabelle 7. Messwerte Wassergehalt

|                  |       |       |       |        |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.        | 1     | 3     | 4     | 5      | 6     | 7     | 8     | 9     | 12    | 16    | 17    |
| Messwert (% m/m) | 54,07 | 53,66 | 52,77 | 54,65  | 54,60 | 51,00 | 53,58 | 52,55 | 55,37 | 53,37 | 53,75 |
| Labor Nr.        | 19    | 20    | 21    | 22     | 24    | 25    | 27    |       |       |       |       |
| Messwert (% m/m) | 53,71 | 53,27 | 53,56 | 58,63* | 52,09 | 54,74 | 54,55 |       |       |       |       |



ProLab 2005

Bild 18. Wassergehalt, Graphische Darstellung der Messwerte

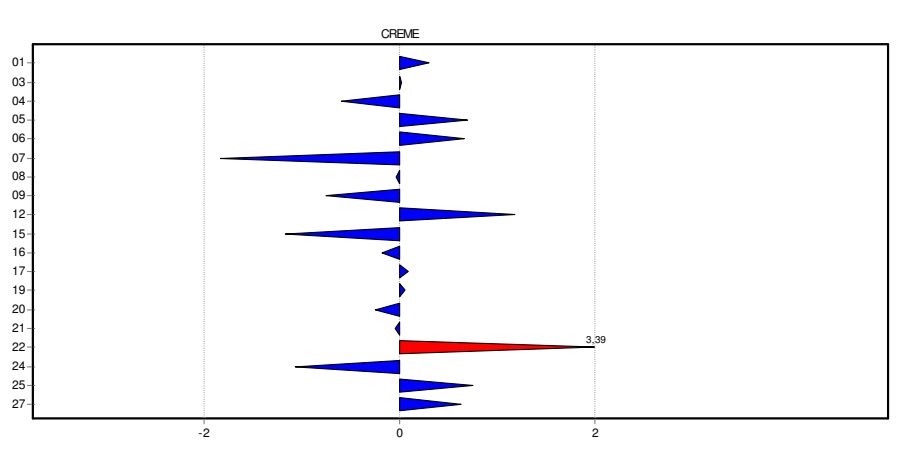


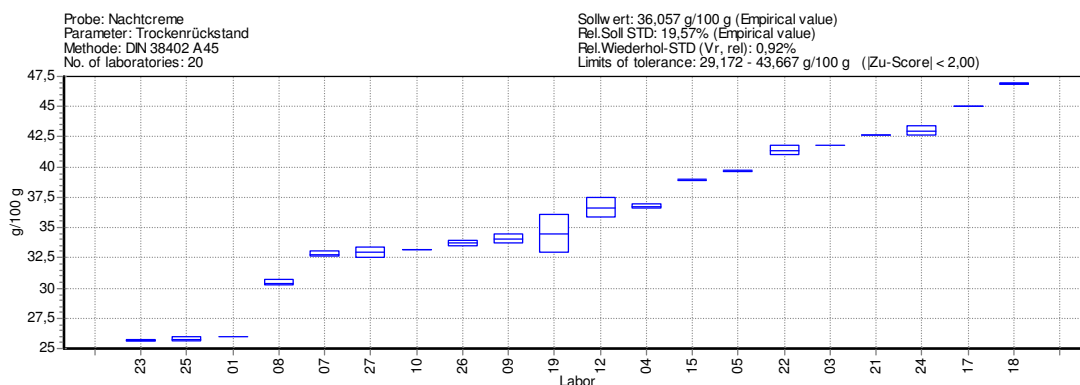
Bild 19. Wassergehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 36,057 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 19,57 %.

Tabelle 8. Messwerte Trockenrückstand

|                  |        |       |       |       |        |       |        |       |       |       |        |
|------------------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
| Labor Nr.        | 1      | 3     | 4     | 5     | 7      | 8     | 9      | 10    | 12    | 15    | 17     |
| Messwert (% m/m) | 25,98* | 41,81 | 36,70 | 39,65 | 32,80  | 30,40 | 34,90  | 33,15 | 36,61 | 38,93 | 45,01* |
| Labor Nr.        | 18     | 19    | 21    | 22    | 23     | 24    | 25     | 26    | 27    |       |        |
| Messwert (% m/m) | 36,84* | 34,50 | 42,61 | 41,38 | 25,65* | 42,99 | 25,72* | 33,70 | 32,95 |       |        |



ProLab 2005

Bild 20. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte

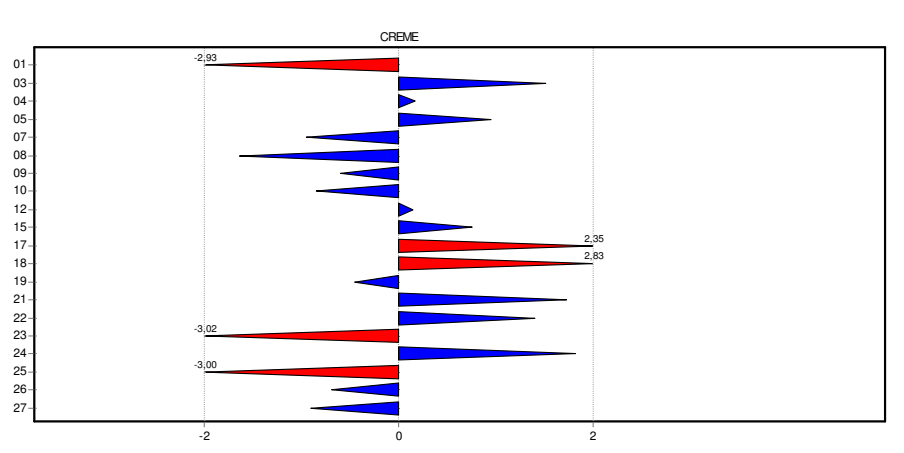


Bild 21. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## **Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung der physikochemischen Parameter**

### pH-Wert:

Angaben zur Versuchsdurchführung: pH-Wert bei 20 °C.

Errechneter Sollwert und Std. Abw. 5,18 +/- 1,04 %

Ergebnisse der Teilnehmer: 22 Labore teilgenommen, 3 Nicht erfolgreiche Teilnehmer

Kommentar: Aus der festgestellten Streuung leitet die Fachgruppe die Empfehlung für die auffälligen Labore ab, die Auswahl der Geräte und Elektroden und die Kalibration (Alter der Pufferlösungen, Anzahl der Kalibrationspunkte) in dem zu erwarteten Messbereich zu prüfen. Nicht jedes pH-Meter und jede Elektrode sind für alle Proben universell geeignet. Gerade bei schwierigen Matrices ist ein genaueres Hinterfragen der eingesetzten Messgeräte erforderlich.

### Dichte:

Angaben zur Versuchsdurchführung: Dichte in g/ml bei 20 °C.

Errechneter Sollwert und Std. Abw. 0,984 g/ml +/- 0,69 %

Ergebnisse der Teilnehmer: 18 Labore teilgenommen, 1 Ausfall

Kommentar: Das Ergebnis der Dichtebestimmung bedarf keines weiteren Kommentars. Bei 18 Teilnehmern und nur einem Ausfall haben (fast) alle Labore ihre Leistungsfähigkeit bewiesen.

### Wassergehalt:

Angaben zur Versuchsdurchführung: Wassergehalt in g/100g.

Errechneter Sollwert und Std. Abw. 53,6 g/100g +/- 2,71 %

Ergebnisse der Teilnehmer: 19 Labore teilgenommen, 1 Ausfall

Kommentar: Das Ergebnis der Bestimmung des Wassergehalts bedarf keines weiteren Kommentars. Bei 19 Teilnehmern und nur einem Ausfall haben (fast) alle Labore ihre Leistungsfähigkeit bewiesen.

### Trockenrückstand:

Angaben zur Versuchsdurchführung: Trockenrückstand in g/100g, Trockenschrank 105°C, 2h.

Errechneter Sollwert und Std. Abw. 36,06 g/100g +/- 19,57 %

Ergebnisse der Teilnehmer: 20 Labore teilgenommen, 5 Nicht erfolgreiche Teilnehmer

Die Graphik der Z-Scores der Teilnehmer zeigt sehr stark streuende Werte. Das errechnete Toleranz-Limit liegt mit 29,1 – 43,7 g/100g weit außerhalb eines in der Praxis anwendbaren vernünftigen Fehlerbereichs.

Nach z.B. Ph. Eur. 5.0 Methode 2.2.32. „Trockenrückstand“ wird die Substanz bis zu Massekonzanz oder während der vorgeschriebenen Zeit bei der angegebenen Temperatur getrocknet. Bis auf die Einwaage war den Teilnehmern also die Methode genau vorgegeben und hätte eigentlich zu wesentlich besser übereinstimmenden Ergebnissen führen sollen. Was können mögliche Gründe für die Nicht erfolgreichen Teilnehmer sein?

Der Trockengehalt wurde bisher (ohne 2008) 8 mal in Ringversuchen abgefragt, wobei das beste Ergebnis 2,5% Fehler und das schlechteste Ergebnis 17,1% Fehler war. Die Bestimmung des Trockengehalts ist dann schwierig, wenn weitere, unter den Versuchsbedingungen (105°C) nur teilweise flüchtige Bestandteile (wie z.B. Polyole) enthalten sind. Die Angabe einer bestimmten Temperatur und Trocknungsdauer sollte hier die Schwankungen der Ergebnisse verbessern. Bis auf einen Teilnehmer haben die Labore keinen Kommentar zur Versuchsdurchführung abgegeben. Daher müssen wir davon ausgehen, dass die Vorgaben eingehalten wurden.

Die Industrie bietet viele Möglichkeiten, die Bestimmung des Trockengehalts zu automatisieren. Man erhält in der Regel sehr gut übereinstimmende Werte, solange man dieselbe Probe mit demselben Gerät unter denselben Bedingungen misst. Ob der Wert absolut betrachtet richtig oder falsch ist sei dahingestellt, für die Produktionskontrolle ist es wichtig, dass der gemessene Wert mit dem Sollwert innerhalb der vorgegebenen Grenzen übereinstimmt.

Erste Überraschungen können sich ergeben, wenn auf einmal mit einem anderen Gerät (z.B. beim Lohnhersteller anstelle der eigenen Produktion) oder unter anderen Vorgaben (z.B. wird das alte Gerät durch ein neues ausgetauscht) gemessen wird. Der bisher jahrelang als richtig angesehene Wert steht plötzlich zur Diskussion!

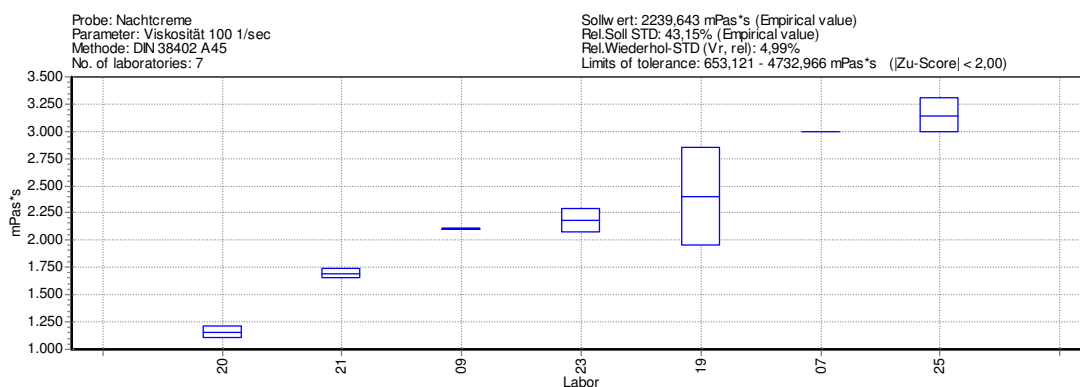
Letztendlich spiegelt das hier vorliegende Ergebnis auch die Erfahrungen der Fachgruppe wider. Die Bestimmung des Trockenrückstands gehört nicht zu den „einfachen“ Parametern. Gerade weil die Durchführung oftmals automatisiert ist, erhält man bei unbekanntem Proben Ergebnisse, die nicht ungeprüft übernommen werden sollten.

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 100/s

Den Parameter Viskosität (100/sec) bestimmten 7 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 2.239 mPa\*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 43,15 %.

Tabelle 3. Messwerte Viskosität (100/s)

| Labor Nr.        | 7     | 9     | 19    | 20    | 21    | 23    | 25    |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Messwert (mPa*s) | 3.000 | 2.102 | 2.403 | 1.155 | 1.692 | 2.180 | 3.145 |



ProLab 2005

Bild 9. Viskosität, 100/s, Graphische Darstellung der Messwerte

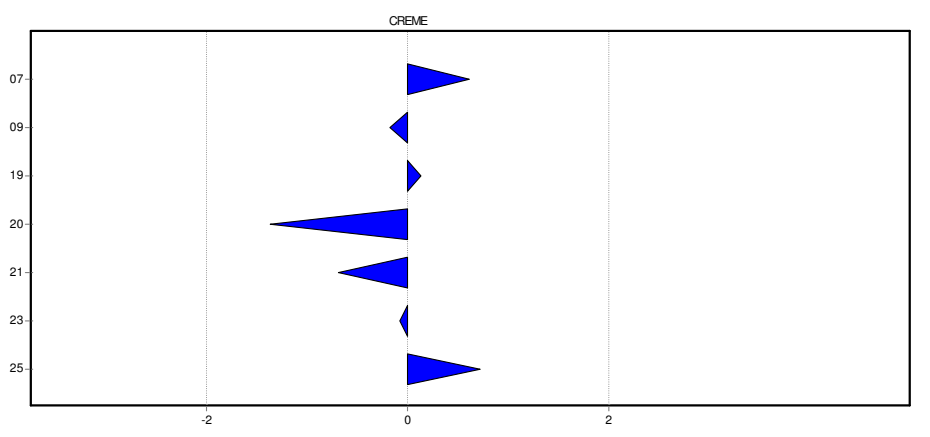


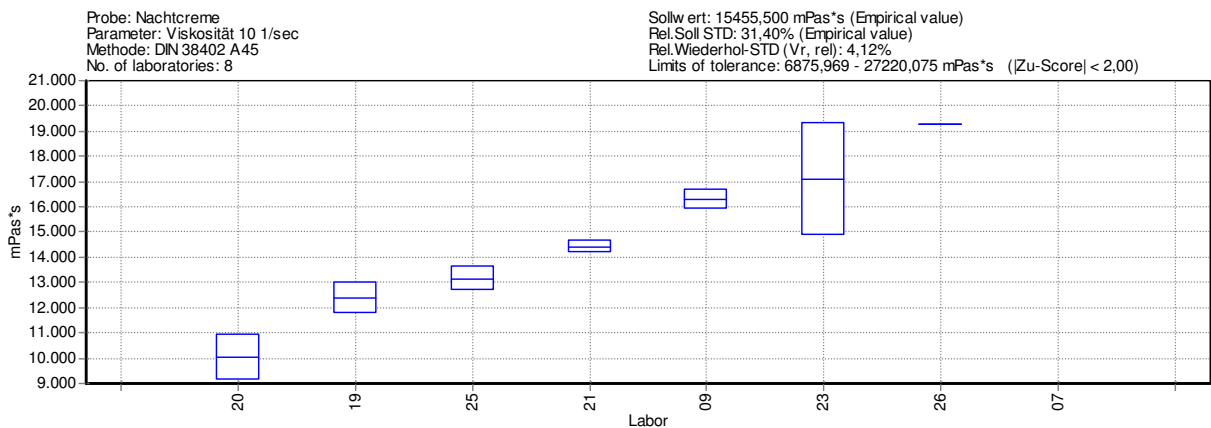
Bild 10. Viskosität, Methode (100/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 10/s

Den Parameter Viskosität (10/s) bestimmten 8 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 15.455 mPa\*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 31,40 %.

Tabelle 4. Messwerte Viskosität (10/s)

| Labor Nr.        | 7      | 9      | 19     | 20     | 21     | 23     | 25     | 26     |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Messwert (mPa*s) | 21.000 | 16.304 | 12.375 | 10.040 | 14.426 | 17.100 | 13.150 | 19.250 |



ProLab 2005

Bild 11. Viskosität, 10/s, Graphische Darstellung der Messwerte

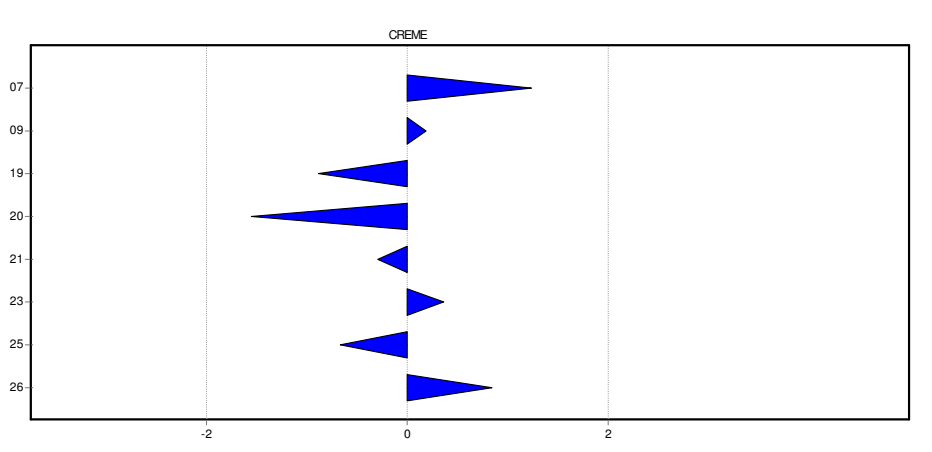


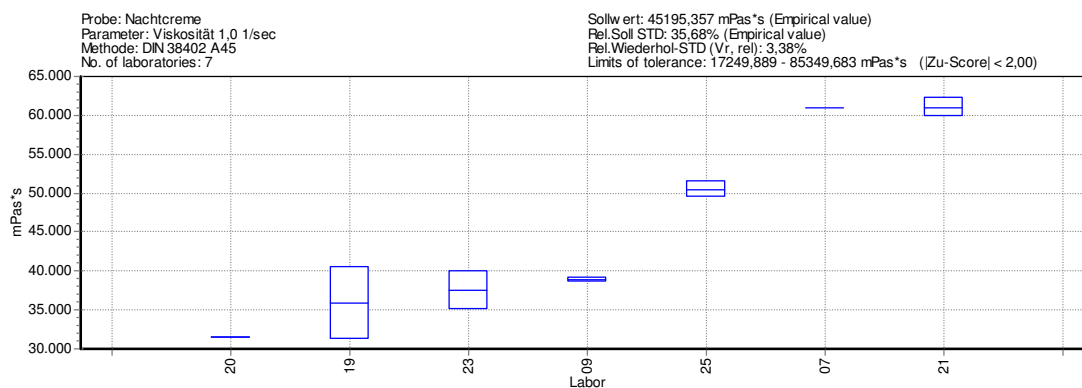
Bild 12. Viskosität, Methode (10/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 1/s

Den Parameter Viskosität (1/s) bestimmten 7 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 45.195 mPa\*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 35,68 %.

Tabelle 5. Messwerte Viskosität (1/s)

| Labor Nr.        | 7      | 9      | 19     | 20     | 21     | 23     | 25     |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Messwert (mPa*s) | 61.000 | 38.948 | 35.910 | 31.450 | 61.030 | 37.530 | 50.500 |



ProLab 2005

Bild 13. Viskosität, 1/s, Graphische Darstellung der Messwerte

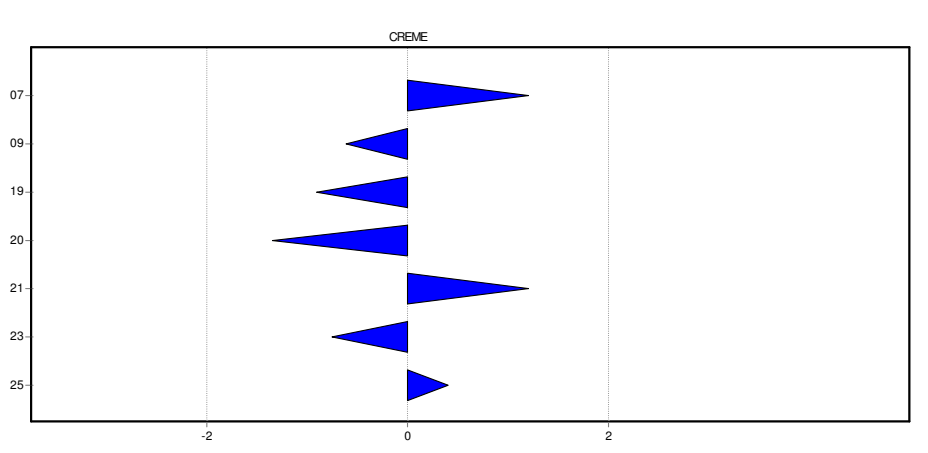


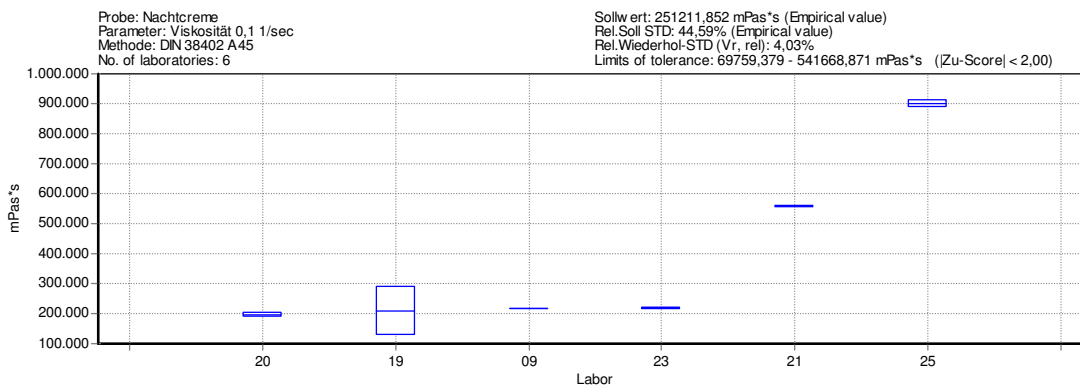
Bild 14. Viskosität, Methode (1/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Viskosität mit Kegel/Platte, Scherrate 0,1/s

Den Parameter Viskosität (0,1/s) bestimmten 6 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 251.211 mPa\*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 44,59 %.

Tabelle 6. Messwerte Viskosität (0,1/s)

| Labor Nr.        | 9       | 19      | 20      | 21       | 23      | 25       |
|------------------|---------|---------|---------|----------|---------|----------|
| Messwert (mPa*s) | 215.320 | 207.845 | 197.000 | 585.536* | 216.650 | 900.500* |



ProLab 2005

Bild 15. Viskosität, 0,1/s, Graphische Darstellung der Messwerte

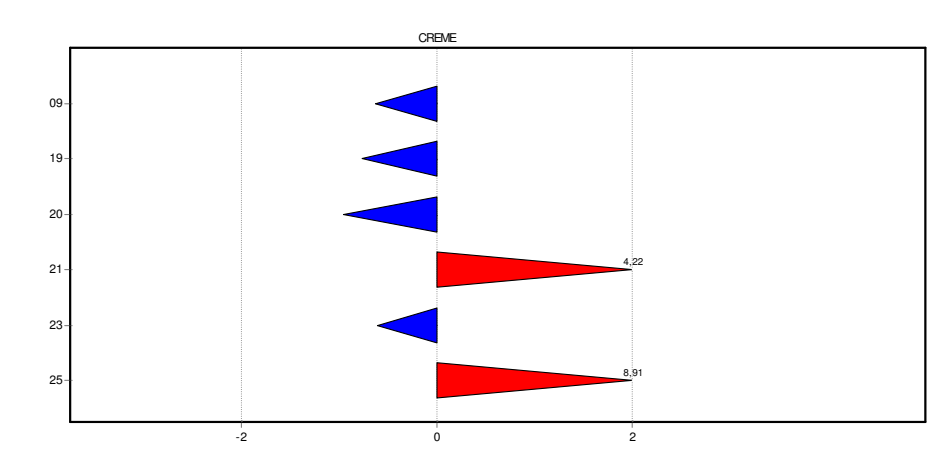


Bild 16. Viskosität, Methode (0,1/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



## Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung (Platte / Kegel)

Folgende Angaben wurden von Teilnehmern zu den Messergebnissen gemacht.

Labor Nr. 1 hat das Messgerät Pro Rheo123 verwendet, das eine konstante Drehzahl (62,5rpm) verwendet und zudem mit einem koaxialen Messsystem arbeitet. Der einzig angegebene Wert für 0,1/s wurde daher nicht in die Auswertung einbezogen.

Labor Nr. 7 konnte den Wert für 0,1/s nicht messen („Wert außerhalb des Messbereichs“). Es wurde aber 500.000 mPa\*s angegeben. Der Wert ist nicht in die Auswertung eingegangen.

Labor Nr. 20 hat das Messgerät CP50 verwendet (Google liefert hierzu ein Kegel-Platte System mit 50mm Durchmesser und 1° Kegelwinkel). Die Messwerte wurden (natürlich) gewertet.

Labor Nr. 26 hat das Messgerät MM10049 verwendet, das nur den Wert bei 10/s liefert (Google hat hier keine verwertbaren Treffer geliefert). Der Messwert wurde gewertet.

Alle anderen Teilnehmer haben „nur“ die Ergebnisse abgegeben (siehe Bild 9,11,13 und 15):

| Scherrate | Sollwert | Fehler | Teilnehmer | Nicht erfolgreich |
|-----------|----------|--------|------------|-------------------|
| 100/s     | 2.200    | 43%    | 7          | 0                 |
| 10/s      | 15.000   | 31%    | 8          | 0                 |
| 1/s       | 45.000   | 36%    | 7          | 0                 |
| 0,1/s     | 250.000  | 45%    | 6          | 2                 |

Bei der Bestimmung der Viskosität durch Platte/Kegel Rheologie ist es angebracht die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse differenziert zu betrachten:

Grundsätzlich steht die Reproduzierbarkeit der Geräte selbst außer Frage. Sie liegt hier generell unter 1%.

Die Wiederholpräzision der Doppelbestimmung innerhalb eines einzelnen Labors ist ebenfalls sehr gut. Sie liegt bei unseren Versuchen zwischen 3% und 5% (siehe Bilder 9,11,13 und 15).

Weitaus schlechter ist die Vergleichspräzision innerhalb der Teilnehmer. Sie liegt zwischen 31% und 45%.

Um mögliche Fehler einzugrenzen wurden bei diesem Ringversuch 2 newtonsche Prüfüle in unterschiedlichen Viskositätsbereichen mitgegeben, die nicht in die Auswertung einbezogen wurden. Hier hat sich gezeigt, dass (fast) alle Teilnehmer in der Lage sind, ein newtonsches Prüfül mit einer Vergleichspräzision zu messen, die nur unwesentlich über der der Doppelbestimmungen liegt.

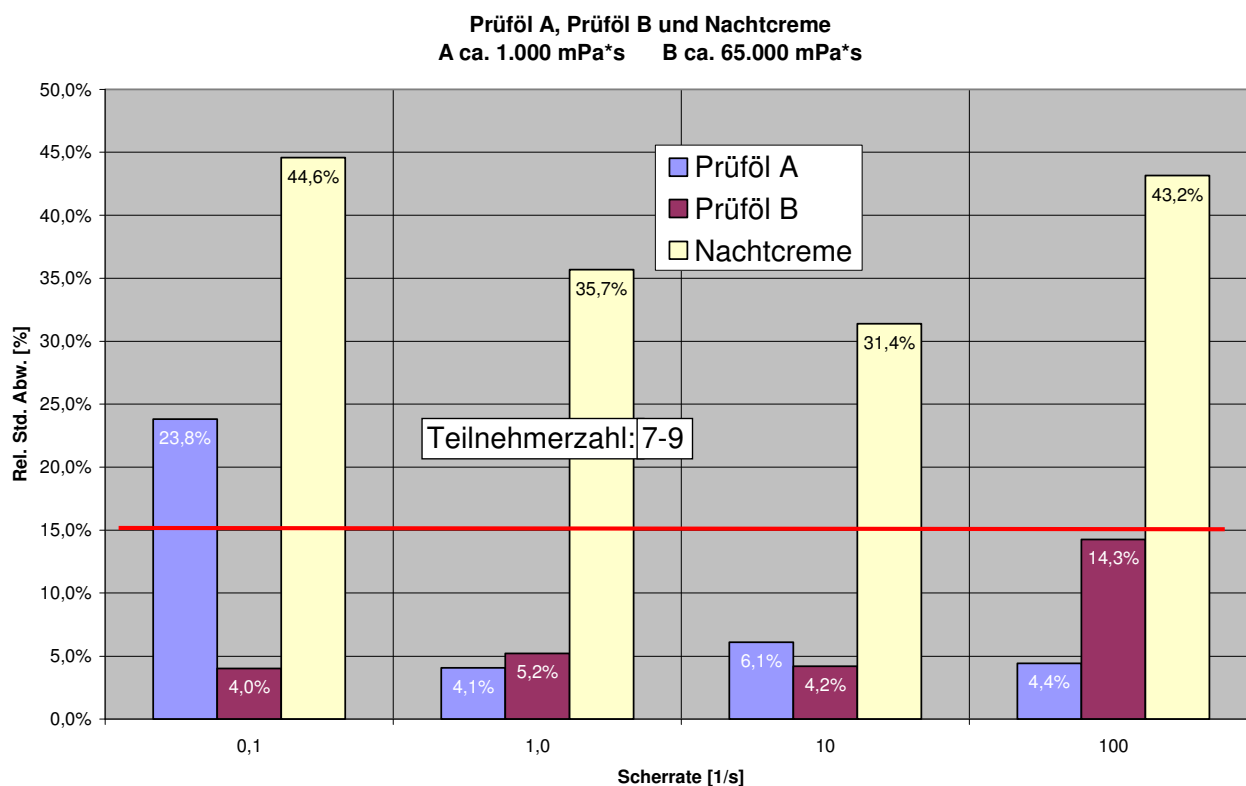


Bild 17. Relative Standardabweichung der Messwerte der Viskosität Prüfüle vs Nachtcreme

Das Ergebnis von Prüfül A bei 0,1/s wird nur durch einen einzelnen Teilnehmer verfälscht. Das Ergebnis von Prüfül B bei 100/s ist ebenfalls deutlich erhöht, was hier darauf zurückzuführen ist, dass sich bei hohen Scherraten und hoher Eigenviskosität die Probe bei der Messung erwärmen und u.U. diese Wärme nicht mehr durch das Messsystem kompensiert werden kann. Ist die Probenmenge sehr gering (wie bei Platte-Kegel Systemen) so ist der Einfluss von innerer Reibungswärme ggf. überproportional groß. Dieser Anteil kann, auch bei der Verwendung von Peltier-Elementen, möglicherweise nicht richtig erfasst werden, was dann zu deutlichen Unterschieden führen kann. Eine genaue Fehlerbetrachtung hat die Fachgruppe hierzu aber nicht vorgenommen.

In rot ist der maximale Fehler von 15% angegeben, der nach Meinung der Fachgruppe auch bei Messungen in mehreren Laboren nicht überschritten werden sollte.

Anzumerken ist, dass die newtonschen Prüfüle meist scherstabiler sind als die nicht-newtonsche Nachtcreme.

Zusätzlich zu der o.a. statistischen Auswertung ohne Vorgabe einer Soll-Standardabweichung wurde eine weitere, strengere Auswertung der Messwerte unter Benutzung einer von der Fachgruppe als sinnvoll erachteten Vergleichspräzision von 15 % (für Federgeräte) als Toleranzvorgabe (zulässige Abweichung vom Mittelwert) durchgeführt. Sie ist lediglich als Hinweis gedacht, ohne dass diese Auswertung in die Bewertung eingeht. Es ergeben sich nachfolgende (gerundete) Ergebnisse:

| <b>Scherge-<br/>schwindigkeit</b> | <b>Toleranz-<br/>grenzen 15%<br/>[mPa*s]</b> | <b>Toleranz-<br/>grenzen o.B.<br/>[mPa*s]</b> | <b>Labor-Nr.<br/>Ausfall<br/>15%</b> | <b>Labor-Nr.<br/>Ausfall<br/>o.B.</b> |
|-----------------------------------|--|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 100/s                             | 1.600-3.000                                  | 1.200-3.500                                   | 7, 20, 25                            |                                       |
| 10/s                              | 10.000-20.000                                | 8.500-24.000                                  | 7, 20                                |                                       |
| 1/s                               | 32.000-60.000                                | 25.000-71.000                                 | 7, 20, 21                            |                                       |
| 0,1/s                             | 180.000-330.000                              | 140.000-400.000                               | 21, 25                               | 21, 25                                |

Am Gesamtergebnis hätte diese strengere Auswertung doch etwas geändert. Die oben rot eingefärbten Labore Nr. 7 und 20 hätten den Ringversuch wegen der Nicht erfolgreichen Messungen nicht „bestanden“ (siehe Bild 1). Die Toleranzgrenzen sind allerdings deutlich enger und für eine praktische Anwendung (z.B. im Qualitätslabor oder bei der Erstellung von Spezifikationen) wesentlich besser geeignet. Aufgrund der doch relativ geringen Teilnehmerzahl hat die Fachgruppe entschieden, diese Parameter zu werten, allerdings ohne die limitierende Toleranzvorgabe von 15%.

Die Fachgruppe schließt aus den vorliegenden Ergebnissen (die sich auf insgesamt drei Ringversuche stützen), dass nur mit der Angabe der notwendigsten Versuchsbedingungen keine reproduzierbaren Messergebnisse erreicht werden können. Allerdings ist genau das die Forderung der Norm, die den Ringversuchen zugrunde liegt. Es soll ja keine Methode validiert, sondern die Leistungsfähigkeit von Laboren ermittelt werden. Daher sollen auch nur die zur Durchführung notwendigen Angaben gemacht werden. Offensichtlich ergeben sich aber bei der Messung von realen (nicht newtonschen) Proben Unterschiede in der Mess-Durchführung bei den teilnehmenden Laboren, die aber einen großen Einfluss auf das Messergebnis haben.

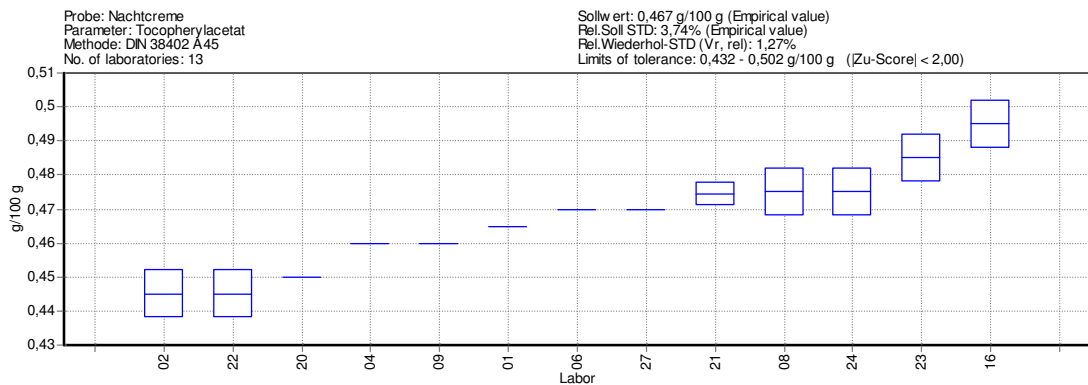
Man muss sich daher die Frage stellen, ob das hier verwendete Messsystem für die Ermittlung der Viskosität für die Praxis der Qualitätskontrolle von kosmetischen Proben überhaupt geeignet ist. Innerhalb des eigenen Labors sollte eine reproduzierbare Messung (und damit auch die ausführliche Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der Probe) möglich sein, selbstverständlich unabhängig vom Operator. Die Fachgruppe stellt aber die reproduzierbare Messung laborübergreifend an mehreren Messstellen, mit mehreren Operatoren in Zweifel. Hier kann nur jedem Labor geraten werden, die Ergebnisse eingehend auf Plausibilität zu überprüfen.

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Vitamin-E-acetat

Den Parameter Tocopherolacetat bestimmten 13 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,467 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,74 %.

Tabelle 9. Messwerte Vitamin-E-acetat

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.        | 1     | 2     | 4     | 6     | 8     | 9     | 16    | 20    | 21    |
| Messwert (% m/m) | 0,465 | 0,445 | 0,460 | 0,470 | 0,475 | 0,460 | 0,495 | 0,450 | 0,474 |
| Labor Nr.        | 22    | 23    | 24    | 27    |       |       |       |       |       |
| Messwert (% m/m) | 0,445 | 0,485 | 0,475 | 0,470 |       |       |       |       |       |



ProLab 2005

Bild 22. Tocopherolacetat, Graphische Darstellung der Messwerte

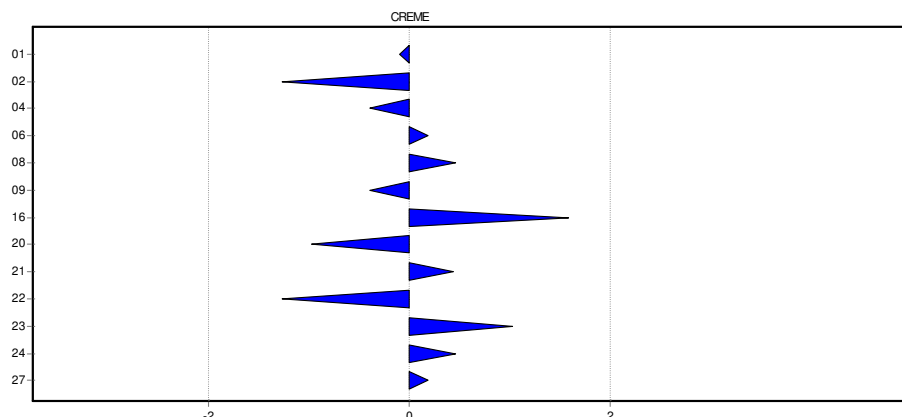


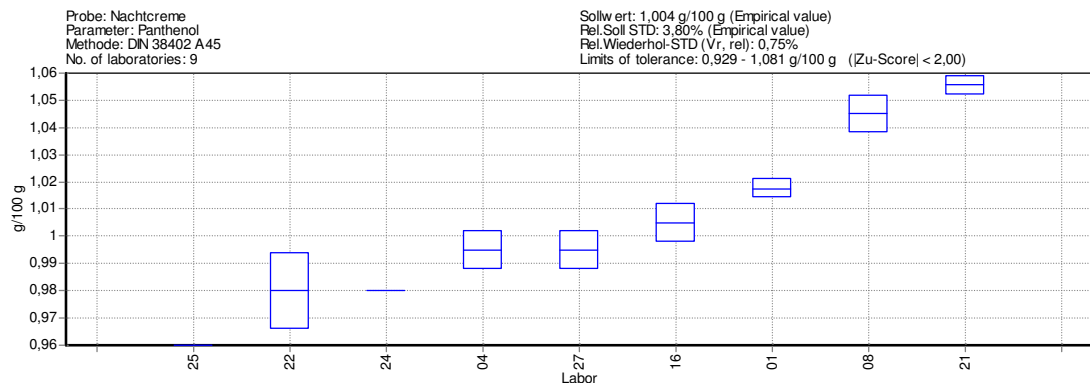
Bild 23. Tocopherolacetat, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Panthenol

Den Parameter Panthenol bestimmten 9 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,004 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,80 %.

Tabelle 10. Messwerte Panthenol

| Labor Nr.        | 1     | 4     | 8     | 16    | 21    | 22    | 24    | 25    | 27    |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Messwert (% m/m) | 1,018 | 0,995 | 1,045 | 1,005 | 1,055 | 0,980 | 0,980 | 0,960 | 0,995 |



ProLab 2005

Bild 24. Panthenol, Graphische Darstellung der Messwerte

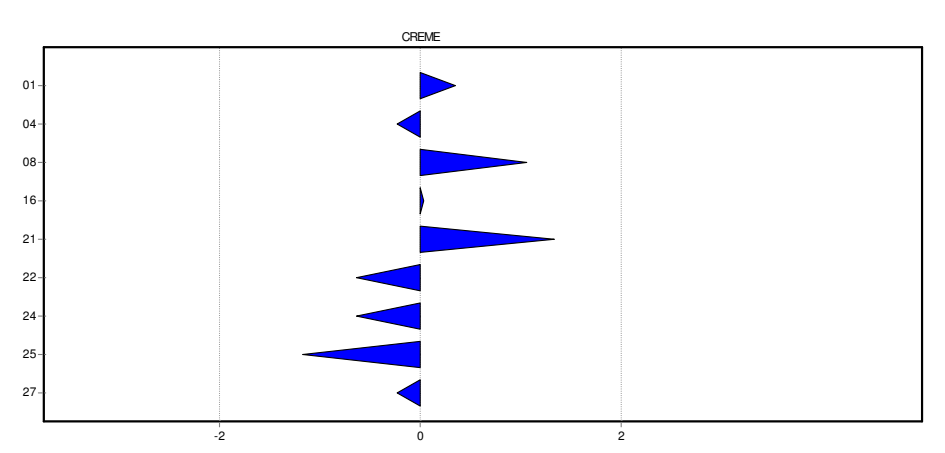


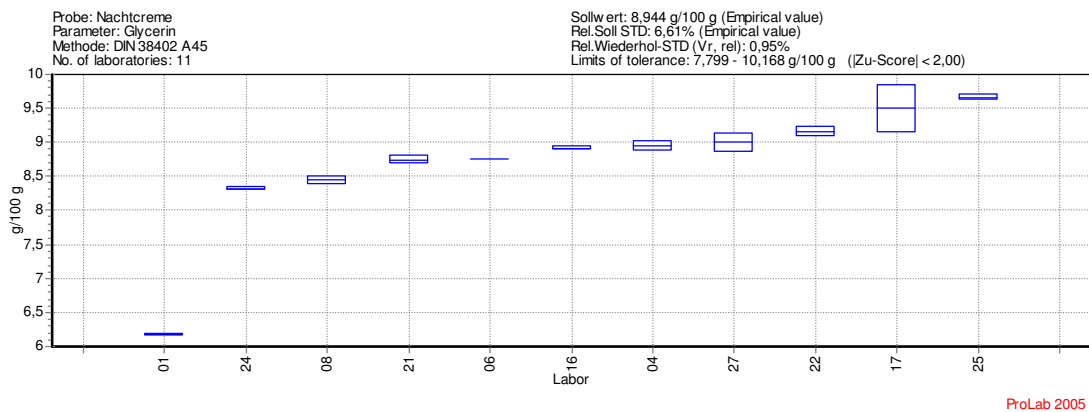
Bild 25. Panthenol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Glycerin

Den Parameter Glycerin bestimmten 11 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 8,944 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,61 %.

Tabelle 11. Messwerte Glycerin

| Labor Nr.        | 1      | 4     | 6     | 8     | 16    | 17    | 21    | 22    | 24    | 25    | 27    |
|------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Messwert (% m/m) | 6,170* | 8,950 | 8,750 | 8,445 | 8,910 | 9,500 | 8,745 | 9,160 | 8,320 | 9,665 | 9,000 |



ProLab 2005

Bild 26. Glycerin, Graphische Darstellung der Messwerte

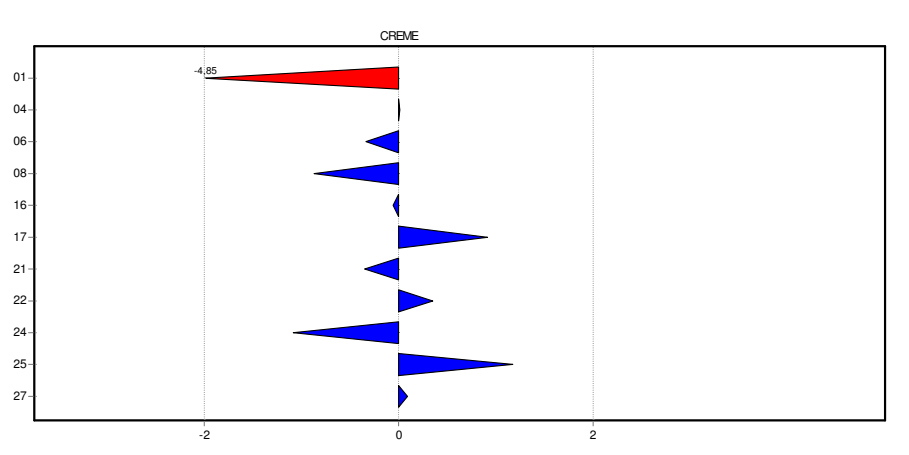


Bild 27. Glycerin, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht 2-Phenoxyethanol

Den Parameter 2-Phenoxyethanol bestimmten 17 Labore, der errechnete Labormittelwert betrug 0,382 % m/m, die Vergleichs-Standardabweichung betrug 4,13 %.

Tabelle 12. Messwerte 2-Phenoxyethanol

| Labor Nr.        | 1     | 2     | 4     | 5     | 6     | 8     | 9     | 16    | 17    | 18    |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Messwert (% m/m) | 0,392 | 0,393 | 0,380 | 0,395 | 0,370 | 0,360 | 0,360 | 0,395 | 0,390 | 0,400 |
| Labor Nr.        | 20    | 21    | 22    | 23    | 24    | 25    | 27    |       |       |       |
| Messwert (% m/m) | 0,390 | 0,389 | 0,380 | 0,370 | 0,365 | 0,375 | 0,385 |       |       |       |

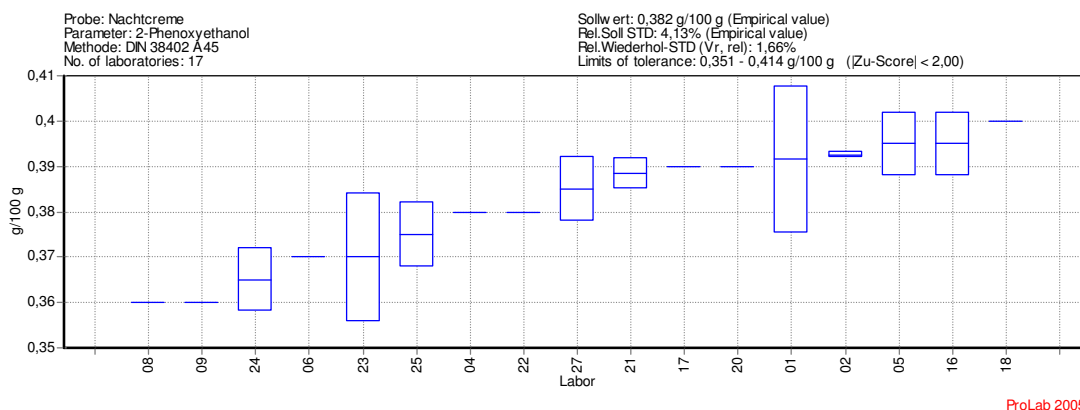


Bild 28. 2-Phenoxyethanol, Graphische Darstellung der Messwerte

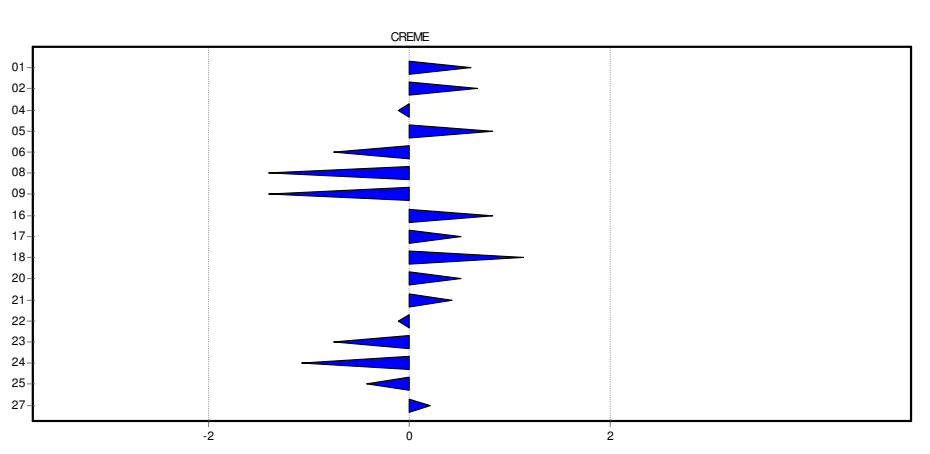


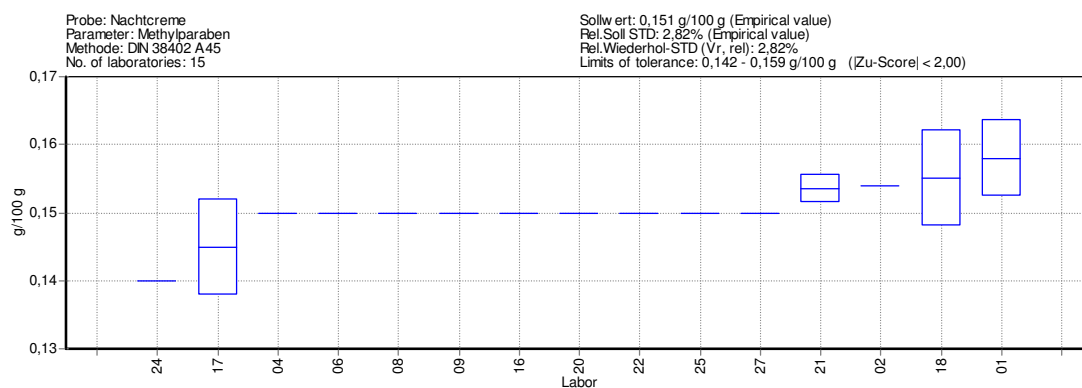
Bild 29. 2-Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Methylparaben

Den Parameter Methylparaben bestimmten 15 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,151 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,82 %.

Tabelle 13. Messwerte Methylparaben

|                  |       |       |        |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.        | 1     | 2     | 4      | 6     | 8     | 9     | 16    | 17    | 18    | 20    |
| Messwert (% m/m) | 0,158 | 0,154 | 0,150  | 0,150 | 0,150 | 0,150 | 0,150 | 0,145 | 0,155 | 0,150 |
| Labor Nr.        | 21    | 22    | 24     | 25    | 27    |       |       |       |       |       |
| Messwert (% m/m) | 0,153 | 0,150 | 0,140* | 0,150 | 0,150 |       |       |       |       |       |



ProLab 2005

Bild 30. Methylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte

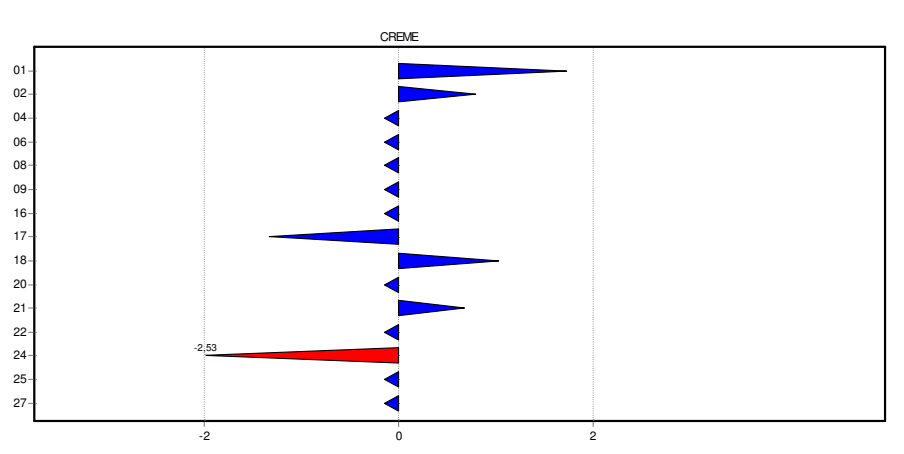


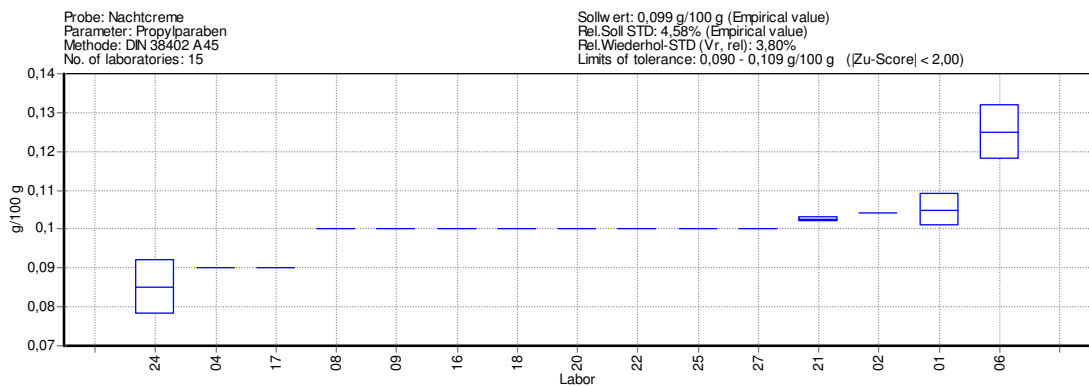
Bild 31. Methylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Nachtcreme, Ergebnisübersicht Propylparaben

Den Parameter Propylparaben bestimmten 15 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,099 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,58 %.

Tabelle 14. Messwerte Propylparaben

|                  |       |       |        |        |       |       |       |        |       |       |
|------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Labor Nr.        | 1     | 2     | 4      | 6      | 8     | 9     | 16    | 17     | 18    | 20    |
| Messwert (% m/m) | 0,105 | 0,104 | 0,090* | 0,125* | 0,100 | 0,100 | 0,100 | 0,090* | 0,100 | 0,100 |
| Labor Nr.        | 21    | 22    | 24     | 25     | 27    |       |       |        |       |       |
| Messwert (% m/m) | 0,102 | 0,100 | 0,085* | 0,100  | 0,100 |       |       |        |       |       |



ProLab 2005

Bild 32. Propylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte

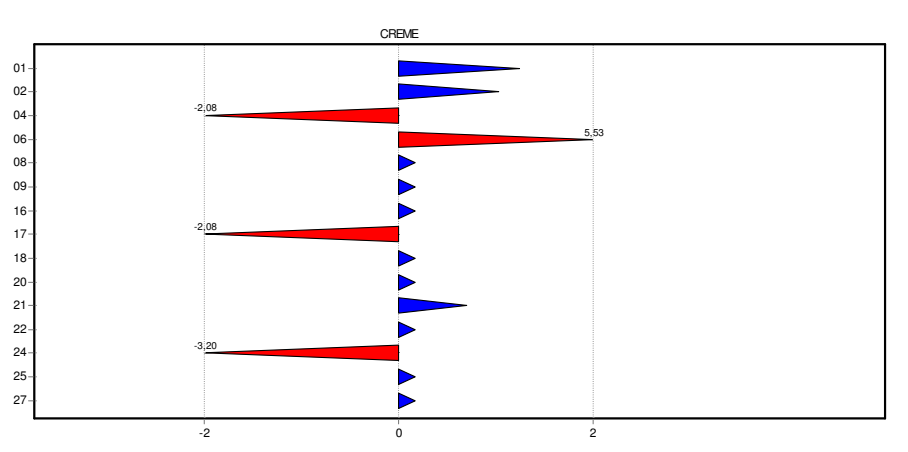


Bild 33. Propylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## **Bemerkungen der Fachgruppe zur Bestimmung der Wirkstoffe**

### Vitamin-E-Acetat

Angaben zur Versuchsdurchführung:Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 0,47 g/100g +/- 3,74 %  
Ergebnisse der Teilnehmer: 13 Labore teilgenommen, keine nicht-erfolgreichen Teilnehmer

### Panthenol

Angaben zur Versuchsdurchführung:Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 1,00 g/100g +/- 3,80 %  
Ergebnisse der Teilnehmer: 9 Labore teilgenommen, keine nicht-erfolgreichen Teilnehmer

### Glycerin

Angaben zur Versuchsdurchführung:Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 8,94 g/100g +/- 6,61 %  
Ergebnisse der Teilnehmer: 11 Labore teilgenommen, 1 nicht-erfolgreicher Teilnehmer

### Methyl-Propandiol

Angaben zur Versuchsdurchführung:Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std. Abw.: Keine Statistik möglich  
Ergebnisse der Teilnehmer: 3 Labore teilgenommen

### Ethyl-Hexyl-Glycerin

Angaben zur Versuchsdurchführung:Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std.: Keine Statistik möglich  
Ergebnisse der Teilnehmer: 1 Labor teilgenommen

Die chromatographische Wirkstoff-Bestimmung verlief – wie auch in den vorherigen Jahren – i.A. sicher und gut, d.h. im Rahmen der für chromatographischen Verfahren üblichen Schwankungen.

## **Bemerkungen der Fachgruppe zur Bestimmung der Konservierungsmittel**

### 2-Phenoxyethanol

Angaben zur Versuchsdurchführung: Quantitativ, Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 0,38 g/100g +/- 4,13 %  
Ergebnisse der Teilnehmer: 17 Labore teilgenommen, keine nicht-erfolgreichen Teilnehmer

### Methylparaben

Angaben zur Versuchsdurchführung: Quantitativ, Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 0,15 g/100g +/- 2,82 %  
Ergebnisse der Teilnehmer: 15 Labore teilgenommen, 1 nicht-erfolgreicher Teilnehmer

### Propylparaben

Angaben zur Versuchsdurchführung: Quantitativ, Angabe in g/100g.  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 0,10 g/100g +/- 4,58 %  
Ergebnisse der Teilnehmer: 15 Labore teilgenommen, 4 Nicht-erfolgreichen Teilnehmer

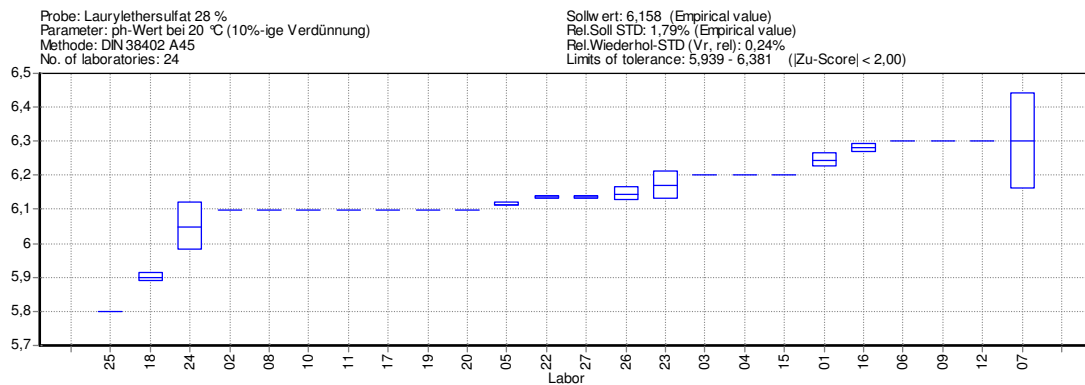
Die chromatographische Konservierungsstoffbestimmung verlief – wie auch in den vorherigen Jahren – i.A. sicher und gut, d.h. im Rahmen der für chromatographischen Verfahren üblichen Schwankungen.

## Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht pH-Wert bei 20 °C in 10%iger Verdünnung

Den Parameter pH-Wert bei 20 °C in 10%iger Verdünnung bestimmten 24 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 6,158, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,79 %.

Tabelle 15. Messwerte pH-Wert

|           |      |       |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Labor Nr. | 1    | 2     | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8     | 9    | 10   | 11   | 12   | 15   | 16   |
| Messwert  | 6,25 | 6,10  | 6,20 | 6,20 | 6,12 | 6,30 | 6,30 | 6,10  | 6,30 | 6,10 | 6,10 | 6,30 | 6,20 | 6,28 |
| Labor Nr. | 17   | 18    | 19   | 20   | 22   | 23   | 24   | 25    | 26   | 27   |      |      |      |      |
| Messwert  | 6,10 | 5,90* | 5,10 | 6,10 | 6,14 | 6,17 | 6,05 | 5,80* | 6,15 | 6,14 |      |      |      |      |



ProLab 2005

Bild 34. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte

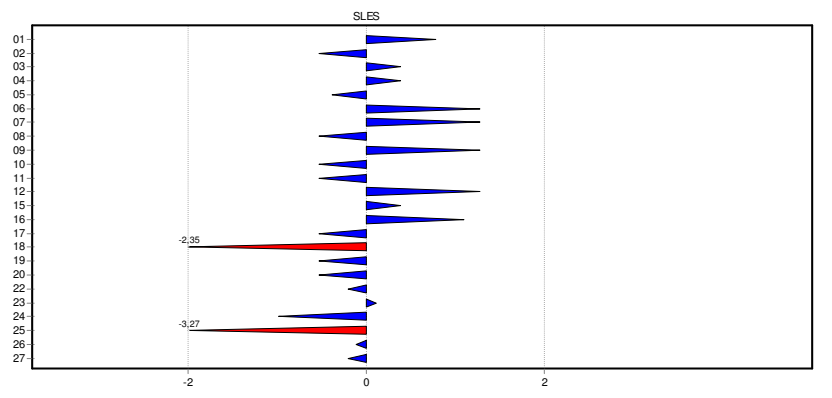


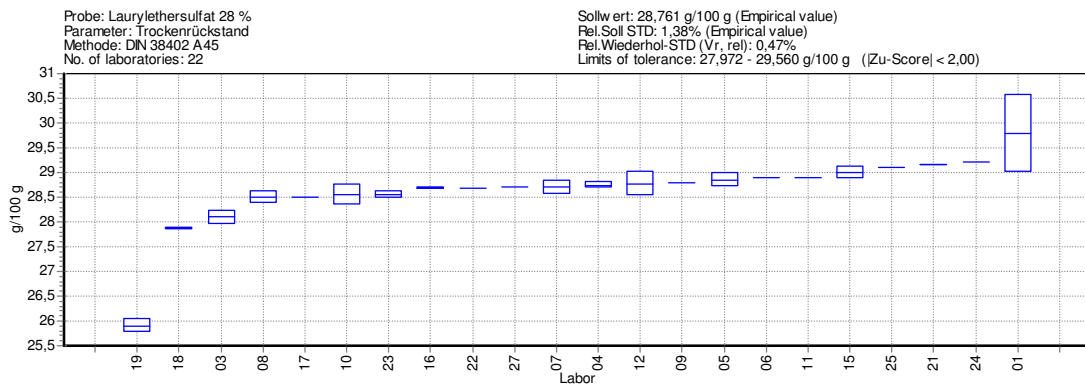
Bild 35. pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht Trockenrückstand (Trockenschrank, 105 °C)

Den Parameter Trockenrückstand (Trockenschrank, 105 °C) bestimmten 22 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 28,761 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,38 %.

Tabelle 16. Messwerte Trockenrückstand

|                  |        |       |       |        |        |       |       |       |       |       |       |
|------------------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.        | 1      | 3     | 4     | 5      | 6      | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
| Messwert (% m/m) | 29,80* | 28,10 | 28,75 | 28,85  | 28,90  | 28,70 | 28,50 | 28,80 | 28,55 | 28,90 | 28,78 |
| Labor Nr.        | 15     | 16    | 17    | 18     | 19     | 21    | 22    | 23    | 24    | 25    | 27    |
| Messwert (% m/m) | 29,00  | 28,69 | 28,50 | 27,87* | 25,90* | 29,15 | 28,69 | 28,55 | 29,20 | 29,10 | 28,7  |



ProLab 2005

Bild 36. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte

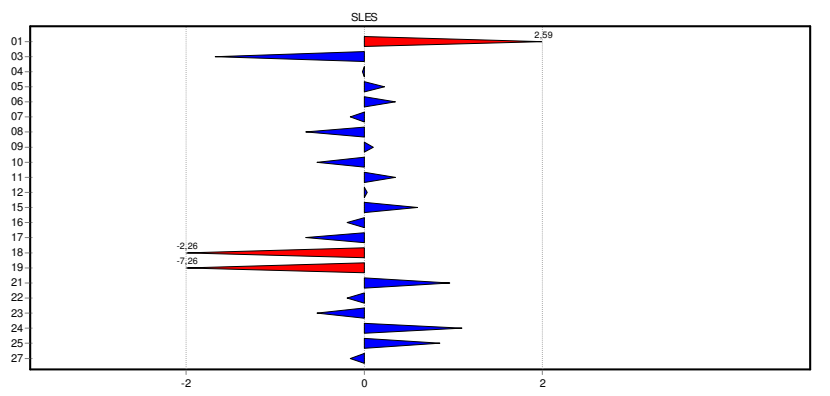


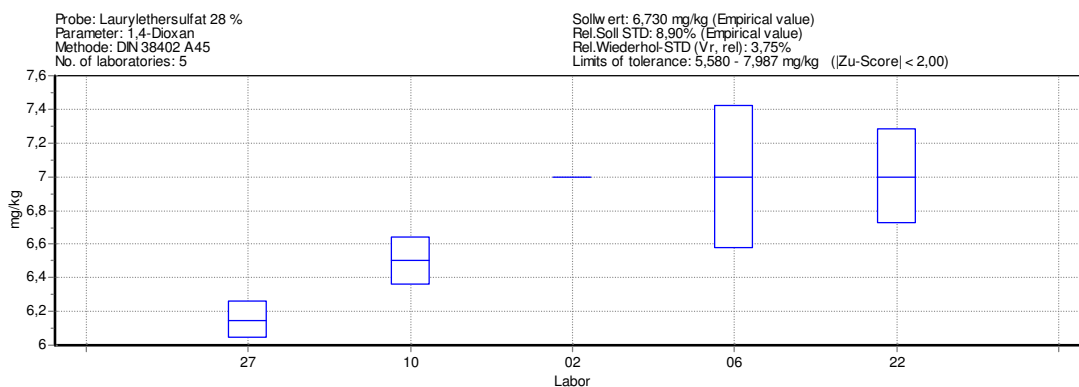
Bild 37. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht 1,4-Dioxan

Den Parameter 1,4-Dioxan bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 6,73 mg/kg, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 8,90 %.

Tabelle 17. Messwerte 1,4-Dioxan

| Labor Nr.        | 2   | 6   | 10  | 22  | 27  |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Messwert (mg/kg) | 7,0 | 7,0 | 6,5 | 7,0 | 6,2 |



ProLab 2005

Bild 38. 1,4-Dioxan, Graphische Darstellung der Messwerte

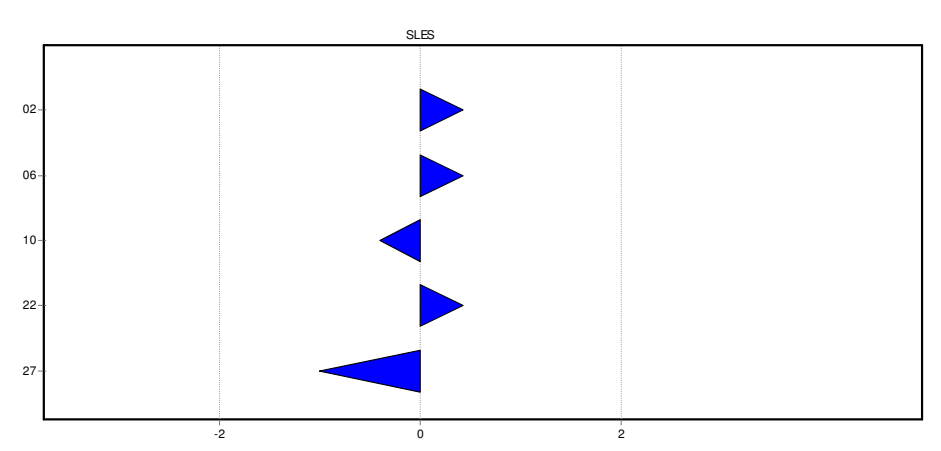


Bild 39. 1,4-Dioxan, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht WAS-Gehalt

Den Parameter WAS-Gehalt (MG = 382 g/mol) bestimmten 18 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 27,334 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,41 %.

Tabelle 18. Messwerte WAS-Gehalt

|                  |       |        |        |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.        | 1     | 3      | 4      | 5     | 6     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
| Messwert (% m/m) | 26,74 | 28,35* | 27,15  | 27,51 | 27,50 | 27,45 | 26,90 | 27,00 | 27,40 | 27,20 |
| Labor Nr.        | 15    | 16     | 19     | 22    | 23    | 24    | 26    | 27    |       |       |
| Messwert (% m/m) | 27,55 | 27,51  | 28,20* | 27,53 | 27,30 | 26,85 | 27,45 | 27,15 |       |       |

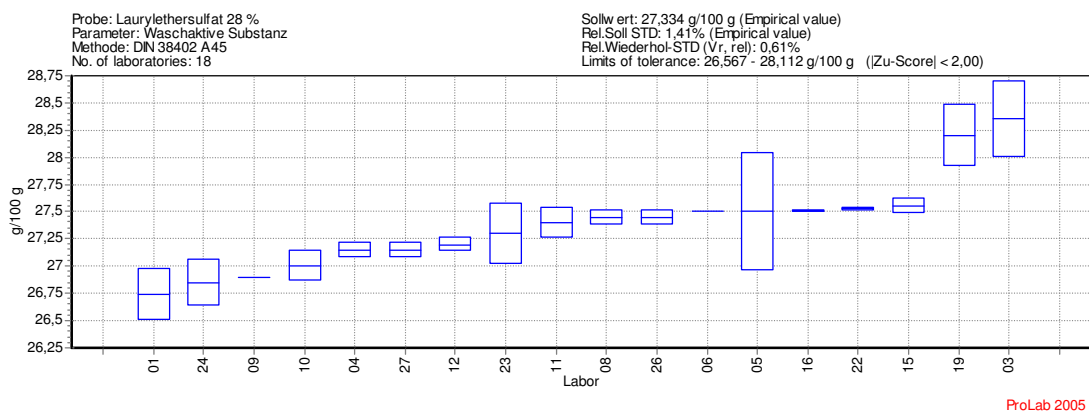


Bild 40. WAS-Gehalt, Graphische Darstellung der Messwerte

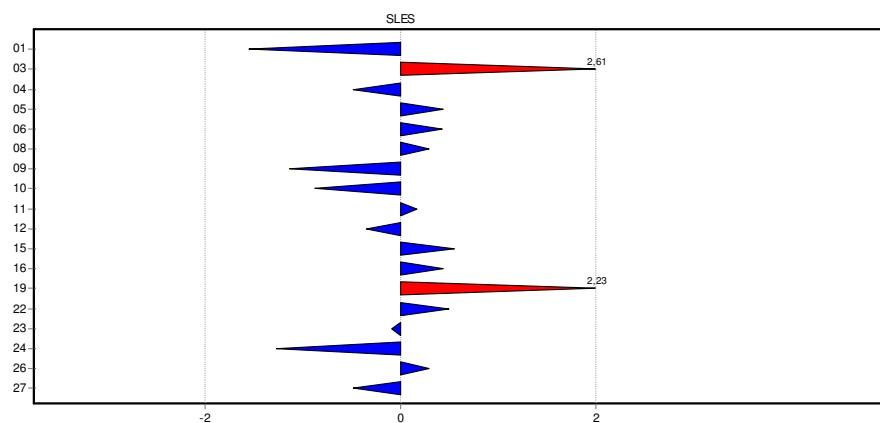


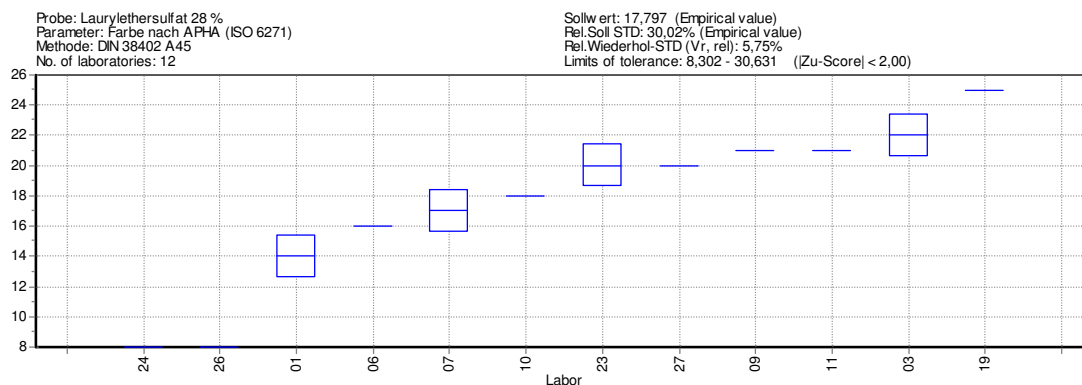
Bild 41. WAS-Gehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht Farbzahl APHA

Den Parameter Farbzahl APHA gemäß ISO 6271 bestimmten 12 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 17,797, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 30,02 %.

Tabelle 19. Messwerte Farbe APHA

|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Labor Nr. | 1    | 3    | 6    | 7    | 9    | 10   | 11   | 19   | 23   | 24   |
| Messwert  | 14,0 | 22,0 | 16,0 | 17,0 | 21,0 | 18,0 | 21,0 | 25,0 | 20,0 | 8,0* |
| Labor Nr. | 26   | 27   |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Messwert  | 8,0* | 20,0 |      |      |      |      |      |      |      |      |



ProLab 2005

Bild 42. Farbe APHA, Graphische Darstellung der Messwerte

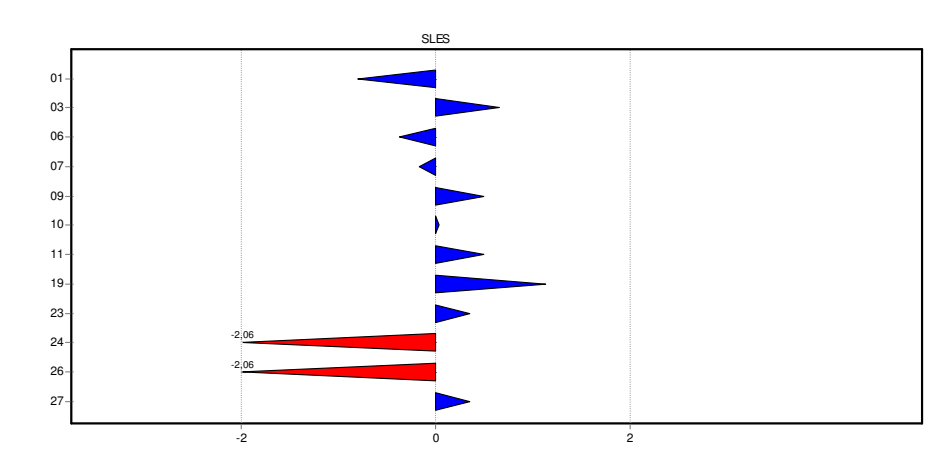


Bild 43. Farbe APHA, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Ethersulfat 28%, Ergebnisübersicht Natriumsulfat

Den Parameter Natriumsulfat bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,270 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 16,58 %.

Tabelle 20. Messwerte Natriumsulfat

| Labor Nr.        | 9     | 10    | 11    | 23    | 24    |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Messwert (% m/m) | 0,290 | 0,250 | 0,205 | 0,305 | 0,300 |

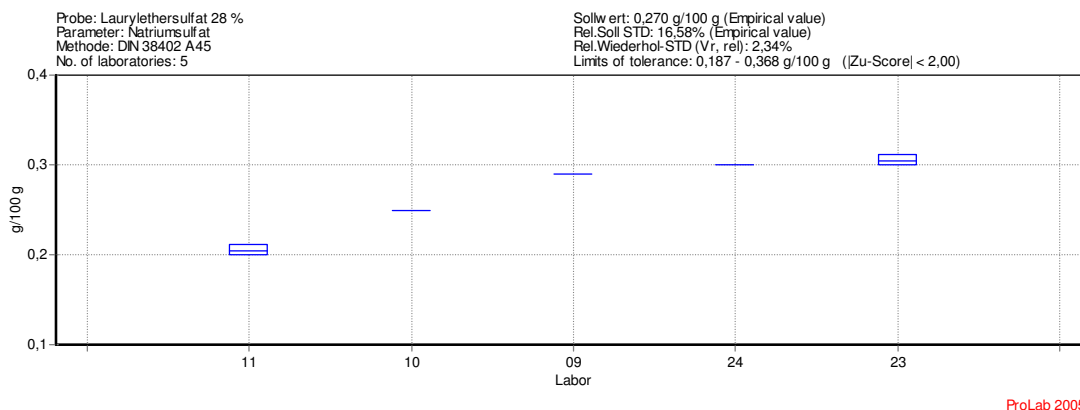


Bild 44. Natriumsulfat, Graphische Darstellung der Messwerte

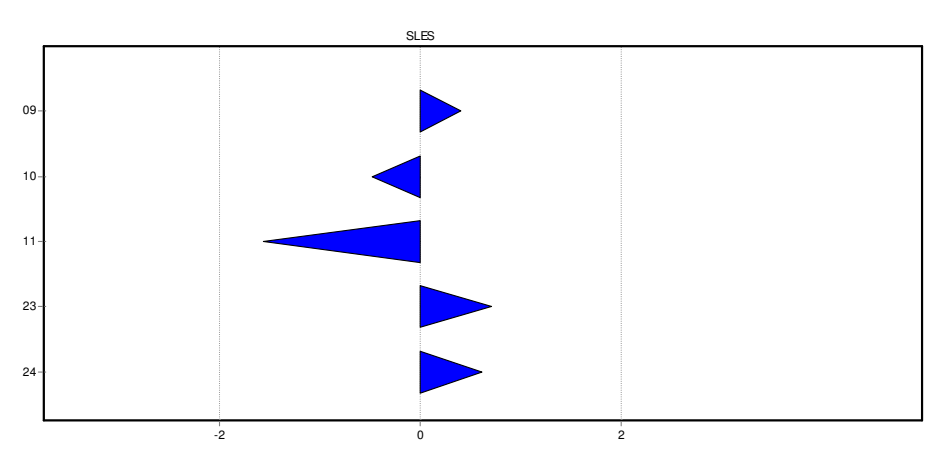


Bild 45. Natriumsulfat, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## **Bemerkungen der Fachgruppe zur Rohstoff-Analytik**

### pH Wert Laurylethersulfat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Bei 20°C in 10%iger Verdünnung mit VE-Wasser  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 6,16 +/- 1,79%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 24 Labore teilgenommen, 2 nicht-erfolgreiche Teilnehmer

### Trockenrückstand Laurylethersulfat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Trockenschrank, 105°C, 2h, Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 28,76 g/100g +/- 1,38%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 22 Labore teilgenommen, 3 nicht-erfolgreiche Teilnehmer

### 1,4-Dioxan Laurylethersulfat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Quantitativ, Angabe in ppm  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 6,73 +/- 8,90%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 5 Labore teilgenommen, keine nicht-erfolgreichen Teilnehmer  
Bei 5 Teilnehmern ist eine statistische Auswertung zumindest grenzwertig. Die Fachgruppe hat sich entschlossen, den Parameter dennoch zu werten.

### WAS Laurylethersulfat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Quantitativ mit MG=382 g/mol, Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 27,33 +/- 1,41%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 18 Labore teilgenommen, 2 nicht-erfolgreiche Teilnehmer

### Farbzahl Apha Laurylethersulfat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Nach ISO 6271, Angabe in mg Pt/L  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 17,80 +/- 30,02%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 12 Labore teilgenommen, 2 nicht-erfolgreiche Teilnehmer

### Natriumsulfat Laurylethersulfat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Quantitativ, Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert und Std. Abw. 0,27 +/- 16,58%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 5 Labore teilgenommen, keine Nicht-erfolgreichen Teilnehmer  
Bei 5 Teilnehmern ist eine statistische Auswertung zumindest grenzwertig. Die Fachgruppe hat sich entschlossen, den Parameter dennoch zu werten.

### Natriumchlorid Laurylethersulfat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Quantitativ, Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert und Std. keine Statistik möglich  
Ergebnisse der Teilnehmer: 8 Labore teilgenommen  
Der gemessene NaCl-Gehalt lag bei vielen Teilnehmern unter der Bestimmungsgrenze, so dass eine statistische Auswertung der Ergebnisse nicht vorgenommen werden konnte.

#### Bemerkung der Fachgruppe zur Farbe APHA-Bestimmung:

Zusätzlich zu der o.a. Auswertung wurde eine weitere, strengere Auswertung der Messwerte unter Benutzung der in der ISO 6271 für dieses Verfahren angeführten Vergleichspräzision von 17 % (siehe Abschnitt 9.2. der ISO 6271) als Toleranzvorgabe (zulässige Abweichung vom Mittelwert) durchgeführt, als Hinweis, ohne dass diese Auswertung in die Bewertung eingeht.

Es ergibt sich ein zulässiger Toleranzbereich von APHA 14,772 – 20,822. Dann liegen zusätzlich zu den Messwerten der Teilnehmer Nr. 24 und 26 auch die Messwerte der Teilnehmer Nr. 1, 6, 7 und 19 außerhalb des zulässigen Toleranzbereichs.

Labor 1 und 19 hätten damit die Vorgabe von mindestens 80% richtige Ergebnisse nicht erreicht.

Die Bestimmung der Apha Farbzahl (oder auch Hazen Farbzahl) ist definiert durch die Farbe standardisierter wässriger Lösungen eines Platin- und Cobaltsalzes, wobei der Platingehalt in mg/ml Lösung dem numerischen Wert der Farbzahl entspricht. Im ursprünglichen Verfahren nach ISO 6271 erfolgt die Bestimmung durch direkten visuellen Vergleich mit nach Farbzahl abgestuften Standardlösungen. Photometrische Messverfahren können die Unzulänglichkeiten des visuellen Vergleichs überwinden, die ISO 6271 erlaubte allerdings nicht den Einsatz von (Spektral)Photometern. Erst die aktuelle Norm EN1557 hat die Verwendung von spektralphotometrischen Geräten gestattet.

Die Hazen Skala deckt den Bereich von „farblos“ bis hin zu mäßig starken gelben oder gelbgrünen Färbungen ab. Sie Spezifikation unseres Rohstoffs fordert hier eine Hazen Farbzahl von max. 100.

Einerseits kann nicht ausgeschlossen werden, dass einige Teilnehmer den Wert per visuellen Vergleich bestimmen (Fehlerquote höher), andererseits tendiert die Probe selbst eher in Richtung farblos als gefärbt (Bestimmungsgrenze). Insgesamt kann das als Ansatz verstanden werden, die hohe Fehlerquote bei einer (eigentlich) einfachen Bestimmung zu erklären. Die betroffenen Teilnehmer sind gerne dazu aufgefordert, in die Diskussion einzusteigen um so eventuell etwas Licht ins Dunkel zu bringen.

## **Zusammenfassung / Schlussfolgerungen**

Die Fachgruppe Analytik konnte die Erfahrungen von bisher 6 Ringversuchen in 6 Jahren nutzen.

32 verschiedene Mess-Parameter wurden bisher in 11 verschiedenen Proben bestimmt.

Die Ergebnisse von 155 Teilnehmern wurden ausgewertet.

Auch dieser Ringversuch hat wieder gezeigt, dass stärker streuende Messwerte das Gesamtergebnis gegebenenfalls leicht beeinflussen können. Ohne die Vorgabe vernünftiger Fehlertoleranzen stehen die Ringversuchsleiter vor der undankbaren Aufgabe, Parameterwerten zu müssen, deren Streuung derart groß ist, dass sich keine vernünftigen Messtoleranzen ergeben. Auch im Ringversuch 2008 war das bei allen 4 rheologischen Parametern und der Farbzahl nach Hazen / Apha der Fall. Neben dem Labor Nr. 18 wären unter der verschärften Auswertung auch die Labore 1, 6,19 und 20 aus der Wertung gefallen und hätten damit den Ringversuch nicht erfolgreich abgeschlossen.

Ein weiterer kritischer Faktor ist die statistische Auswertung bei weniger als 5 bis 6 Teilnehmern für einen Parameter. Generell gilt ja schon, dass ein Labor mindestens 5 Parameter bestimmen muss, um an dem Ringversuch überhaupt teilnehmen zu können. Gerade bei den kritischen rheologischen Parametern ist eine gesicherte Auswertung mit 5 bis 7 Teilnehmern fraglich. Immerhin 12 Teilnehmer haben die Farbzahl bestimmt, so dass man hier ein statistisch etwas besser abgesichertes schlechtes Gesamtergebnis vorweisen kann. Die Frage ist, ob man das jetzt positiv oder negativ werten soll.

Insgesamt können aber 24 Teilnehmer auf einen erfolgreich abgeschlossenen Ringversuch stolz sein.

Der Ringversuch 2009 ist in Vorbereitung. Für Anregungen, Wünsche und konstruktive Kritik ist die Fachgruppe immer offen.

Darmstadt / Hamburg  
Januar 2009  
Anton Wittersheim und Dr. Klaus-Peter Kramer