

# Ringversuch 2006

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

Durchgeführt von der Fachgruppe IX  
der DGK

Darmstadt, im Dezember 2006

## Inhaltsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Inhaltsverzeichnis .....  | 2  |
| Allgemeines .....   | 3  |
| Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte .....                   | 4  |
| Grundlage: .....  | 4  |
| Zielsetzung: .....  | 4  |
| Durchführung: .....   | 4  |
| Statistik: .....  | 5  |
| Zusammenfassung und Ausblick .....  | 7  |
| Erläuterung zur Ergebnisübersicht .....   | 9  |
| Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht pH-Wert .....                                | 10 |
| Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Dichte bei 20°C .....                        | 12 |
| Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Brookfield .....    | 14 |
| Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Trockenrückstand .....                       | 16 |
| Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Wassergehalt .....                           | 19 |
| Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Glycerin .....                               | 21 |
| Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Vitamin-E-Acetat .....                       | 23 |
| Ringversuch Rohstoff (Glycerylmonooleat), Ergebnisübersicht Iodzahl .....         | 25 |
| Ringversuch Rohstoff (Glycerylmonooleat), Ergebnisübersicht Säurezahl .....       | 27 |
| Ringversuch Rohstoff (Glycerylmonooleat), Ergebnisübersicht Verseifungszahl ..... | 29 |
| Ringversuch Rohstoff (Glycerylmonooleat), Ergebnisübersicht Hydroxylzahl .....    | 31 |
| Ringversuch Rohstoff (Glycerylmonooleat), Ergebnisübersicht Wassergehalt .....    | 33 |

## 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 [ww.dgk-ev.de](http://ww.dgk-ev.de)). Aufgrund der positiven Resonanz durch die Teilnehmer entschloss sich die Fachgruppe, auch in 2006 einen Ringversuch durchzuführen. Die Fachgruppe stellt in diesem Jahr erstmals ein Zertifikat über die erfolgreiche Teilnahme am gesamten Ringversuch aus. Das übliche Kriterium hierfür ist, 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 Neuerung gegenüber den Vorjahren ist, dass es der Fachgruppe unter Berücksichtigung des o.a. Zertifikats über den gesamten Ringversuch sinnvoll erscheint, dass nur Labore, die eine Mindestanzahl von 5 der angebotenen Parameter bestimmen können, teilnehmen sollten.

Untersucht wurden diesmal eine handelsübliche Creme (O/W Emulsion) und ein Rohstoff (Glycerylmonooleat). Die entsprechenden Produktmuster wurden durch Mitglieder der Fachgruppe 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 „O/W-Creme“:**

pH-Wert, Dichte bei 20 °C, Dynamische Viskosität bei 20 °C (Brookfield-Methode), Trockenrückstand, Wassergehalt (Karl-Fischer), Glycerin und Vitamin-E-Acetat.

### **Ringversuch „Rohstoff (Glycerylmonooleat)“:**

Iodzahl, Säurezahl, Verseifungszahl, Hydroxylzahl, Wassergehalt (Karl-Fischer).

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2006 als Laborvergleichsuntersuchung konzipiert und dient nicht der Validierung von Prüfmethoden, daher

wurden den Teilnehmern nur die zur Durchführung notwendigen Angaben zu Prüfmethoden vorgegeben.

Der Probenversand wurde im August 2006 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 30. September 2006. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte im Oktober 2006. Die Auswertung und die Diskussion der Ergebnisse auf der Fachgruppensitzung am 10.11.2006 in Holzminden bildeten die Grundlage für dieses Ringversuchsprotokoll.

## **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 wurden 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  $Z_u$ -Scores ausgedrückt:

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 wurden im Rahmen dieser Ringversuchsauswertung  $Z_u$ -Scores berücksichtigt.

$Z_u$  - Score = (Analysenergebnis – Sollwert) / Vergleichsstandardabweichung

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 auch hier der genaue Wert angegeben wird.

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

Sollwert (Assigned Value) 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, wobei allerdings Ausreißer mit einer anderen Wichtung gerechnet werden, als reguläre Messwerte.

Relative Soll-Standardabweichung (Rel. Assigned s.d.) ist die aus den Messwerten und dem Mittelwert errechnete relative Standardabweichung. Auch hier gilt die über die Ermittlung des Mittelwertes erläuterte Methodik.

Rel. Repeatability s.d. ist die Wiederhol-Standardabweichung.

Tolerance Limits sind die ermittelten 2-Sigma-Warngrenzen, die man als Grenzwerte z.B. für eine Spezifikation eines kosmetischen Produktes einsetzen könnte, wenn die analytischen Werte an unterschiedlichen Prüforten (das können verschiedene Stationen in der Produktion oder auch unterschiedliche externe Laboratorien sein) ermittelt werden. 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.

$\sqrt{R}$  ist die Vergleichs-Standardabweichung in Absolut-Werten.

$\sqrt{r}$  ist die Wiederhol-Standardabweichung in Absolut-Werten.

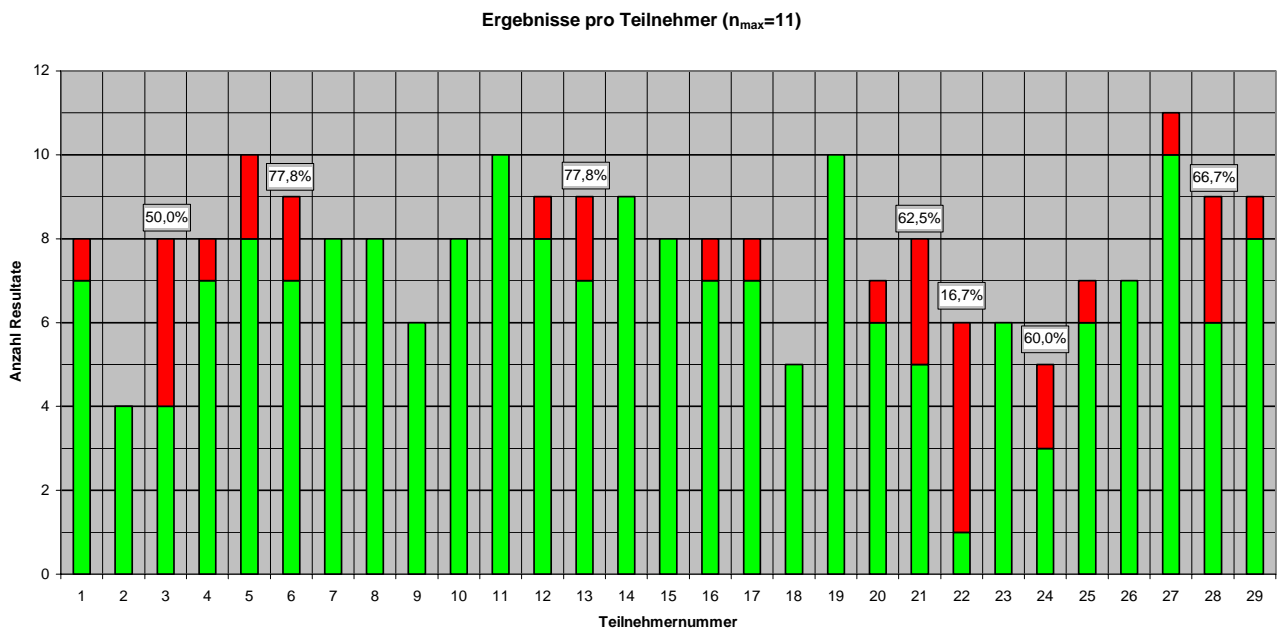
## Zusammenfassung und Ausblick

Auch bei dieser Laborvergleichsstudie handelt sich natürlich um eine Momentaufnahme; um zu weiteren Aussagen zu kommen, plant die Fachgruppe – motiviert auch aufgrund der erfreulich regen Teilnahme in 2006 - einen neuen Ringversuch in 2007 durchzuführen.

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

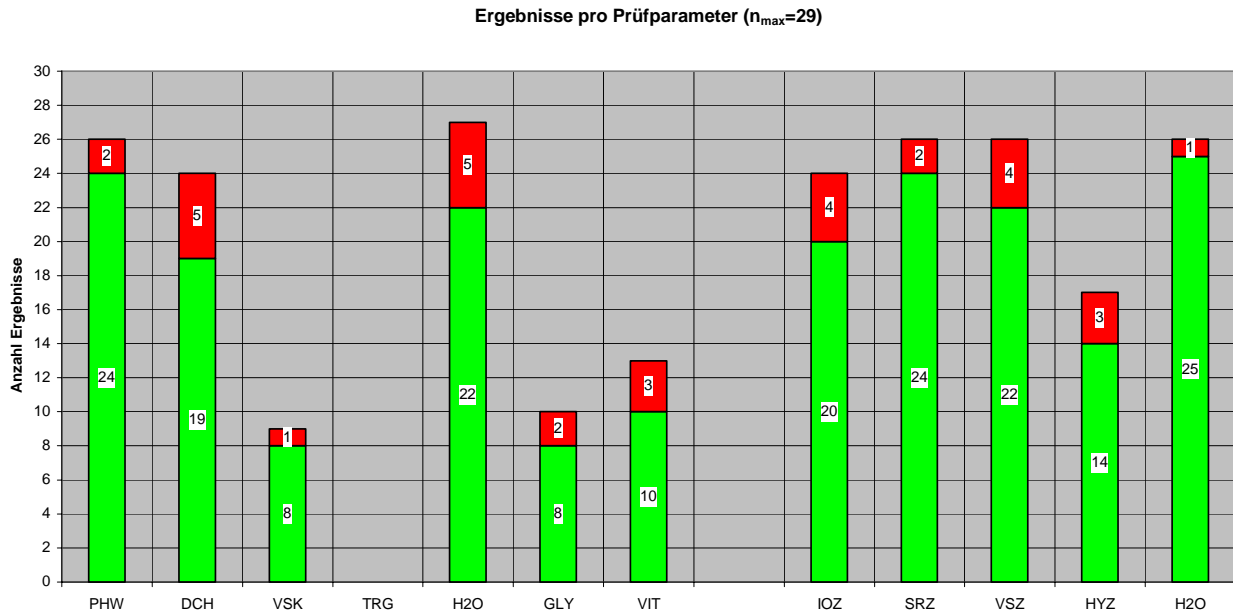
Anzumerken ist, dass die in diesem Ringversuch vorgenommene differenzierte Auswertung nach den durch die Teilnehmer verwendeten Untersuchungsmethoden noch intensiviert werden muss, um festgestellte Streuungen besser erklären zu können.

Die folgende Graphik liefert eine Übersicht über das Ergebnis der Teilnehmer, wobei diejenigen, die die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreicht haben, mit der entsprechenden Prozentzahl dargestellt sind. Richtige Ergebnisse sind grün, falsche rot eingefärbt.



Es gibt nur ein Labor, das alle 11 Parameter bestimmt hat, 3 Labore haben immerhin 10 Parameter bestimmt. 11 von 29 Labore haben alle abgegebenen Ergebnisse richtig bestimmt, 7 Labore konnten die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreichen.

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter:



Die „richtigen“ Ergebnisse sind wieder in grün, die „falschen“ Ergebnisse in rot dargestellt. Zwischen der Creme (linke Parametergruppe) und dem Rohstoff (rechts) wurde zur Unterscheidung eine Spalte freigelassen.

In Anlehnung an die vorherige Graphik gilt hier natürlich (umgesetzt) auch, dass kein Parameter von allen Teilnehmern analysiert wurde. Der Wassergehalt der Creme wurde immerhin von 27 (von 29 teilnehmenden) Laboren ermittelt. Keiner der zu analysierenden Parameter konnte von allen Teilnehmern fehlerfrei bestimmt werden. Beim Wassergehalt des Rohstoffs scheint auf den ersten Blick nur ein Teilnehmer herausgefallen zu sein, aber in der Beschreibung der Versuchsergebnisse wird dann allerdings eine Vergleichsstandardabweichung von über 80% ausgewiesen. Näheres in der Detailauswertung.

In der Creme wurde der Wassergehalt ebenfalls bestimmt. Hier mit deutlich besserem Ergebnis. Insgesamt wurde der Wassergehalt von den meisten Teilnehmern bestimmt (27 von insgesamt 29).

Der Parameter Trockengehalt der Creme wurde nach intensiver Diskussion der Fachgruppe nicht in die Auswertung einbezogen. Der Grund dafür ist, dass die Streuung der Messwerte trotz teilweise (zumindest nach den Angaben der Teilnehmer) gleicher Methoden zu groß ist. Weitere Details siehe Beschreibung der Versuchsergebnisse dieses 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, teilweise unter Vergleich zu früheren Messwerten.

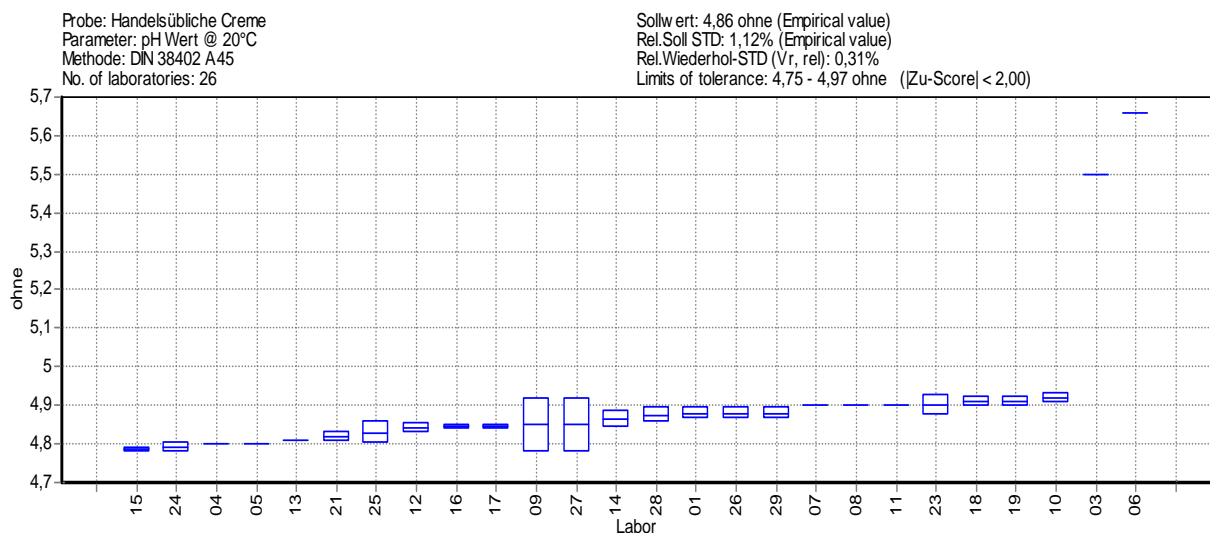
## Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht pH-Wert

Den Parameter pH-Wert bestimmten 26 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,86, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,12 %.

Tabelle 1. Messwerte pH-Wert

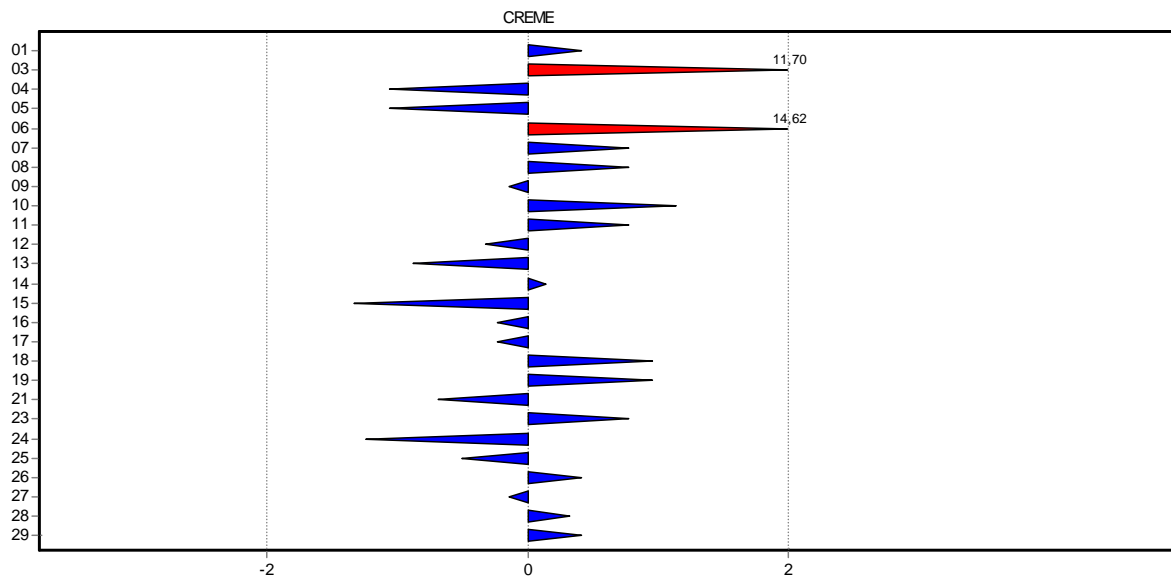
|           |      |       |      |      |       |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Labor Nr. | 1    | 3     | 4    | 5    | 6     | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   |
| Messwert  | 4,88 | 5,50* | 4,80 | 4,80 | 5,66* | 4,90 | 4,90 | 4,85 | 4,92 | 4,90 | 4,84 |
| Labor Nr. | 13   | 14    | 15   | 16   | 17    | 18   | 19   | 21   | 23   | 24   | 25   |
| Messwert  | 4,81 | 4,87  | 4,79 | 4,85 | 4,85  | 4,91 | 4,91 | 4,82 | 4,90 | 4,79 | 4,83 |
| Labor Nr. | 26   | 27    | 28   | 29   |       |      |      |      |      |      |      |
| Messwert  | 4,88 | 4,85  | 4,88 | 4,88 |       |      |      |      |      |      |      |

Bild 1. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 2. pH-Wert graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung des pH-Wertes:

Den Parameter pH-Wert bestimmten in 2005 27 Labore (Shampoo), die Vergleichsstandardabweichung betrug 5,15 %. In diesem Jahr liegt die Standardabweichung niedriger (besser), und zwar bei 1,12 %.

Zwei Labore verdünnten die Probe zur Messung des pH Wertes, einmal 1%ig und einmal 10%ig. Beide Messwerte liegen deutlich außerhalb des richtigen Bereichs (in Tabelle 1 rot mit Stern gekennzeichnet).

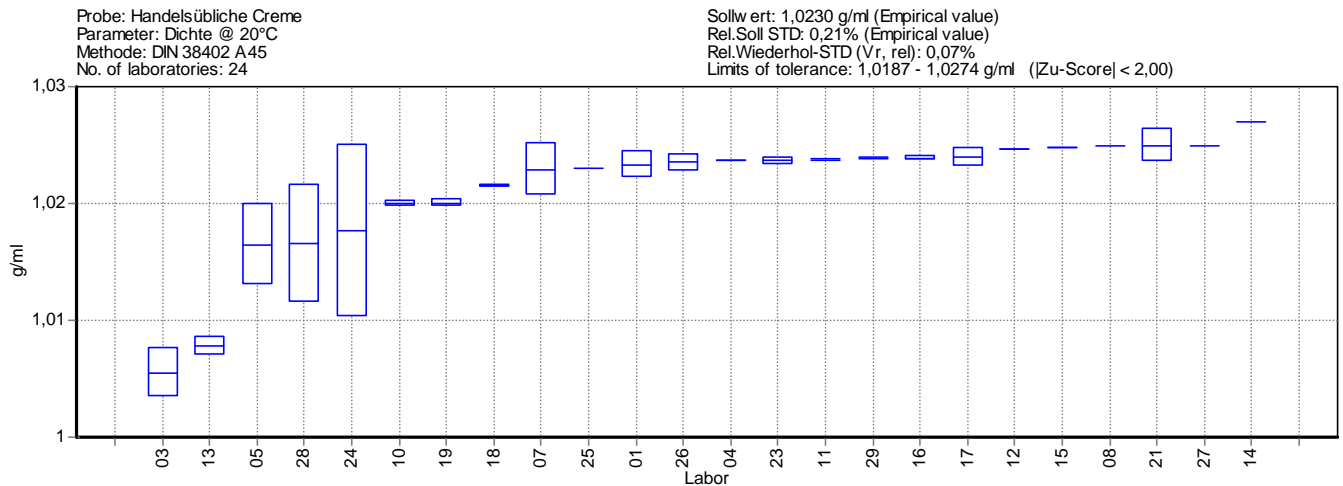
## Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Dichte bei 20°C

Den Parameter Dichte bestimmten 24 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,023 g/ml, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,21 %.

Tabelle 2. Messwerte Dichte bei 20 °C

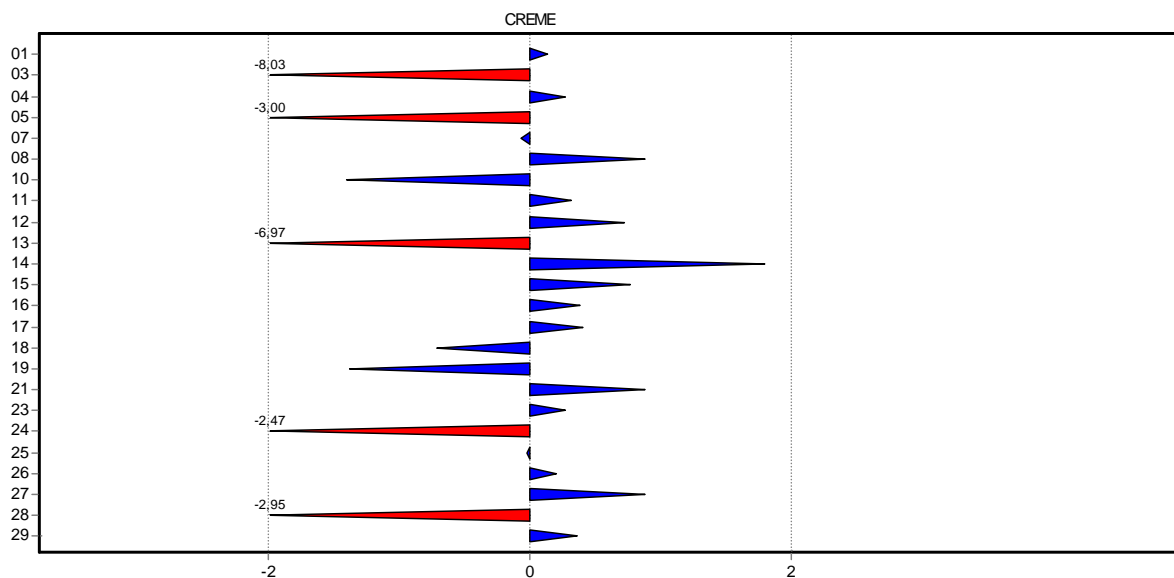
|                 |        |         |         |         |        |        |        |        |         |         |
|-----------------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Labor Nr.       | 1      | 3       | 4       | 5       | 7      | 8      | 10     | 11     | 12      | 13      |
| Messwert (g/ml) | 1,0234 | 1,0055* | 1,0237  | 1,0165* | 1,0229 | 1,0250 | 1,0200 | 1,0238 | 1,0246  | 1,0078* |
| Labor Nr.       | 14     | 15      | 16      | 17      | 18     | 19     | 21     | 23     | 24      | 25      |
| Messwert (g/ml) | 1,0270 | 1,0248  | 1,0239  | 1,0240  | 1,0215 | 1,0200 | 1,0250 | 1,0237 | 1,0177* | 1,0230  |
| Labor Nr.       | 26     | 27      | 28      | 29      |        |        |        |        |         |         |
| Messwert (g/ml) | 1,0235 | 1,0250  | 1,0166* | 1,0239  |        |        |        |        |         |         |

Bild 3. Dichte bei 20 °C, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 4. Dichte bei 20°C, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



**Bemerkung der Fachgruppe zur Dichte-Bestimmung:**

Den Parameter pH-Wert bestimmten in 2004 29 Labore, die Vergleichsstandardabweichung betrug 1,05 % und lag damit höher (schlechter) als die diesjährige Vergleichsstandardabweichung von 0,21 %

Bei einem Teilnehmer wurde die Vorgabe der Messtemperatur (20°C) nicht eingehalten. Ein anderer Teilnehmer gab als Methode die Messung eines definierten Volumens an. Beide Messwerte sind deutlich abweichend. Bei den anderen Messwerten, die außerhalb des richtigen Bereichs liegen, konnten aus den beigefügten Informationen zur Messdurchführung keine möglichen Gründe für die Abweichung ermittelt werden. Die abweichenden Messwerte sind in Tabelle 2 rot mit Stern gekennzeichnet.

Zudem fällt die große Wiederhol Standardabweichung einzelner Labore auf (insbesondere bei den Laboren, die falsche Messwerte abgegeben haben).

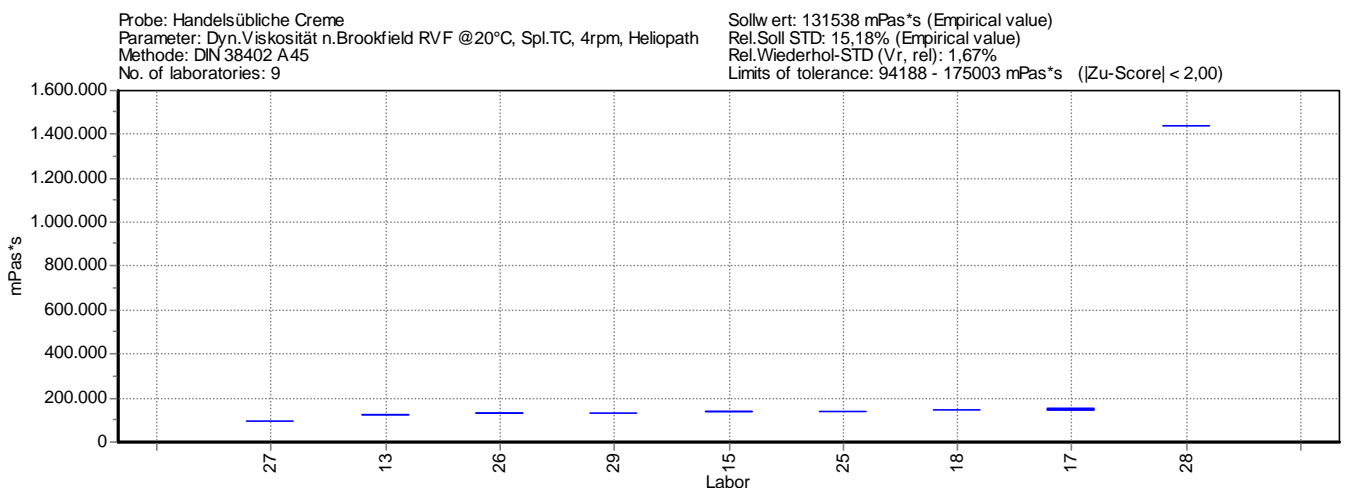
## Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Brookfield

Den Parameter Viskosität (Methode nach Brookfield) bestimmten 9 Labore (insgesamt 13 Labore, aber 4 konnten wegen abweichenden Bestimmungsmethoden nicht gewertet werden, in rosa mit Doppelstern\*\* dargestellt), der errechnete Labormittelwert beträgt 131.538 mPa\*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 15,18 %.

Tabelle 3. Messwerte Viskosität, Methode nach Brookfield

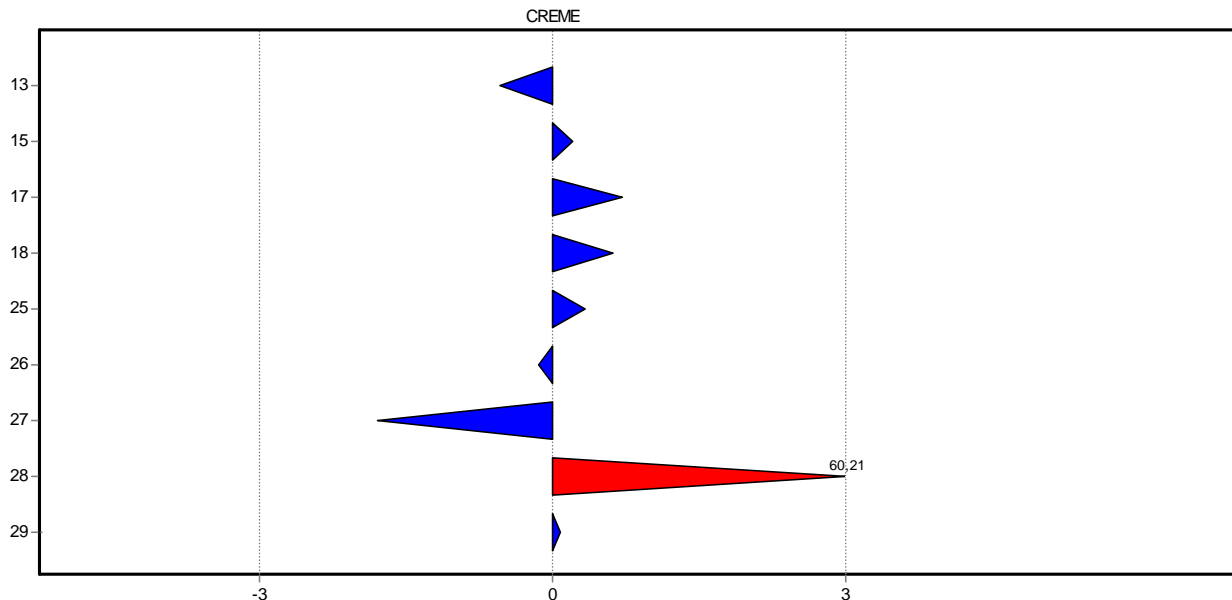
|                  |           |         |          |            |         |         |         |          |
|------------------|-----------|---------|----------|------------|---------|---------|---------|----------|
| Labor Nr.        | 4         | 8       | 11       | 13         | 15      | 17      | 18      | 23       |
| Messwert (mPa*s) | 120.000** | 1.925*  | 14.000** | 121.500    | 136.000 | 146.973 | 145.000 | 19.605** |
| Labor Nr.        | 25        | 26      | 27       | 28         | 29      |         |         |          |
| Messwert (mPa*s) | 139.000   | 129.000 | 98.200   | 1.440.000* | 133.250 |         |         |          |

Bild 5. Viskosität, Methode nach Brookfield, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 6. Viskosität, Methode nach Brookfield, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung (Brookfield):

Den Parameter Viskosität (Methode nach Brookfield) bestimmten in 2005 (Shampoo) 19 Labore, die Vergleichs-Standardabweichung betrug 32,55 % und lag somit deutlich schlechter als in 2006 (10,13 %).

Die angegebene Methode „Dynamische Viskosität bei 20°C (mPa\*s; Brookfield-Methode; Spindel Nr. TC; 4 rpm; Viskosimeter Typ RVF Heliopath)“ wurde von 4 Laboren nicht eingehalten (siehe Tabelle 3 rosafarbene Messwerte mit Doppelstern). Diese Messwerte konnten daher nicht bei der Ermittlung des Ergebnisses berücksichtigt werden. Für die Teilnehmer wurde der Parameter als nicht bestimmt gewertet.

Das Ergebnis von einem weiteren Labor lag ohne erkennbare Gründe deutlich zu hoch (in Tabelle 3 rot mit Stern gekennzeichnet).

Die genaue Definition der Messbedingungen hat zumindest bei den Teilnehmern, die diese eingehalten haben, dazu geführt, dass die Ergebnisse untereinander sehr gut reproduzierbar sind.

## Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 27 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 32,17 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 17,12 %.

Tabelle 4. Messwerte Trockenrückstand

|                  |        |       |       |       |       |        |       |       |       |       |
|------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.        | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6      | 7     | 9     | 10    | 11    |
| Messwert (% m/m) | 29,90  | 30,58 | 34,05 | 23,35 | 26,14 | 35,30  | 37,15 | 30,30 | 37,21 | 26,09 |
| Labor Nr.        | 12     | 13    | 14    | 15    | 16    | 17     | 18    | 19    | 20    | 21    |
| Messwert (% m/m) | 20,45* | 37,36 | 28,98 | 35,65 | 34,75 | 20,91* | 38,55 | 27,80 | 36,90 | 39,99 |
| Labor Nr.        | 22     | 23    | 25    | 26    | 27    | 28     | 29    |       |       |       |
| Messwert (% m/m) | 37,09  | 34,26 | 34,55 | 34,92 | 30,80 | 34,55  | 24,08 |       |       |       |

Bild 7. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte

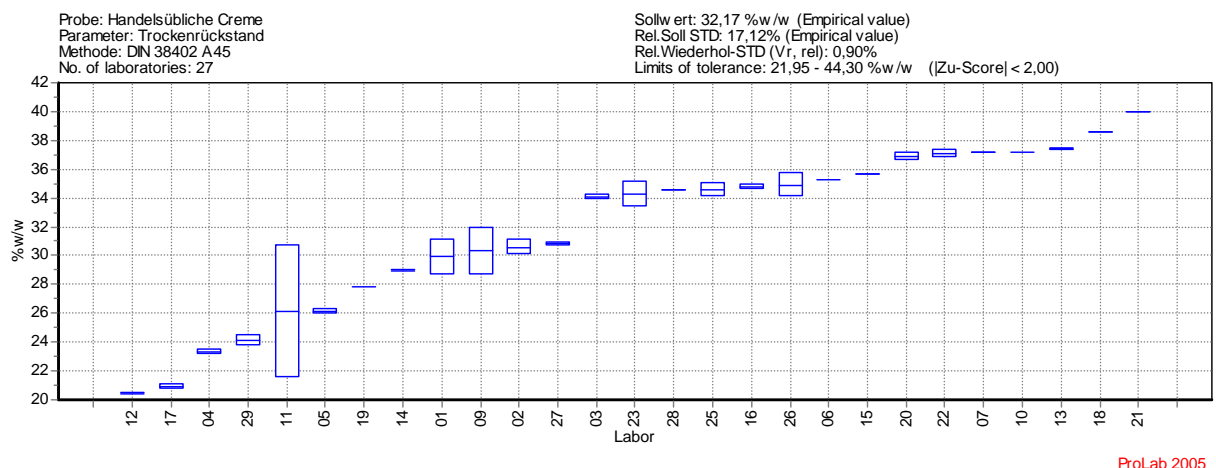
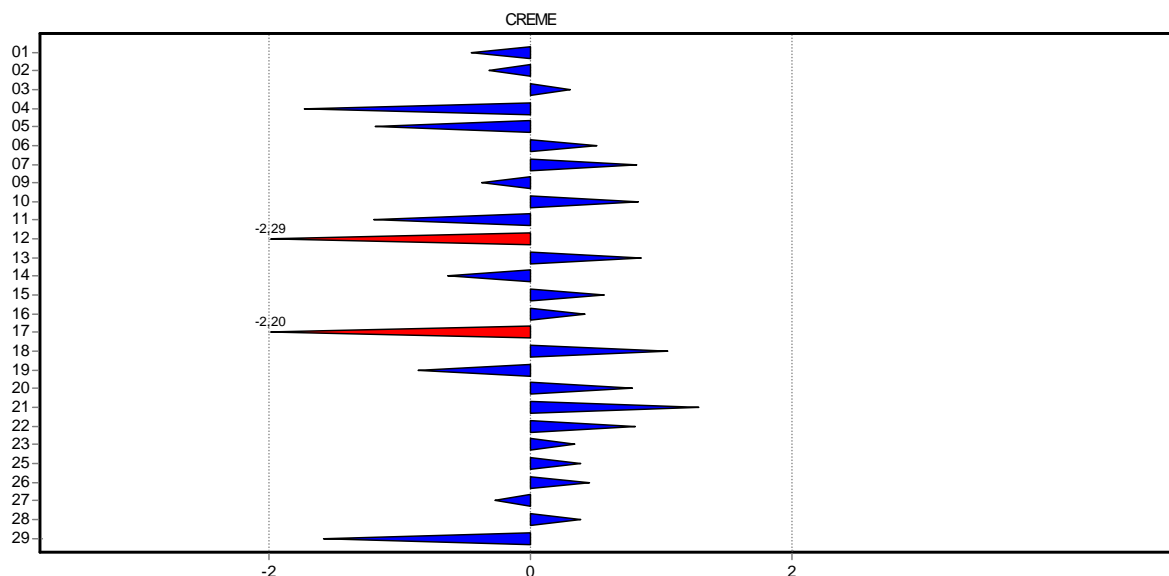


Bild 8. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Trockenrückstand-Bestimmung:

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten in 2005 28 Labore, die Vergleichsstandardabweichung betrug 22,46 % und lag somit schlechter (höher) als in 2006 (17,1%).

Nach eingehender Diskussion des Bewertungsgremiums wurde entschieden, den Parameter Trockenrückstand nicht in die Bewertung einzubeziehen, weil aufgrund der nicht ausreichenden Angaben zur Methodendurchführung und der Zusammensetzung der Probe keine regulär vergleichbare Analyse möglich war. Die Mindestzahl der zu analysierenden Parameter wurde von 5 auf 4 gesenkt, damit die Teilnehmer keinen Nachteil haben, die insgesamt nur 5 Parameter analysiert hatten.

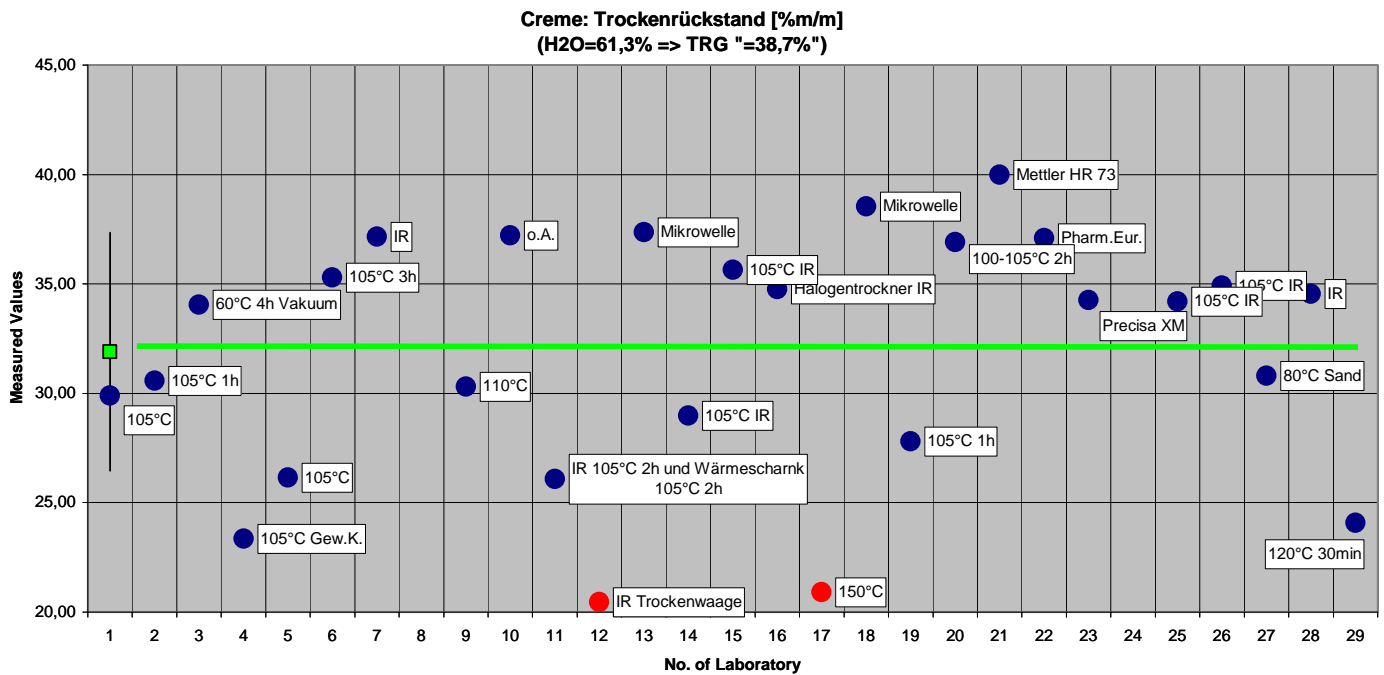
Da die Probe einen Anteil von ca. 5% Glycerin enthielt, sollte bei der Angabe der Methode zur Trockengehaltsbestimmung gemäß Pharm. Eur. 2.2.32 (v.5.0) ein Hinweis auf Trocknungszeit und –Temperatur enthalten sein.

Dass damit die Grenze zu den Normen DIN 38402-A41 und DIN 38402-A42 zur Bewertung von Analyseverfahren erreicht oder sogar überschritten werden ist eindeutig.

Auch in der graphischen Darstellung der Ergebnisse ist kein eindeutiger Trend für eine „richtige“ Methode zu erkennen. Man könnte prinzipiell 2 Ergebnisgruppen diskutieren: Die unter Erhalt des Glycerin Anteils und die unter Verlust des Glycerinanteils. Allerdings wur-

den mit gleichen Methoden beide Ergebnisse erreicht (was dem Ringversuchsveranstalter nicht verständlich ist) und letztendlich zu der oben aufgeführten Entscheidung geführt hat.

Bild 8a, graphische Darstellung des Ergebnisses für den Trockengehalt unter Angabe der Methoden.



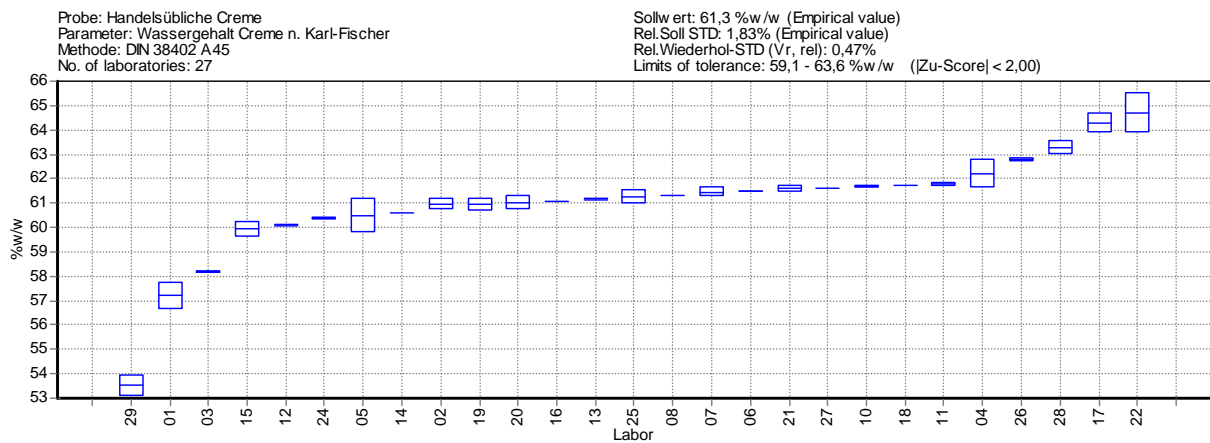
## Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Wassergehalt

Den Parameter Wassergehalt (Karl-Fischer) bestimmten 27 Labore, der errechnete Labor-  
 mittelwert beträgt 61,3 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,83 %.

Tabelle 5. Messwerte Wassergehalt

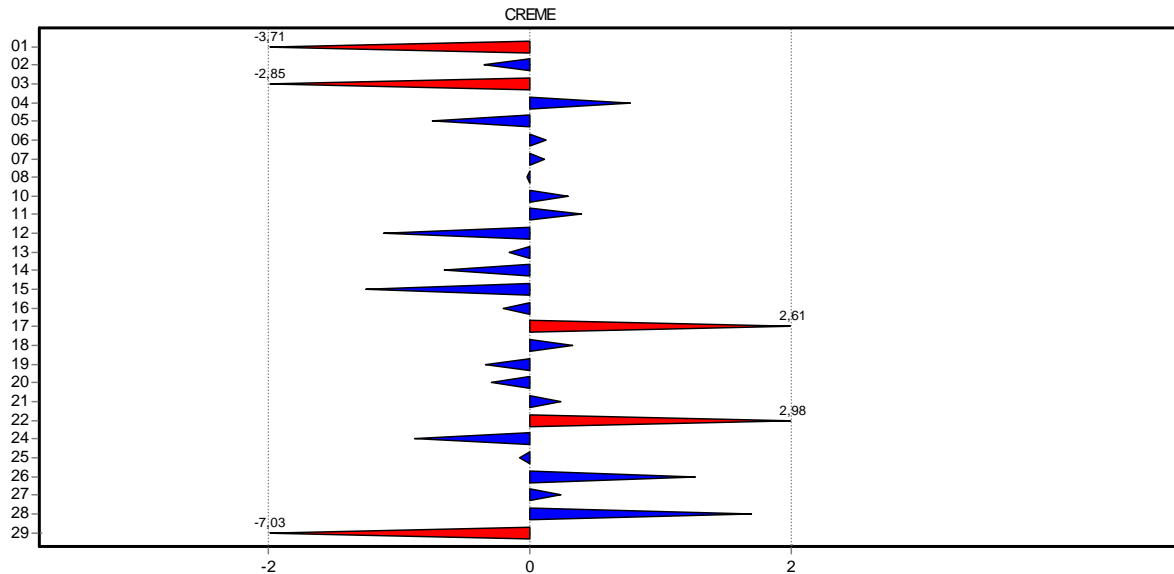
|                  |       |      |       |      |       |      |      |      |      |       |      |
|------------------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| Labor Nr.        | 1     | 2    | 3     | 4    | 5     | 6    | 7    | 8    | 10   | 11    | 12   |
| Messwert (% m/m) | 57,2* | 60,9 | 58,2* | 62,2 | 60,5  | 61,5 | 61,5 | 61,3 | 61,7 | 61,8  | 60,1 |
| Labor Nr.        | 13    | 14   | 15    | 16   | 17    | 18   | 19   | 20   | 21   | 22    | 24   |
| Messwert (% m/m) | 61,2  | 60,6 | 59,9  | 61,1 | 64,3* | 61,7 | 61,0 | 61,0 | 61,6 | 64,7* | 60,4 |
| Labor Nr.        | 25    | 26   | 27    | 28   | 29    |      |      |      |      |       |      |
| Messwert (% m/m) | 61,2  | 62,8 | 61,6  | 63,3 | 53,5* |      |      |      |      |       |      |

Bild 9. Wassergehalt, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 10. Wassergehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung des Wassergehalts:

In den Ringversuchen 2003 bis 2005 wurde kein Wassergehalt bestimmt. Daher liegen keine Vergleichsergebnisse vor.

In Anbetracht der schlechten Löslichkeit der Creme in manchen Lösungsmitteln zur Karl-Fischer-Titration war das gute Ergebnis doch positiv überraschend.

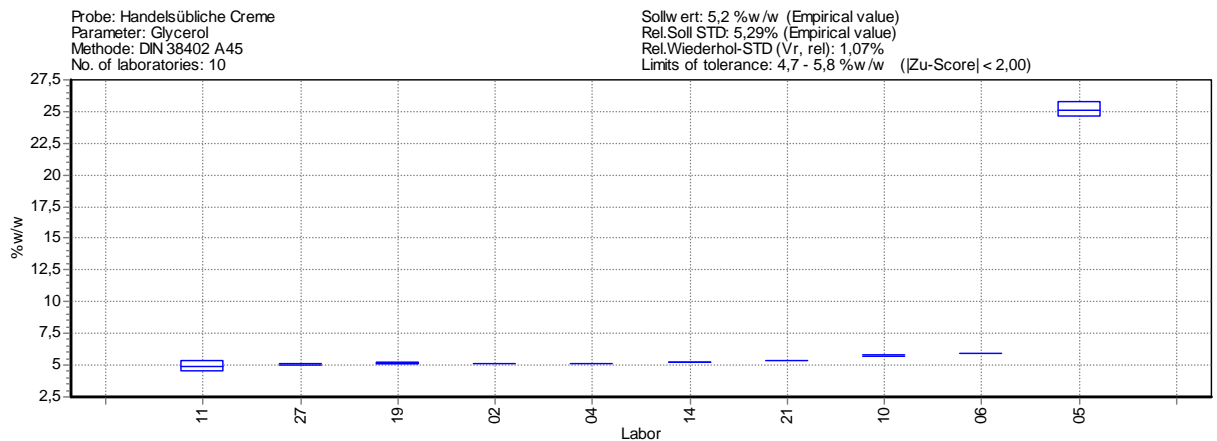
## Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Glycerin

Den Parameter Glycerin bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 5,2 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 5,29 %.

Tabelle 6. Messwerte Glycerin

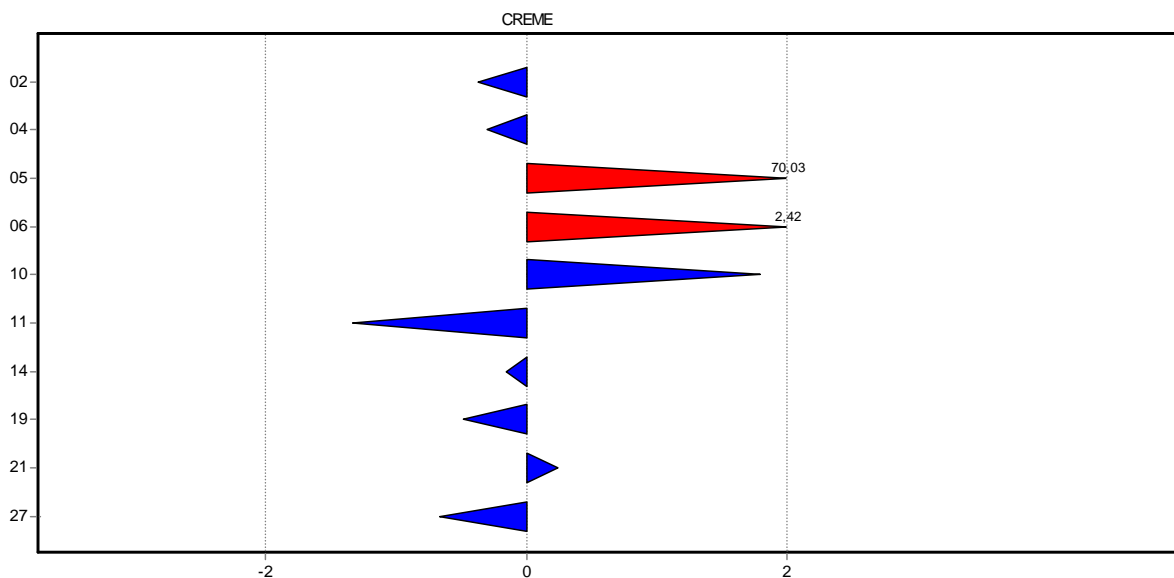
| Labor Nr.        | 2   | 4   | 5     | 6    | 10  | 11  | 14  | 19  | 21  | 27  |  |
|------------------|-----|-----|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Messwert (% m/m) | 5,1 | 5,2 | 25,2* | 5,9* | 5,7 | 4,9 | 5,2 | 5,1 | 5,3 | 5,1 |  |

Bild 11. Glycerin, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 12. Glycerin, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



**Bemerkung der Fachgruppe zur Glycerin-Bestimmung:**

Den Parameter Glycerin bestimmten 2005 in der Matrix Sonnenschutzprodukt ebenfalls 12 Labore, die Vergleichsstandardabweichung betrug 12,91 % und ist damit schlechter (höher) als die in 2006 (5,29%).

Der hier gefundene Fehler von ca. 5% entspricht den Erwartungen für eine instrumentelle Analysenmethode. Bezüglich des deutlich nach oben abweichenden Ergebnisses konnte aus den Angaben zur Versuchsdurchführung keine mögliche Ursache herausgelesen werden. Der zweite nicht richtige Messwert wurde durch Derivatisierung (Silylierung) und nachfolgender GC/FID Analyse mit externem Standard erreicht. Er liegt jedoch nur knapp außerhalb des richtigen Bereichs.

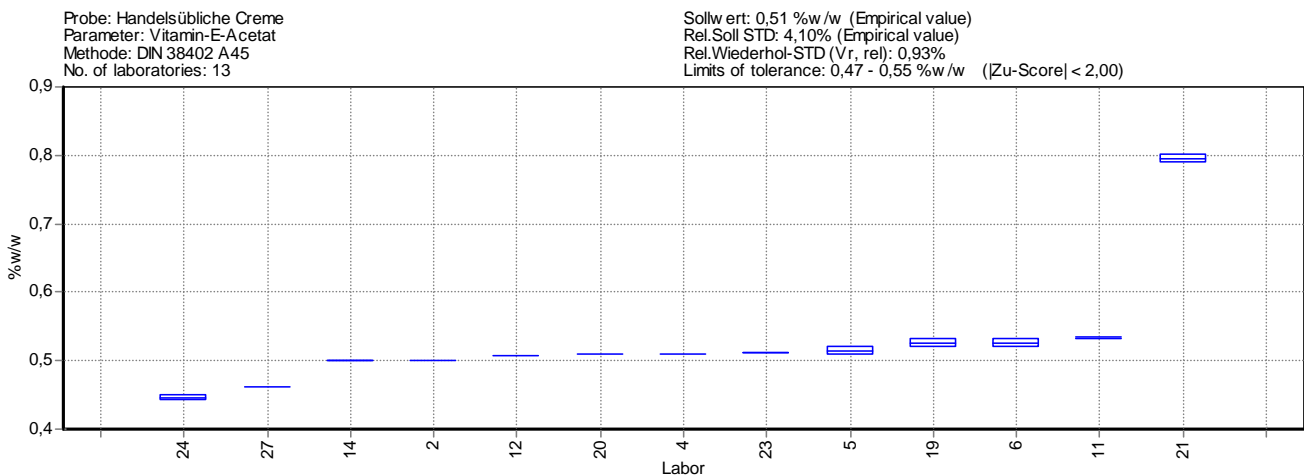
## Ringversuch Creme, Ergebnisübersicht Vitamin-E-Acetat

Den Parameter Vitamin-E-Acetat bestimmten 13 Labore, der errechnete Labormittelwert betrug 0,51 % m/m, die Vergleichs-Standardabweichung betrug 4,10 %.

Tabelle 7. Messwerte Vitamin-E-Acetat

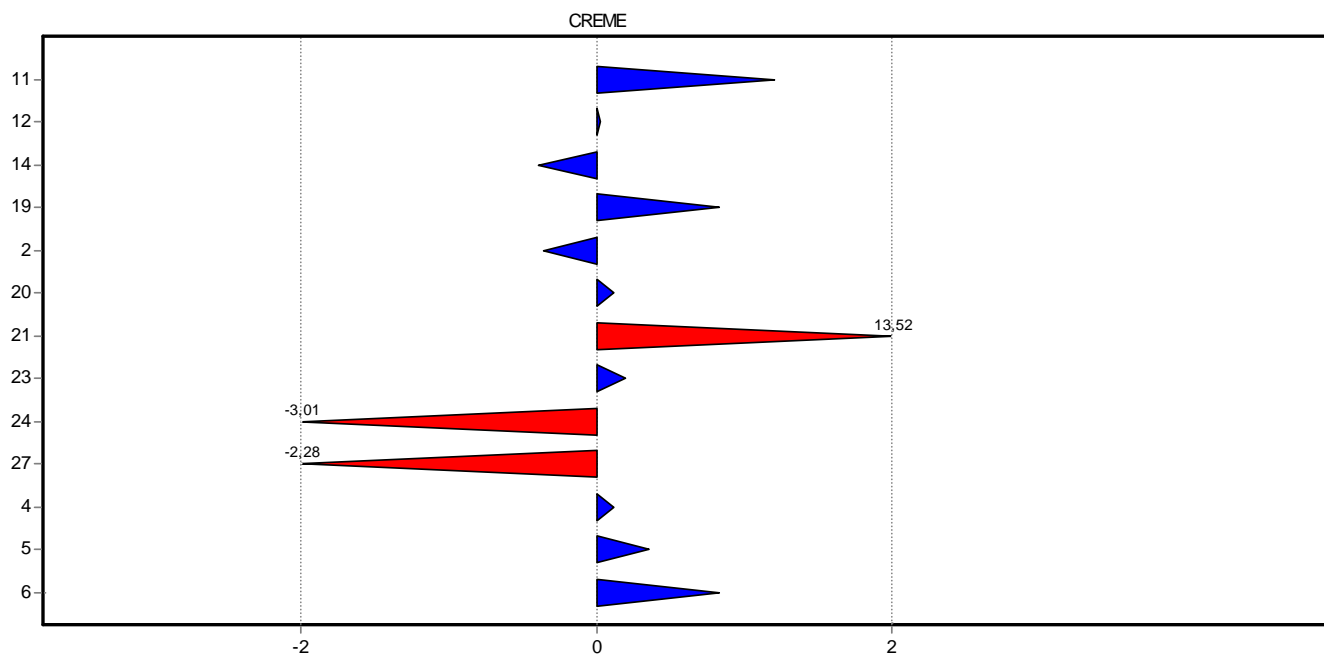
|                  |      |       |       |      |      |      |      |      |      |       |
|------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Labor Nr.        | 2    | 4     | 5     | 6    | 11   | 12   | 14   | 19   | 20   | 21    |
| Messwert (% m/m) | 0,50 | 0,51  | 0,52  | 0,53 | 0,53 | 0,51 | 0,50 | 0,53 | 0,51 | 0,80* |
| Labor Nr.        | 23   | 24    | 27    |      |      |      |      |      |      |       |
| Messwert (% m/m) | 0,51 | 0,45* | 0,46* |      |      |      |      |      |      |       |

Bild 13. Vitamin-E-Acetat, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 14. Vitamin-E-Acetat, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Vitamin-E-Acetat-Bestimmung:

In den letzten Ringversuchen 2003 bis 2005 wurde dieser Parameter nicht bestimmt. Daher liegen keine Vergleichsergebnisse vor.

Mit 4,10% liegt die Vergleichsstandardabweichung für eine instrumentelle Methode bei 13 Laboren in einem sehr guten Bereich.

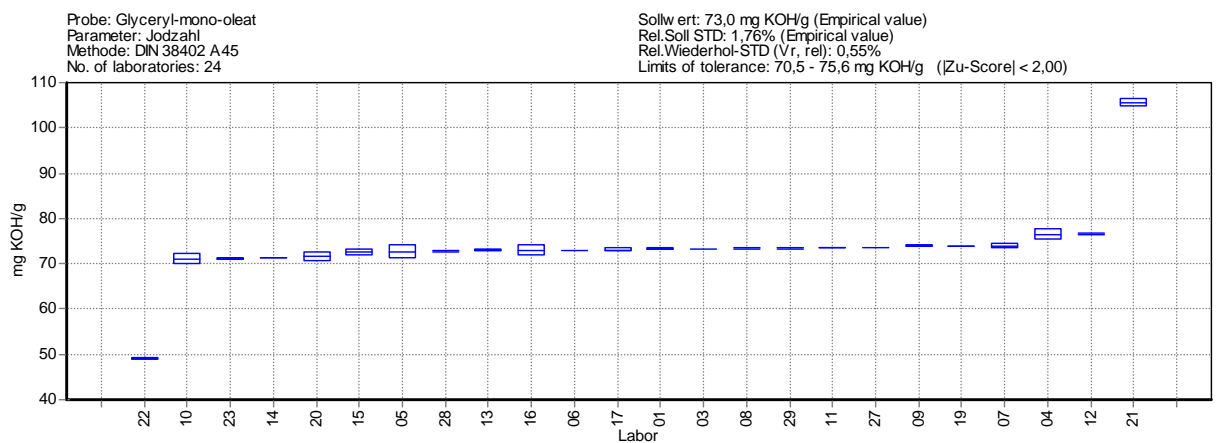
## Ringversuch Rohstoff (Glycerolmonooleat), Ergebnis- übersicht Iodzahl

Den Parameter Iodzahl bestimmten 24 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 73,0 mg KOH/g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,76 %.

Tabelle 8. Messwerte Iodzahl

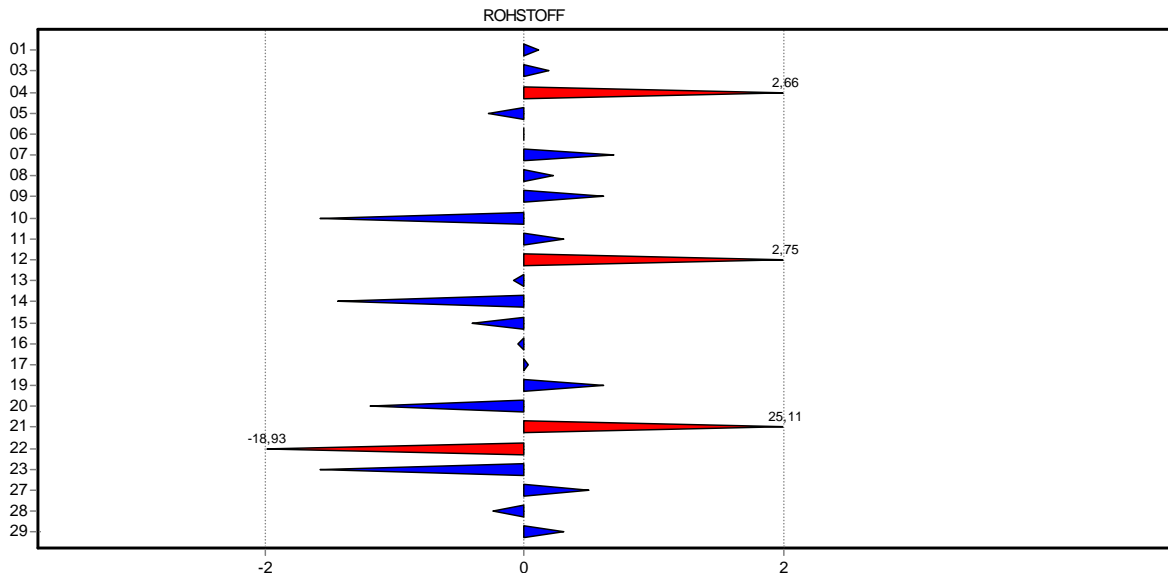
|                     |       |      |       |      |      |      |      |      |        |       |
|---------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|--------|-------|
| Labor Nr.           | 1     | 3    | 4     | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10     | 11    |
| Messwert (mg KOH/g) | 73,2  | 73,3 | 76,5* | 72,7 | 73,0 | 73,9 | 73,3 | 73,8 | 71,0   | 73,4  |
| Labor Nr.           | 12    | 13   | 14    | 15   | 16   | 17   | 19   | 20   | 21     | 22    |
| Messwert (mg KOH/g) | 76,6* | 72,9 | 71,2  | 72,5 | 72,9 | 73,1 | 73,8 | 71,5 | 105,6* | 48,9* |
| Labor Nr.           | 23    | 27   | 28    | 29   |      |      |      |      |        |       |
| Messwert (mg KOH/g) | 71,0  | 73,7 | 72,7  | 73,4 |      |      |      |      |        |       |

Bild 15. Iodzahl, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 16. Iodzahl, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Iodzahl-Bestimmung:

Bisher wurde die Jodzahl in keinem Ringversuch bestimmt. Daher liegen auch hier keine Vergleichsmesswerte vor.

Die Fachgruppe hat Vergleichsdaten für die Jodzahl-Bestimmung bei Glycerylmonooleat recherchiert:

| Ph. Eur. 2005 |               | Hersteller    |        | Ringversuch | DGF C-V-11d               | Ringversuch  |
|---------------|---------------|---------------|--------|-------------|---------------------------|--------------|
| Methode       | Spezifikation | Spezifikation | Charge | Messwert    | Vergl.-Standardabweichung |              |
| 2.5.4         | 71,0          | 60-75         | 71,0   | <b>73,0</b> | 2,8-6,6%                  | <b>1,76%</b> |

Der ermittelte Messwert liegt geringfügig über der Spezifikation der Ph. Eur. und innerhalb der Spezifikation des Herstellers.

Eine Vergleichsstandardabweichung von 1,73% bei 24 Laboren gemessen an den Angaben der DGF wertet die Fachgruppe allerdings als ein sehr gutes Ergebnis, auch wenn 4 Labore nicht den richtigen Wert erreicht haben.

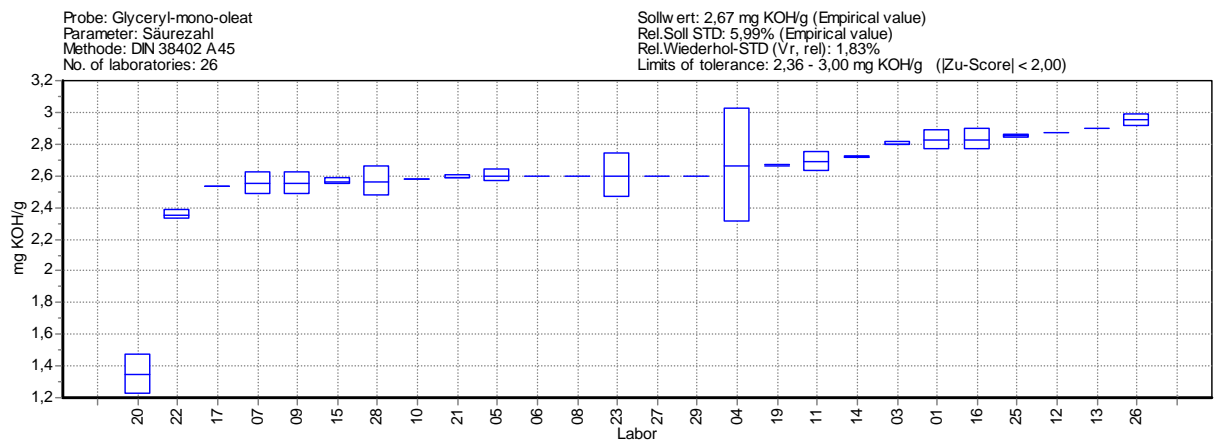
## Ringversuch Rohstoff (Glycerolmonooleat), Ergebnis- übersicht Säurezahl

Den Parameter Säurezahl bestimmten 26 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 2,67 mg KOH/g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 5,99 %.

Tabelle 9. Messwerte Säurezahl

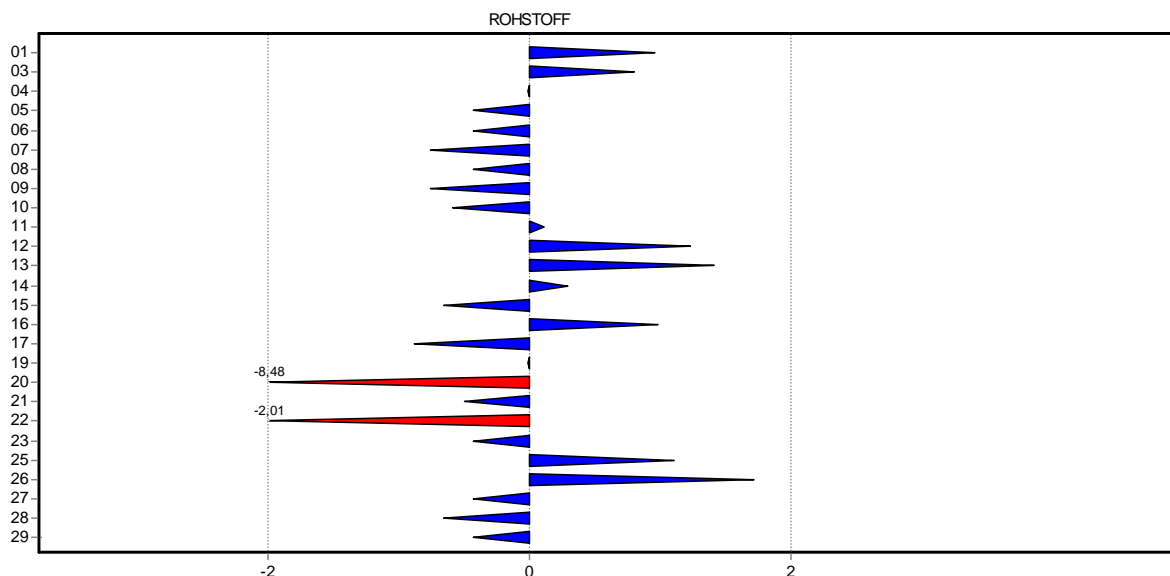
|                     |      |      |      |      |      |      |      |       |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| Labor Nr.           | 1    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9     | 10   | 11    |
| Messwert (mg KOH/g) | 2,83 | 2,80 | 2,67 | 2,60 | 2,60 | 2,55 | 2,60 | 2,55  | 2,58 | 2,69  |
| Labor Nr.           | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 19   | 20    | 21   | 22    |
| Messwert (mg KOH/g) | 2,87 | 2,90 | 2,72 | 2,57 | 2,83 | 2,53 | 2,67 | 1,35* | 2,59 | 2,36* |
| Labor Nr.           | 23   | 25   | 26   | 27   | 28   | 29   |      |       |      |       |
| Messwert (mg KOH/g) | 2,60 | 2,85 | 2,95 | 2,60 | 2,57 | 2,60 |      |       |      |       |

Bild 17. Säurezahl, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 18. Säurezahl, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



**Bemerkung der Fachgruppe zur Säurezahl-Bestimmung:**

Im Ringversuch 2005 bestimmten 21 Labore den Parameter Säurezahl mit einer Vergleichsstandardabweichung von insgesamt 4,73%. Im diesjährigen Ringversuch lag die Vergleichsstandardabweichung bei 5,99 und war damit höher (schlechter) als 2005.

Die Fachgruppe hat Vergleichsdaten für die Säurezahl-Bestimmung bei Glycerylmonooleat recherchiert:

| Ph. Eur. 2005 |               | Hersteller    |        | Ringversuch | DGF C-V II                | Ringversuch  |
|---------------|---------------|---------------|--------|-------------|---------------------------|--------------|
| Methode       | Spezifikation | Spezifikation | Charge | Messwert    | Vergl.-Standardabweichung |              |
| 2.5.1         | Max. 3,0      | Max 3,0       | 2,4    | <b>2,67</b> | keine Angabe              | <b>5,99%</b> |

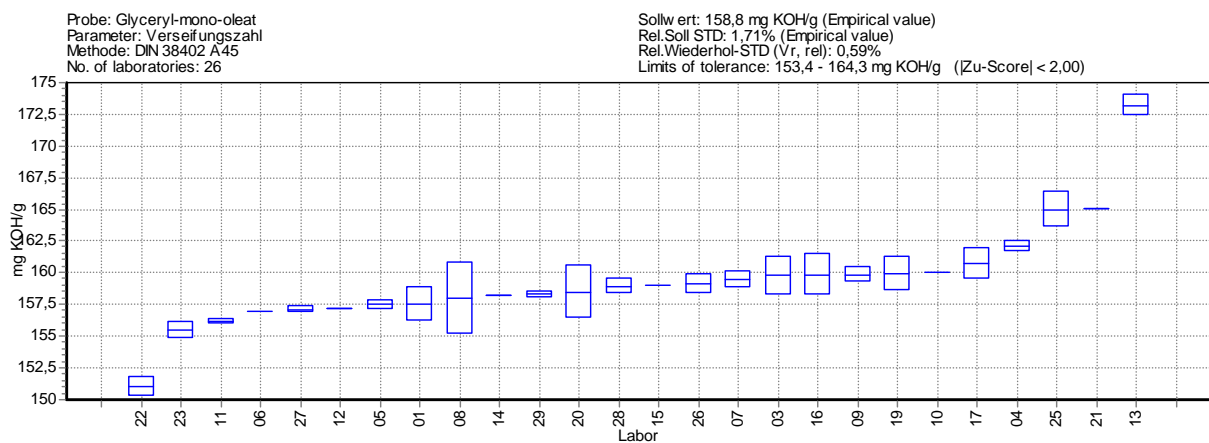
## Ringversuch Rohstoff (Glycerylmonooleat), Ergebnis- übersicht Verseifungszahl

Den Parameter Verseifungszahl bestimmten 26 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 158,8 mg KOH/g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,71 %.

Tabelle 10. Messwerte Verseifungszahl

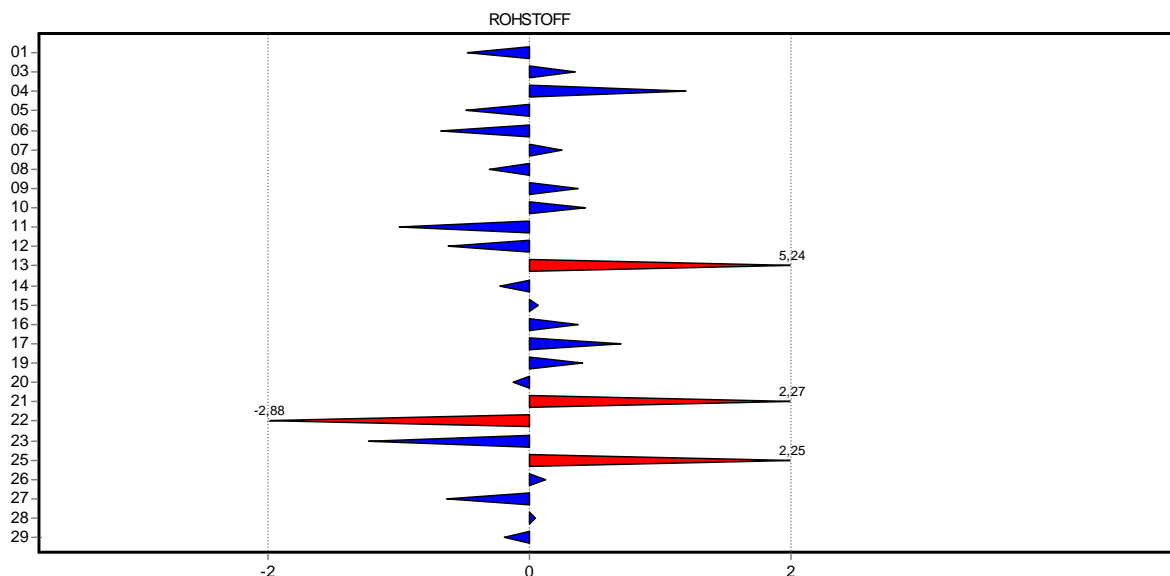
|                     |       |        |       |       |       |       |       |       |        |        |
|---------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Labor Nr.           | 1     | 3      | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10     | 11     |
| Messwert (mg KOH/g) | 157,6 | 159,8  | 162,1 | 157,5 | 157,0 | 159,5 | 158,0 | 159,9 | 160,0  | 156,2  |
| Labor Nr.           | 12    | 13     | 14    | 15    | 16    | 17    | 19    | 20    | 21     | 22     |
| Messwert (mg KOH/g) | 157,1 | 173,2* | 158,2 | 159,0 | 159,9 | 160,8 | 160,0 | 158,5 | 165,1* | 151,0* |
| Labor Nr.           | 23    | 25     | 26    | 27    | 28    | 29    |       |       |        |        |
| Messwert (mg KOH/g) | 155,5 | 165,0* | 159,1 | 157,1 | 159,0 | 158,3 |       |       |        |        |

Bild 19. Verseifungszahl, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 20. Verseifungszahl, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Verseifungszahl-Bestimmung:

Im Ringversuch 2005 bestimmten 19 Labore den Parameter Verseifungszahl mit einer Vergleichsstandardabweichung von insgesamt 6,68%. Im diesjährigen Ringversuch lag die Vergleichsstandardabweichung bei 1,71% und war damit deutlich niedriger (besser) als 2005.

Die Fachgruppe hat Vergleichsdaten für die Verseifungszahl-Bestimmung bei Glycerylmonooleat recherchiert:

| Ph. Eur. 2005 |               | Hersteller    |        | Ringversuch  | DGF C-V III               | Ringversuch  |
|---------------|---------------|---------------|--------|--------------|---------------------------|--------------|
| Methode       | Spezifikation | Spezifikation | Charge | Messwert     | Vergl.-Standardabweichung |              |
| 2.5.6         | 150-160       | 150-160       | 156    | <b>158,8</b> | 0,8-1,6%                  | <b>1,71%</b> |

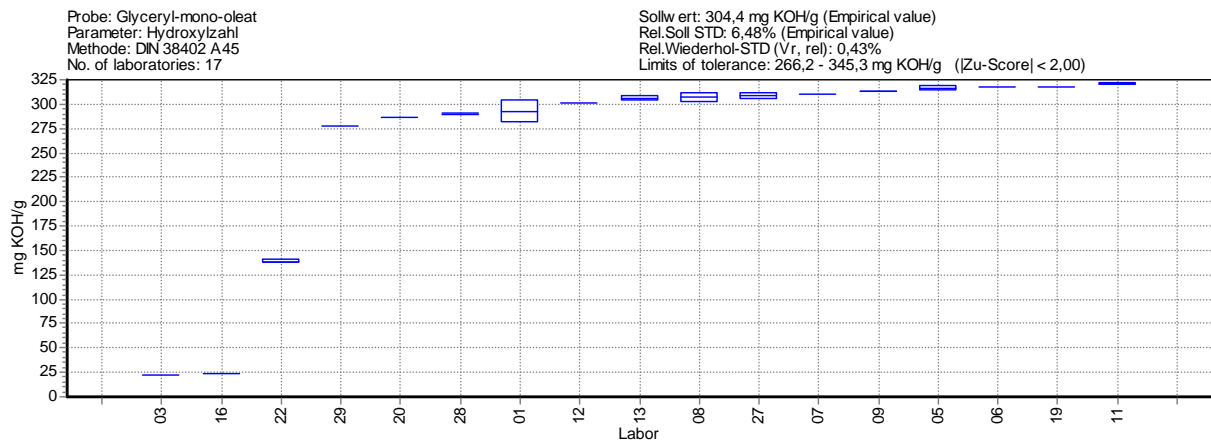
## Ringversuch Rohstoff (Glycerolmonooleat), Ergebnis- übersicht Hydroxylzahl

Den Parameter Hydroxylzahl bestimmten 17 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 304,4 mg KOH/g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,48 %.

Tabelle 11. Messwerte Hydroxylzahl

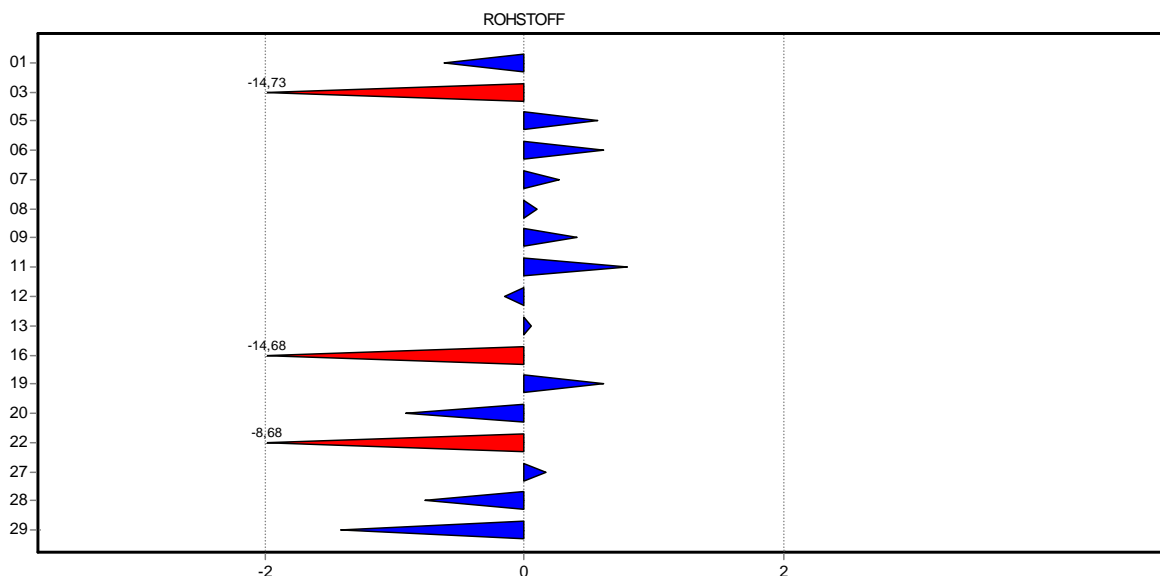
|                     |       |       |       |        |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Labor Nr.           | 1     | 3     | 5     | 6      | 7     | 8     | 9     | 11    | 12    | 13    |
| Messwert (mg KOH/g) | 292,7 | 22,6* | 316,0 | 317,0  | 310,0 | 306,5 | 312,9 | 320,8 | 301,6 | 305,5 |
| Labor Nr.           | 16    | 19    | 20    | 22     | 27    | 28    | 29    |       |       |       |
| Messwert (mg KOH/g) | 23,5* | 317,0 | 287,0 | 138,3* | 308,0 | 289,9 | 277,3 |       |       |       |

Bild 21. Hydroxylzahl, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 22. Hydroxylzahl, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Hydroxylzahl-Bestimmung:

Im Ringversuch 2005 bestimmten 14 Labore den Parameter Hydroxylzahl mit einer Vergleichsstandardabweichung von insgesamt 4,61%. Im diesjährigen Ringversuch lag die Vergleichsstandardabweichung bei 6,48% und war damit höher (schlechter) als 2005.

Die Fachgruppe hat Vergleichsdaten für die Hydroxylzahl-Bestimmung bei Glycerylmonooleat recherchiert:

| Ph. Eur. 2005 |               | Hersteller      |        | Ringversuch  | DGF                       | Ringversuch  |
|---------------|---------------|-----------------|--------|--------------|---------------------------|--------------|
| Methode       | Spezifikation | Spezifikation   | Charge | Messwert     | Vergl.-Standardabweichung |              |
| ---           | ---           | n. spezifiziert | 311    | <b>304,4</b> | k. Angabe                 | <b>6,48%</b> |

## Ringversuch Rohstoff (Glycerylmonooleat), Ergebnis- übersicht Wassergehalt

Den Parameter Wassergehalt nach Karl-Fischer bestimmten 26 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,17 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 82,96 %.

Tabelle 12. Messwerte Wassergehalt

|                  |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |
|------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| Labor Nr.        | 1    | 2    | 3    | 5    | 6     | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
| Messwert (% m/m) | 0,40 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,03  | 0,07 | 0,05 | 0,07 | 0,04 | 0,14 |
| Labor Nr.        | 12   | 13   | 14   | 15   | 16    | 17   | 18   | 19   | 20   | 22   |
| Messwert (% m/m) | 0,44 | 0,19 | 0,15 | 0,13 | 0,21  | 0,19 | 0,04 | 0,06 | 0,20 | 0,28 |
| Labor Nr.        | 24   | 25   | 26   | 27   | 28    | 29   |      |      |      |      |
| Messwert (% m/m) | 0,27 | 0,52 | 0,50 | 0,50 | 0,84* | 0,10 |      |      |      |      |

Bild 23. Wassergehalt, Graphische Darstellung der Messwerte

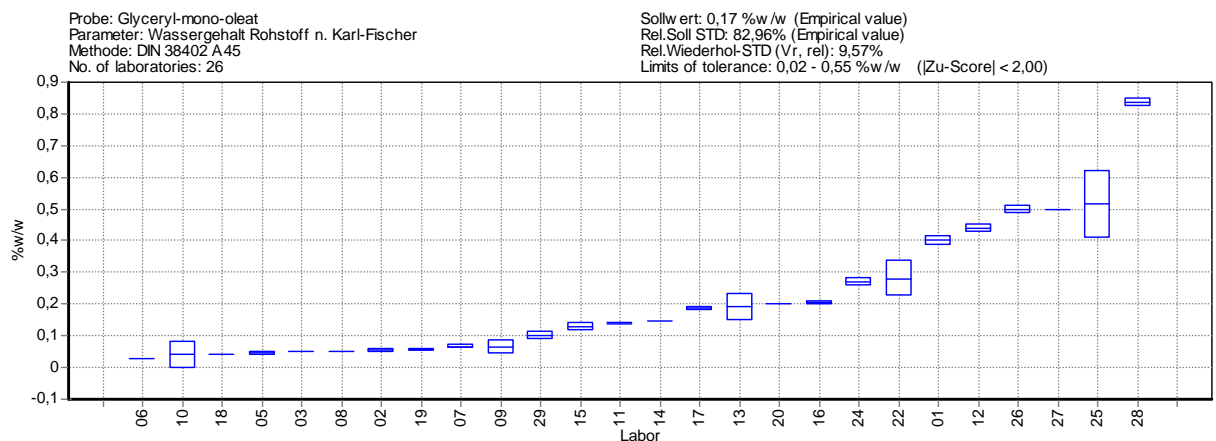
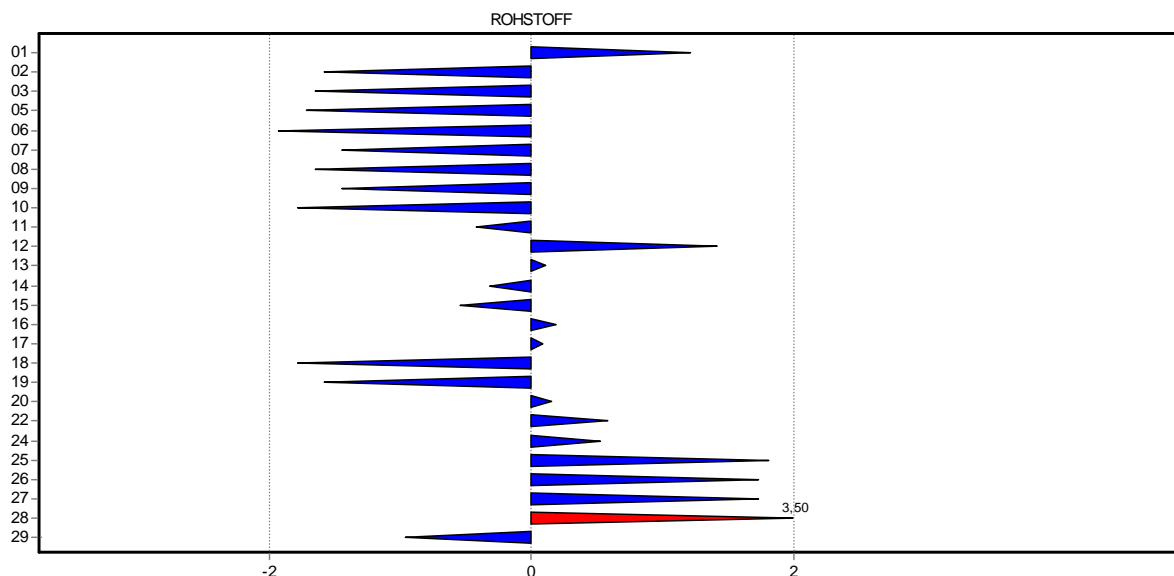


Bild 24. Wassergehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Wassergehalt-Bestimmung:

Im Ringversuch 2005 bestimmten 21 Labore den Parameter Wassergehalt mit einer Vergleichsstandardabweichung von insgesamt 3,38% (Polysorbat 20, richtiger Wert 2,76%). Im diesjährigen Ringversuch lag die Vergleichsstandardabweichung bei 82,9% und war damit höher (schlechter) als 2005.

Die Fachgruppe hat Vergleichsdaten für den Wassergehalt bei Glycerylmonooleat recherchiert:

| Ph. Eur. 2005 |               | Hersteller      |        | Ringversuch | DGF                       | Ringversuch   |
|---------------|---------------|-----------------|--------|-------------|---------------------------|---------------|
| Methode       | Spezifikation | Spezifikation   | Charge | Messwert    | Vergl.-Standardabweichung |               |
| 2.5.12        | max. 1,0      | n. spezifiziert | 0,07   | <b>0,17</b> | k. Angabe                 | <b>82,96%</b> |

Aufgabe bei dem Rohstoff war es, nachzuweisen, dass er im Prinzip wasserfrei ist. Der Lieferant gibt in seiner Spezifikation einen Grenzwert von maximal 1,0% Wasser an. Dass

eine wesentliche Anzahl von Laboren teilweise mehr als die 10-fache Menge gefunden haben, deutet auf eine unsaubere Vorbereitung bei der Bestimmung hin, z.B. die notwendige Rekalibration, oder prinzipiell der falsche methodische Ansatz. Immerhin 10 von 26 Laboren lagen mit ihren Messwerten unter 0,1%, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Veränderungen der Probe auszuschließen sind und weiter, dass der „richtige“ Messwert auch bestimmbar ist.

Natürlich steigt die Vergleichsstandardabweichung bei derart niedrigen Sollwerten schnell steil an. Das kann aber kein Grund für das schlechte Abschneiden der Teilnehmer bei diesem Parameter sein.

Dem robusten Auswertemodus ist es zu verdanken, dass nur ein einziger Teilnehmer nicht im rechnerisch ermittelten Soll-Bereich liegt.

Die Fachgruppe hat beschlossen, den Parameter trotz der hohen Vergleichsstandardabweichung in die Wertung mit hineinzunehmen.