

# Ringversuch 2009

## Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem Anti-Schuppen Shampoo und in einem Rohstoff

Durchgeführt von der Fachgruppe IX  
der DGK

Darmstadt, 31. Dezember 2009

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	2
Allgemeines .....	3
Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte .....	3
Zusammenfassung und Ausblick .....	6
Erläuterung zur Ergebnisübersicht .....	8
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Trockenrückstand .....	9
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht WAS-Gehalt .....	10
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht pH-Wert .....	11
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Dichte .....	12
Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung der „klassischen“ physiko-chemischen Parameter .....	13
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei $25\text{ s}^{-1}$ (hin) .....	14
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei $25\text{ s}^{-1}$ (zurück) .....	15
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei $75\text{ s}^{-1}$ (hin) .....	16
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei $75\text{ s}^{-1}$ (zurück) .....	17
Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung .....	18
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Octopirox .....	19
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Natriumbenzoat .....	21
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Panthenol .....	22
Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Allantoin .....	23
Bemerkungen der Fachgruppe zur chromatographischen Bestimmung der Wirkstoffe .....	24
Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht WAS-Gehalt .....	25
Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht pH-Wert bei $20\text{ °C}$ in 20%iger Verdünnung .....	26
Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht Trockenrückstand .....	28
Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht Natriumchlorid .....	29
Bemerkungen der Fachgruppe zur Rohstoff-Analytik .....	31
Zusammenfassung / Schlussfolgerungen .....	31

## 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 2009 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“).

Erstmals in 2009 wurden bei drei der geprüften Parameter (Trockenrückstand Shampoo und WAS-Gehalt (Shampoo sowie Rohstoff)) Soll-Standardabweichungen durch die Fachgruppe definiert, die von den Teilnehmern mindestens zu erreichen sind, auch wenn der Ringversuch für den jeweiligen Parameter tatsächlich insgesamt „schlechter“ ausgefallen wäre. Diese „Verschärfung“ beruht auf den Erfahrungen mit früheren Ringversuchen und ist Ergebnis vieler Diskussionen innerhalb der Fachgruppe.

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 ein Anti-Schuppen Shampoo und ein Rohstoff (Betain). 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 „Anti-Schuppen Shampoo“:**

Trockenrückstand, WAS-Gehalt, pH-Wert, Dichte bei 20 °C, Viskosität (Fließkurve), Octopirox, Zinkpyrithion, Natriumbenzoat, Panthenol und Allantoin.

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

WAS-Gehalt, pH-Wert, Farbe APHA, Trockenrückstand, Natriumchlorid und Monochloressigsäure.

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2009 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 2009 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 30. September 2009. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte ab Oktober 2009.

## **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 jedem Analytik- oder QS- Labor die Möglichkeit, seine Leistungsfähigkeit objektiv darzustellen. Ringversuche zur Qualitätskontrolle von Prüflaboratorien als externe Qualitätssicherungsmaßnahme dienen sowohl den Laboren und den darin beschäftigten Mitarbeitern 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 die notwendige Geheimhaltung aller Daten und Informationen einhalten.

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:

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.

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.

VR ist die Vergleichs-Standardabweichung in Absolut-Werten.

Vr ist die Wiederhol-Standardabweichung in Absolut-Werten.

## Zusammenfassung und Ausblick

Auch bei dieser Laborvergleichsstudie handelt es sich natürlich um eine Momentaufnahme; um zu weiteren Aussagen zu kommen, plant die Fachgruppe einen weiteren Ringversuch in 2010 durchzuführen.

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

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.

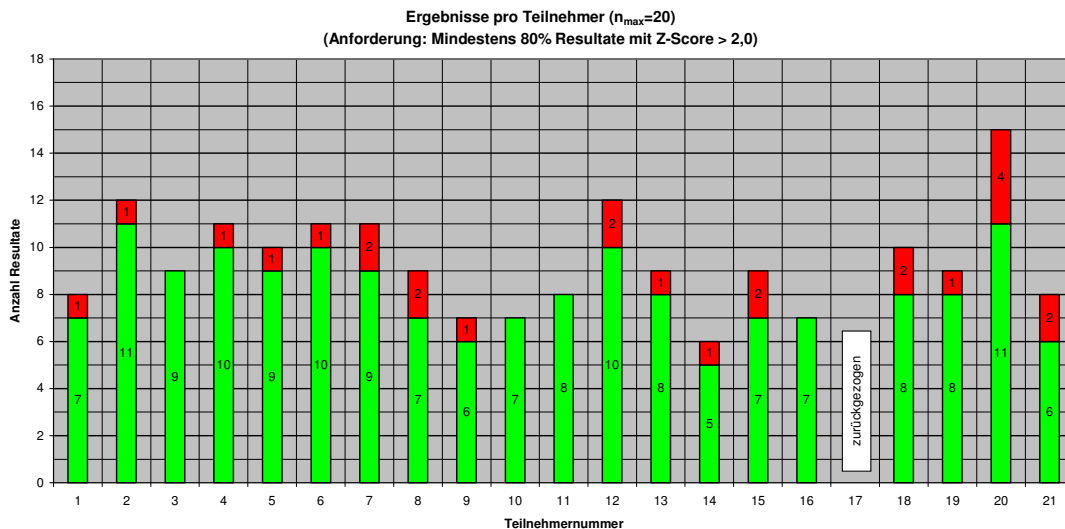


Bild 1. Ergebnisse pro Teilnehmer (Excel)

16 von 20 in 2009 teilnehmenden Laboren haben alle abgegebenen Ergebnisse richtig bestimmt, 4 Labore 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 angegeben.

Aufgrund der Auswertung nach DIN werden keine Ausreißer bestimmt, sondern abweichende Ergebnisse werden mit einer entsprechend geringeren Wichtung gewertet.

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter in der Matrix: „Rohstoff“ (Betain).

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

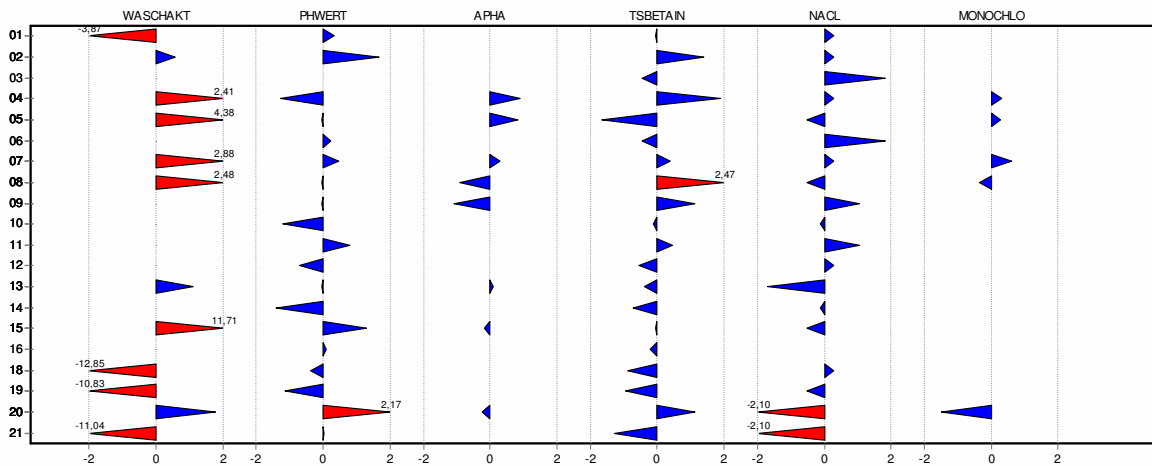


Bild 2. Zu-Scores pro Parameter Matrix Rohstoff 2009

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter in der Matrix: Anti-Schuppen Shampoo:

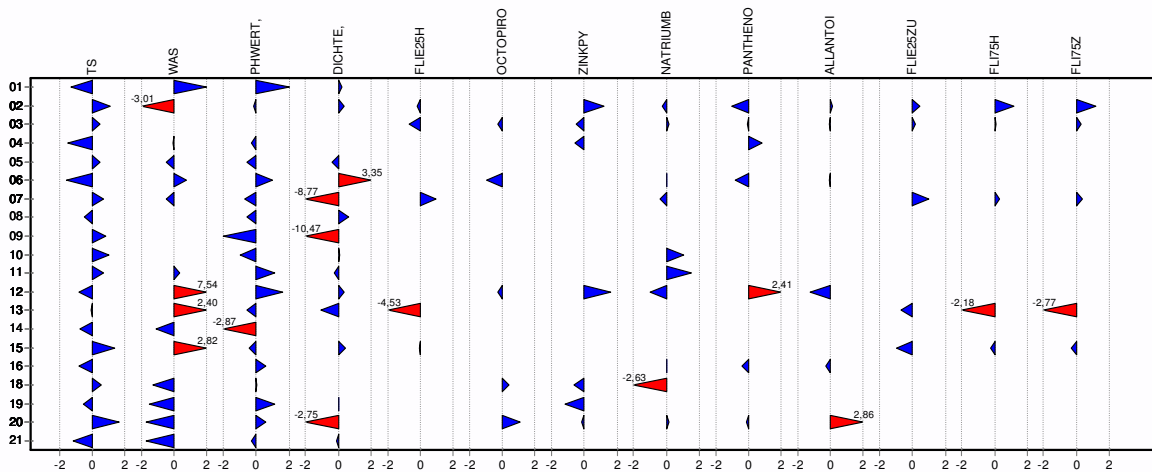


Bild 3. Zu-Scores pro Parameter Matrix Anti-Schuppen Shampoo 2009

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, wurden 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.



## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Den Parameter Trockenrückstand (105 °C, Gewichtskonstanz) bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 17,944 g/100 g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,65 %. Die hier von der Fachgruppe bei dieser Matrix geforderte max. Standardabweichung von 5,0 % wird übertroffen, so dass mit der aus den Daten der Teilnehmer errechneten, empirischen rel. Vergleichsstandardabweichung die Z-Score-Auswertung erfolgt.

Tabelle 1. Messwerte Trockenrückstand

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100 g)	17,1	18,7	18,3	17,0	18,3	17,0	18,4	17,7	18,5	18,7	18,4
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100 g)	17,4	17,9	17,5	18,9	17,4	-	18,3	17,6	19,1	17,2	

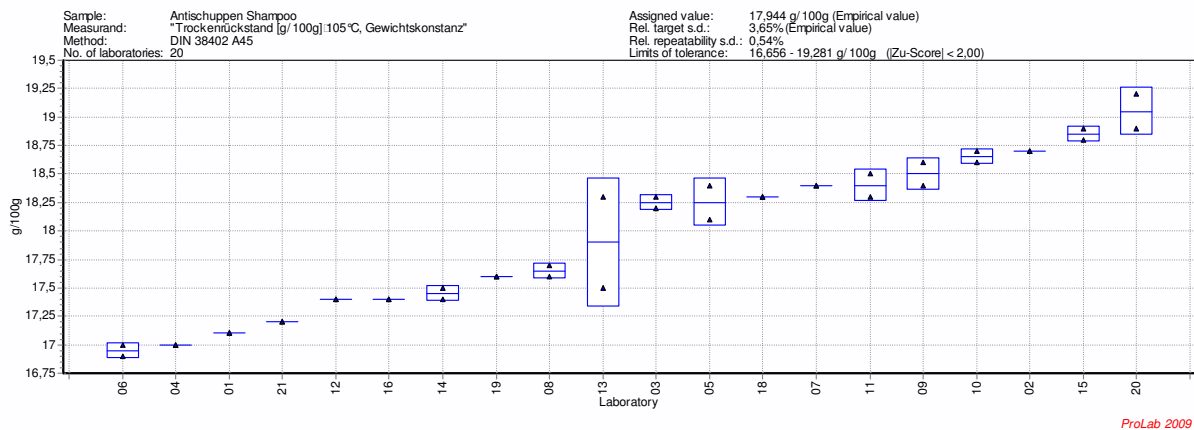


Bild 5. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte

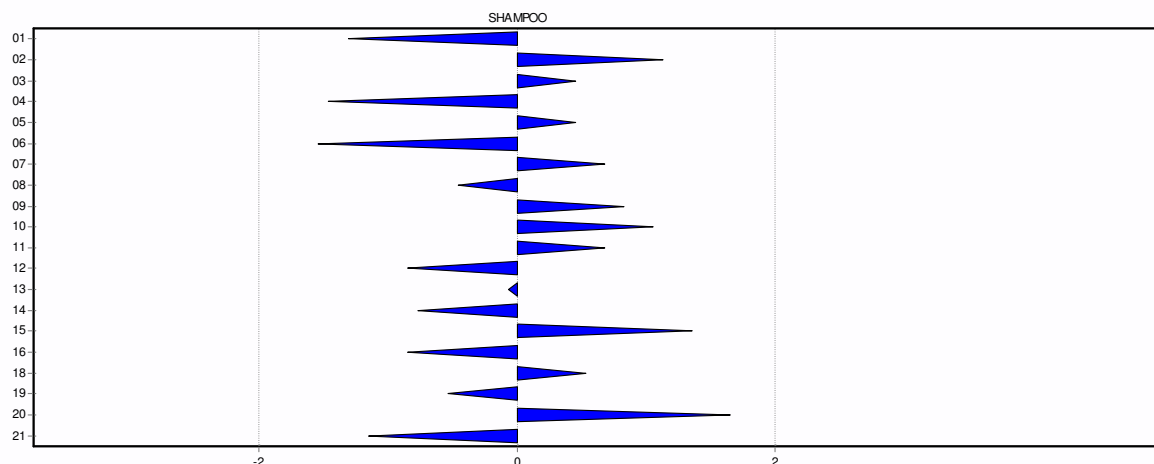


Bild 6. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Zu-Scores

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht WAS-Gehalt

Den Parameter WAS-Gehalt ( $M = 385 \text{ g/mol}$ ) bestimmten 15 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt  $9,615 \text{ g/100 g}$ , die durch die Fachgruppe vorgegebene, geforderte Vergleichsstandardabweichung beträgt  $2,50 \%$ .

Tabelle 2. Messwerte WAS-Gehalt

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100 g)	10,1	8,9*	-	9,6	9,5	9,8	9,5	-	-	-	9,7
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100 g)	11,6*	10,2*	9,4	10,3*	-	-	9,3	9,3	9,2	9,2	

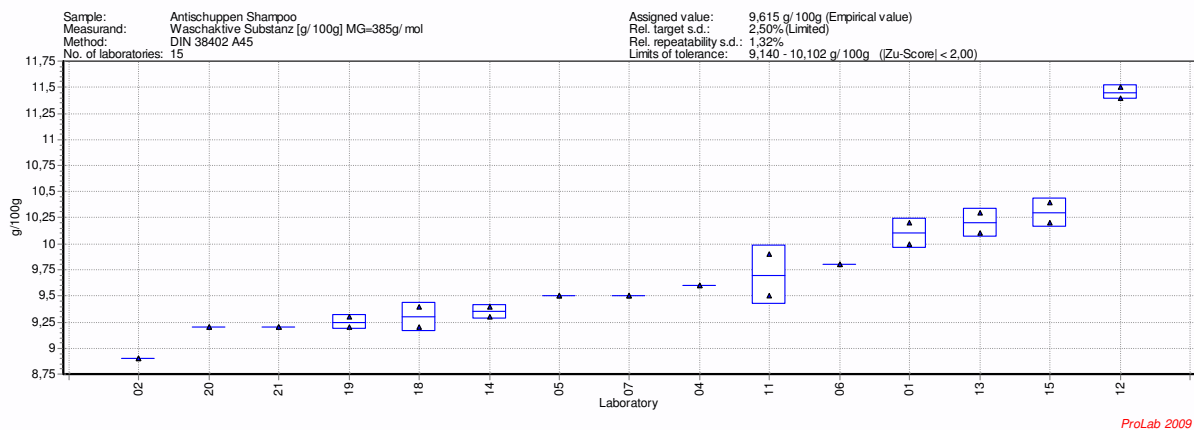


Bild 7. WAS-Gehalt, Graphische Darstellung der Messwerte

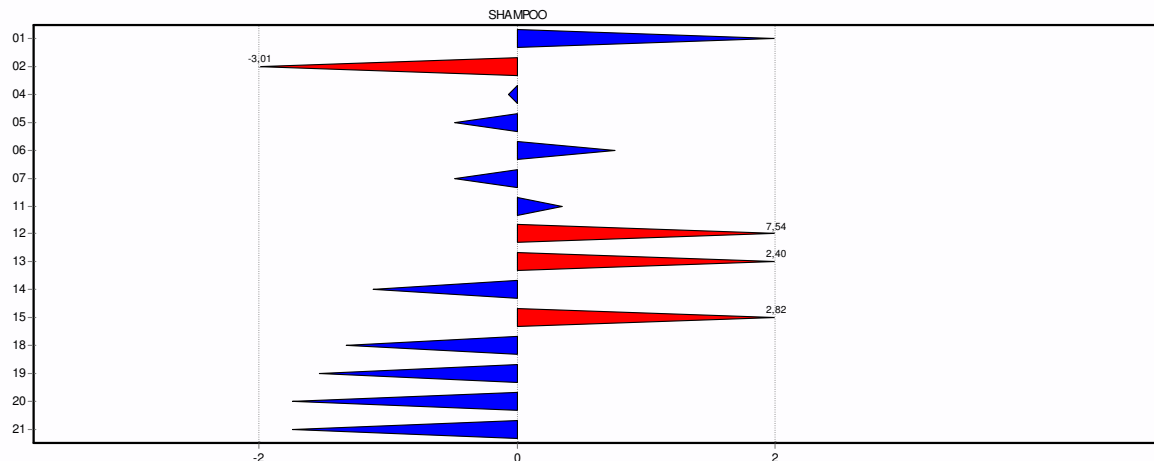


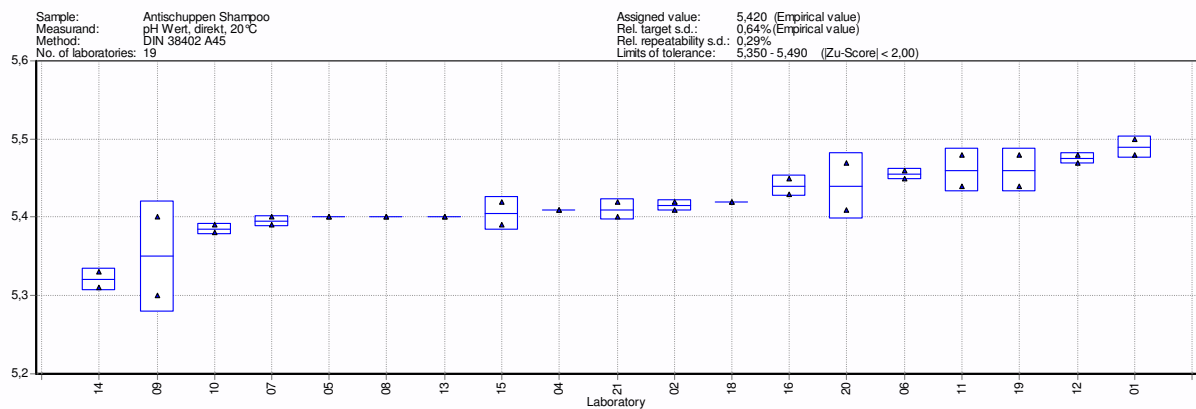
Bild 8. WAS-Gehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht pH-Wert

Den Parameter pH-Wert (direkt, 20 °C) bestimmten 19 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 5,420, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,64 %.

Tabelle 3. Messwerte pH-Wert

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert	5,49	5,42	-	5,41	5,40	5,46	5,40	5,40	5,35	5,39	5,46
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert	5,48	5,40	5,32*	5,41	5,44	-	5,42	5,46	5,44	5,41	



ProLab 2009

Bild 18. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte

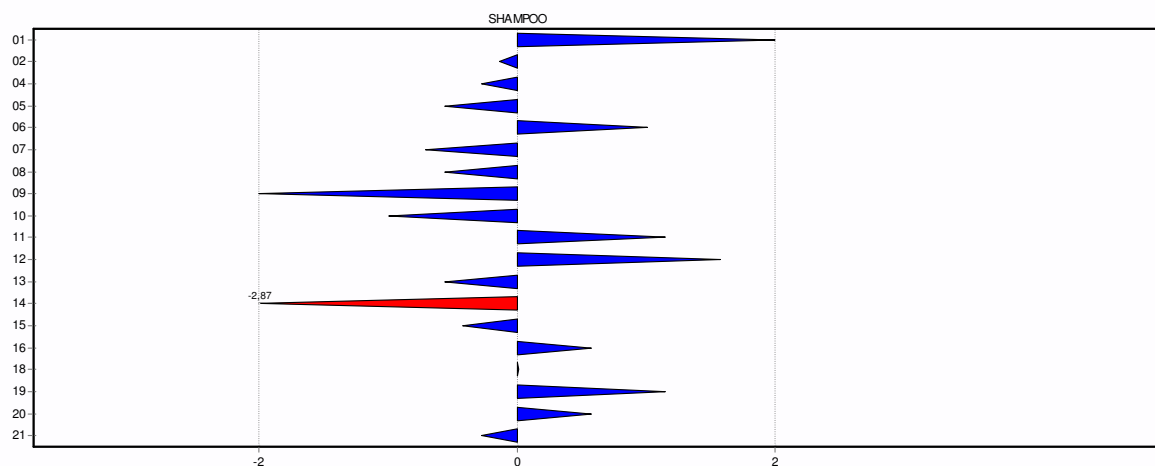


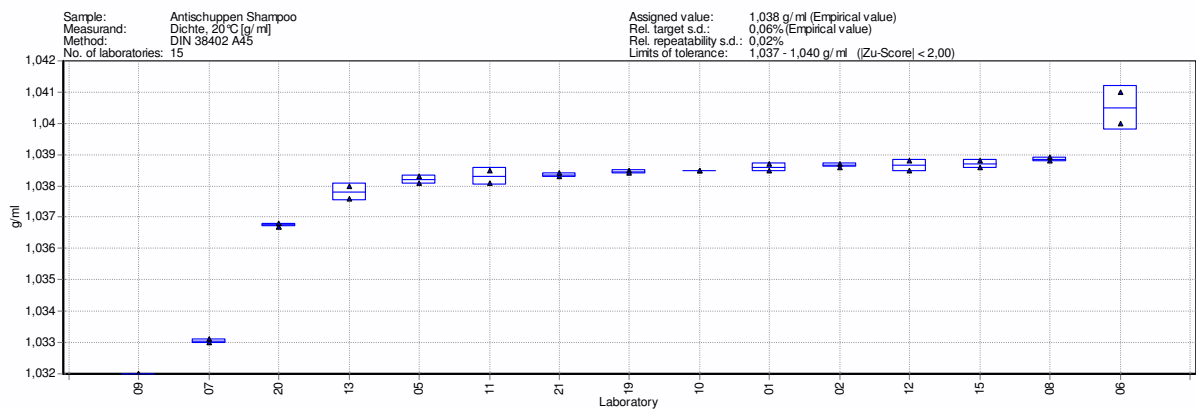
Bild 19. pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Dichte

Den Parameter Dichte (20 °C) bestimmten 15 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,038 g/ml, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,06 %.

Tabelle 4. Messwerte Dichte

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/ml)	1,0386	1,0387	-	-	1,0382	1,0405*	1,0331*	1,0389	1,0320*	1,0385	1,0383
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/ml)	1,0387	1,0387	-	1,0387	-	-	-	1,0385	1,0368*	1,0384	



ProLab 2009

Bild 20. Dichte, Graphische Darstellung der Messwerte

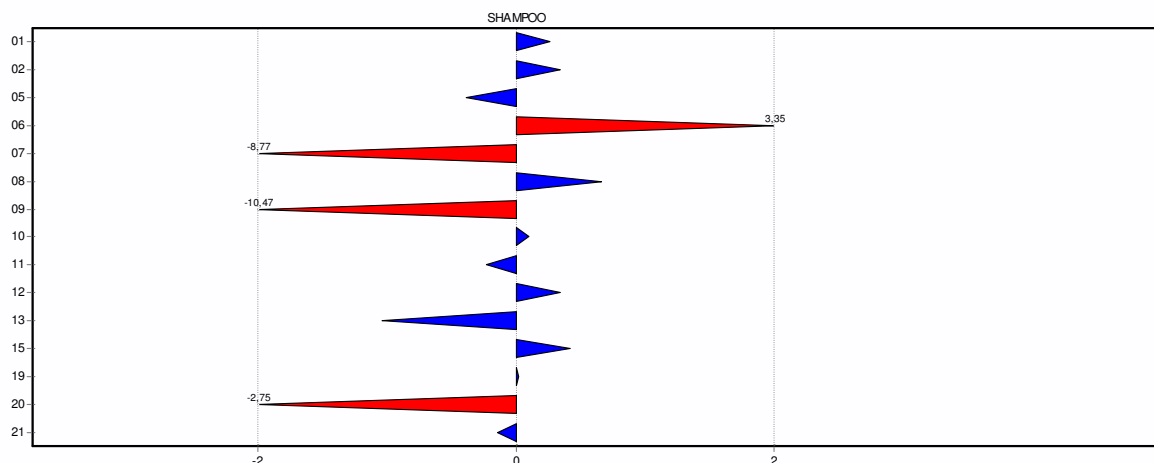


Bild 21. Dichte, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## **Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung der „klassischen“ physiko-chemischen Parameter**

WAS:

Die tatsächliche Vergleichsstandardabweichung beträgt 5,87%, der geforderte Wert war 2,50%. Die Fachgruppe erklärt sich diese Abweichung dergestalt, dass das Shampoo lt. INCI einen kleinen Anteil an Betain enthielt.

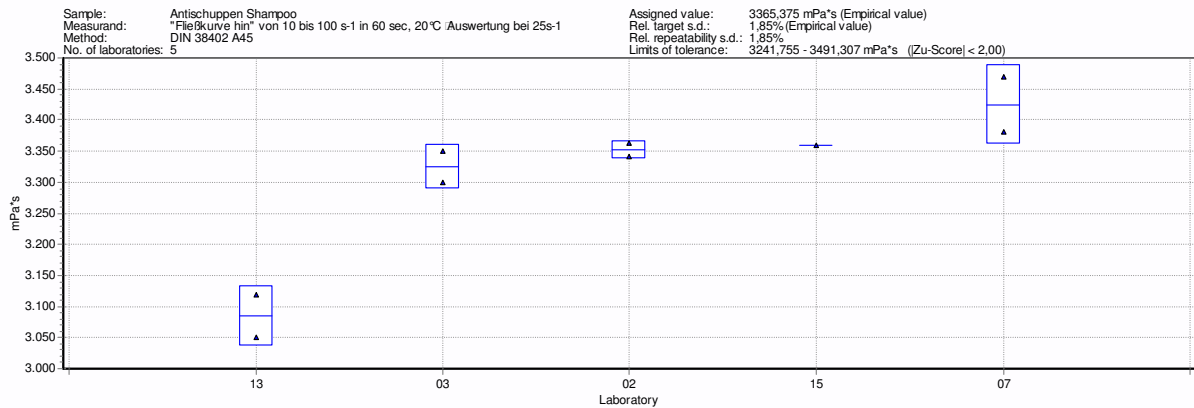
Zu den anderen Parametern sind nach Meinung der Fachgruppe keine weiteren Kommentare notwendig.

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei 25 s<sup>-1</sup> (hin)

Den Parameter Fließkurve (25 s<sup>-1</sup>, hin) bestimmten 5 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 3365 mPas, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 1,85 %.

Tabelle 5. Messwerte Viskosität (25 s<sup>-1</sup>, hin)

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (mPas)	-	3.352	3.325	-	-	-	3.425	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (MPas)	-	3.086*	-	3.360	-	-	-	-	-	-	-



ProLab 2009

Bild 9. Viskosität (25 s<sup>-1</sup>, hin), Graphische Darstellung der Messwerte

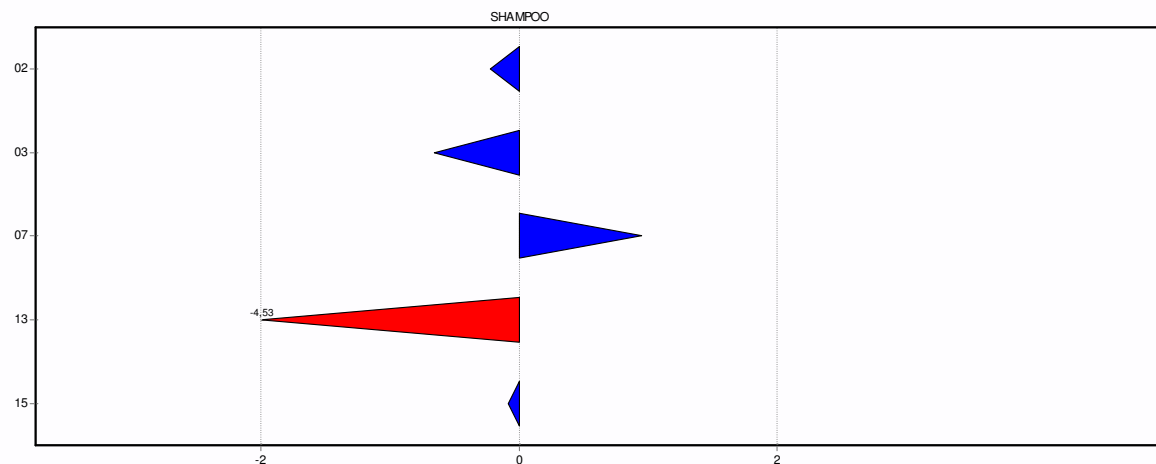


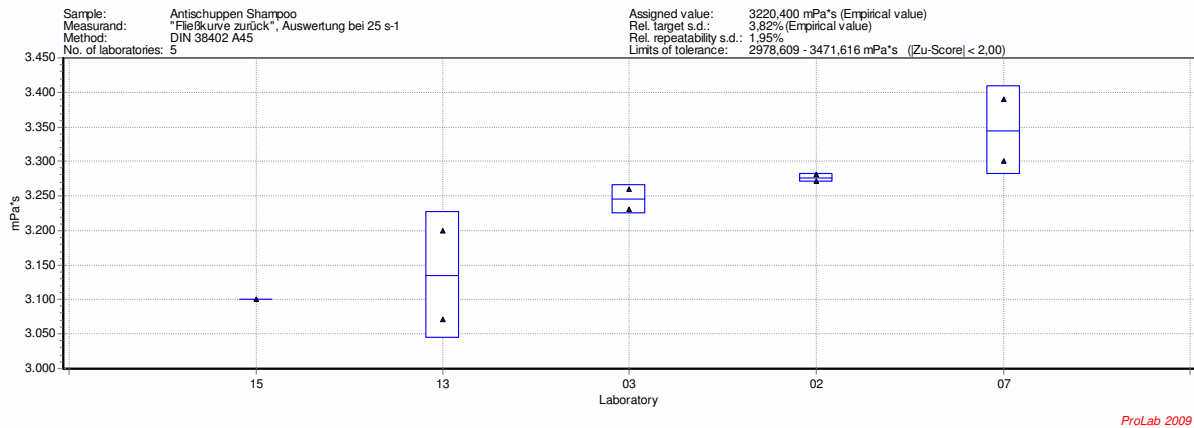
Bild 10. Viskosität (25 s<sup>-1</sup>, hin), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei 25 s<sup>-1</sup> (zurück)

Den Parameter Viskosität (25 s<sup>-1</sup>, zurück) bestimmten 5 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 3220 mPas, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 3,82 %.

Tabelle 4. Messwerte Viskosität (25 s<sup>-1</sup>, zurück)

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (mPas)	-	3.277	3.245	-	-	-	3.345	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (mPas)	-	3.136	-	3.100	-	-	-	-	-	-	-



ProLab 2009

Bild 11. Viskosität (25 s<sup>-1</sup>, zurück), Graphische Darstellung der Messwerte

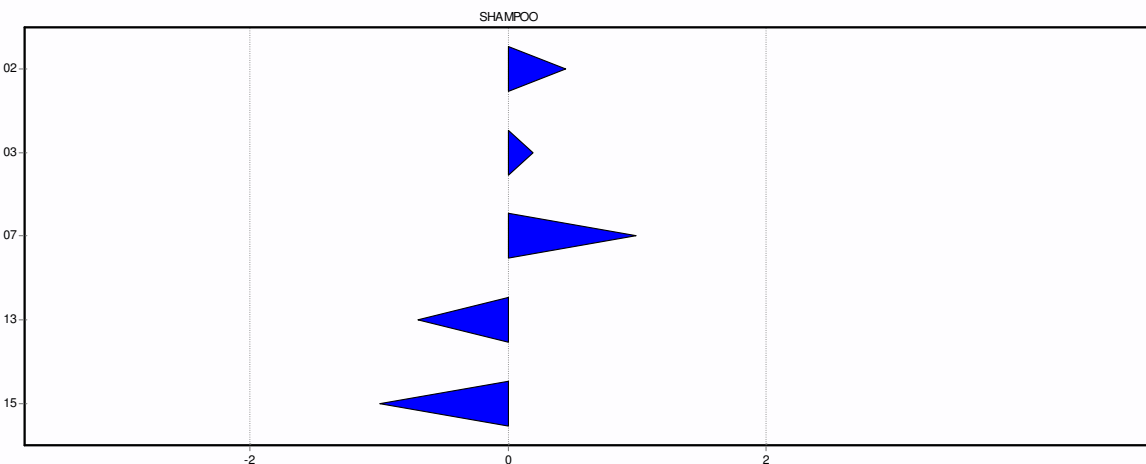


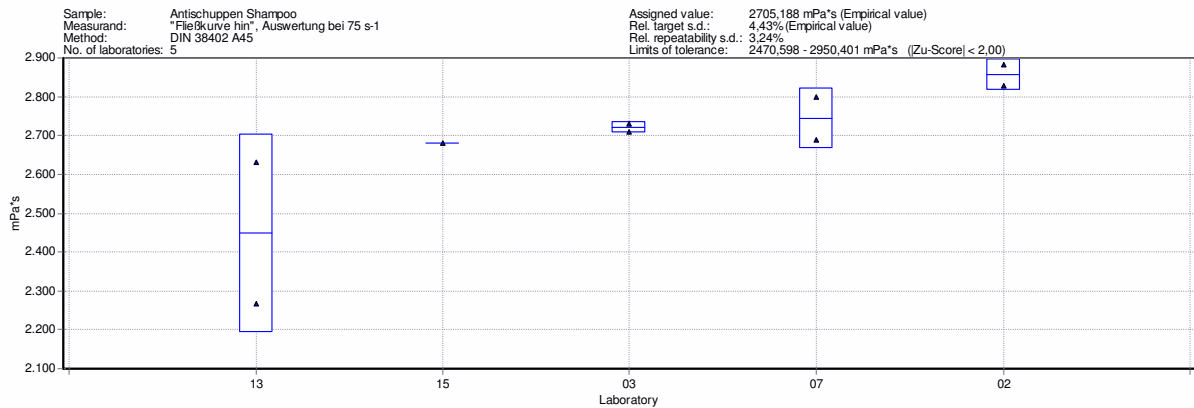
Bild 12. Viskosität, (25 s<sup>-1</sup>, zurück), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei $75 \text{ s}^{-1}$ (hin)

Den Parameter Viskosität ( $75 \text{ s}^{-1}$ , hin) bestimmten 5 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 2705 mPas, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 4,43 %.

Tabelle 5. Messwerte Viskosität ( $75 \text{ s}^{-1}$ , hin)

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (mPas)	-	2.886	2.720	-	-	-	2.745	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (mPas)	-	2.449*	-	2.680	-	-	-	-	-	-	-



ProLab 2009

Bild 13. Viskosität ( $75 \text{ s}^{-1}$ , hin), Graphische Darstellung der Messwerte

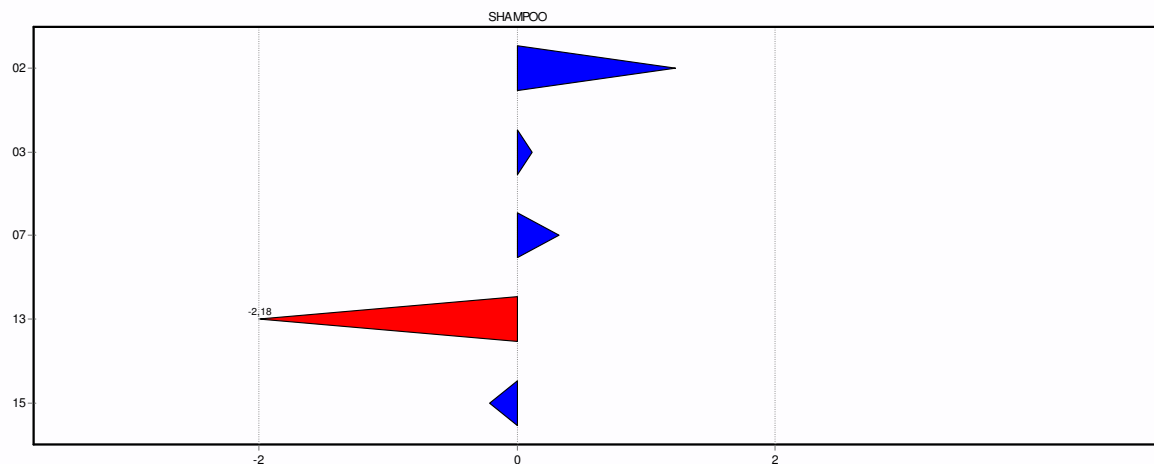


Bild 14. Viskosität ( $75 \text{ s}^{-1}$ , hin), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

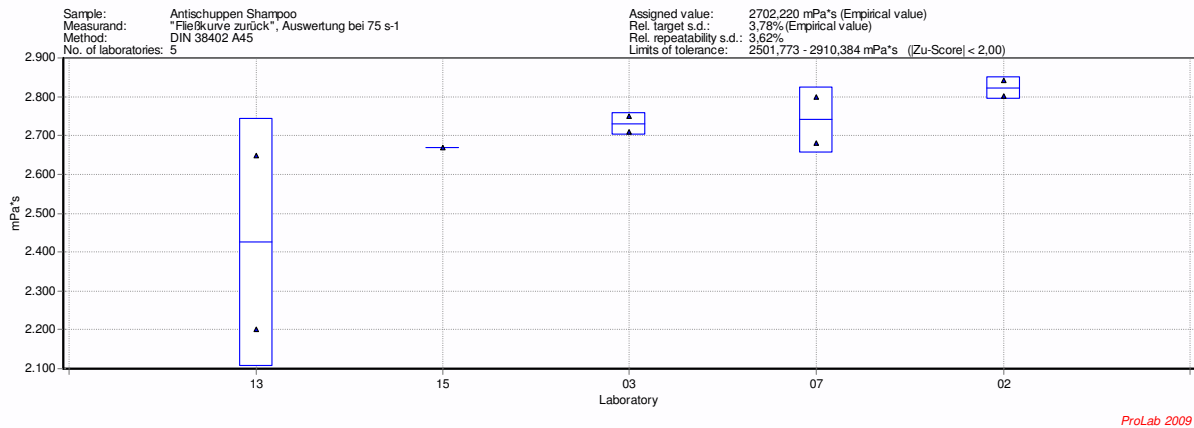


## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei 75 s<sup>-1</sup> (zurück)

Den Parameter Viskosität (75 s<sup>-1</sup>, zurück) bestimmten 5 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 2702 mPas, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 3,78 %.

Tabelle 6. Messwerte Viskosität (75 s<sup>-1</sup>, zurück)

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (mPas)	-	2.822	2.730	-	-	-	2.740	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (mPas)	-	2.425*	-	2.670	-	-	-	-	-	-	-



ProLab 2009

Bild 15. Viskosität (75 s<sup>-1</sup>, zurück), Graphische Darstellung der Messwerte

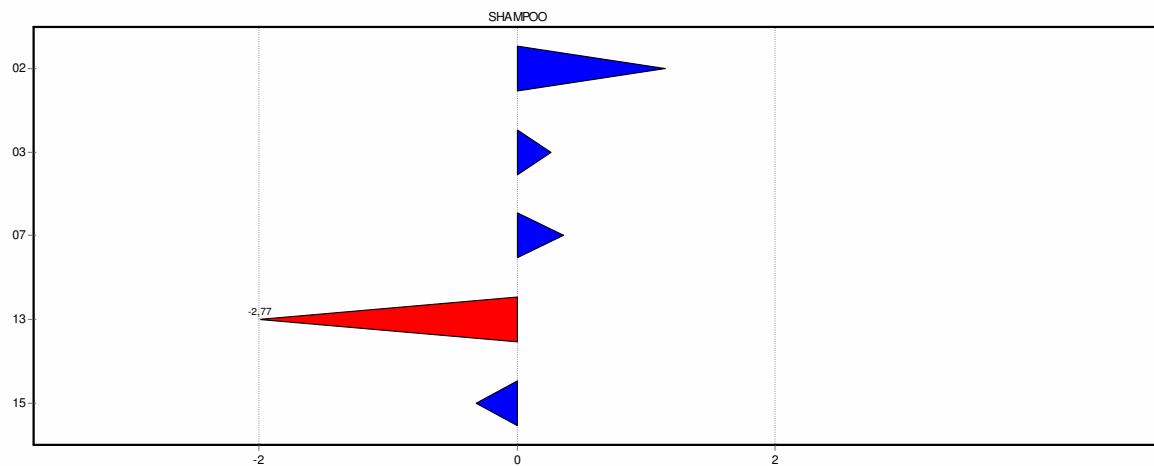


Bild 16. Viskosität (75 s<sup>-1</sup>, zurück), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung

Wie auch bei rheologischen Ringversuchen in anderen Arbeitskreisen so zeigte sich in unserem Ringversuch, dass die Streuung der Messwerte deutlich abnimmt wenn die Messvorschrift eindeutig vorgegeben wird. Weiterhin war die Probe keine Emulsion, so dass die Ausgangsbedingungen für ein Ergebnis mit guter Reproduzierbarkeit gegeben waren.

So kann festgehalten werden, dass bis auf einen alle Teilnehmer innerhalb einer guten Reproduzierbarkeit der Messergebnisse von besser als 2,5 % innerhalb des eigenen Labors lagen.

<b>Teilnehmer</b>	<b>Rel.Std.Abw.</b>
2	2,3 %
3	1,0 %
7	1,3 %
13	0,3 %
15	4,2 %

Tab. 1: % Abweichung vom Mittelwert je Teilnehmer

Auch die Abweichungen der einzelnen Messwerte vom Mittelwert aller Messungen der Teilnehmer liegen im vertretbaren Bereich.

<b>Teilnehmer</b>	<b>Rel.Std.Abw.</b>
2	3,9 %
3	1,0 %
7	2,9 %
13	7,0 %
15	0,8 %

Tab. 2: % Abweichung vom Mittelwert aller Messungen

Bezüglich der messtechnischen Abweichungen der gemessenen Viskositäten liegen die Teilnehmer in einem Bereich von:

<b>Teilnehmer</b>	<b>Abw.</b>
<b>2</b>	70 mPas
<b>3</b>	35 mPas
<b>7</b>	43 mPas
<b>13</b>	13 mPas
<b>15</b>	135 mPas

Tab. 3: Abweichung vom Mittelwert je Teilnehmer in mPas.

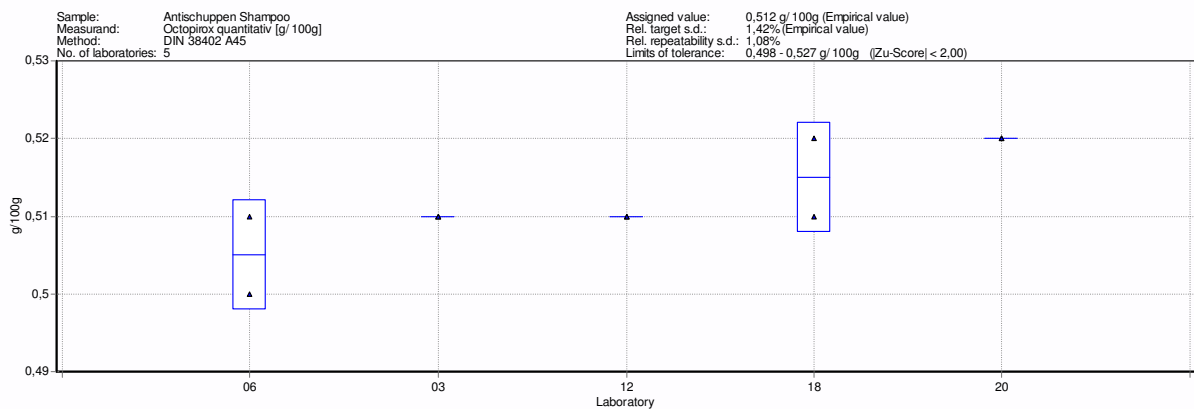
Entgegen der ersten Mitteilung hat die Fachgruppe beschlossen, die Rheologie Ergebnisse in die Auswertung zu integrieren.

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Octopirox

Den Parameter Octopirox bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,512 g/100g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,42 %.

Tabelle 9. Messwerte Octopirox

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	-	-	0,51	-	-	0,51	-	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	0,51	-	-	-	-	-	0,52	-	0,52	-	



ProLab 2009

Bild 22. Octopirox, Graphische Darstellung der Messwerte

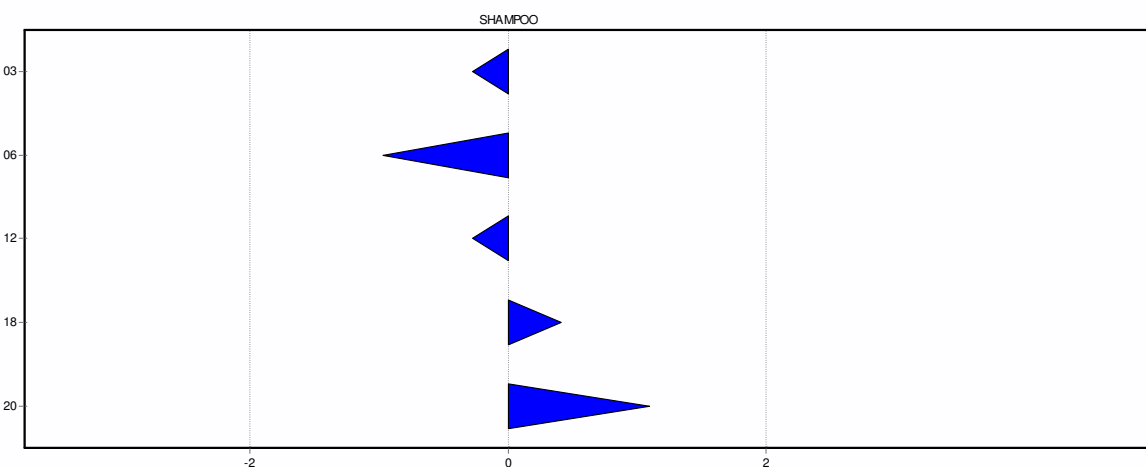


Bild 23. Octopirox, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Zinkpyrithion

Den Parameter Zinkpyrithion bestimmten 7 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0.794 g/100g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 18,44 %.

Tabelle 10. Messwerte Zinkpyrithion

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	-	0,99	0,73	0,72	-	-	-	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	1,06	-	-	-	-	-	0,71	0,63	0,77	-	

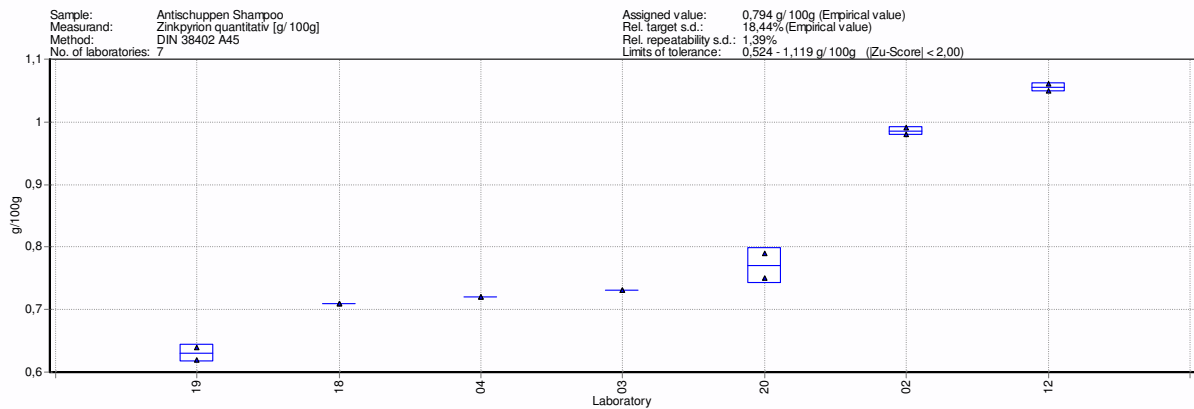


Bild 24. Zinkpyrithion Graphische Darstellung der Messwerte

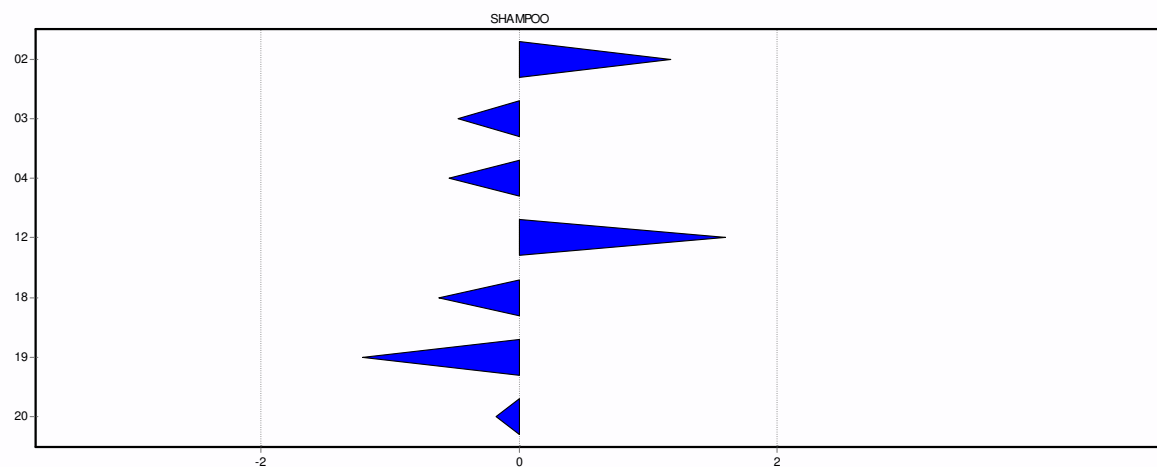


Bild 25. Zinkpyrithion, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Natriumbenzoat

Den Parameter Natriumbenzoat bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,598 g/100g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,42 %.

Tabelle 11. Messwerte Natriumbenzoat

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	-	0,59	0,61	-	-	0,60	0,59	-	-	0,64	0,66
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	0,56	-	-	-	0,60	-	0,50*	-	0,61	-	

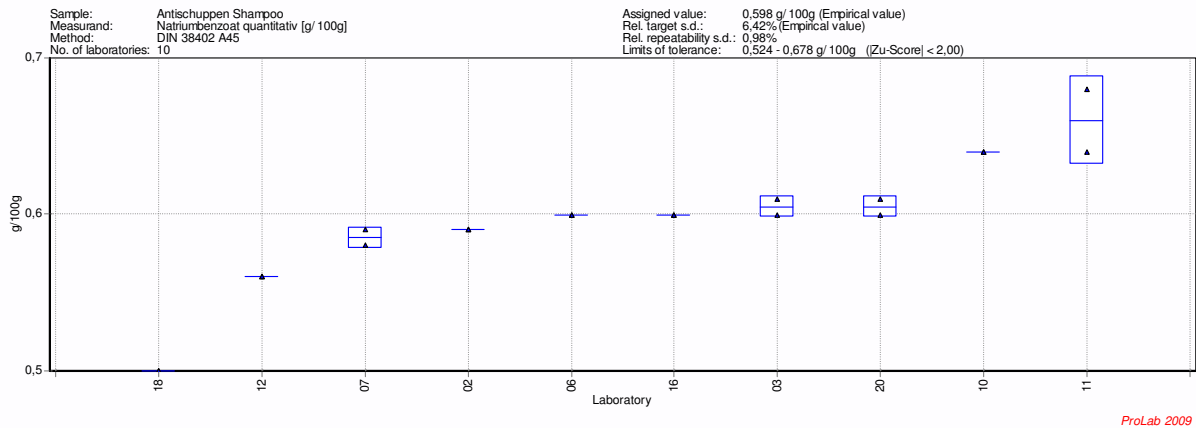


Bild 26. Natriumbenzoat Graphische Darstellung der Messwerte

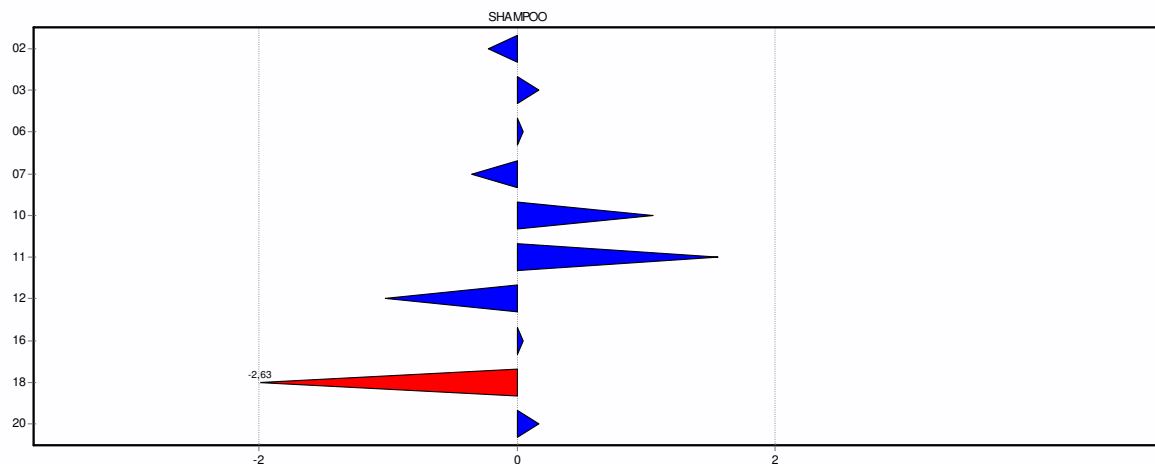


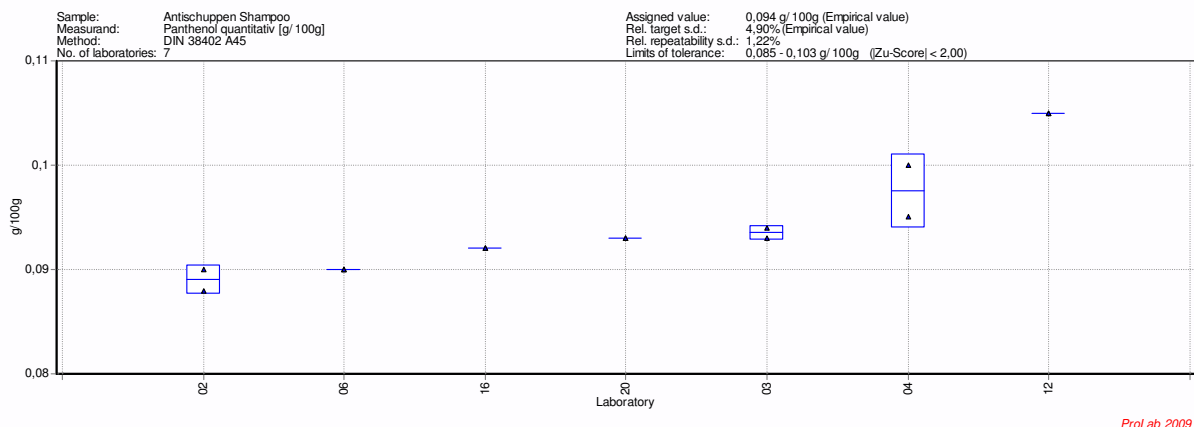
Bild 27. Natriumbenzoat, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Panthenol

Den Parameter Panthenol bestimmten 7 Labore, der errechnete Labormittelwert betrug 0,094 g/100g, die Vergleichs-Standardabweichung betrug 4,90 %.

Tabelle 12. Messwerte Panthenol

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	-	0,089	0,094	0,098	-	0,090	-	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	0,105*	-	-	-	0,092	-	-	-	0,093	-	



ProLab 2009

Bild 28. Panthenol, Graphische Darstellung der Messwerte

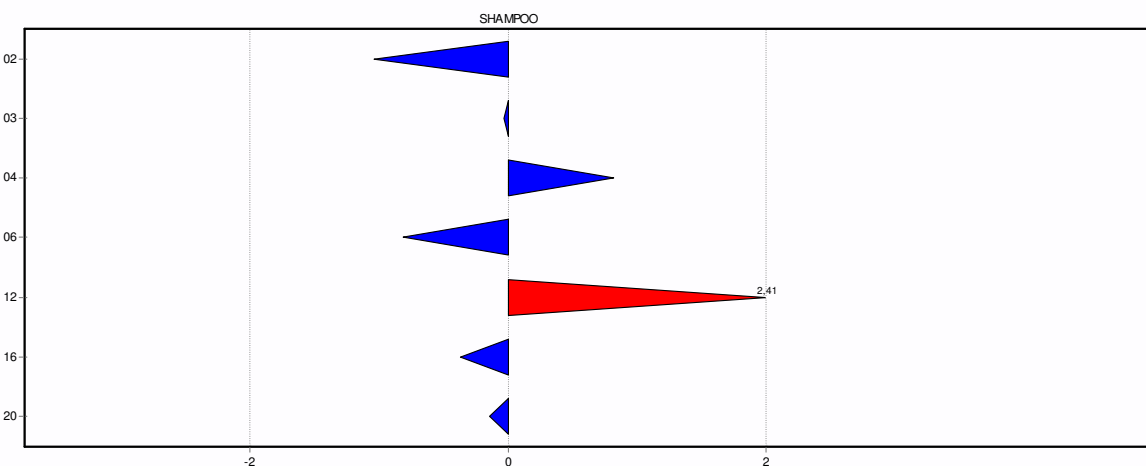


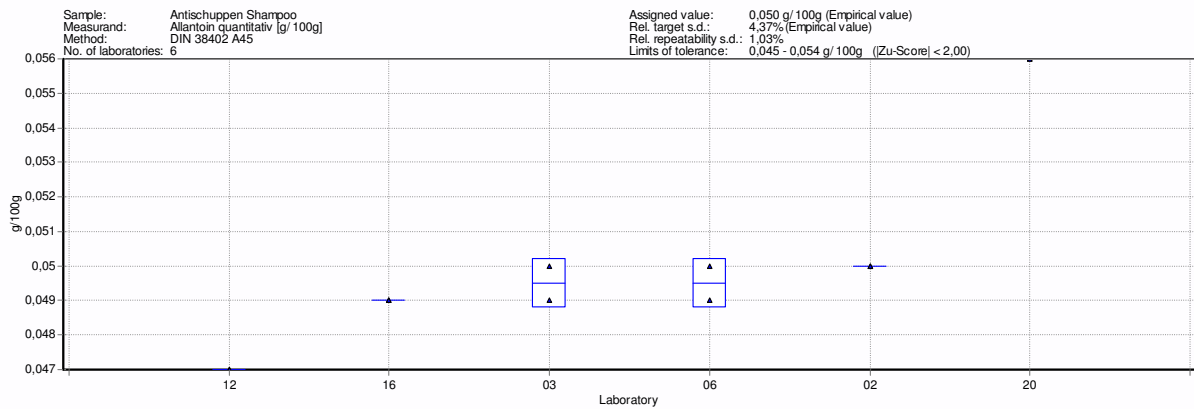
Bild 29. Panthenol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Anti-Schuppen Shampoo, Ergebnisübersicht Allantoin

Den Parameter Allantoin bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,050 g/100g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,37 %.

Tabelle 13. Messwerte Allantoin

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	-	0,050	0,050	-	-	0,050	-	-	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	0,047	-	-	-	0,049	-	-	-	0,056*	-	



ProLab 2009

Bild 30. Allantoin, Graphische Darstellung der Messwerte

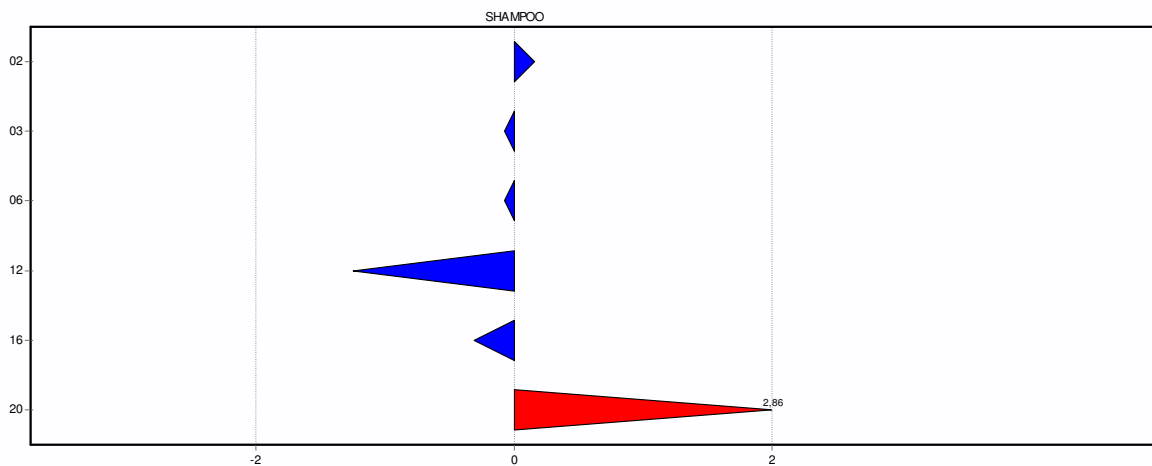


Bild 31. Allantoin, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

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

### Octopirox

Angaben zur Versuchsdurchführung: Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert 0,51 g/100g, rel. Vergleichsstandardabweichung 1,42%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 5 Laboratorien teilgenommen, alle erfolgreich

### Zinkpyrithion

Angaben zur Versuchsdurchführung: Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert 0,79 g/100g, rel. Vergleichsstandardabweichung 18,44%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 7 Laboratorien teilgenommen, alle erfolgreich

### Natriumbenzoat

Angaben zur Versuchsdurchführung: Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert 0,60 g/100g, rel. Vergleichsstandardabweichung 6,42%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 10 Laboratorien teilgenommen, davon 9 erfolgreich

### Panthenol

Angaben zur Versuchsdurchführung: Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert 0,094 g/100g, rel. Vergleichsstandardabweichung 4,90%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 7 Laboratorien teilgenommen, davon 6 erfolgreich

### Allantoin

Angaben zur Versuchsdurchführung: Angabe in g/100g  
Errechneter Sollwert 0,05 g/100g, rel. Vergleichsstandardabweichung 4,37%  
Ergebnisse der Teilnehmer: 6 Laboratorien teilgenommen, davon 5 erfolgreich

Die Streuungen der laborübergreifenden Wirkstoffanalysen lagen mit Ausnahme von Zinkpyrithion im Rahmen der vorjährigen Studien und der Erwartung für eine freie Wahl der chromatographischen Methode. Die rel. Vergleichsstandardabweichungen zwischen 1,42 und 6,42% sind durchaus akzeptabel, dagegen ist ein Wert von 18,44% für Zinkpyrithion nicht tragbar.

Eine Erklärung für die hohe Streuung (2 sehr hohe Gehalte) könnte ggf. auch die mögliche Verwendung eines anderen Verfahrens sein (z.B. eine Gehaltsbestimmung via Zinkanalyse).

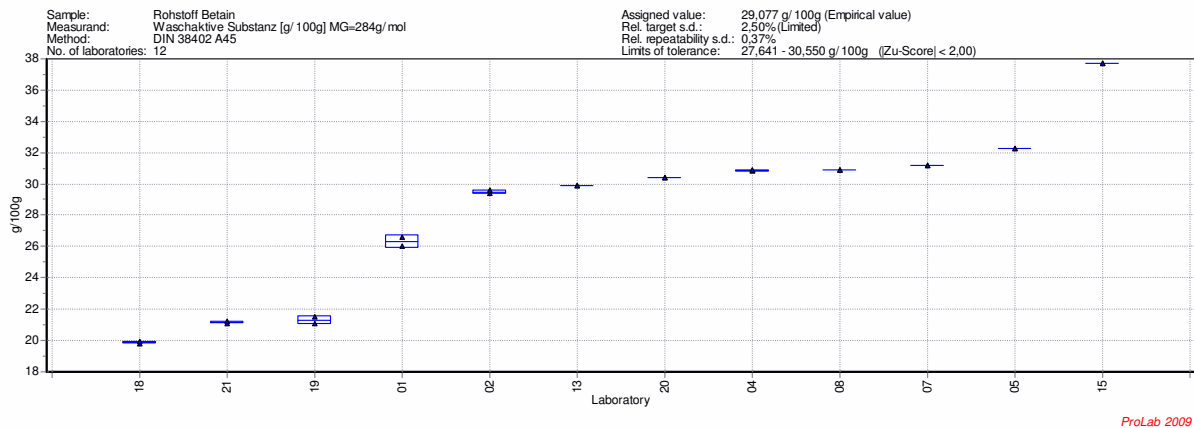


## Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht WAS-Gehalt

Den Parameter WAS-Gehalt ( $M = 284 \text{ g/mol}$ ) bestimmten 12 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt  $29,077 \text{ g/100 g}$ , die von der Fachgruppe geforderte Soll-Vergleichsstandardabweichung beträgt  $2,50 \%$ .

Tabelle 15. Messwerte WAS-Gehalt

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	26,3*	29,5	-	30,9*	32,2*	-	31,2*	30,9*	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	-	29,9	-	37,7*	-	-	19,9*	21,3*	30,4	21,2*	



ProLab 2009

Bild 34. WAS-Gehalt, Graphische Darstellung der Messwerte

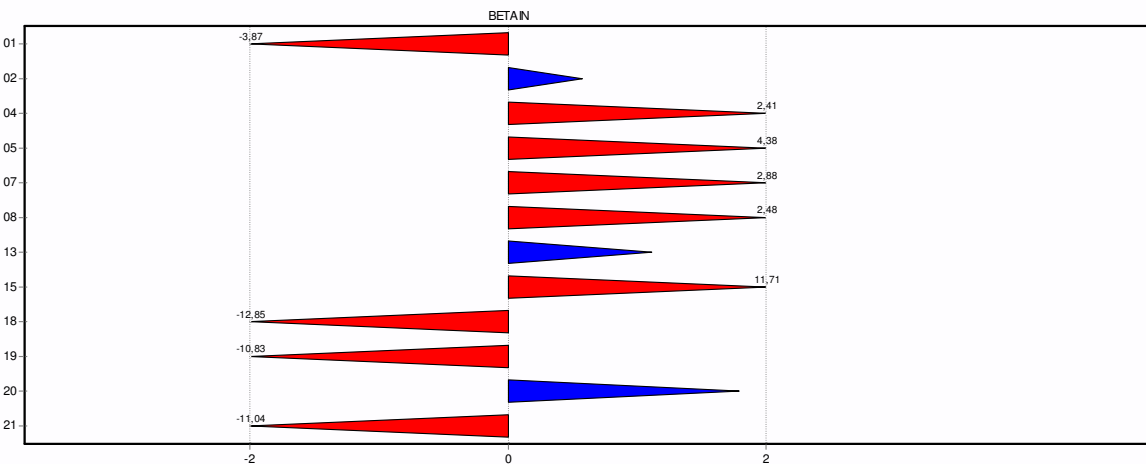


Bild 35. WAS-Gehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht pH-Wert bei 20 °C in 20%iger Verdünnung

Den Parameter pH-Wert bestimmten 19 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 7,105, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,51 %.

Tabelle 16. Messwerte pH-Wert (20%ig)

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert	7,14	7,29	-	6,97	7,10	7,13	7,16	7,10	7,10	6,98	7,19
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert	7,03	7,10	6,96	7,25	7,12	-	7,07	6,99	7,34*	7,11	

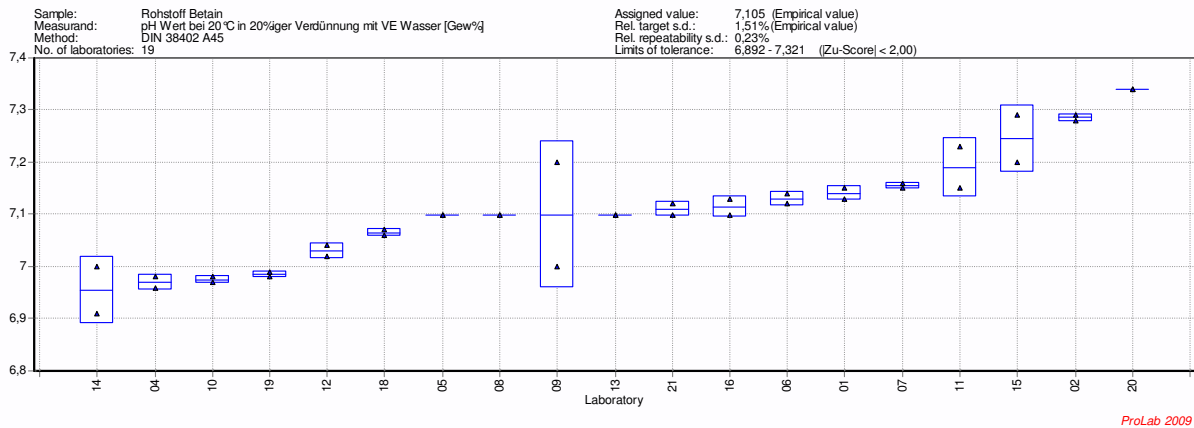


Bild 36. pH-Wert (20%ig), Graphische Darstellung der Messwerte

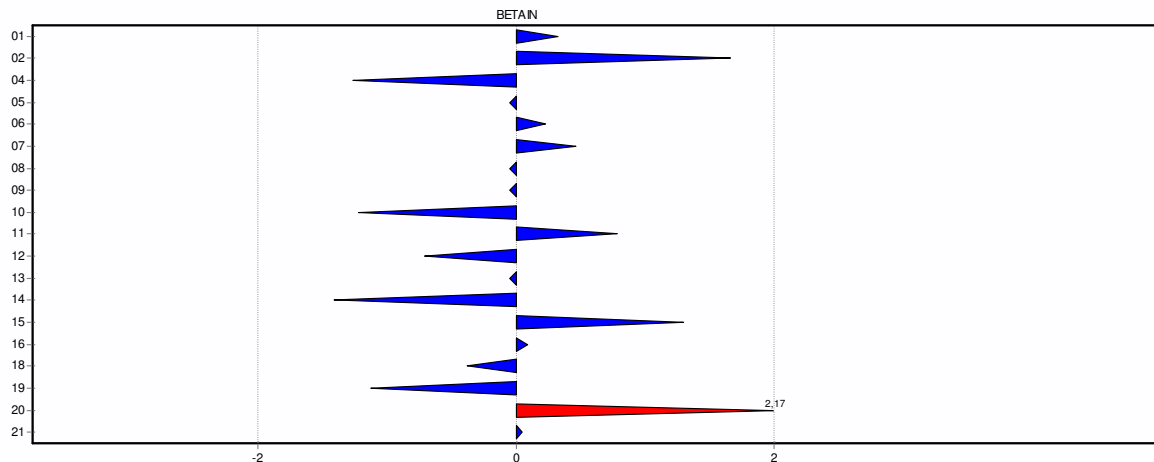


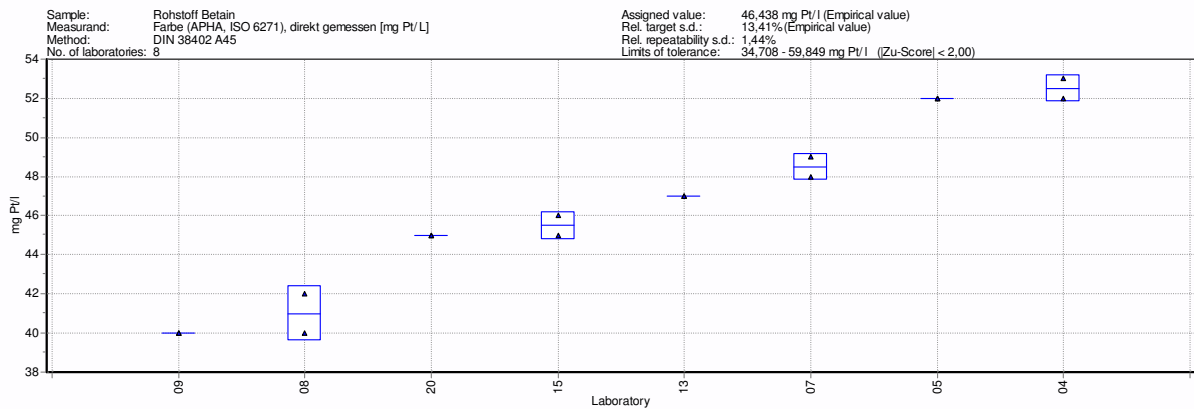
Bild 37. pH-Wert (20%ig), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht Farbe Apha

Den Parameter Farbe Apha gemäß ISO 6271 bestimmten 8 Labore, der errechnete Labor-  
 mittelwert beträgt 46,438 mg Pt/l, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 13,41 %.

Tabelle 17. Messwerte Farbe Apha

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (mg Pt/L)	-	-	-	53	52	-	49	41	40	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (mg Pt/L)	-	47	-	46	-	-	-	-	45	-	



ProLab 2009

Bild 38. Farbe Apha, Graphische Darstellung der Messwerte

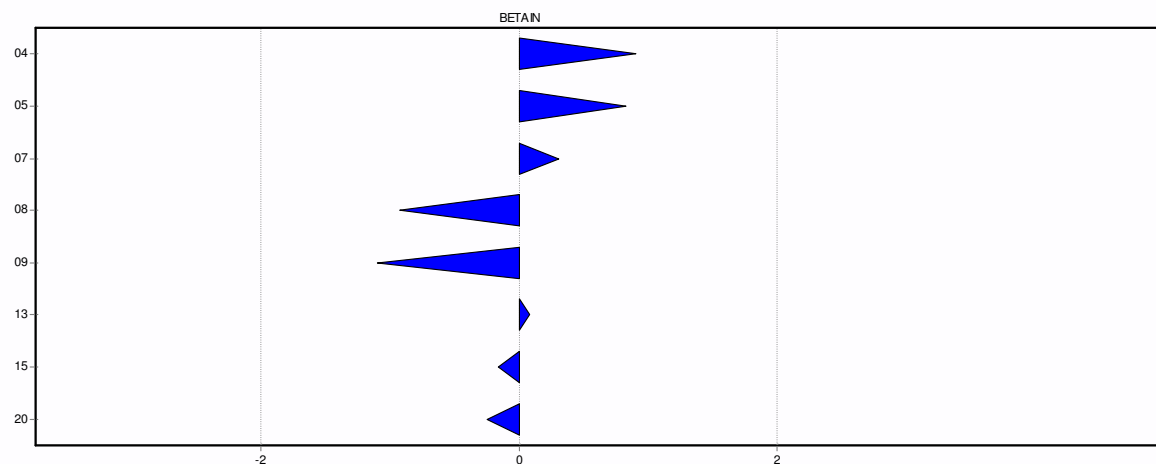


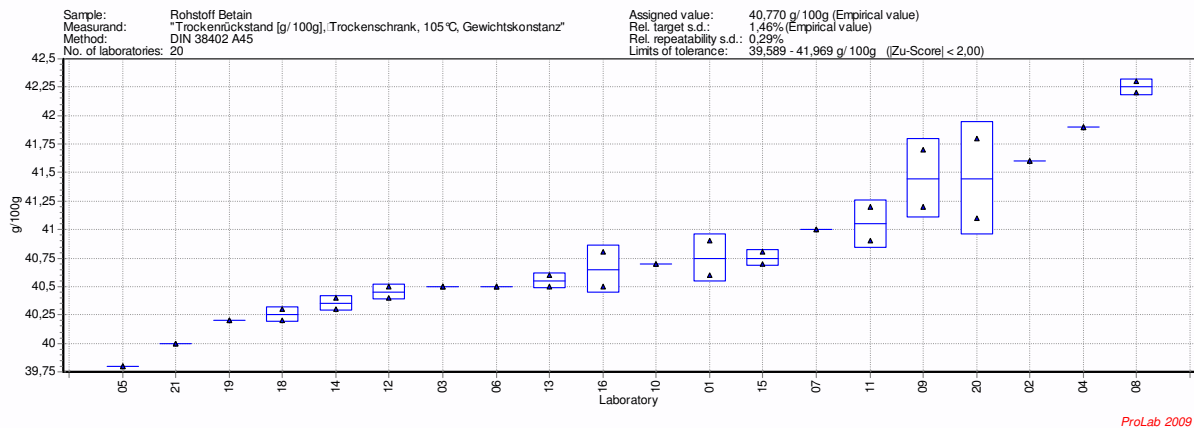
Bild 39. Farbe Apha, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Den Parameter Trockenrückstand (105 °C, Gewichtskonstanz) bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 40,770 g/100g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,46 %.

Tabelle 18. Messwerte Trockenrückstand

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	40,8	41,6	40,5	41,9	39,8	40,5	41,0	42,3*	41,5	40,7	41,1
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	40,5	40,6	40,4	40,8	40,7	-	40,3	40,2	41,5	40,0	



ProLab 2009

Bild 40. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte

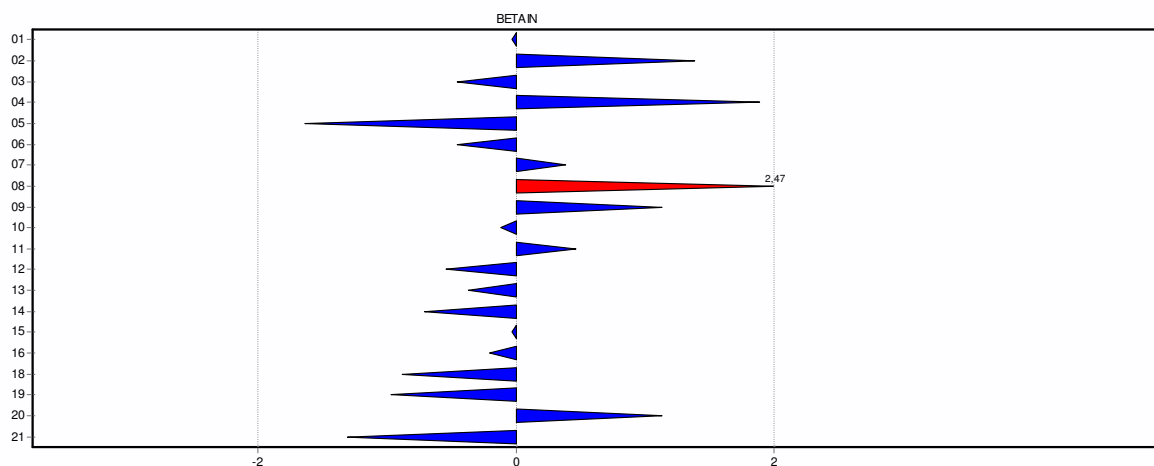


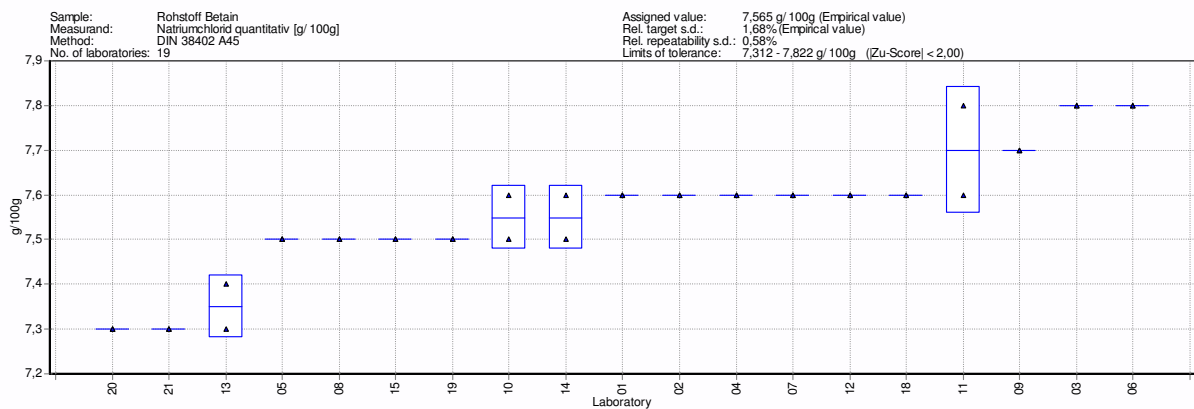
Bild 41. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht Natriumchlorid

Den Parameter Natriumchlorid bestimmten 19 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 7,565 g/100 g, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,68 %.

Tabelle 19. Messwerte Farbe Natriumchlorid

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (g/100g)	7,6	7,6	7,8	7,6	7,5	7,8	7,6	7,5	7,7	7,6	7,7
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (g/100g)	7,6	7,4	7,6	7,5	-	-	7,6	7,5	7,3*	7,3*	



ProLab 2009

Bild 42. Natriumchlorid, Graphische Darstellung der Messwerte

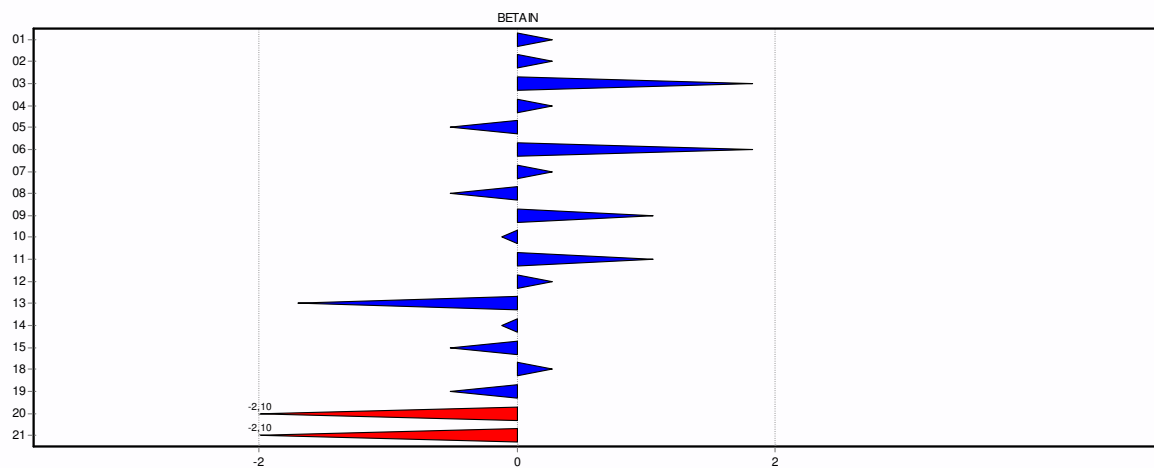


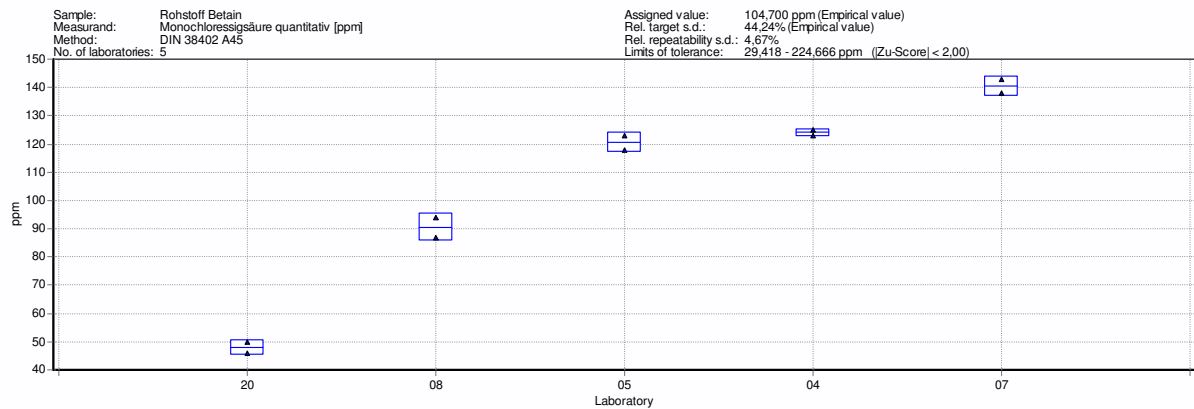
Bild 43. Natriumchlorid, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

## Rohstoff Betain, Ergebnisübersicht Monochloressigsäure

Den Parameter Monochloressigsäure bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 104,7 mg/kg, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 44%.

Tabelle 20. Messwerte Monochloressigsäure

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (ppm)	-	-	-	124	121	-	141	91	-	-	-
Labor Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Messwert (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	48	-	



ProLab 2009

Bild 44. Monochloressigsäure, Graphische Darstellung der Messwerte

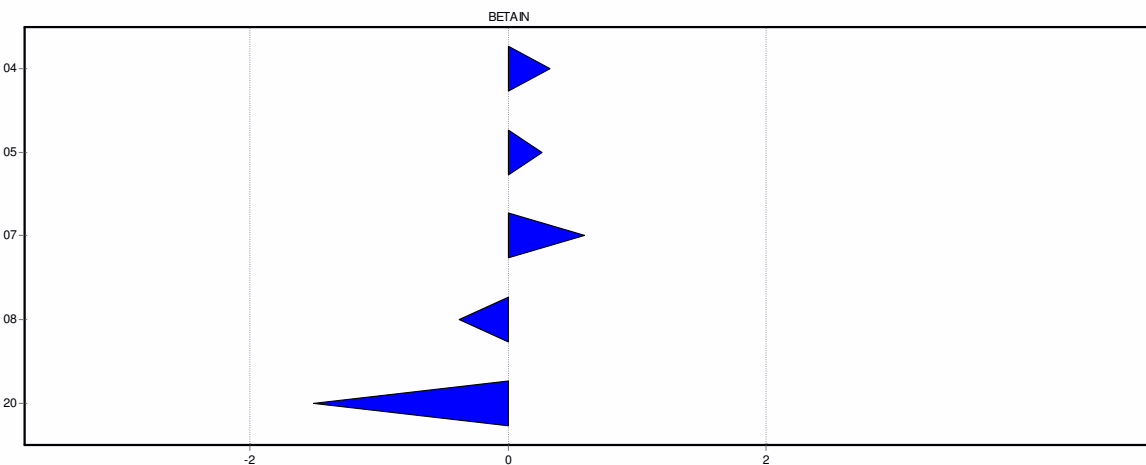


Bild 45. Monochloressigsäure, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

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

### WAS-Gehalt

Die errechnete relative Standardabweichung beträgt 10,3%. Dem gegenüber steht die von der Fachgruppe vorgegebene relative Standardabweichung von 2,5%. Von 12 Teilnehmern bei diesem Parameter haben nur 3 den „richtigen“ Wert bestimmt.

Insgesamt wurde die Fachgruppe von der großen Zahl an Teilnehmern, die diesen Parameter nicht bestanden haben, überrascht.

Bei einem der nächsten Ringversuche soll auf mögliche Gründe für dieses Ergebnis näher eingegangen werden.

Zu den anderen Parametern ist kein weiterer Kommentar notwendig.

## **Zusammenfassung / Schlussfolgerungen**

Die Fachgruppe Analytik konnte die Erfahrungen von bisher 7 Ringversuchen in 7 Jahren nutzen.

Insgesamt können 16 Teilnehmer auf einen erfolgreich abgeschlossenen Ringversuch stolz sein.

Für 2010 plant die Fachgruppe keinen Ringversuch.

Der Ringversuch 2011 ist in Vorbereitung. Für Anregungen, Wünsche und konstruktive Kritik ist die Fachgruppe immer offen. Bitte wenden Sie sich hierfür an den Fachgruppenleiter [Anton.wittersheim@kpss-hair.com](mailto:Anton.wittersheim@kpss-hair.com).

Darmstadt / Hamburg

März 2010

Anton Wittersheim und Dr. Claus-Peter Kramer