



Ringversuch 2016

Bestimmung physikalisch-chemischer
Parameter in einem Shampoo und ei-
nem Rohstoff

Durchgeführt von der Fachgruppe IX
der DGK

Düsseldorf, 31. Januar 2017



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Allgemeines	3
Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte	4
Zusammenfassung und Ausblick	6
Erläuterung zur Ergebnisübersicht	8
Shampoo, Ergebnisübersicht Trockenrückstand	9
Shampoo, Ergebnisübersicht Wassergehalt	10
Shampoo, Ergebnisübersicht pH-Wert	11
Shampoo, Ergebnisübersicht Dichte	12
Shampoo, Ergebnisübersicht Brechungsindex	14
Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der „klassischen“ physiko-chemischen Parameter des Shampoo	16
Shampoo, Ergebnisübersicht Rheologie	17
Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung	23
Shampoo, Ergebnisübersicht Ethylenglykoldistearat	26
Shampoo, Ergebnisübersicht Benzylalkohol	27
Shampoo, Ergebnisübersicht Milchsäure	28
Shampoo, Ergebnisübersicht Maleinsäure	29
Shampoo, Ergebnisübersicht Methylisothiazolinon	30
Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der Inhaltsstoffe des Shampoo	31
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Wassergehalt	32
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Dichte	33
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Brechungsindex	35
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Rheologie	37
Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung	41
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Glycerinmonooleat	42
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Glycerin	43
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Säurezahl	45
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Peroxidzahl	46
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Verseifungszahl	47
Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Iodzahl	48
Kommentar der Fachgruppe zur Glycerinmonooleat-Analytik.	50
Zusammenfassung / Schlussfolgerungen	52
Anhang	53



Allgemeines

In den letzten Jahren wurden durch die Fachgruppe 13 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). Aufgrund der positiven Resonanz durch die Teilnehmer entschloss sich die Fachgruppe, auch in 2016 einen Ringversuch durchzuführen, welcher wieder als Zertifikats-Ringversuch ausgerichtet wurde.

Das Kriterium für eine erfolgreiche Teilnahme ist, dass 80% der untersuchten Parameter erfolgreich bestimmt werden, d.h. dass der Z_U -Score innerhalb eines Toleranzbereiches von +2 bis -2 liegt (Details hierzu finden Sie unter dem Punkt „Statistik“). Dies setzt die Bestimmung von mindestens fünf Parametern durch das teilnehmende Labor voraus. Ist ein Parameter von weniger als 5 Laboratorien bestimmt worden, so wird dieser Parameter bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Angaben der Teilnehmer zur Methode sollten eindeutig sein; die pro Parameter geforderten zwei Werte sollen als Wiederholmessung aus einer einzigen Methode angegeben werden und nicht als zwei Werte aus unterschiedlichen Methoden. Wenn die Angaben nicht eindeutig sind, kann der Parameter nicht als bestanden gewertet werden.

Untersucht wurden diesmal ein Shampoo sowie ein Rohstoff. Sowohl das Shampoo als auch der Rohstoff wurden 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 „Shampoo“:

Trockenrückstand, Wassergehalt, pH-Wert, Dichte, Brechungsindex, Cetylalkohol, Glykoldistearat, Benzylalkohol, Milchsäure, Maleinsäure, Methylisothiazolinon, Rheologie

Ringversuch „Rohstoff“:

Wassergehalt, Dichte, Brechungsindex, Glycerinmonooleat, Glycerin, Säurezahl, Peroxidzahl, Verseifungszahl, Iodzahl und Rheologie.

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2016 als Laborvergleichsuntersuchung konzipiert und diente nicht der Validierung von Prüfmethoden. Daher wurden den Teilnehmern nur die zur Durchführung notwendigen Angaben zu Prüfmethoden vorgegeben.

Der Probenversand wurde im April 2016 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 31. Juni 2016. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte ab August 2016.

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 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:



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

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 (+ = zu viel 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 aller Laboratorien (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. Soll-Stdabw. (rel. Vergleichsstandardabweichung) ist die aus den Sollwerten und dem Labormittelwert errechnete relative Standardabweichung zwischen den Laboratorien. Auch hier gilt die über die Ermittlung des Mittelwertes erläuterte Methodik.

Rel. Wiederhol-Stdabw. ist die relative Standardabweichung der Mehrfachbestimmung eines Labors.

Toleranzgrenzen sind die ermittelten 2-Sigma-Warn Grenzen, 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.



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 2017 durchzuführen.

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

Die folgende Graphik liefert eine Übersicht über das Ergebnis der Teilnehmer, richtige Ergebnisse sind grün, falsche rot eingefärbt. Ein angemeldetes Labor hat keine Ergebnisse abgeliefert.

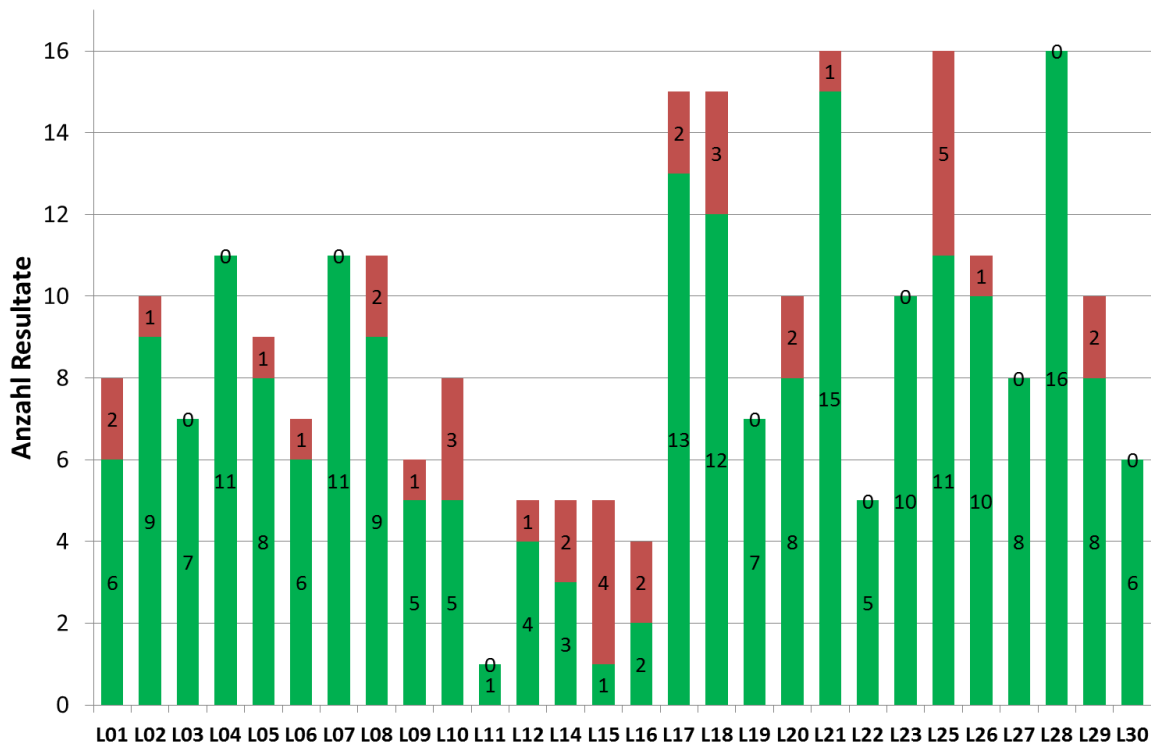


Abbildung 1: Ergebnisse der einzelnen Teilnehmer

6 von 30 in 2016 teilnehmenden und bewerteten Laboren haben alle abgegebenen Ergebnisse richtig bestimmt, 6 Labore konnten die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreichen. Zwei Labore hatten keine Ergebnisse eingereicht.

Das hier dargestellte Ergebnis darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Streuung der Messwerte bei vielen Parametern sehr groß war. Die entsprechende rel. 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.

In den folgenden Graphiken mit Z_u-Scores sind die „richtigen“ Ergebnisse (Z_u-score im Rahmen der zulässigen Toleranz, also <2,0) in blau und die „falschen“ Ergebnisse in rot dargestellt.

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter für die Shampoo.

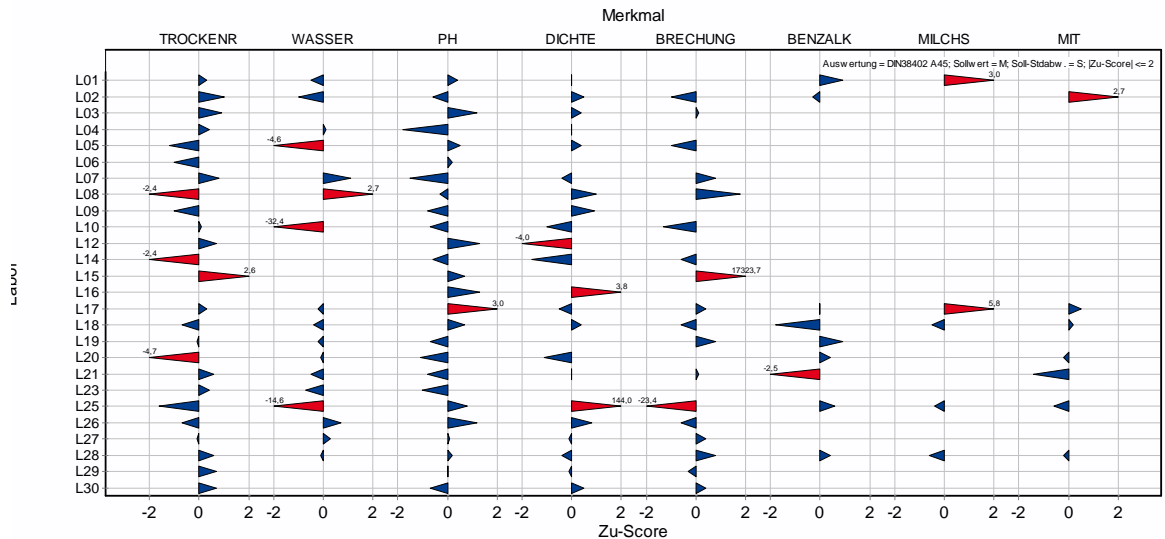


Abbildung 2: Zu-Scores pro Parameter; Matrix Shampoo

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter für den Rohstoff.

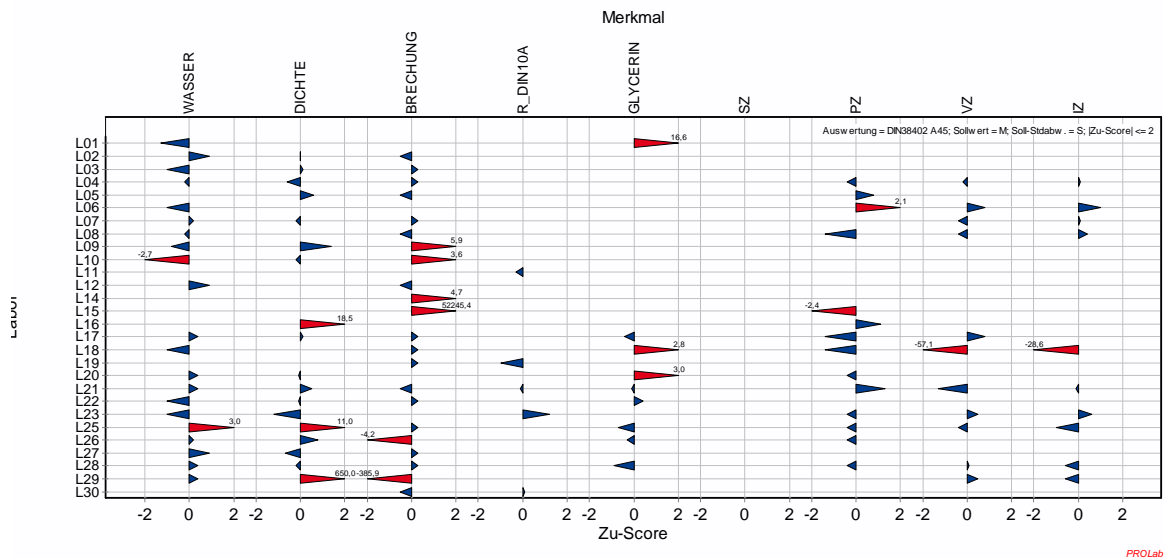


Abbildung 3: Zu-Scores pro Parameter; Matrix Rohstoff

Weitere Details werden in der Beschreibung der Versuchsergebnisse des jeweiligen Parameters genannt.



Erläuterung zur Ergebnisübersicht

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

- Angabe der Randbedingungen, die für die Bestimmung des Parameters von der Fachgruppe als notwendig erachtet wurden.
- Angabe über die Zahl der Labore, die diesen Parameter bestimmt haben, des errechneten Sollwertes (Mittelwertes) und der errechneten rel. Vergleichs-Standardabweichung und der rel. Wiederhol-Standardabweichung. Wurde ein Messwert mit einer anderen Anzahl von Nachkommastellen als vorgegeben mitgeteilt, so wurde der Messwert auf die vorgegebene Nachkommastellenzahl gerundet. Alle Berechnungen erfolgten mit der vorgegebenen Anzahl an Nachkommastellen
- 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 gelb bzw. rot unter Angabe des genauen Z_u Scores.

Shampoo, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wurden folgende Vorgaben gemacht: Infrarot-Trockner bei 105°C auf Filter für IR-Trockner bzw. Seesand, Einwaage 1,5 g, Gewichtskonstanz; Ergebnisangabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 25 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 29,8 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 7,40 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,83 %.

Tabelle 1: Messwerte Trockenrückstand

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)	30,5	32,0	31,9	30,7	27,2	27,6	31,6	24,6	27,8	30,0		31,3	24,8	35,9
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)		30,5	28,4	29,6	19,8	31,3		30,6	26,4	28,3	29,7	31,3	31,4	31,3

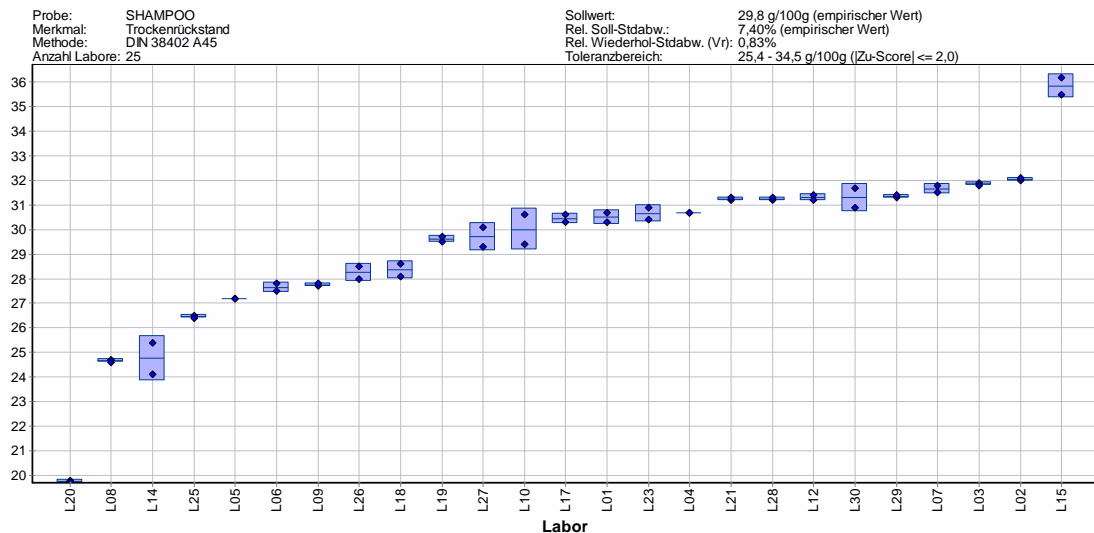


Abbildung 4: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Messwerte

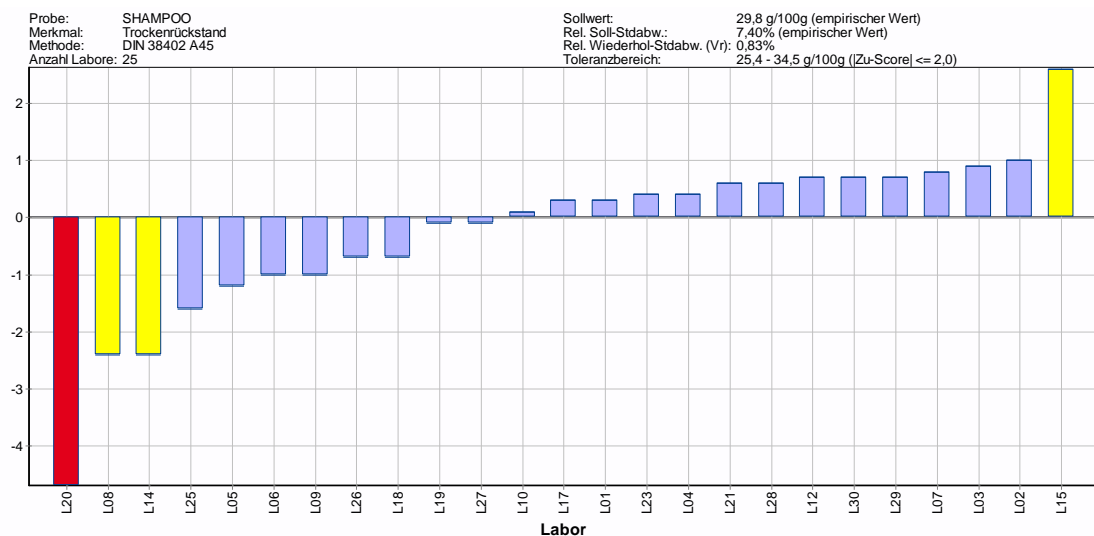


Abbildung 5: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Zu-Scores

Shampoo, Ergebnisübersicht Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Karl-Fischer; Ergebnisangabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Wassergehalt bestimmten 17 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 68,1 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,85 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,31 %.

Tabelle 2: Messwerte Wasser-Gehalt

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)	67,4	66,8		68,2	62,4		69,5	71,6		27,5				
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)		67,8	67,6	67,8	67,9	67,5		67,2	49,8	69,0	68,5	67,9		

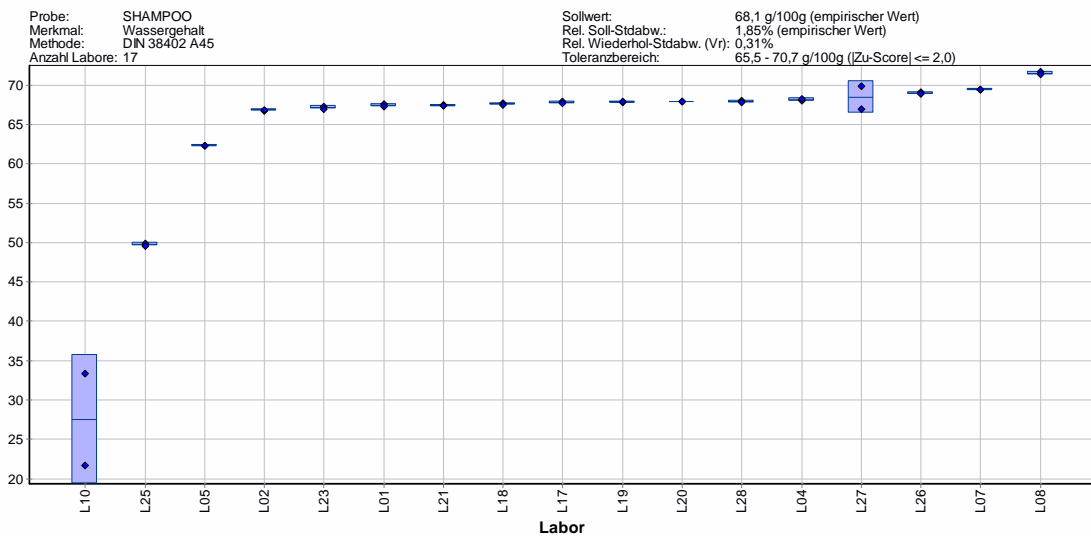


Abbildung 6: Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Messwerte

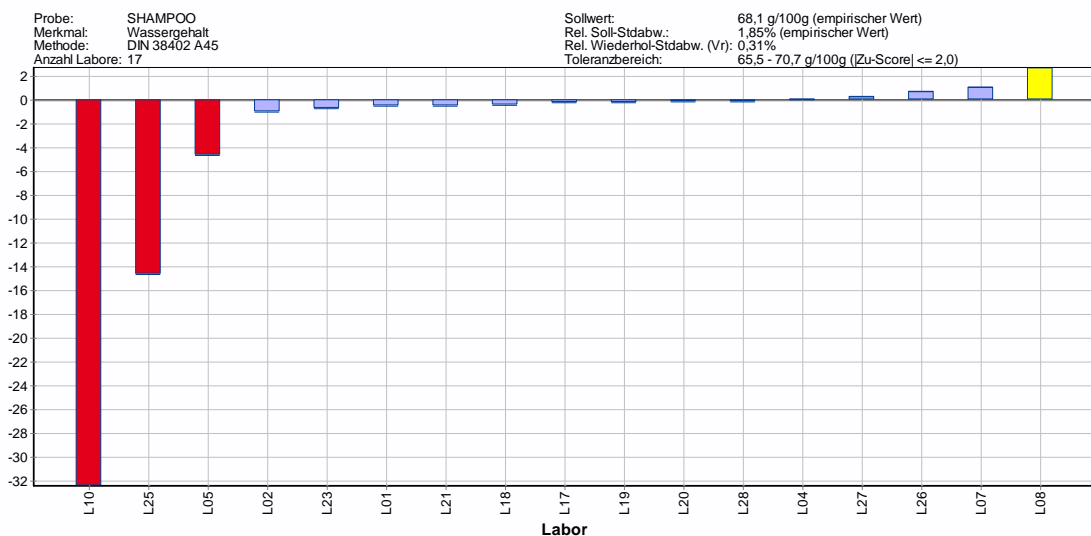


Abbildung 7: Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

Shampoo, Ergebnisübersicht pH-Wert

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurden folgende Vorgaben gemacht: direkt, 20°C; Ergebnisanzeige mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter pH-Wert bestimmten 26 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 3,23; die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,20 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,56 %.

Tabelle 3: Messwerte pH-Wert

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
pH-Wert	3,27	3,17	3,35	3,05	3,28	3,25	3,08	3,20	3,15	3,16		3,37	3,17	3,30
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
pH-Wert	3,36	3,54	3,30	3,16	3,12	3,15		3,13	3,31	3,35	3,24	3,25	3,23	3,16

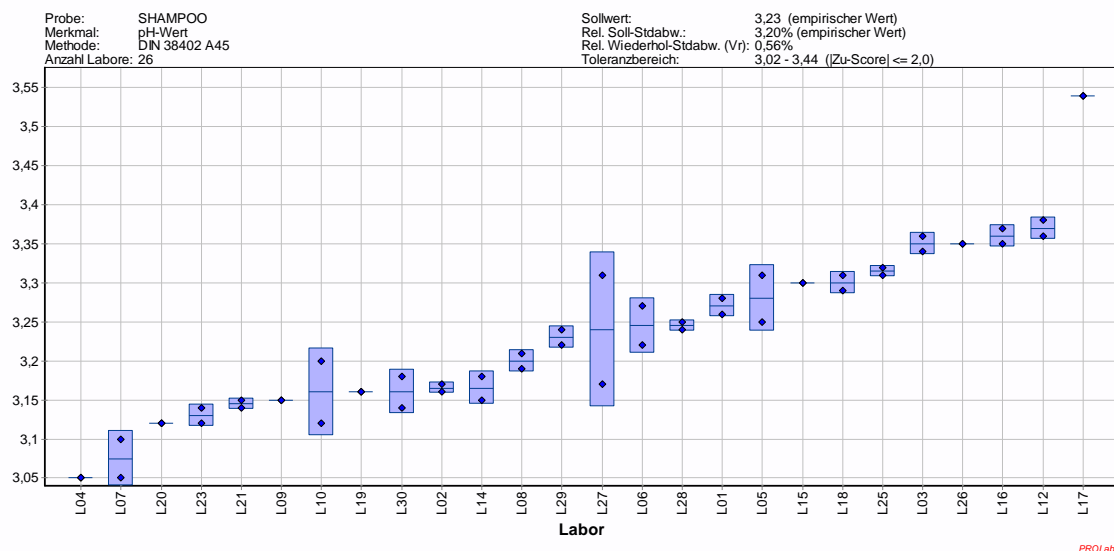


Abbildung 8: pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte

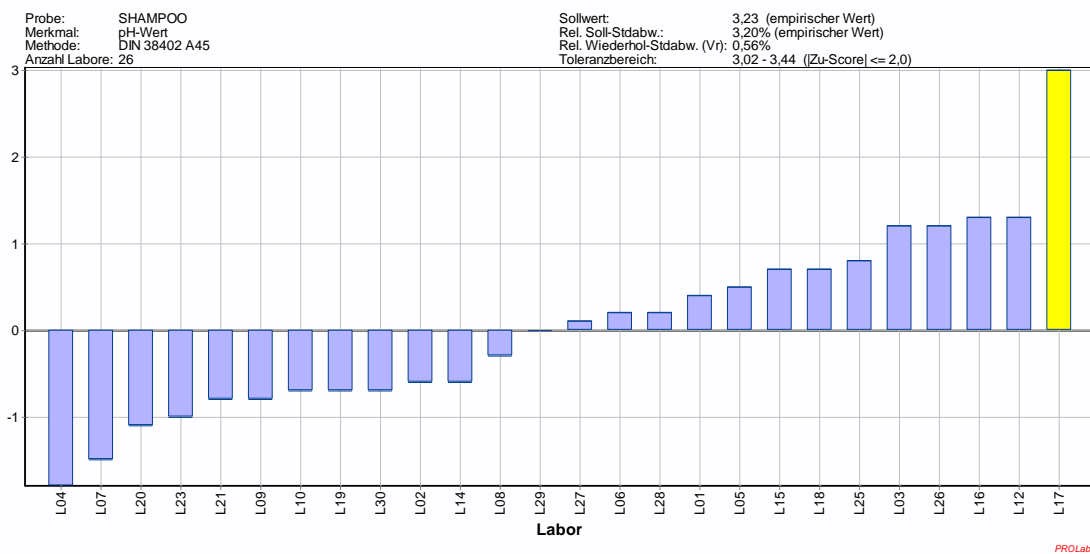


Abbildung 9: pH-Wert, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

Shampoo, Ergebnisübersicht Dichte

Zur Bestimmung der Dichte wurden folgende Vorgaben gemacht: 20°C; Ergebnisangabe in [g/mL] mit vier Nachkommastellen.

Den Parameter Dichte bestimmten 22 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,0471 g/mL, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,12 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,02 %.

Tabelle 4: Messwerte Dichte

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/mL)	1,0471	1,0476	1,0476	1,0471	1,0475		1,0465	1,0483	1,0482	1,0457		1,0420	1,0450	
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/mL)	1,0518	1,0465	1,0476		1,0457	1,0471			1,2273	1,0481	1,0469	1,0465	1,0469	1,0476

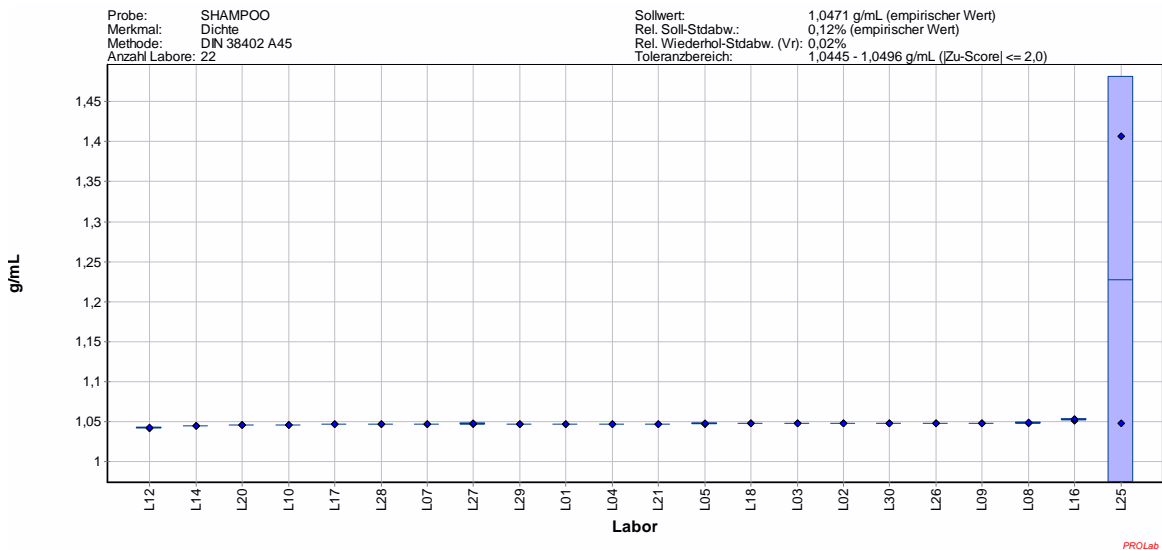


Abbildung 10: Dichte, graphische Darstellung der Messwerte

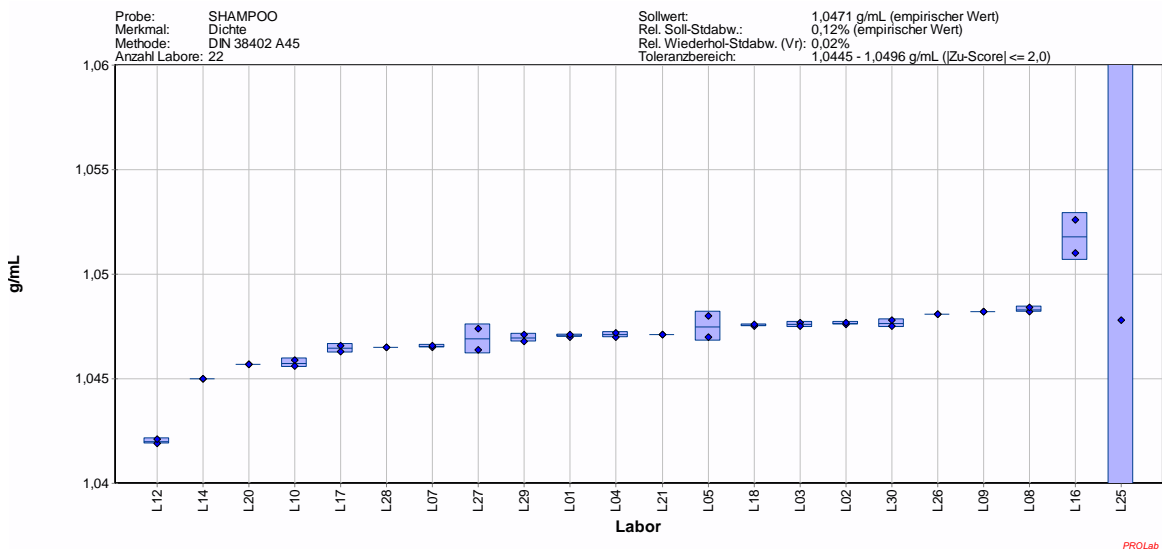


Abbildung 11: Dichte, graphische Darstellung der Messwerte ohne Labor 25

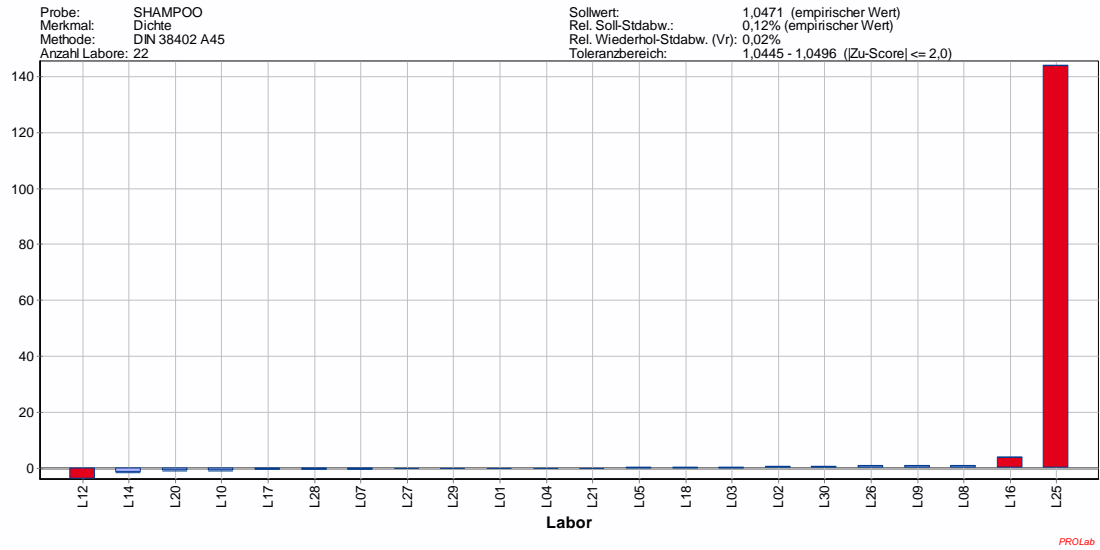


Abbildung 12: Dichte, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

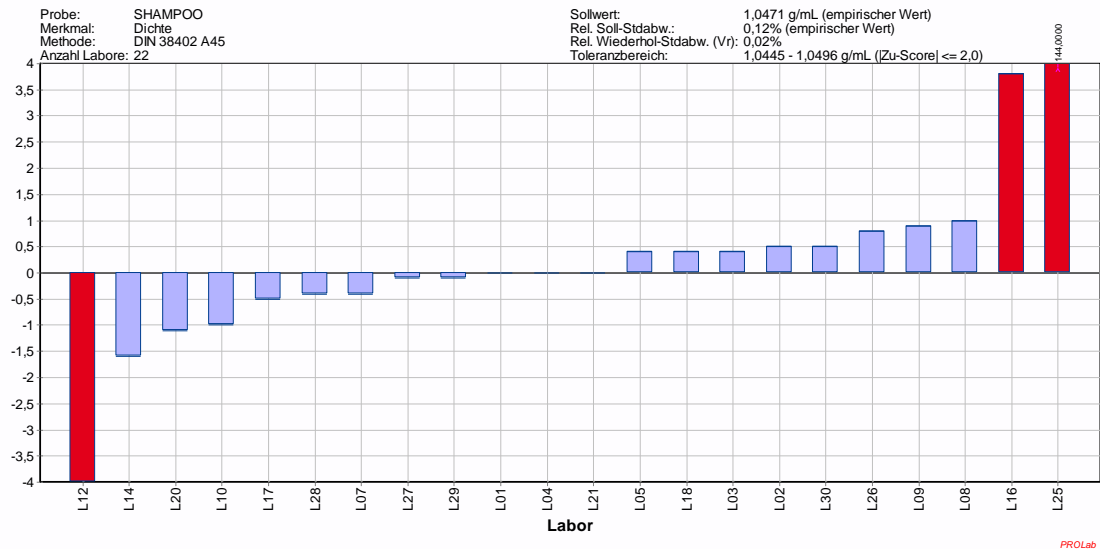


Abbildung 13: Dichte, graphische Darstellung der Zu-Scores ohne Labor 25

Shampoo, Ergebnisübersicht Brechungsindex

Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden folgende Vorgaben gemacht: 20°C; nD mit drei Nachkommastellen.

Den Parameter Brechungsindex bestimmten 18 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,375, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,11 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,04 %.

Tabelle 5: Messwerte Brechungsindex

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert		1,373	1,375		1,373		1,376	1,377		1,373			1,374	26,45
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert		1,375	1,374	1,376		1,375			1,341	1,374	1,375	1,376	1,375	1,375

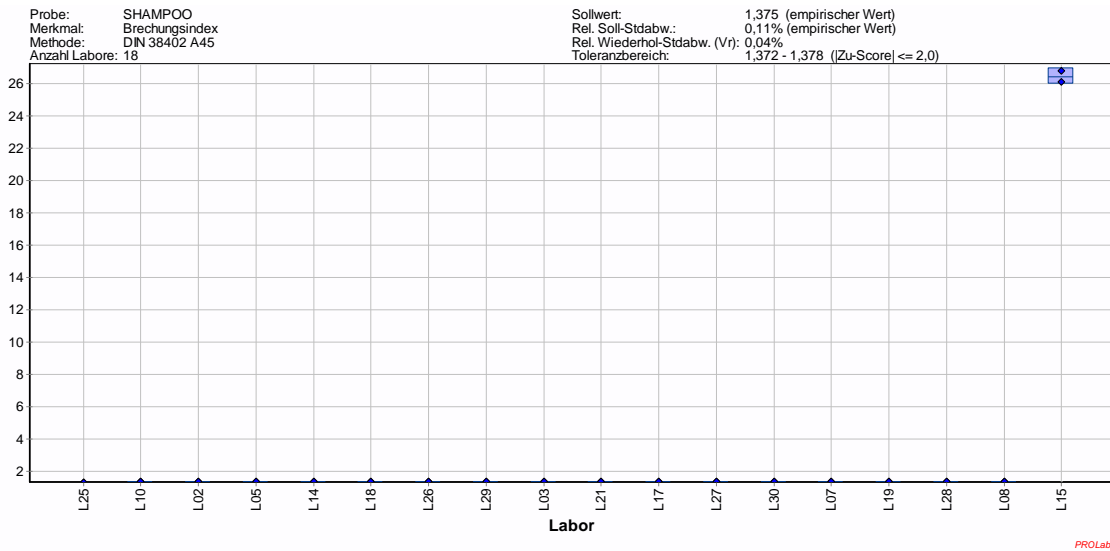


Abbildung 14: Brechungsindex, graphische Darstellung der Messwerte

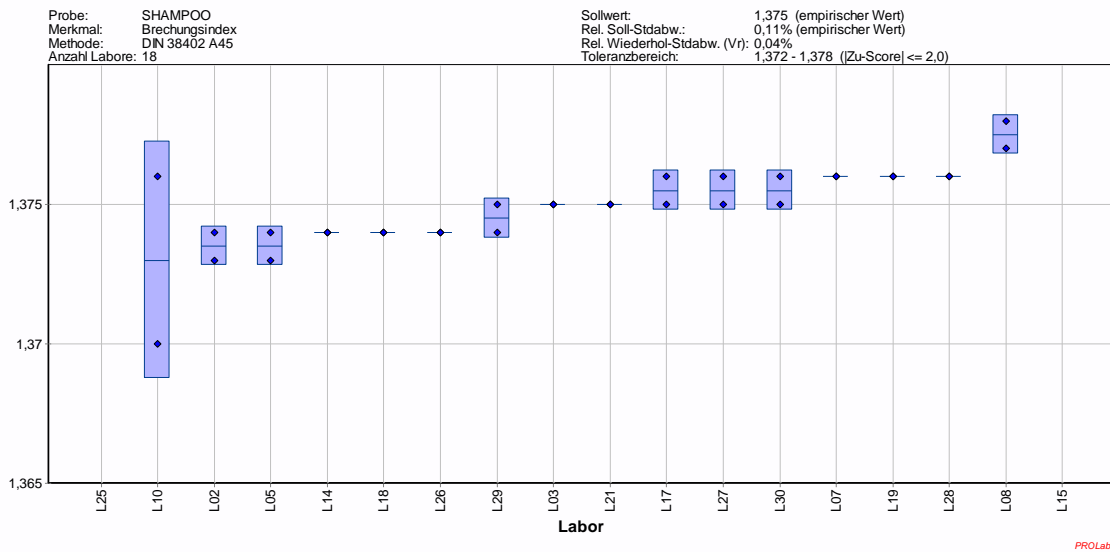


Abbildung 15: Brechungsindex, graphische Darstellung der Messwerte ohne Labor 15

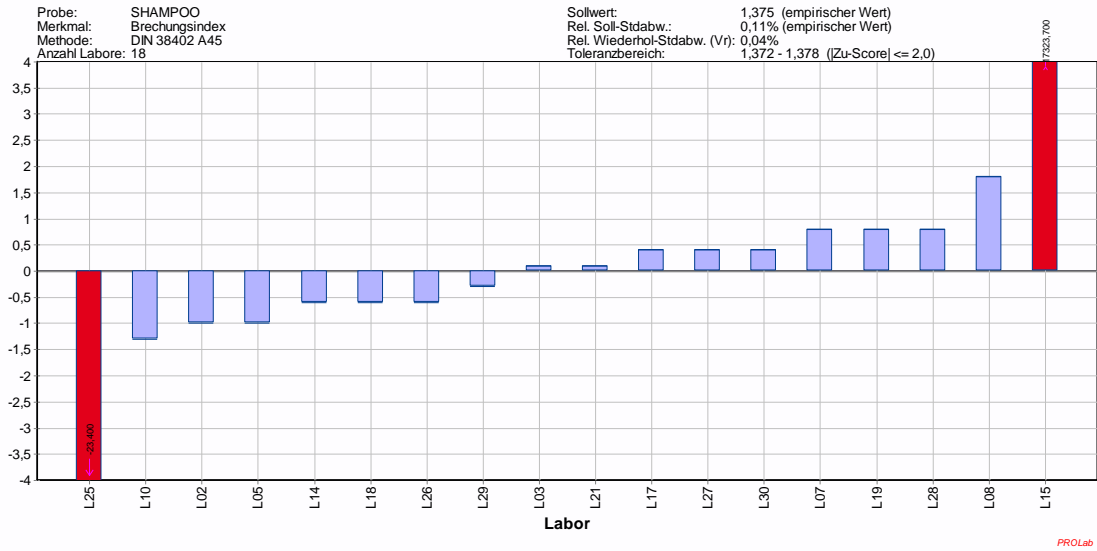


Abbildung 16: Brechungsindex, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer. Die Zu-Scores von Labor 25 (-23,4) und Labor 15 (17324) sind nicht dargestellt.

Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der „klassischen“ physiko-chemischen Parameter des Shampoo

Trockenrückstand

Errechneter Sollwert 29,8 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 7,40 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,83 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 25 Laboratorien teilgenommen, 21 waren erfolgreich

L20: Trockenschrank, sonst keine weiteren Angaben. Auch Trockenschrank verwendet, Labor Nr.: 18, 19, 20, 23, 25, 26, 27, 28. Diese Labore liegen in ihren Ergebnissen in etwa im mittleren Bereich der Ergebnisse, so dass die Fachgruppe keinen systematischen Fehler erkennen kann.

Die Fachgruppe empfiehlt, bei Anwesenheit von Feuchthaltemitteln im Produkt, wie z.B. Glycerin, bei der Bestimmungsmethode zu berücksichtigen, dass die jeweiligen Methoden nicht austauschbar sind und zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können.

Wassergehalt

Errechneter Sollwert 68,1 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,85 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,31 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 17 Laboratorien teilgenommen, 13 waren erfolgreich.

L10: Angabe zur Methode „drift“. L05: „... konnte nicht sinnvoll bestimmt werden, gelartige Partikel ...“

Anmerkung der Fachgruppe: Die Teilnehmer sollten die Plausibilität ihrer Ergebnisse z.B. gegen den Trockengehalt abgleichen. Eine Mittelwertbildung von zwei völlig unterschiedlichen Messwerten ist generell nicht zulässig. Wenn Ergebnisse schon als nicht sinnvoll erkannt wurden, dann macht auch eine Ergebnisabgabe keinen Sinn.

pH-Wert

Errechneter Sollwert 3,23; rel. Vergleichsstandardabweichung 3,20 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,56 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 26 Laboratorien teilgenommen, 25 waren erfolgreich

Die Fachgruppe empfiehlt den Laboren mit hoher Wiederhol-Standardabweichung, ihre Geräte / die Kalibrierung zu überprüfen.

Dichte

Errechneter Sollwert 1,0471 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,12 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,02 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 22 Laboratorien teilgenommen, 19 waren erfolgreich

L25 hat wahrscheinlich einen Zahlendreher im Ergebnis und damit diesen Parameter nicht bestanden (1,0478 und 1,4068).

Brechungsindex

Errechneter Sollwert 1,375; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,11 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,04 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 18 Laboratorien teilgenommen, 16 waren erfolgreich

L25 hat die Probe entgegen der Vorgabe verdünnt. L15 hat den Brix Wert angegeben. Beide haben dadurch diesen Parameter nicht bestanden.

Trotz trüber Probe waren die abgegebenen Werte sehr homogen (bis auf die Ausnahmen).



Shampoo, Ergebnisübersicht Rheologie

Vorgegeben war die Bestimmung der Viskosität eines Shampoo bei 20°C in mPas. Die Messungen konnten nach DIN 53019 oder nach der neu entwickelten DGK-Methode erfolgen. Zur DIN Messung war vorgegeben, dass Messungen im dynamischen Fließgleichgewicht (abzulesen nach 2 Minuten) bei Scherraten von 10s^{-1} , 50s^{-1} und wieder 10s^{-1} durchzuführen sind. Alle Messungen sollten bei 20°C durchgeführt werden.

Insgesamt 4 Labore gaben Ergebnisse von DIN Messungen ab, nur 2 Labore machten Messungen mit der DGK-Methode.

Die Anzahl der Teilnehmer an den Messungen für beide Versuchsdurchführungen war weniger als 5. Daher kann der Parameter Viskosität dieses Mal nicht in die Gesamtbetrachtung des Ringversuchs mit einbezogen werden. Somit wird keine Laborbewertung nach Z-Score ausgewertet.

Die gewohnten Darstellungen wurden aus Übersichtsgründen beibehalten.



Für die Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (1. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 10838 mPa s, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 5,29 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,21 %.

Da hier nur 4 Labore Messwerte abgaben, geht dieser Parameter nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein.

Tabelle 6: Messwerte Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (1. Messung)

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (mPa s)											10950			
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (m Pa s)				11366		11059								9926

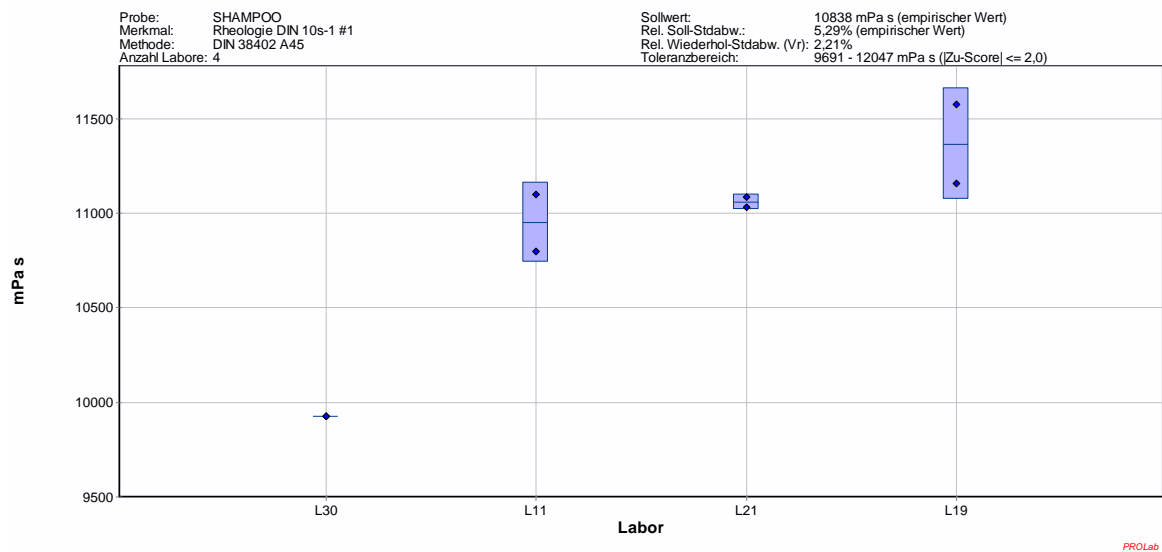


Abbildung 17: Viskosität (10 s⁻¹, erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte



Für die Viskosität bei 50 s⁻¹ nach DIN 53019 errechnet sich ein Labormittelwert von 4527 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 8,55 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,80 %.

Auch dieser Parameter geht nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein, da nur 4 Labore Messwerte lieferten.

Tabelle 7: Messwerte Viskosität bei 50 s⁻¹ nach DIN 53019

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (mPa s)											4500			
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (mPa s)				5686		4232								4270

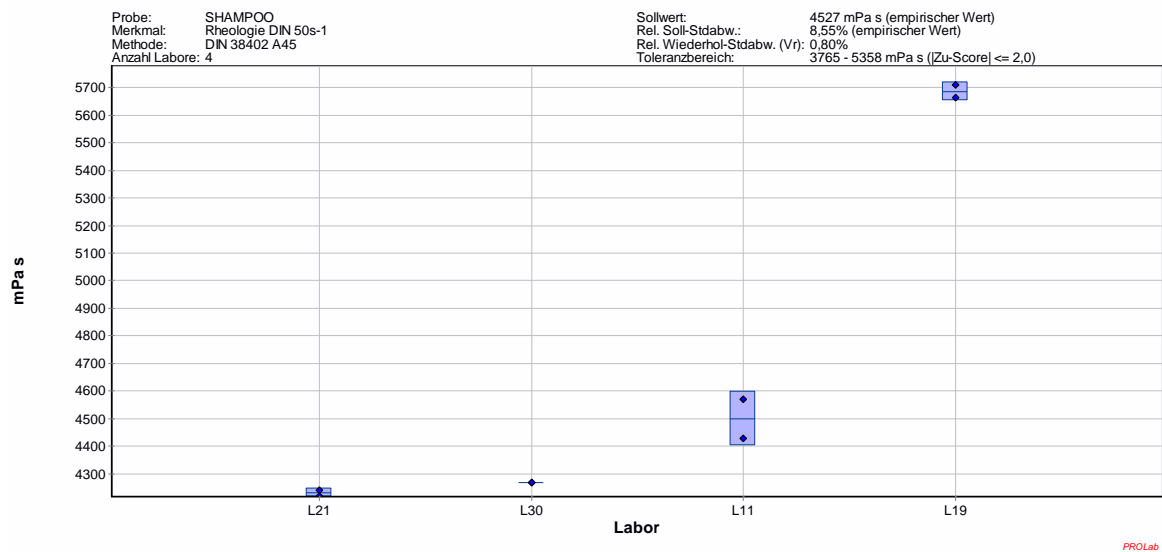


Abbildung 18: Viskosität (50 s⁻¹) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte



Für die Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (2. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 10695 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,73 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,77 %.

Auch dieser Parameter geht nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein, da nur 4 Labore Messwerte lieferten.

Tabelle 8: Messwerte Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (2. Messung)

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Viskosität (mPas)											11050			
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Viskosität (mPas)				10649		10726								10356

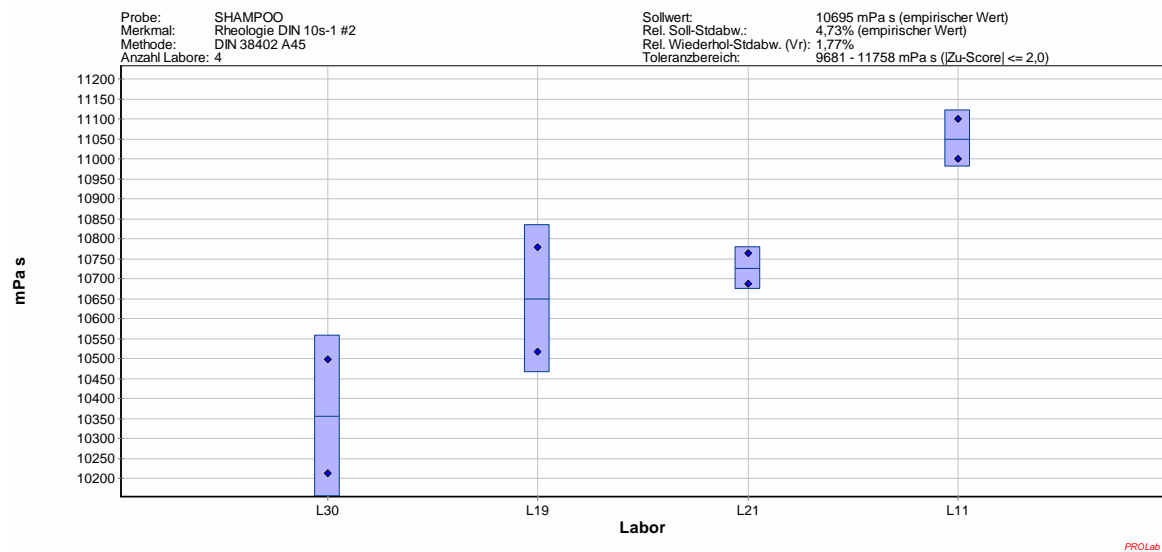


Abbildung 19: Viskosität (10 s⁻¹, zweite Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte



Rheologische Messungen nach der DGK-Methode wurden von nur 2 Laboren durchgeführt. Für die Viskositätszahl nach der DGK-Methode errechnet sich ein Labormittelwert von 8728 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 7,98 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,73 %.

Tabelle 9: Messwerte Viskositätszahl nach der DGK-Methode

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Viskosität (mPas)														
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Viskosität (mPas)						8905								8550

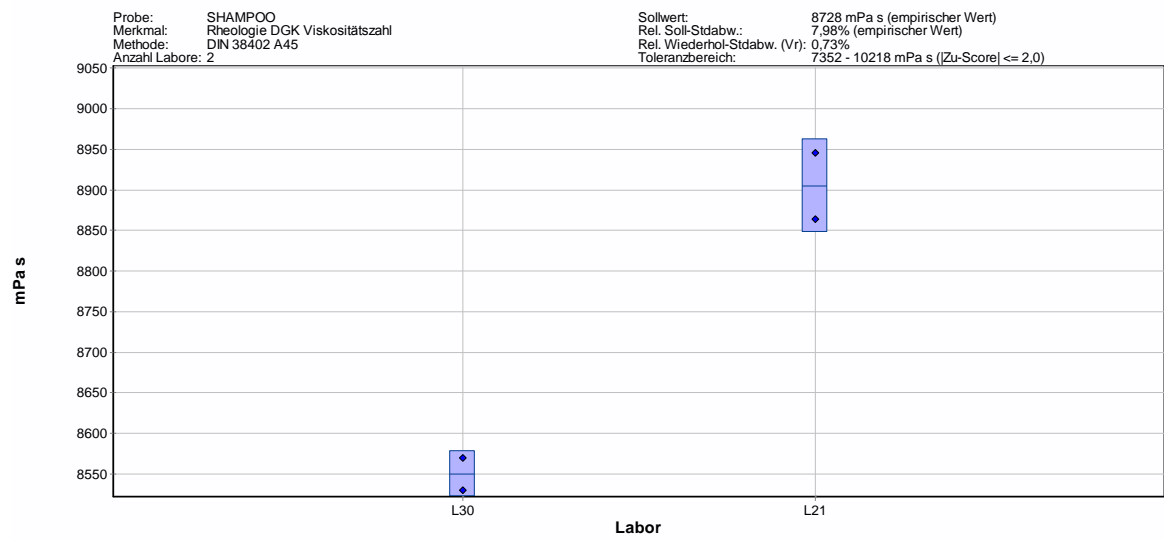


Abbildung 20: Viskositätszahl nach der DGK-Methode, graphische Darstellung aller Messwerte



Für den Fließpunkt nach der DGK-Methode errechnet sich ein Labormittelwert von 14.800 Pa, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 68 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 15 %.

Tabelle 10: Messwerte Fließpunkt nach der DGK-Methode

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Fließpunkt (Pa)														
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Fließpunkt (Pa)						17745								11763

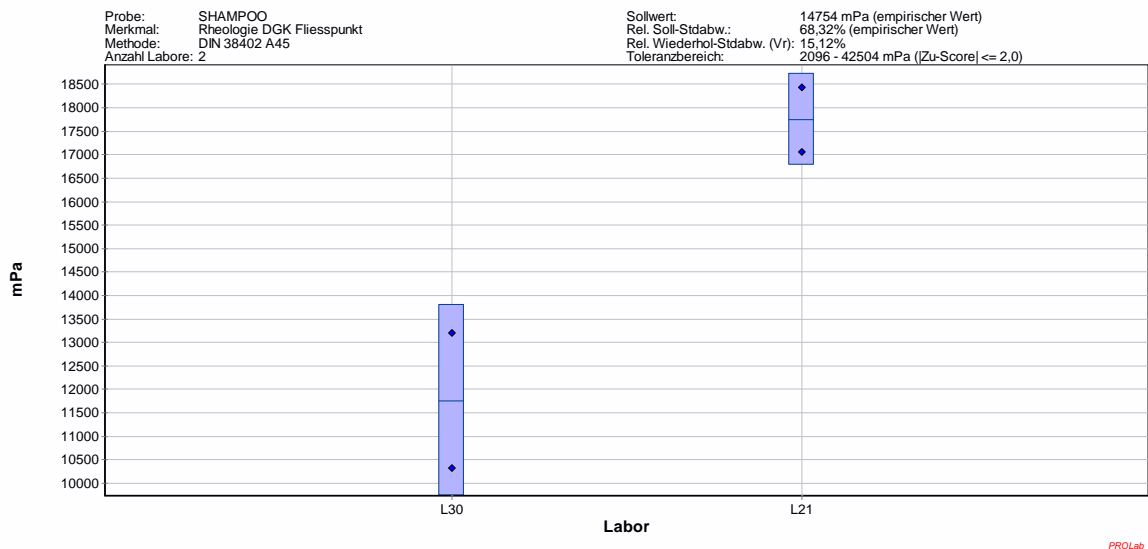


Abbildung 21: Fließpunkt nach der DGK-Methode, graphische Darstellung aller Messwert



Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung

Die Bestimmung von Viskositätswerten mit den beiden vorgeschlagenen Methoden muss unter dem Aspekt der wenigen Teilnehmer kritisch gesehen werden.

Die DIN Methode bestimmt bei verschiedenen Scherbelastungen die Viskositätswerte, als Einzelwert, aus dem dynamischen Fließgleichgewicht. Die DGK Methode hingegen betrachtet die Fließeigenschaft der Probe über einen Bereich hinweg und bestimmt dann aus drei Stützpunkten einen viskositätsäquivalenten Messwert (DGK Visko) und einen Fließpunkt (DGK FP). Hierdurch unterscheiden sich beide Methoden und somit auch die Messergebnisse.

Leider kann, bedingt durch die mangelnde Teilnehmeranzahl, keine Aussage zum Vergleich beider Methoden erfolgen.

Grundsätzlich liegen die Standardabweichung und die Wiederholbarkeit bei den DIN Messungen im üblichen Bereich.

Shampoo		Standardabweichung / %	Wiederholbarkeit / %
	10 (1/s)	5,29	2,21
	50 (1/s)	8,55	0,8
	10 (1/s)	4,73	1,77

Üblicherweise liegen, bei einem Shampoo, die Anfangsmesswerte höher als die Messwerte nach einer Scherbelastung.

Betrachtet man die Einzelwerte, so ist erstaunlich, warum Labor 11 und Labor 30 den Anfangswert bei 10 s⁻¹ niedriger bestimmt haben.

Labor	10 (1/s)	50 (1/s)	10 (1/s)
11	10.950	4.500	11.050
19	11.366	5.686	10.649
21	11.059	4.232	10.726
30	9.926	4.272	10.356

Mittelwert	10.825	4.673	10.695
------------	--------	-------	--------

Trotzdem ergibt sich nur eine Abweichung von ca. 130 mPas der mittleren Messwerte bei den Scherbelastungen von 10 s⁻¹. Das entspricht dem Abbau der Viskosität von Shampoo. Auch der Viskositätsunterschied in den Messwerten bei niedriger (10 s⁻¹) und hoher (50 s⁻¹) Scherbelastung liegt im üblichen Bereich.



Die Auswertung der DGK Methode ergibt, dass das Shampoo eine Fließgrenze hat, dargestellt im FP mit 14.754 Pa, bei einer viskositätsäquivalentem Wert von 8.727 mPas. Das entspricht den für solche Shampoos üblichen Messwerten.

DGK Visko	DGK FP
8.905	17.745
8.550	11.763

Mittelwert	8.728	14.754
-------------------	-------	--------



Shampoo, Ergebnisübersicht Cetylalkohol

Zur Bestimmung des Cetylalkohol-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in [g/100g] mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Cetylalkohol bestimmten lediglich 3 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,27 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 14,81 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0 %, da die Labore jeweils identische bzw. nur einen Wert angegeben haben.

Dieser Parameter geht nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein, da die erforderliche Mindestzahl von 5 abgegebenen Messwerten nicht erreicht wurde.

Tabelle 11: Messwerte Cetylalkohol

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)	1,37													
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)		1,13										1,32		

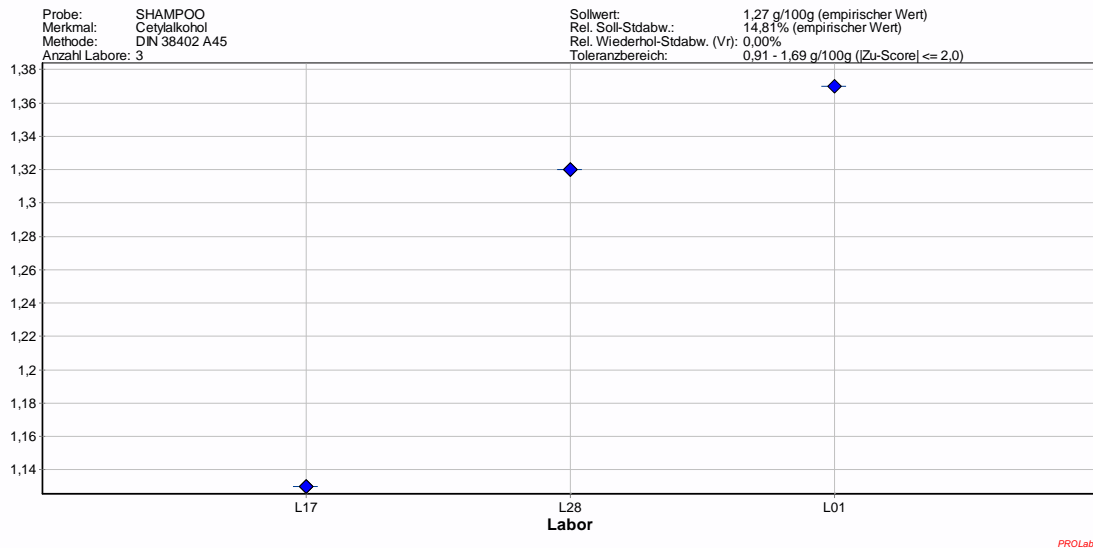


Abbildung 22: Cetylalkohol, graphische Darstellung der Messwerte

Shampoo, Ergebnisübersicht Ethylenglykoldistearat

Zur Bestimmung des Ethylenglykoldistearat-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in [g/100g] mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Ethylenglykoldistearat bestimmte lediglich 1 Labor, so dass keine statistischen Parameter angegeben werden können. Entsprechend geht dieser Parameter nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein, die erforderliche Mindestzahl von 5 abgegebenen Messwerten wurde nicht erreicht.

Tabelle 12: Messwerte Ethylenglykoldistearat

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)														
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)												1,58		

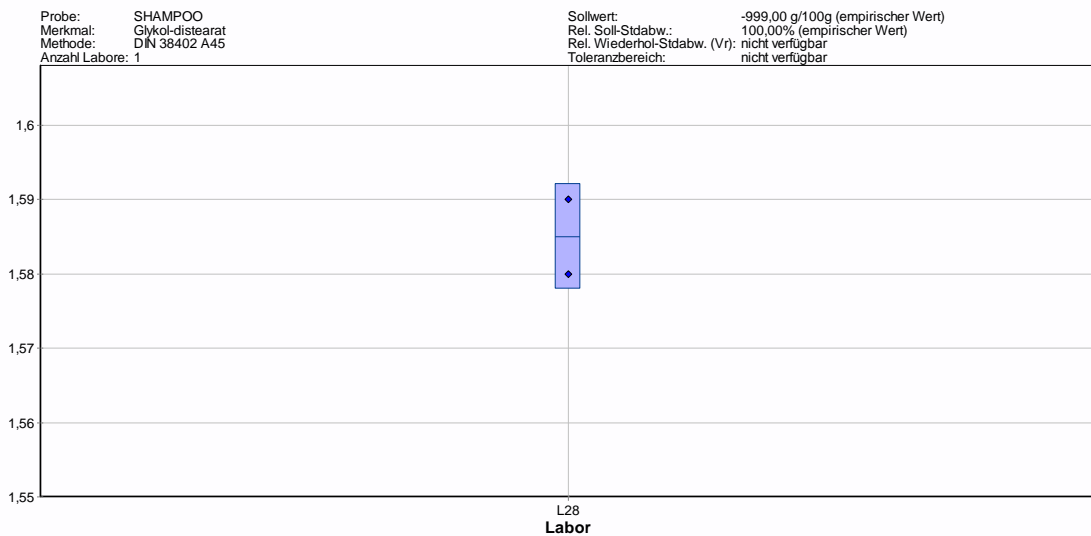


Abbildung 23: Ethylenglykoldistearat, graphische Darstellung der Messwerte

Shampoo, Ergebnisübersicht Benzylalkohol

Zur Bestimmung des Benzylalkohol-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisanzeige in g/100g mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Benzylalkohol bestimmten 9 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,29 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 7,27 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,84 %.

Tabelle 13: Messwerte Benzylalkohol

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)	0,31	0,29												
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)		0,29	0,26	0,31	0,30	0,24			0,30			0,30		

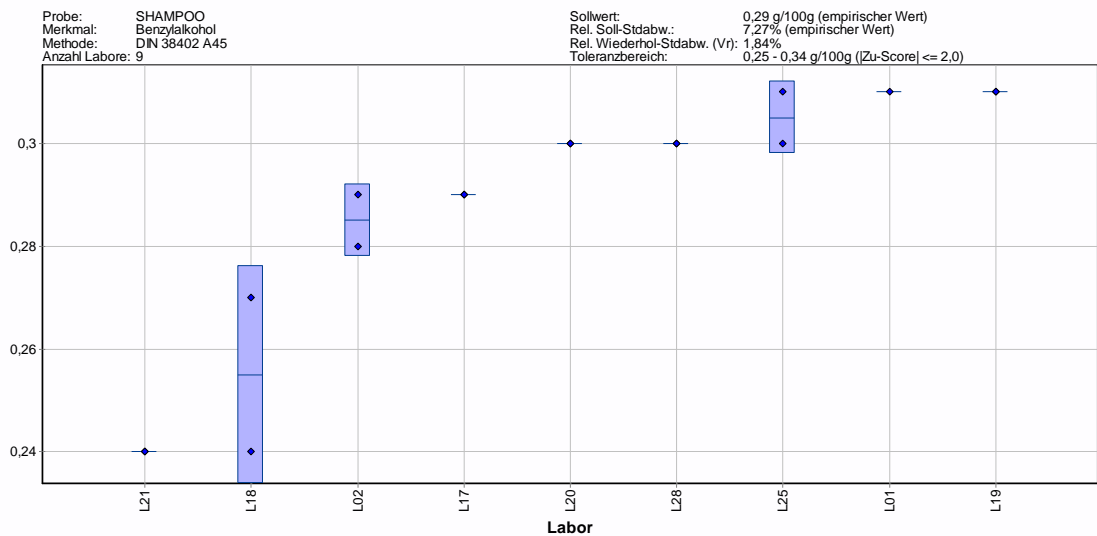


Abbildung 24: Benzylalkohol, Graphische Darstellung der Messwerte

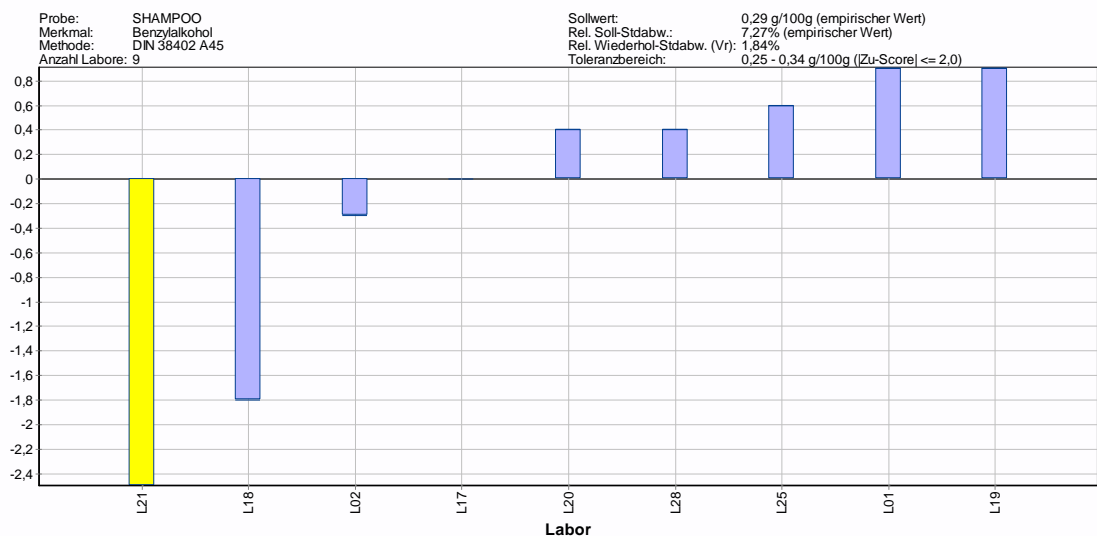


Abbildung 25: Benzylalkohol, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

Shampoo, Ergebnisübersicht Milchsäure

Zur Bestimmung des Milchsäure-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in g/100g mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Milchsäure bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,32 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 7,39 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,09 %.

Tabelle 14: Messwerte Milchsäure

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)														
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)														

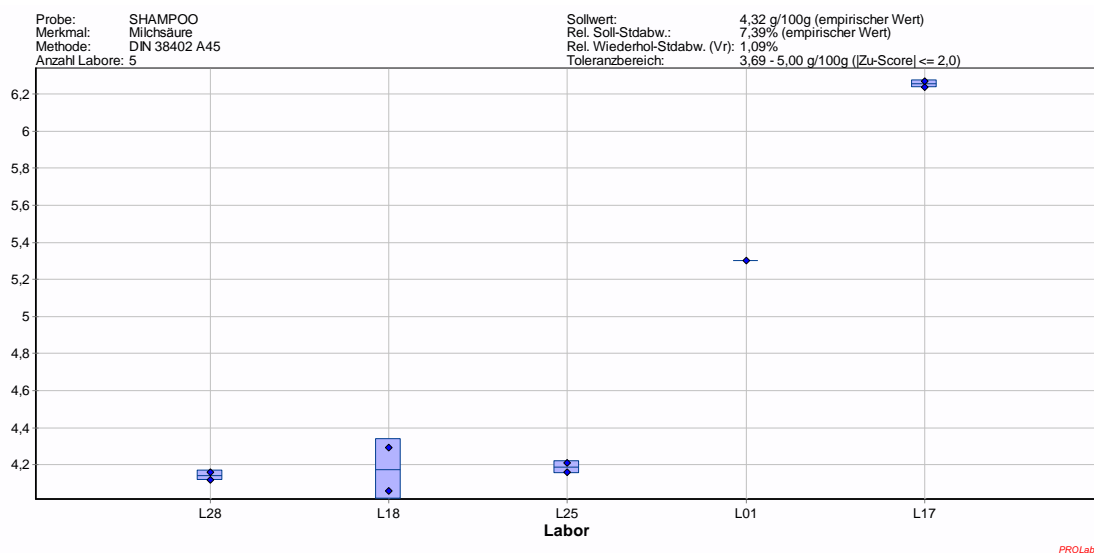


Abbildung 26: Milchsäure, Graphische Darstellung der Messwerte

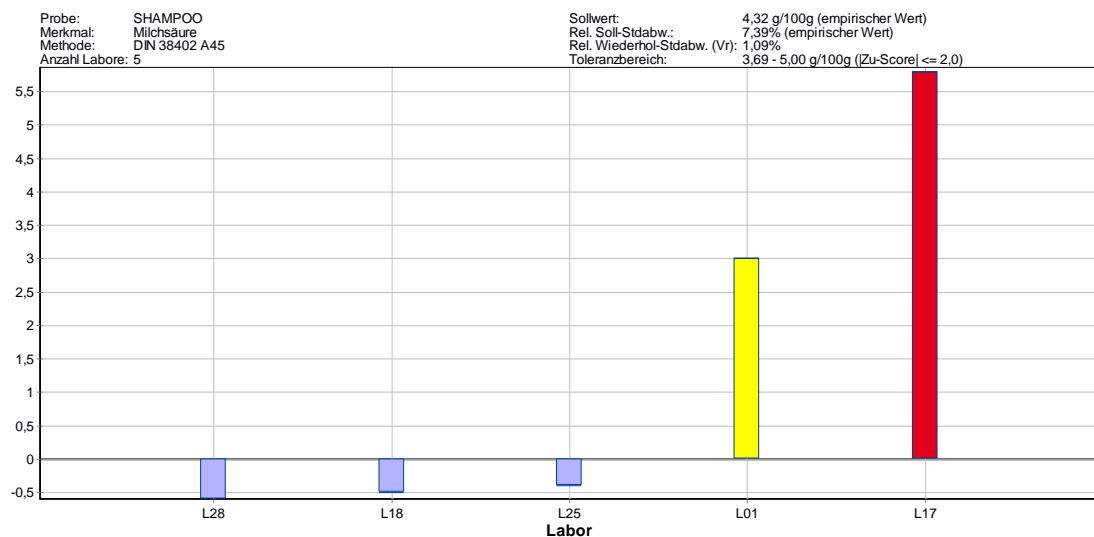


Abbildung 27: Milchsäure, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer



Shampoo, Ergebnisübersicht Maleinsäure

Zur Bestimmung des Maleinsäure-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in [g/100g] mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Maleinsäure bestimmten lediglich 4 Labore, 3 davon bestimmten Konzentrationen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Aus diesem Grund ist eine Auswertung dieses Parameters nicht möglich und er geht nicht in die Wertung des Ringversuchs ein.

Tabelle 15: Messwerte Maleinsäure

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)								0,1						
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)		<2	<0,01									<0,20		

Shampoo, Ergebnisübersicht Methylisothiazolinon

Zur Bestimmung des Methylisothiazolinon-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in [mg/kg] mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Methylisothiazolinon bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 2,42 mg/kg, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 26,3 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,9 %.

Tabelle 16: Messwerte Methylisothiazolinon

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (mg/kg)		4,42												
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (mg/kg)		2,75	2,55		2,30	1,64			2,09			2,30		

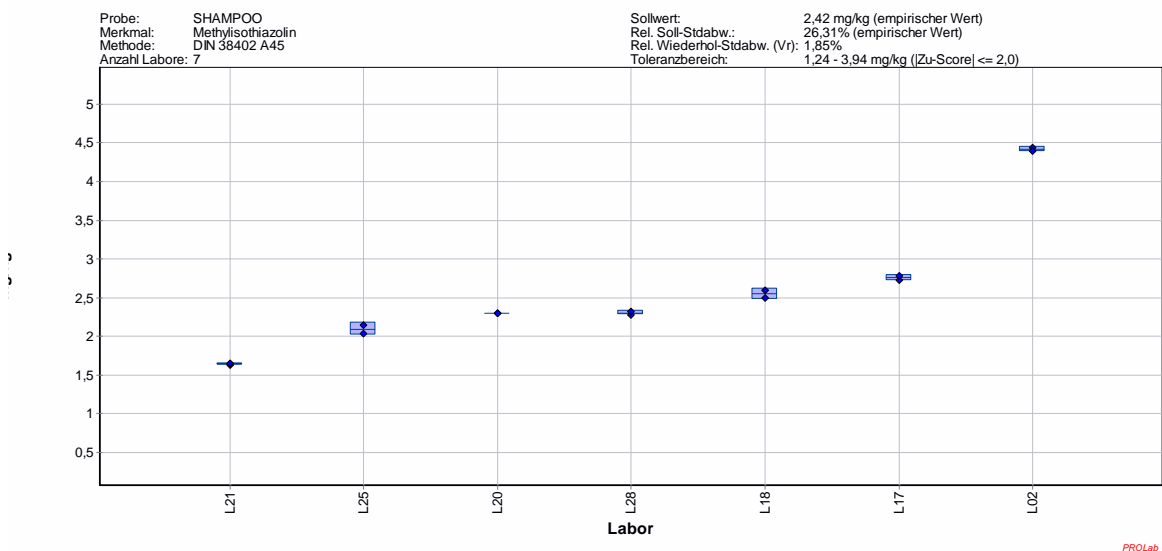


Abbildung 28: Methylisothiazolinon, Graphische Darstellung der Messwerte

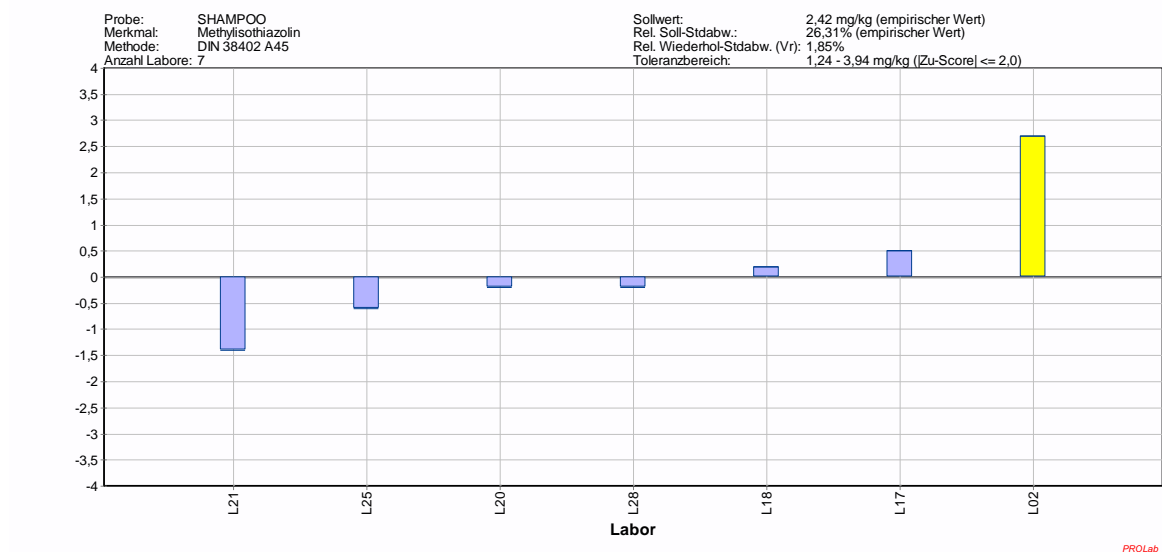


Abbildung 29: Methylisothiazolinon, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der Inhaltsstoffe des Shampoo

Die Bestimmungen von Ethylenglykoldistearat, Cetylalkohol und Maleinsäure haben jeweils weniger als 5 Teilnehmer durchgeführt. Daher können diese Parameter nicht in die Wertung einfließen. Die graphische Darstellung der Ergebnisse wurde aber beibehalten.

Benzylalkohol

Errechneter Sollwert 0,29 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 7,27 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,84 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 9 Laboratorien teilgenommen, alle 8 waren erfolgreich.

Labor 18 hatte GC-MS im Scan-Mode verwendet, was eine sehr unempfindliche Methodik ist. Dadurch ist die hohe Wiederholstandardabweichung zu erklären. Geeignet ist die Bestimmung im Single Ion Mode.

Milchsäure

Errechneter Sollwert 4,32 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 7,39 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,09 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 5 Laboratorien haben teilgenommen, 3 waren erfolgreich.

Die 3 erfolgreichen Labore haben völlig unterschiedliche Methoden verwendet. Daher ist sich die Fachgruppe einig, diesen Parameter zu werten, obwohl die Statistik hier etwas unsicher ist. Ein möglicher Grund für die Abweichung bei Labor 01 wäre eine Angabe als Natriumlactat (statt Milchsäure), bei Labor 17 wäre denkbar, dass bei einer evt. durchgeführten Umrechnung von Natriumlactat in Milchsäure mit dem relativen Molgewicht multipliziert statt dividiert wurde.

Methylisothiazolinon

Errechneter Sollwert 2,42 mg/kg; rel. Vergleichsstandardabweichung 26,3 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,9 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 7 Laboratorien haben teilgenommen, 6 waren erfolgreich.

Beim Parameter Methylisothiazolinon fällt die große Vergleichsstandardabweichung bei gleichzeitig kleiner Wiederholstandardabweichung auf.

Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Karl-Fischer; Ergebnisangabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Wassergehalt bestimmten 21 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,3 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 46,56 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 13,29 %.

Tabelle 17: Messwerte Wasser-Gehalt

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)	0,2	0,5	0,2	0,3		0,2	0,3	0,3	0,2	0,0		0,5		
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)		0,4	0,2		0,4	0,4	0,2	0,2	0,9	0,3	0,5	0,4	0,4	

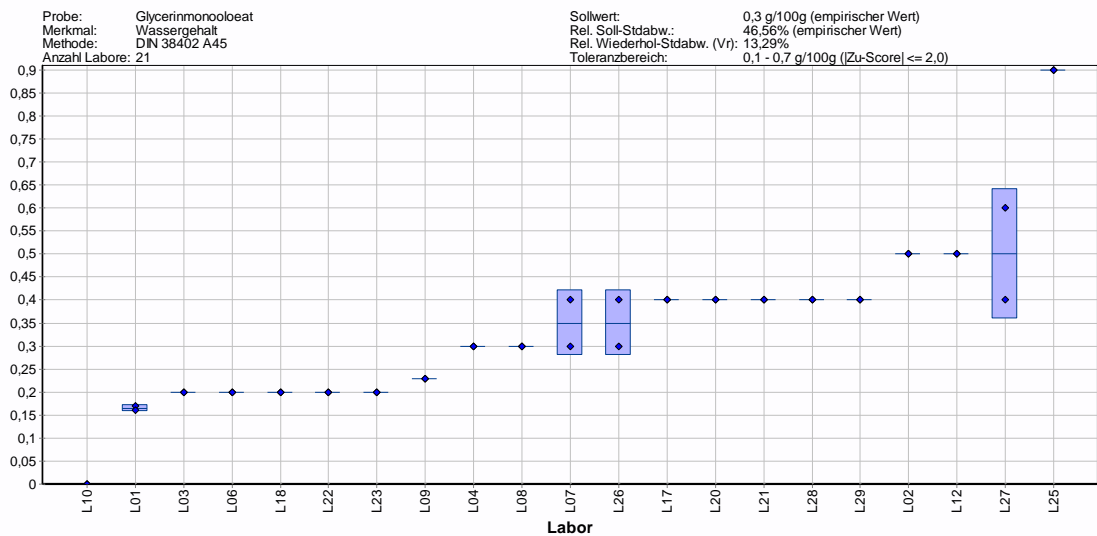


Abbildung 30: Wassergehalt, graphische Darstellung der Messwerte

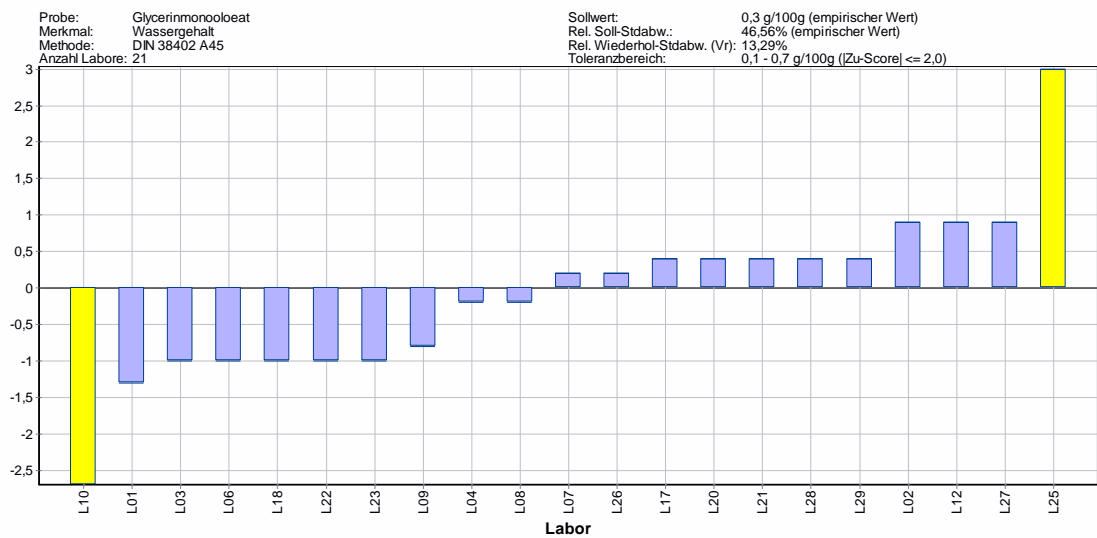


Abbildung 31: Wassergehalt, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Dichte

Zur Bestimmung der Dichte wurden folgende Vorgaben gemacht: 40°C; Ergebnisangabe in [g/mL] mit vier Nachkommastellen.

Den Parameter Dichte bestimmten 18 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,9465 g/mL, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,08 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,02 %.

Tabelle 18: Messwerte Dichte

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/mL)		0,9465	0,9466	0,9460	0,9469		0,9463		0,9476	0,9464				
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/mL)	0,9612	0,9466			0,9464	0,9468	0,9465	0,9455	0,9552	0,9471	0,9459	0,9463	1,4631	

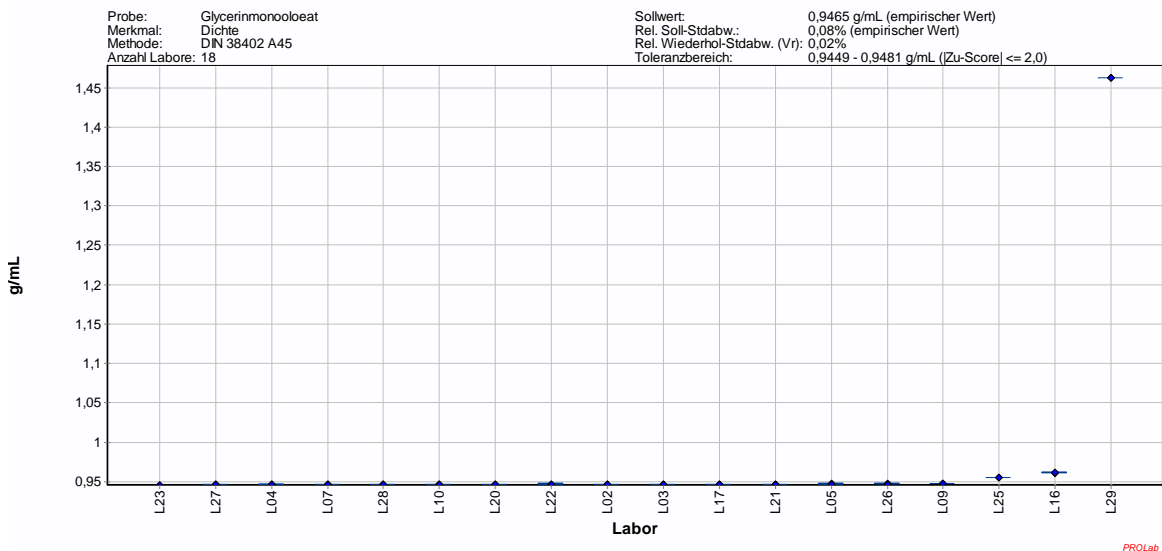


Abbildung 32: Dichte, Graphische Darstellung der Messwerte

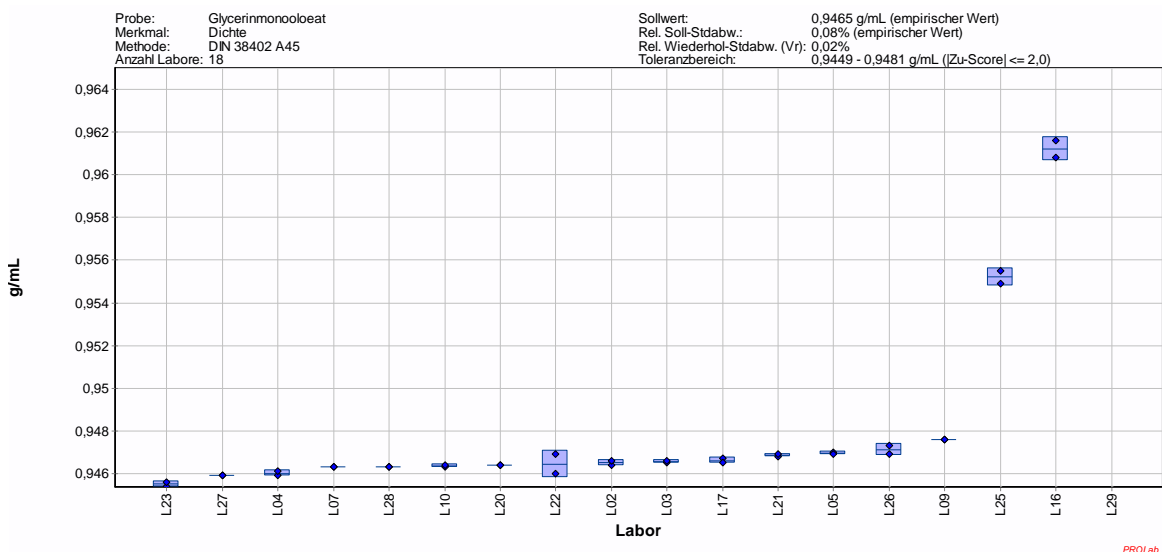


Abbildung 33: Dichte, Graphische Darstellung der Messwerte, ohne Labor 29

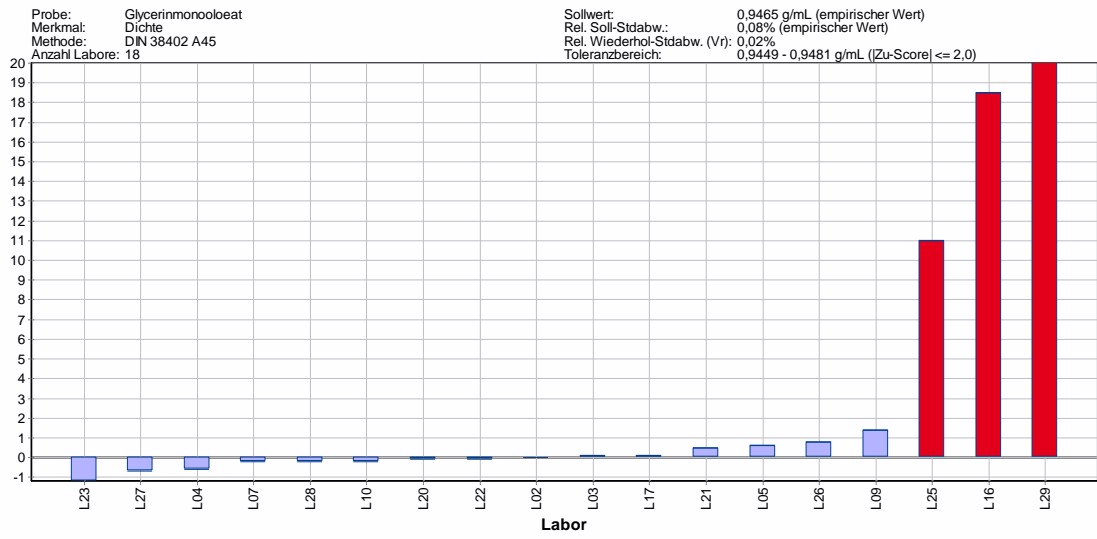


Abbildung 34: Dichte, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer, ohne Labor 29



Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Brechungsindex

Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden folgende Vorgaben gemacht: 40°C; nD mit drei Nachkommastellen.

Den Parameter Brechungsindex bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,416, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,05 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,03 %.

Tabelle 19: Messwerte Brechungsindex

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert		1,463	1,464	1,464	1,463		1,464	1,463	1,472	1,469		1,463	1,470	71,55
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert		1,464	1,464	1,464		1,463	1,464		1,464	1,458	1,464	1,464	0,946	1,463

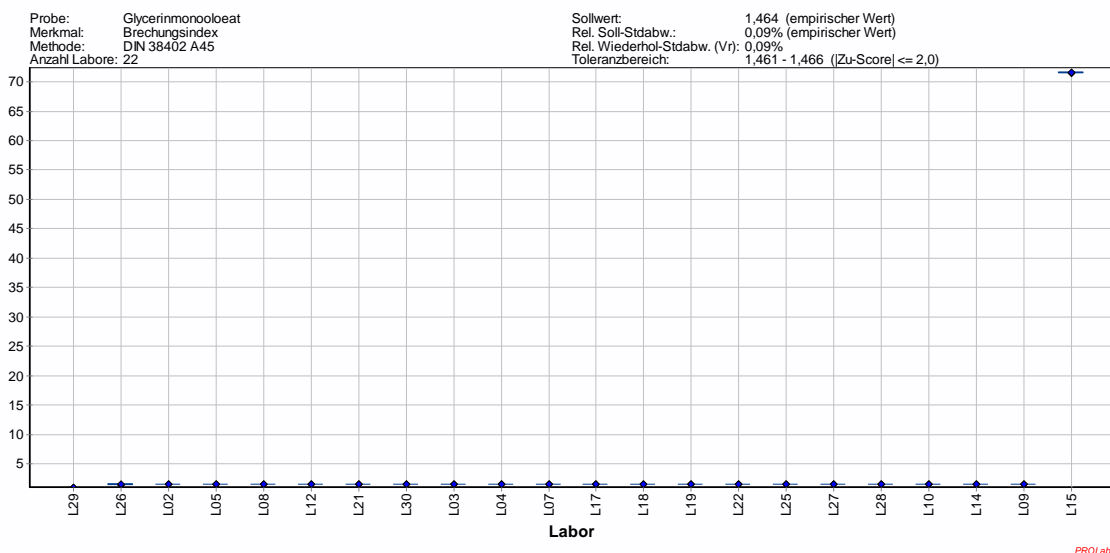


Abbildung 35: Brechungsindex, graphische Darstellung der Messwerte

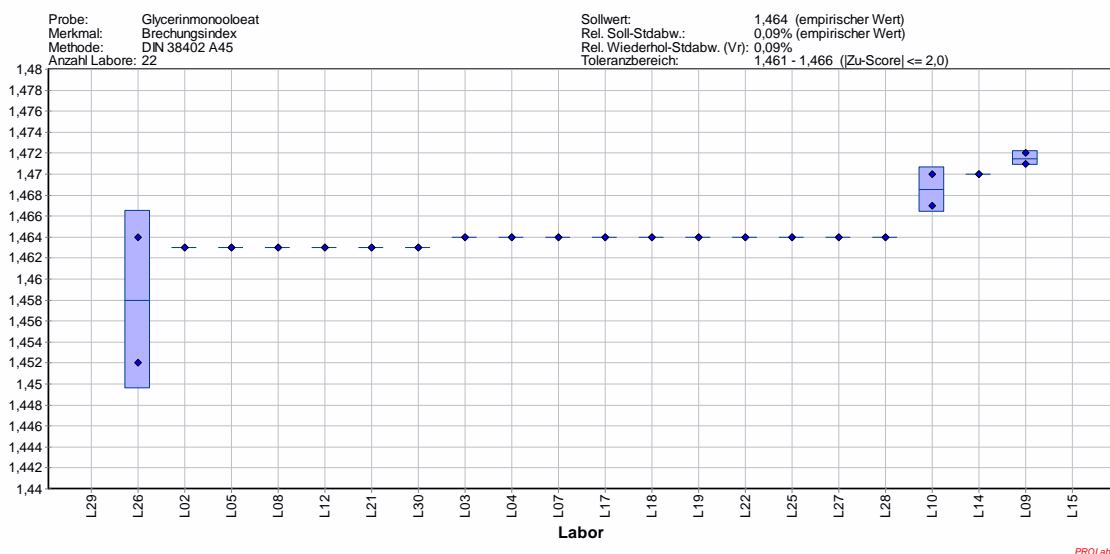


Abbildung 36: Brechungsindex, graphische Darstellung der Messwerte ohne Labore 29 und 15

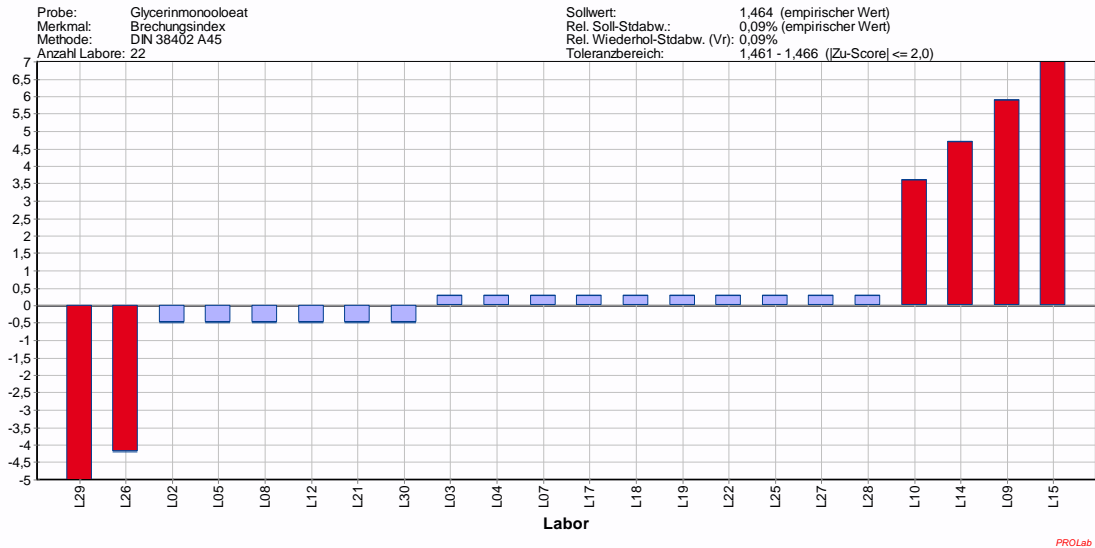


Abbildung 37: Brechungsindex, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer. Die Zu-Scores von Labor 29 (-386) und Labor 15 (52245) sind nicht dargestellt.



Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Rheologie

Vorgegeben war die Bestimmung der Viskosität bei 40°C in mPas. Die Messungen sollten nach DIN 53019 erfolgen. Es war vorgegeben, dass Messungen im dynamischen Fließgleichgewicht (abzulesen nach 2 Minuten) bei Scherraten von 10s^{-1} , 50s^{-1} und wieder 10s^{-1} durchzuführen sind. Alle Messungen sollten bei 40°C durchgeführt werden.

Teilgenommen am Rheologie Ringversuch haben 5 Labore, wobei ein Labor nur für eine Scherrate Ergebnisse angegeben hatte.

Für die Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (1. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 135 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 10,29 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 3,11 %.

Tabelle 20: Messwerte Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (1. Messung)

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Viskosität (mPas)											131			
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Viskosität (mPas)				122		134		153						137

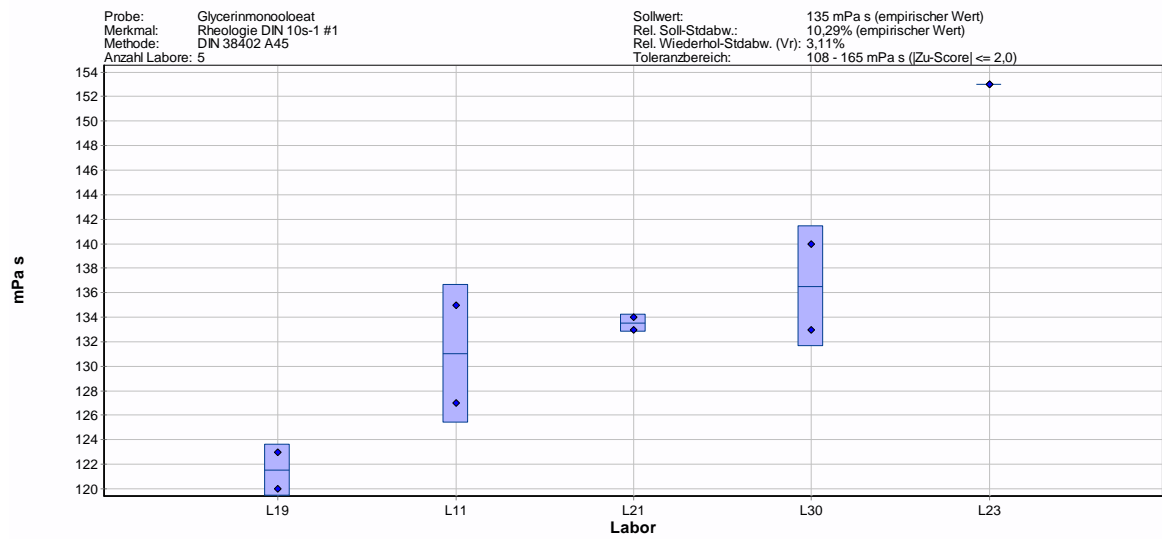


Abbildung 38: Viskosität (10 s⁻¹, erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte

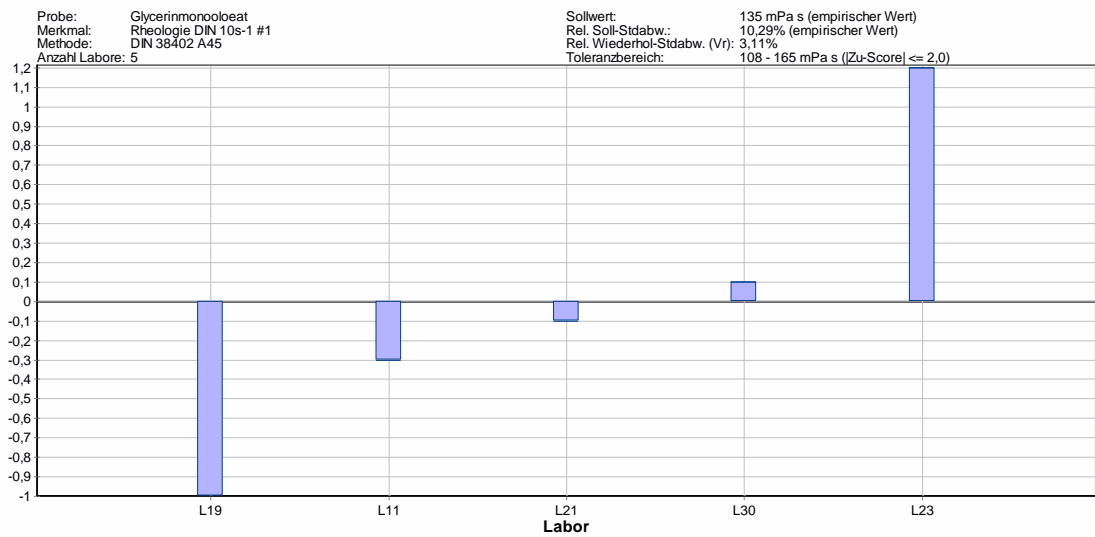


Abbildung 39: Viskosität (10 s⁻¹, erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

Für die Viskosität bei 50 s^{-1} nach DIN 53019 errechnet sich ein Labormittelwert von 125 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 9,73 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,91 %.

Da diesen Parameter nur 4 Labore abgegeben haben, geht er nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein.

Tabelle 21: Messwerte Viskosität bei 50 s^{-1} nach DIN 53019

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Viskosität (mPas)											129			
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Viskosität (mPas)				116		133								124

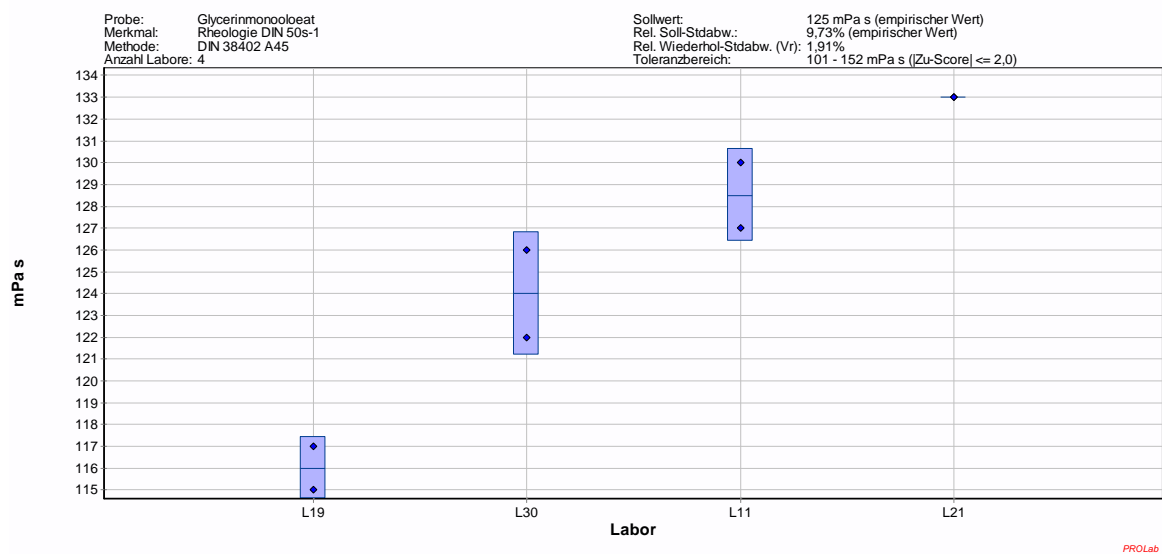


Abbildung 40: Viskosität (50 s^{-1}) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte



Für die Viskosität bei 10 s^{-1} nach DIN 53019 (2. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 130 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 12,84 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,84 %.

Da auch diesen Parameter nur 4 Labore abgegeben haben, geht er nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein.

Tabelle 22: Messwerte Viskosität bei 10 s^{-1} nach DIN 53019 (2. Messung)

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Viskosität (mPas)											127			
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Viskosität (mPas)				116		132								144

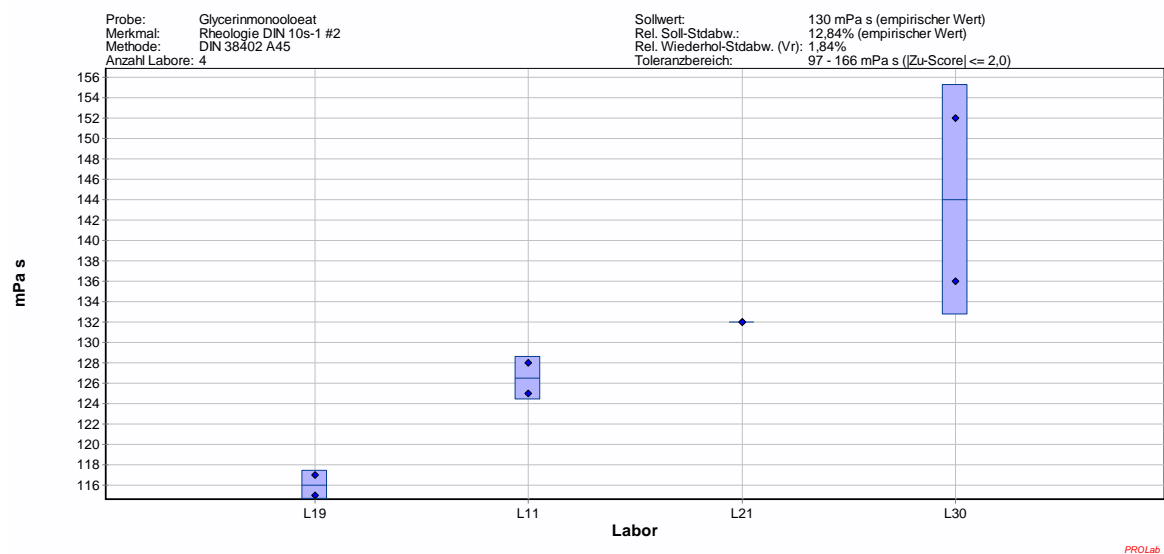


Abbildung 41: Viskosität (10 s^{-1} , zweite Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte



Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung

Es wurden beim Glycerinmonooleat nur Messungen nach der DIN Methode durchgeführt.

Die Versuchsdurchführung sollte auch den Einfluss durch das Aufschmelzen einer Messprobe zeigen. Bedingt durch die wenigen Ergebnisse ist uns dieses nicht möglich.

Da es sich hierbei um eine vergleichbare Versuchsdurchführung zur Messung des Shampoo handelt, ist unverständlich warum hier 5 Labore teilgenommen haben und beim Shampoo Versuch nur 4 Labore.

Weiterhin ist nicht erklärbar, warum das Labor nur einen der drei Messwerte abgegeben hat. Außerdem liegt dieser Messwert außerhalb des Bereichs, den die anderen 4 Labore bestimmt haben.

Labor	10 (1/s)	50 (1/s)	10 (1/s)
11	131	129	127
19	122	116	116
21	134	133	132
23	153		
30	137	124	144

Mittelwert	135,40	125,50	129,75
------------	--------	--------	--------

Die gemessenen Viskositätswerte, als Einzelwerte, aus dem dynamischen Fließgleichgewicht zeigen das scherverdünnende Verhalten der Probe.

Glycerinmonooleat		Standardabweichung / %	Wiederholbarkeit / %
	10 (1/s)	10,29	3,11
	50 (1/s)	9,73	1,91
	10 (1/s)	12,84	1,84

Die Wiederholbarkeit in der Größenordnung von 2 bis 3 % ist gut. Die Standardabweichung von 10 bis 13 % zeigt, dass das Aufschmelzen der Messprobe einen Einfluss auf die Messung hat. Leider kann dieser Aspekt nicht beurteilt werden.

Auch hier wäre es wünschenswert gewesen, wenn mehr RV Teilnehmer Messungen durchgeführt hätten.



Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Glycerinmonooleat

Zur Bestimmung des Glycerinmonooleat-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Glycerinmonooleat bestimmten 4 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 93,0 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 14,32 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,26 %.

Dieser Parameter geht aufgrund der zu geringen Anzahl abgegebener Messwerte nicht in die Auswertung des Ringversuchs ein.

Tabelle 23: Messwerte Glycerinmonooleat

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)														
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)						91,5	98,1		84,7			97,6		

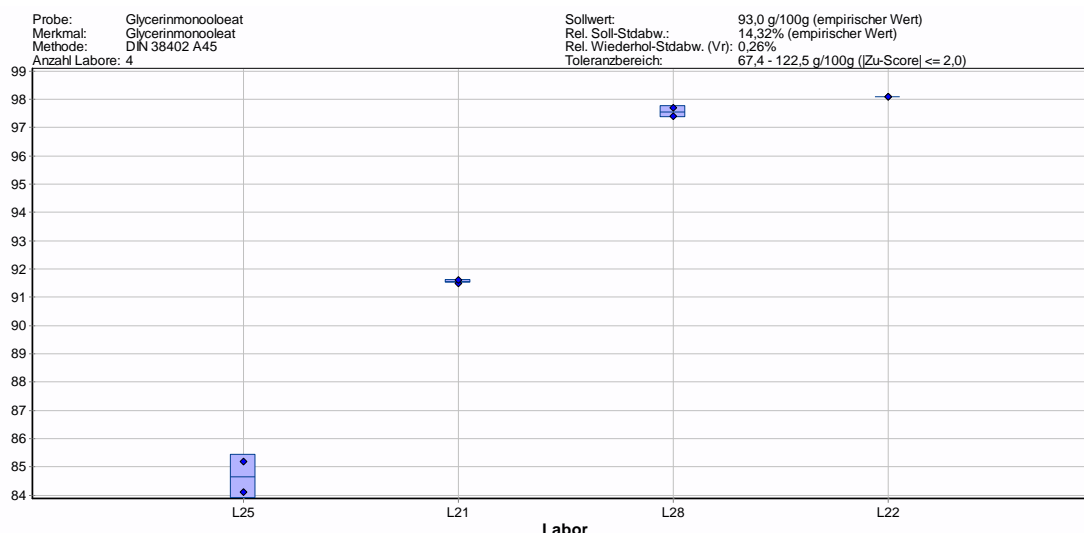


Abbildung 42: Glycerinmonooleat, Graphische Darstellung der Messwerte

PROLab



Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Glycerin

Zur Bestimmung des Glycerin-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisan-
 gabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Glycerin bestimmten 9 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,56
 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 45,53 %, die rel. Wiederholstan-
 dardabweichung 7,82 %.

Tabelle 24: Messwerte Glycerin

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
Messwert (g/100g)	6,07													
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
Messwert (g/100g)		0,48	1,48		1,56	0,55	0,69		0,41	0,49		0,37		

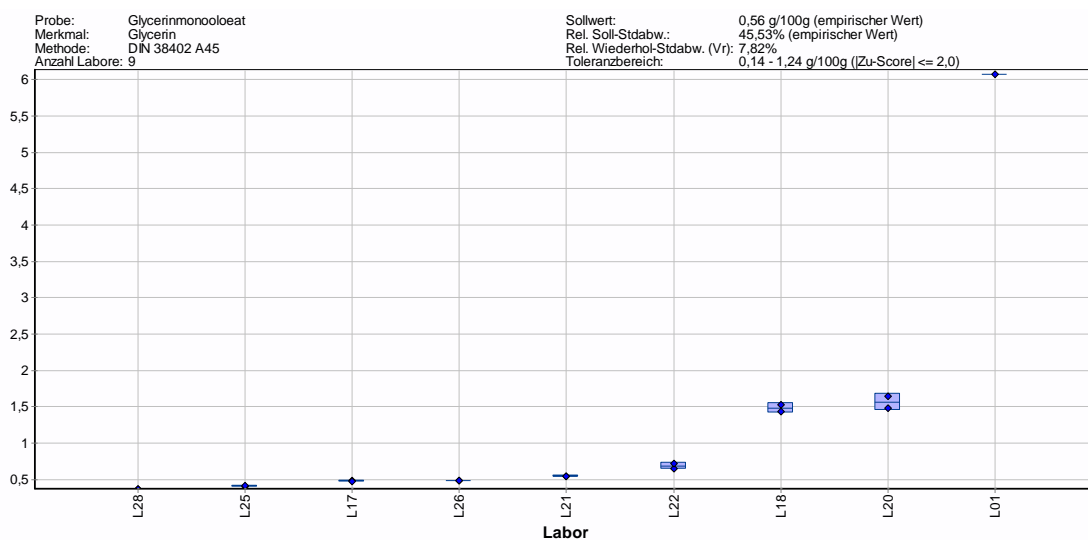


Abbildung 43: Glycerin, Graphische Darstellung der Messwerte

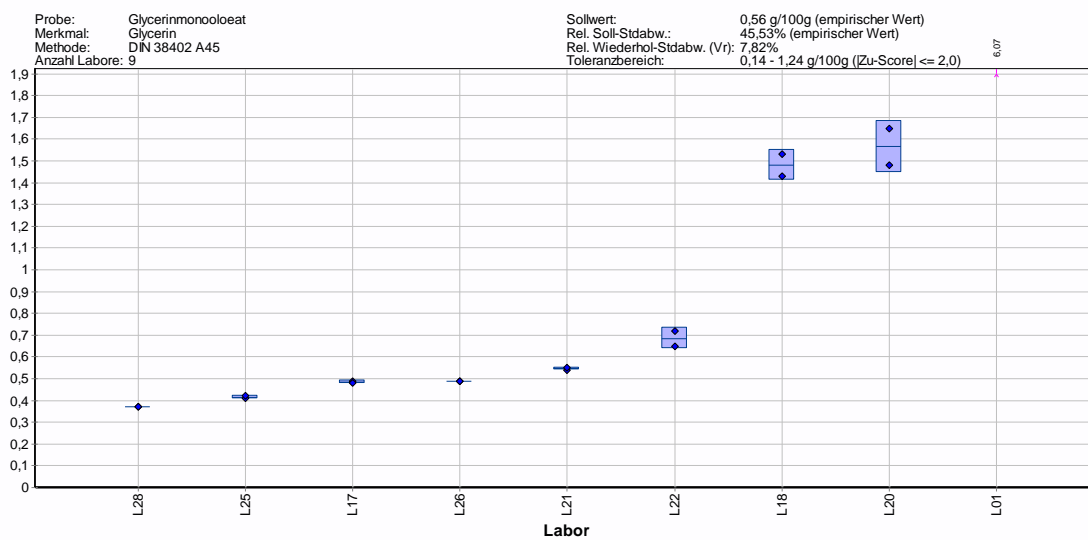


Abbildung 44: Glycerin, Graphische Darstellung der Messwerte (ohne Labor 01)

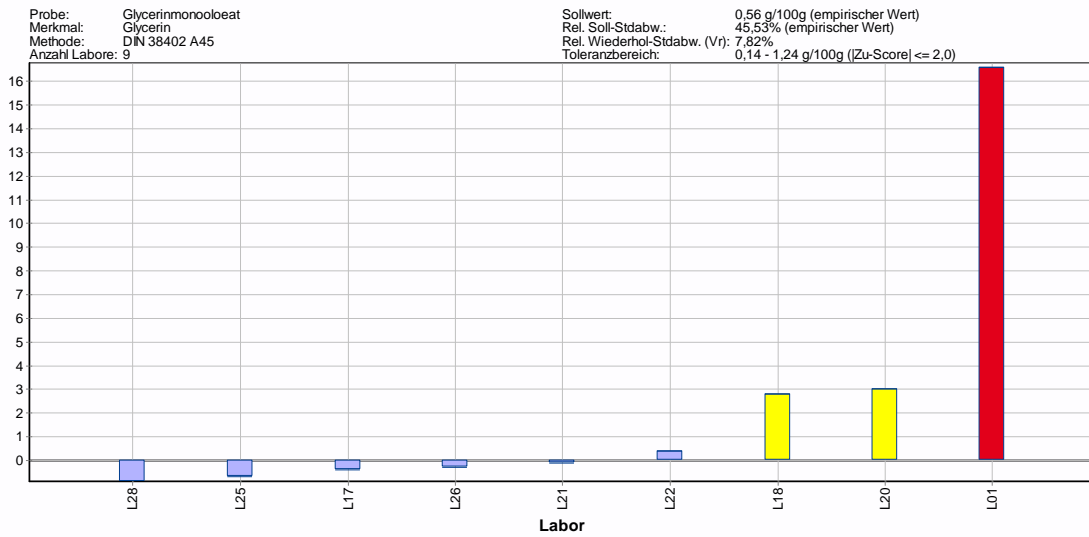


Abbildung 45: Glycerin, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

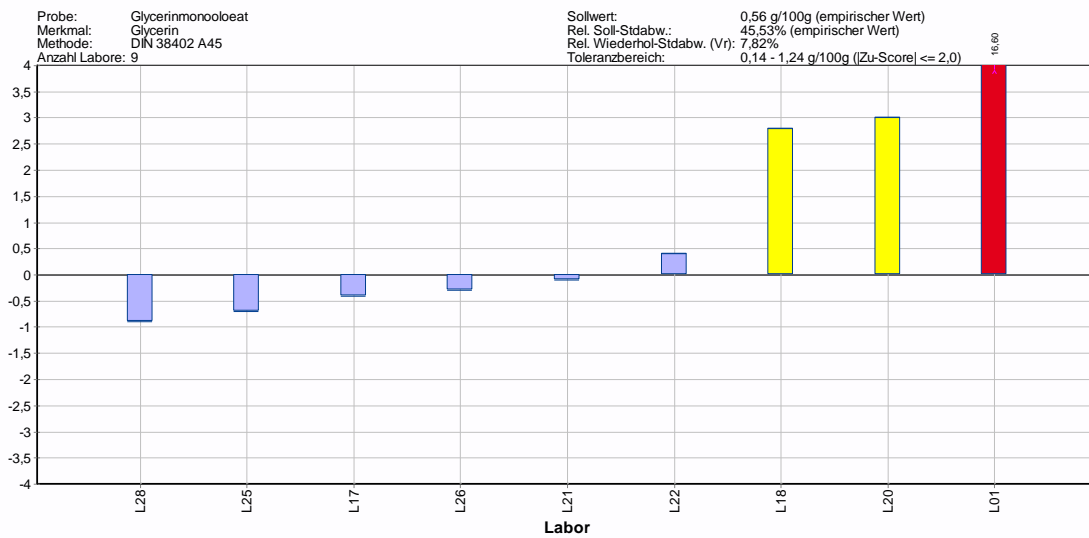


Abbildung 46: Glycerin, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer (ohne Labor 01)

Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Säurezahl

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in mg KOH / g ohne Nachkommastellen.

Den Parameter Säurezahl bestimmten 15 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 2 mg KOH/g, weitere statistische Parameter konnten nicht berechnet werden, da die Labore jeweils identische Wiederholungsmessungen vorlegten.

Tabelle 25: Messwerte Säurezahl

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
SZ (mg KOH / g)	0			2	2	2	2	2						
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
SZ (mg KOH / g)		2	2			2	2	2	2	2		2	2	

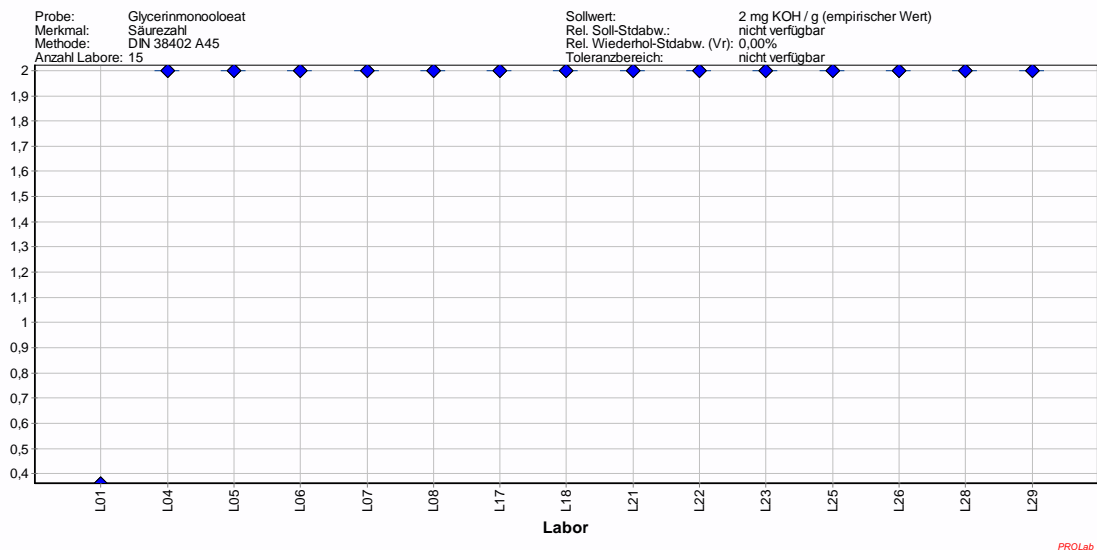


Abbildung 47: Säurezahl, Graphische Darstellung der Messwerte

Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Peroxidzahl

Zur Bestimmung der Peroxidzahl wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in meq O₂ / kg ohne Nachkommastellen.

Den Parameter Peroxidzahl bestimmten 14 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 2 meq O₂ / kg, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 63,74 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 10,44 %.

Tabelle 26: Messwerte Peroxidzahl

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
PZ (meq O ₂ / kg)				2	4	7		1						0
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
PZ (meq O ₂ / kg)	5	1	1		2	5		2	2	2		2		

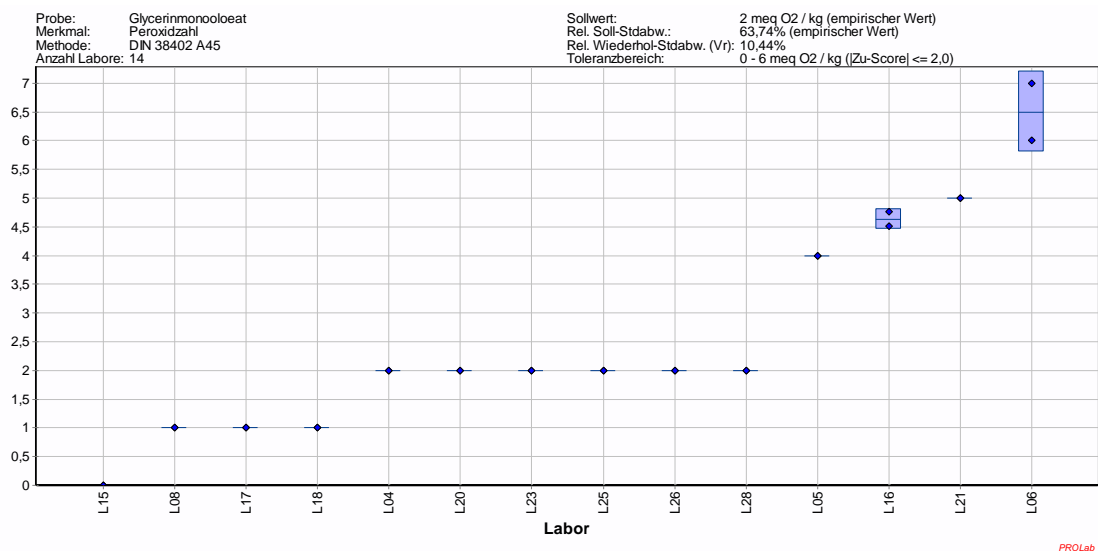


Abbildung 48: Peroxidzahl, Graphische Darstellung der Messwerte

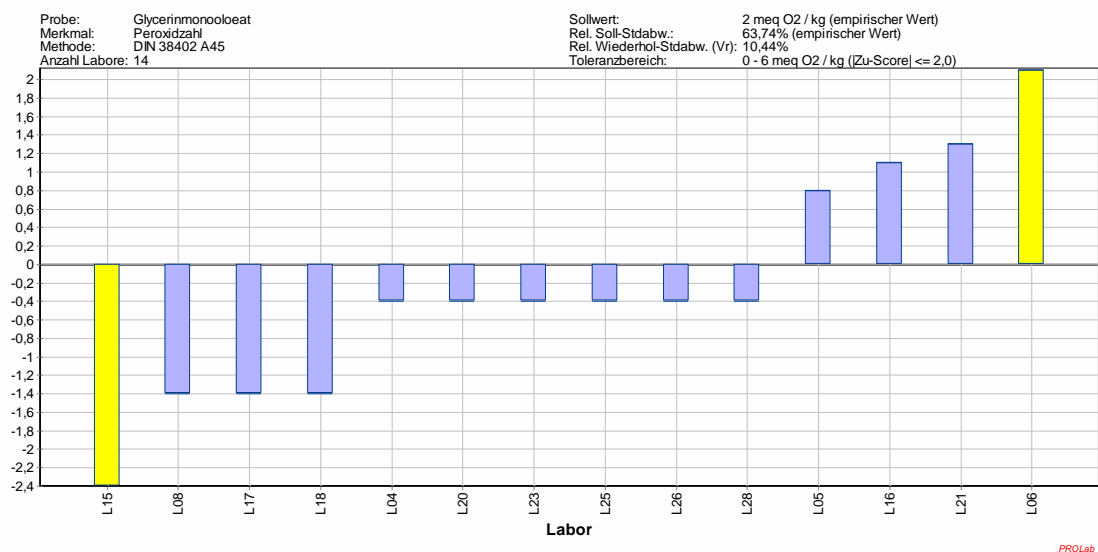


Abbildung 49: Peroxidzahl, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer

Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Verseifungszahl

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in mg KOH/g ohne Nachkommastellen.

Den Parameter Verseifungszahl bestimmten 11 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 158 mg KOH/g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,35 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,42 %.

Tabelle 27: Messwerte Verseifungszahl

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
VZ (mg KOH/g)				158		160	157	157						
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
VZ (mg KOH/g)		160	37			155		159	157			158	159	

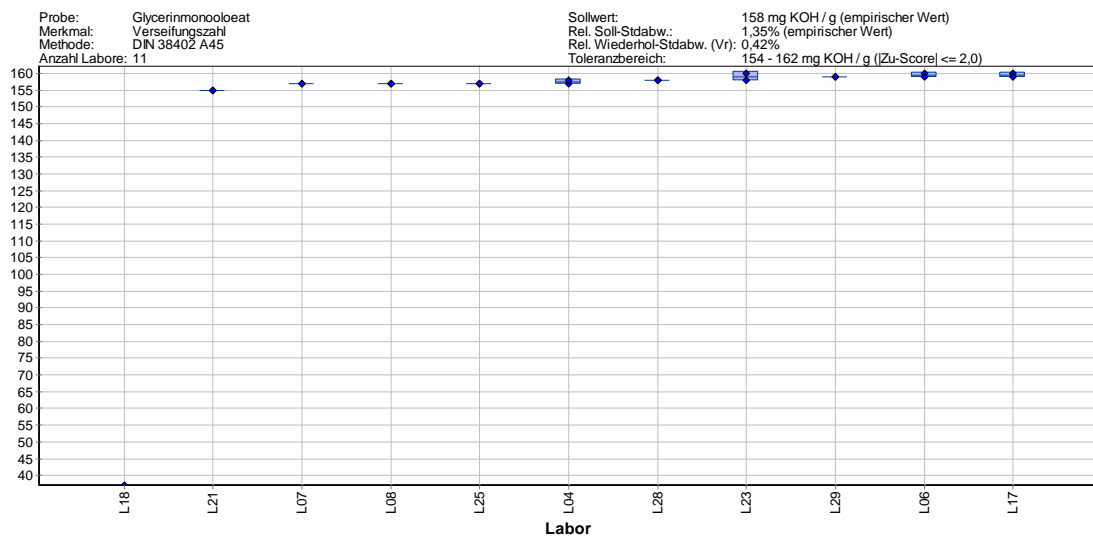


Abbildung 50: Verseifungszahl, Graphische Darstellung der Messwerte

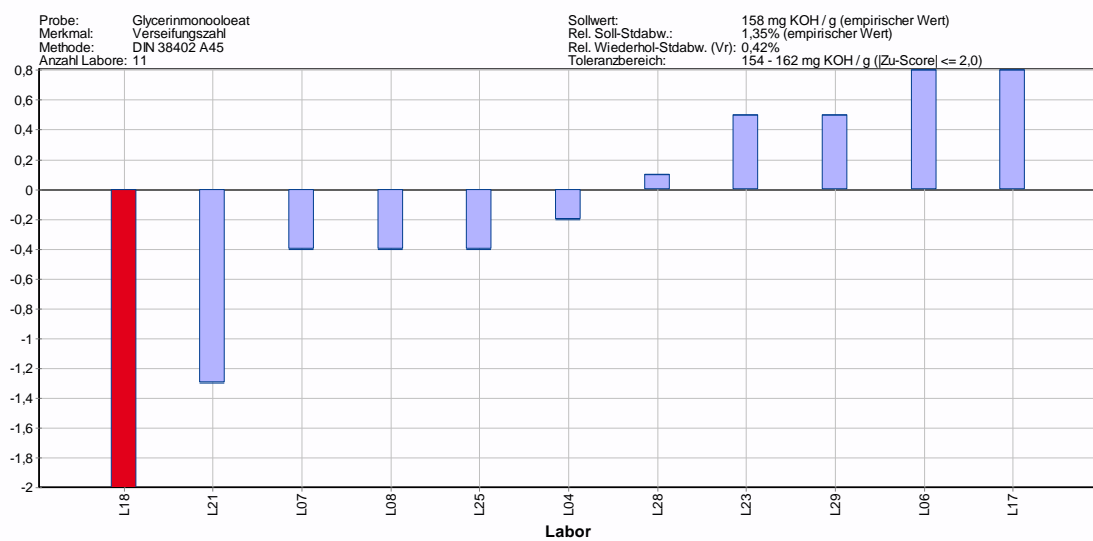


Abbildung 51: Verseifungszahl, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer ohne Labor 18 (-57,1)

Glycerinmonooleat, Ergebnisübersicht Iodzahl

Zur Bestimmung der Iodzahl wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in g I₂ / 100g ohne Nachkommastellen.

Den Parameter Iodzahl bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 71 g I₂ / 100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,05 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,77 %.

Tabelle 28: Messwerte Iodzahl

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
I _Z (g I ₂ / 100g)				72		74	72	72						
Labor-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30
I _Z (g I ₂ / 100g)			10			71		73	69			70	70	

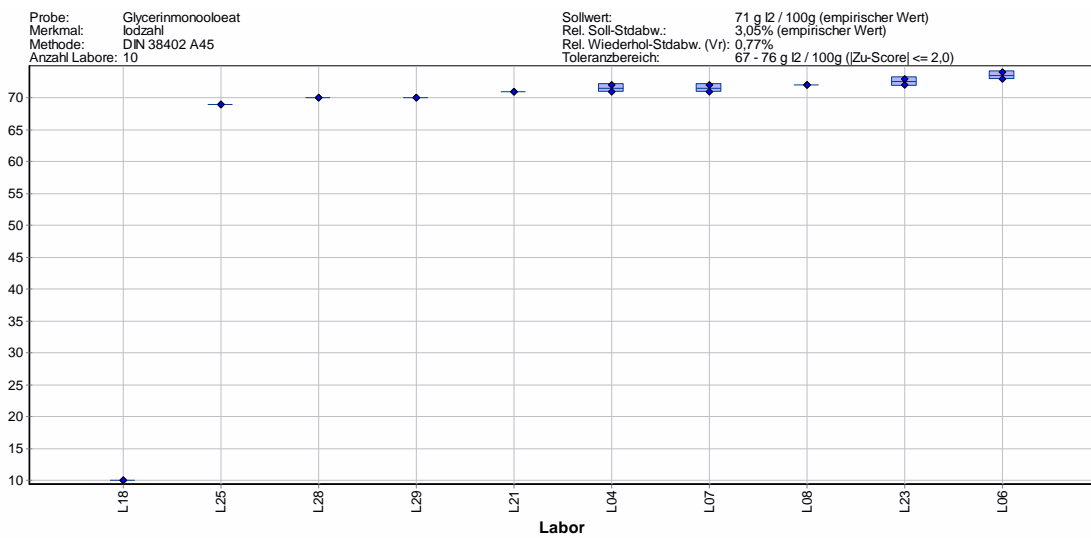


Abbildung 52: Iodzahl, Graphische Darstellung der Messwerte

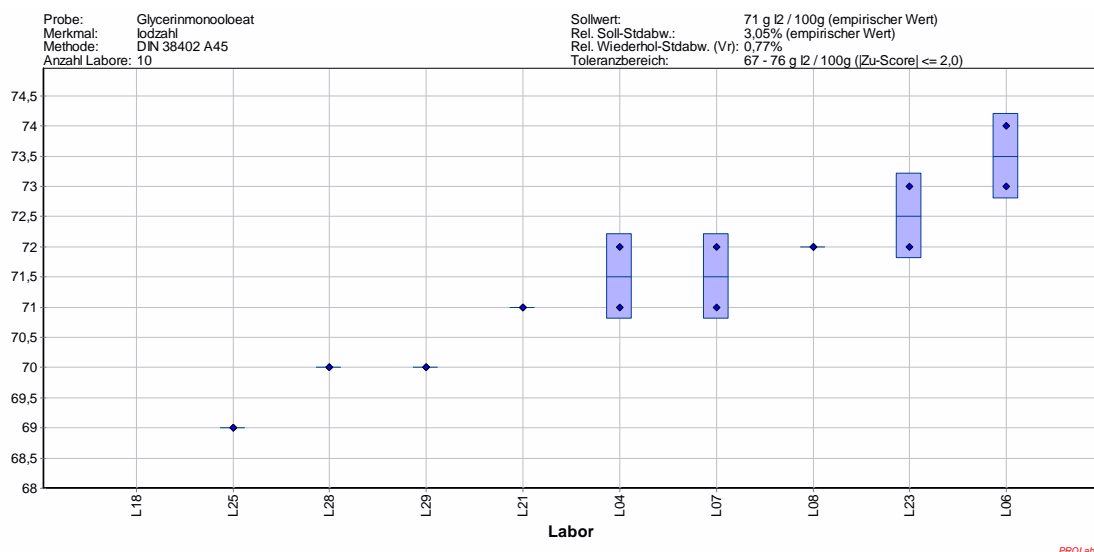


Abbildung 53: Iodzahl, Graphische Darstellung der Messwerte ohne Labor 18

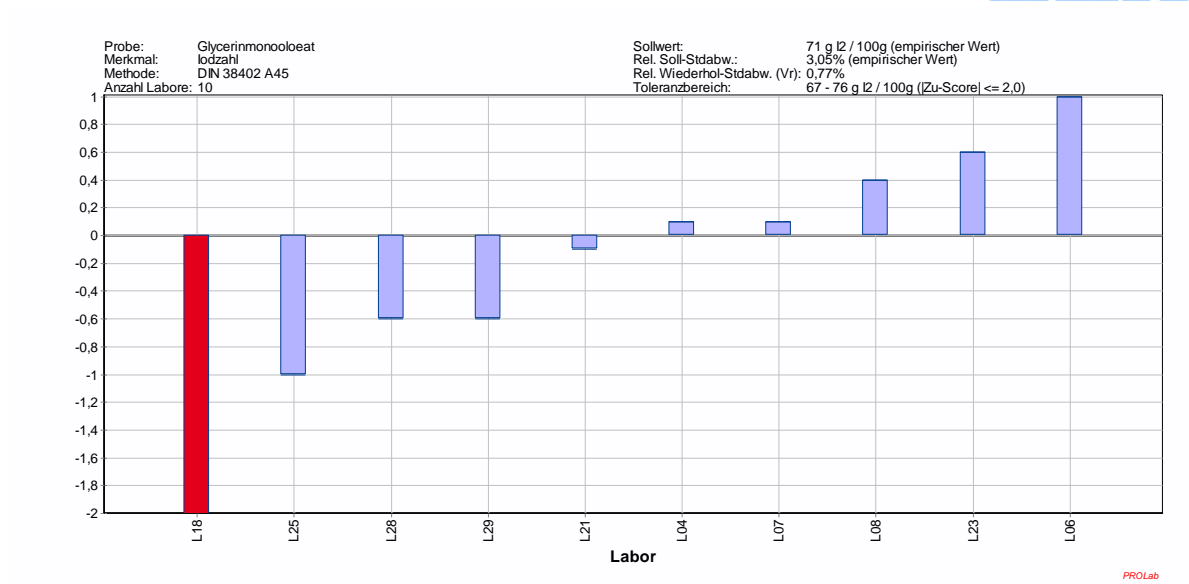


Abbildung 54: Iodzahl, graphische Darstellung der Zu-Scores der Teilnehmer ohne Labor 18 (-28,6)

Kommentar der Fachgruppe zur Glycerinmonooleat-Analytik.

Wassergehalt

Errechneter Sollwert 0,3 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 46,56 %, rel. Wiederholstandardabweichung 13,29 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 21 Laboratorien teilgenommen, 19 waren erfolgreich

Die Fachgruppe empfiehlt den Laboren 10 und 25 die Überprüfung der verwendeten Methoden / Geräte weil hier bei beiden Proben deutlich abweichende Messdaten gefunden wurden.

Dichte

Errechneter Sollwert 0,9465 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,08 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,02 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 18 Laboratorien teilgenommen, 15 waren erfolgreich

Labor 29 hat Dichte und Brechungsindex vertauscht. Dies wäre bei der Plausibilitätsprüfung aufgefallen. Die Parameter wurden als nicht bestanden gewertet.

Labor 25 hat ein Pyknometer verwendet. Die Biegeschwingermethode ist im Vergleich wesentlich genauer, so dass hier das Resultat nicht bestanden ist.

Brechungsindex

Errechneter Sollwert 1,464; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,05 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,03 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 20 Laboratorien teilgenommen, 14 waren erfolgreich

Labor 29 hat Dichte und Brechungsindex vertauscht. Dies wäre bei der Plausibilitätsprüfung aufgefallen. Die Parameter wurden als nicht bestanden gewertet.

Labor 15 hat den Brix Werte abgegeben (siehe Shampoo).

Labor 26 scheint den ersten Wert falsch angegeben zu haben und hat deshalb hier nicht bestanden. Plausibilitätsprüfung, auch weil die Wiederholbarkeit deutlich größer ist, als für diesen Parameter zu erwarten.

Glycerinmonooleat

Errechneter Sollwert 93,0 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 14,32 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,26 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 4 Laboratorien haben teilgenommen. Der Parameter wird nicht gewertet.

Glycerin

Errechneter Sollwert 0,56 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 45,53 %, rel. Wiederholstandardabweichung 7,82 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 9 Laboratorien haben teilgenommen, 6 waren erfolgreich.

Die Vergleichsstandardabweichung ist mit 45% sehr viel höher, als bei vorhergehenden Ringversuchs Bestimmungen (Vergleichsstandardabweichung bei ca. 7%). Die Erklärung kann darin liegen, dass hier ein Nebenprodukt in relativ geringer Konzentration bestimmt wurde, wobei die anderen Ringversuche eher den Wirkstoff bestimmt haben.



Säurezahl

Bedingt durch die Angabe des Ergebnisses ohne Nachkommastelle versagt hier die Statistik und es kann kein Z-Score berechnet werden. Labor 01 wird hier manuell als nicht bestanden gewertet.

Peroxidzahl

Errechneter Sollwert 2 meq O₂ / kg; rel. Vergleichsstandardabweichung 63,74 %, rel. Wiederholstandardabweichung 10,44 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 14 Laboratorien haben teilgenommen, 12 waren erfolgreich.

Auf eine mögliche Oxidation der Probe und dadurch verursachte unterschiedlich Messergebnisse kann aus dem jeweils angegebenen Messdatum nicht geschlossen werden (wobei die Aufbewahrungsbedingungen allerdings auch eine Rolle spielen, hier aber nicht angegeben wurden).

Verseifungszahl

Errechneter Sollwert 158 mg KOH / g; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,35 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,42 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 11 Laboratorien haben teilgenommen, 10 waren erfolgreich

Labor 18 zeigt hier eine ungewöhnlich hohe Abweichung, die der Fachgruppe mit den angegebenen Daten nicht erklärbar ist.

Iodzahl

Errechneter Sollwert 71 g I₂ / 100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 3,05 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,77 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 10 Laboratorien haben teilgenommen, 9 waren erfolgreich

Labor 18 zeigt auch hier eine ungewöhnlich hohe Abweichung, die der Fachgruppe mit den angegebenen Daten nicht erklärbar ist. Es liegen Ergebnisse nach Kaufmann und nach Wijs vor, die alle im ähnlichen Bereich liegen.



Zusammenfassung / Schlussfolgerungen

Die Fachgruppe Analytik konnte die Erfahrungen von bisher 13 Ringversuchen in 14 Jahren nutzen.

Insgesamt können diesmal 21 Teilnehmer auf einen erfolgreich abgeschlossenen Ringversuch stolz sein.

Dieser Ringversuch zeigt einige – auch in früheren Ringversuchen beobachtete – Fehler, die von den Teilnehmern gemacht werden. Es sollte insbesondere auf die Plausibilität der Messwerte sowie der Wiederholgenauigkeit geachtet werden. Dazu sind die Messergebnisse mit weiteren Kenntnissen und Erfahrungen der Personen, die die Analyse durchführen oder die das Analyseergebnis freigeben, zu vergleichen und einzuordnen.

Hier einige Beispiele:

- Offensichtliche Inkonsistenzen und physikalisch unmögliche Werte, z.B. Angabe eines Brix-Wertes anstatt des Brechungsindex.
- Offensichtliches „Vertauschen“ der Proben.
- Offensichtliche „Zahlendreher“ in den Angaben.
- Verwendung sehr ungenauer Methoden, z.B. Pyknometer zur Dichtebestimmung
- Einsatz anderer als der vorgegebenen Methoden
- Stark streuende Messwerte, die weitab von der mit der verwendeten Methode zu erwartenden Reproduzierbarkeit liegen, siehe z.B. die Kommentare zur Dichte- und pH-Wert-Bestimmung.

Der Ringversuch 2017 ist in Vorbereitung. Für Anregungen, Wünsche und konstruktive Kritik ist die Fachgruppe immer offen. Bitte wenden Sie sich hierfür an die DGK Geschäftsstelle, die die Anregungen an die Fachgruppe weitergeben wird.

Bad Homburg / Düsseldorf

Januar 2017

Lothar Gehm und Björn Klotz

Anhang

Zusammengefasste Ergebnisse der teilnehmenden Labore, hierbei ist zu beachten, dass der Parameter Säurezahl aufgrund der nicht bestimmaren Vergleichsstandardabweichung in den Grafiken nicht gelistet ist.

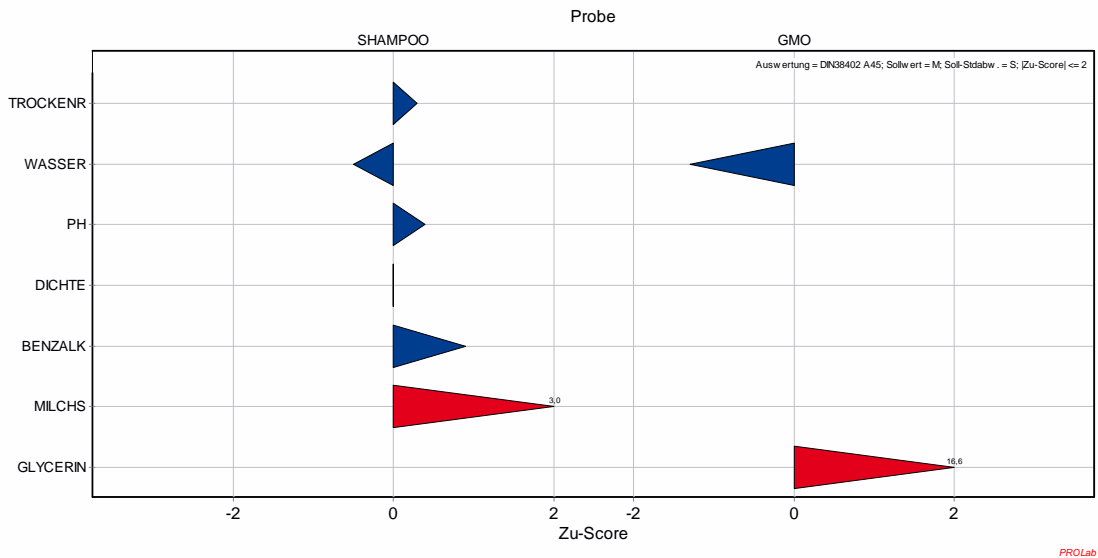


Abbildung 55: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 01 (nicht bestanden)

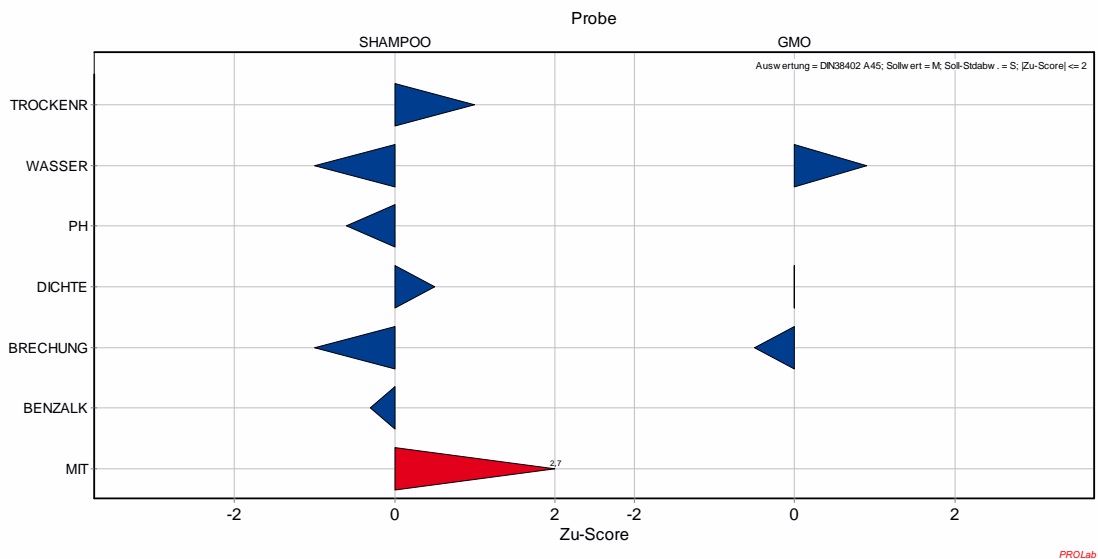


Abbildung 56: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 02 (bestanden)

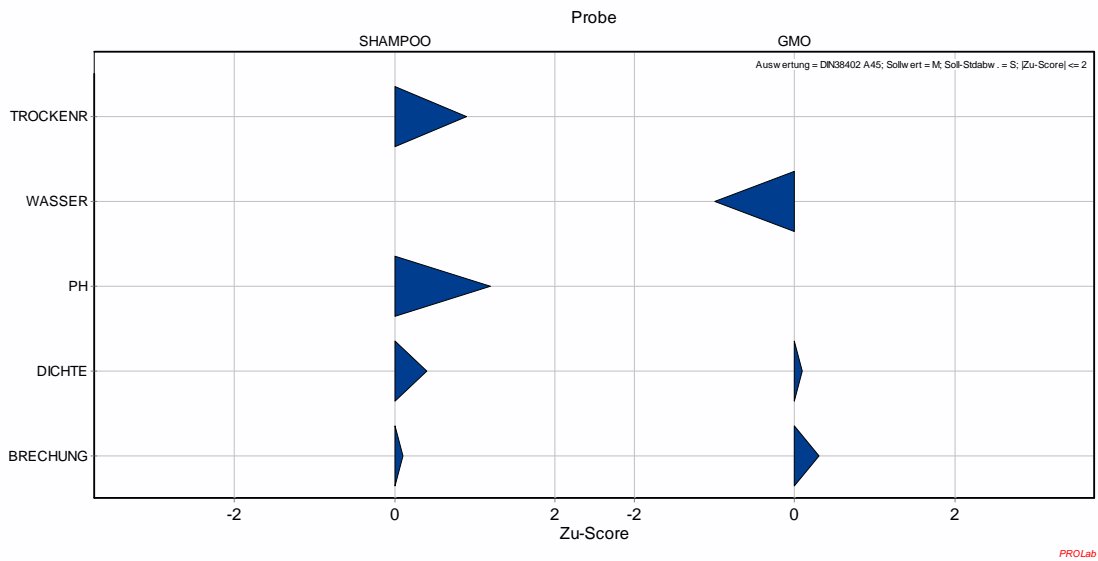


Abbildung 57: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 03 (bestanden)

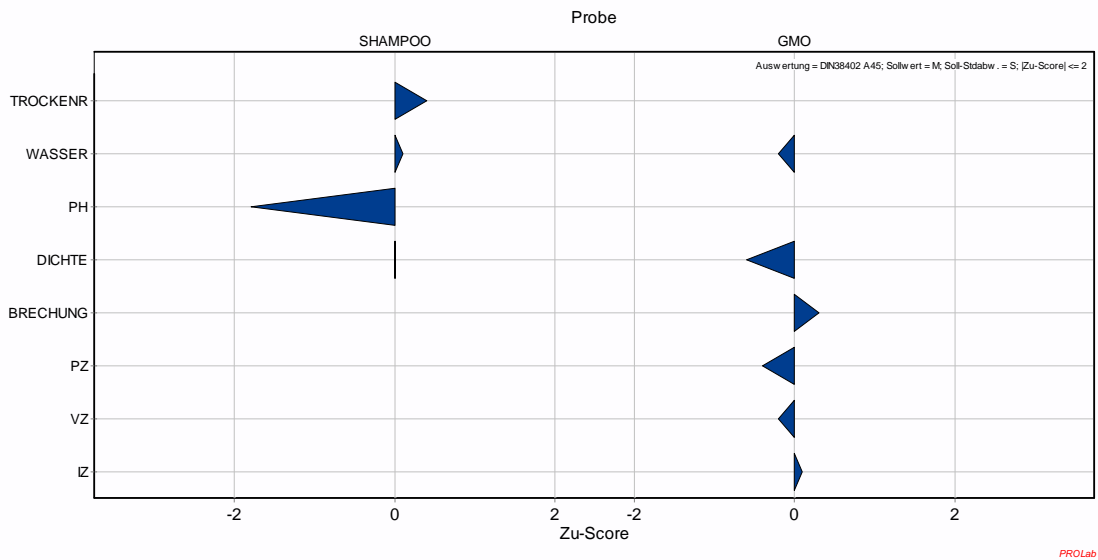


Abbildung 58: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 04 (bestanden)

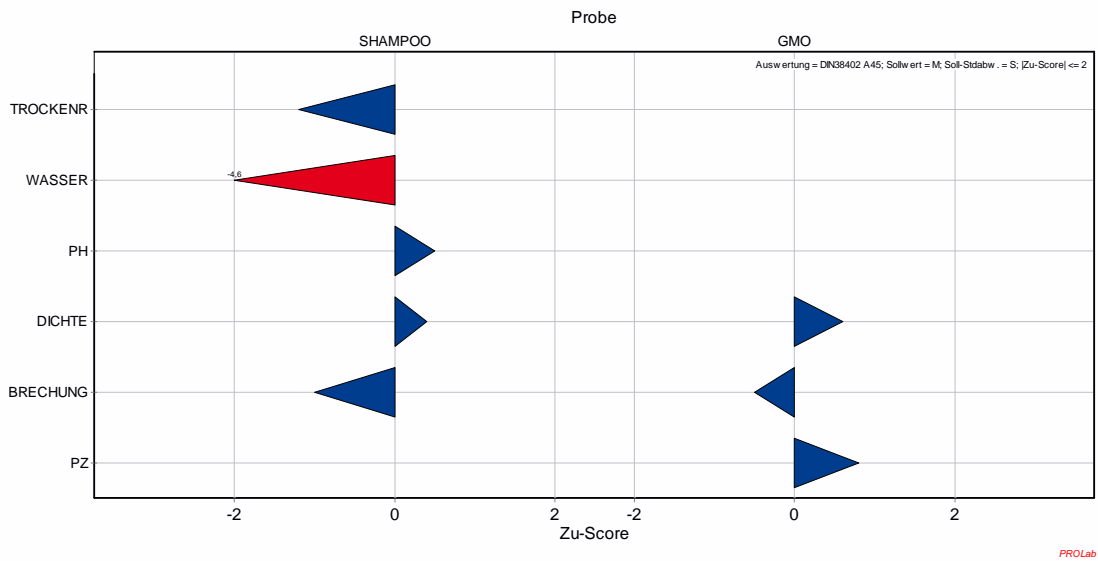


Abbildung 59: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 05 (bestanden)

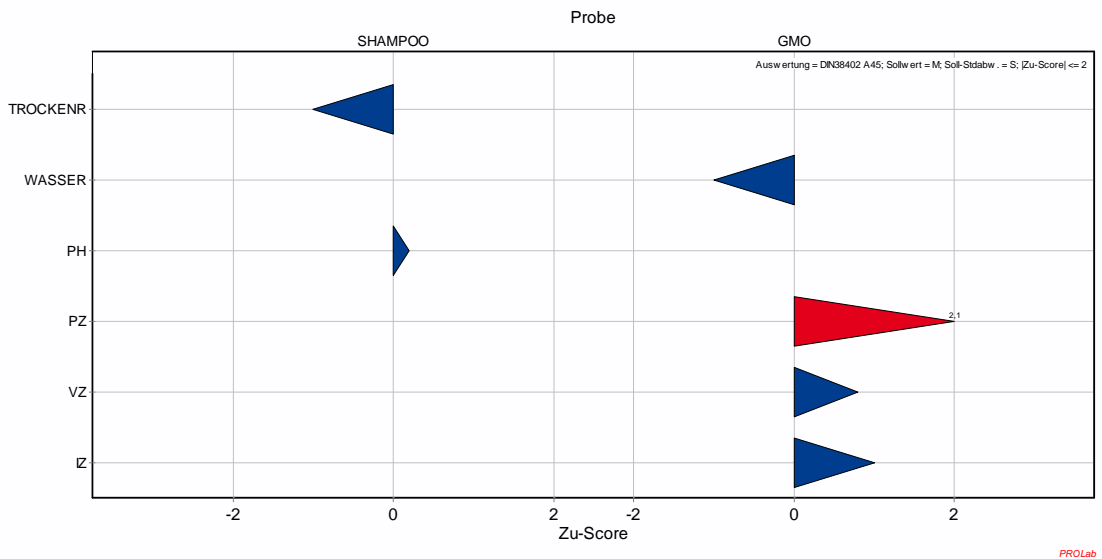


Abbildung 60: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 06 (nicht bestanden)

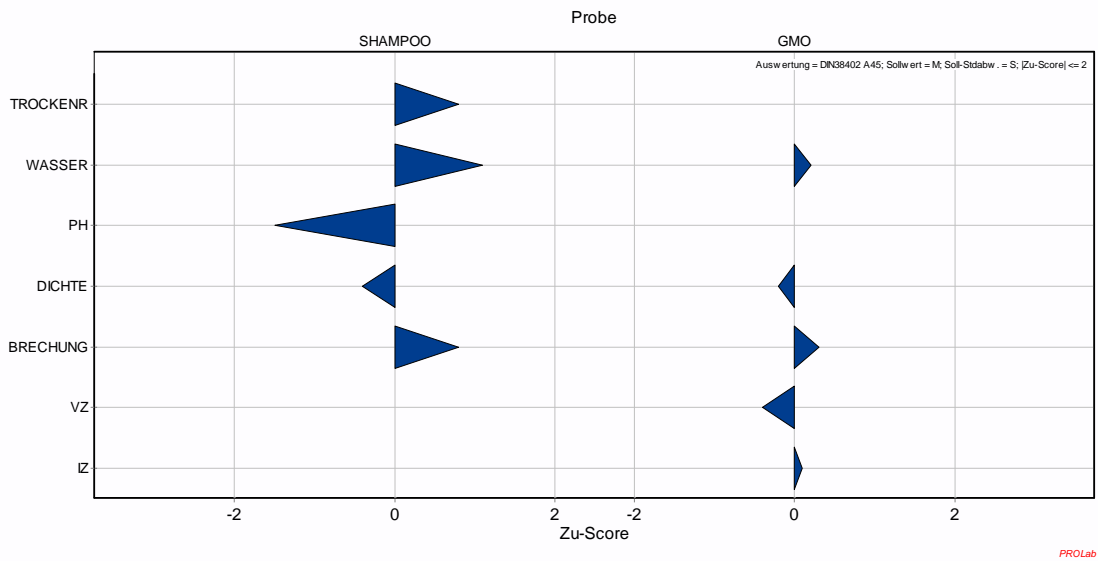


Abbildung 61: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 07 (bestanden)

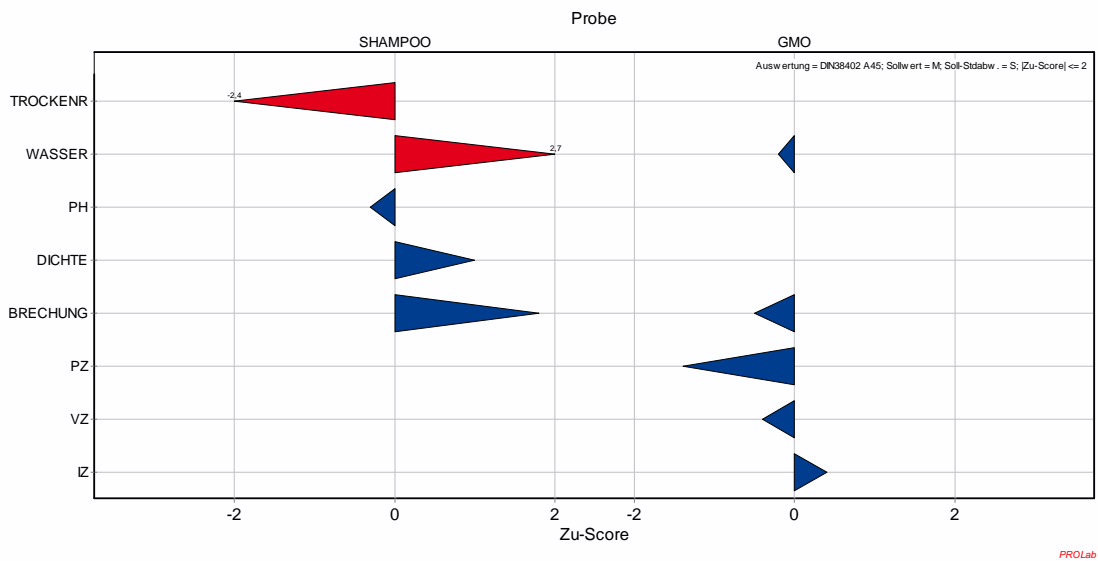


Abbildung 62: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 08 (bestanden)

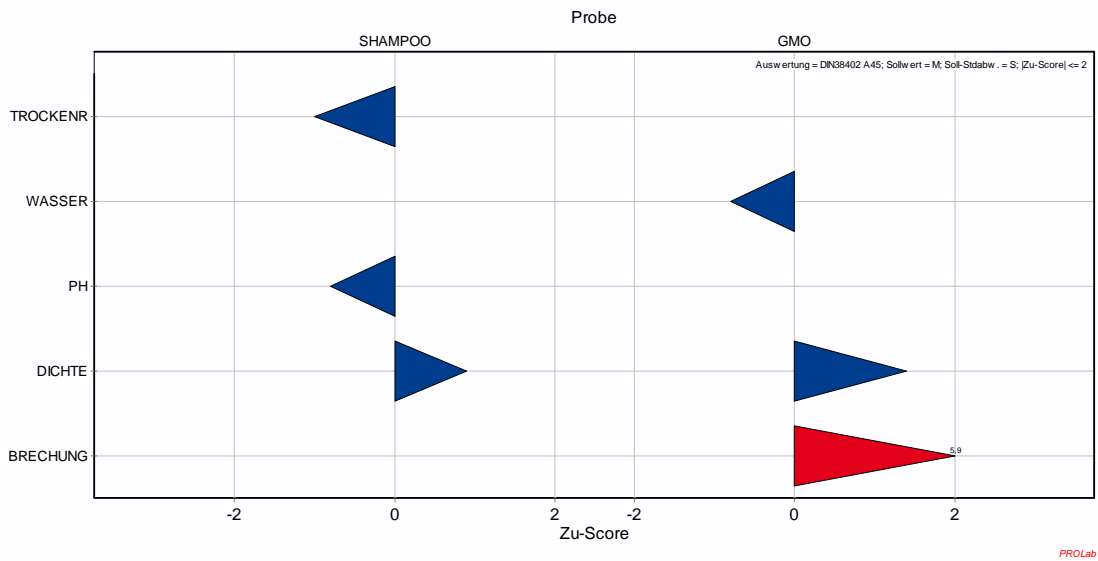


Abbildung 63: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 09 (bestanden)

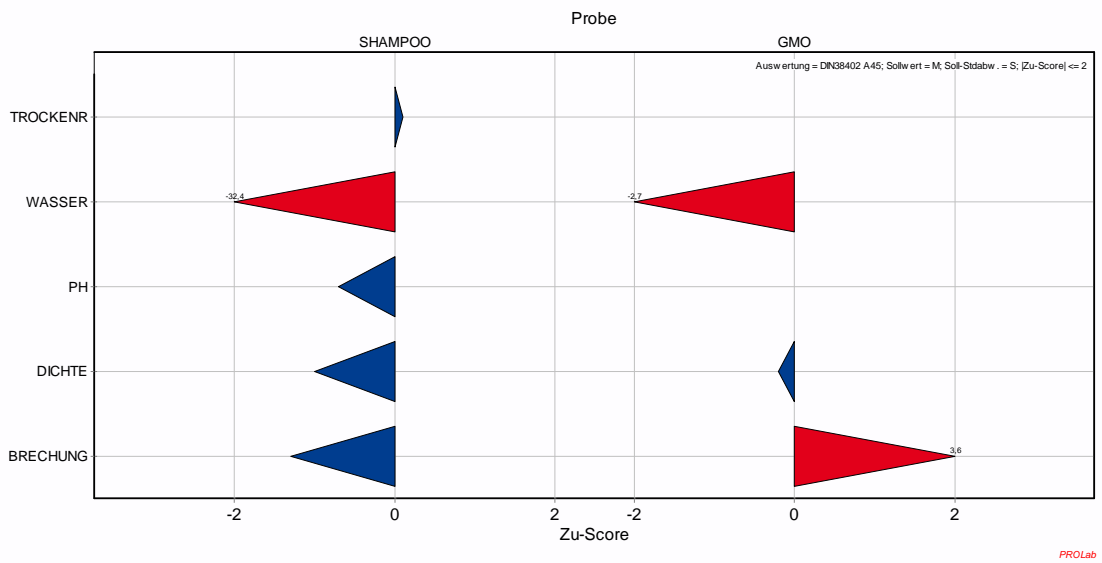


Abbildung 64: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 10 (nicht bestanden)

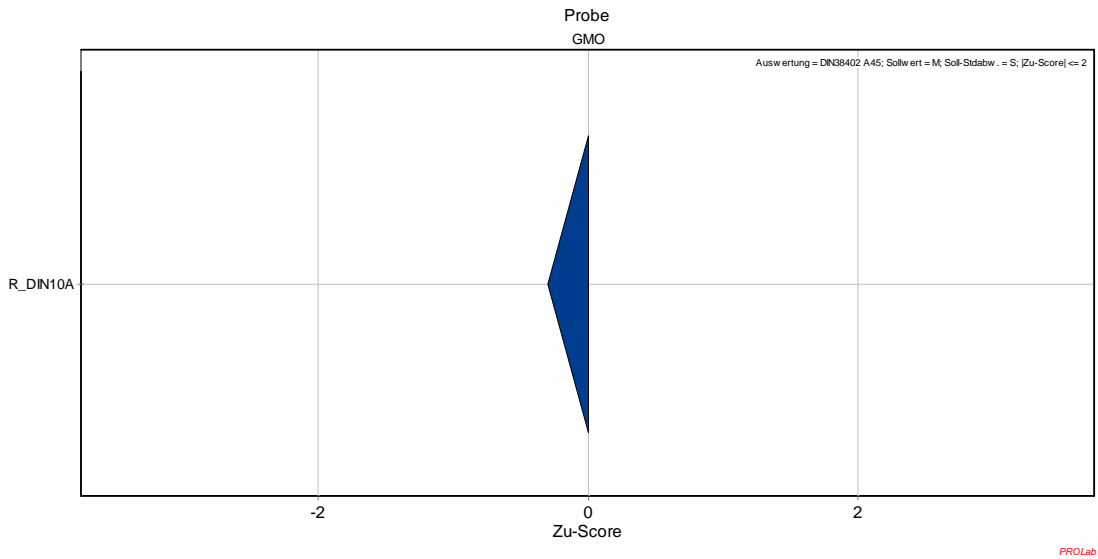


Abbildung 65: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 11. Leider hat dieses Labor lediglich Rheologie-Ergebnisse abgegeben, die aufgrund zu niedriger Teilnehmerzahl bis auf einen Parameter nicht in die Auswertung eingehen konnten.

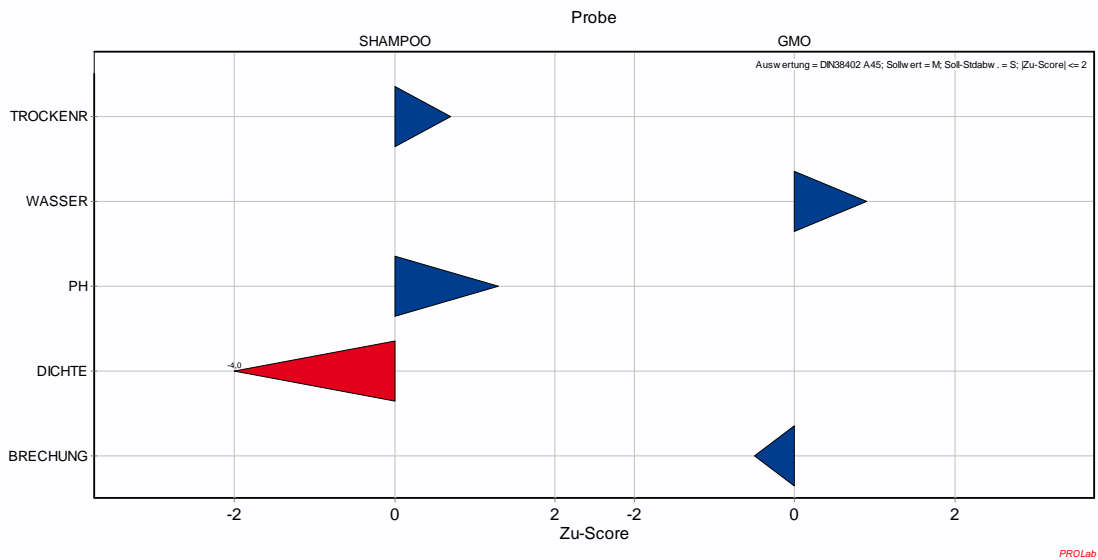


Abbildung 66: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 12 (bestanden)

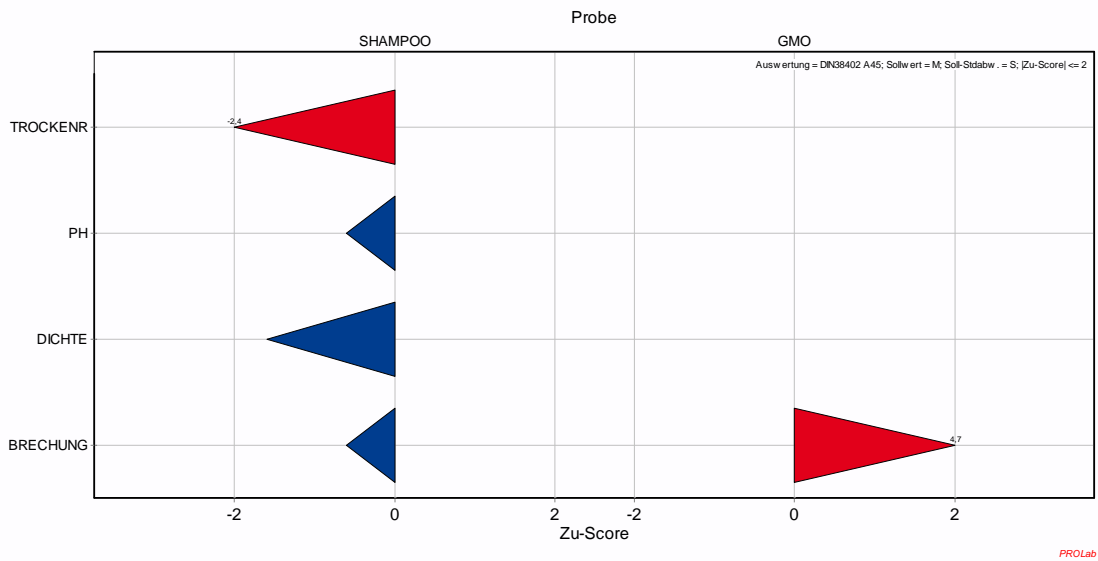


Abbildung 67: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 14 (nicht bestanden)

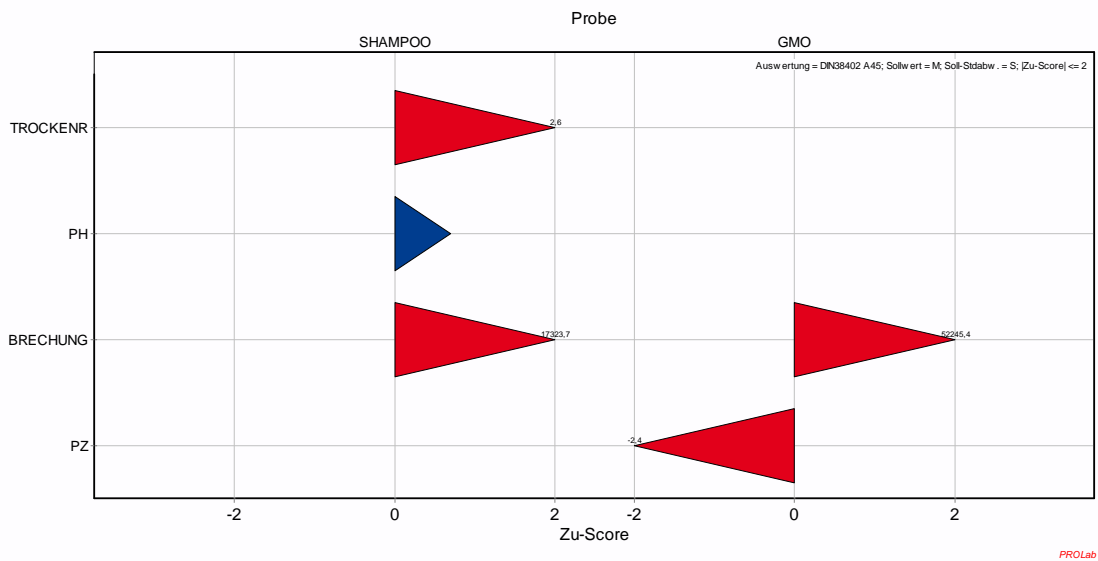


Abbildung 68: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 15 (nicht bestanden)

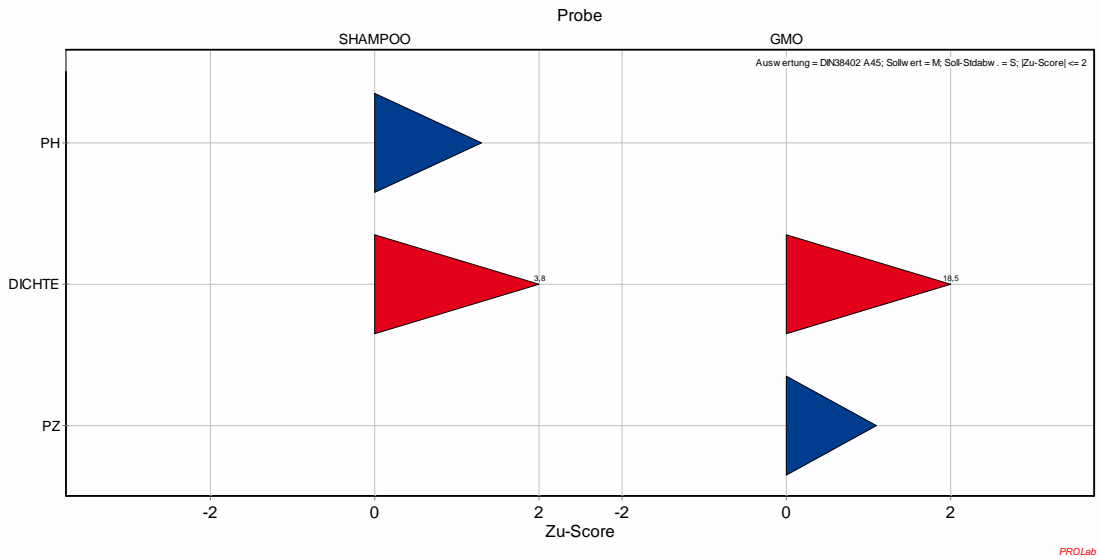


Abbildung 69: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 16 (nicht bestanden)

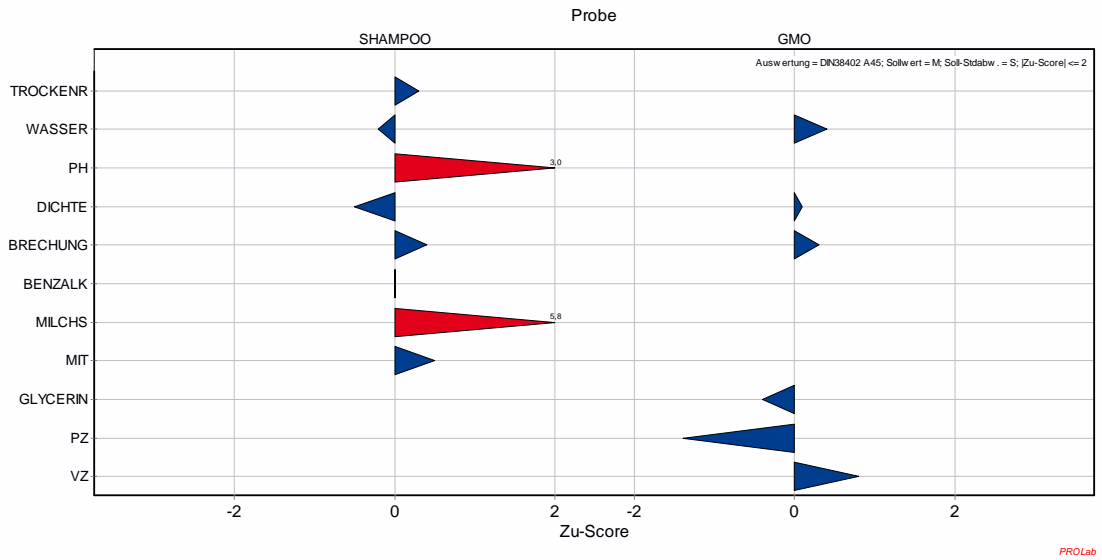


Abbildung 70: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 17 (bestanden)

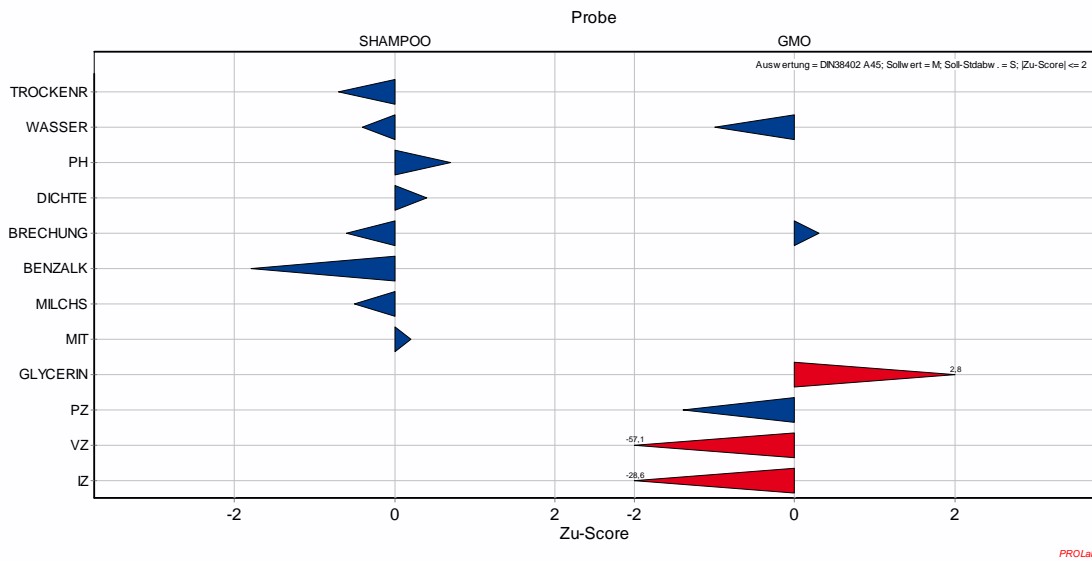


Abbildung 71: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 18 (bestanden)

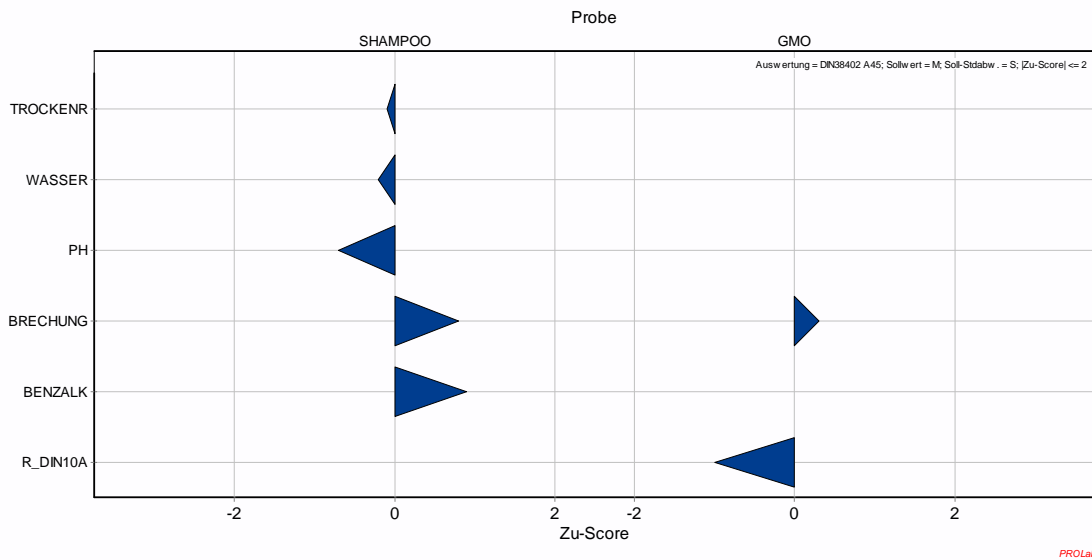


Abbildung 72: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 19 (bestanden)

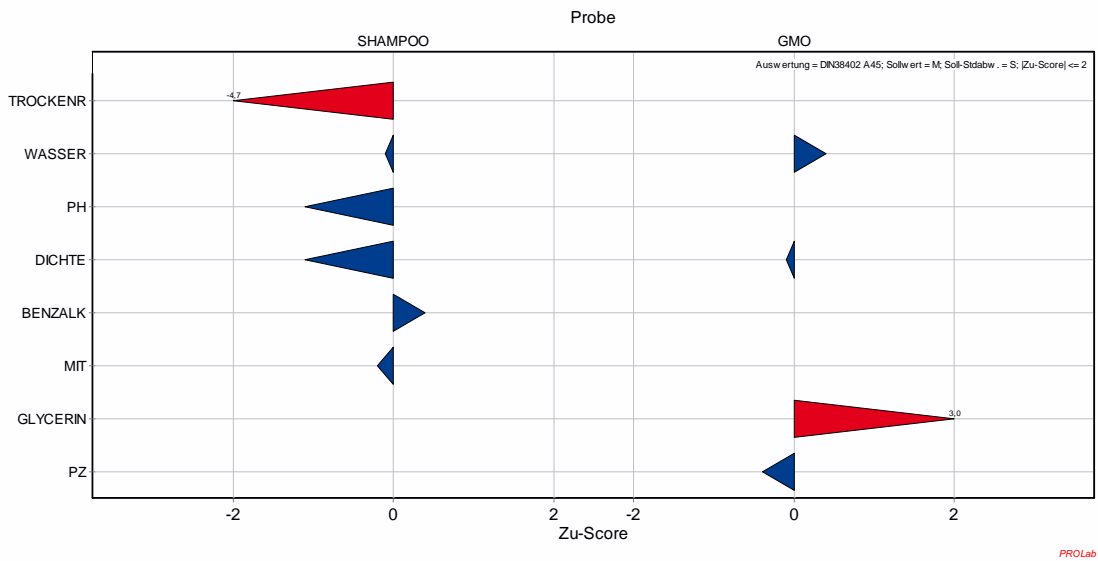


Abbildung 73: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 20 (bestanden)

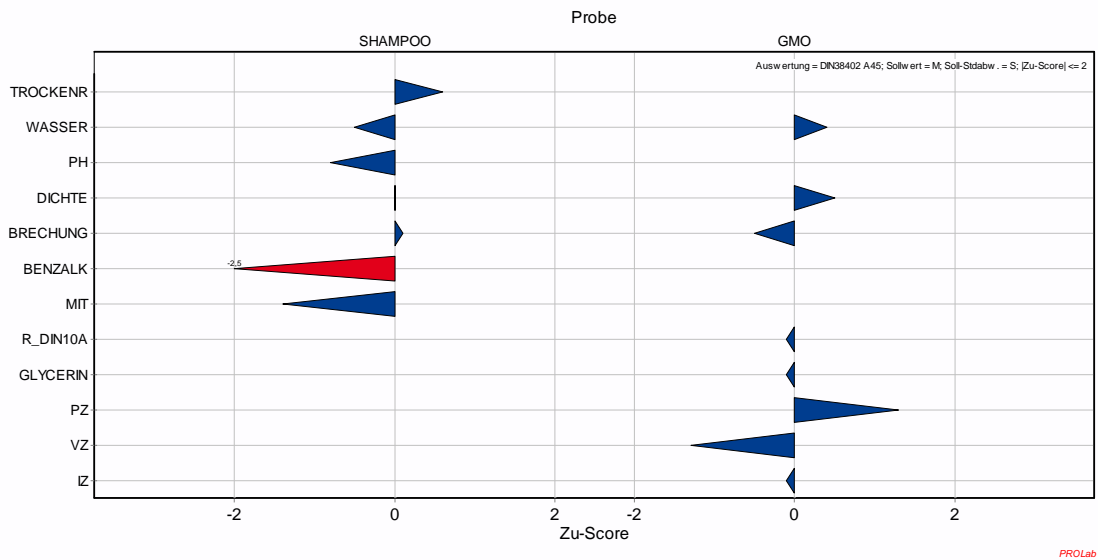


Abbildung 74: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 21 (bestanden)

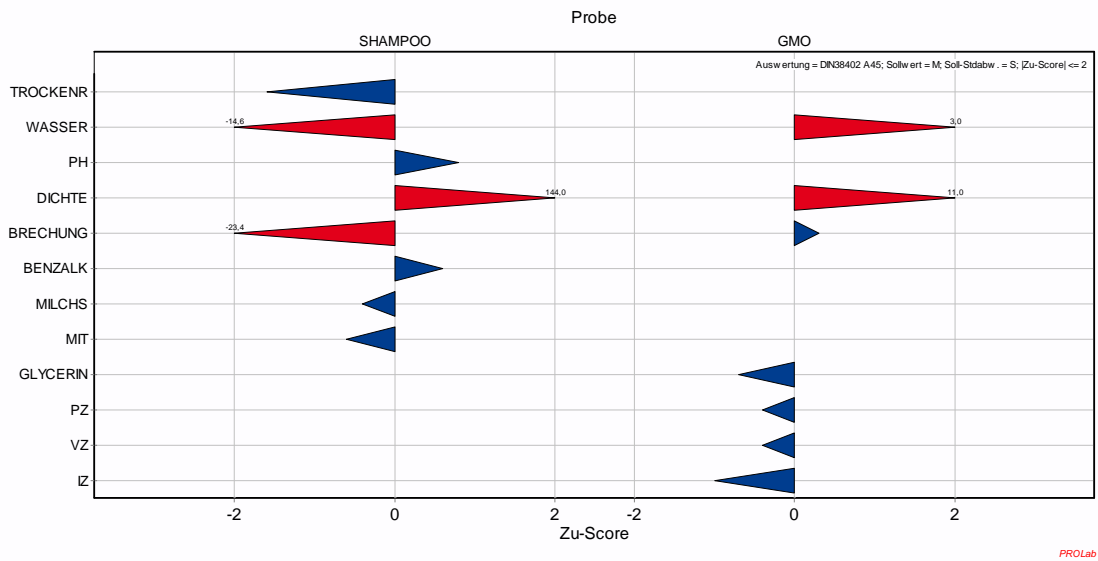


Abbildung 77: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 25 (nicht bestanden)

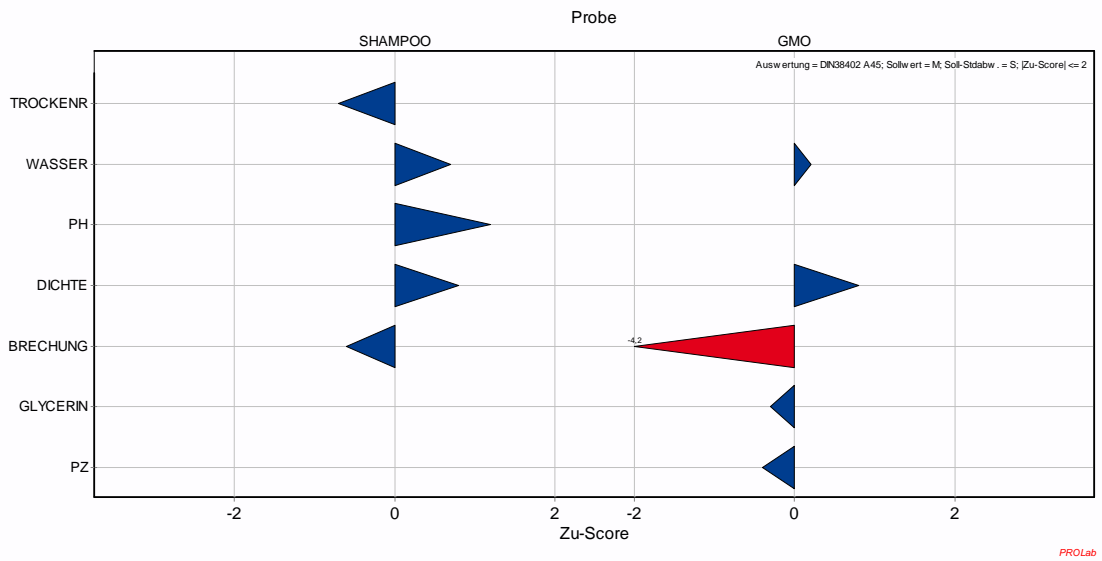


Abbildung 78: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 26 (bestanden)

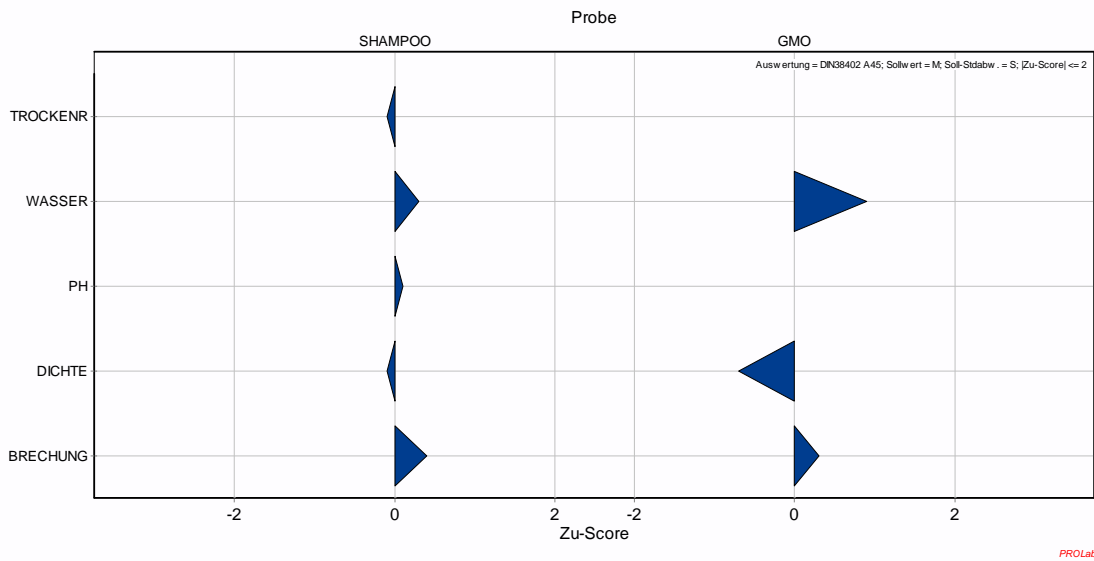


Abbildung 79: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 27 (bestanden)

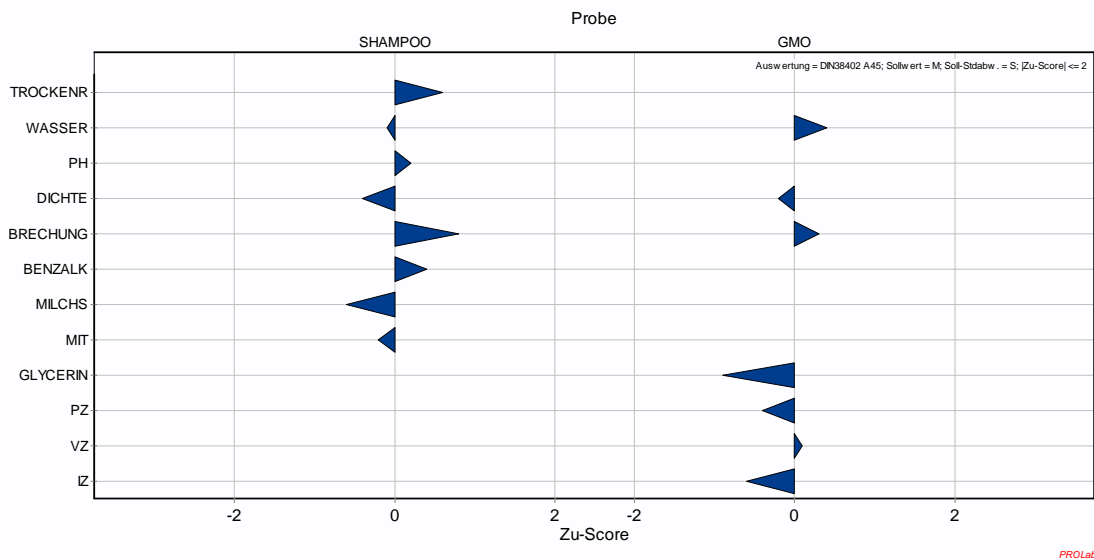


Abbildung 80: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 28 (bestanden)

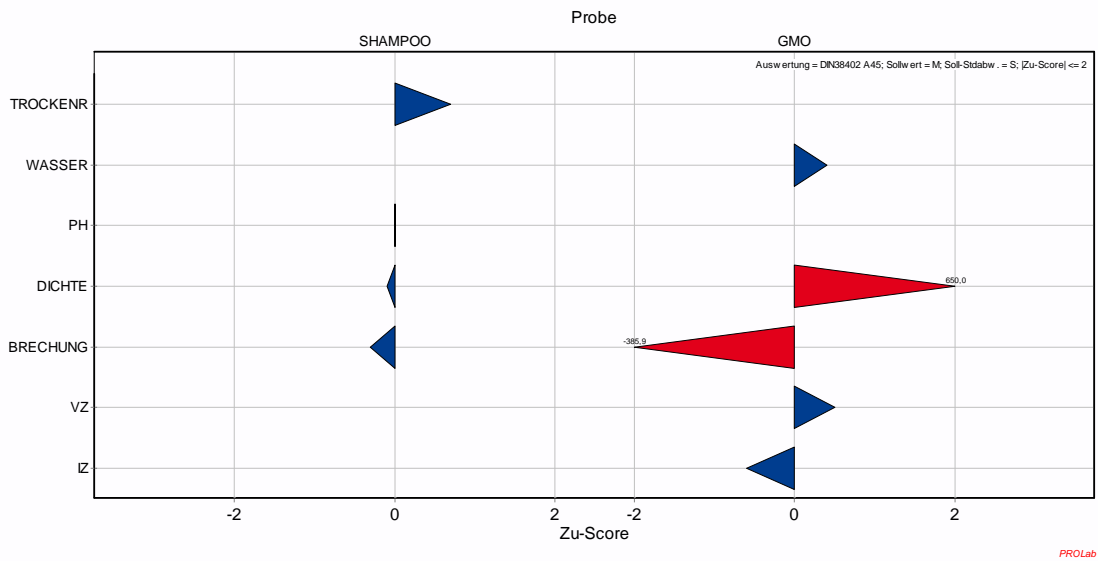


Abbildung 81: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 29 (bestanden)

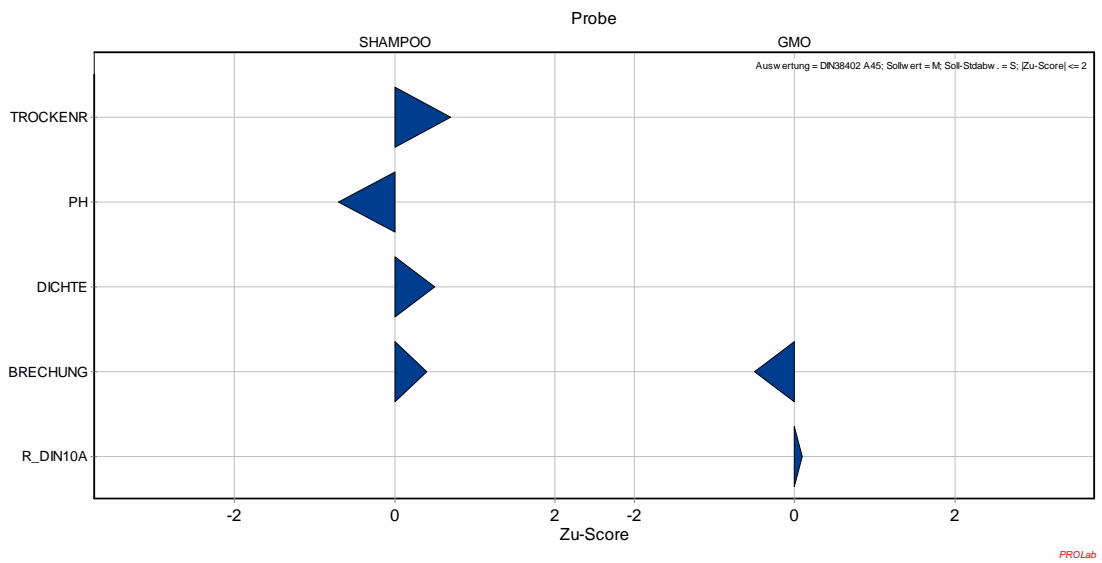


Abbildung 82: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 30 (bestanden)