



Ringversuch 2013

Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einer Sonnenlotion und in einem Rohstoff

Durchgeführt von der Fachgruppe IX
der DGK

Düsseldorf, 2. April 2014



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Allgemeines	4
Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte	4
Zusammenfassung und Ausblick	7
Erläuterung zur Ergebnisübersicht	9
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Trockenrückstand	10
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Wassergehalt	11
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht pH-Wert	12
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Dichte.....	13
Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der „klassischen“ physiko-chemischen Parameter der Sonnenlotion	14
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Rheologie.....	15
Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung.....	19
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Phenoxyethanol	20
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Methylparaben	22
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Ethylparaben.....	24
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Ethanol.....	26
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Glycerin.....	27
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Bis-Ethylhexyl-oxyphenol Methoxyphenyl Triazine (BEMT)	28
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Butyl Methoxydibenzoylmethane (BMDBM)	29
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Ethylhexyl Salicylate (EHS).....	30
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Homosalate.....	31
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Octocrylene.....	32
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate (NaPBS)	33
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Titanium Dioxide	34



Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der Inhaltsstoffe.....	35
Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Trockenrückstand	36
Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht pH-Wert	37
Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Dichte	39
Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Wassergehalt.....	40
Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Chlorid (als Natriumchlorid)	42
Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Hazen Farbzahl (APHA)	43
Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Rheologie	44
Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung.....	45
Kommentar der Fachgruppe zur Ethercarbonsäure-Analytik.....	46
Zusammenfassung / Schlussfolgerungen	48
Anhang	49

Allgemeines

In den letzten Jahren wurden durch die Fachgruppe acht Ringversuche durchgeführt, die für Laboratorien der kosmetischen Industrie als Angebot dienen sollten, eine Standortbestimmung bezüglich der Qualität der eigenen Analytik zu ermöglichen (Ringversuchsauswertungen siehe www.dgk-ev.de). Aufgrund der positiven Resonanz durch die Teilnehmer entschloss sich die Fachgruppe, auch in 2013 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_i -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. Untersucht wurden diesmal eine Sonnenlotion und ein Rohstoff. Sowohl die Sonnenlotion als auch der Rohstoff wurden durch Mitglieder der Fachgruppe aus der laufenden Produktion 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 „Sonnenlotion“:

Trockenrückstand, Wassergehalt, pH-Wert, Dichte, Viskosität, Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Ethylhexyl Salicylate, Homosalate, Octocrylene, Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate, Titanium Dioxide, Ethanol, Glycerin, Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben,

Ringversuch „Rohstoff“:

Trockenrückstand, pH-Wert, Dichte, Wassergehalt, Chlorid-Gehalt, Farbzahl und Viskosität.

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2013 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 Juni 2013 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 31. Juli 2013. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte ab August 2013.

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:

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

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

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



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

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

Sollwert ist der durch die in der DIN angegebene Methode ermittelte Mittelwert der Messwerte 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 Wiederhol-Standardabweichung 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 2014 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 Labor hat nur vier Ergebnisse abgegeben und kann daher nicht bewertet werden, die entsprechenden Ergebnisse sind gelb eingefärbt.

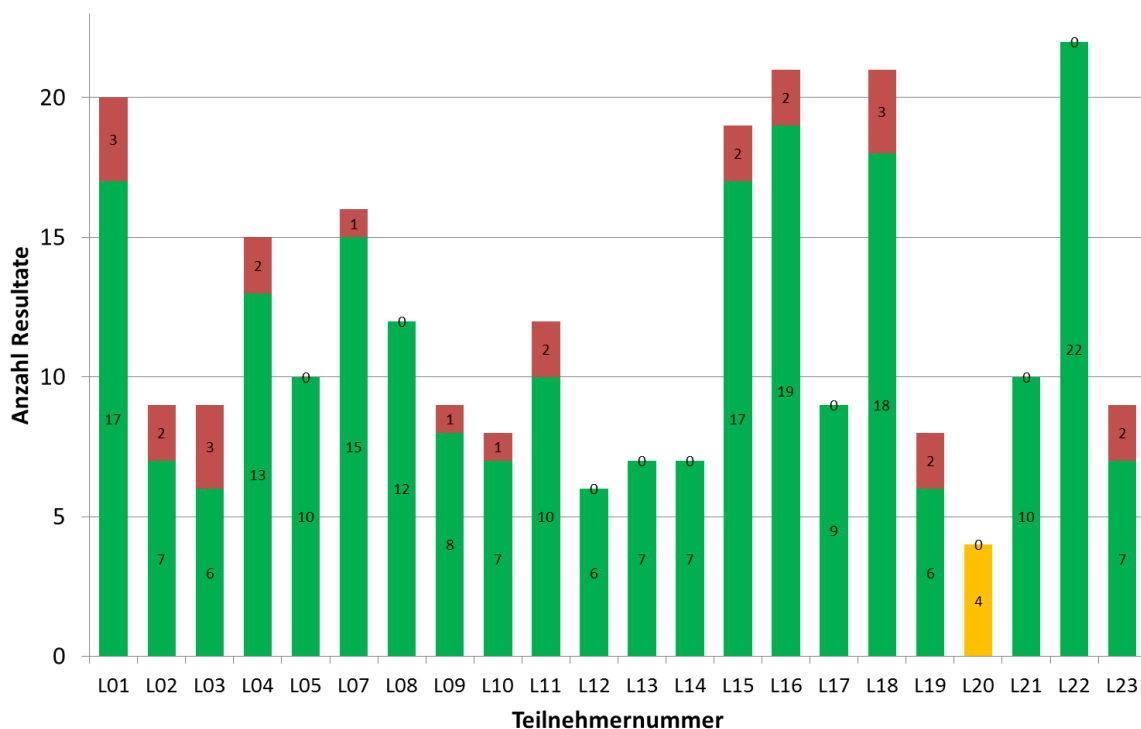


Abbildung 1: Ergebnisse der einzelnen Teilnehmer

8 von 22 in 2013 teilnehmenden und bewerteten Laboren haben alle abgegebenen Ergebnisse richtig bestimmt, vier Labore konnten die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreichen.

Das hier dargestellte positive 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 angegeben.

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 Sonnenlotion.

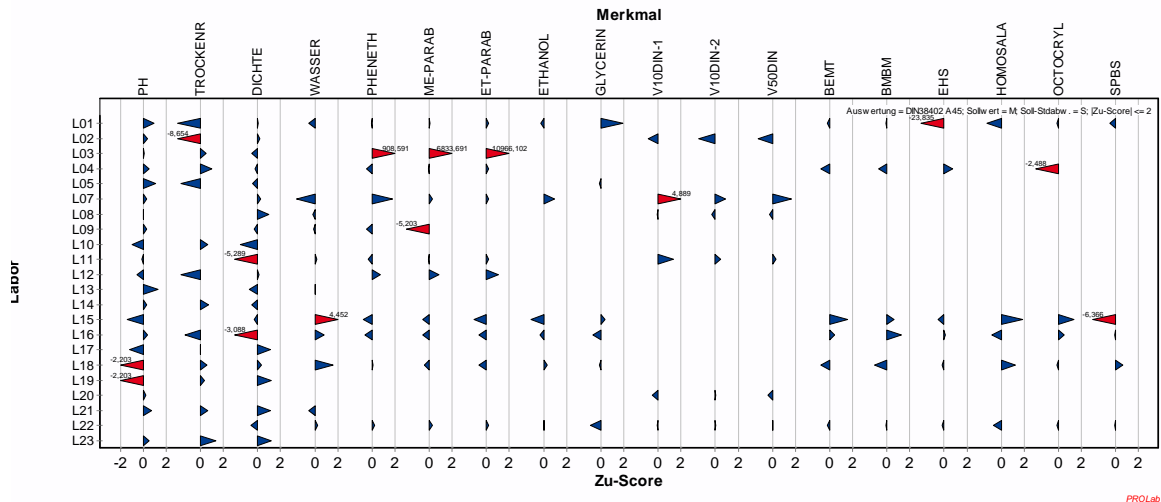


Abbildung 2: Zu-Scores pro Parameter; Matrix Sonnenlotion

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

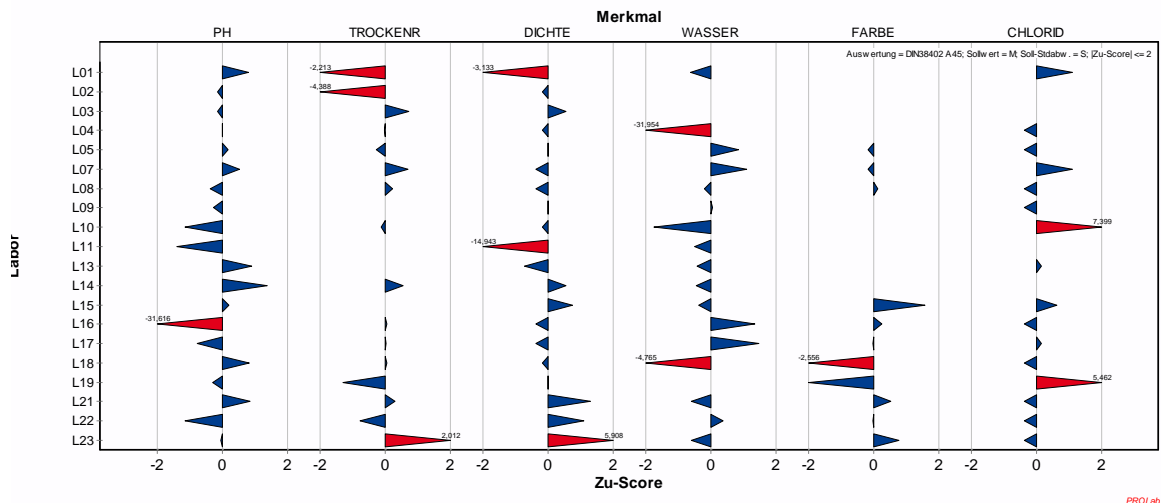


Abbildung 3: Zu-Scores pro Parameter; Matrix Rohstoff

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 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.



Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wurden folgende Vorgaben gemacht: Infrarot-Trockner, Einwaage 1,5 g, Gewichtskonstanz; Ergebnisangabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 14 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 50,5 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,85 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,52 %.

Tabelle 1: Messwerte Trockenrückstand

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	46,7	34,0*	51,5	52,5	47,3					51,8		47,2
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)		52,0		47,9	50,5	51,6	51,2		51,8		53,2	

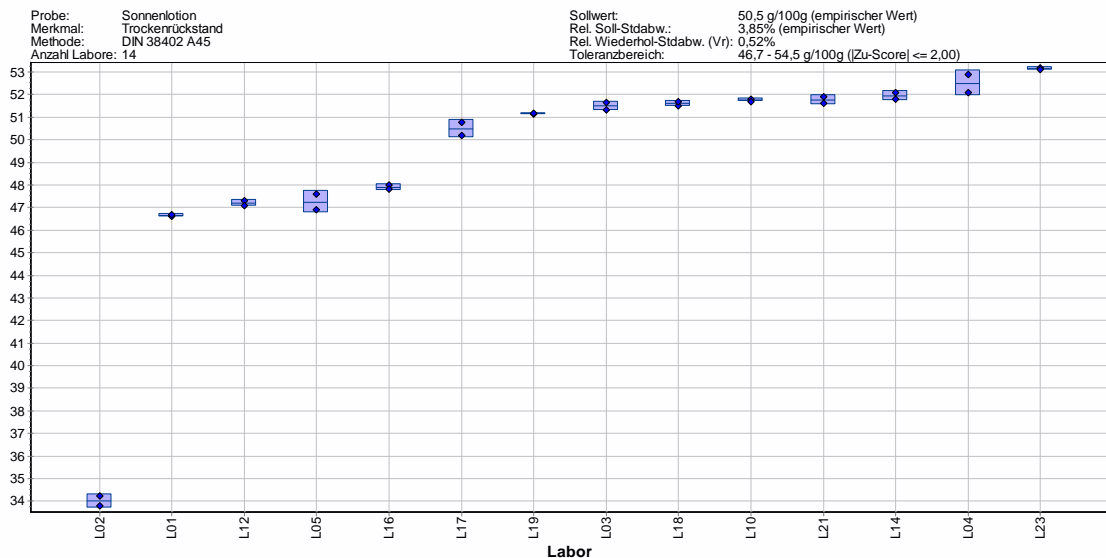


Abbildung 4: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Messwerte

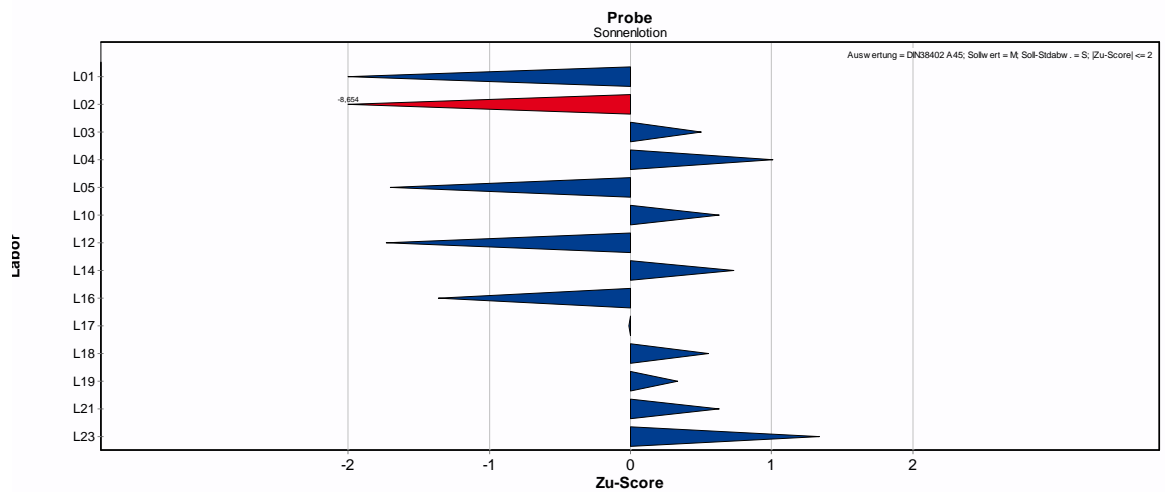


Abbildung 5: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Zu-Scores

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Wassergehalt

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

Den Parameter Wassergehalt bestimmten 11 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 43,5 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,35 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,89 %.

Tabelle 2: Messwerte Wasser-Gehalt

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	42,5						40,5	43,2	43,3		43,9	
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)	43,6		52,2*	45,1		46,6			42,6	44,0		

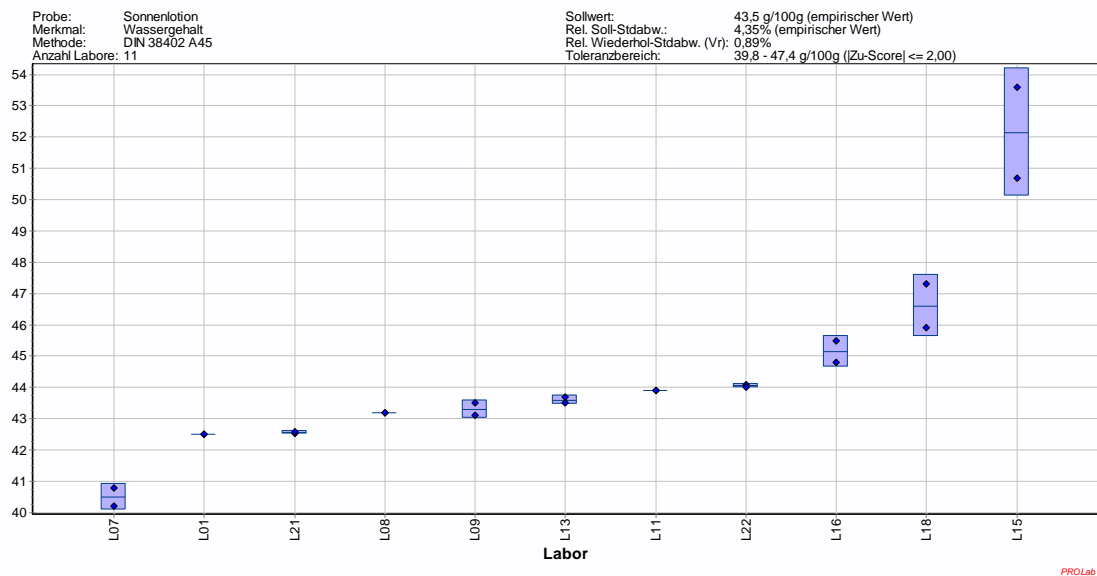


Abbildung 6: Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Messwerte

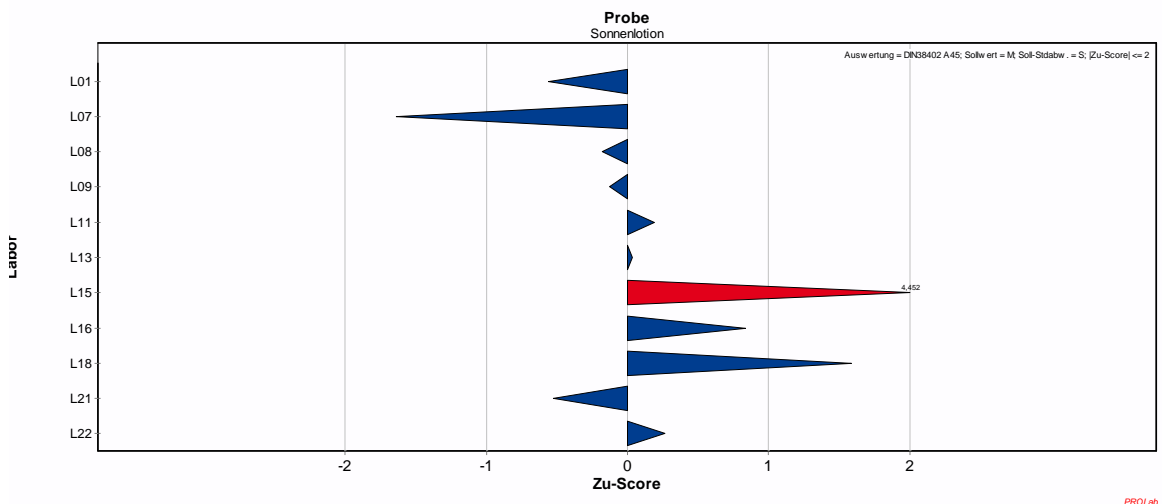


Abbildung 7: Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht pH-Wert

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

Den Parameter pH-Wert bestimmten 21 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 6,92, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,98 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,3 %.

Tabelle 3: Messwerte pH-Wert

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	6,99	6,95	6,93	6,96	7,00		6,95	6,92	6,95	6,86	6,92	6,88
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)	7,02	6,95	6,83	6,95	6,84	6,78*	6,78*	6,94	6,97		6,96	

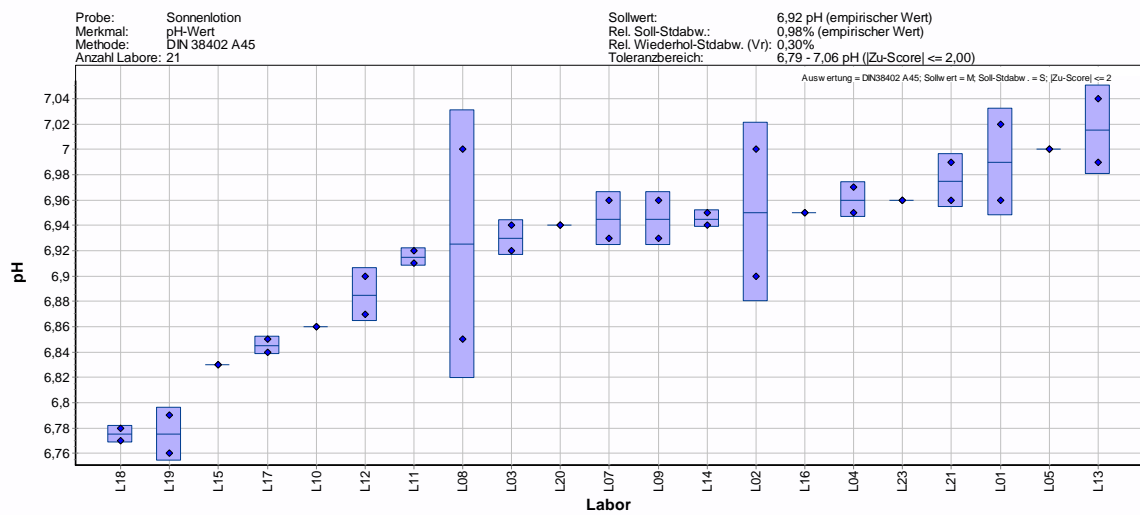


Abbildung 8: pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte

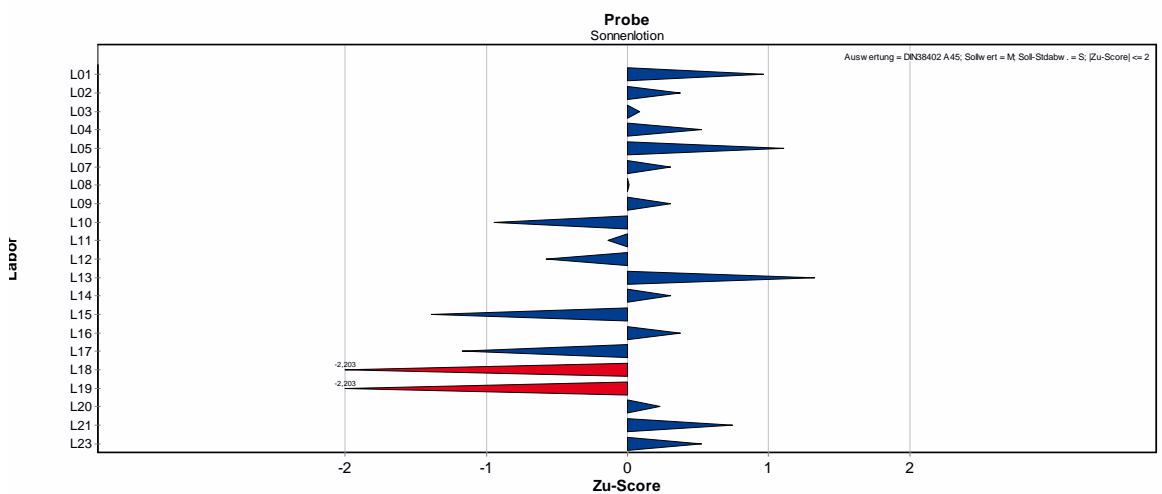


Abbildung 9: pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Dichte

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

Den Parameter Dichte bestimmten 21 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,0599 g/mL, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,75 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,07 %.

Tabelle 4: Messwerte Dichte

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/mL)	1,0602	1,0616	1,0560	1,0581	1,0566		1,0621	1,0676	1,0575	1,0481	1,0179*	1,0609
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/mL)	1,0541	1,0557	1,0574	1,0354*	1,0688	1,0627	1,0692		1,0690	1,0551	1,0697	

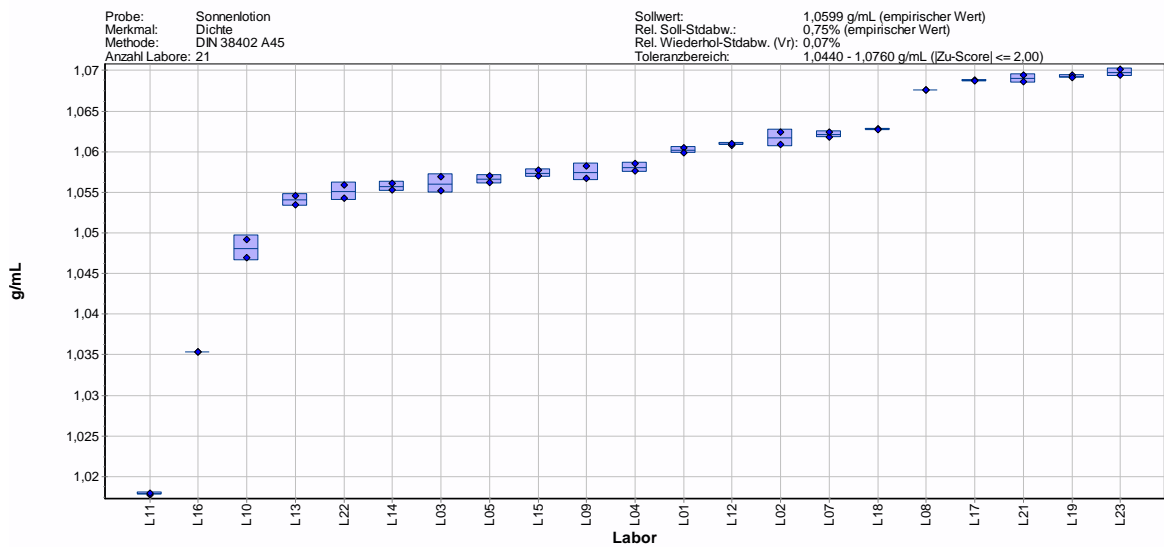


Abbildung 10: Dichte, graphische Darstellung der Messwerte

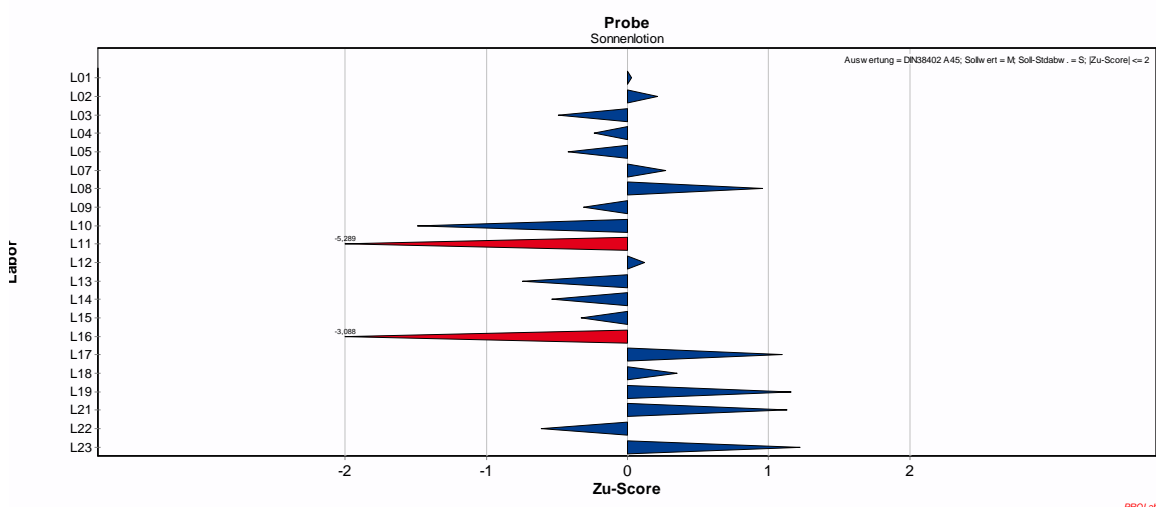


Abbildung 11: Dichte, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

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

Trockenrückstand

Errechneter Sollwert 50,5 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 3,85 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,52 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 14 Laboratorien teilgenommen, 13 waren erfolgreich

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den Laboratorien ist im diesjährigen Ringversuch als gut zu bewerten (Rel. Vergleichsstandardabweichung 3,85%). Auch konnten die einzelnen Laboratorien den Parameter mit guter Reproduzierbarkeit bestimmen (Rel. Wiederholstandardabweichung 0,52 %). Die meisten teilnehmenden Labore hielten sich offensichtlich an die vorgegebenen Messbedingungen, lediglich Labor 02 bestimmte den Trockenrückstand in einem Ofen (nicht Infrarottrockner), was die hier deutlich abweichenden Ergebnisse erklären kann.

Wasser-Gehalt

Errechneter Sollwert 43,5 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 4,35 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,89 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 11 Laboratorien teilgenommen, 10 waren erfolgreich

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Sonnenlotion wurde von einigen Ringversuchsteilnehmern auf die Schwierigkeiten des Lösens bei der Probenvorbereitung hingewiesen. Manche Laboratorien haben aus diesem Grund keinen Messwert abgegeben, da sie offensichtlich nicht sicher waren den korrekten Wert ermitteln zu können. Die Fachgruppe hält dieses Vorgehen für eine gute Praxis, da kein fundiertes Ergebnis angegeben werden kann. Andere Laboratorien haben die Problematik erwähnt, aber dennoch einen Messwert abgegeben. Dieser wurde dann auch in der Auswertung berücksichtigt.

Der Überbefund im Wassergehalt bei Labor 15 ist möglicherweise auf die Verwendung von Chloroform als Lösemittel bei einer Temperatur von 50°C zurückzuführen. Dieses Labor wies auch die schlechteste Reproduzierbarkeit auf. Die meisten Labore konnten diesen Parameter mit einer guten Reproduzierbarkeit bestimmen.

pH-Wert

Errechneter Sollwert 6,92; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,98 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,3 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 21 Laboratorien teilgenommen, 19 waren erfolgreich

Einige Labore, insb. die Labore 8 und 2 wiesen eine ungewöhnlich schlechte Reproduzierbarkeit der pH-Wert Bestimmung auf. Dies sollte zum Anlass genommen werden die verwendete pH-Methode zu überprüfen. Ansonsten lieferte die pH-Wert Bestimmung zufrieden stellende Ergebnisse.

Dichte

Errechneter Sollwert 1,0599 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,75 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,07 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 21 Laboratorien teilgenommen, 19 waren erfolgreich

Die Dichte kann mittels Biegeschwingern sehr genau bestimmt werden, so dass die hier erreichte Vergleichsstandardabweichung von 0,75% als ungewöhnlich hoch bezeichnet werden muss. Labor 11 hat die Dichte sowohl bei der Sonnenlotion als auch bei der Ethercarbonsäure deutlich zu niedrig bestimmt. Dieses Labor bestimmte die Dichte gravimetrisch mittels einer Spritze. Diese Methode erweist sich hier als ungeeignet. Auch das andere Labor das diesen Parameter nicht korrekt bestimmen konnte, sollte prüfen ob die Wartung und Kalibrierung des Gerätes ordnungsgemäß durchgeführt wird.

Bis auf den Parameter Dichte wurden von den Teilnehmern gut vergleichbare Ergebnisse mit zufrieden stellender rel. Vergleichsstandardabweichung erzielt.



Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Rheologie

Vorgegeben war die Bestimmung der Viskosität einer Sonnenlotion bei 20°C in mPas. Entweder sollte die Messung nach DIN 53019 erfolgen oder mit einem Brookfield Gerät. 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.

Alternativ konnte auch ein Brookfield Gerät mit Relativ-Meßsystem verwendet werden, Hierbei sollten die Messungen bei 10 UPM, 50 UPM und wieder 10 UPM durchgeführt werden, ebenfalls mit einer Ablesezeit von jeweils 2 Minuten.

Teilgenommen am Rheologie Ringversuch haben 9 Labore, davon haben 6 Labore nach DIN und 3 Labore nach der Brookfield Methode gemessen.

Weiterhin wurde nur ausgewertet, wenn mindestens 5 Labore eine vergleichbare Messart durchgeführt haben, somit wurden die Ergebnisse der Brookfield Messungen bei der Berechnung der Mittelwerte der Viskosität nicht berücksichtigt, siehe hierzu auch oben unter: Allgemeines. Festzustellen ist jedoch, dass die Meßergebnisse, die mit Relativ- Systemen und Brookfield Geräten ermittelt wurden, um ein Vielfaches über den Messergebnissen der DIN- Messungen liegen.

Die Messungen nach DIN wurden sowohl mit koaxialen Zylinder-, Kegel/Platte- als auch mit Platte/Platte- Meßgeometrien durchgeführt. Aus diesen Messergebnissen wurden die entsprechenden Mittelwerte berechnet.

Labor	Messsystem	10 UPM Messung 1 / mPas	50 UPM / mPas	10 UPM Messung 2 / mPas
02	Rheomat R180 DIN Zylinder #1 und #2 T = 25 °C	4576	1056	3343
07	keine Angabe	7376*	1919	5472
08	TA Instruments AR-G2 CP 4°/40mm	4937	1314	4286
11	Anton Paar MCR301 PP 25mm	5639	1488	5070
20	Anton Paar MCR102 PP 25mm, h=1000µm	4750	1280	4625
22	TA Instruments AR-G2 CP 1°/60mm	4938	1393	4580

Für die Viskosität bei 10 s^{-1} nach DIN 53019 (1. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 4968 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 9,43 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,23 %.

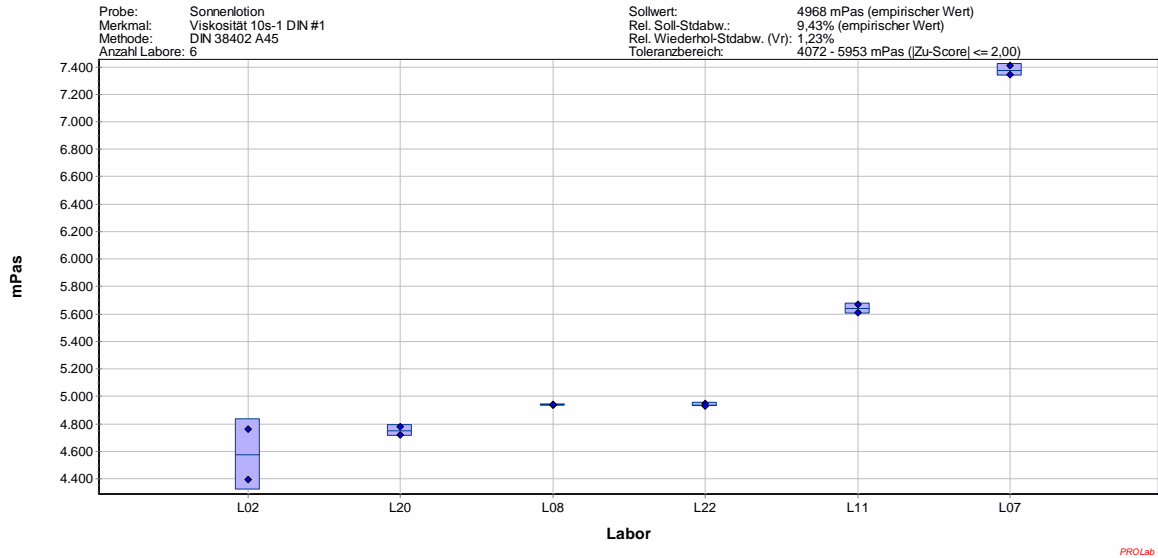


Abbildung 12: Viskosität (10 s^{-1} , erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte



Abbildung 13: Viskosität (10 s^{-1} , erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Für die Viskosität bei 50 s^{-1} nach DIN 53019 errechnet sich ein Labormittelwert von 1392 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 20,57 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,45 %.

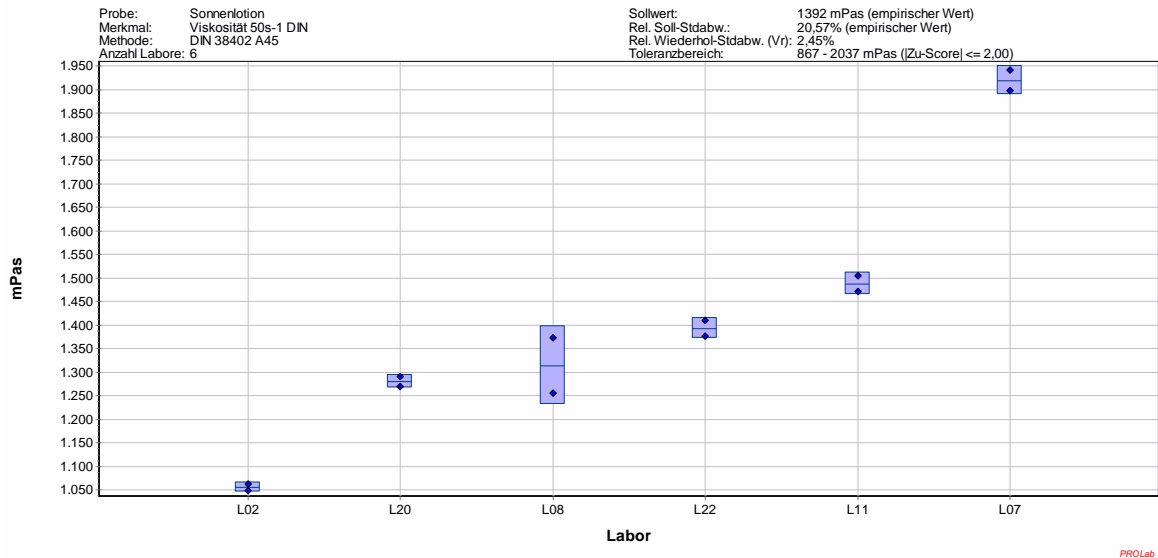


Abbildung 14: Viskosität (50 s^{-1}) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte

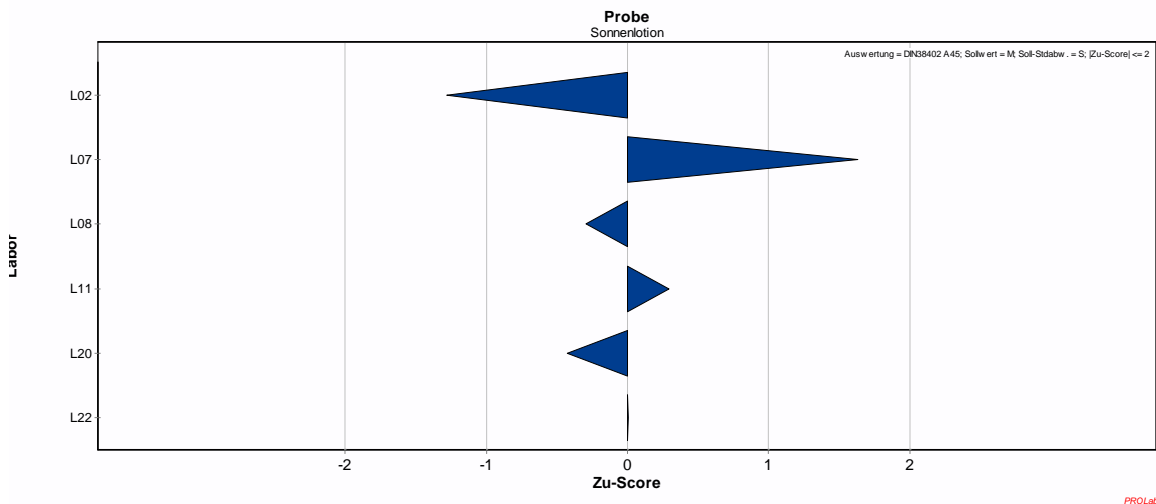


Abbildung 15: Viskosität (50 s^{-1}) nach DIN 53019, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Für die Viskosität bei 10 s^{-1} nach DIN 53019 (2. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 4562 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 19,75 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,62 %.

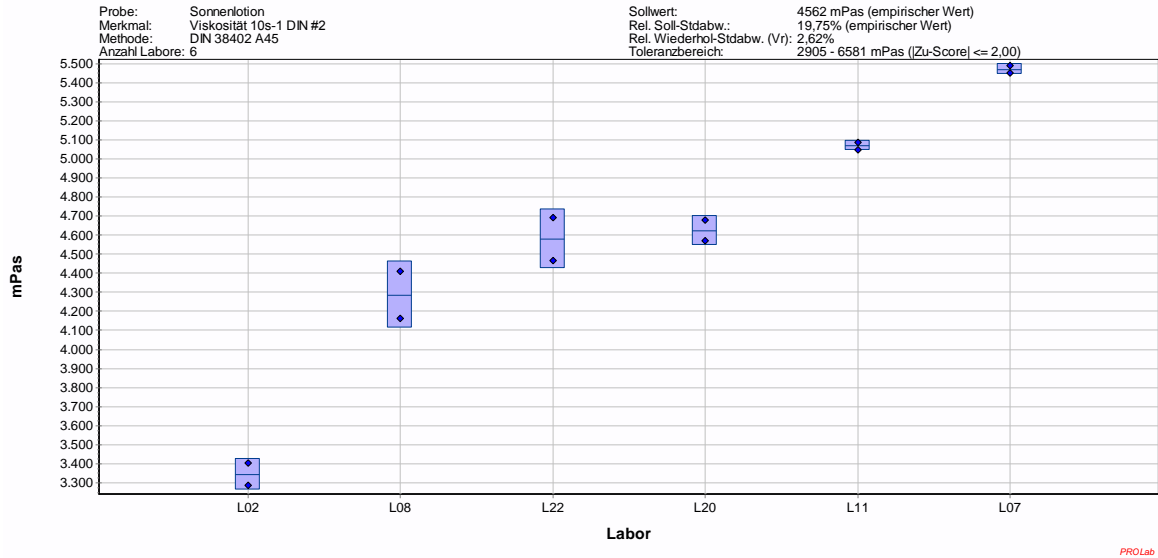


Abbildung 16: Viskosität (10 s^{-1} , zweite Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte

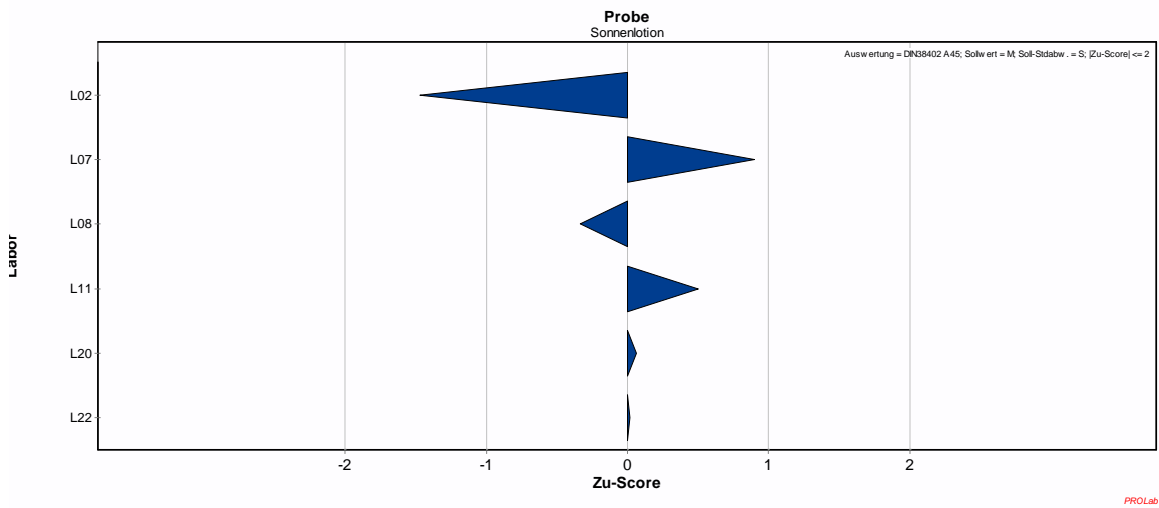


Abbildung 17: Viskosität (10 s^{-1} , erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Messungen mit Brookfield Systemen wurden von nur 3 Laboren durchgeführt, so dass die Ergebnisse nicht in den Ringversuch eingehen, sie sind in folgender Tabelle dargestellt (Labormittelwerte):

Tabelle 5: Einzelergebnisse der Brookfield-Messungen der Sonnenlotion

Labor	Messsystem	10 UPM Messung 1 / mPas	50 UPM / mPas	10 UPM Messung 2 / mPas
03	Brookfield RV Spindel RV2 / 20°C	36	63	47
05	Brookfield DV-1 Spindel DV5	17060	4430	15500
10	Brookfield LVDV-II Spindel LV4	22357	18771(12 UPM)	21457

Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung

Sortiert man die Messergebnisse, die mit einer DIN- Geometrie gemessen wurden, so stellt man fest, dass die Streuung der Messwerte trotz der präzisen Methodenvorgabe noch recht hoch ist. Eine Abhängigkeit von der verwendeten Messsystemgeometrie oder vom eingesetzten Rheometertyp konnte aufgrund der geringen Zahl der Ergebnisse nicht klar festgestellt werden.

Auffällig ist, das Labor 02 die deutlich niedrigsten Viskositäten bestimmt hat. Dies ist möglicherweise mit der von der Vorgabe abweichenden Messtemperatur von 25°C (statt 20°C) zu erklären.

Da es zurzeit noch keine einheitliche kosmetische Messvorschrift zur Bestimmung der Viskosität gibt, hat auch dieser Ringversuch erneut gezeigt, dass es unbedingt notwendig ist, bei vergleichenden rheologischen Messungen die genauen Randbedingungen vorzugeben. Vergleichende Messwertbetrachtungen sind nur dann möglich, wenn zusätzlich auch das verwendete Messgerät sowie die benutzte Messgeometrie bekannt ist.

Lediglich der 10s⁻¹ Wert (1. Messung) von Labor 07 lag außerhalb der geforderten Toleranz. Leider hat dieses Labor keine Angaben zum verwendeten Messsystem gemacht. Hier spielt auch eine Rolle, dass die anderen Labore diesen Parameter mit ungewöhnlich geringer Soll-Standardabweichung gemessen haben.

Die Relativmessungen (Brookfield) weisen extrem große Schwankungen auf. Labor 03 hat die Viskositätswerte mutmaßlich in Pas statt wie gefordert in mPas angegeben, ansonsten wurden in Abweichung von den Vorgaben unterschiedliche Messgeometrien und in einem Fall auch eine abweichende Drehzahl eingesetzt, so dass die erhaltenen Werte nicht verglichen werden können.

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Phenoxyethanol

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

Den Parameter Phenoxyethanol bestimmten 11 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,50 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 7,37 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 3,50 %.

Tabelle 6: Messwerte Phenoxyethanol

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	0,50		35,45*	0,48			0,57		0,48		0,49	0,53
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			0,47	0,48		0,51				0,51		

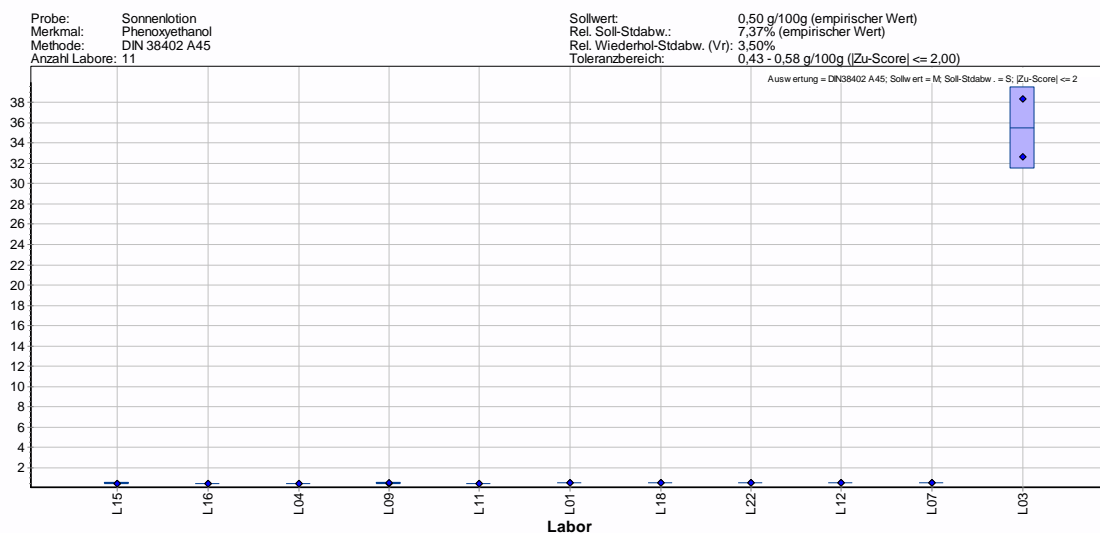


Abbildung 18: Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Messwerte

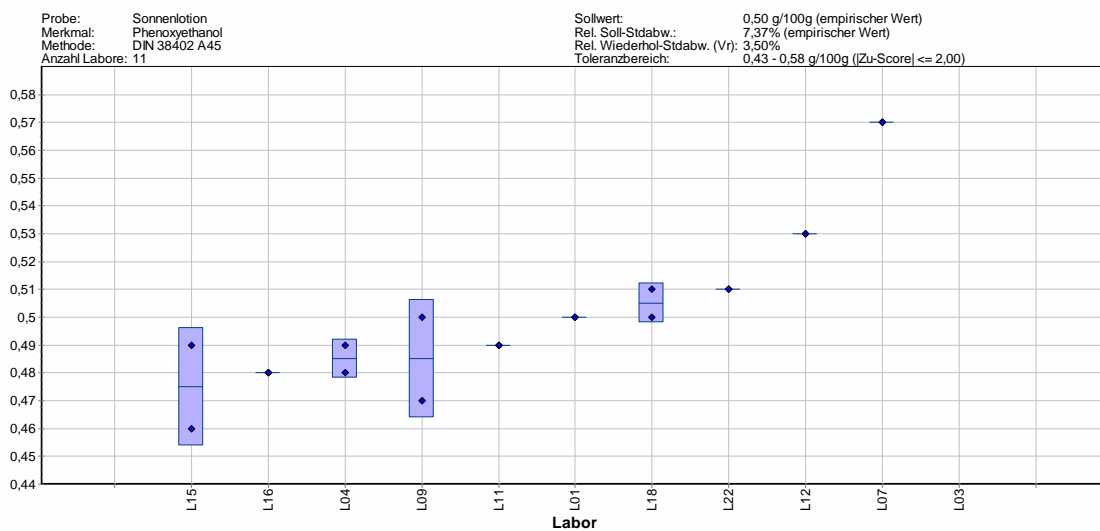


Abbildung 19: Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Messwerte ohne offensichtliche Fehlangaben

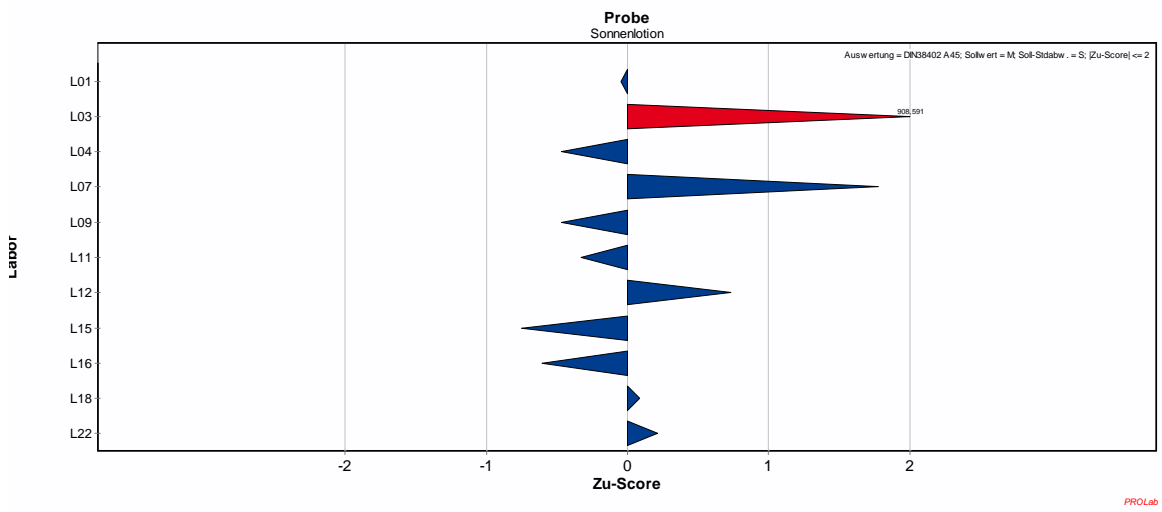


Abbildung 20: Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Methylparaben

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

Den Parameter Methylparaben bestimmten 11 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,30 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 11,8 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,7 %.

Tabelle 7: Messwerte Methylparaben

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	0,30		256,38*	0,29			0,31		0,13*		0,29	0,33
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			0,28	0,28		0,29				0,31		

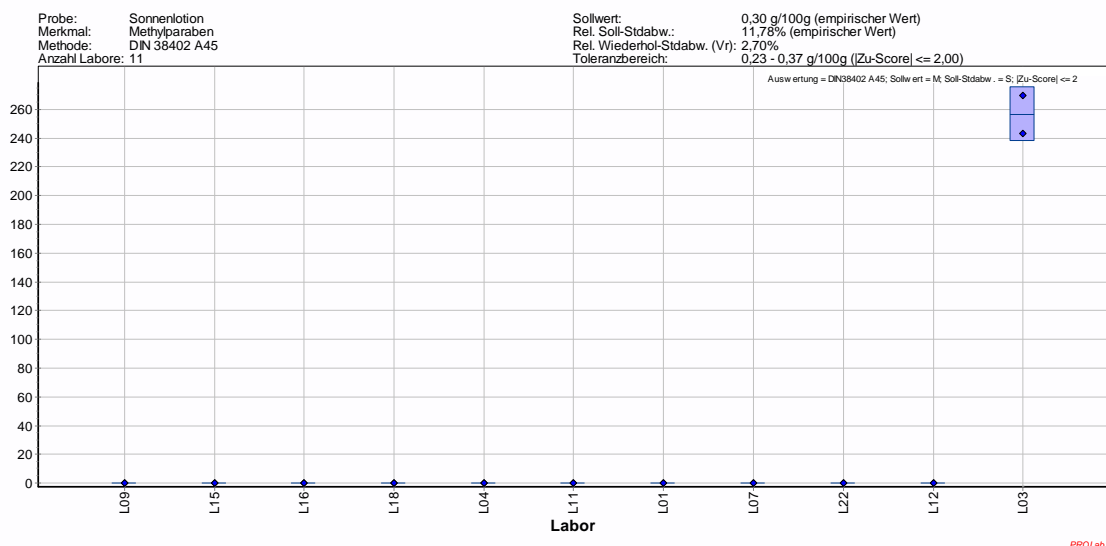


Abbildung 21: Methylparaben, graphische Darstellung der Messwerte

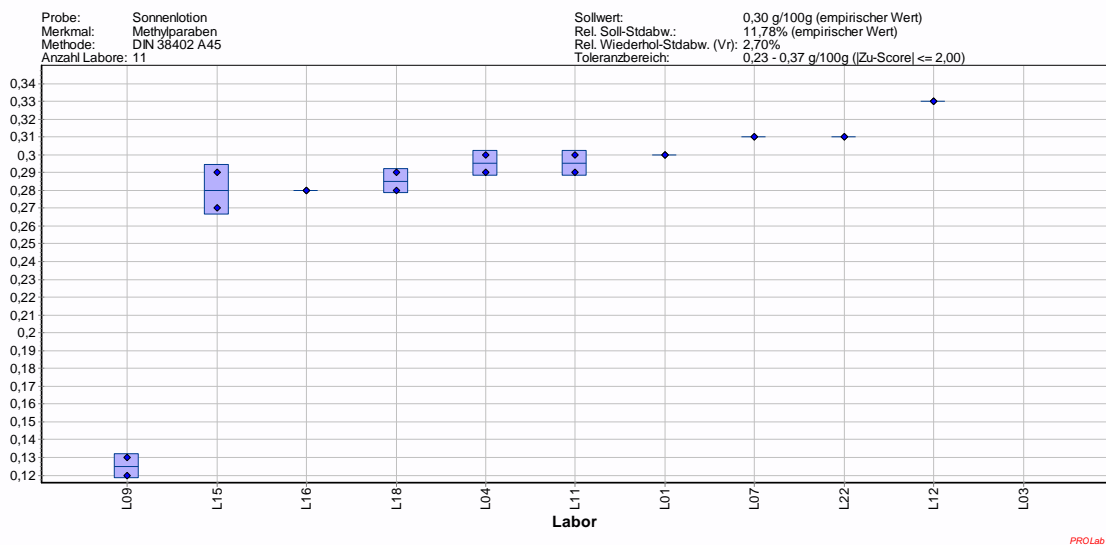


Abbildung 22: Methylparaben, graphische Darstellung der Messwerte, ohne offensichtliche Fehlangaben

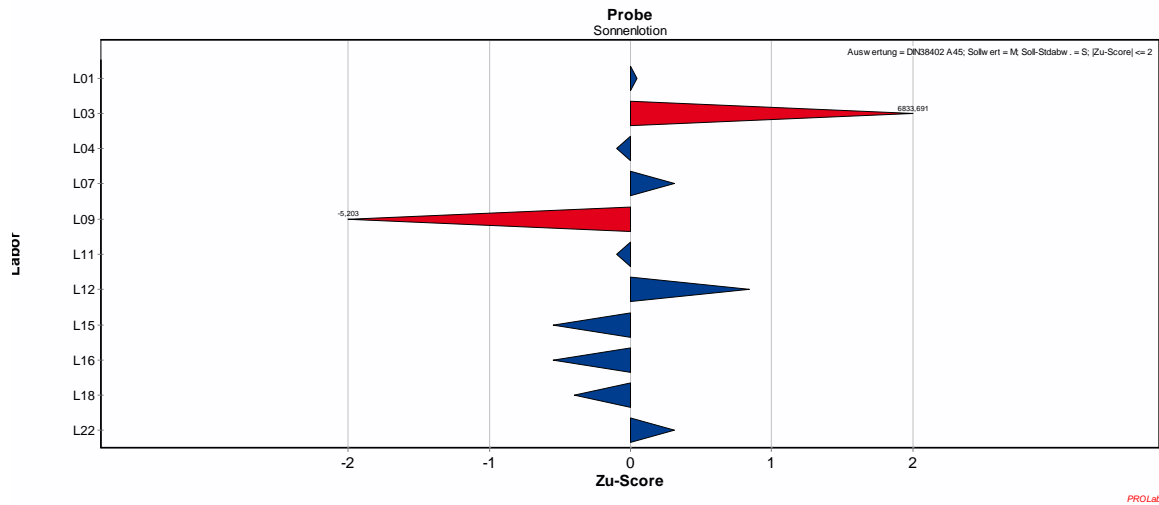


Abbildung 23: Methylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Ethylparaben

Zur Bestimmung des Ethylparaben-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisanzeige in [g/100g] mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Ethylparaben bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert betrug 0,15 g/100g, die rel. Soll-Stdabw betrug 8,03 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 3,1 %.

Tabelle 8: Messwerte Ethylparaben

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	0,15		135,51*	0,15			0,15				0,15	0,16
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			0,14	0,14		0,14				0,15		

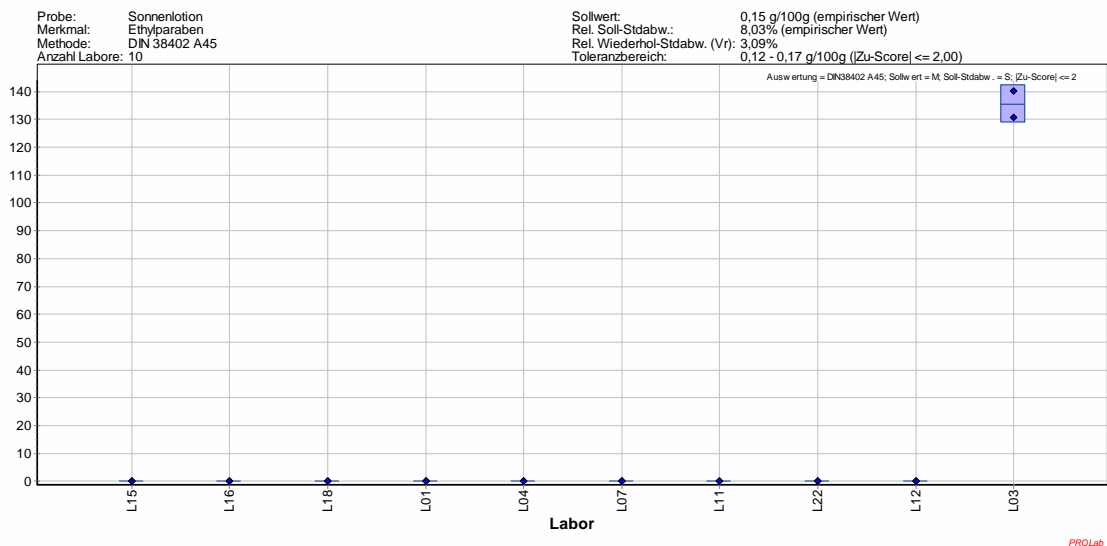


Abbildung 24: Ethylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte

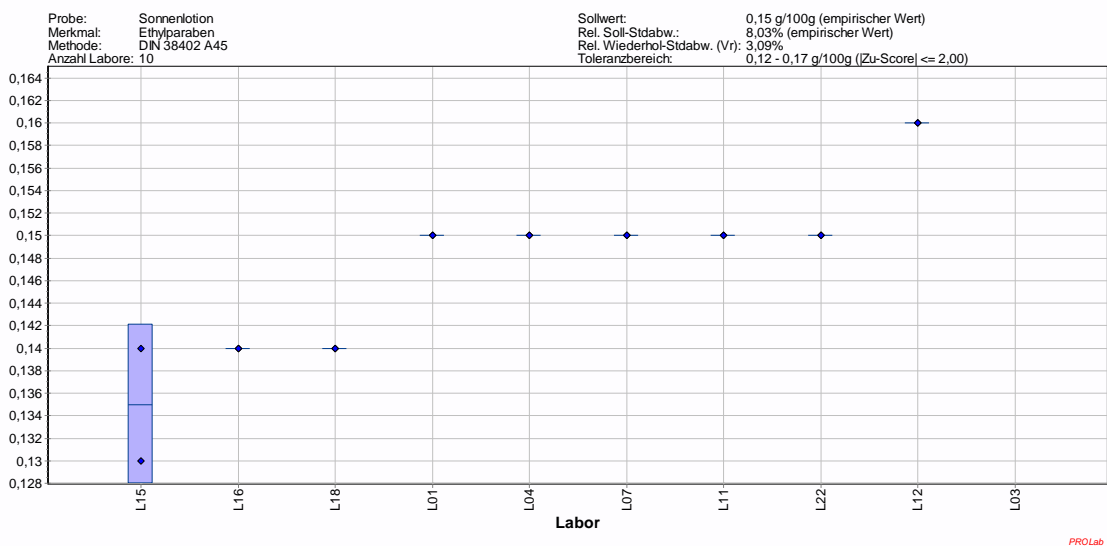


Abbildung 25: Ethylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte ohne offensichtliche Fehlangaben

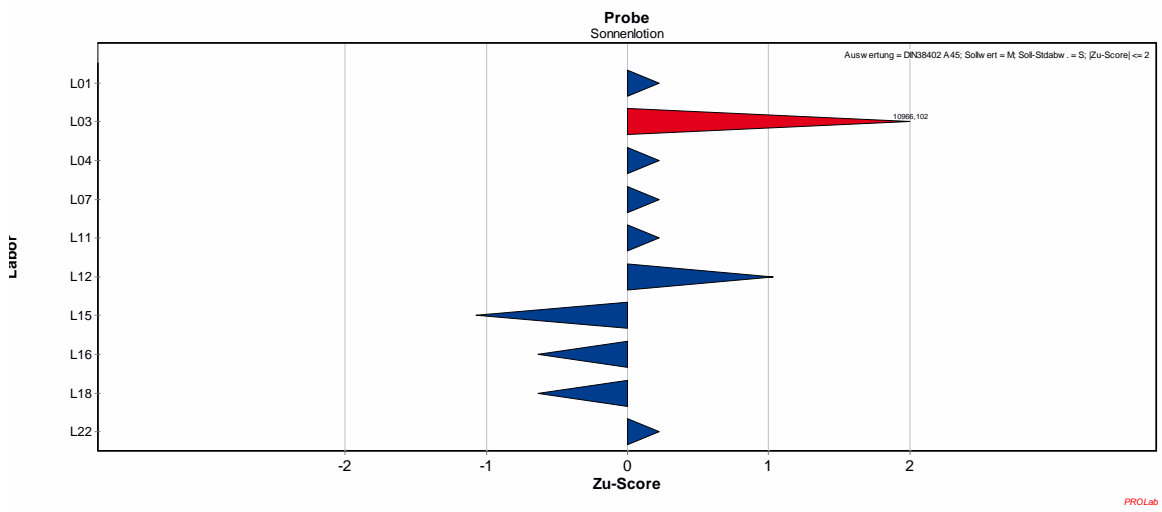


Abbildung 26: Ethylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

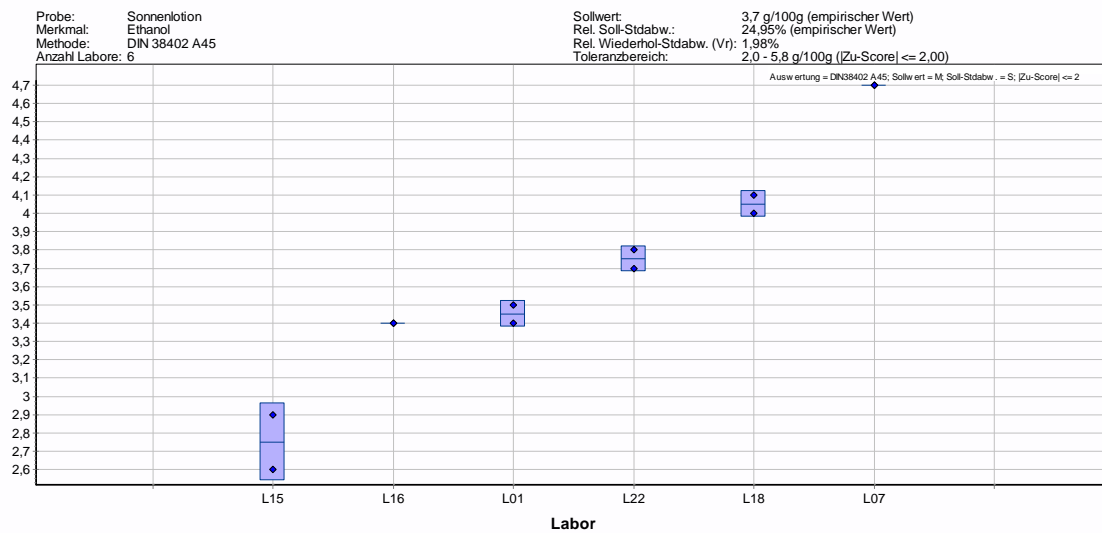
Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Ethanol

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

Den Parameter Ethanol bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 3,7
 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 25 %, die rel. Wiederholstan-
 dardabweichung 2 %.

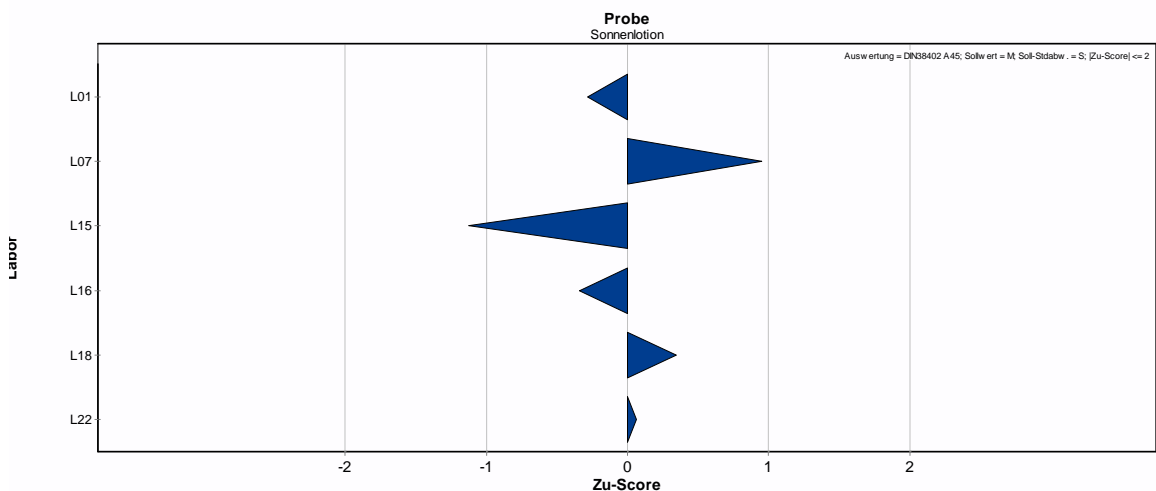
Tabelle 9: Messwerte Ethanol

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	3,5						4,7					
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			2,8	3,4		4,0				3,8		



PROLab

Abbildung 27: Ethanol, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 28: Ethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Glycerin

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

Den Parameter Glycerin bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 8,7
 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,21 %, die rel. Wiederholstan-
 dardabweichung 0,65 %.

Tabelle 10: Messwerte Glycerin

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

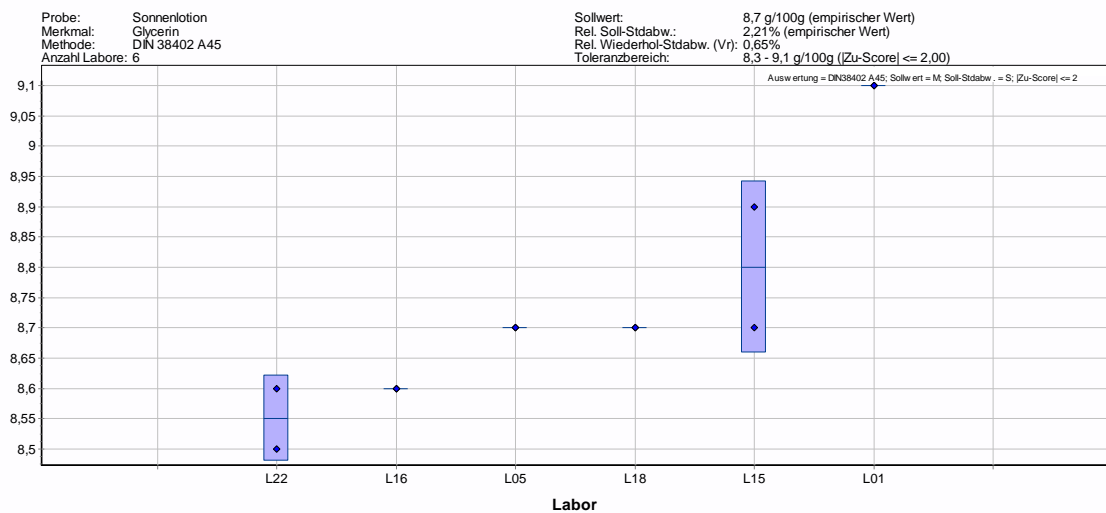


Abbildung 29: Glycerin, Graphische Darstellung der Messwerte

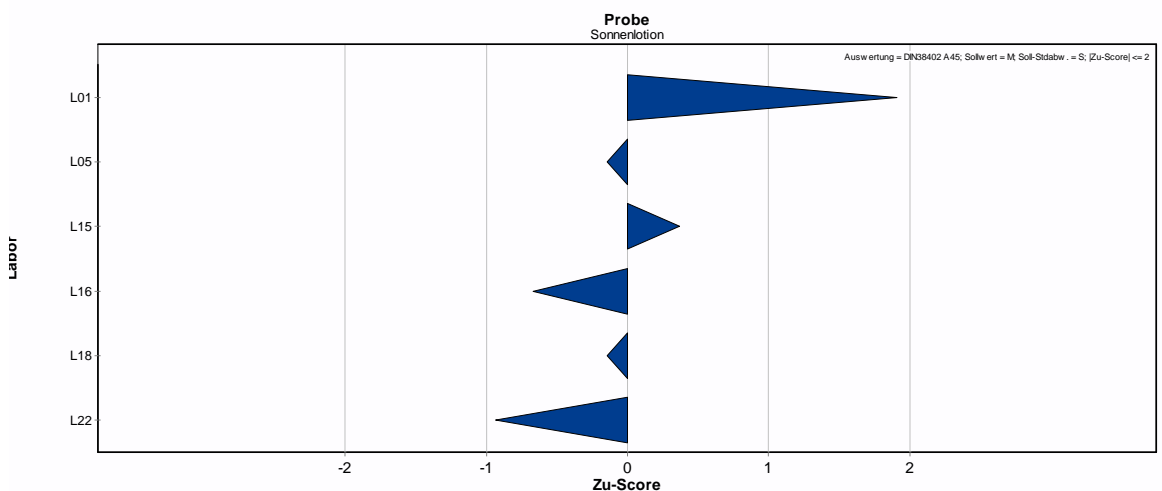


Abbildung 30: Glycerin, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Bis-Ethylhexyl- oxyphenol Methoxyphenyl Triazine (BEMT)

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

Den Parameter BEMT bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 3,5 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,7 %, die rel. Wiederholstandardabweichung kann nicht angegeben werden, da die Wiederholungsmessungen der Labore jeweils identisch waren.

Tabelle 11: Messwerte BEMT

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

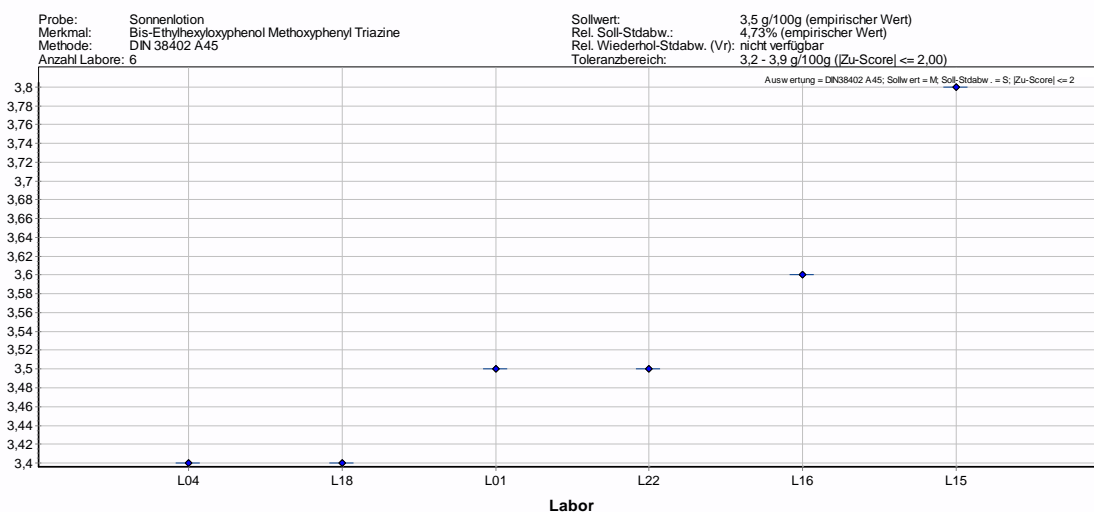


Abbildung 31: BEMT, graphische Darstellung der Messwerte

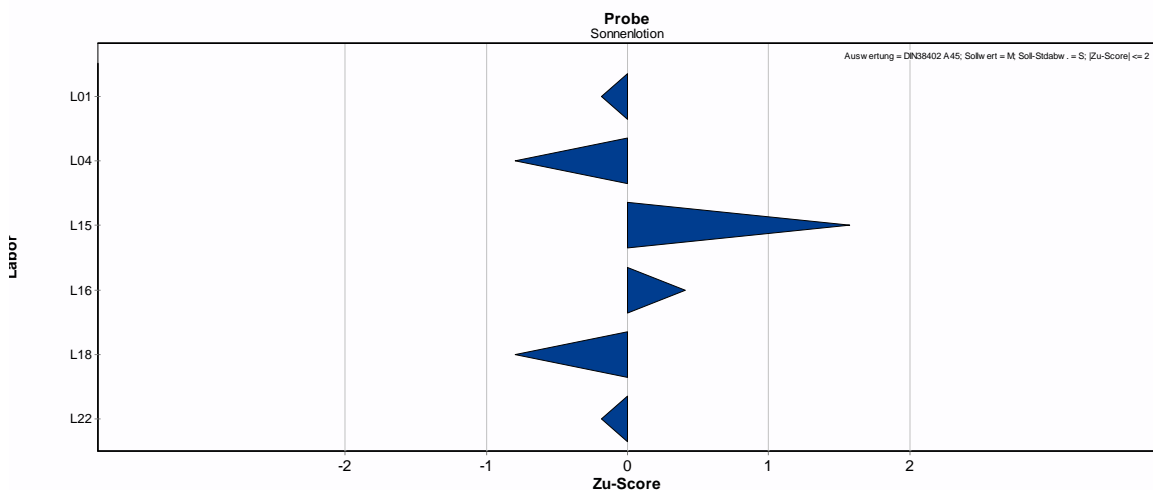


Abbildung 32: BEMT, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Butyl Methoxydibenzoylmethane (BMDBM)

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

Den Parameter BMDBM bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,9
 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,1 %, die rel. Wiederholstan-
 dardabweichung 1,2%.

Tabelle 12: Messwerte BMDBM

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	4,9			4,8								
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			4,0	5,1		4,8				4,9		

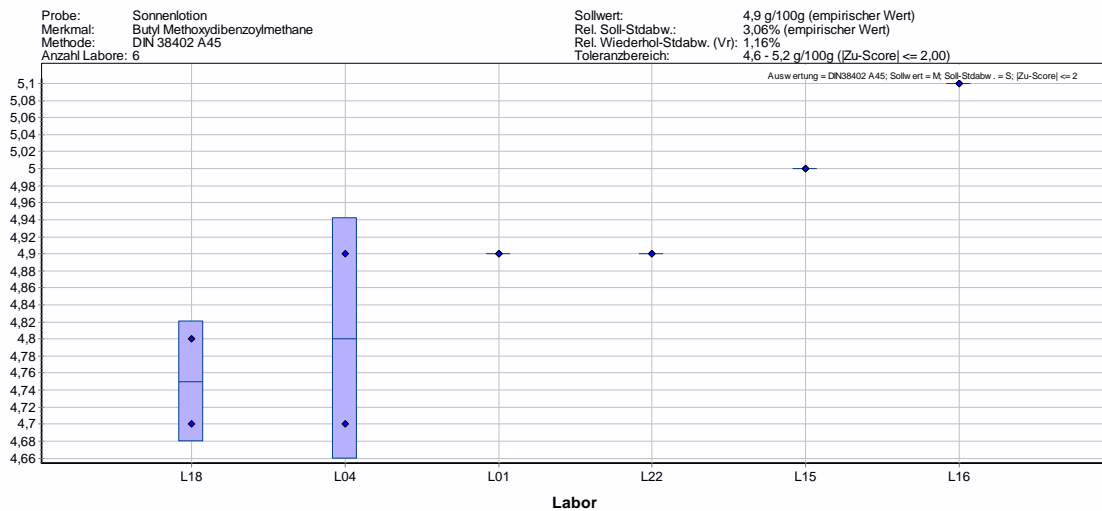


Abbildung 33: BMDBM, graphische Darstellung der Messwerte

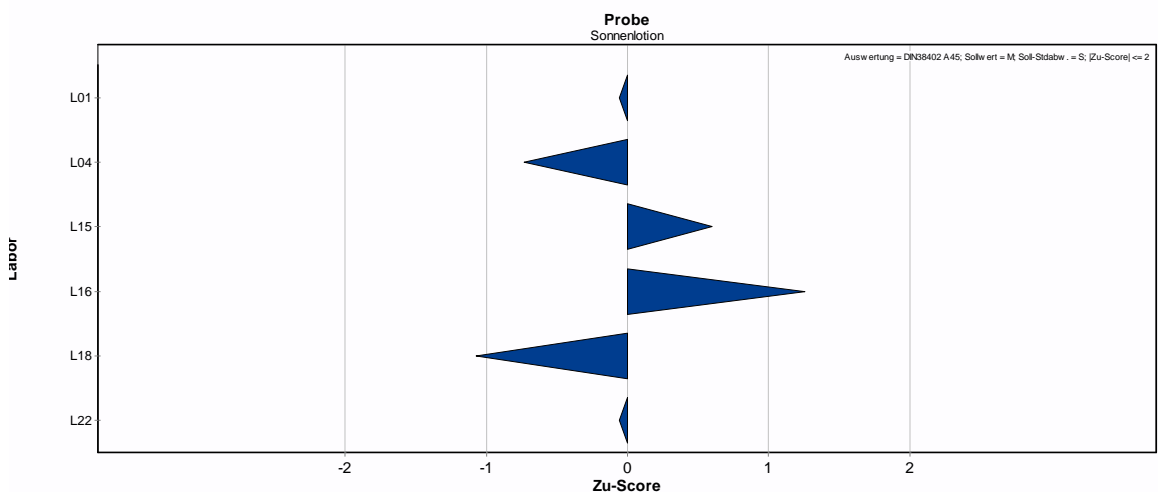


Abbildung 34: BMDBM, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Ethylhexyl Salicylate (EHS)

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

Den Parameter EHS bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,7 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,3 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,6%.

Tabelle 13: Messwerte EHS

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	1,1*			4,8								
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			4,6	4,7		4,7				4,7		

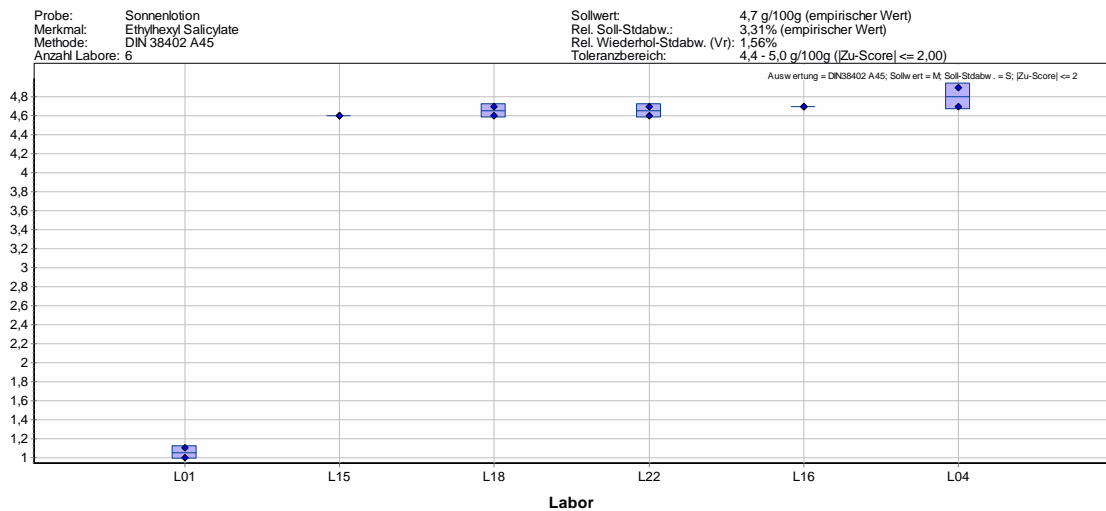


Abbildung 35: EHS, graphische Darstellung der Messwerte

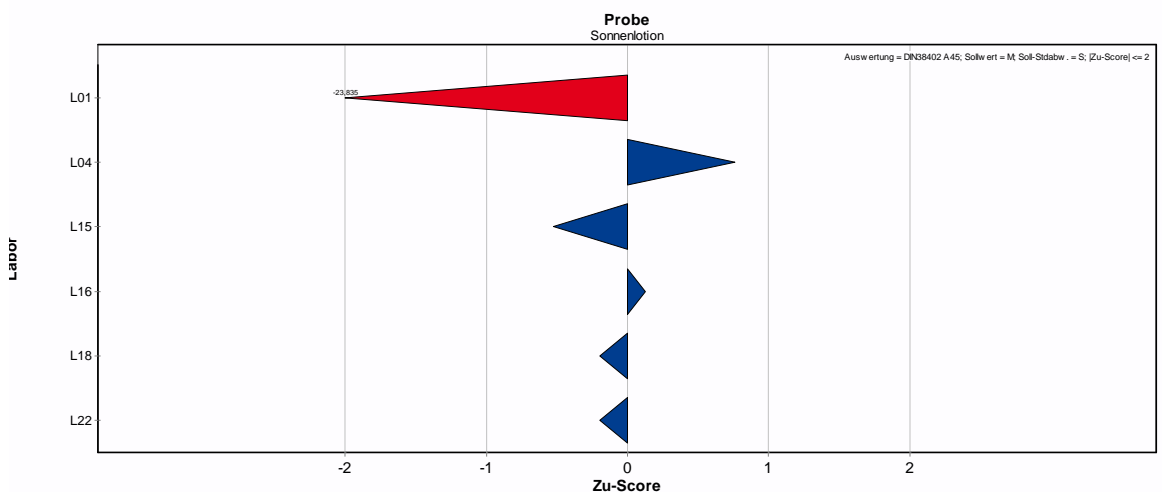


Bild 27. EHS, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Homosalate

Zur Bestimmung des Homosalate -Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisanzeige in [g/100g] mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Homosalate bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 9,6 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,81 %, die rel. Wiederholstandardabweichung kann 0,83 %.

Tabelle 14: Messwerte Homosalate

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	9,0											
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			10,4	9,2		10,1				9,3		

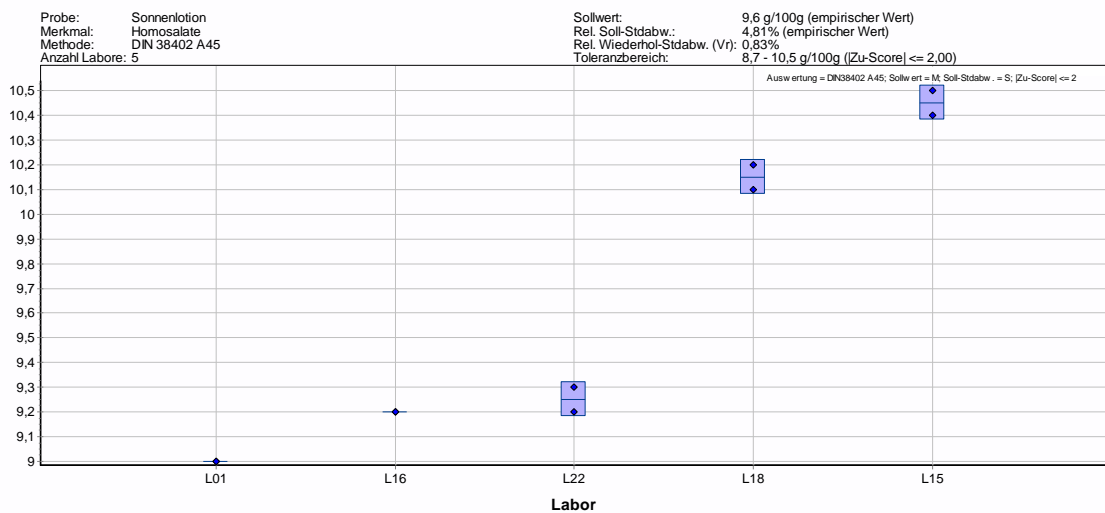


Abbildung 36: Homosalate, graphische Darstellung der Messwerte

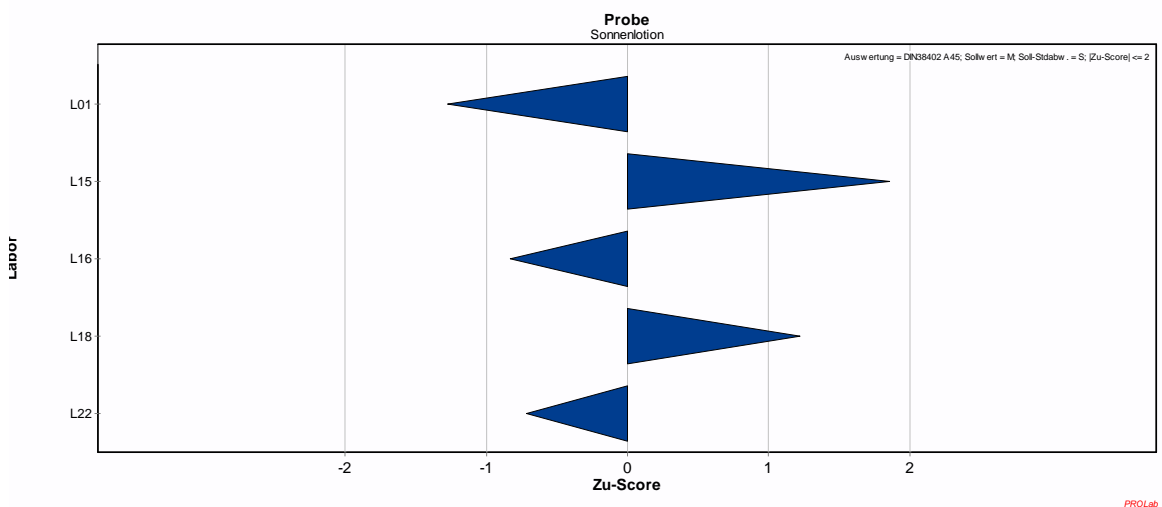


Abbildung 37: Homosalate, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Octocrylene

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

Den Parameter Octocrylene bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 9,6 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,45 %, die rel. Wiederholstandardabweichung kann 0,64 %.

Tabelle 15: Messwerte Octocrylene

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	9,6			9,1*								
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			9,9	9,8		9,6				9,6		

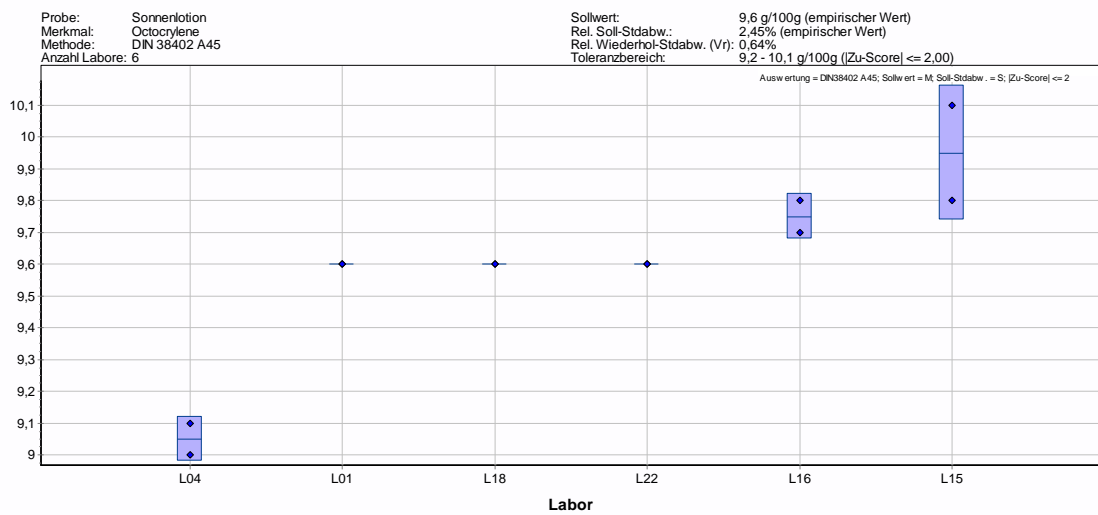


Abbildung 38: Octocrylene, graphische Darstellung der Messwerte

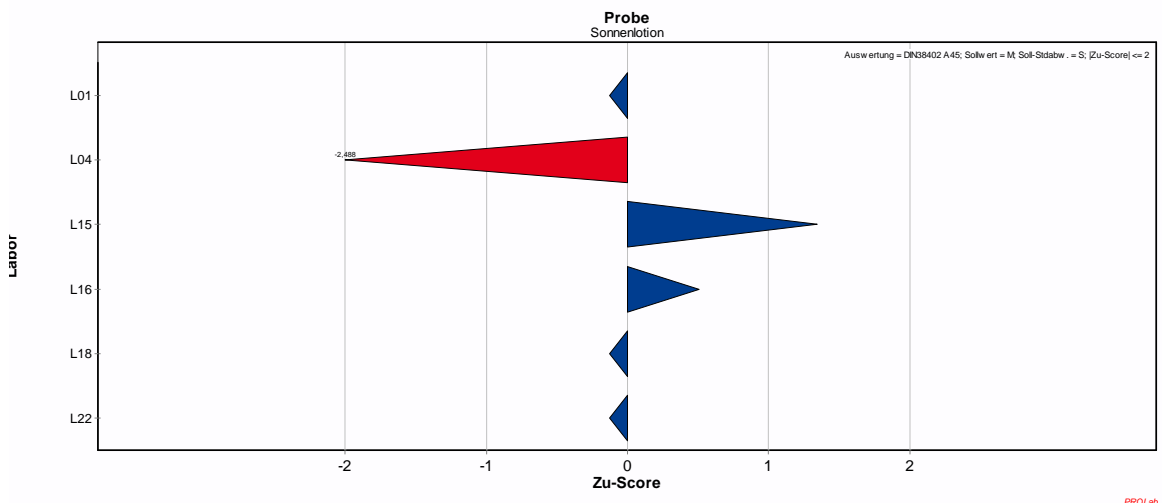


Abbildung 39: Octocrylene, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate (NaPBS)

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

Den Parameter NaPBS bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,1 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 12,12 %, die rel. Wiederholstand-ardabweichung 0,00 %.

Tabelle 16: Messwerte NaPBS

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	1,1											
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			0,3*	1,1		1,2				1,1		

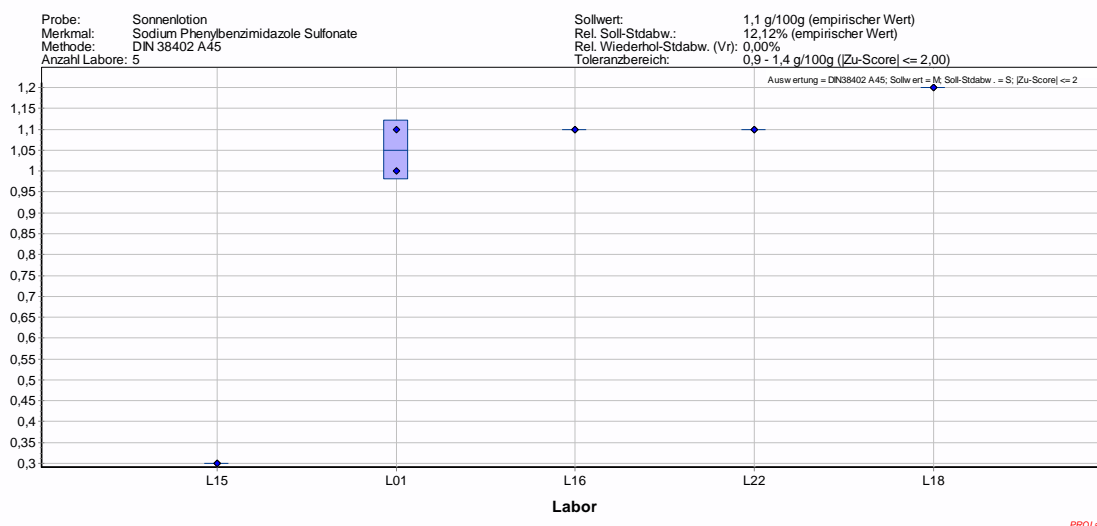


Abbildung 40: NaPBS, graphische Darstellung der Messwerte

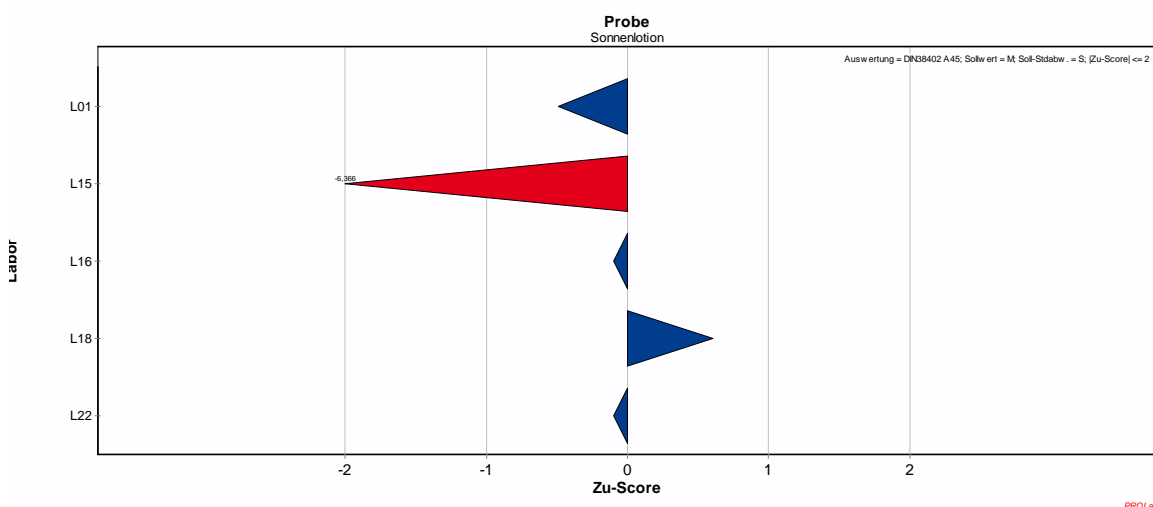


Abbildung 41: NaPBS, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Sonnenlotion, Ergebnisübersicht Titanium Dioxide

Zur Bestimmung des TiO₂ -Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in [g/100g] mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter TiO₂ bestimmten lediglich 2 Labore, so dass eine statistische Auswertung nicht möglich ist. Dieser Parameter geht somit nicht in die Wertung des Ringversuchs ein.

Tabelle 17: Messwerte TiO₂

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)												
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)			3,2	3,0								

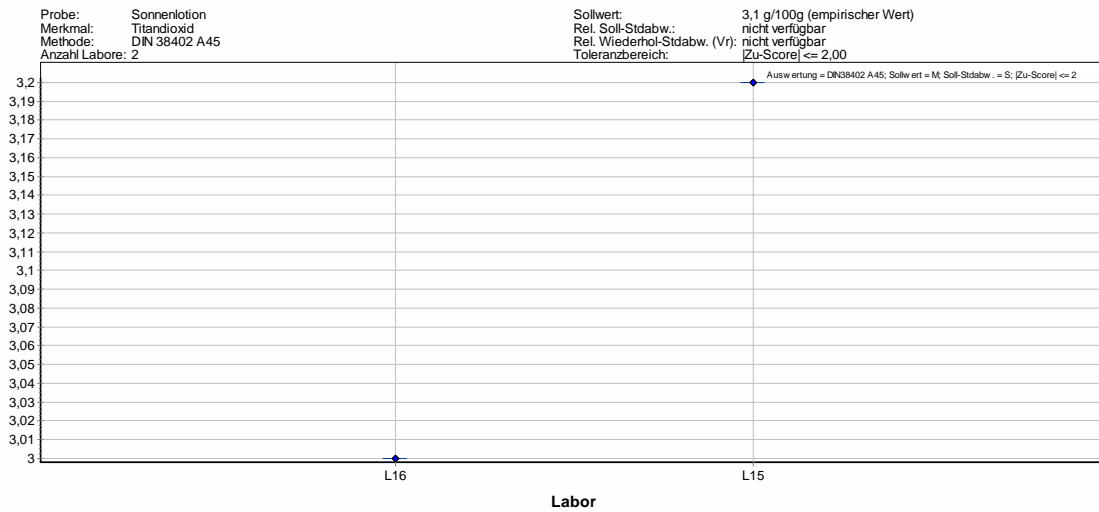


Abbildung 42: TiO₂, graphische Darstellung der Messwerte



Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der Inhaltsstoffe

Phenoxyethanol

Errechneter Sollwert 0,50 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 7,37 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 3,5 %.

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

Labor 3 gibt einen deutlich zu hohen Wert an. Es kann davon ausgegangen werden, dass hier ein grober Fehler bei der Analyse bzw. deren Auswertung gemacht wurde.

Methyl- und Ethylparabene

	MEPA	ETPA
Sollwert in g/100g	0,30	0,15
Vergleichs-Stdabw. in %	11,8	8,0
richtige Anzahl/Gesamtanzahl Ergebnisse	9/11	9/10

Auch hier zeigte Labor 03 wieder sehr deutliche Überbefunde, die gefundenen Mengen liegen sogar über der Probenmenge. Die Abweichung von etwa einem Faktor 1000 deutet darauf hin, dass die Angabe möglicherweise in mg/100g erfolgte.

Erstaunlich ist auch, dass Labor 09 zwar Methylparaben, nicht aber Ethylparaben bestimmt hat. Übliche chromatographische Verfahren liefern beide Werte.

Ethanol

Errechneter Sollwert 3,7 g/100g, rel. Vergleichsstandardabweichung 25 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 6 Laboratorien teilgenommen, davon 6 erfolgreich

Hier fällt eine sehr hohe Vergleichsstandardabweichung bei gleichzeitig niedriger Wiederholstandardabweichung auf. Möglicherweise ist dies auf die Flüchtigkeit von Ethanol und Verluste bei der Probenvorbereitung oder Lagerung zurückzuführen.

Eine Korrelation der Ergebnisse mit dem angegebenen Analysendatum (Lagerzeit) oder der verwendeten Methode (enzymatisch oder chromatographisch) ist nicht zu erkennen.

Glyzerin

Errechneter Sollwert 8,7 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 2,21 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,65 %.

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

Den Parameter Glyzerin konnten alle teilnehmenden Labore korrekt bestimmen. Einen möglichen Trend stellt die Beobachtung dar, dass die zwei niedrigsten Werte gaschromatographisch bestimmt wurden, während die 3 höchsten Werte enzymatisch gemessen wurden.

Bestimmung der UV-Filter

Für die Bestimmung der UV-Filter verfügten 6 Labore über geeignete Methoden, die grundsätzlich eine sehr gute Übereinstimmung zeigten. Sowohl die Soll-Standardabweichungen als auch die Wiederhol-Standardabweichungen lagen in einem niedrigen Bereich. Lediglich Ethylhexyl Salicylate und Natrium Phenylbenzimidazole Sulfonate wurden von jeweils einem Labor deutlich zu niedrig angegeben.

Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wurden folgende Vorgaben gemacht: Infrarot-Trockner, Einwaage 2,0 g, Gewichtskonstanz; Ergebnisangabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 21,8 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,77 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,42 %.

Tabelle 18: Messwerte Trockenrückstand

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	20,5*	19,2*	22,3	21,8	21,6		22,3	21,9		21,8		
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)		22,1		21,9	21,8	21,9	21,1		22,0	21,4	23,1*	

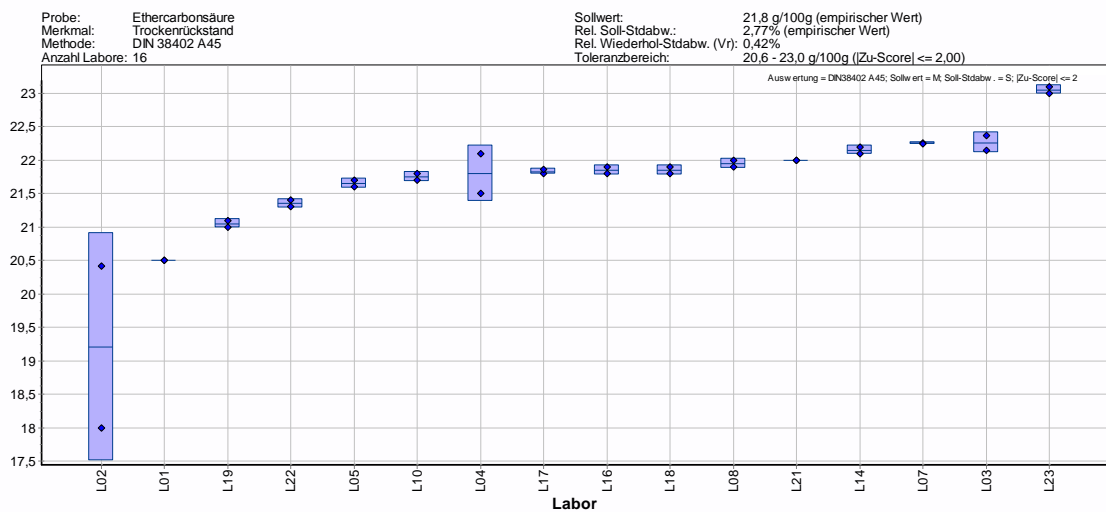


Abbildung 43: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Messwerte

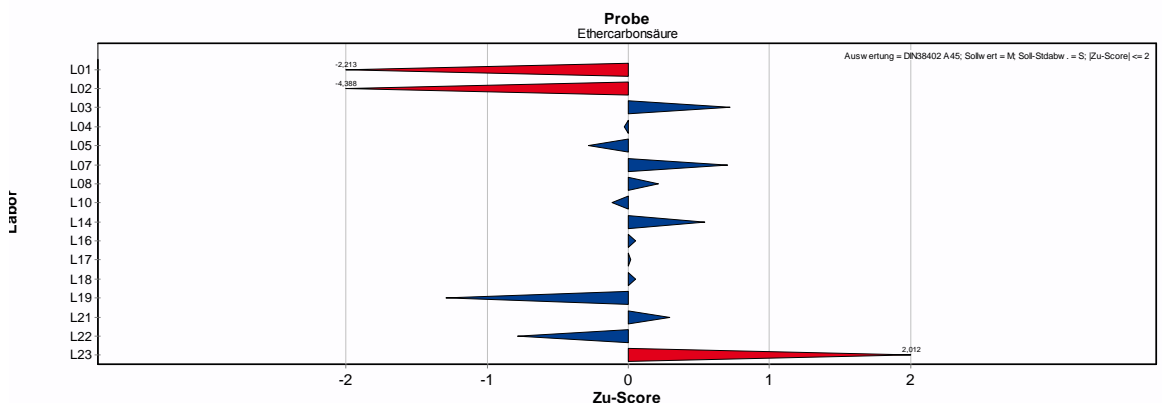


Abbildung 44: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht pH-Wert

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

Den Parameter pH-Wert bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 10,74, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,63 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,20 %.

Tabelle 19: Messwerte pH-Wert

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	10,88	10,71	10,71	10,75	10,77		10,84	10,68	10,70	10,54	10,50	
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)	10,90	10,98	10,78	5,26*	10,61	10,89	10,69		10,89	10,54	10,73	

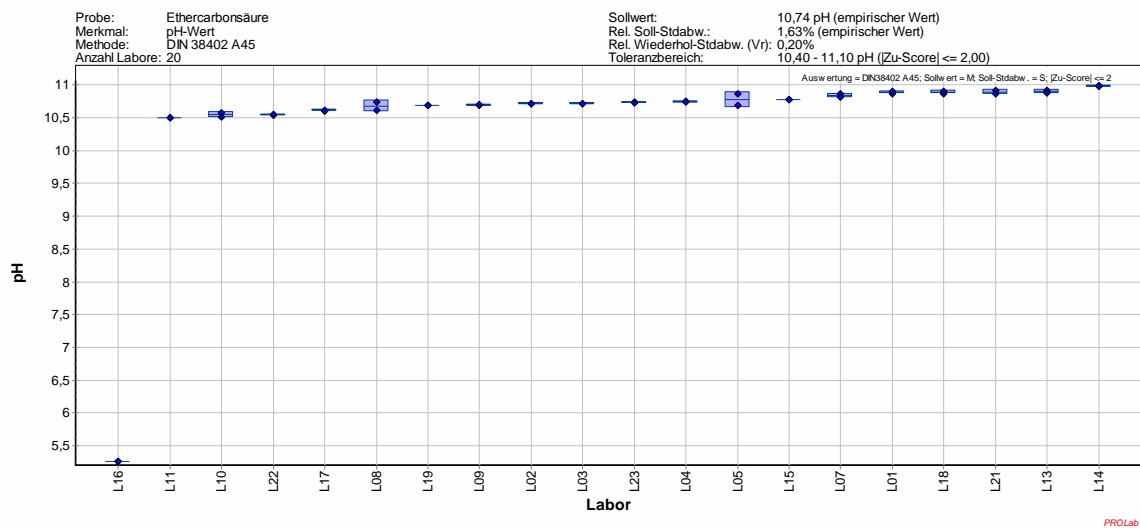


Abbildung 45: pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte

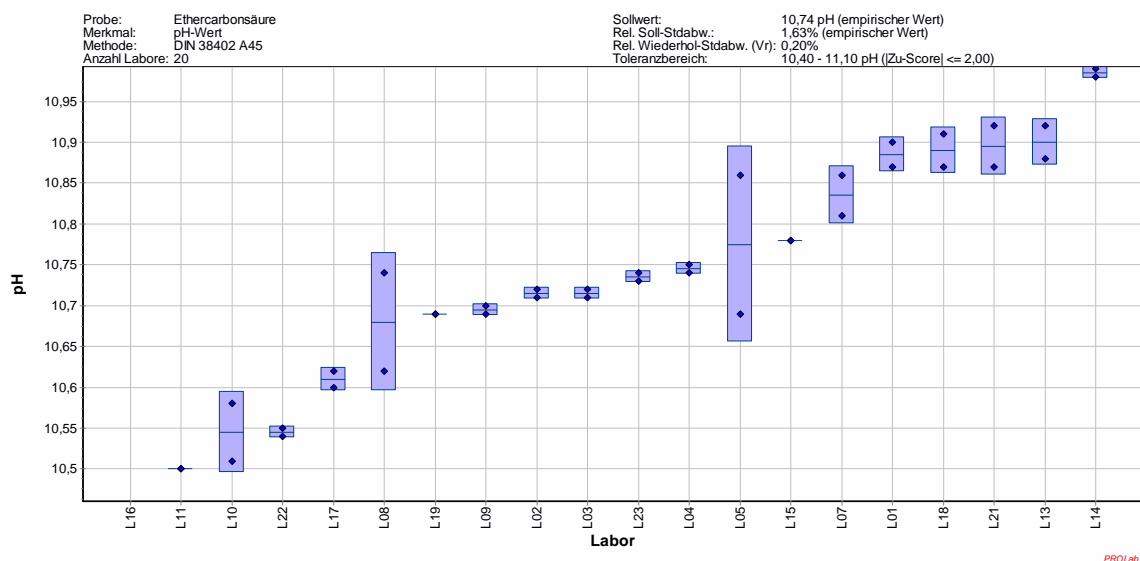


Abbildung 46: pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte, ohne Labor 16

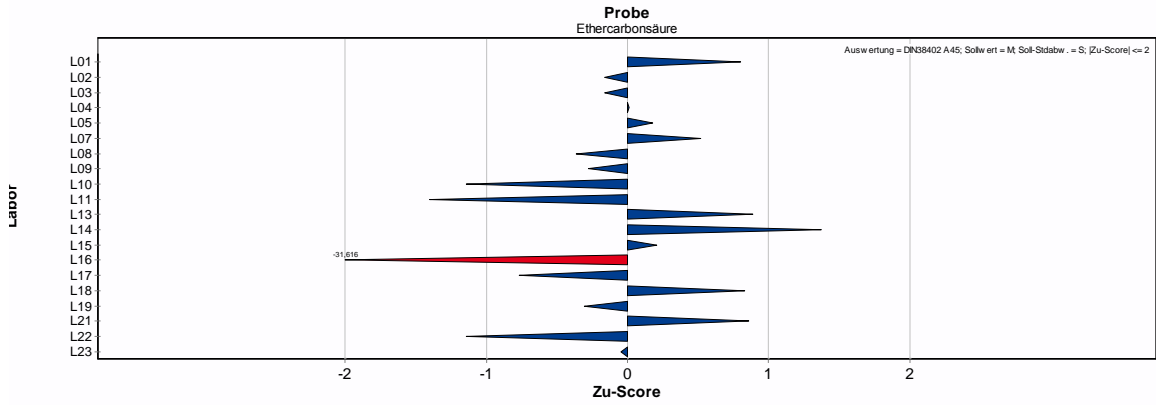


Abbildung 47: pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Dichte

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

Den Parameter Dichte bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,0217 g/mL, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,03 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,01 %.

Tabelle 20: Messwerte Dichte

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/mL)	1,0208*	1,0217	1,0219	1,0217	1,0217		1,0216	1,0216	1,0217	1,0217	1,0177*	
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/mL)	1,0215	1,0219	1,0219	1,0216	1,0216	1,0217	1,0217		1,0221	1,0220	1,0233*	

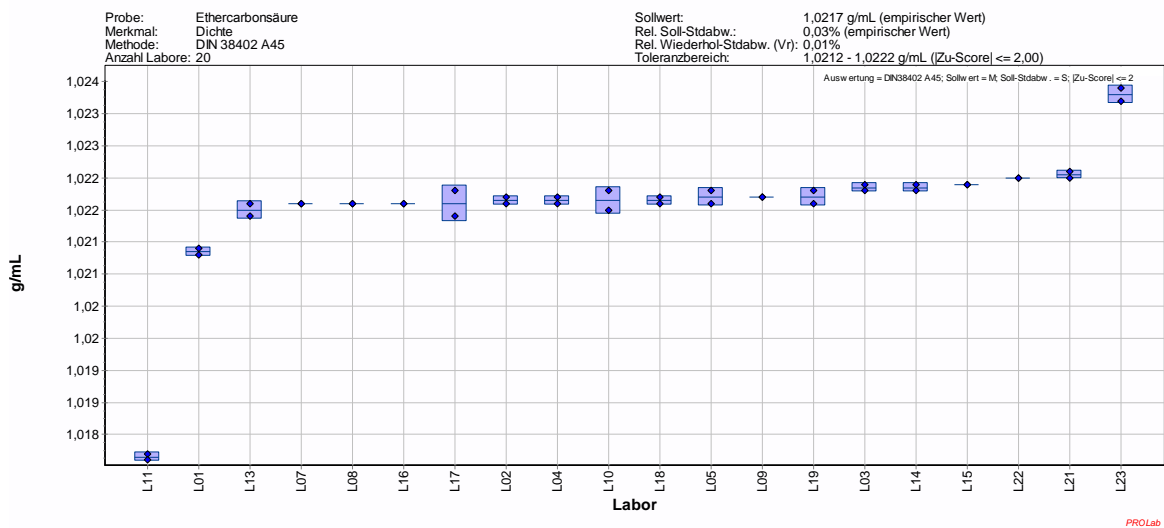


Abbildung 48: Dichte, Graphische Darstellung der Messwerte

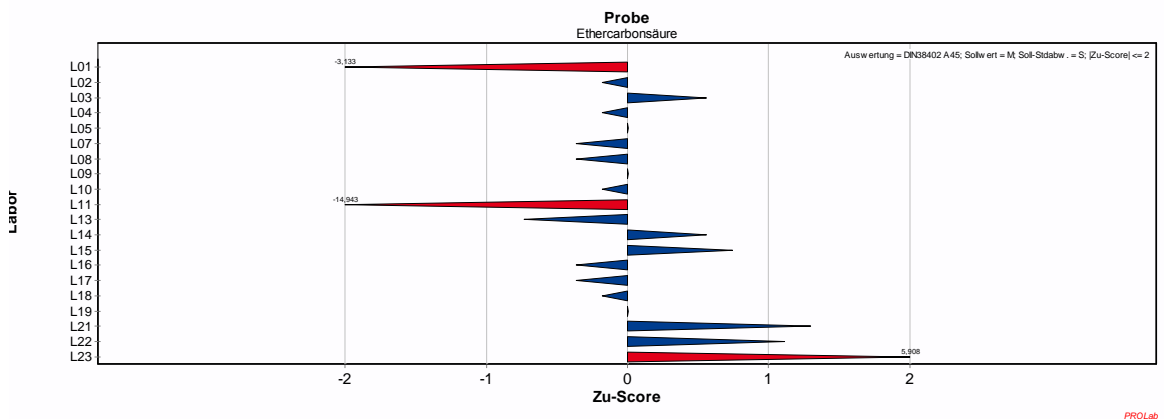


Abbildung 49: Dichte, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Ethercarbonsäure, 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 77,9 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,52 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,15 %.

Tabelle 21: Messwerte Wassergehalt

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	77,2			40,5*	79,0		79,3	77,7	78,0	75,9	77,3	
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)	77,4	77,4	77,5	79,5	79,7	72,3*			77,3	78,4	77,3	

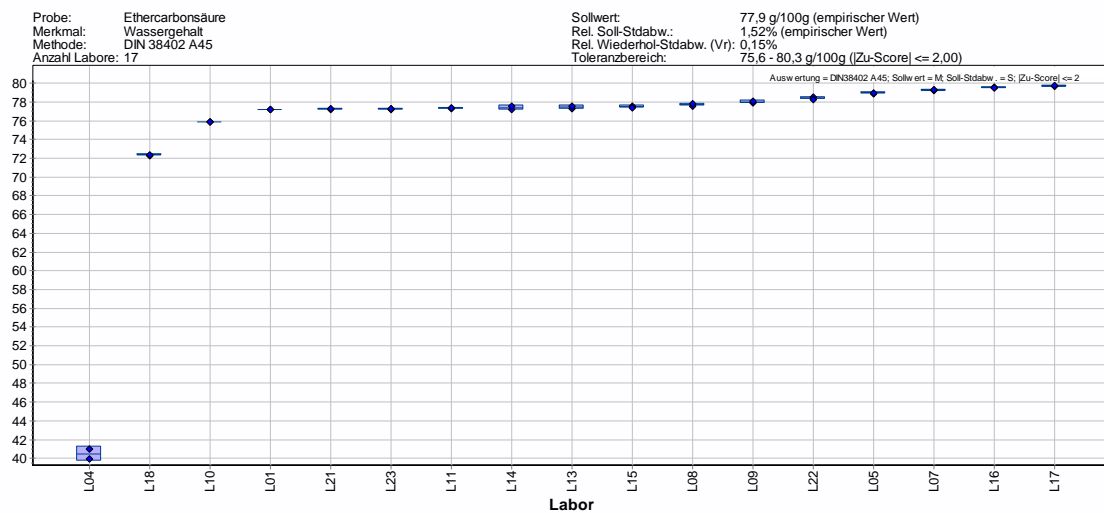


Abbildung 50: Wassergehalt, graphische Darstellung der Messwerte

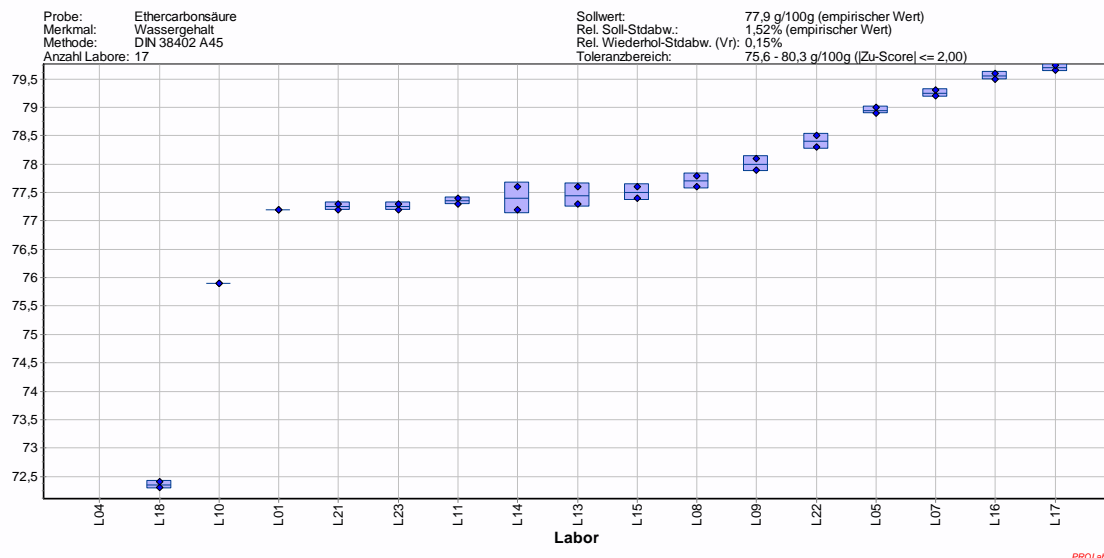


Abbildung 51: Wassergehalt, graphische Darstellung der Messwerte, ohne Labor 4

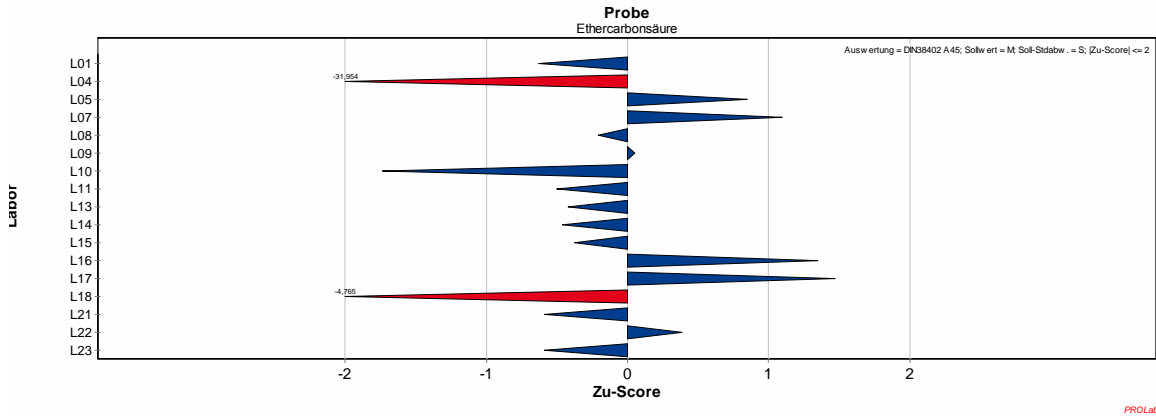


Abbildung 52: Wassergehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Chlorid (als Natriumchlorid)

Zur Bestimmung des Chlorid-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Chlorid (als Natriumchlorid); Ergebnisangabe in [g/100g] mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Chloridgehalt bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,15 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,50 %, die rel. Wiederholstandardabweichung ist nicht berechenbar.

Tabelle 22: Messwerte Chloridgehalt (als NaCl)

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (g/100g)	0,17			0,15	0,15		0,17	0,15	0,15	0,23*		
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (g/100g)	0,15			0,16	0,15	0,18	0,21*		0,15	0,15	0,15	

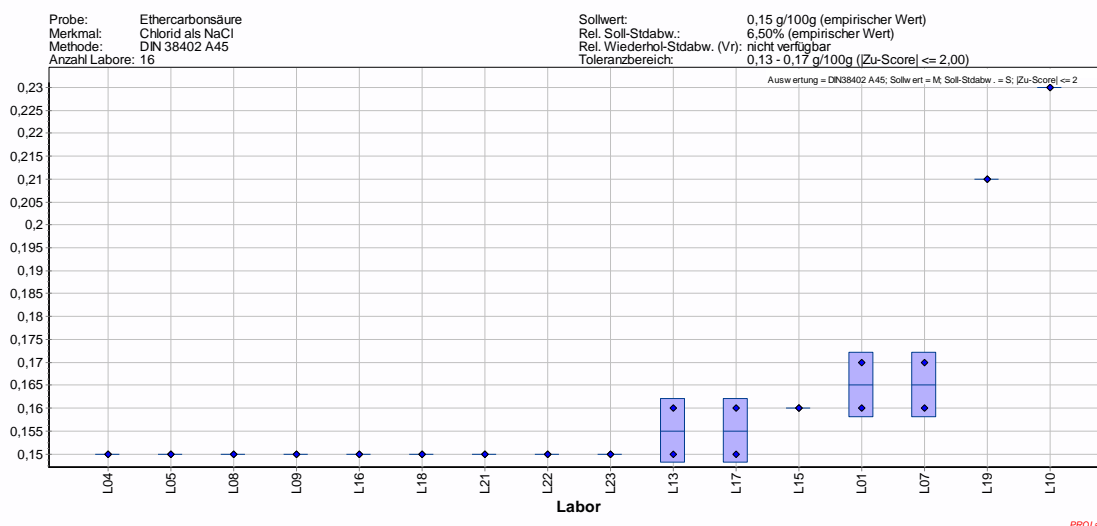


Abbildung 53: Chloridgehalt, graphische Darstellung der Messwerte

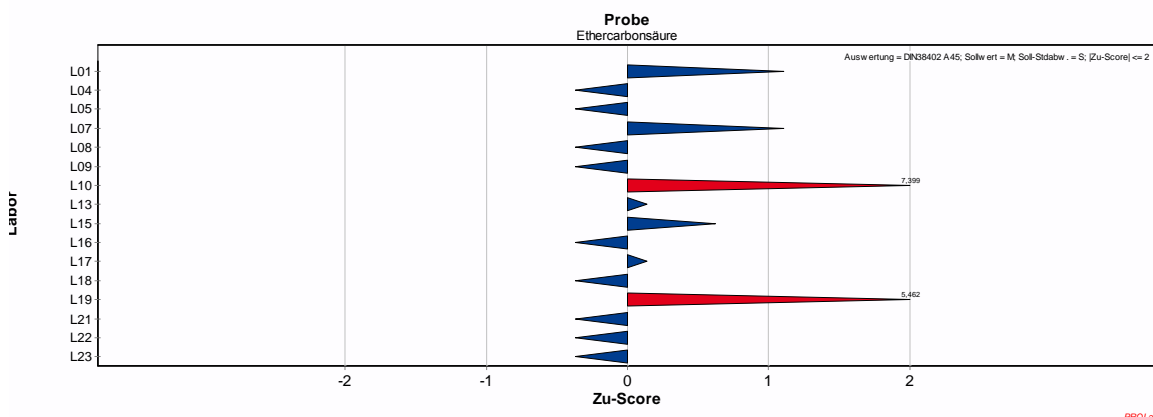


Abbildung 54: Chloridgehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Hazen Farbzahl (APHA)

Zur Bestimmung des Hazen Farbzahl wurden folgende Vorgaben gemacht: nach PHA, Ergebnisangabe in [mgPt/L] ohne Nachkommastellen.

Den Parameter Hazen Farbzahl bestimmten 11 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 19 mgPt/L, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 17,9 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,9 %.

Tabelle 23: Messwerte Hazen Farbzahl (APHA)

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (mgPt/L)					19		19	20				
Labor-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Messwert (mgPt/L)			25	20	19	11*	13		21	19	22	

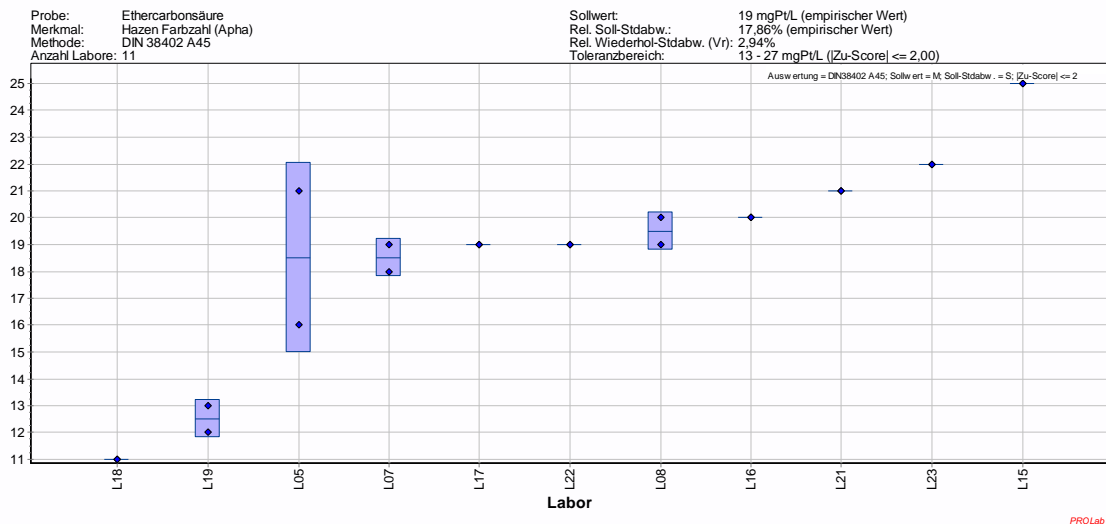


Abbildung 55: Hazen Farbzahl, graphische Darstellung der Messwerte

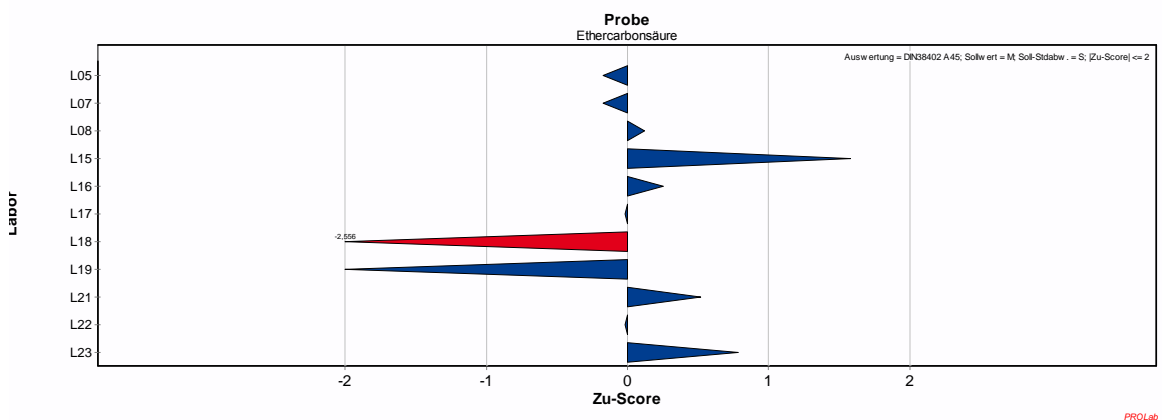


Abbildung 56: Hazen Farbzahl, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Ethercarbonsäure, Ergebnisübersicht Rheologie

Vorgegeben war die Bestimmung der Viskosität einer Sonnenlotion bei 20°C in mPas. Entweder sollte die Messung nach DIN 53019 erfolgen oder mit einem Brookfield Gerät. 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.

Alternativ konnte auch ein Brookfield Gerät mit Relativmesssystem verwendet werden, Hierbei sollten die Messungen bei 10 UPM, 50 UPM und wieder 10 UPM durchgeführt werden, ebenfalls mit einer Ablesezeit von jeweils 2 Minuten.

Nur drei Labore gaben Viskositätswerte nach DIN an, vier Labore gaben Viskositäten nach der Relativmethode an. Damit liegen die für eine Wertung dieser Ergebnisse erforderlichen 5 Datensätze nicht vor, die Rheologie der Ethercarbonsäure geht somit nicht in das Ergebnis des Ringversuchs ein.

Die Messungen nach DIN wurden sowohl mit Kegel/Platte- bzw. Platte/Platte- Meßgeometrien durchgeführt. Aus diesen Messergebnissen wurden die entsprechenden Labormittelwerte berechnet.

Tabelle 24: Ergebnisse der DIN Messungen der Ethercarbonsäure

Labor	Messsystem	10 s ⁻¹ Messung 1 / mPas	50 s ⁻¹ / mPas	10 s ⁻¹ Messung 2 / mPas
08	TA Instruments AR-G2 CP 4°/40mm	29	26	28
11	Anton Paar MCR301 CP 50	28	25	28
22	TA Instruments AR-G2 CP 1°/60mm	26	25	26
Vergleichs-Standardabweichung / %		8,15	6,29	8,06
Wiederhol-Standardabweichung / %		5,78	6,29	n.b.



Die vorliegenden Ergebnisse der Relativmessungen sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnisse der Brookfield-Messungen der Ethercarbonsäure

Labor	Messsystem	10 UPM Messung 1 / mPas	50 UPM / mPas	10 UPM Messung 2 / mPas
03	Brookfield RV Spindel RV2 / 20°C	0,8	6	0,8
05	Brookfield DV-1 Spindel DV2	30	45	30
10	Brookfield LVDV-II Spindel LV ?	21	23	21
14	Brookfield Spindel RV2	16	43	16

Auf eine Angabe der Vergleichs- und Wiederhol-Standardabweichungen wird hier verzichtet, da die Ergebnisse aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Messgeräte und -geometrien nicht vergleichbar sind. Zudem hat Labor 03 möglicherweise Werte in Pas (statt der geforderten mPas) angegeben.

Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung

Die gute Übereinstimmung der mit DIN Messsystemen in erfahrenen Laboren an hochwertigen, luftgelagerten Rheometern erzielten Ergebnisse zeigt, dass Kegel/Platte bzw. Platte/Platte Systeme sehr reproduzierbar messen können, wenn sie von entsprechend erfahrenen und trainierten Mitarbeitern benutzt werden. Zudem bildet die Ethercarbonsäure keine kolloidalen Strukturen aus, so dass sie als eine einfach zu messende Probe gelten kann.

Die Relativmessungen (Brookfield) weisen auch hier extrem große Schwankungen auf. Labor 03 hat die Viskositätswerte möglicherweise in Pas statt wie gefordert in mPas angegeben, ansonsten wurden in Abweichung von den Vorgaben unterschiedliche Messgeometrien eingesetzt, so dass die erhaltenen Werte nicht verglichen werden können.

Ansonsten können die Kommentare der Sonnenlotion übernommen werden:

Da es zurzeit noch keine einheitliche kosmetische Messvorschrift zur Bestimmung der Viskosität gibt, hat auch dieser Ringversuch erneut gezeigt, dass es unbedingt notwendig ist, bei vergleichenden rheologischen Messungen die genauen Randbedingungen vorzugeben. Vergleichende Messwertbetrachtungen sind nur dann möglich, wenn zusätzlich auch das verwendete Messgerät sowie die benutzte Messgeometrie bekannt ist.

Kommentar der Fachgruppe zur Ethercarbonsäure-Analytik.

Trockenrückstand

Errechneter Sollwert 21,8 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 2,77 %. Wiederholstandardabweichung 0,42 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 16 Laboratorien teilgenommen, 13 waren erfolgreich

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes des Rohstoffs hatte die Ringversuchsleitung kurz nach Veröffentlichung die einzusetzende Einwaage von 0,5g auf 2,0g korrigiert. Nach Angaben auf den Ergebnisblättern richteten sich nicht alle Labore nach diesen neuen Vorgaben. Auf die Ergebnisse scheint dies keinen Einfluss zu haben, es ist keine Korrelation zwischen eingesetzter Einwaage und Ergebnis zu sehen, und zwei der drei Labore, die diesen Parameter falsch bestimmt haben, hatten die korrigierte Einwaage von 2,0g benutzt.

Labor 02 zeigt hier den kleinsten Wert und insb. die schlechteste Wiederholbarkeit. Dies ist mutmaßlich auf die Verwendung eines Ofens statt eines Infrarottrockners zurückzuführen.

pH-Wert

Errechneter Sollwert 10,7; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,6 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,2 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 20 Laboratorien teilgenommen, 19 waren erfolgreich

Auch für die Ethercarbonsäure lieferte die pH-Wert Bestimmung zufrieden stellende Ergebnisse, lediglich Labor 16 zeigte eine deutliche Abweichung, die auf einen groben Fehler bei der Versuchsdurchführung hindeutet.

Dichte

Errechneter Sollwert 1,0217 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,03 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,01 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 20 Laboratorien teilgenommen, 17 waren erfolgreich

Wie in den vorherigen Ringversuchen wurde die Dichte mit einer sehr geringen Vergleichsstandardabweichung bestimmt. Labor 11 hat die Dichte sowohl bei der Sonnenlotion als auch beim Rohstoff deutlich zu niedrig bestimmt, während Labor 23 bei beiden Proben die höchsten Werte gemessen hat. Wie bereits bei der Sonnenlotion diskutiert benutzt Labor 11 zur Dichtebestimmung eine Spritze (gravimetrische Bestimmung), während alle anderen Labore die erheblich genauere Methode des Biegeschwingers einsetzen.

Wassergehalt

Errechneter Sollwert 77,9 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,52 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,15 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 17 Laboratorien teilgenommen, 15 waren erfolgreich

Der Wassergehalt dieser Probe konnte von den meisten Laboratorien gut bestimmt werden, eine große Abweichung ergab sich bei Labor 04, das einen erheblich zu niedrigen Wert angab. Dieser Wert ist aufgrund des oben bestimmten Trockensubstanzanteils von ca. 21g/100g unrealistisch. Hier sollten die Labormitarbeiter geschult werden, damit die Plausibilität der Ergebnisse überprüft und die Ursache für offensichtliche Diskrepanzen ermittelt wird.



Chlorid (als NaCl)

Errechneter Sollwert 0,15 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 6,5 %, die rel. Wiederholstandardabweichung ist nicht berechenbar.

Ergebnisse der Teilnehmer: 15 Laboratorien teilgenommen, 13 waren erfolgreich

Die Labore 19 und 10 ermittelten für diesen Parameter zu hohe Werte und sollten ihre Methode überprüfen.

Hazen Farbzahl (APHA)

Errechneter Sollwert 10 mgPt/L; rel. Vergleichsstandardabweichung 17,9 %, rel. Wiederholstandardabweichung 2,9 %.

Die Vergleichsstandardabweichung erscheint mit fast 18 % ungewöhnlich hoch, dies sollte in zukünftigen Ringversuchen näher untersucht werden. Weiterhin fällt auf, dass Labor 05 eine sehr hohe Differenz zwischen den beiden Bestimmungen auswies, dies sollte zum Anlass genommen werden, das Gerät zu überprüfen.



Zusammenfassung / Schlussfolgerungen

Die Fachgruppe Analytik konnte die Erfahrungen von bisher 9 Ringversuchen in 10 Jahren nutzen.

Insgesamt können diesmal 17 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 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:

- Die Angabe erfolgt nicht in den vorgegebenen Einheiten. Hier wurden die Messwerte bei der Viskosität von einem Labor mutmaßlich in Pas und nicht in mPas angegeben. Auch wurden Konservierungsmittelgehalte möglicherweise in mg/100g statt der vorgegebenen g/100g angegeben. Die korrekte Angabe der Ergebnisse gehört aber ebenfalls zur Qualität eines analytischen Labors.
- Konservierungsmittel-Gehalte die oberhalb der von der Kosmetikgesetzgebung vorgegebenen Grenzwerte liegen, z.B. ein Phenoxyethanol-Gehalt von 35 %.
- Stark streuende Messwerte, die weitab von der mit der verwendeten Methode zu erwartenden Reproduzierbarkeit liegen, siehe z.B. die Kommentare zur Farbzahl- und pH-Wert-Bestimmung.

Der Ringversuch 2014 ist in Vorbereitung. Für Anregungen, Wünsche und konstruktive Kritik ist die Fachgruppe immer offen. Bitte wenden Sie sich hierfür an den Fachgruppenleiter.

Althengstett / Düsseldorf

April 2014

Lothar Gehm und Björn Klotz

Anhang

Zusammengefasste Ergebnisse der teilnehmenden Labore

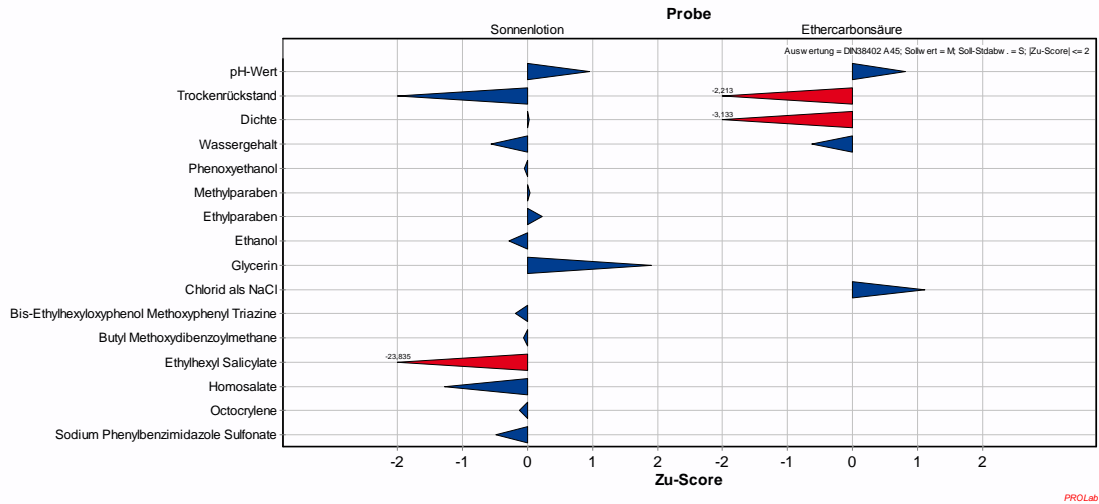


Abbildung 57: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 01 (bestanden)

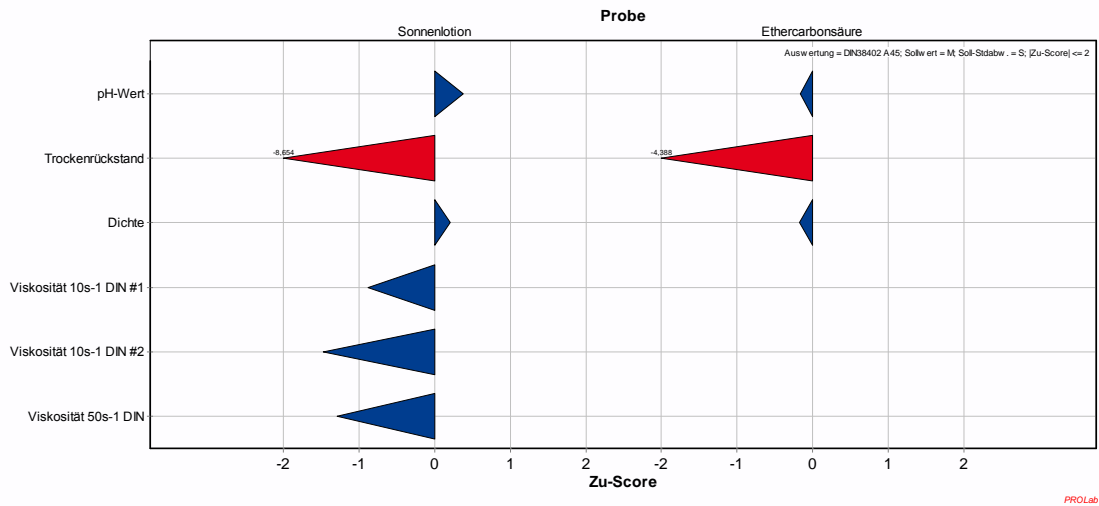


Abbildung 58: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 02 (nicht bestanden)

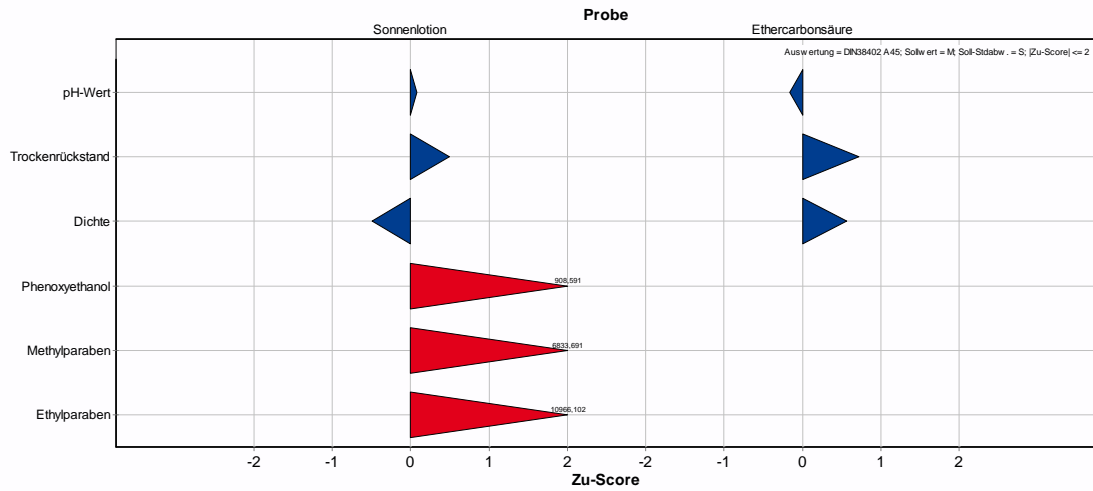


Abbildung 59: Zusammenfassende Ergebnisse von Labor 03 (nicht bestanden)

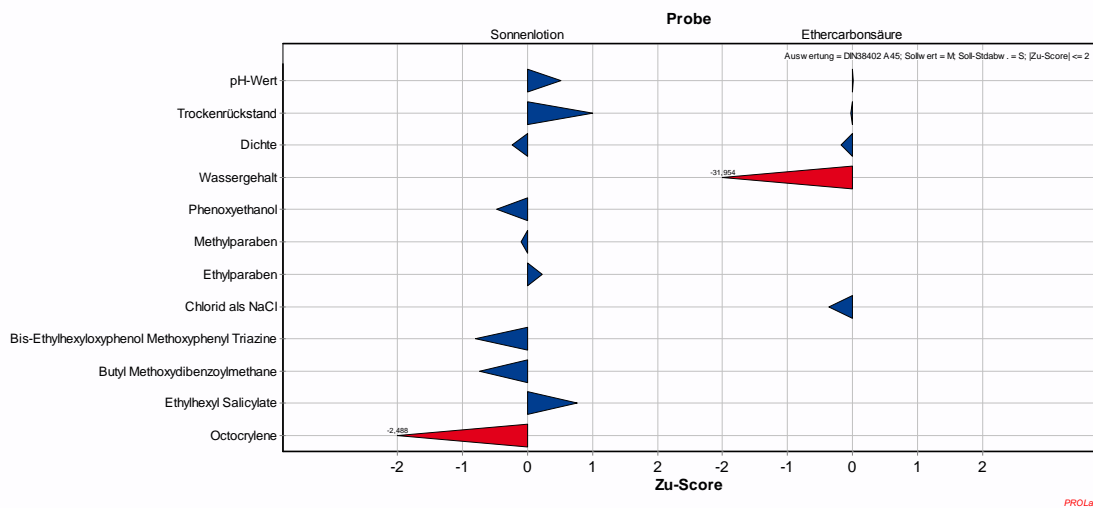
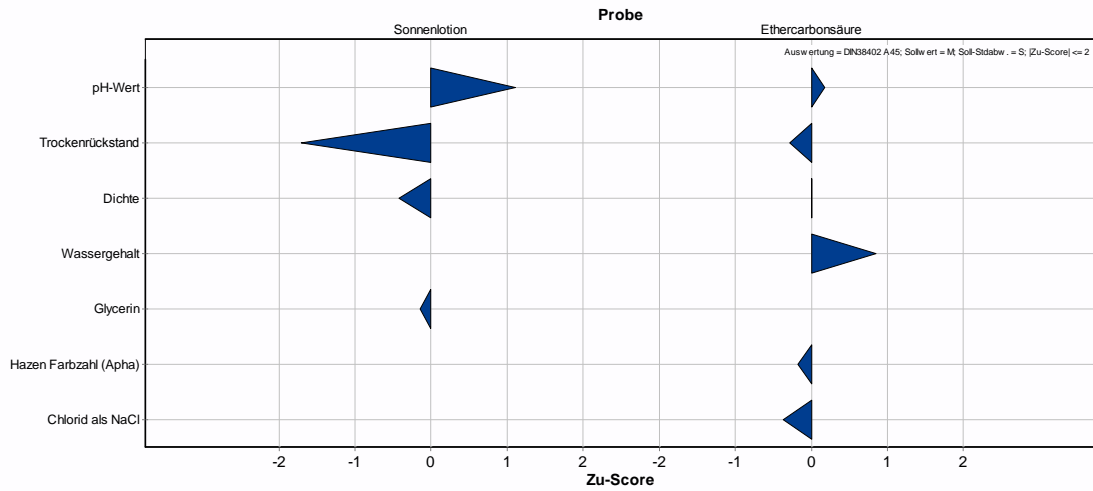
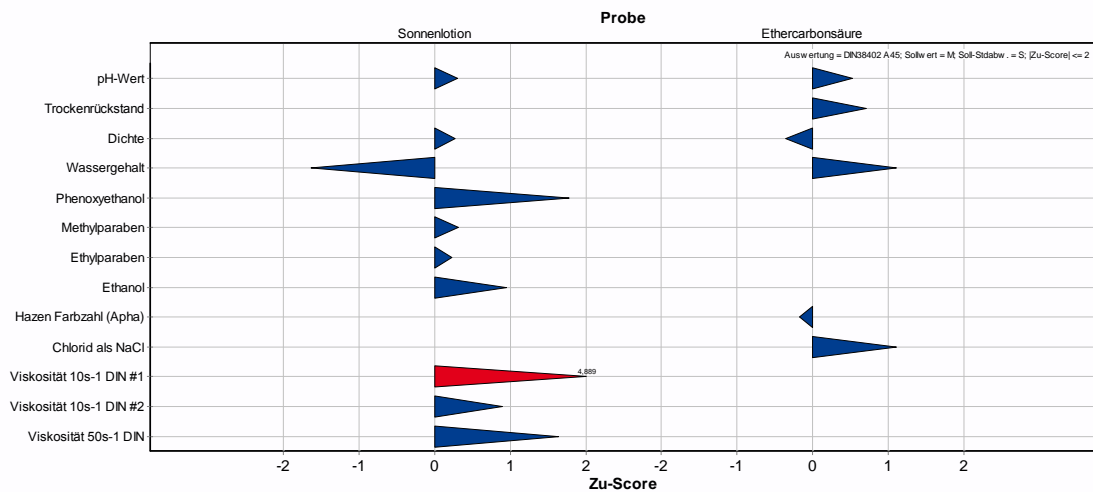


Abbildung 60: Zusammenfassende Ergebnisse von Labor 04 (bestanden)



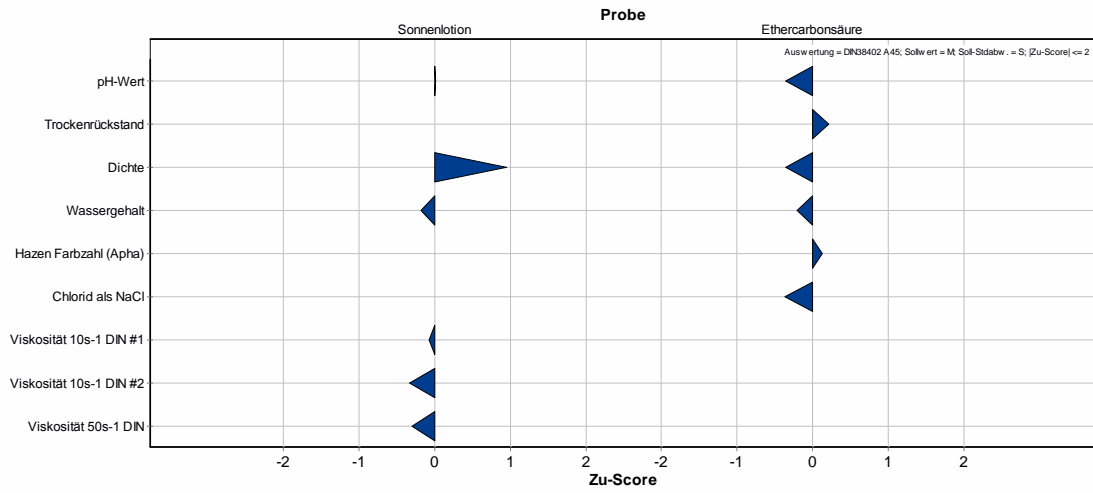
PROLab

Abbildung 61: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 05 (bestanden)



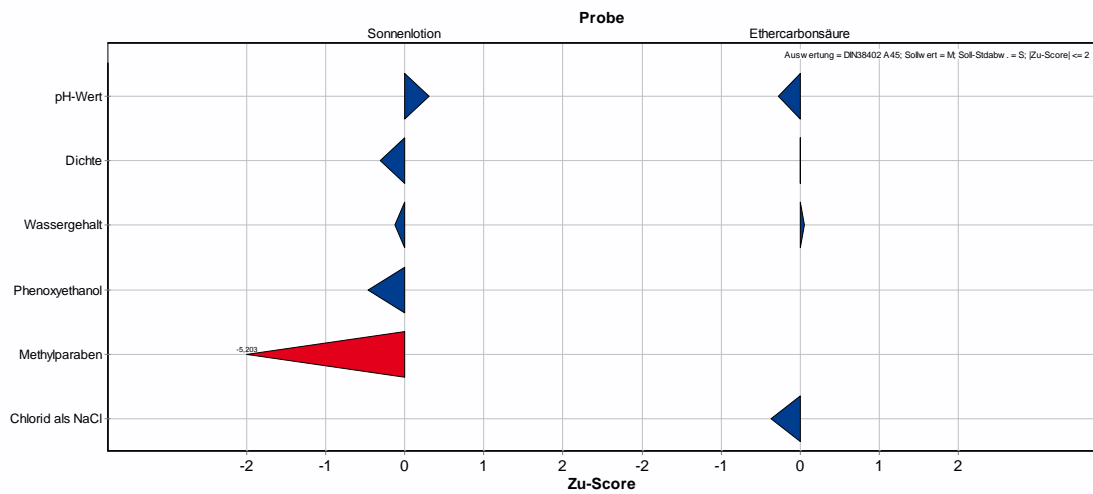
PROLab

Abbildung 62: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 07 (bestanden)



PROLab

Abbildung 63: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 08 (bestanden)



PROLab

Abbildung 64: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 09 (bestanden)

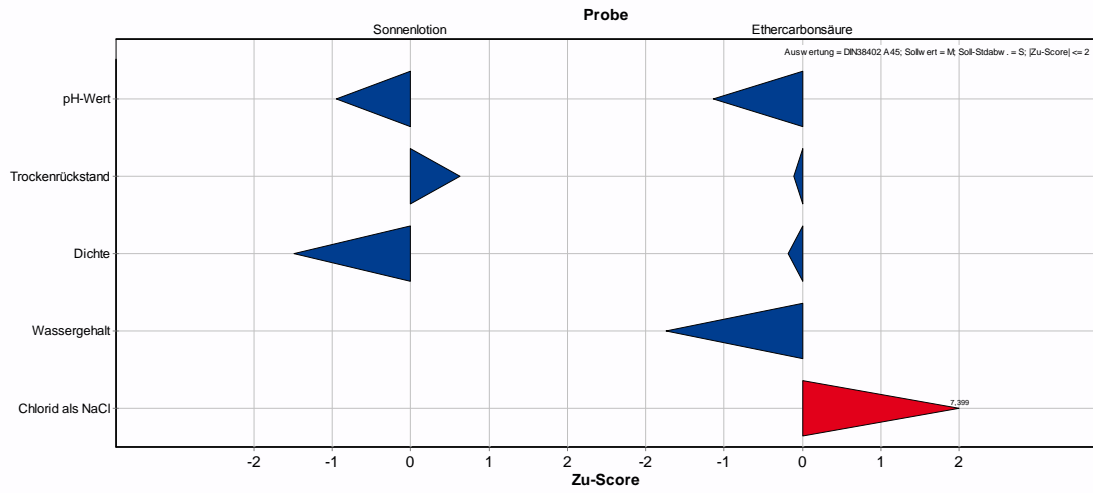


Abbildung 65: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 10 (bestanden)

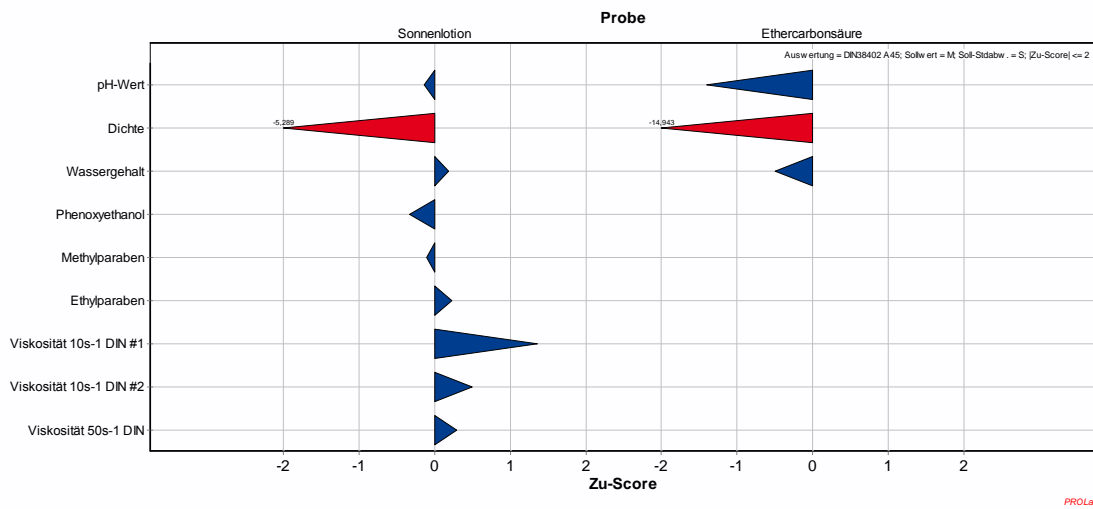


Abbildung 66: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 11 (bestanden)

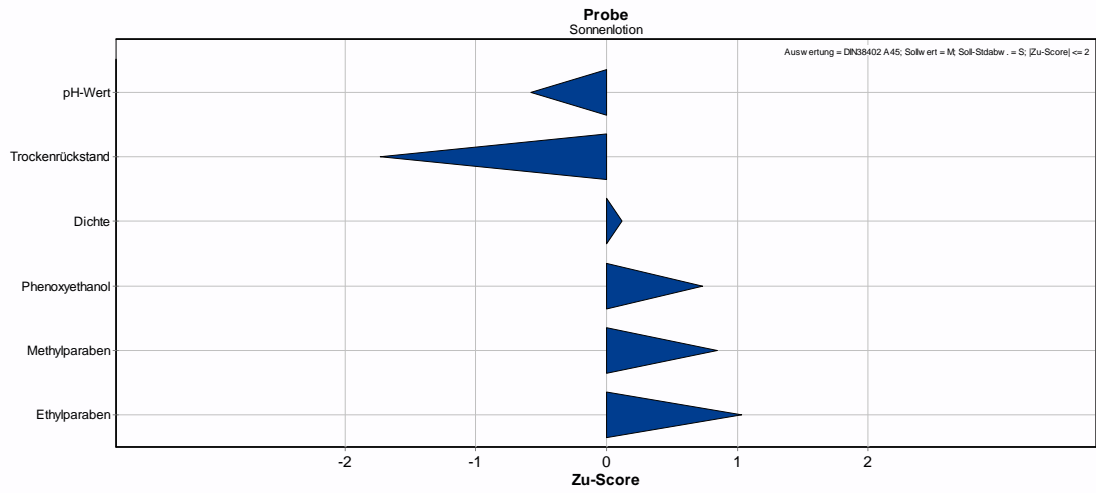


Abbildung 67: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 12 (bestanden)

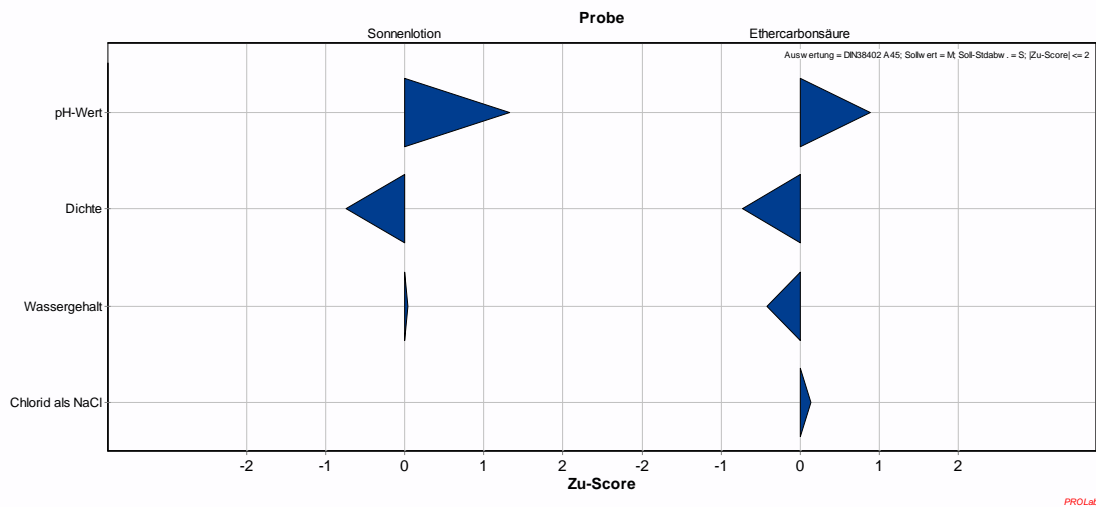


Abbildung 68: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 13 (bestanden)

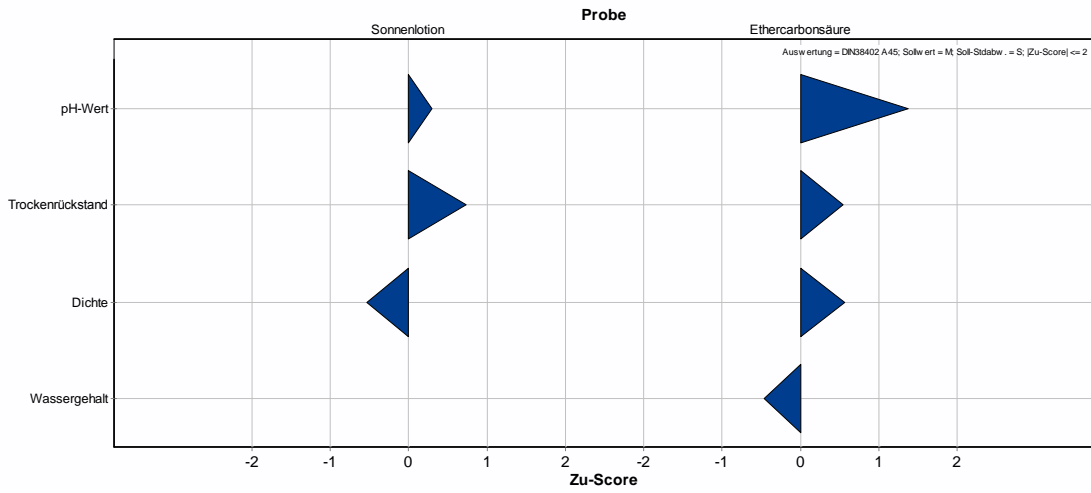


Abbildung 69: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 14 (bestanden)

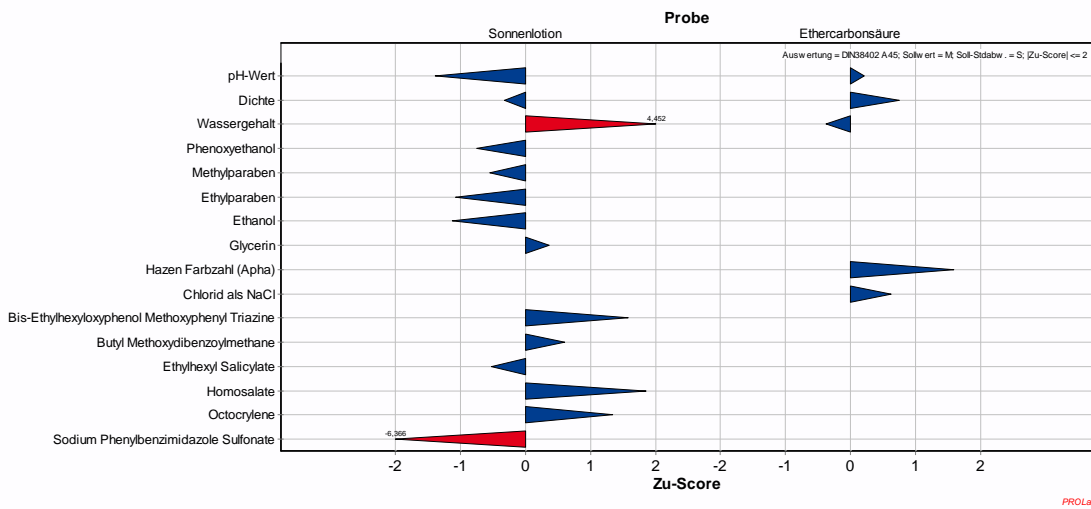
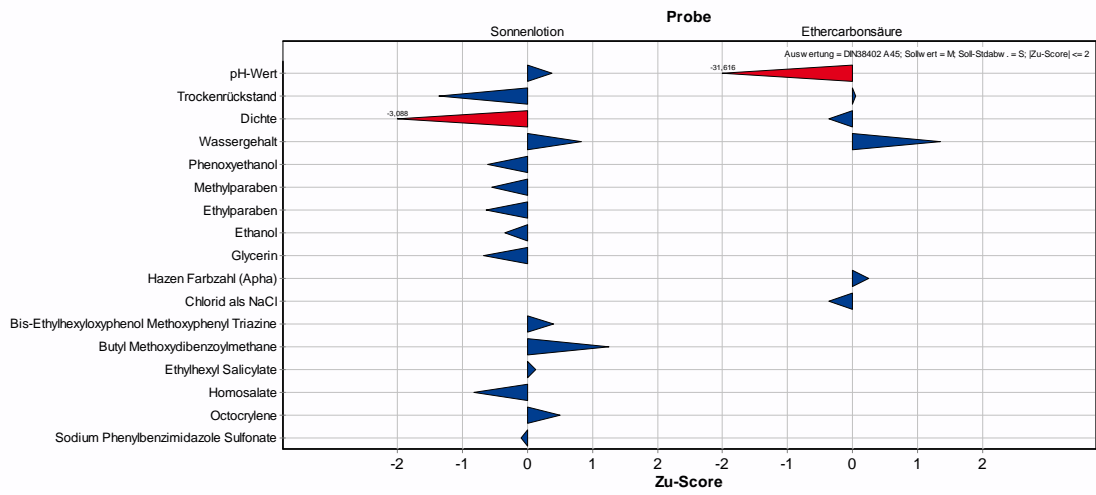
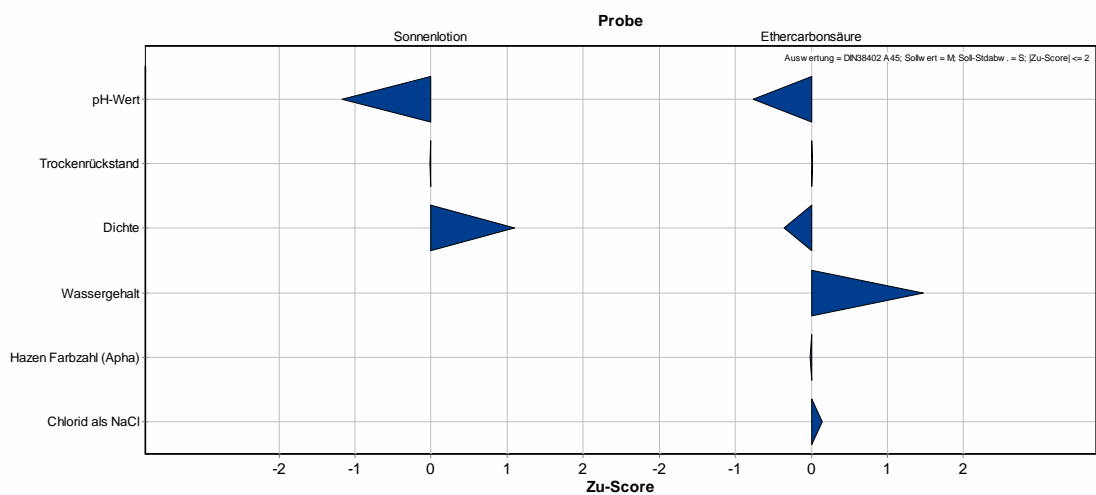


Abbildung 70: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 15 (bestanden)



PROLab

Abbildung 71: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 16 (bestanden)



PROLab

Abbildung 72: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 17 (bestanden)

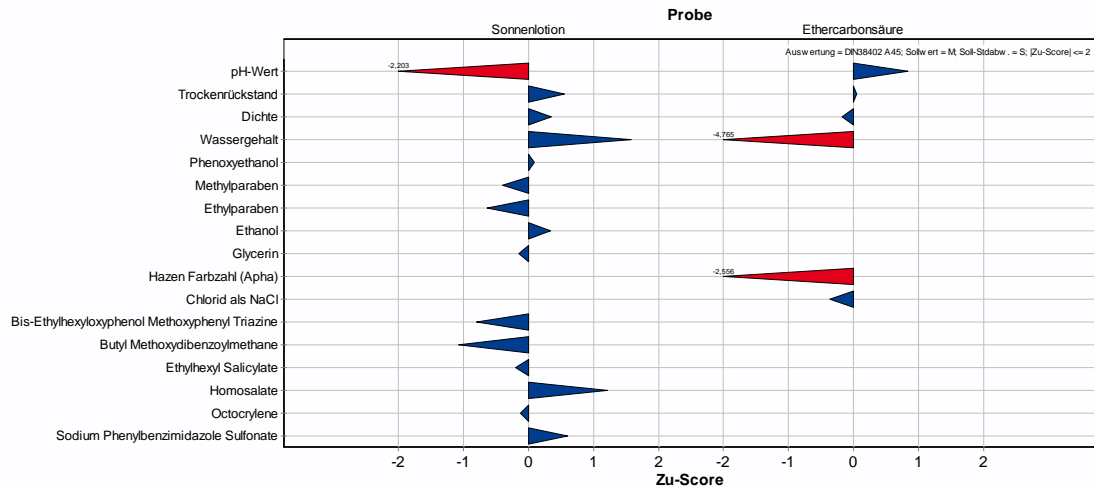


Abbildung 73: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 18 (bestanden)

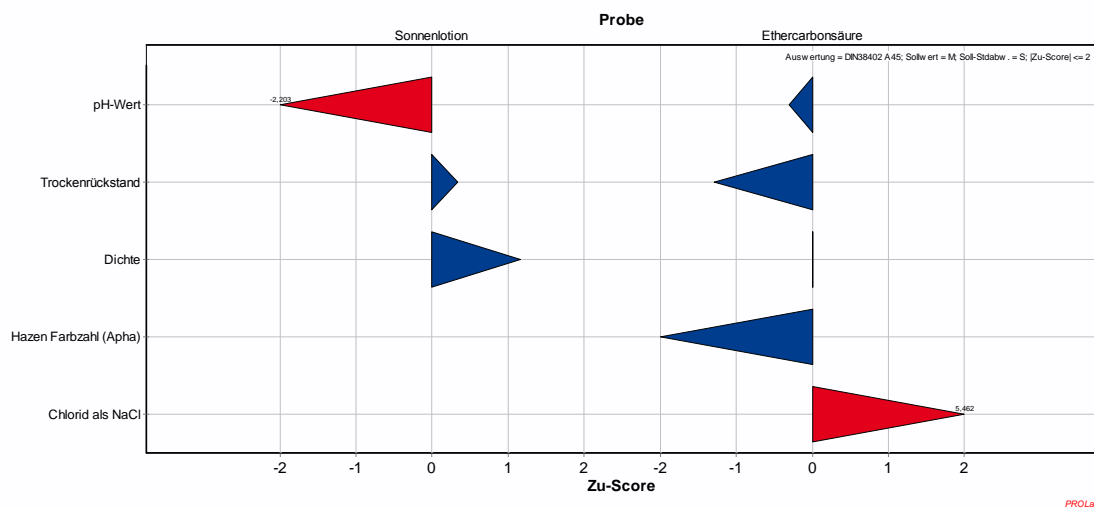


Abbildung 74: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 19 (nicht bestanden)

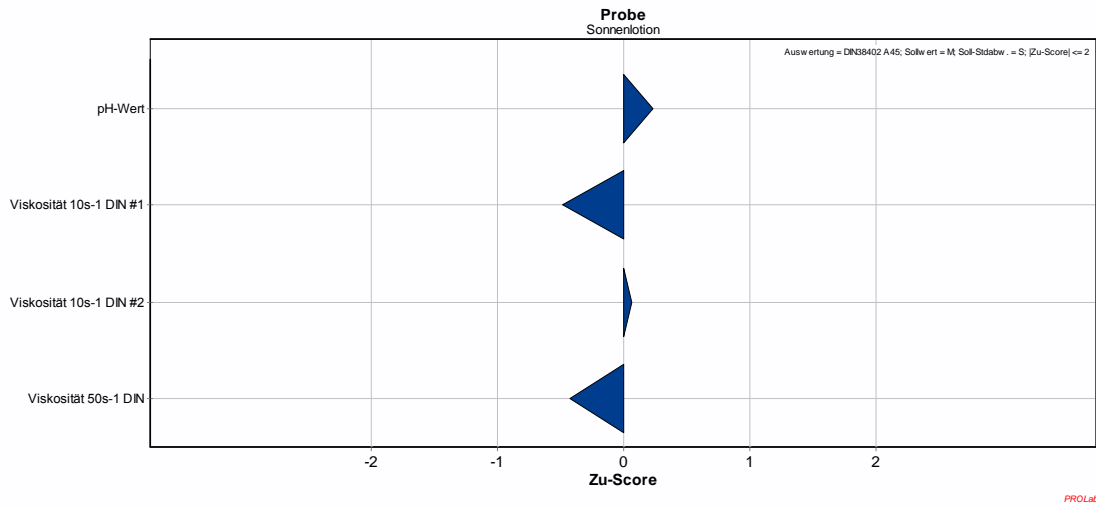


Abbildung 75: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 20 (nicht bewertet, da <5 abgegebene Werte)

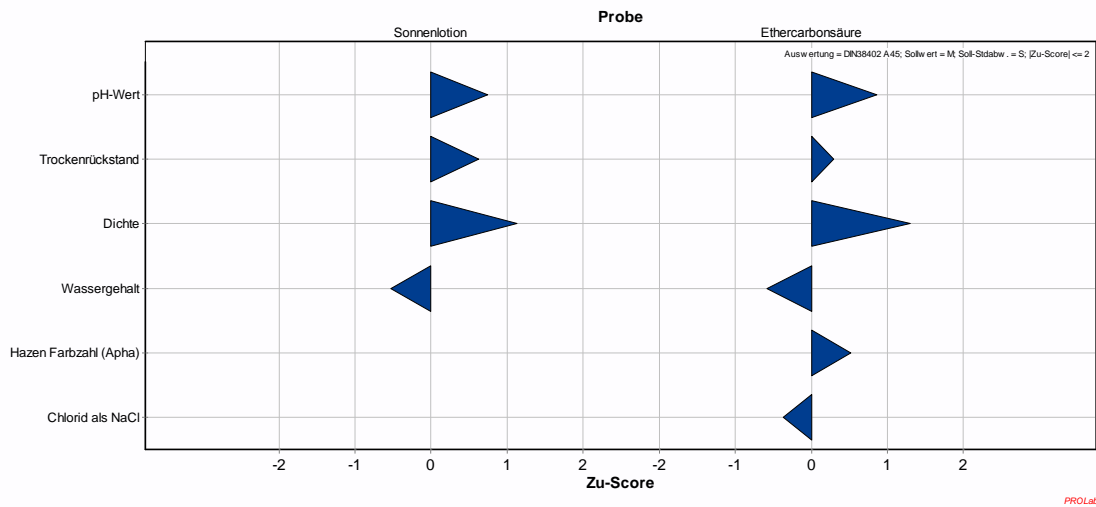
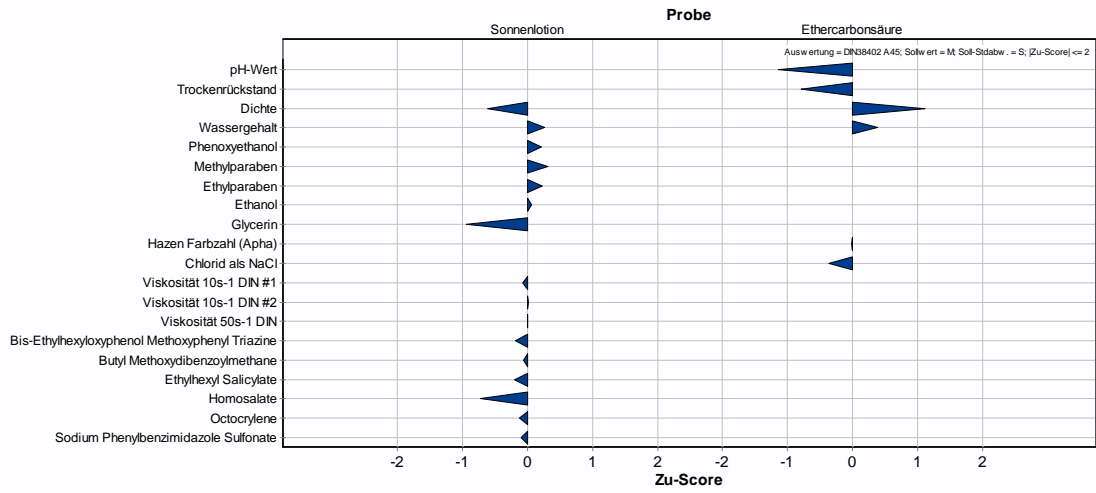
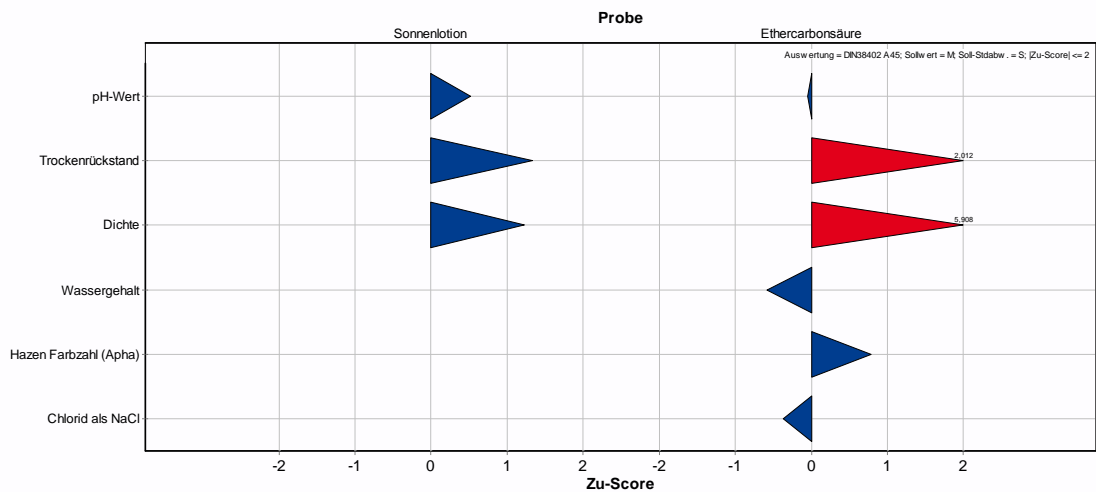


Abbildung 76: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 21 (bestanden)



PROLab

Abbildung 77: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 22 (bestanden)



PROLab

Abbildung 78: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 23 (nicht bestanden)