



Ringversuch 2011

Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einer Emulsion und in einem Mundwasser

Durchgeführt von der Fachgruppe IX
der DGK

Düsseldorf, 28. Februar 2012



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Allgemeines	3
Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte	3
Zusammenfassung und Ausblick	6
Erläuterung zur Ergebnisübersicht	8
Emulsion, Ergebnisübersicht Trockenrückstand.....	9
Emulsion, Ergebnisübersicht Wasser.....	10
Emulsion, Ergebnisübersicht pH-Wert	11
Emulsion, Ergebnisübersicht Dichte.....	12
Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der „klassischen“ physiko-chemischen Parameter der Emulsion	13
Emulsion, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei 20 s ⁻¹ (hin).....	14
Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung.....	16
Emulsion, Ergebnisübersicht Sorbitol.....	20
Emulsion, Ergebnisübersicht Phenoxyethanol	21
Emulsion, Ergebnisübersicht Methylparaben	22
Emulsion, Ergebnisübersicht Ethylparaben.....	23
Emulsion, Ergebnisübersicht Propylparaben.....	24
Emulsion, Ergebnisübersicht Butylparaben.....	25
Emulsion, Ergebnisübersicht Isobutylparaben.....	26
Kommentar der Fachgruppe zur chromatographischen Bestimmung der Wirkstoffe	27
Mundwasser, Ergebnisübersicht Trockenrückstand	28
Mundwasser, Ergebnisübersicht Wasser	29
Mundwasser, Ergebnisübersicht pH-Wert.....	30
Mundwasser, Ergebnisübersicht Dichte	31
Mundwasser, Ergebnisübersicht Brechungsindex.....	32
Mundwasser, Ergebnisübersicht Ethanol	33
Mundwasser, Ergebnisübersicht Ethanol	33
Mundwasser, Ergebnisübersicht Natriumsaccharin.....	34
Mundwasser, Ergebnisübersicht Zink	35
Mundwasser, Ergebnisübersicht Fluorid	36
Kommentar der Fachgruppe zur Mundwasser-Analytik.....	37
Zusammenfassung / Schlussfolgerungen	38



Allgemeines

In den letzten Jahren wurden durch die Fachgruppe Ringversuche durchgeführt, die für Laboratorien der kosmetischen Industrie als Angebot dienen sollten, eine Standortbestimmung bezüglich der Qualität der eigenen Analytik zu ermöglichen (Ringversuchsauswertungen siehe ww.dgk-ev.de). Aufgrund der positiven Resonanz durch die Teilnehmer entschloss sich die Fachgruppe, auch in 2011 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“).

Ist ein Parameter von weniger als 5 Laboratorien bestimmt worden, so wird dieser Parameter bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Untersucht wurden diesmal eine Emulsion und ein Mundwasser. Bei der Emulsion handelt es sich um ein „Standardemulsion“, die von der DGK-Fachgruppe Galenik zur Verfügung gestellt wurde. Die Produktmuster des Mundwassers wurden durch ein Mitglied 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 „Emulsion“:

Trockenrückstand, Wassergehalt, pH-Wert, Dichte, Viskosität (Fließkurve), Sorbitol-, Phenoxyethanol-, Methylparaben-, Ethylparaben-, Propylparaben-, Butylparaben- und Isobutylparaben-Gehalt.

Ringversuch „Mundwasser“:

Trockenrückstand, Wassergehalt, pH-Wert, Dichte, Brechungsindex, Ethanol-, Natriumsaccharin-, Zink-, und Fluorid-Gehalt.

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2011 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 Mai 2011 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 31. Juli 2011. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte ab August 2011.

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-Warngrenzen, die man als Grenzwerte z.B. für eine Spezifikation eines kosmetischen Produktes einsetzen könnte, wenn die analytischen Werte an unterschiedlichen Prüforten (das können verschiedene Stationen in der Produktion oder auch unterschiedliche externe Laboratorien sein) ermittelt werden. In der Praxis liegen die gewünschten Spezifikationsgrenzen oft wesentlich enger zusammen. Allerdings werden die Werte dann auch mit einer kleineren Bandbreite von Messstationen ermittelt, so dass insgesamt eine kleinere Standardabweichung zu erwarten ist.

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 2012 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.

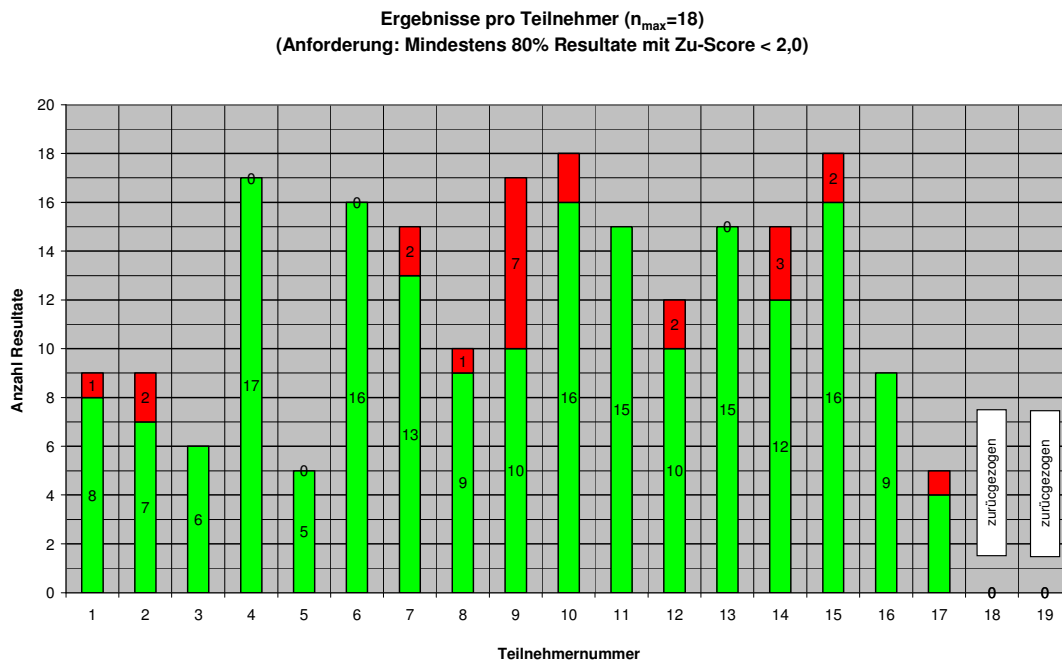


Bild 1. Ergebnisse pro Teilnehmer

7 von 17 in 2011 teilnehmenden Laboren haben alle abgegebenen Ergebnisse richtig bestimmt, zwei 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 Emulsion. Die hellgrau eingefärbten Parameter wurden nicht in die Zertifikatsauswertung einbezogen, da weniger als 5 Messergebnisse für diesen Parameter vorlagen.

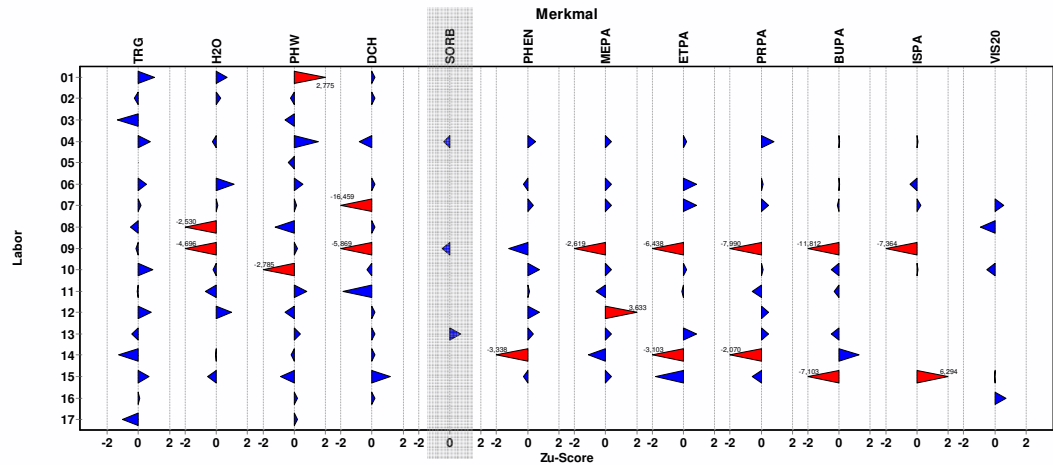


Bild 2. Zu-Scores pro Parameter; Matrix Emulsion

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter für das Mundwasser. Die hellgrau eingefärbten Parameter wurden nicht in die Zertifikatsauswertung einbezogen, da weniger als 5 Messergebnisse für diesen Parameter vorlagen.

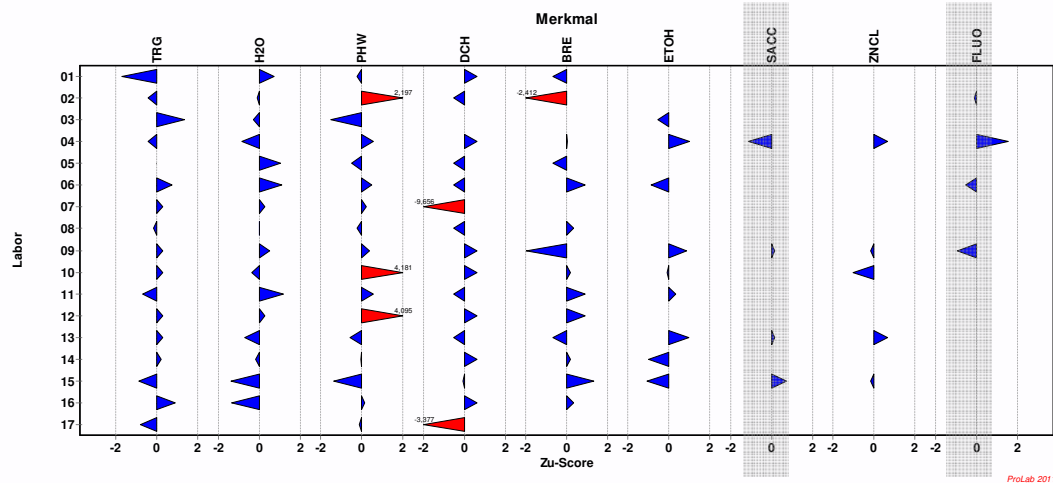


Bild 3. Zu-Scores pro Parameter; Matrix Mundwasser

Weitere Details siehe Beschreibung der Versuchsergebnisse dieses jeweiligen Parameters.



Erläuterung zur Ergebnisübersicht

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

- Angabe über die Zahl der Labore, die diesen Parameter bestimmt haben, des errechneten Sollwertes (Mittelwertes) und der errechneten Rel. Soll-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.

Emulsion, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wurden folgende Vorgaben gemacht: Einwaage 1g, Trockenschrank, 105°C, 2 Stunden; Ergebnisangabe in g/100g mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 29,3 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,0 %.

Tabelle 1. Messwerte Trockenrückstand

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)	29,9	29,2	28,5	29,8		29,6	29,4	29,0	29,2
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	29,9	29,3	29,8	29,1	28,6	29,7	29,4	28,7	

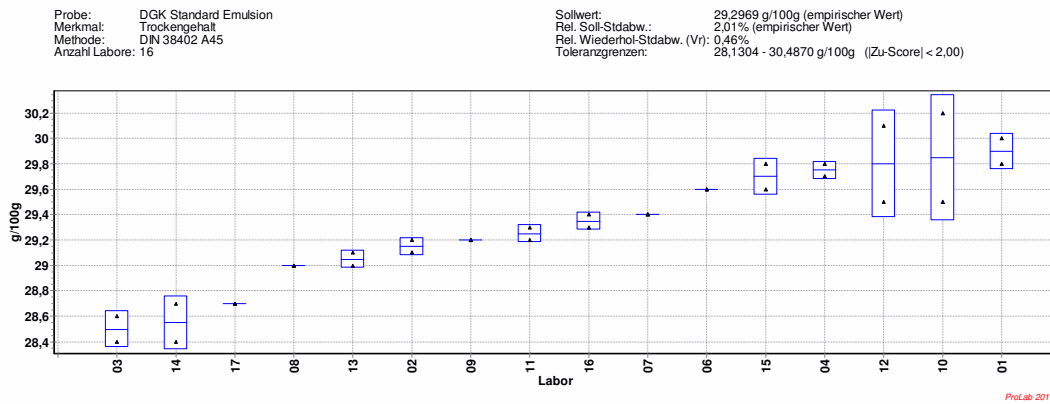


Bild 4. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Messwerte

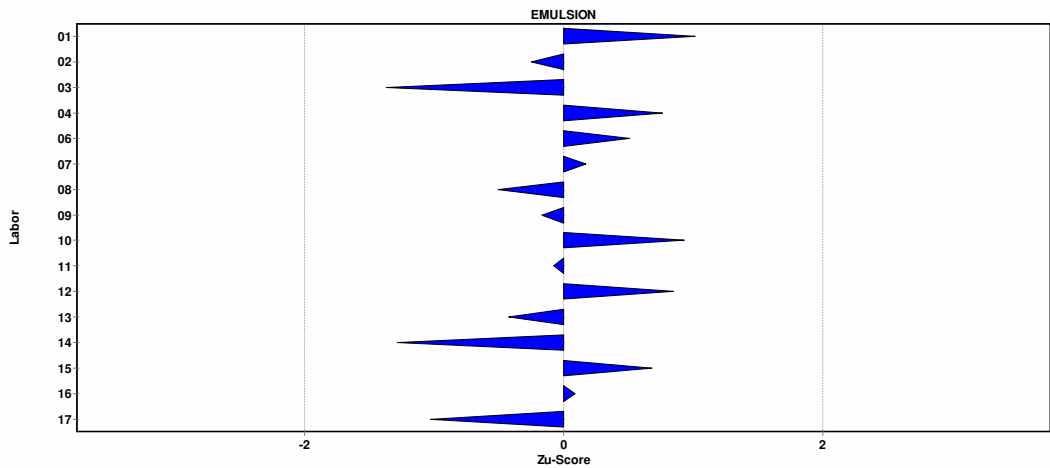


Bild 5. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Zu-Scores

Emulsion, Ergebnisübersicht Wasser

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

Den Parameter Wassergehalt bestimmten 12 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 70,2 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,7 %.

Tabelle 2. Messwerte Wasser-Gehalt

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)	71,0	70,5		69,9		71,5	70,3	67,3*	64,8*
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	70,0	69,4	71,4		70,1	69,6			

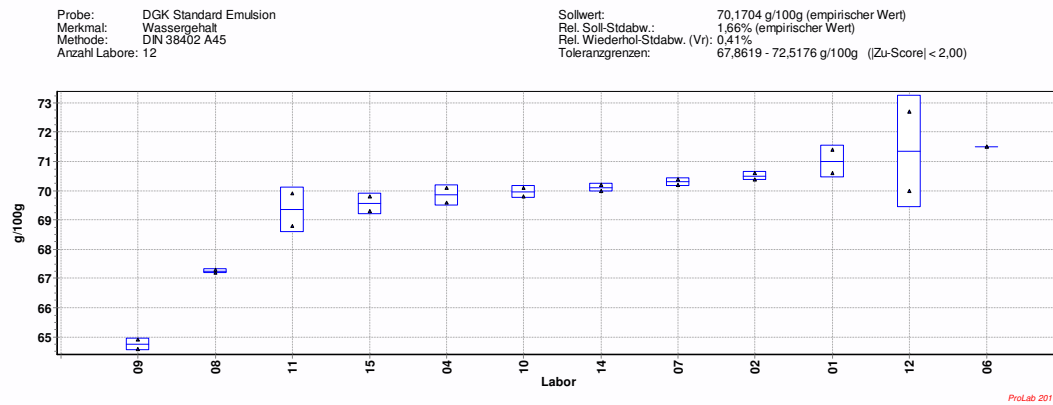


Bild 6. Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Messwerte

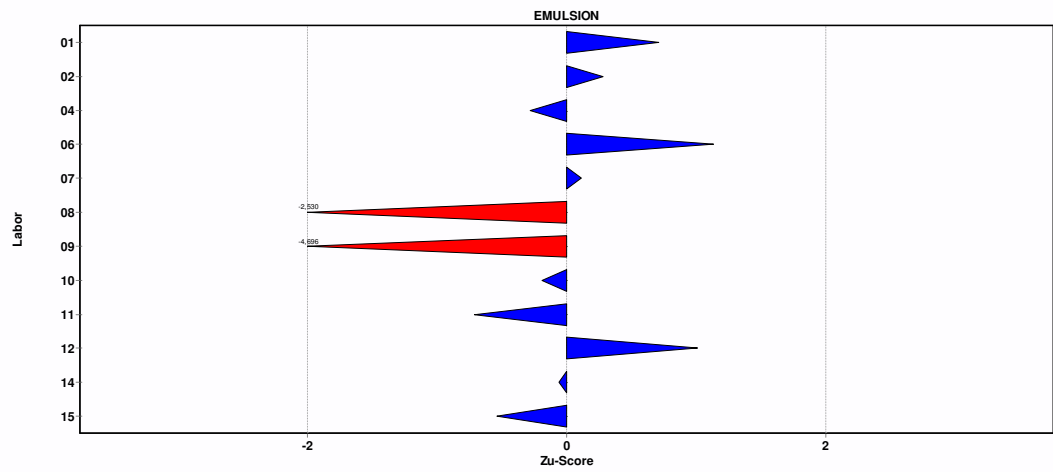


Bild 7. Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Emulsion, Ergebnisübersicht pH-Wert

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

Den Parameter pH-Wert bestimmten 17 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 5,05, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,7 %.

Tabelle 3. Messwerte pH-Wert

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert	5,29*	5,03	5,00	5,19	5,02	5,10	5,07	4,95	5,07
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert	4,82*	5,12	5,00	5,09	5,04	4,98	5,07	5,07	

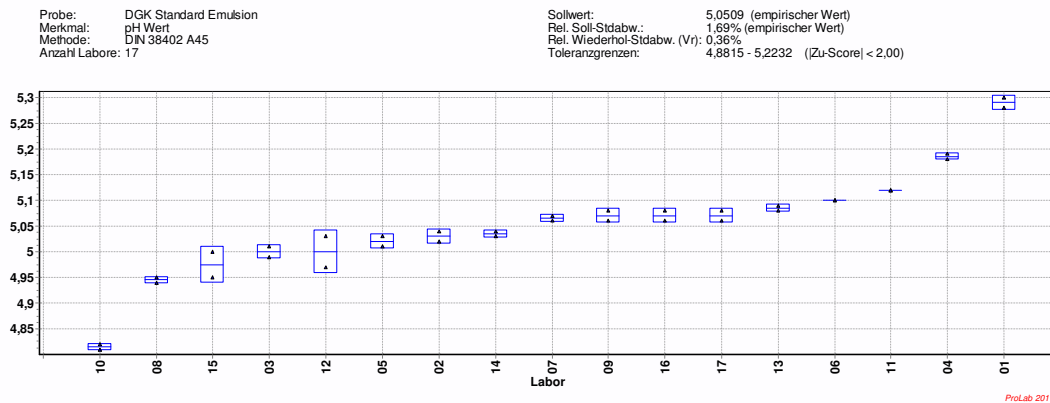


Bild 8. pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte

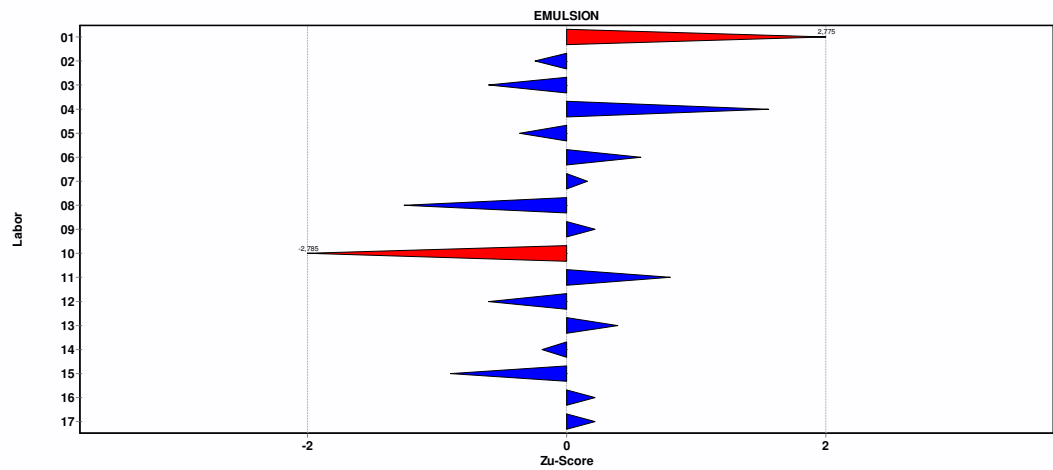


Bild 9. pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Emulsion, Ergebnisübersicht Dichte

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

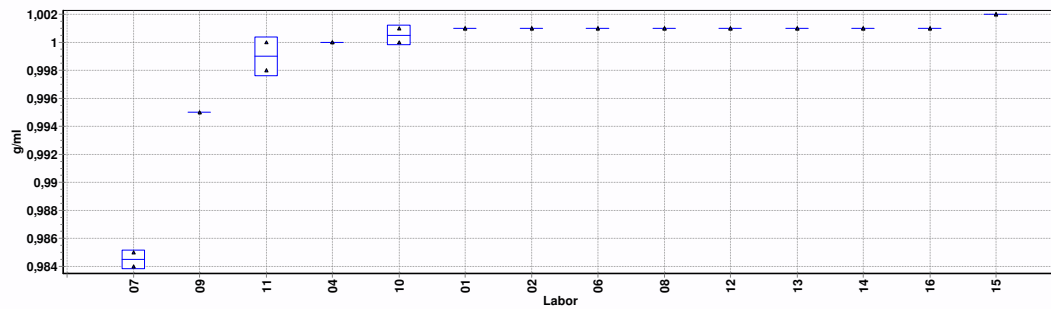
Den Parameter Dichte bestimmten 14 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,001 g/ml, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,1 %.

Tabelle 4. Messwerte Dichte

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/ml)	1,001	1,001		1,000		1,001	0,985*	1,001	0,995*
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/ml)	1,001	0,999	1,001	1,001	1,001	1,002	1,001		

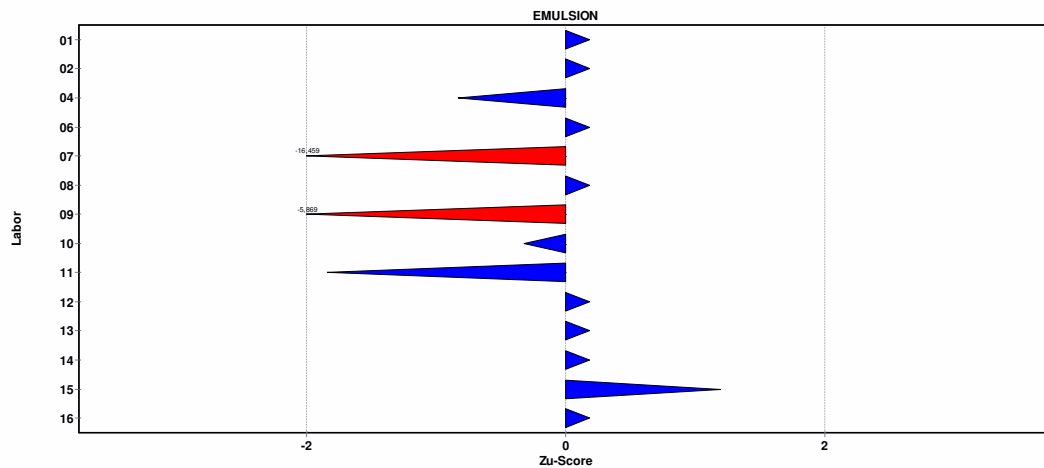
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Dichte
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 14

Sollwert: 1,0008 g/ml (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 0,10% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 0,04%
 Toleranzgrenzen: 0,9988 - 1,0028 g/ml (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 10. Dichte, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

Bild 11. Dichte, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



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

Trockenrückstand

Errechneter Sollwert 29,3 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 2,0 %.
Ergebnisse der Teilnehmer: 16 Laboratorien teilgenommen, alle erfolgreich

Wasser-Gehalt

Errechneter Sollwert 70,2 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,7 %.
Ergebnisse der Teilnehmer: 12 Laboratorien teilgenommen, 10 waren erfolgreich

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Emulsion 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. Andere Laboratorien haben die Problematik erwähnt, aber dennoch einen Messwert abgegeben. Dieser wurde dann auch in der Auswertung berücksichtigt.

Die Unterbefunde im Wassergehalt bei den beiden Laboratorien die den Gehalt nicht richtig ermittelt deuten darauf hin, dass diese Laboratorien Probleme mit der vollständigen Lösung der Probe hatten.

pH-Wert

Errechneter Sollwert 5,05; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,7 %.
Ergebnisse der Teilnehmer: 17 Laboratorien teilgenommen, 15 waren erfolgreich

Labor 10 hat den pH-Wert sowohl bei der Emulsion als auch beim Mundwasser nicht richtig bestimmt. Dies sollte von dem Labor zum Anlass genommen werden die verwendete pH-Methode zu überprüfen.

Dichte

Errechneter Sollwert 1,001 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,10 %.
Ergebnisse der Teilnehmer: 14 Laboratorien teilgenommen, 12 waren erfolgreich

Labor 7 hat die Dichte sowohl bei der Emulsion als auch beim Mundwasser deutlich zu niedrig bestimmt. Dies sollte von dem Labor zum Anlass genommen werden die verwendete Dichte-Bestimmung auf einen systematischen Fehler zu überprüfen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse die erwarteten Sollwerte und auch die rel. Vergleichsstandardabweichung liegt auf einem zufrieden stellenden Niveau.



Emulsion, Ergebnisübersicht Fließkurve, ausgewertet bei 20 s⁻¹ (hin)

Zur Bestimmung der Fließkurve wurden folgende Vorgaben gemacht:

- Viskosität nach DIN 53019; Koaxiales Messsystem; Messtemperatur 23°C +/- 2 °C
 Rampenförmige Änderung der Schergeschwindigkeit von 10 (1/s) auf 100 (1/s) in 60 Sekunden. Aufnahme von 19 Messpunkten (lineare Verteilung). Dieselbe Belastung wieder zurück.
- Verwendung eines Messsystems das nicht der DIN 53019 entspricht ("freie Wahl")
 Einstellen einer Drehzahl-Serie entsprechend der beim Anwender vorhandenen Geräte nach Typ 2A oder 2B und Angabe des Drehmoments und der Viskosität (mit 2 Nachkommastellen); Ablesen 10 Sekunden nach Einstellen der Drehzahl.

Insgesamt 9 Laboratorien haben eine Fließkurve der Emulsion gemessen, davon benutzten 5 ein Zylinder in Zylinder System. Diese Fließkurven konnten zur Auswertung herangezogen werden. Die Viskositätsdaten bei einer Scherrate von 20 s⁻¹ der Aufwärtsrampe wurden hierzu ausgewertet. Die Ergebnisse bei anderen Scherraten sind identisch.

Den Parameter Fließkurve (20 s⁻¹, hin) bestimmten 5 Labore. Der errechnete Labormittelwert beträgt 4413 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 10 %.

Tabelle 5. Messwerte Viskosität (20 s⁻¹, hin)

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/ml)							4700	4010	
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/ml)	4193					4400	4764		

Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Viskosität 20 1/s
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 5

Sollwert: 4413,4000 mPas (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 10,41% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar
 Toleranzgrenzen: 3537,6808 - 5385,1011 mPas (|Zu-Score| < 2,00)

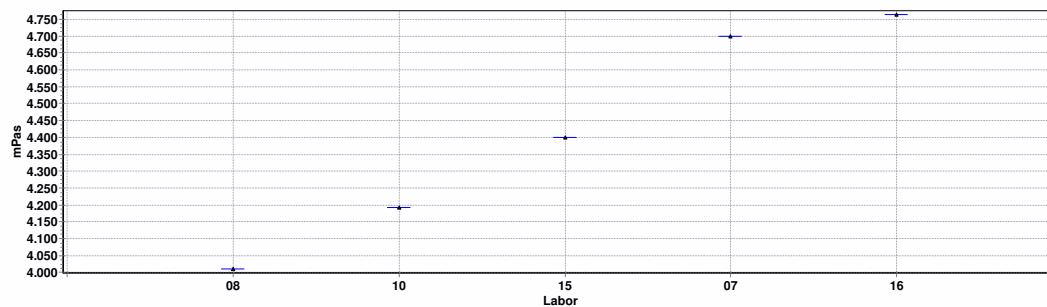


Bild 12. Viskosität (20 s⁻¹, hin), graphische Darstellung der Messwerte

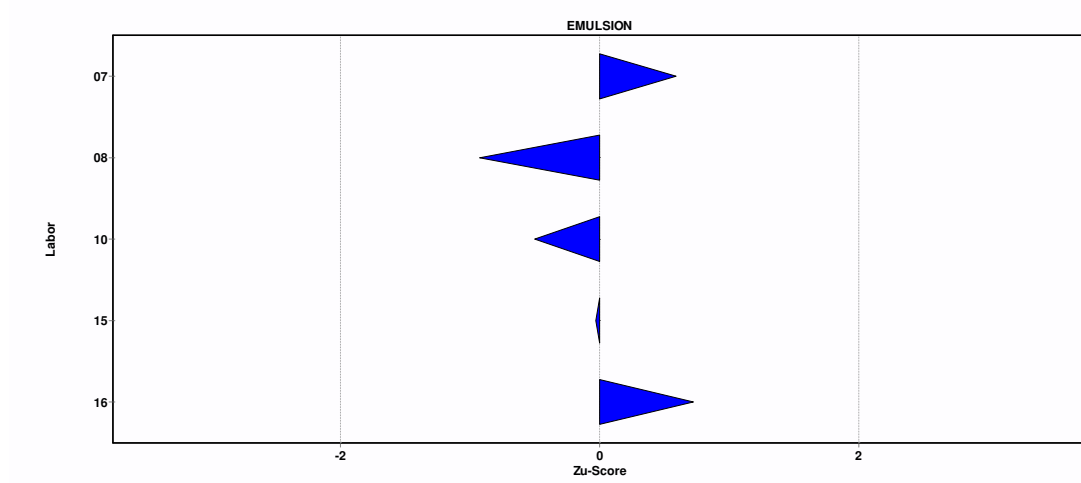


Bild 13. Viskosität (20 s^{-1} , hin), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung

Rheologie Tabelle 1 ausgewertete Daten

Teilnehmer	7	8	10	15	16
$\dot{\gamma}$ (1/s)	η (Pas)	η (Pas)	η (Pas)	η (Pas)	η (Pas)
10	8,69	7,94	7,914	8,69	8,011
20	4,70	4,01	4,193	4,4	4,764
50	2,05	1,73	1,762	1,86	1,963
100	1,08	0,93	0,935	0,991	1,039

Nimmt man zur Beurteilung einer kosmetischen Probe nur einen Messwert (bei einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$) auf, so streuen diese Angaben sehr stark, ca. 20 %. Dies zeigt auch die obige Tabelle.

Die Klassifizierung einer Probe lässt sich so nur bedingt durchführen. Zur eindeutigen Klassifizierung müssen mehrere Messwerte erfasst und interpretiert werden. Nur durch die Art des Kurvenverlaufs kann man das Fließverhalten bzw. die Fließeigenschaften einer Probe klassifizieren.

Aufgrund der geringen Teilnehmerzahl konnten nur die Ergebnisse der Zylinder in Zylinder Messungen (5 Teilnehmer) berücksichtigt werden. Eine Auswertung der Messergebnisse der relativ Methode (Brookfield Messung) ist nicht sinnvoll (2 Teilnehmer). Kegel Platte Messungen sollten in diesem Ringversuch nicht durchgeführt werden.

Man erkennt, dass die Messwerte der Zylinder in Zylinder Messungen gegenüber den Ergebnissen der Kegel Platte Messungen abweichen. Dies entspricht der Erfahrung. Es haben – abweichend von den Vorgaben - zwei Teilnehmer Messwerte mit Kegel Platte Messsystemen geliefert. Eine Auswertung der Streuung der Messdaten ist nicht sinnvoll. Labor 14 führte die Messung zweimal mit unterschiedlichen Messgeräten durch. Hierbei zeigt sich die Schwankungsbreite innerhalb der Messergebnisse in diesem Labor

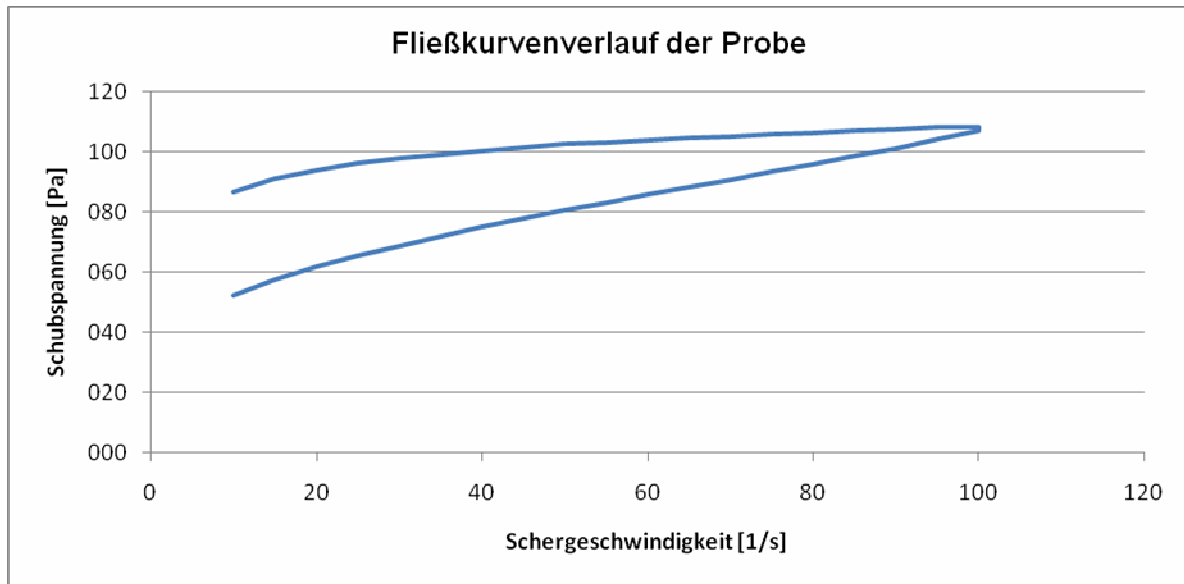


Rheologie Tabelle 2: einzelne Messwerte

D (1/s)	7 η (Pas)	8 η (Pas)	10 η (Pas)	15 η (Pas)	16 η (Pas)	5 η (Pas)	14a η (Pas)	14b η (Pas)	8 η (Pas)	1 η (Pas)
Messart	Zylinder in Zylinder	Zylinder in Zylinder	Zylinder in Zylinder	Zylinder in Zylinder	Zylinder in Zylinder	Kegel Platte	Kegel Platte	Kegel Platte	Brookfield	Brookfield
10	8,69	7,94	7,914	8,69	8,011	7,55	7,78	7,84	20,12	21,50
15	6,08	5,29	5,463	5,82	6,415	5,01	5,29	5,22		
20	4,70	4,01	4,193	4,4	4,764	3,77	4,01	3,97	12,76	11,50
25	3,85	3,25	3,387	3,56	3,806	3,03	3,24	3,32		
30	3,26	2,75	2,858	2,99	3,185	2,55	2,73	2,68		
35	2,83	2,39	2,465	2,59	2,746	2,22	2,36	2,32		
40	2,51	2,12	2,17	2,29	2,424	1,96	2,08	2,05		
45	2,25	1,90	1,947	2,05	2,168	1,75	1,87	1,84		
50	2,05	1,73	1,762	1,86	1,963	1,59	1,70	1,67	5,88	5,40
55	1,88	1,59	1,61	1,7	1,796	1,46	1,56	1,53		
60	1,73	1,47	1,487	1,57	1,653	1,35	1,45	1,41		
65	1,61	1,37	1,38	1,46	1,539	1,26	1,34	1,32		
70	1,51	1,28	1,292	1,37	1,441	1,17	1,26	1,23		
75	1,41	1,20	1,213	1,28	1,354	1,11	1,18	1,14		
80	1,33	1,13	1,145	1,21	1,273	1,04	1,11	1,09		
85	1,26	1,07	1,083	1,15	1,201	0,984	1,05	1,03		
90	1,20	1,02	1,029	1,09	1,135	0,934	1,00	0,98		
95	1,14	0,97	0,98	1,04	1,087	0,889	0,95	0,93		
100	1,08	0,93	0,935	0,991	1,039	0,849	0,90	0,89	3,61	3,16
100	1,07	0,92	0,923	0,979	1,038	0,841	0,89	0,90	3,56	3,05
95	1,10	0,94	0,945	1	1,05	0,859	0,91	0,93		
90	1,13	0,97	0,97	1,03	1,077	0,88	0,93	0,95		
85	1,16	1,00	0,998	1,06	1,109	0,903	0,96	0,98		
80	1,20	1,03	1,032	1,09	1,146	0,933	0,99	1,03		
75	1,25	1,07	1,07	1,13	1,184	0,969	1,03	1,06		
70	1,30	1,11	1,113	1,18	1,236	1,01	1,07	1,10		
65	1,36	1,17	1,164	1,23	1,291	1,05	1,12	1,16		
60	1,43	1,23	1,223	1,3	1,353	1,11	1,17	1,22		
55	1,51	1,30	1,291	1,37	1,429	1,17	1,24	1,30		
50	1,61	1,38	1,373	1,46	1,52	1,24	1,32	1,39	5,55	4,78
45	1,73	1,48	1,472	1,56	1,628	1,33	1,41	1,51		
40	1,88	1,61	1,59	1,69	1,763	1,44	1,53	1,65		
35	2,06	1,76	1,742	1,85	1,933	1,57	1,68	1,84		
30	2,30	1,97	1,939	2,06	2,153	1,76	1,87	2,10		
25	2,63	2,24	2,202	2,34	2,451	2	2,13	2,46		
20	3,09	2,64	2,581	2,75	2,891	2,35	2,51	3,03	11,38	9,10
15	3,84	3,25	3,182	3,39	3,592	2,91	3,10	4,09		
10	5,24	4,40	4,292	4,6	4,803	3,95	4,20		18,84	15,3

Da es sich bei den verwendeten Brookfield Rheometern um Geräte handelt, die nach einem anderen physikalischen Prinzip (Tordieren einer Feder) messen, ist die Abweichung gegenüber den Messwerten, die mit den anderen Geräten erfasst wurden, verständlich und begründbar.

Hier liegt die Abweichung der Messwerte nicht in der Messsystemgeometrie sondern in der Messwerterfassung begründet.



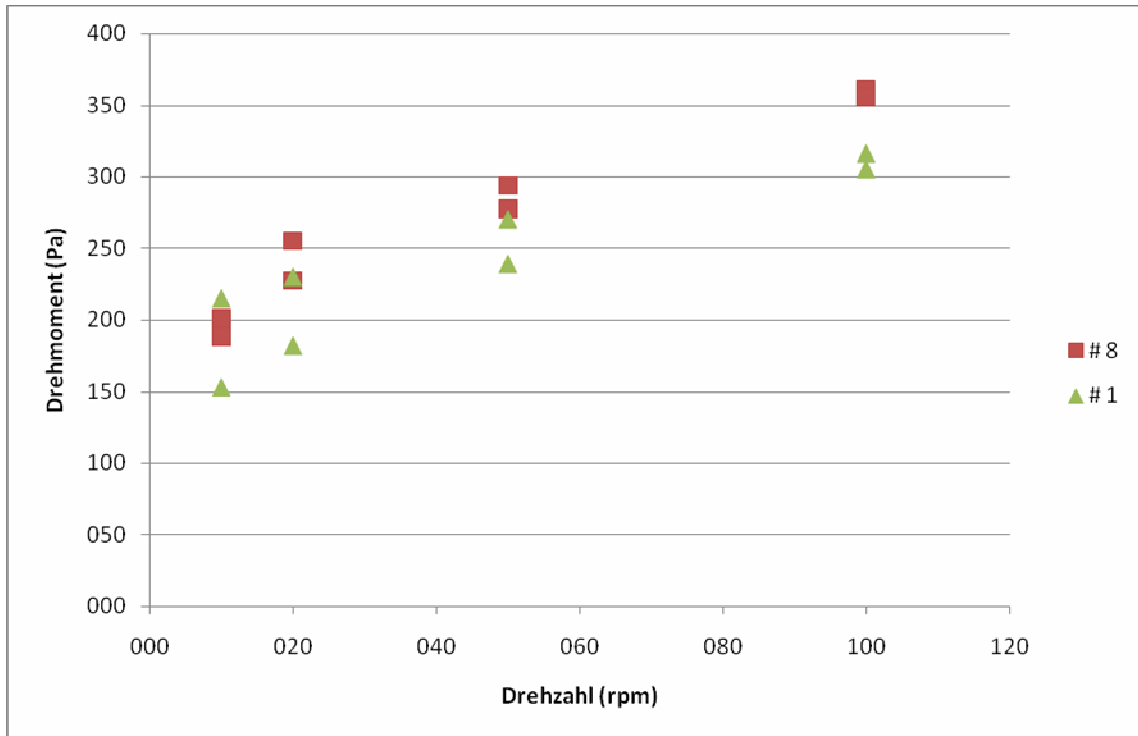
Rheologie Abbildung 1 der theoretische Fließkurvenverlauf

Wie aus Abb. 1 zu erkennen ist, hat die Probe z.B. bei 40 s^{-1} eine Schubspannung zwischen 100 Pa bzw. 78 Pa in Abhängigkeit der Scherzeit.

Des Weiteren erkennt man, dass der Kurvenverlauf der Auf- Messpunkte ein anderer ist, als der der Ab- Kurve. Man erhält zwei unterschiedliche Ausgleichsfunktionen. Somit ist das Fließverhalten unterschiedlich. Auch dieses wird bei einer Einpunktmessung nicht erfasst.

Insgesamt konnten alle Teilnehmer die Probe in ihrer Charakteristik (dem Kurvenverlauf) richtig wiedergeben, die Form der Fließkurve entspricht der rheologischen Eigenart der Substanz, die einzelnen Messwerte schwanken aber deutlich.

Die durchgeführten Relativmessungen beschreiben äquivalent das rheologische Verhalten der Proben. Die Absolut Werte stimmen nicht überein.



Rheologie Abbildung 2 relativ Messungen

Da bei den relativ Messungen nur zwei Messreihen vorliegen, kann auch hier die Güte der Messergebnisse nicht beurteilt werden.

Emulsion, Ergebnisübersicht Sorbitol

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

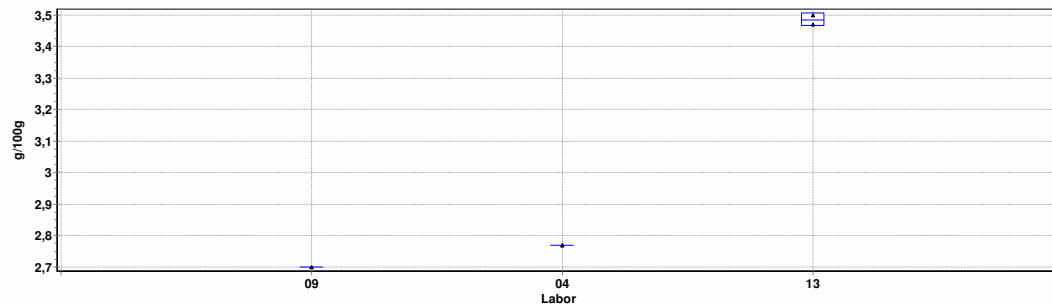
Den Parameter Sorbitol bestimmten 3 Labore, daher wurde dieser Parameter nicht in die Zertifikatsauswertung einbezogen. Der errechnete Labormittelwert beträgt 2,99 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 21 %.

Tabelle 6. Messwerte Sorbitol

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)				2,77					2,70
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)				3,49					

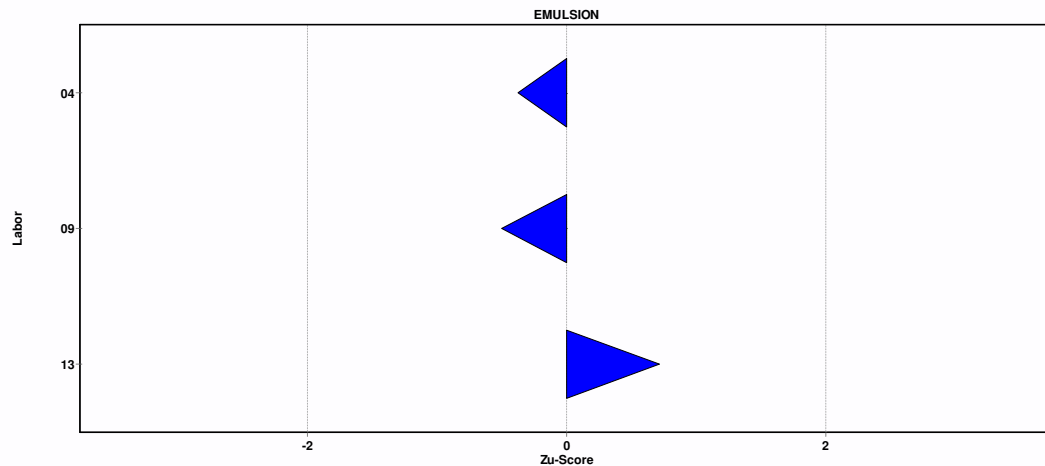
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Sorbitol
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 3

Sollwert: 2,9850 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 20,82% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 0,00%
 Toleranzgrenzen: 1,8465 - 4,3865 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 14. Sorbitol, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

Bild 15. Sorbitol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Emulsion, Ergebnisübersicht Phenoxyethanol

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

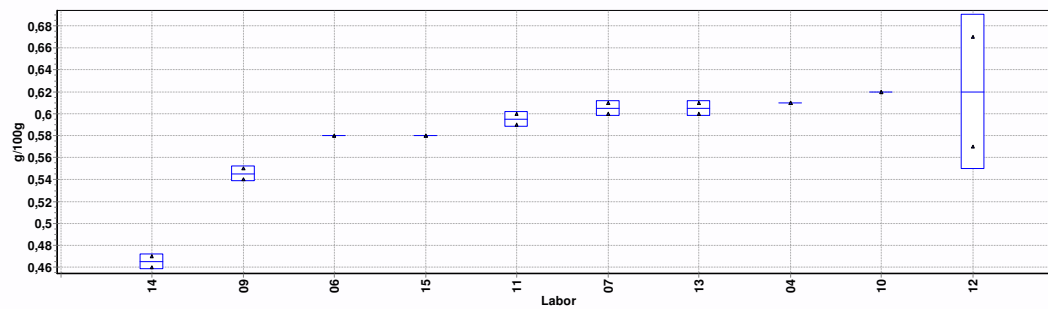
Den Parameter Phenoxyethanol bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,59 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,6 %.

Tabelle 7. Messwerte Phenoxyethanol

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)				0,61		0,58	0,61		0,55
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	0,62	0,60	0,62	0,61	0,47*	0,58			

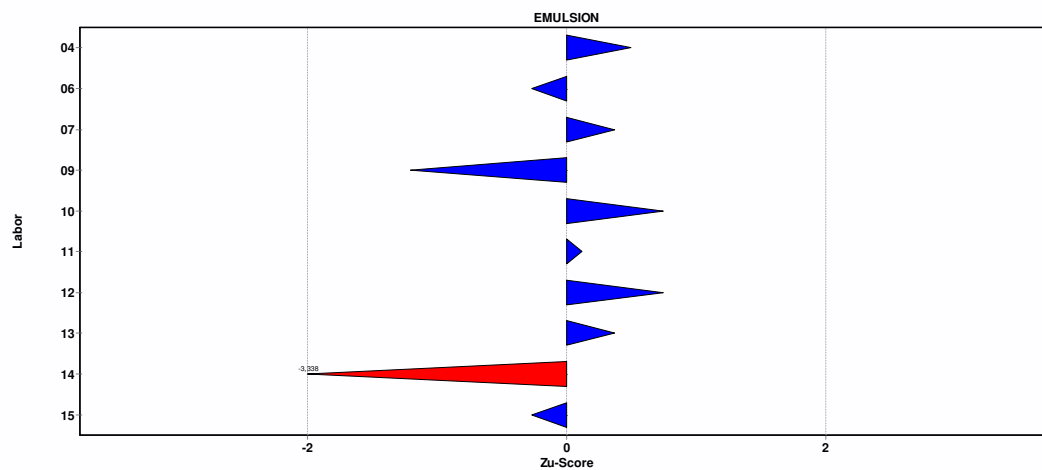
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Phenoxyethanol
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 10

Sollwert: 0,5901 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 6,55% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 1,16%
 Toleranzgrenzen: 0,5152 - 0,6702 g/100g (Zu-Score < 2,00)



ProLab 2011

Bild 16. Phenoxyethanol graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

Bild 17. Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Emulsion, Ergebnisübersicht Methylparaben

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

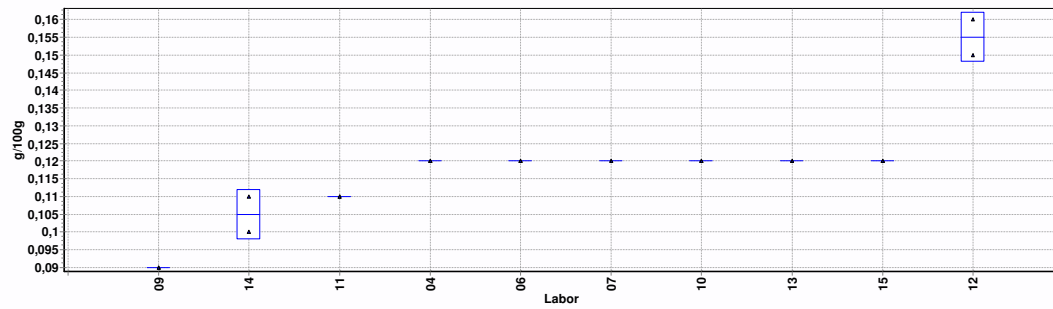
Den Parameter Methylparaben bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,12 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 8,9 %.

Tabelle 8. Messwerte Methylparaben

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)				0,12		0,12	0,12		0,09*
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	0,12	0,11	0,16*	0,12	0,11	0,12			

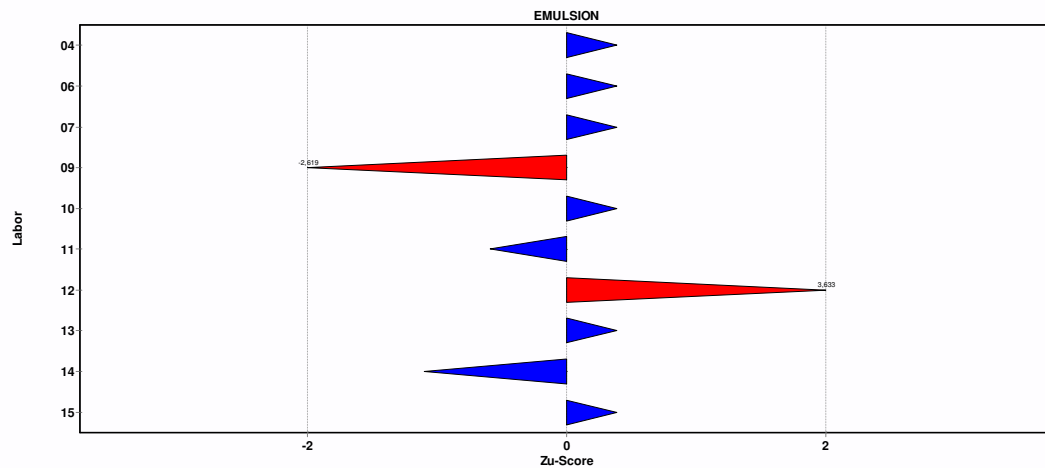
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Methylparaben
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 10

Sollwert: 0,1158 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 8,88% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 3,93%
 Toleranzgrenzen: 0,0961 - 0,1374 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 18. Methylparaben graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Emulsion, Ergebnisübersicht Ethylparaben

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

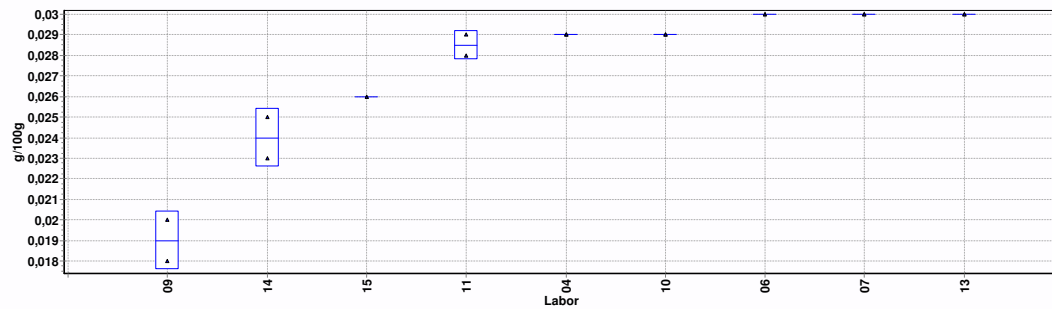
Den Parameter Ethylparaben bestimmten 9 Labore, der errechnete Labormittelwert betrug 0,029 g/100g, die Rel. Soll-Stdabw betrug 5,4 %.

Tabelle 9. Messwerte Ethylparaben

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)				0,029		0,030	0,030		0,019*
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	0,029	0,029		0,030	0,024*	0,026			

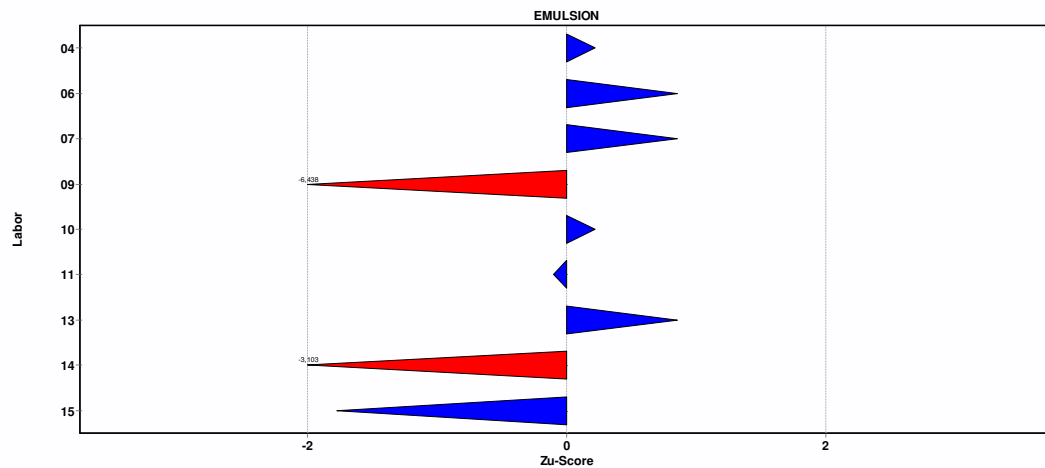
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Ethylparaben
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 9

Sollwert: 0,0287 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 5,37% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 2,97%
 Toleranzgrenzen: 0,0257 - 0,0318 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 20. Ethylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Emulsion, Ergebnisübersicht Propylparaben

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

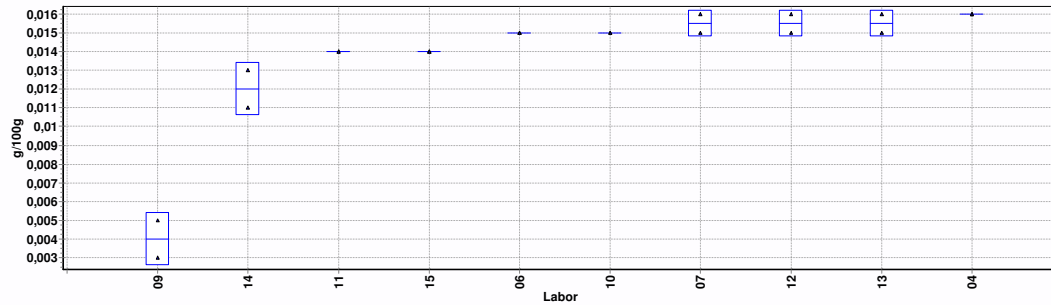
Den Parameter Propylparaben bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,015 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 9,6 %.

Tabelle 10. Messwerte Propylparaben

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)				0,016		0,015	0,016		0,004*
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	0,015	0,014	0,016	0,016	0,012*	0,014			

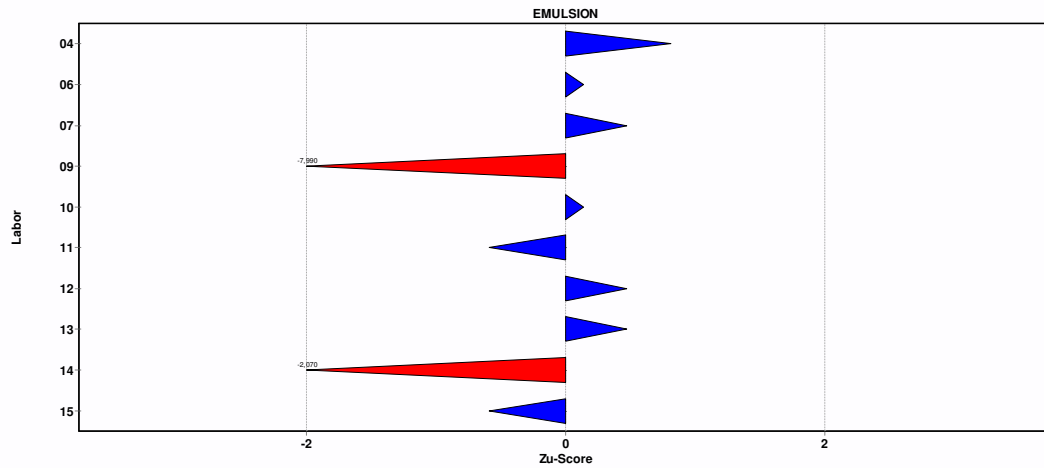
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Propylparaben
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 10

Sollwert: 0,0148 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 9,55% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 5,82%
 Toleranzgrenzen: 0,0121 - 0,0178 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 22. Propylparaben, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Emulsion, Ergebnisübersicht Butylparaben

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

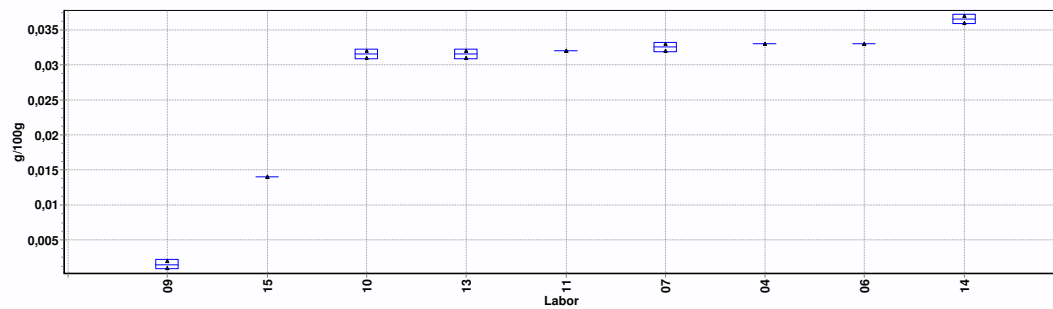
Den Parameter Butylparaben bestimmten 9 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,033 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 8,4 %.

Tabelle 11. Messwerte Butylparaben

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)				0,033		0,033	0,033		0,002*
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	0,032	0,032		0,032	0,037	0,014*			

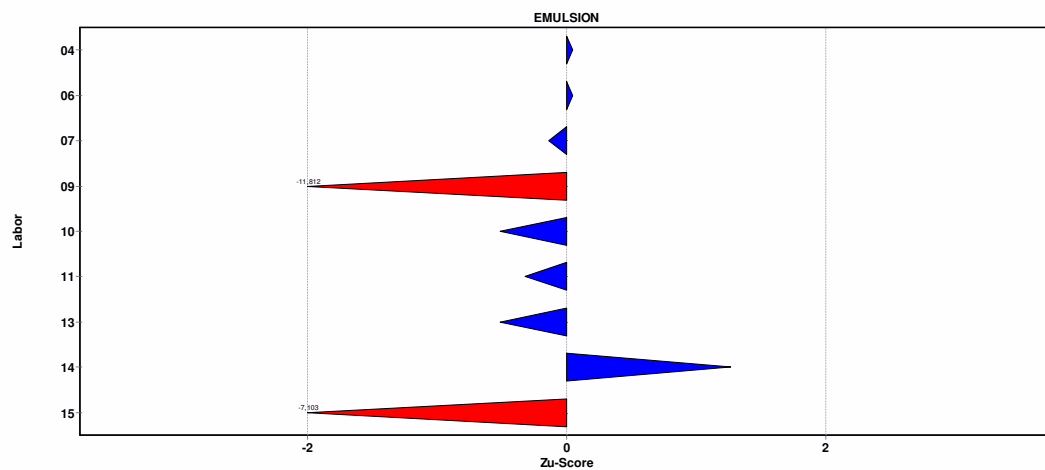
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Butylparaben
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 9

Sollwert: 0,0329 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 8,40% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 1,98%
 Toleranzgrenzen: 0,0275 - 0,0386 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 24. Butylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Emulsion, Ergebnisübersicht Isobutylparaben

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

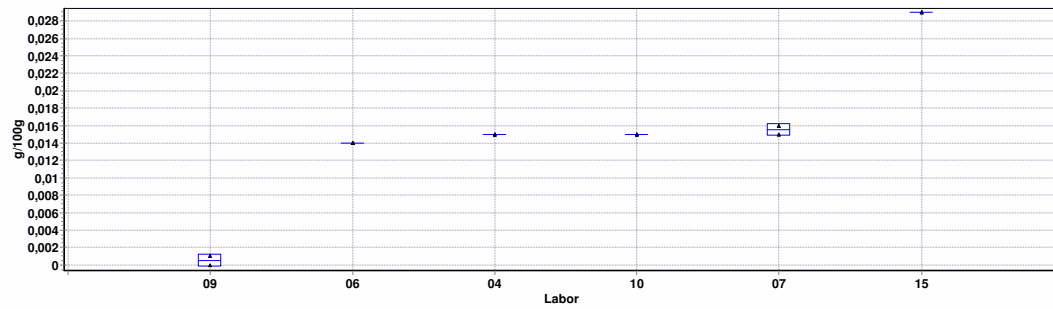
Den Parameter Isobutylparaben bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,015 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 14 %.

Tabelle 12. Messwerte Isobutylparaben

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)				0,015		0,014	0,016		0,001*
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	0,015					0,029*			

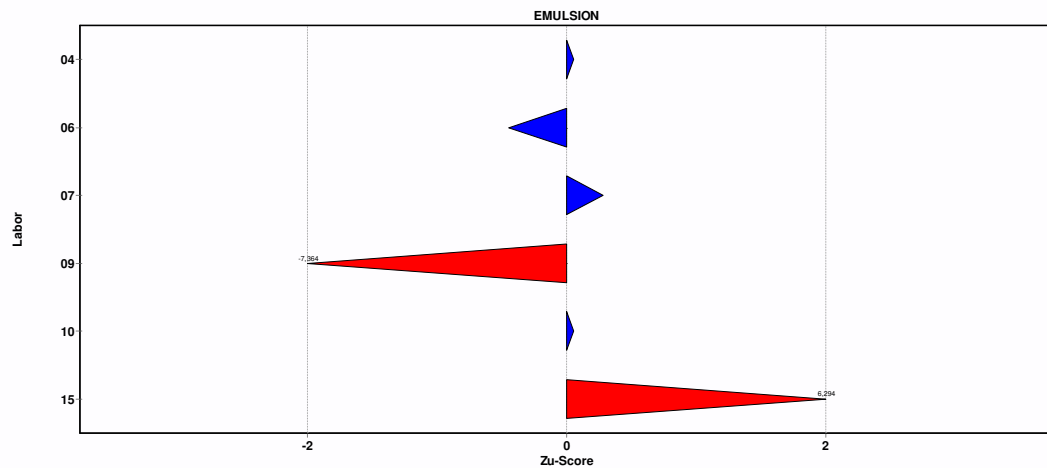
Probe: DGK Standard Emulsion
 Merkmal: Isobutylparaben
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 6

Sollwert: 0,0149 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 13,97% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 3,82%
 Toleranzgrenzen: 0,0110 - 0,0194 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 26. Isobutylparaben, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Kommentar der Fachgruppe zur chromatographischen Bestimmung der Wirkstoffe

Sorbitol

Errechneter Sollwert 3,0 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 21 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: da nur 3 Laboratorien den Wert bestimmt haben wurde er nicht zur Zertifikatsauswertung herangezogen.

Die Emulsion enthält lt. Rezeptur 5% eines 70%igen Sorbitols. Dies entspricht einem Gehalt von 3,50 g/100 g. Labor 13 hat einen Wert von 3,49 g/100 g mit einer enzymatischen Methode erhalten. Labor 9 hat den Parameter ebenfalls enzymatisch bestimmt, ermittelt jedoch nur 2,70 g/100 g. Labor 4 hat die Messmethode nicht angegeben.

Phenoxyethanol

Errechneter Sollwert 0,59 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 6,6 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 10 Laboratorien teilgenommen, 9 waren erfolgreich

Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Isobutylparabene

	MEPA	ETPA	PRPA	BUPA	ISPA
Sollwert in g / 100 g	0,12	0,029	0,015	0,033	0,015
Vergleichs-Stdabw. in %	8,9	5,4	9,6	8,4	14
richtige Anzahl/Gesamtzahl Ergebnisse	8/10	7/9	8/10	8/9	4/6

Labor 9 hat bei allen Parabenen deutliche Unterbefunde ermittelt. Dies sollte von dem Labor zum Anlass genommen werden die verwendete Bestimmungsmethode auf systematische Fehler zu überprüfen.

Labor 15 hat möglicherweise die Werte für Butylparaben (0,014 g/100 g) und Isobutylparaben (0,029 g/100 g) vertauscht. Die korrekte Dokumentation und Übermittlung von Ergebnissen ist jedoch auch ein Teil der Qualität von analytischen Laboratorien.

Die rel. Standardabweichung bei der Sorbitol Bestimmung zeigt mit 21 % einen ungewöhnlich hohen Wert für eine quantitative chromatographische Analyse. Allerdings liegen auch nur drei Messergebnissen für diesen Wert vor.

Die Streuungen der laborübergreifenden Analysen von Phenoxyethanol und den Parabenen lagen im Rahmen der vorjährigen Studien und der Erwartung für eine freie Wahl der chromatographischen Methode. Die rel. Standardabweichungen von 5 -10 % sind akzeptabel.

Mundwasser, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wurden folgende Vorgaben gemacht: Einwaage 2g, Trockenschrank, 105°C, 2 Stunden; Ergebnisangabe in g/100g mit zwei Nachkommastellen.

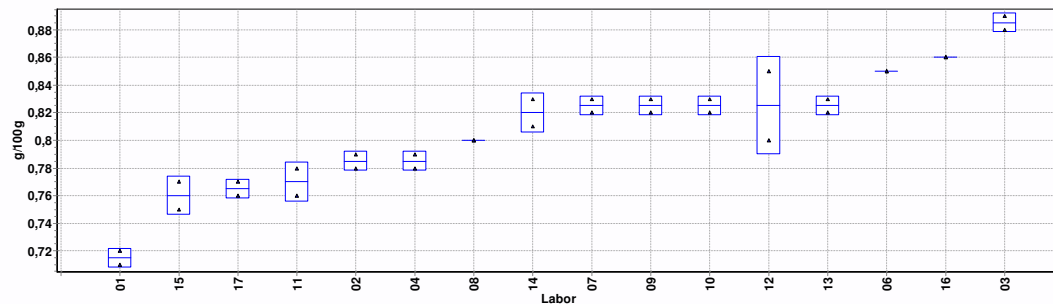
Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,81 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,9 %.

Tabelle 13. Messwerte Trockenrückstand

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)	0,72	0,79	0,89	0,79		0,85	0,83	0,80	0,83
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	0,83	0,77	0,83	0,83	0,82	0,76	0,86	0,77	

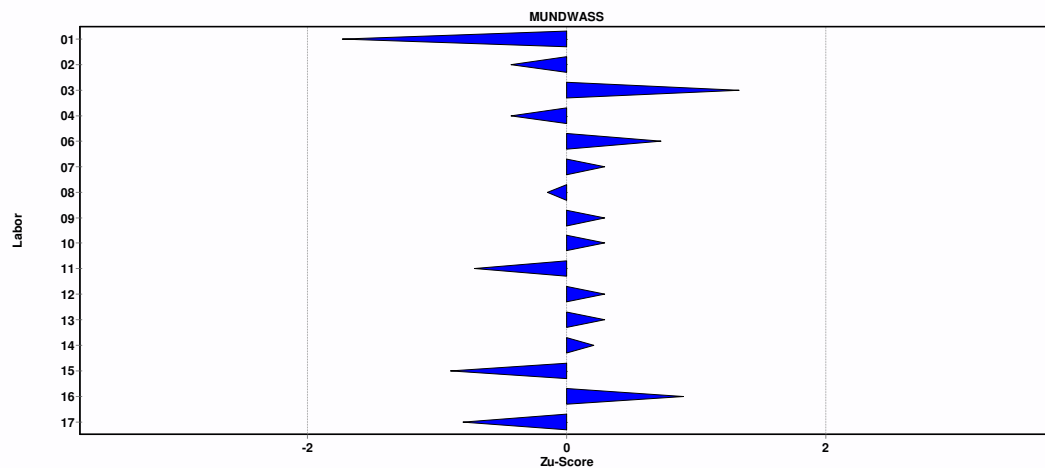
Probe: Mundwasser
 Merkmal: Trockengehalt
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 16

Sollwert: 0,8081 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 6,89% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 1,48%
 Toleranzgrenzen: 0,7003 - 0,9236 g/100g (Zu-Score) < 2,00



ProLab 2011

Bild 28. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Mundwasser, Ergebnisübersicht Wasser

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

Den Parameter Wasser-Gehalt bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 87,2, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,5 %.

Tabelle 14. Messwerte Wasser-Gehalt

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)	88,2	87,1	86,8	86,1	88,5	88,6	87,6	87,2	87,9
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)	86,7	88,7	87,6	86,3	87,0	85,4	85,5		

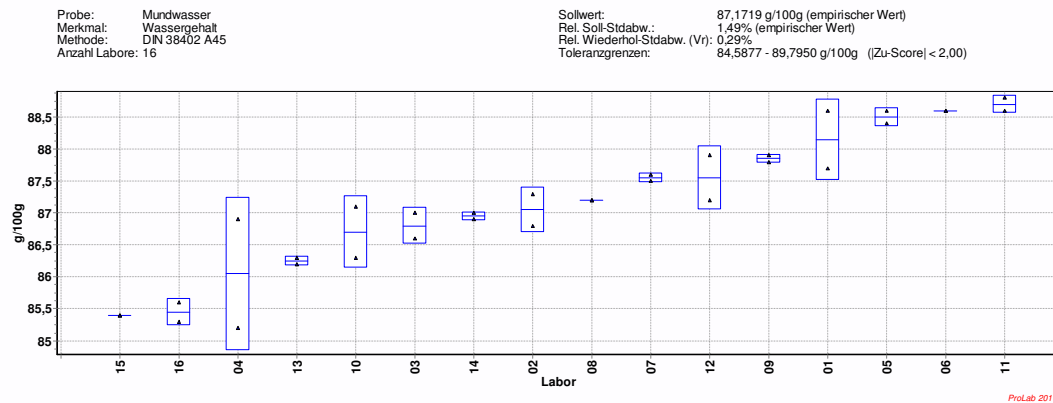


Bild 30. Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Messwerte

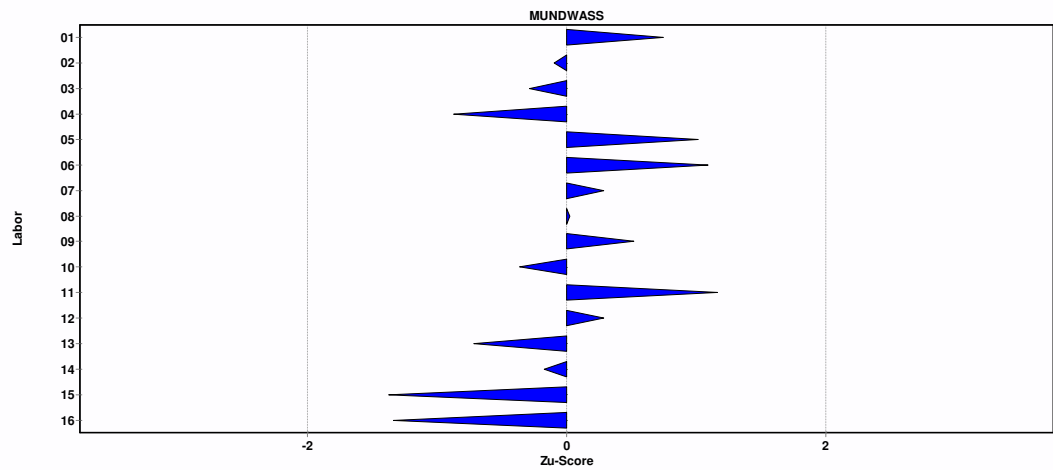


Bild 31. Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Mundwasser, Ergebnisübersicht pH-Wert

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

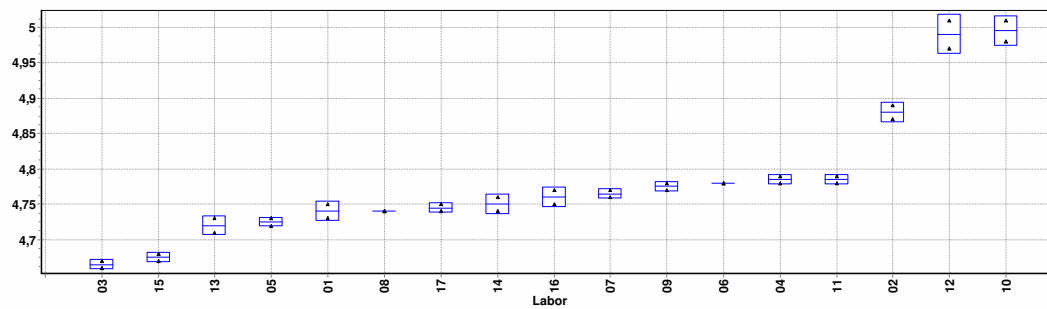
Den Parameter pH-Wert bestimmten 17 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,75 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,2 %.

Tabelle 15. Messwerte pH-Wert

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert	4,74	4,88*	4,67	4,79	4,73	4,78	4,77	4,74	4,80
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert	5,00*	4,79	4,99*	4,72	4,75	4,68	4,76	4,75	

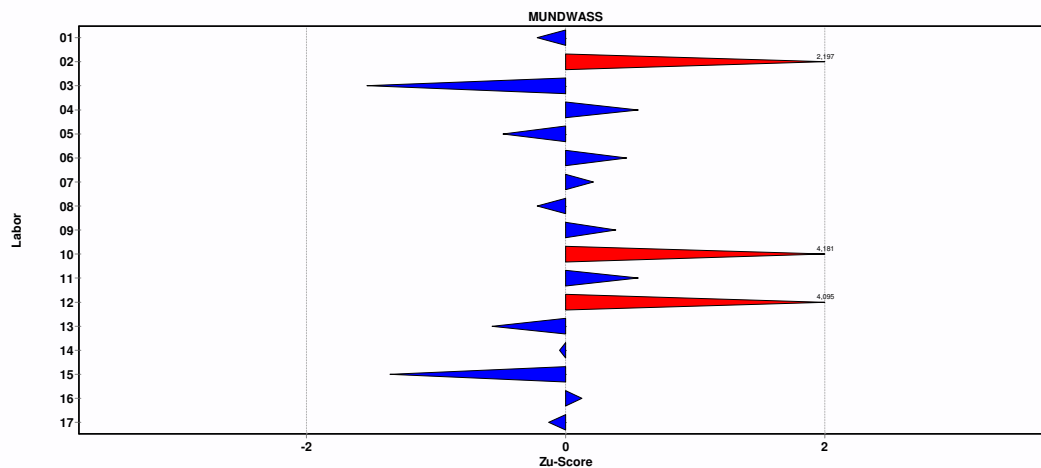
Probe: Mundwasser
 Merkmal: pH Wert
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 17

Sollwert: 4,7526 (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 1,21% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 0,23%
 Toleranzgrenzen: 4,6380 - 4,8686 (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 32. pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

Bild 33. pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Mundwasser, Ergebnisübersicht Dichte

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

Den Parameter Dichte bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,984 g/ml, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,1 %.

Tabelle 16. Messwerte Dichte

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/ml)	0,984	0,983		0,984	0,983	0,983	0,975*	0,983	0,984
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/mlg)	0,984	0,983	0,984	0,983	0,984	0,983	0,984	0,981*	

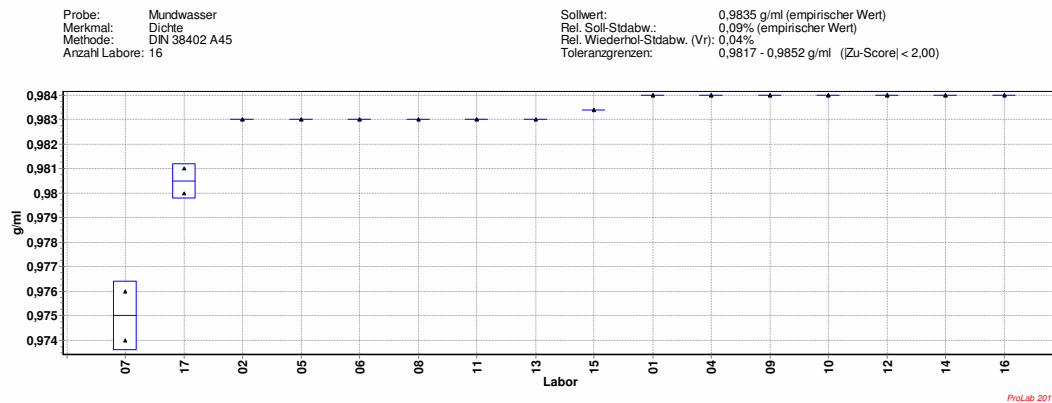


Bild 34. Dichte, Graphische Darstellung der Messwerte

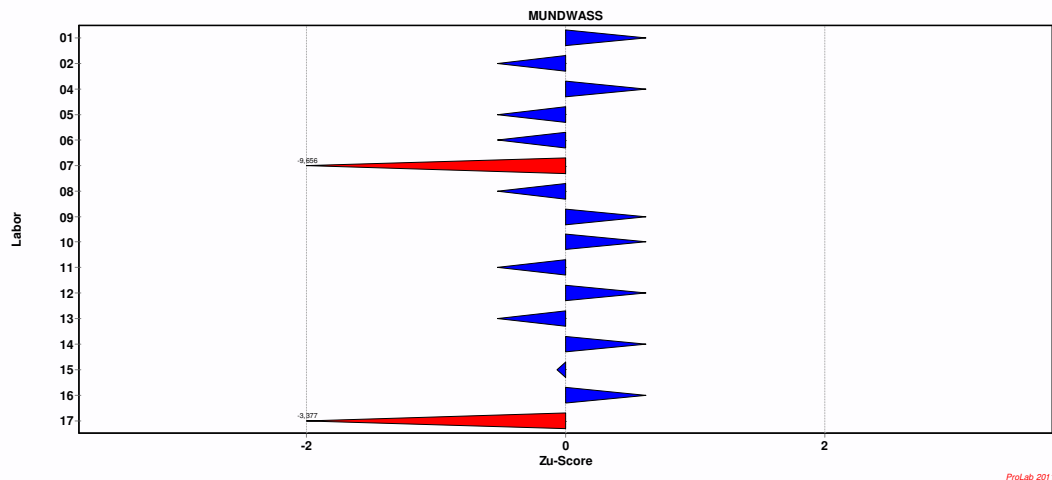


Bild 35. Dichte, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Mundwasser, Ergebnisübersicht Brechungsindex

Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden folgende Vorgaben gemacht: nD20; Ergebnisangabe mit vier Nachkommastellen.

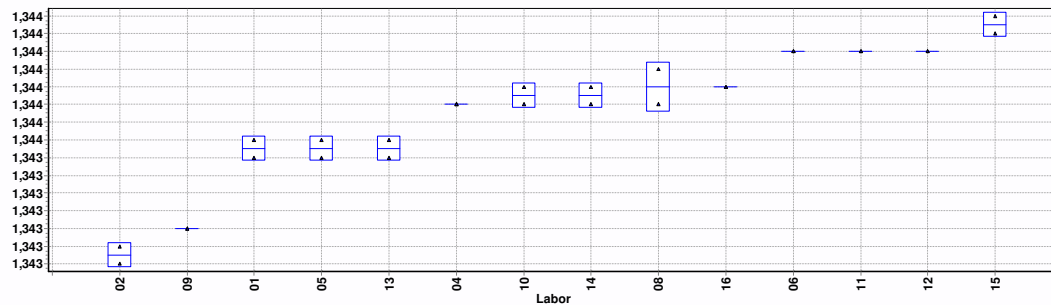
Den Parameter Brechungsindex bestimmten 14 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,3437, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,03 %.

Tabelle 17. Messwerte Brechungsindex

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert	1,3435	1,3429*		1,3437	1,3435	1,3440		1,3438	1,3430
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert	1,3438	1,3440	1,3440	1,3435	1,3438	1,3442	1,3438		

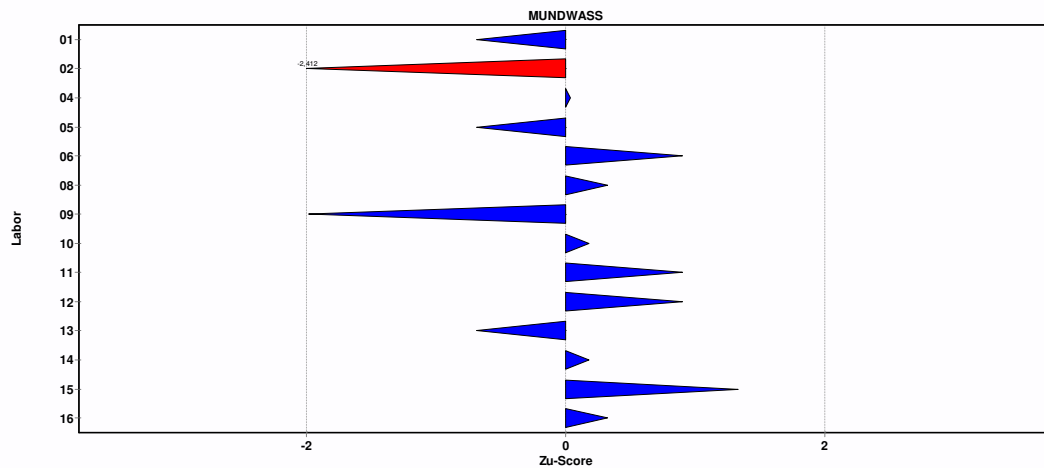
Probe: Mundwasser
 Merkmal: Brechungsindex
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 14

Sollwert: 1,3437 (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 0,03% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 0,00%
 Toleranzgrenzen: 1,3430 - 1,3444 (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 36. Brechungsindex, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Mundwasser, Ergebnisübersicht Ethanol

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

Den Parameter Ethanol bestimmten 9 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 9,7 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 12%.

Tabelle 18. Messwerte Ethanol

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

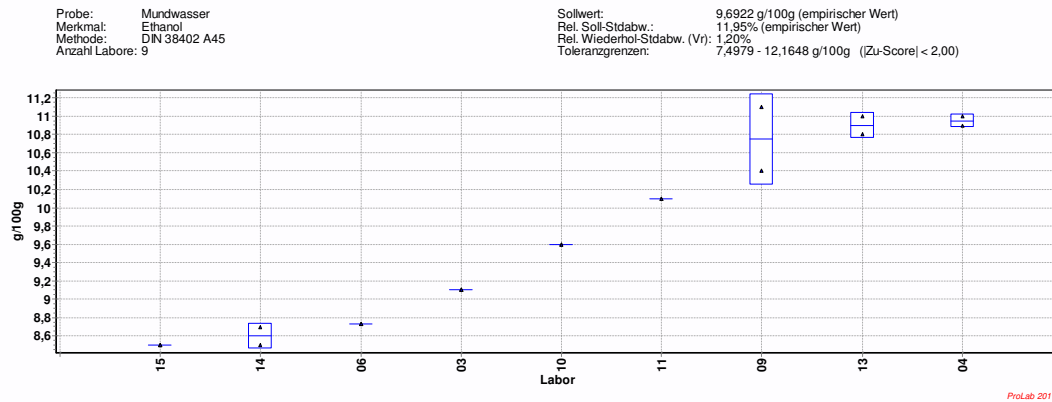


Bild 38. Ethanol, graphische Darstellung der Messwerte

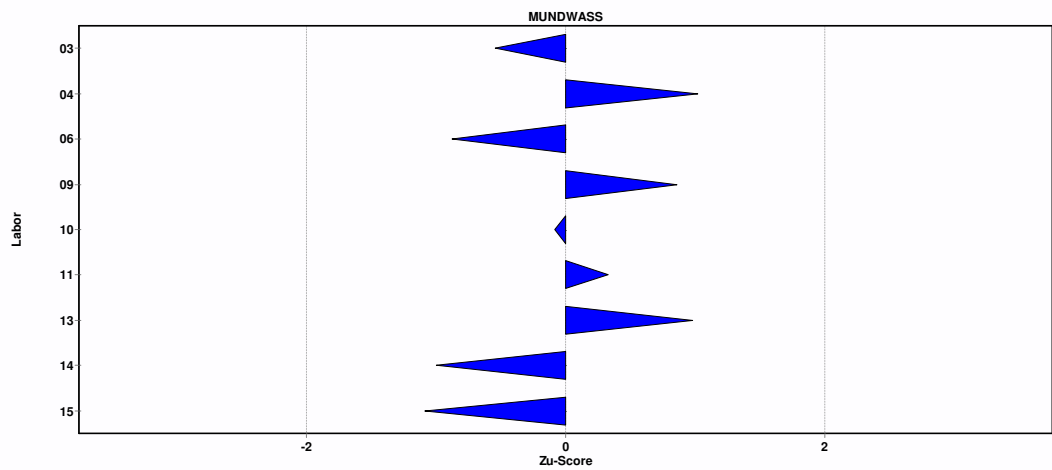


Bild 39. Ethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Mundwasser, Ergebnisübersicht Natriumsaccharin

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

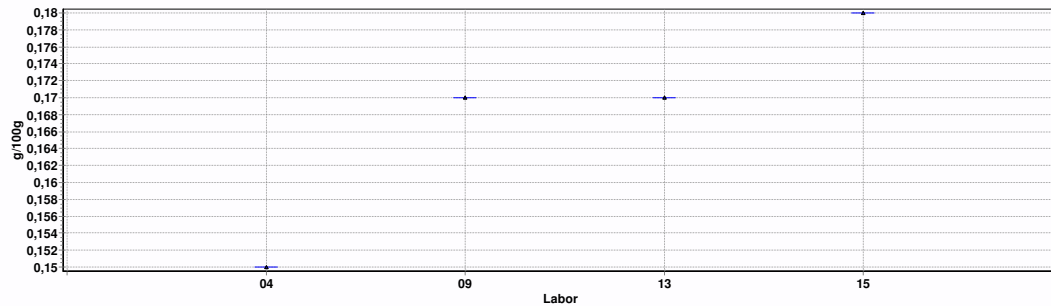
Den Parameter Natriumsaccharin bestimmten 4 Labore, daher wurde dieser Parameter nicht in die Zertifikatsauswertung einbezogen. Der errechnete Labormittelwert beträgt 0,17 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 9,7%.

Tabelle 19. Messwerte Natriumsaccharin

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

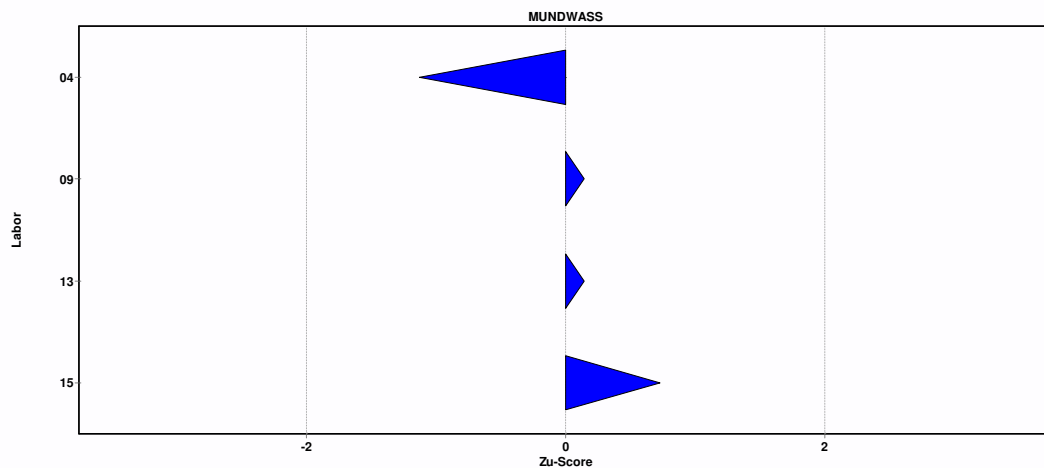
Probe: Mundwasser
 Merkmal: Natriumsaccharin
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 4

Sollwert: 0,1675 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 9,72% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 0,00%
 Toleranzgrenzen: 0,1364 - 0,2018 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 40. Natriumsaccharin, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Mundwasser, Ergebnisübersicht Zink

Zur Bestimmung des Zink-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Zink berechnet als Zinkchlorid quantitativ; Ergebnisangabe in [g/100g] mit zwei Nachkommastellen.

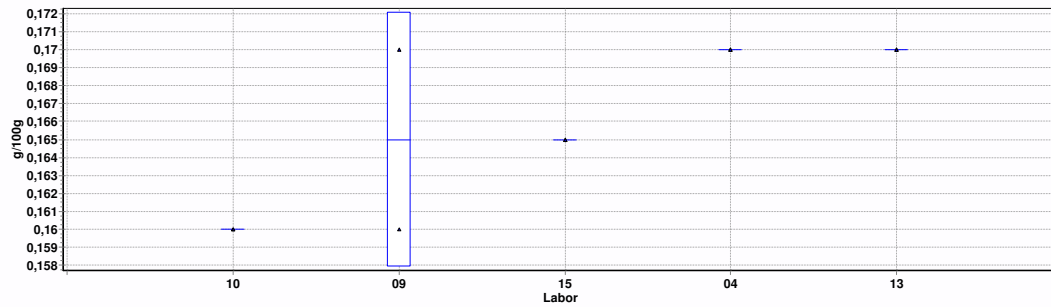
Den Parameter Zink-Gehalt bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,17 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,5 %.

Tabelle 20. Messwerte Zink

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

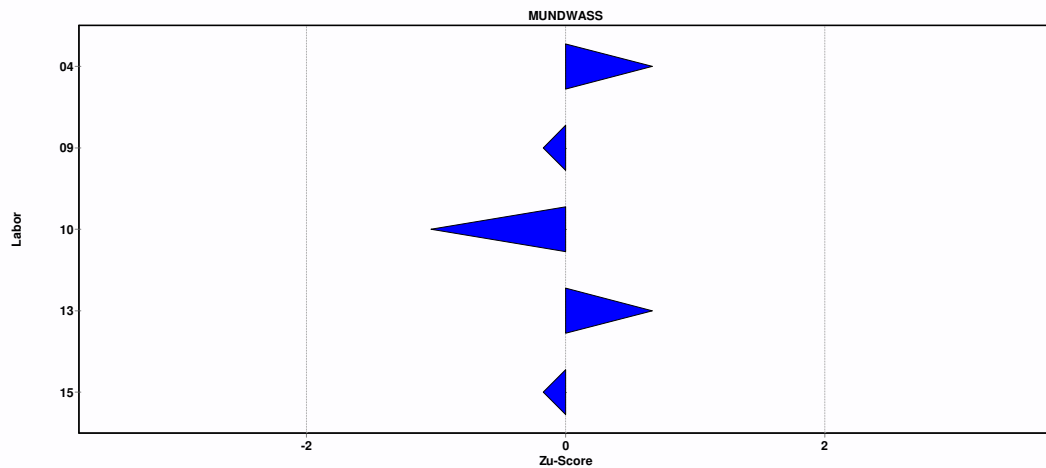
Probe: Mundwasser
 Merkmal: Zinkchlorid
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl Labore: 5

Sollwert: 0,1660 g/100g (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 3,54% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 0,00%
 Toleranzgrenzen: 0,1545 - 0,1780 g/100g (|Zu-Score| < 2,00)



ProLab 2011

Bild 42. Zink, graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2011

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

Mundwasser, Ergebnisübersicht Fluorid

Zur Bestimmung des Fluorid-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Gesamtfluorid quantitativ; Ergebnisangabe in ppm ohne Nachkommastelle.

Den Parameter Fluorid bestimmten 4 Labore, daher wurde dieser Parameter nicht in die Zertifikatsauswertung einbezogen. Der errechnete Labormittelwert beträgt 250 ppm, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 7,4%.

Tabelle 21. Messwerte Fluorid

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Messwert (g/100g)		249		281		241			234
Labor-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Messwert (g/100g)									

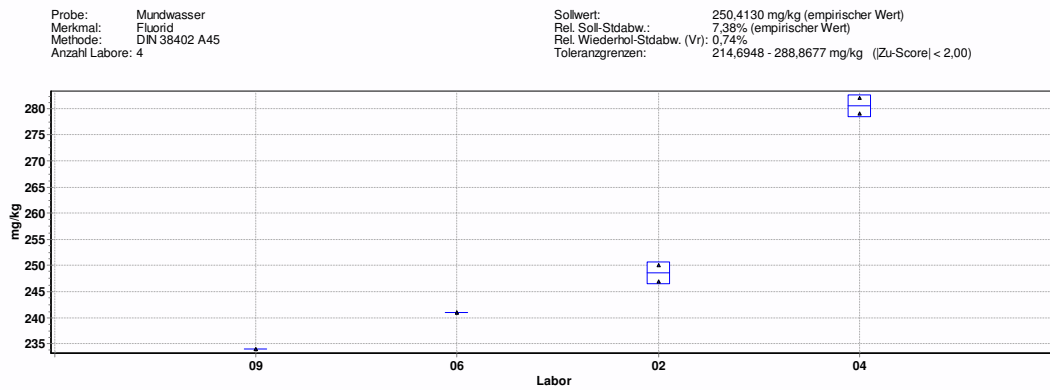


Bild 44. Fluorid, Graphische Darstellung der Messwerte

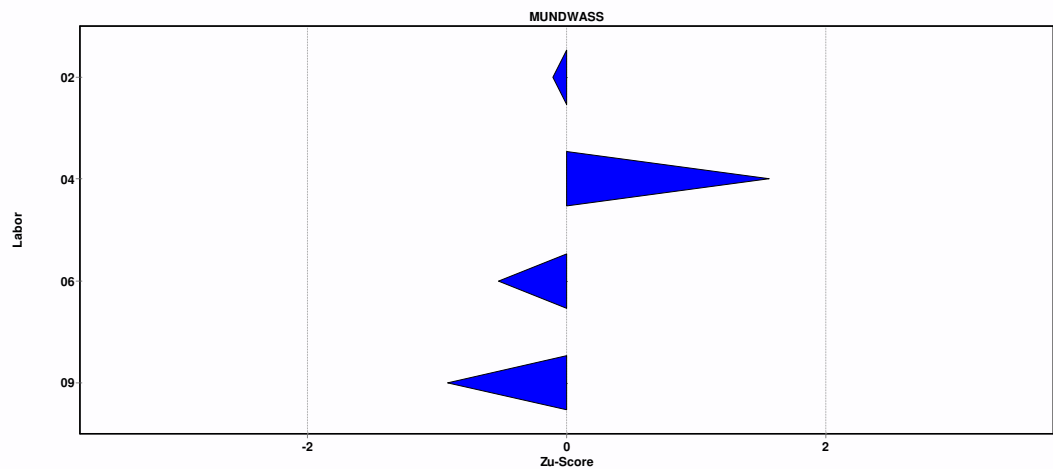


Bild 45. Fluorid, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

Kommentar der Fachgruppe zur Mundwasser-Analytik.

Trockenrückstand

Errechneter Sollwert 0,81 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 6,9 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 16 Laboratorien teilgenommen, alle erfolgreich

Die im Vergleich zur Trockenrückstandsbestimmung relativ große rel. Vergleichsstandardabweichung von 6,9 % wird wahrscheinlich durch den geringen Trockenrückstand von 0,81 g/100 g verursacht (Differenzbildung von zwei ähnlich großen Zahlen)

Wasser-Gehalt

Errechneter Sollwert 87,2 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,5 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 16 Laboratorien teilgenommen, alle erfolgreich

pH-Wert

Errechneter Sollwert 4,75; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,2 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 17 Laboratorien teilgenommen, 14 waren erfolgreich

Labor 10 hat den pH-Wert sowohl bei der Emulsion als auch beim Mundwasser nicht richtig bestimmt. Dies sollte von dem Labor zum Anlass genommen werden die verwendete pH-Methode zu überprüfen.

Dichte

Errechneter Sollwert 0,984 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,1 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 14 Laboratorien teilgenommen, 12 waren erfolgreich

Labor 7 hat die Dichte sowohl bei der Emulsion als auch beim Mundwasser deutlich zu niedrig bestimmt. Dies sollte von dem Labor zum Anlass genommen werden die verwendete Dichte-Bestimmung auf einen systematischen Fehler zu überprüfen.

Brechungsindex

Errechneter Sollwert 1,3437; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,03 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 14 Laboratorien teilgenommen, 13 waren erfolgreich

Ethanol

Errechneter Sollwert 9,7 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 12 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 9 Laboratorien teilgenommen, alle erfolgreich

Es ist in den meisten Fällen nicht bekannt, mit welcher Methode die Bestimmung durchgeführt wurde, möglich sind z.B. enzymatische oder chromatographische Bestimmungen. Möglicherweise ist die recht hohe Standardabweichung durch die Verwendung unterschiedlicher Methoden verursacht.

Natriumsaccharin

Errechneter Sollwert 0,17 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 9,7 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: da nur 4 Laboratorien den Wert bestimmt haben wurde er nicht zur Zertifikatsauswertung herangezogen.

Labor 4 hat wie gefordert den Wert für Natriumsaccharin (ohne Wasser) mit 0,15 g/100 g angegeben. Möglicherweise haben die 3 anderen Laboratorien Natriumsaccharin Dihydrat zur Kalibrierung herangezogen und nicht auf die wasserfreie Ware umgerechnet. Damit ergäbe sich für diese Laboratorien ein Wert von 0,14 bzw. 0,15 g/100 g. Der Sollwert laut Rezeptur beträgt 0,18 g/100 g für das Dihydrat.



Zink

Errechneter Sollwert 0,17 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 7,4 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 5 Laboratorien teilgenommen, alle erfolgreich.

Trotz sehr unterschiedlicher Methoden (ICP-OES, komplexometrische Titration und gravimetrische Bestimmung wurden angegeben) werden dennoch recht konsistente Werte erhalten.

Fluorid

Errechneter Sollwert 250 ppm; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,1 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: da nur 4 Laboratorien den Wert bestimmt haben wurde er nicht zur Zertifikatsauswertung herangezogen.

Labor 9 hat den Fluoridgehalt wahrscheinlich in g/100 g angegeben und nicht wie gefordert in ppm. Da nur 4 Laboratorien den Wert bestimmt haben und er nicht zur Zertifikatsauswertung herangezogen wurde, haben die Ringversuchsleiter die Angaben in ppm umgewandelt und zur Auswertung herangezogen. Es soll an dieser Stelle aber noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die korrekte Angabe von Ergebnissen ebenfalls ein wesentliches Qualitätsmerkmal einer analytischen Bestimmung ist.

Zusammenfassung / Schlussfolgerungen

Die Fachgruppe Analytik konnte die Erfahrungen von bisher 8 Ringversuchen in 9 Jahren nutzen.

Insgesamt können 15 Teilnehmer auf einen erfolgreich abgeschlossenen Ringversuch stolz sein.

Der Ringversuch 2012 ist in Vorbereitung. Für Anregungen, Wünsche und konstruktive Kritik ist die Fachgruppe immer offen. Bitte wenden Sie sich hierfür an den Fachgruppenleiter.

Althengstett / Düsseldorf

Februar 2012

Lothar Gehm und Dr. Bernd Meinigke