



Ringversuch 2020

Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einer Emulsion und einem Rohstoff

Durchgeführt von der Fachgruppe IX
der DGK

März 2021



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Allgemeines.....	3
Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte.....	4
Zusammenfassung und Ausblick	6
Erläuterung zur Ergebnisübersicht.....	8
Emulsion, Ergebnisübersicht pH-Wert	9
Emulsion, Ergebnisübersicht Dichte	10
Emulsion, Ergebnisübersicht Trockenrückstand	11
Emulsion, Ergebnisübersicht Wassergehalt.....	12
Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der „klassischen“ physiko-chemischen Parameter der Emulsion	13
Emulsion, Ergebnisübersicht Rheologie	15
Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung	18
Emulsion, Ergebnisübersicht Ziträt	19
Emulsion, Ergebnisübersicht Benzoat	20
Emulsion, Ergebnisübersicht α -Tocopherol	21
Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der Inhaltsstoffe der Emulsion.....	22
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht pH-Wert	23
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Dichte.....	24
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Trockenrückstand.....	25
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Wassergehalt.....	26
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Brechungsindex	27
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbzahl (Hazen)	28
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbwert L*	29
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbwert a*	30
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbwert b*	31
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Trübung	32
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Glycerin.....	33
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Milchsäure	34
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Salicylsäure.....	35
Kommentar der Fachgruppe zur Rinden-Extrakt-Analytik.....	36
Zusammenfassung / Schlussfolgerungen	39
Anhang.....	40



Allgemeines

In den letzten Jahren wurden durch die Fachgruppe 17 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 2020 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'-Score innerhalb eines Toleranzbereiches von +2 bis -2 liegt (Details hierzu finden Sie unter dem Punkt „Statistik“). Dies setzt die Bestimmung von mindestens fünf Parametern durch das teilnehmende Labor voraus. Ist ein Parameter von weniger als 5 Laboratorien bestimmt worden, so wird dieser Parameter bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Angaben der Teilnehmer zur Methode sollten eindeutig sein; die pro Parameter geforderten zwei Werte sollen als Wiederholmessung aus einer einzigen Methode angegeben werden und nicht als zwei Werte aus unterschiedlichen Methoden. Wenn die Angaben nicht eindeutig sind, kann der Parameter nicht als bestanden gewertet werden.

Untersucht wurden diesmal eine Emulsion sowie ein Rohstoff. Sowohl die Emulsion als auch der Rohstoff wurden in einem neutralen Gebinde zur Verfügung gestellt.

Untenstehende - nach Meinung der Fachgruppe typische und in der Praxis der Qualitätskontrolle relevante Parameter - waren zur Prüfung vorgesehen:

Ringversuch „Emulsion“:

pH-Wert, Dichte, Trockenrückstand, Wassergehalt, Benzoat, Ziträt, α -Tocopherol und Rheologie

Ringversuch „Rohstoff“:

pH-Wert, Dichte, Trockenrückstand, Wassergehalt, Brechungsindex, Farbzahl (Hazen), $L^*a^*b^*$ Farbwerte, Trübung, Glycerin, Milchsäure und Salicylsäure.

Als Rohstoff kam 2020 ein Rinden-Extrakt zum Einsatz.

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2020 als Laborvergleichsuntersuchung konzipiert und diente nicht der Validierung von Prüfmethode. Daher wurden den Teilnehmern nur die zur Durchführung notwendigsten Angaben zu Prüfmethode vorgegeben.

Der Probenversand wurde im Juni 2020 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 24. Juli 2020. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte ab September 2020.



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 Analyseergebnisse von einem konventionell richtigen Wert („Sollwert“, hier: Mittelwert der Labor Messwerte) erfolgen. Diese Abweichungen der Analyseergebnisse vom Sollwert werden in so genannten Z-Scores ausgedrückt:

Z- Score = (Analyseergebnis – Sollwert) / 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. Da im diesjährigen Ringversuch erstmals negative Messwerte vorkommen können ($L \cdot a \cdot b \cdot \text{Farbwerte}$) wird die Leistungsbewertung über Z' -Scores durchgeführt.

Der Z' -Score berechnet sich wie folgt:

$$Z' = \frac{\text{Analyseergebnis} - m_{\text{soll}}}{\sqrt{(s_{\text{soll}}^2 + u_{\text{ref}}^2)}}$$

Wobei m_{soll} der Sollwert, s_{soll} die Soll-Standardabweichung und u_{ref} die Standardunsicherheit des Sollwertes darstellt (siehe unten).

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

In den folgenden Graphiken zeigen alle blauen Balken die Z' Scores, die innerhalb des Toleranzbereiches von +/- 2 liegen, Z' Scores im Bereich >2 und ≤3 sind durch gelbe Balken und Z' Scores >3 durch rote Balken gekennzeichnet. Der Übersichtlichkeit wegen sind alle Z' Scores, die größer sind als +/- 4 bei dem Wert von 4 abgeschnitten, wobei der genaue Wert jeweils angegeben wird.

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

Sollwert ist der durch die in der DIN angegebene Methode ermittelte Mittelwert der Messwerte aller Laboratorien (robuste Mittelwert Schätzung). Er entspricht nicht dem arithmetischen Mittelwert und er beinhaltet alle Messwerte, wobei allerdings Ausreißer mit einer anderen Wichtung gerechnet werden, als reguläre Messwerte.

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

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

Toleranzgrenzen sind die ermittelten 2-Sigma-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 2021 durchzuführen.

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

Die folgende Grafik liefert eine Übersicht über das Ergebnis der Teilnehmer, richtige Ergebnisse sind grün, falsche rot und nicht gewertete grau eingefärbt.

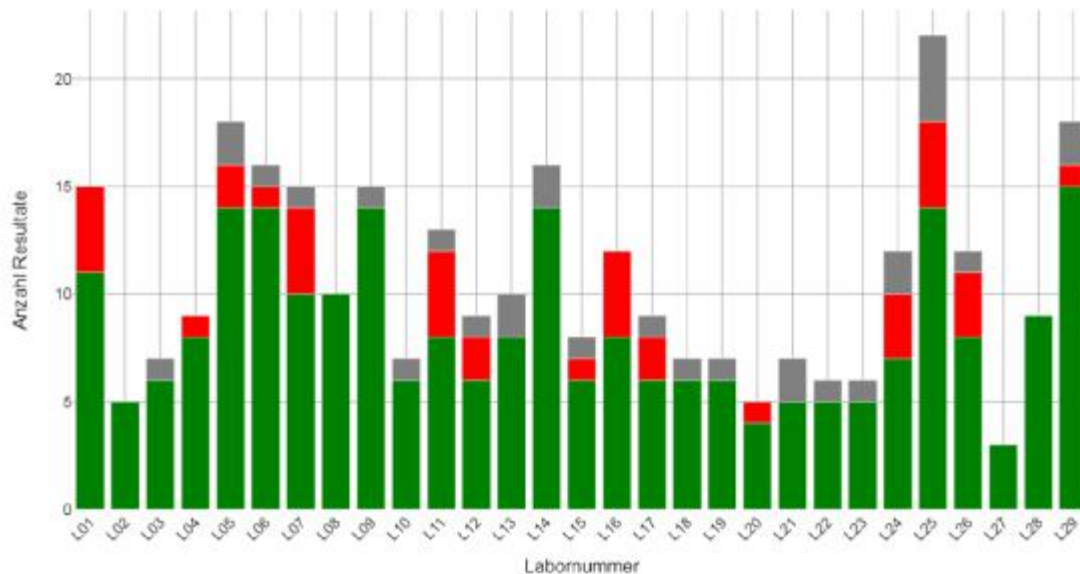


Abbildung 1: Ergebnisse der einzelnen Teilnehmer

Insgesamt 14 der 29 in 2020 teilnehmenden und bewerteten Labore haben alle abgegebenen Ergebnisse richtig bestimmt, 9 Labore konnten die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreichen. Ein weiteres Labor gab weniger als 5 Messwerte ab und konnte nicht bewertet werden.

Das hier dargestellte Ergebnis darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Streuung der Messwerte bei vielen Parametern sehr groß war. Die entsprechende rel. Vergleichsstandardabweichung ist in den Details zu jedem Messparameter angegeben.

Auch gab es dieses Jahr wieder Fälle mutmaßlicher Übertragungsfehler und Zahlendreher sowie Einzelfälle auffallend großer Unterschiede in den Wiederholungsmessungen. Die Fachgruppe weist darauf hin, dass auch eine Plausibilitätsprüfung der Messergebnisse zur guten Laborpraxis gehört.

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'-Scores sind die „richtigen“ Ergebnisse (Z'-Score im Rahmen der zulässigen Toleranz, also <math><2,0</math>) in blau, die „falschen“ Ergebnisse in rot und nicht gewertete in grau dargestellt.

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

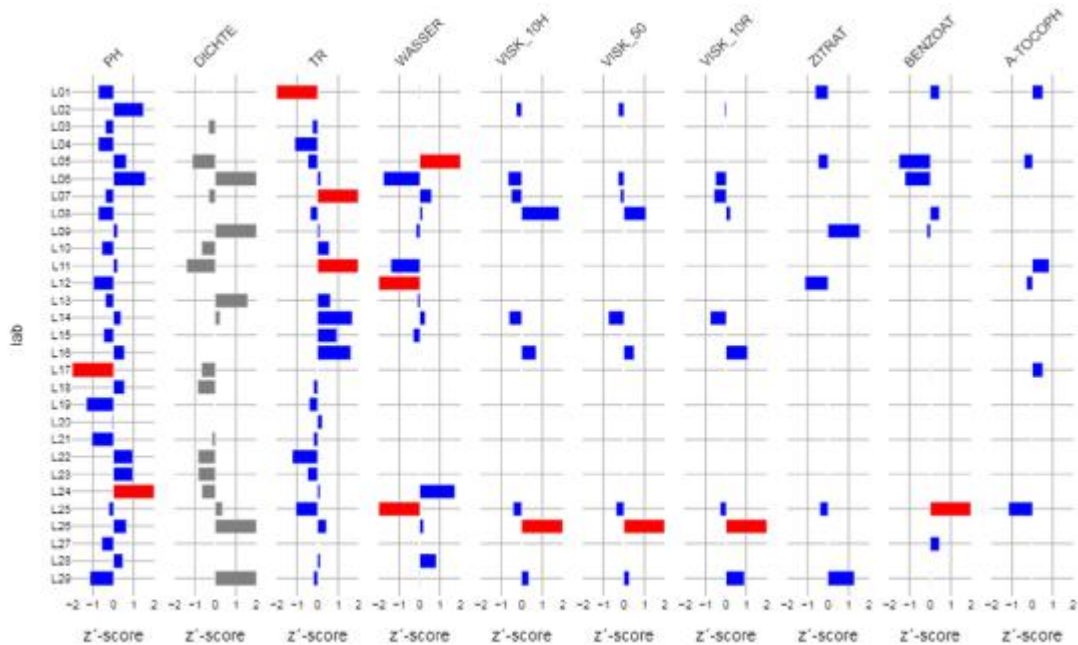


Abbildung 2: Z'-Scores pro Parameter; Matrix Emulsion

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

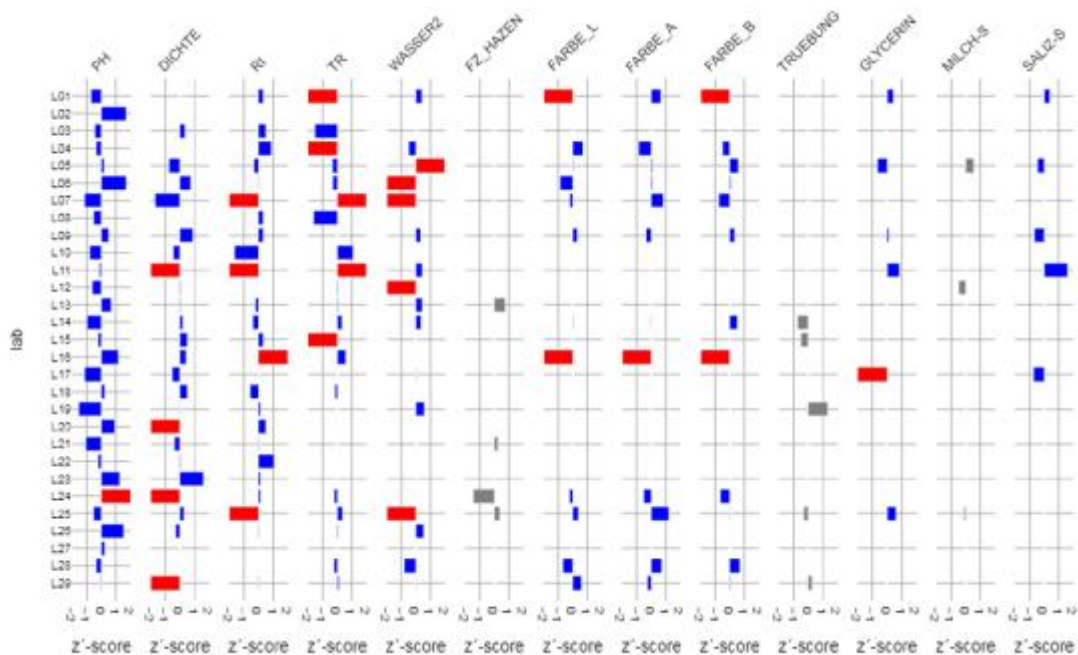


Abbildung 3: Z'-Scores pro Parameter; Matrix Rohstoff



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 Einzelmessungen der Doppelbestimmung 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' Scores mit den richtigen Werten in blau und den falschen in gelb bzw. rot unter Angabe des genauen Z' Scores.
- Wird von den Teilnehmern eine offensichtlich andere Methodik als vorgegeben verwendet, wird das Ergebnis nicht für die Auswertung berücksichtigt. Wenn keine Angaben zur Methodik gemacht werden, wird angenommen, dass die Vorgaben beachtet wurden.
- Werden von den Vorgaben abweichende Messmethoden eingesetzt, aber die Methodik ist nach der Meinung der Experten der Fachgruppe vergleichbar, dann können die Ergebnisse gewertet werden.

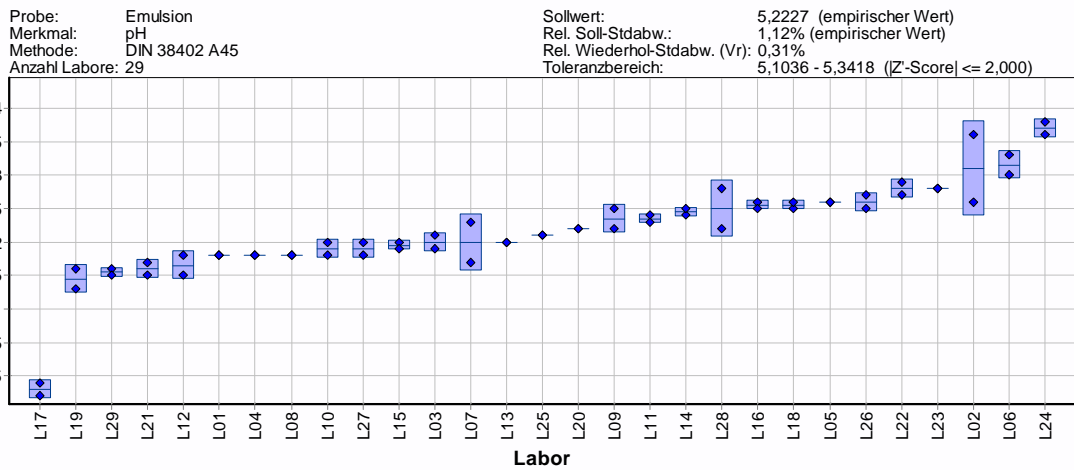
Emulsion, Ergebnisübersicht pH-Wert

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

Den Parameter pH-Wert bestimmten 29 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 5,22; die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,12 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,31 %.

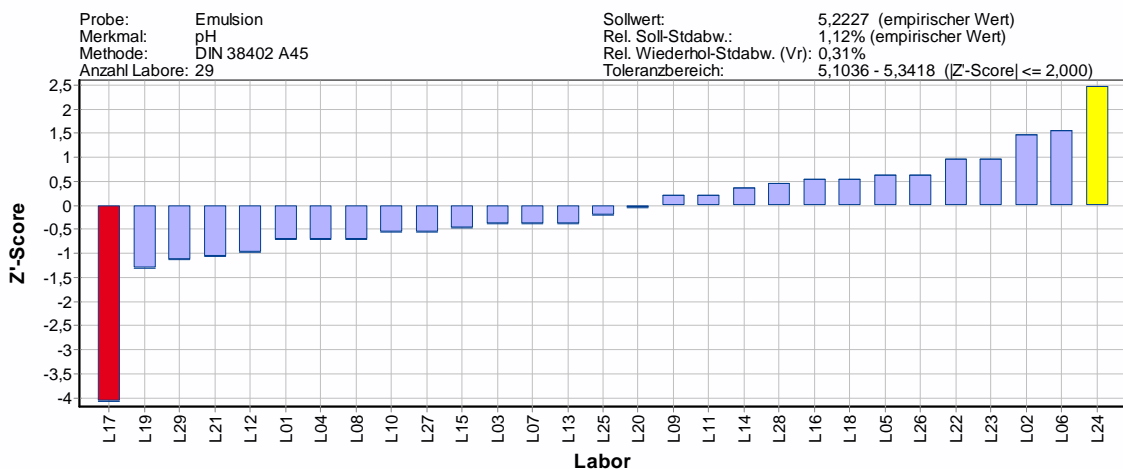
Tabelle 1: Messwerte pH-Wert

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
pH-Wert	5,18	5,31	5,2	5,18	5,26	5,32	5,2	5,18	5,24	5,19	5,24	5,17	5,2	5,25	5,20
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
pH-Wert	5,26	4,98*	5,26	5,15	5,22	5,16	5,28	5,28	5,37*	5,21	5,26	5,19	5,25	5,16	



PROLab

Abbildung 4: pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 5: 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 vier Nachkommastellen, Biegeschwinger.

Den Parameter Dichte bestimmten 18 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,9514 g/mL, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,15 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,06 %.

Tabelle 2: Messwerte Dichte

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/mL)			0,9475		0,9386	0,9811 *	0,9477		0,9827 *	0,9439	0,9355		0,9693	0,9539	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/mL)		0,9439	0,9418			0,9498	0,9420	0,9421	0,9440	0,9552	0,9814 *			0,9813 *	

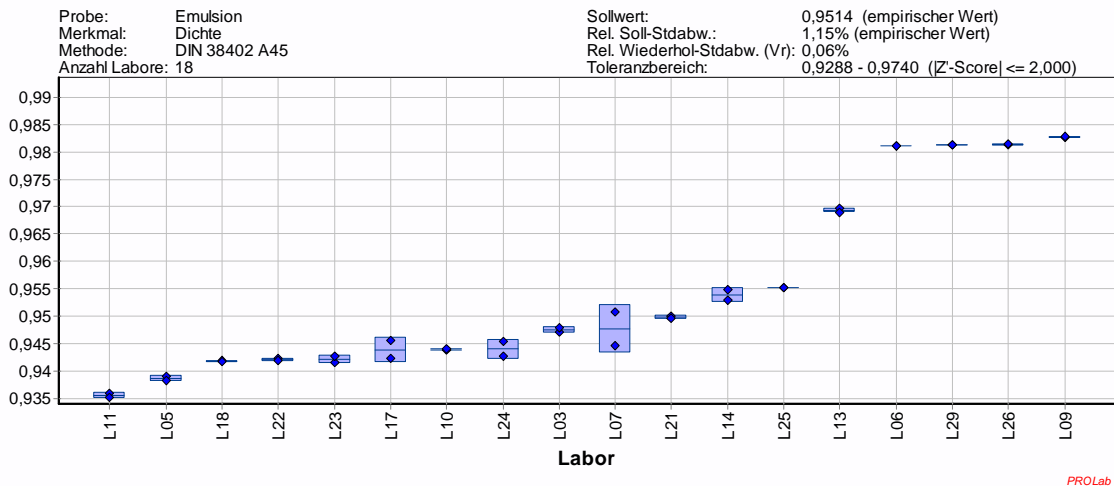


Abbildung 6: Dichte, graphische Darstellung der Messwerte

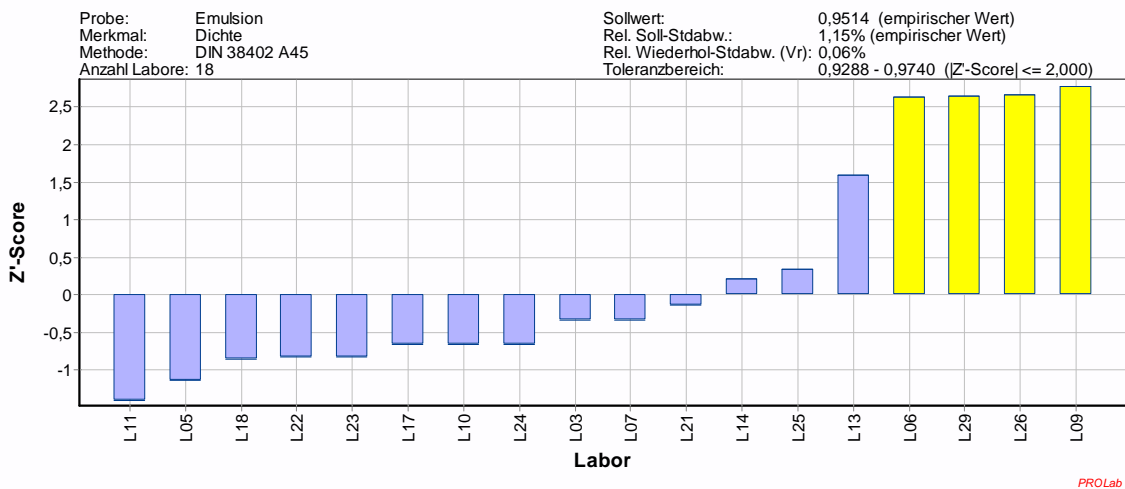


Abbildung 7: Dichte, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



Emulsion, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

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

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 25 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 22,3, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,33 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,43 %.

Tabelle 3: Messwerte Trockenrückstand

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	18,3*		22,1	21,2	21,8	22,4	78,4*	22,0	22,4	22,9	26,8*		22,9	24,0	23,2
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)	23,9		22,1	21,9	22,5	22,1	21,1	21,8	22,4	21,3	22,7		22,4	22,1	

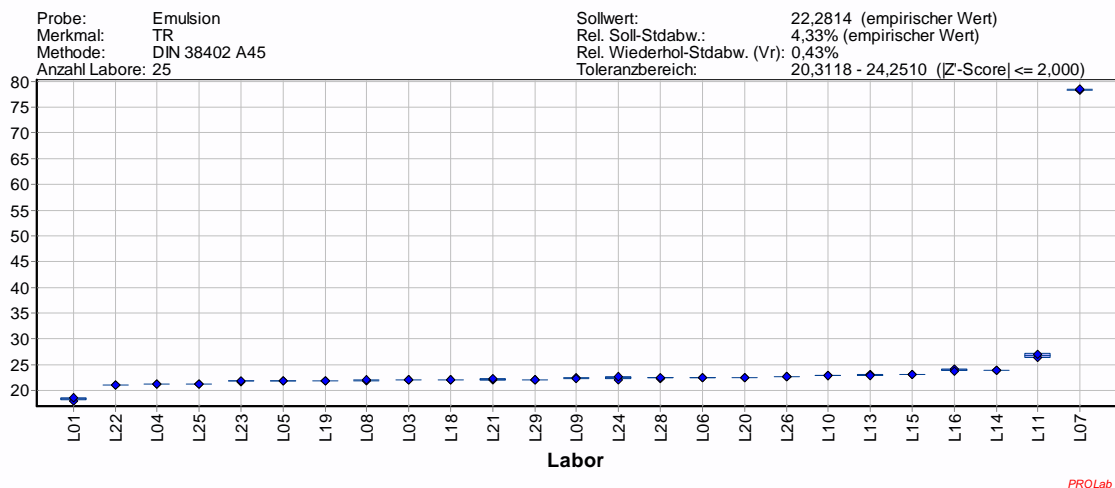


Abbildung 8: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Messwerte

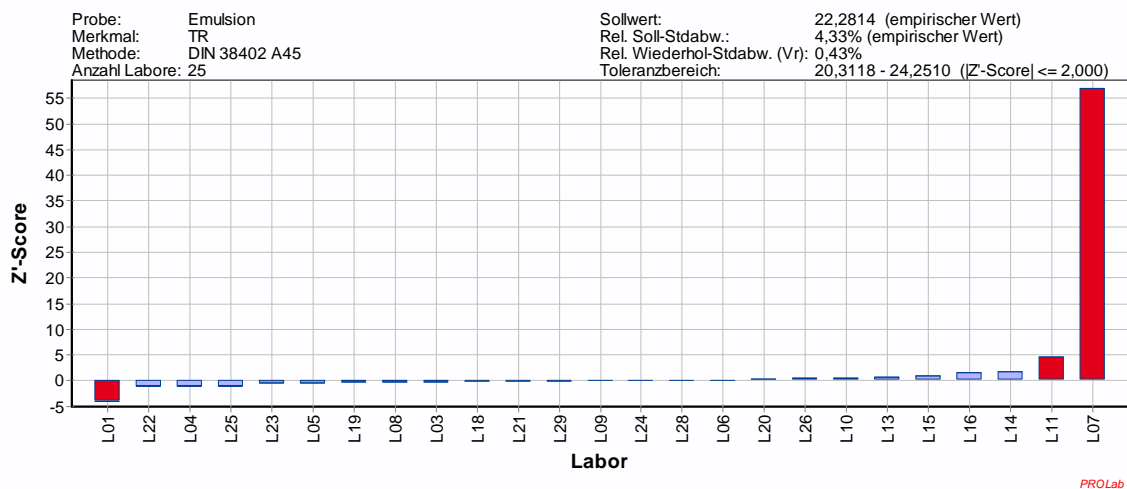


Abbildung 9: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer

Emulsion, Ergebnisübersicht Wassergehalt

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

Den Parameter Wassergehalt bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 75,3 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,85 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,39 %.

Tabelle 4: Messwerte Wassergehalt

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	75,4				81,5 *	71,4	76,6	75,7	75,0		72,3	70,1 *	75,1	76,0	74,7
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)									79,2	65,0 *	75,8		77,1	75,3	

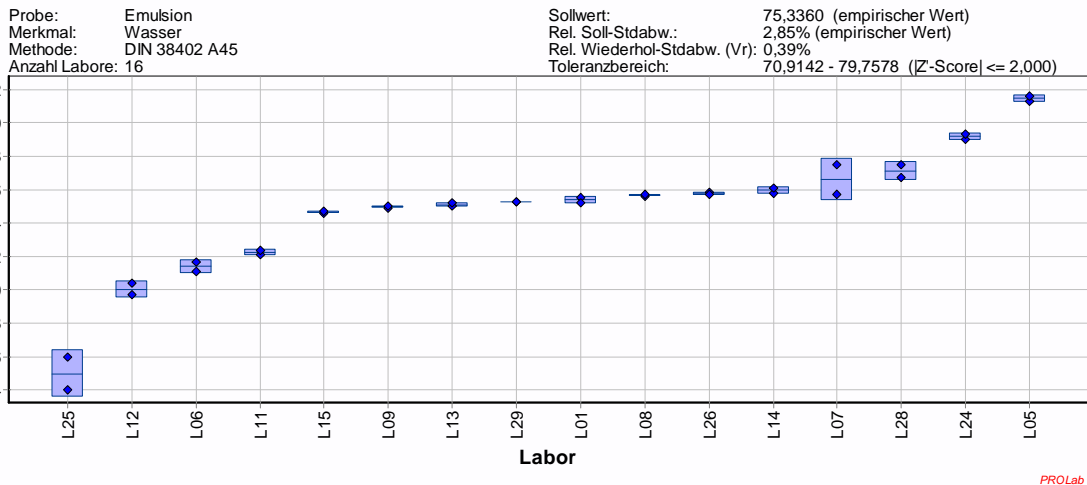


Abbildung 10: Wassergehalt, graphische Darstellung der Messwerte

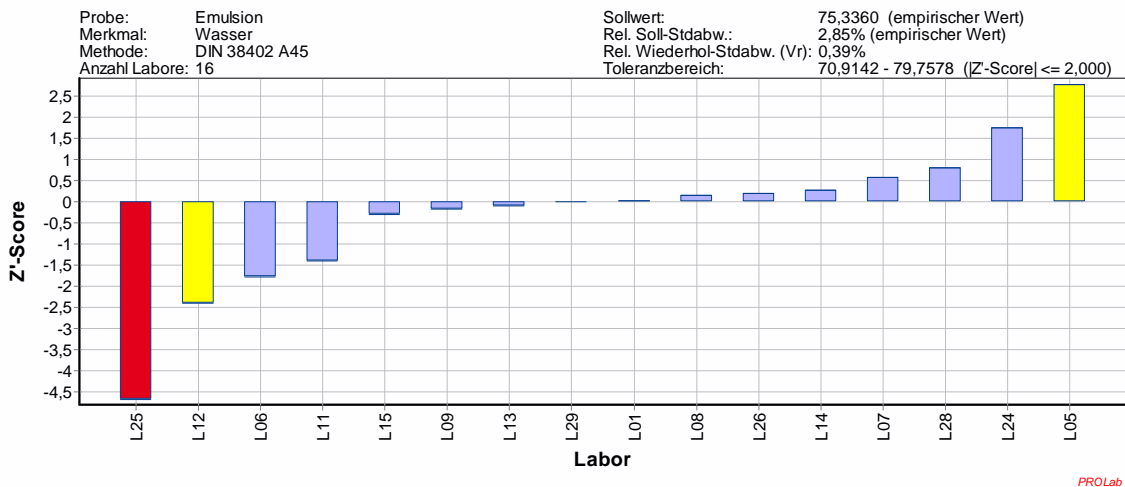


Abbildung 11: Wassergehalt, graphische Darstellung der Z'-Scores

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

pH-Wert

Errechneter Sollwert 5,22; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,12 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,54 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 29 Laboratorien teilgenommen, 27 waren erfolgreich

Anmerkung der Fachgruppe: Der pH-Wert kann mit der erwarteten guten Genauigkeit bestimmt werden, die Fachgruppe empfiehlt dem Labor 17, dessen Werte deutlich unterhalb des Toleranzbereiches liegen, seine Geräte bzw. die Kalibrierung zu überprüfen.

Dichte

Errechneter Sollwert 0,9514 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,15 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,06 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 18 Laboratorien teilgenommen, 14 waren erfolgreich.

Anmerkung der Fachgruppe: Mittels Biegeschwinger ist die Dichte mit hoher Genauigkeit bestimmbar. Bei dieser Probe liegt die rel. Vergleichsstandardabweichung deutlich oberhalb der mittleren rel. Vergleichsstandardabweichung von 0,2 % aus den vergangenen Ringversuchen (149 Messwerte). Zudem wird von einigen Ringversuchsteilnehmern von Luft in der Probe berichtet, andere erwähnten ungewöhnliche Mess-Schwankungen oder die hohe Viskosität der Probe. Abbildung 6 zeigt deutlich ein zweites Datenniveau. Die vier höchsten Messwerte sind, im Vergleich zu den anderen Ergebnissen, nahezu gleich und unterscheiden sich deutlich von den übrigen Messwerten. Diese Beobachtungen weisen auf Luft in den Proben hin. Wahrscheinlich sind die Proben, die die Labore 6, 9, 26 und 29 gemessen haben, im Rahmen der Probenvorbereitung entlüftet worden und weisen daher die höchsten und zugleich sehr ähnliche Messwerte auf. Die Fachgruppe hatte im Vorfeld keine Vorgaben zur Entlüftung der Probe gemacht. Das unterschiedliche Vorgehen im Rahmen der Probenvorbereitung bei den Teilnehmern führte zu der ermittelten hohen Streuung des Datensatzes. Da die Messwertschwankungen bezogen auf die Anwendung von Biegeschwingern zu groß sind, hat die Fachgruppe entschieden, diesen Parameter für die Probe nicht mit in die Laborbewertung einzubeziehen.

Trockenrückstand

Errechneter Sollwert 22,3 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 4,33 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,43 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 25 Laboratorien teilgenommen, 22 waren erfolgreich

Anmerkung der Fachgruppe: Die rel. Vergleichsstandardabweichung liegt in einem für diesen Parameter guten Bereich. Labor 07 liegt sehr weit außerhalb des Toleranzbereiches von $Z' \pm 2$. Hier liegt die Vermutung nahe, dass anstelle des Trockenrückstandes der Trockenverlust angegeben wurde. Bei Angabe des Trockenrückstandes hätte Labor 7 einen Wert von 21,6 % angegeben und läge damit innerhalb des Toleranzbereiches. Offensichtlich hat Labor 7 auch nicht die Plausibilität der Ergebnisse überprüft, denn beim Wassergehalt wurde ein Wert von 76,6 % angegeben, was nicht mit dem Ergebnis eines Trockenrückstandes von 78,4 % vereinbar ist. Einige Teilnehmer verwendeten anstelle eines IR-Trockners den Trockenschrank oder ein Mikrowellentrockner. Grundsätzlich scheinen auch diese Methoden vergleichbare Werte zur Methode mittels IR-Trockner zu liefern.



Wassergehalt

Errechneter Sollwert 75,3 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 2,85 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,39 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 16 Laboratorien teilgenommen, 13 waren erfolgreich.

Anmerkung der Fachgruppe: Hier bestand die Problematik in einer Probenvorbereitung die es ermöglicht die Probe vollständig zu lösen. 2 Labore berichteten daher von deutlichen Schwankungen bei direkter Messung. Andere Labore lösten die Probe vorab in Lösungsmittel (Methanol oder DMF) oder führten die Messung bei erhöhter Temperatur durch (50°C). Die ermittelte rel. Vergleichsstandardabweichung der Proben liegt mit 2,85% im Bereich der Erfahrungswerte aus vorherigen Ringversuchen und kann damit als angemessen angesehen werden.



Emulsion, Ergebnisübersicht Rheologie

Für die Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (1. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 5137 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 27,1 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,76 %.

Tabelle 5: Messwerte Viskosität bei 10 s⁻¹ nach DIN 53019 (1. Messung)

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (mPas)		4763				4170	4380	7820						4238	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (mPas)	6175									4517	16380*			5628	

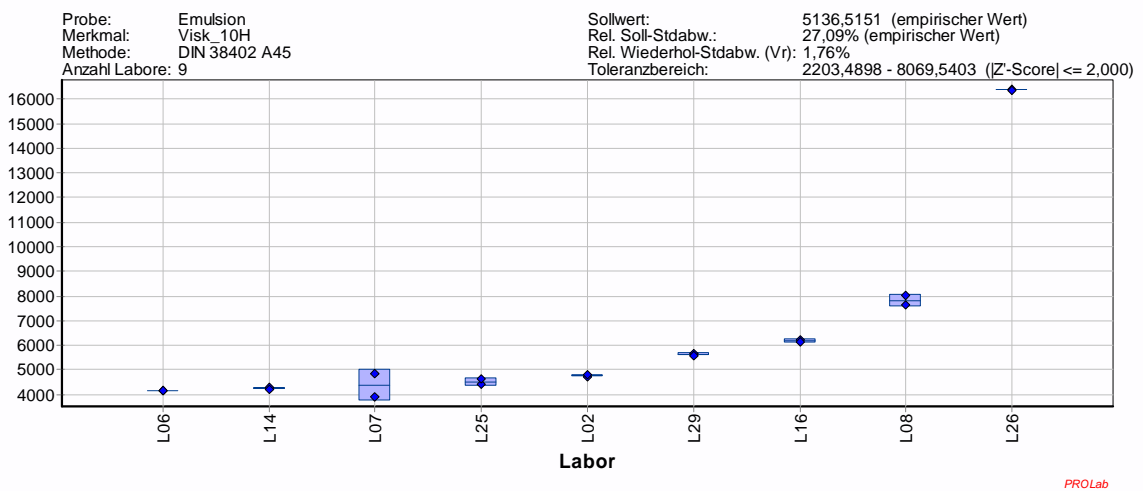


Abbildung 12: Viskosität (10 s⁻¹, erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte

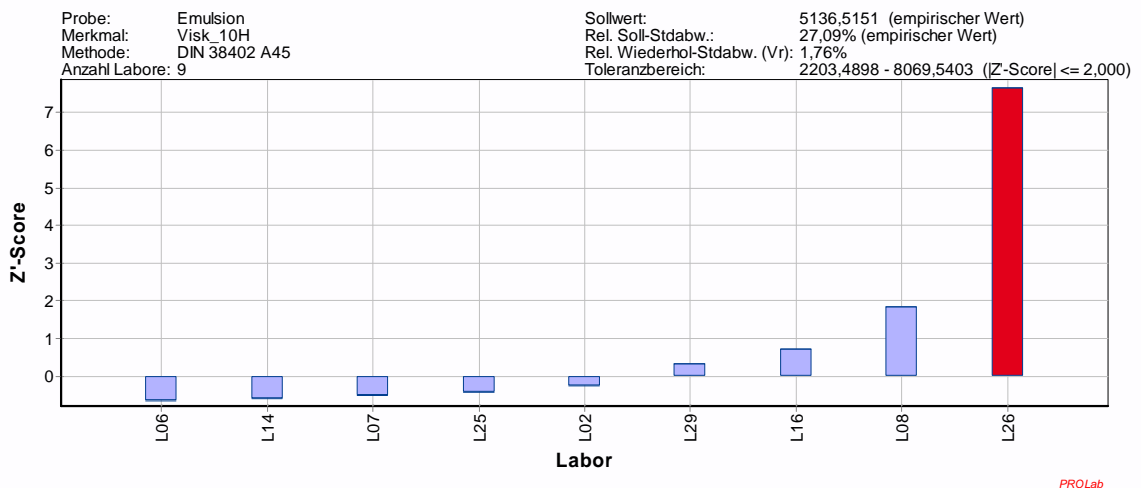


Abbildung 13: Viskosität (10 s⁻¹, erste Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



Für die Viskosität bei 50 s⁻¹ nach DIN 53019 errechnet sich ein Labormittelwert von 1380 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 19,0 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,82 %.

Tabelle 6: Messwerte Viskosität bei 50 s⁻¹ nach DIN 53019

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (mPas)		1307				1305	1335	1673						1172	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (mPas)	1520									1279	4280*				1447

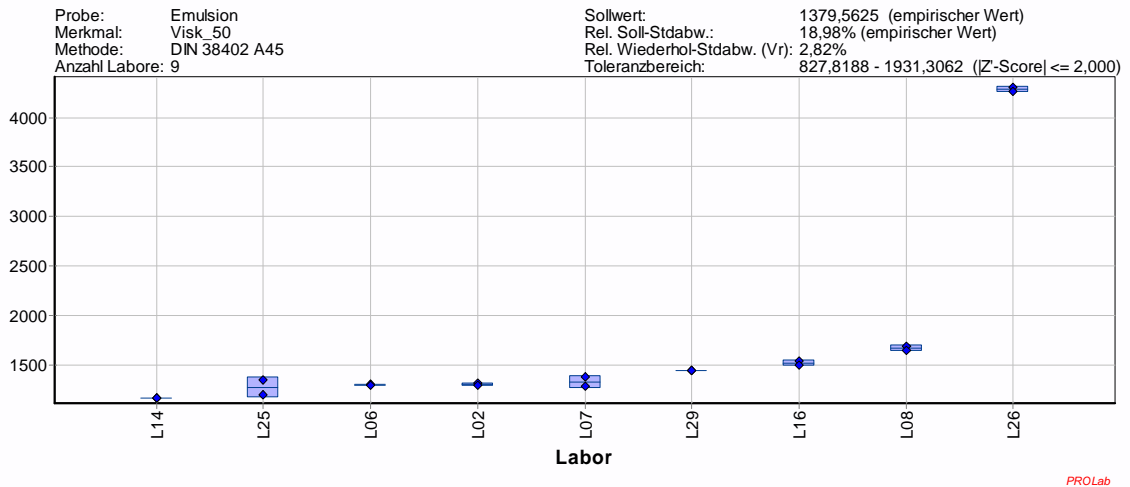


Abbildung 14: Viskosität (50 s⁻¹) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte

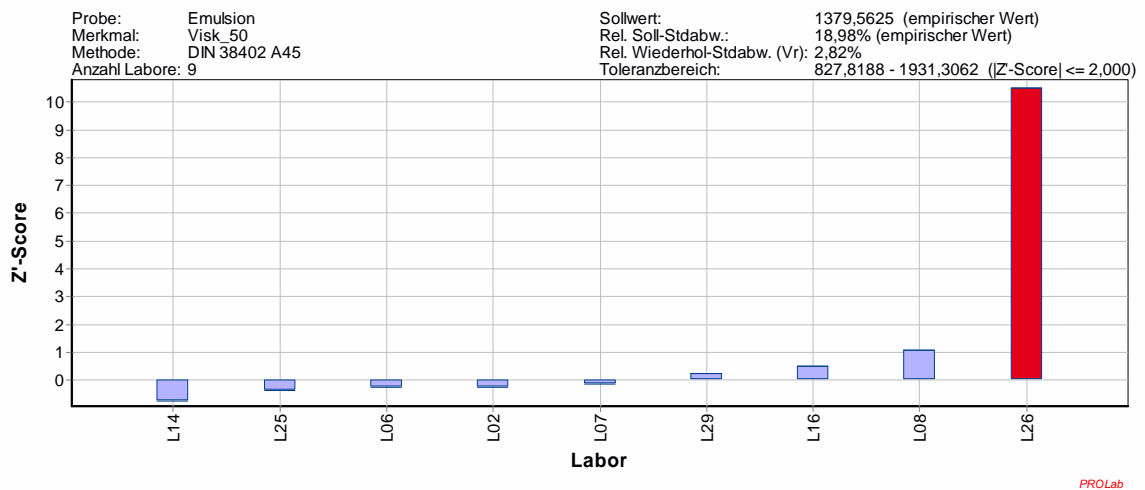


Abbildung 15: Viskosität (50 s⁻¹) nach DIN 53019, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



Für die Viskosität bei 10 s^{-1} nach DIN 53019 (2. Messung) errechnet sich ein Labormittelwert von 4243 mPas, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 14,8 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,72 %.

Tabelle 7: Messwerte Viskosität bei 10 s^{-1} (2. Messung) nach DIN 53019

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (mPas)		4197				3910	3865	4389						3735	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (mPas)	4948									4057	14220*			4846	

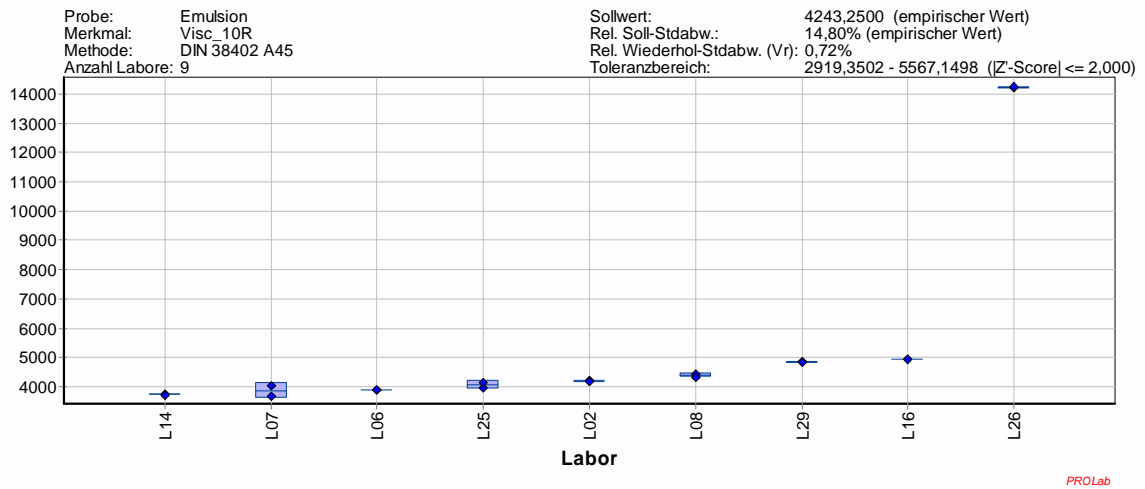


Abbildung 16: Viskosität (10 s^{-1} , 2. Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung aller Messwerte

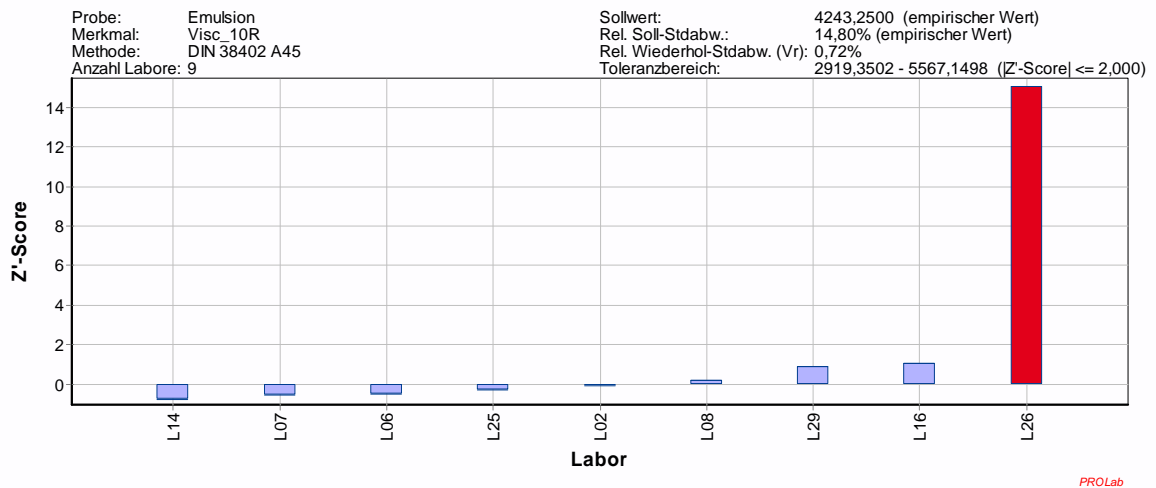


Abbildung 17: Viskosität (10 s^{-1} , 2. Messung) nach DIN 53019, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer

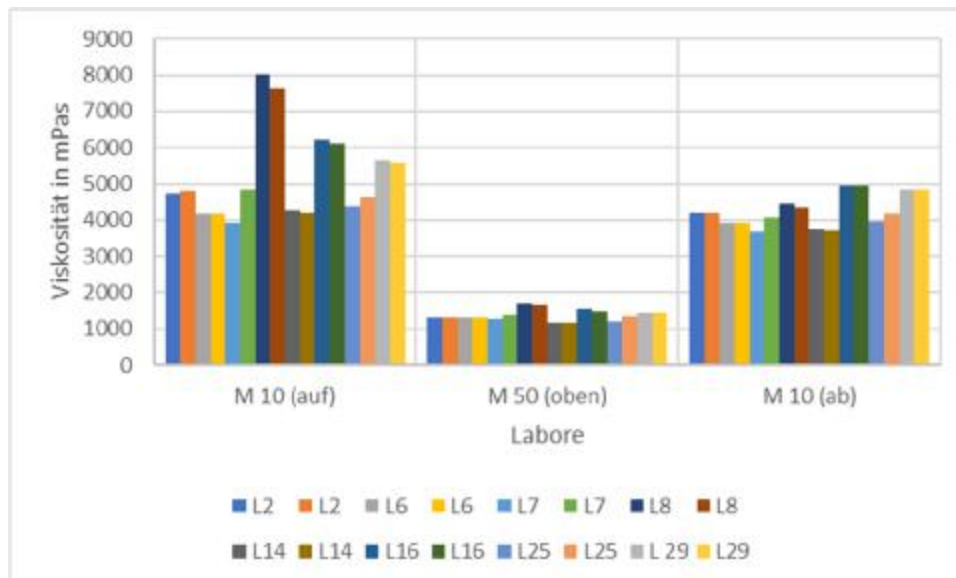
Kommentar der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung

Vorgegeben war die Bestimmung der Viskosität bei 20°C in mPas. Die Messungen sollten nach DIN 53019 erfolgen. Zur DIN Messung war vorgegeben, dass Messungen im dynamischen Fließgleichgewicht (abzulesen nach 2 Minuten) bei Scherraten von 10s⁻¹, 50s⁻¹ und wieder 10s⁻¹ durchzuführen sind. Ein Labor – L 26 - hat hiervon abweichende Messungen durchgeführt und wird deshalb nicht berücksichtigt.

In der folgenden Tabelle werden die Einzelwerte der Teilnehmer aufgeführt.

Tabelle 8: Messwerte Viskosität nach DIN 53019

	L2	L2	L6	L6	L7	L7	L8	L8	L14	L14	L16	L16	L25	L25	L 29	L29
M 10 (auf)	4728	4797	4170	4170	3920	4840	8007	7633	4273	4202	6231	6118	4396	4637	5669	5586
M 50 (oben)	1317	1297	1310	1300	1290	1380	1692	1653	1172	1172	1542	1497	1207	1351	1448	1445
M 10 (ab)	4200	4193	3910	3910	3680	4050	4442	4336	3748	3722	4949	4947	3953	4160	4853	4839



Die Streuung der Messwerte bei 10 s⁻¹ (auf) ist deutlich größer als zum Ende der Messung 10 s⁻¹ (ab) hin, was auf eine gleichmäßigere Probenstruktur hervorgerufen durch die eingewirkte Scherung hinweist. Das bedeutet, dass trotz der Messungen im dynamischen Fließgleichgewicht hier noch die Probenvorbereitung und das Probenhandling einen Einfluss auf das Messergebnis hatte. Dieses ist auch daran zu erkennen, dass der errechnete Viskositätswert der Ab-Messung kleiner als der der Auf-Messung ist. Dieses zeigte sich bei allen teilgenommenen Laboren.

Bezogen auf die jeweilige Messung der Labore liegen die messtechnischen Abweichungen im Bereich der rel. Vergleichsstandardabweichung zwischen 14,8 % bis 27,1 %, die rel. Wiederholstandardabweichung zwischen 0,72 % bis 2,82 % aller gewerteten Labore

Emulsion, Ergebnisübersicht Zitrat

Zur Bestimmung des Zitrat-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Angabe als Zitronensäure (wasserfrei); Ergebnisangabe in (g/100g) mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Zitrat-Gehalt bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,20 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 31,3 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 5,40 %.

Tabelle 9: Messwerte Zitrat

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	0,16				0,17				0,31			0,13			
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)										0,18				0,29	

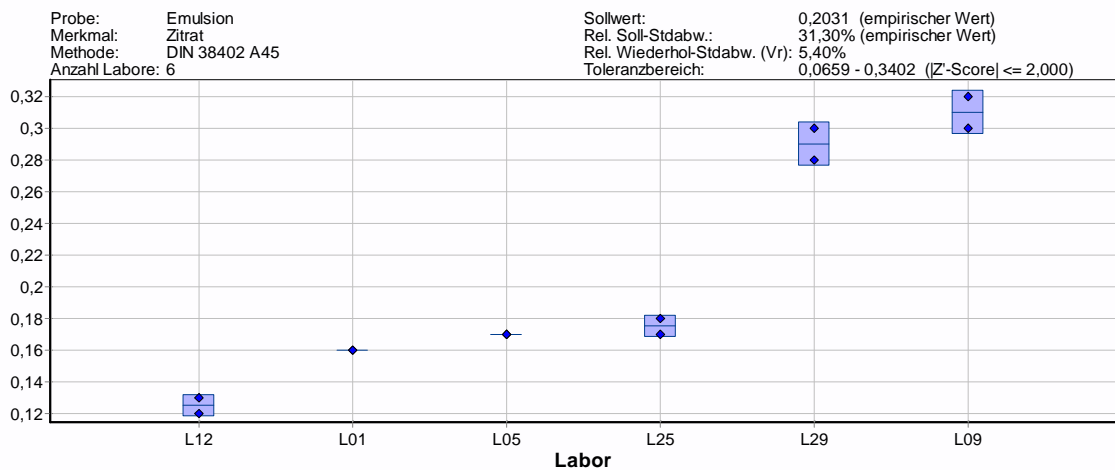


Abbildung 18: Zitrat-Gehalt, graphische Darstellung der Messwerte

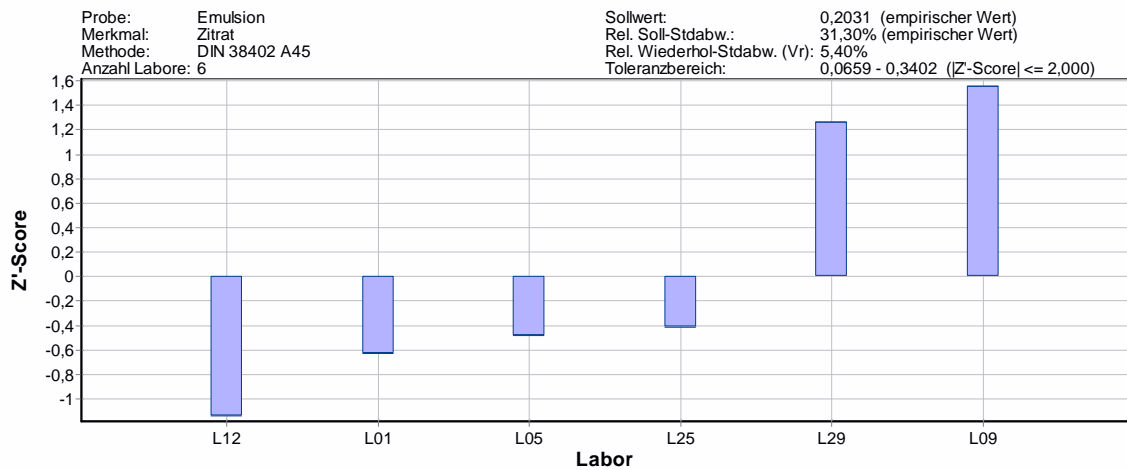


Abbildung 19: Zitrat-Gehalt, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



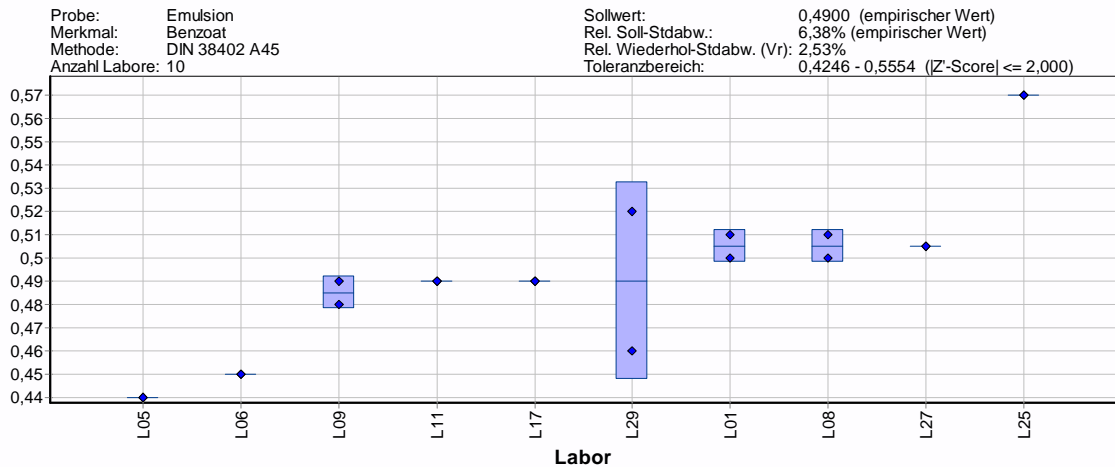
Emulsion, Ergebnisübersicht Benzoat

Zur Bestimmung des Benzoat-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Angabe als Natriumbenzoat; Ergebnisangabe in (g/100g) mit zwei Nachkommastellen.

Den Benzoat-Gehalt bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,49 die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,38 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,53 %.

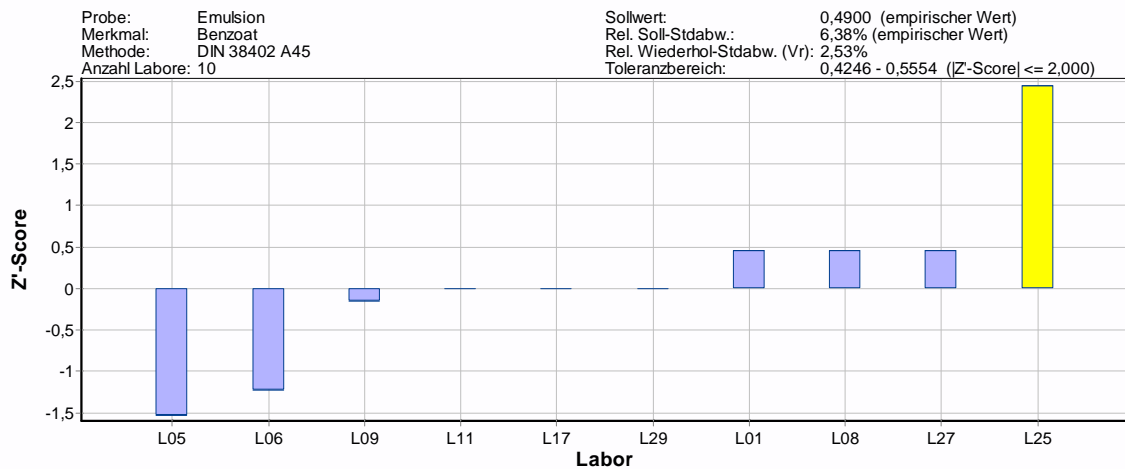
Tabelle 10: Messwerte Benzoat

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	0,51				0,44	0,45		0,51	0,49		0,49				
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)		0,49								0,57*		0,51		0,49	



PROLab

Abbildung 20: Benzoat-Gehalt, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 21: Benzoat-Gehalt, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer

Emulsion, Ergebnisübersicht α -Tocopherol

Zur Bestimmung des α -Tocopherol-Gehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisanzeige in (g/100g) mit drei Nachkommastellen.

Den Parameter α -Tocopherol bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,091, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 18,0 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,33 %.

Tabelle 11: Messwerte α -Tocopherol

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	0,100				0,084						0,106	0,086			
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)		0,100								0,071					

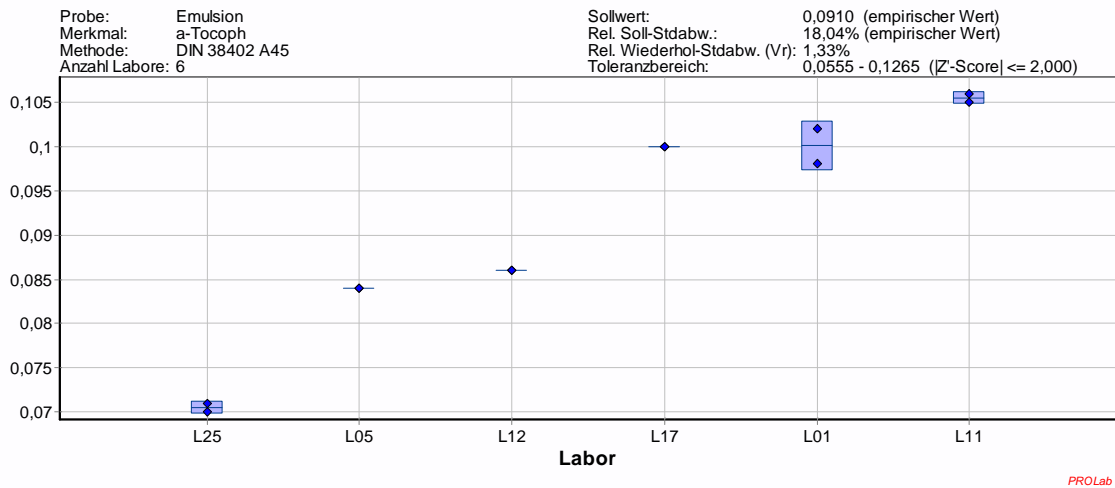


Abbildung 22: α -Tocopherol, graphische Darstellung der Messwerte

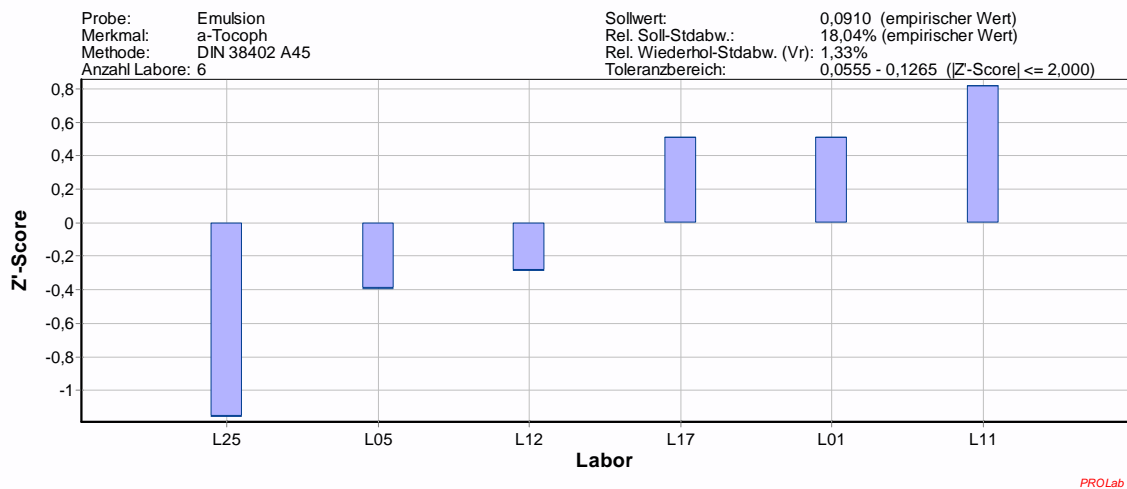


Abbildung 23: α -Tocopherol, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer

Kommentar der Fachgruppe zur Bestimmung der Inhaltsstoffe der Emulsion

Zitrat

Errechneter Sollwert 0,20 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 31,3 %, rel. Wiederholstandardabweichung 5,40 %.

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

Kommentar der Fachgruppe: Sowohl die Vergleichsstandardabweichung als auch die Wiederholstandardabweichung weisen hohe Werte auf. Die Ergebnisse sind nicht durch die Angabe des Ergebnisses als Zitronensäure-Monohydrat oder als Na-Zitrat anstelle der geforderten wasserfreien Zitronensäure zu erklären. Aufgrund der großen Abweichungen zwischen den Laboren führt die gewählte Auswertung dazu, dass alle Labore diesen Parameter innerhalb des vorgegebene Toleranzbereiches bestimmten.

Benzoat

Errechneter Sollwert 0,49 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 6,38 %, rel. Wiederholstandardabweichung 2,53 %.

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

Kommentar der Fachgruppe: Labor 29 sollte prüfen, wie die große Abweichung zwischen den Messwerten der Doppelbestimmung zustande kommt, da diese deutlich von den Ergebnissen der anderen Labore abweicht und zudem ebenfalls für das Messverfahren (HPLC) ungewöhnlich hoch ist.

α -Tocopherol

Errechneter Sollwert 0,091 g/100 g; rel. Vergleichsstandardabweichung 18,04 %, rel. Wiederholstandardabweichung 1,33 %.

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

Kommentar der Fachgruppe: Die Vergleichsstandardabweichung liegt in einem für diesen Parameter hohen Bereich, während die Wiederholstandardabweichung in einem normalen Bereich liegt. Wegen der hohen Vergleichsstandardabweichung haben auch bei diesem Parameter alle Labore bestanden.



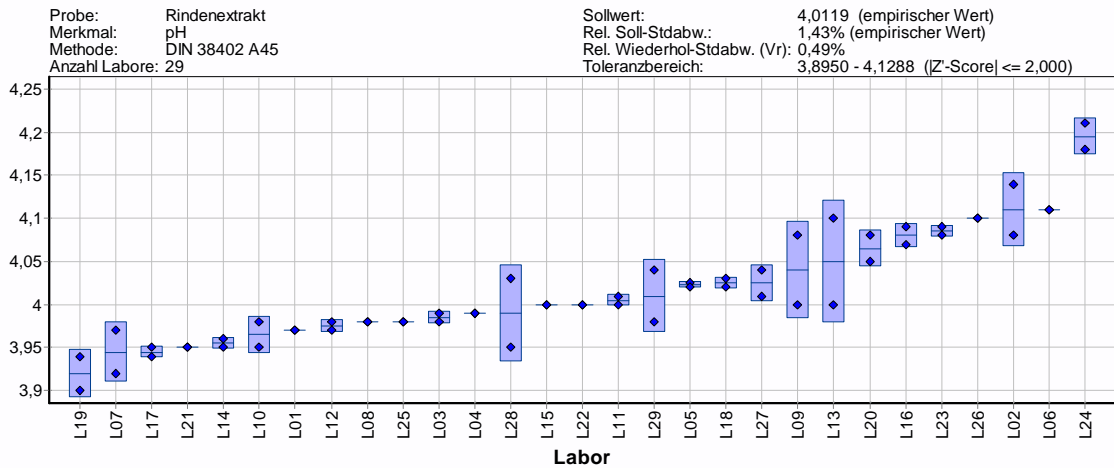
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht pH-Wert

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

Den Parameter pH-Wert bestimmten 29 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,01; die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,43 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,49 %.

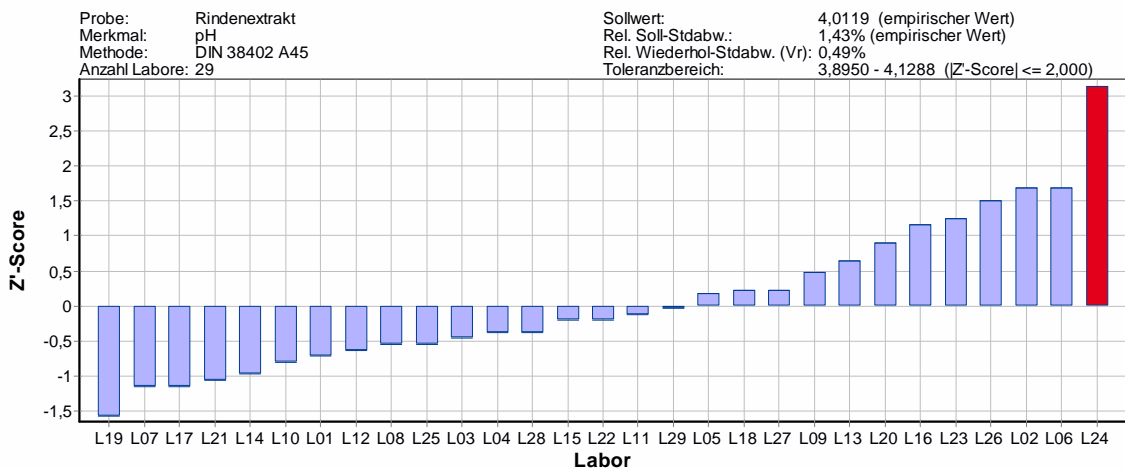
Tabelle 12: Messwerte pH-Wert

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
pH-Wert	3,97	4,11	3,99	3,99	4,02	4,11	3,95	3,98	4,04	3,97	4,01	3,98	4,05	3,96	4,00
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
pH-Wert	4,08	3,95	4,03	3,92	4,07	3,95	4,00	4,09	4,20*	3,98	4,10	4,03	3,99	4,01	



PROLab

Abbildung 24: pH-Wert, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 25: pH-Wert, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer

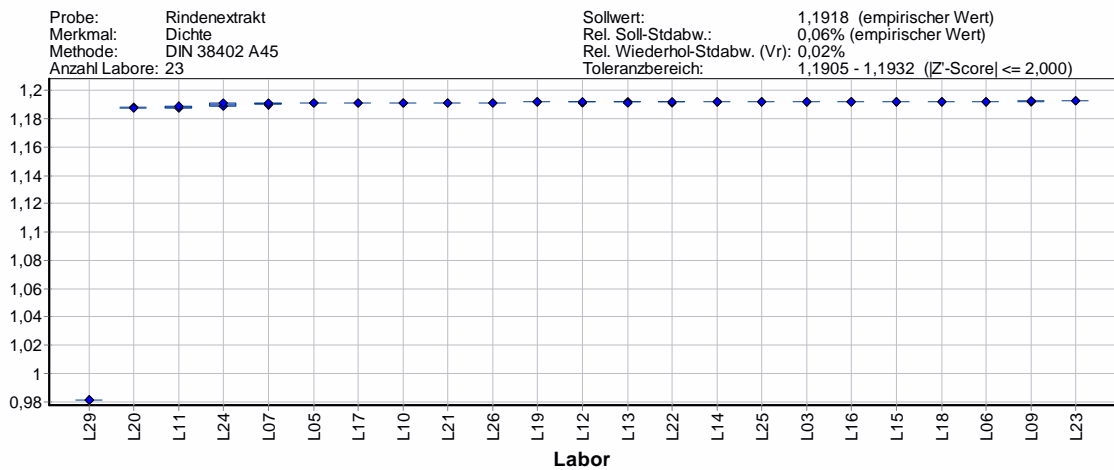
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Dichte

Zur Bestimmung der Dichte wurden folgende Vorgaben gemacht: Biegeschwinger, 20°C); Ergebnisangabe in (g/ml) mit vier Nachkommastellen.

Den Parameter Dichte bestimmten 23 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,1918 g/ml, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,06 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,02 %.

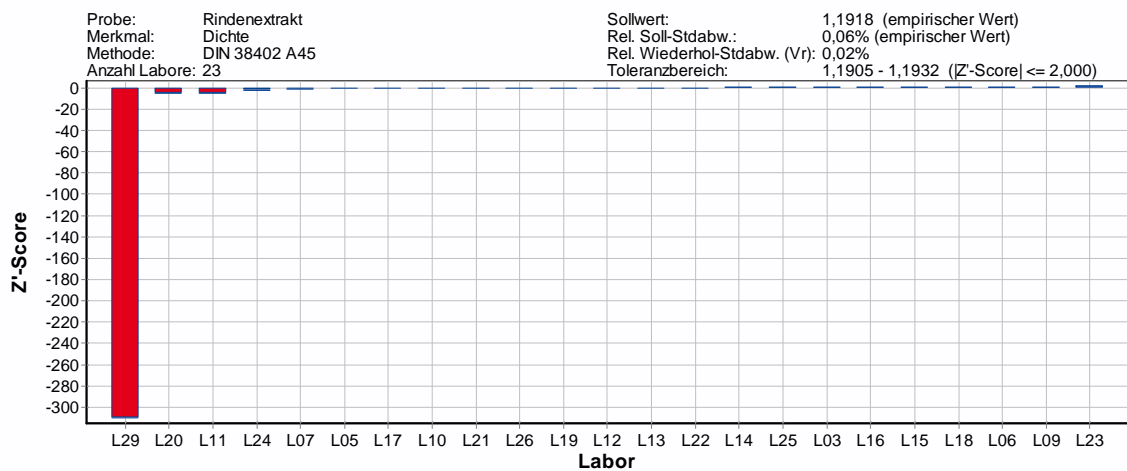
Tabelle 13: Messwerte Dichte

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/ml)			1,1921		1,1913	1,1923	1,1907		1,1924	1,1915	1,1882*	1,1919	1,1919	1,1920	1,1922
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/ml)	1,1921	1,1915	1,1922	1,1918	1,1879*	1,1916	1,1919	1,1929	1,1901*	1,1920	1,1916			0,9813*	



PROLab

Abbildung 26: Dichte, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 27: Dichte, graphische Darstellung der Z¹-Scores der Teilnehmer

Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Trockenrückstand

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

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 63,8, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,01 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,35 %.

Tabelle 14: Messwerte Trockenrückstand

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	38,8*		59,8	20,7*	62,9	63,0	84,0*	59,6		66,6	69,6*	63,9	63,9	64,7	35,4*
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)	65,3		63,4						63,3	64,8	63,9		63,2	64,1	

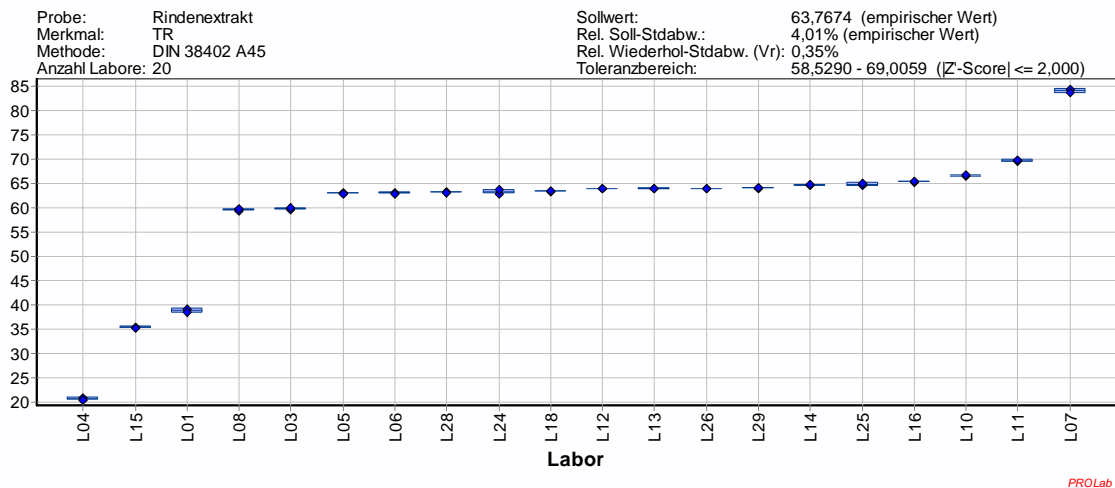


Abbildung 28: Trockenrückstand, graphische Darstellung der Messwerte

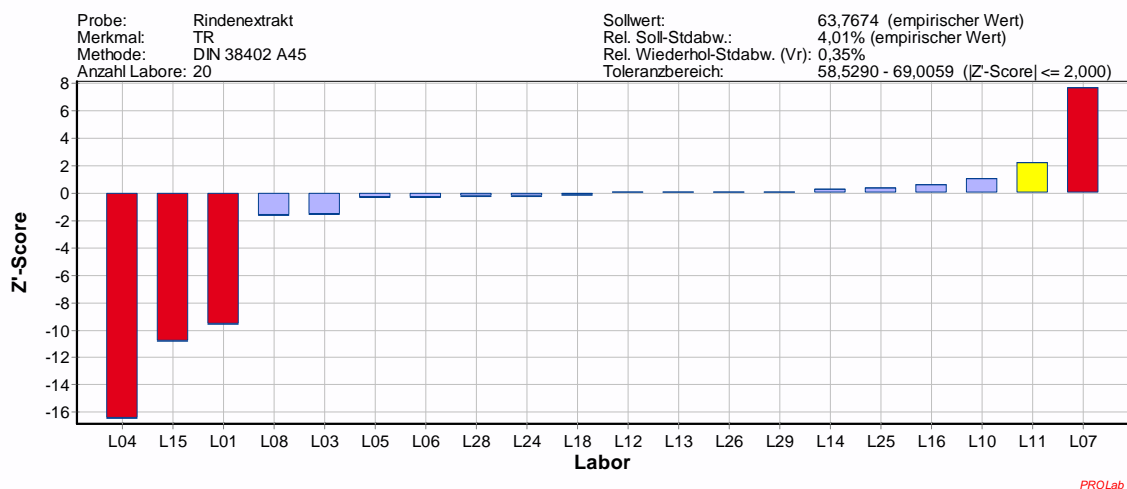


Abbildung 29: Trockenrückstand graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer

Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden folgende Vorgaben gemacht: Karl-Fischer (Methanol/Formamid 2:1, 50°C; Ergebnisangabe in (g/100g) mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Wassergehalt bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 35,2 g/100 g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,04 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,65 %.

Tabelle 15: Messwerte Wassergehalt

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	35,7			34,7	37,8 *	31,6 *	16,5 *		35,6		35,7	31,4 *	35,7	35,6	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)		35,2		35,9						32,0 *	35,8		34,4	35,2	

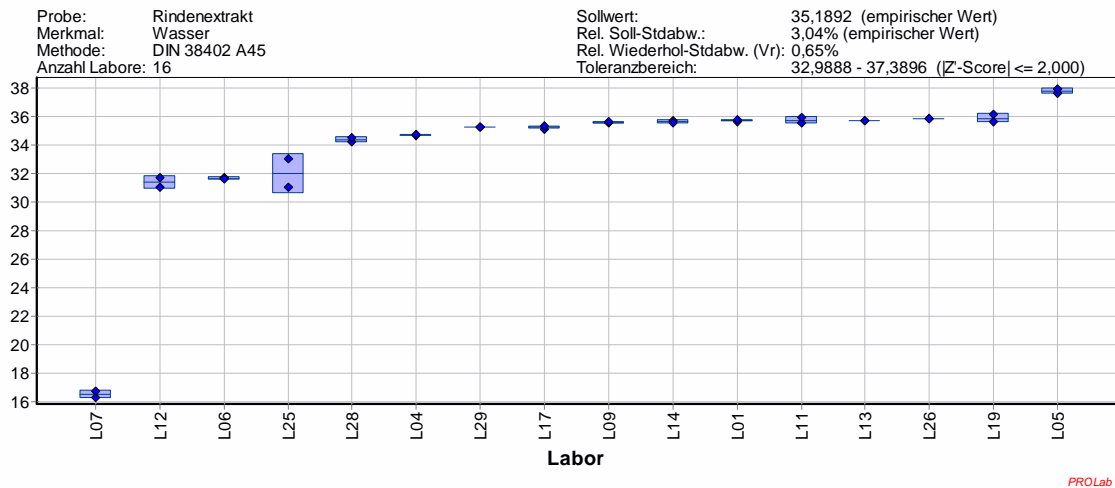


Abbildung 30: Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Messwerte

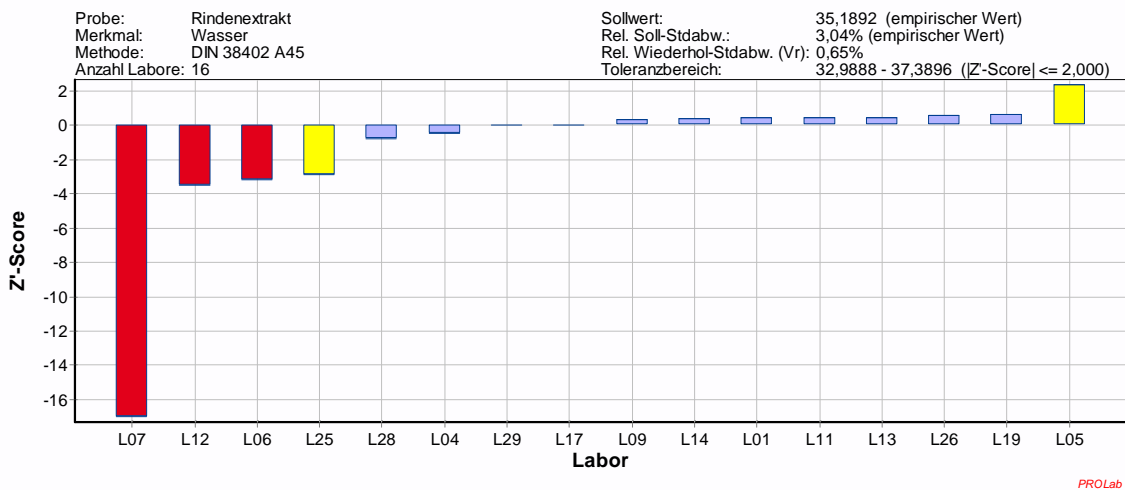


Abbildung 31: Wasser-Gehalt, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



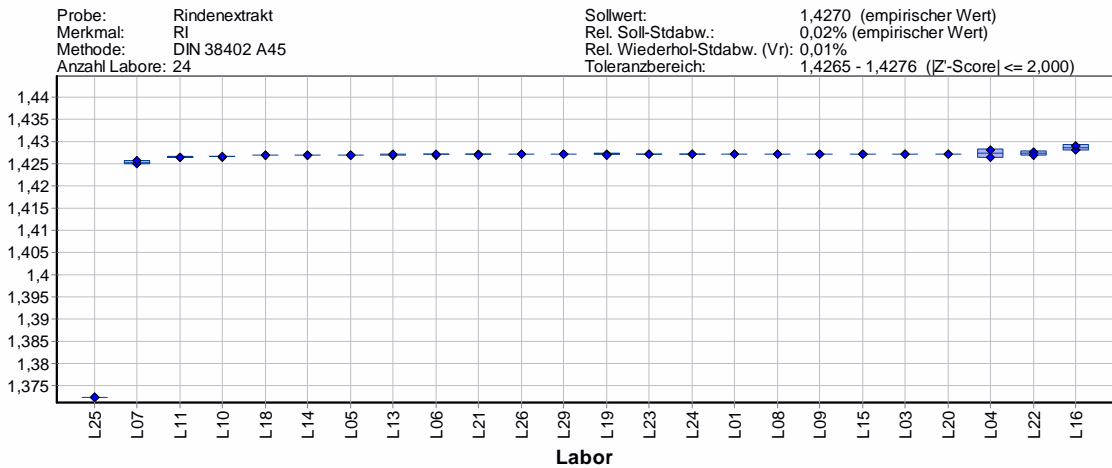
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Brechungsindex

Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden folgende Vorgaben gemacht: 20°C [nD]; Ergebnisangabe mit vier Nachkommastellen.

Den Parameter Brechungsindex bestimmten 24 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,4270 die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,02%, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,01 %.

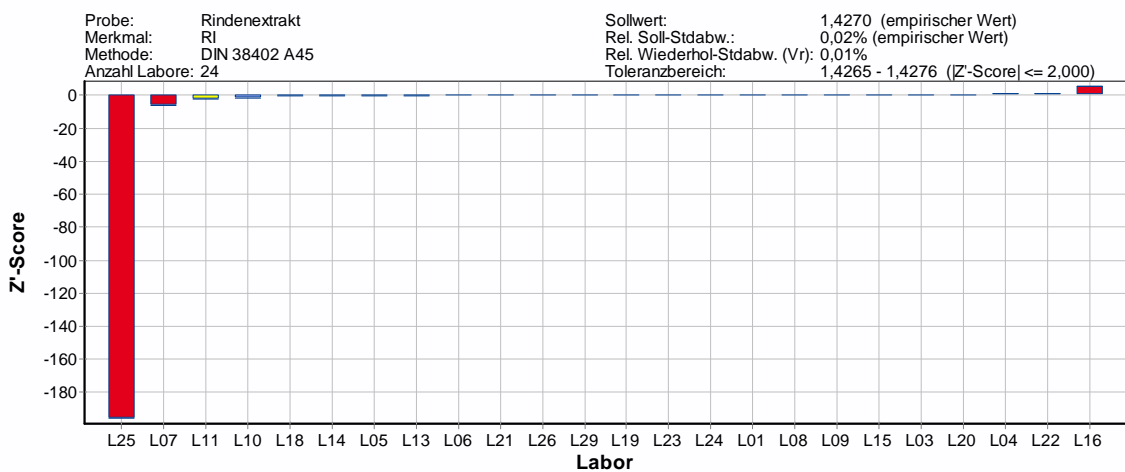
Tabelle 16: Messwerte Brechungsindex

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert	1,4271		1,4272	1,4273	1,4269	1,4270	1,4253*	1,4271	1,4271	1,4266	1,4264*		1,4270	1,4269	1,4271
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert	1,4285*		1,4269	1,4271	1,4272	1,4270	1,4273	1,4271	1,4271	1,3725*	1,4270			1,4270	



PROLab

Abbildung 32: Brechungsindex, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 33: Brechungsindex, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbzahl (Hazen)

Zur Bestimmung der Hazen-Farbzahl wurden folgende Vorgaben gemacht: Hazen-Farbzahl nach Hazen, 10-Vol.-% in IPA50 (50:50 Wasser : Isopropanol), (mg Pt/L); Ergebnisangabe ohne Nachkommastellen.

Den Parameter Hazen-Farbzahl bestimmten 4 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1617, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 62,6 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 2,47 %.

Tabelle 17: Messwerte Farbzahl (Hazen)

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (mg Pt/L)													2.475		
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (mg Pt/L)						1.874			8	2.019					

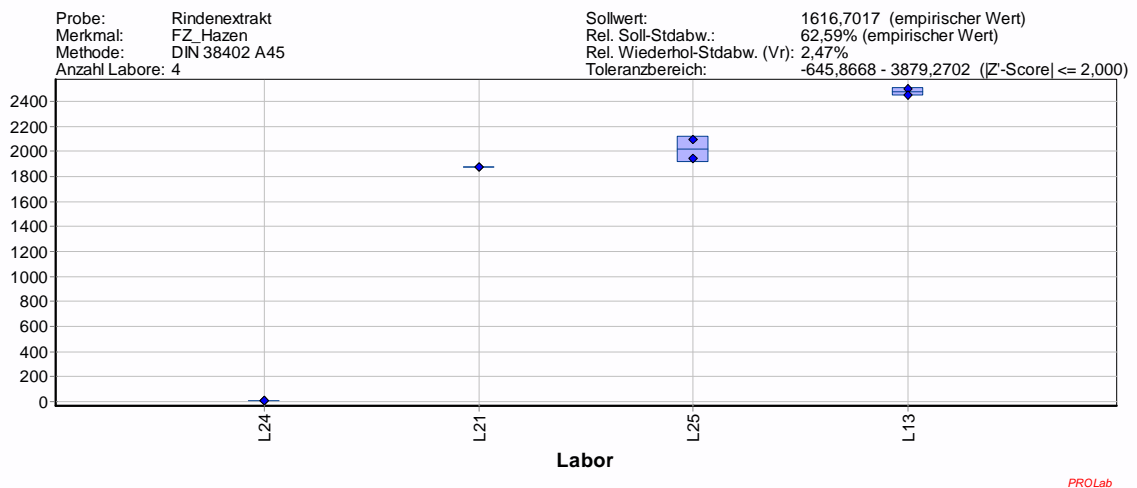


Abbildung 34: Hazen-Farbzahl, graphische Darstellung der Messwerte



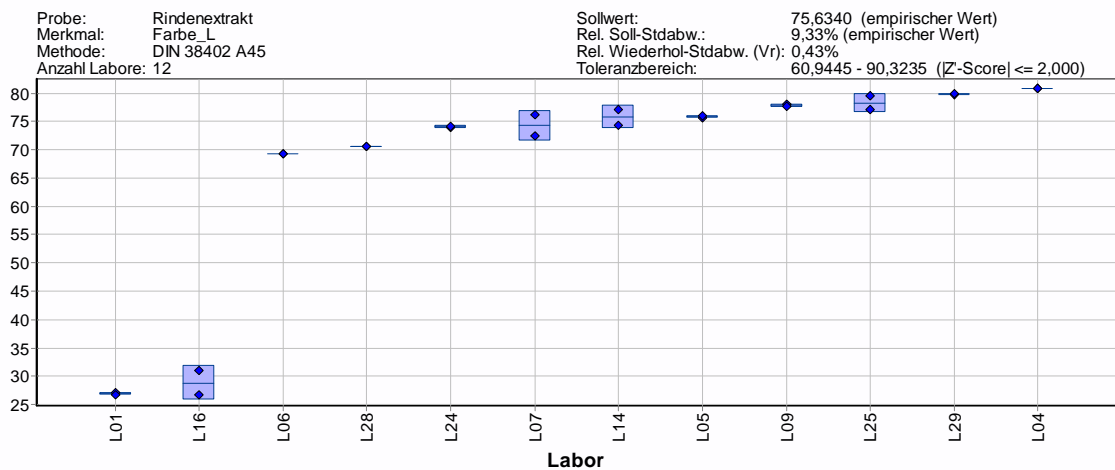
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbwert L*

Zur Bestimmung des Farbwertes L* wurden folgende Vorgaben gemacht: 10-Vol.-% in IPA50 (50:50 Wasser : Isopropanol), 11 mm Rundküvette ; Ergebnisangabe mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Farbwert L* bestimmten 12 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 75,6, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 9,33 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 0,43 %.

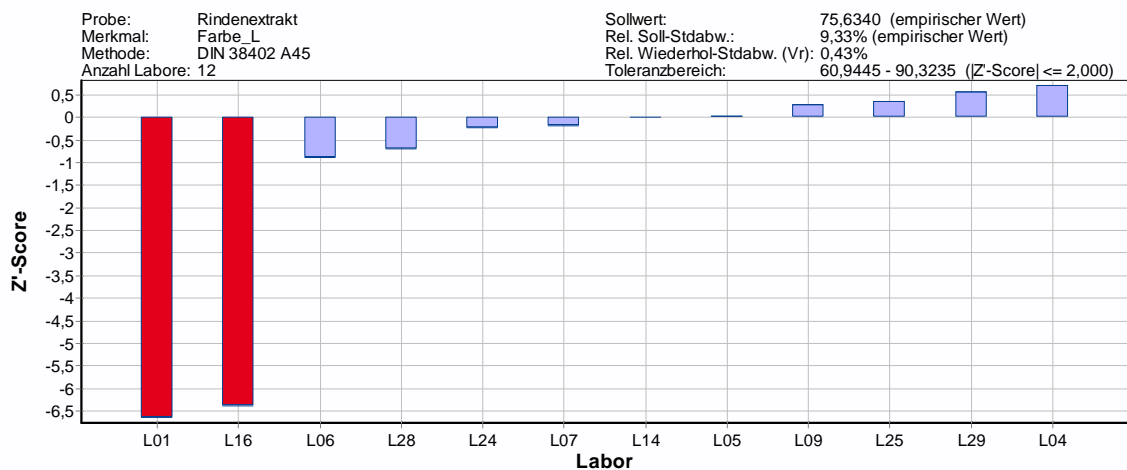
Tabelle 18: Messwerte Farbwert L*

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert	26,9*			80,8	75,9	69,2	74,2		77,8					75,8	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert	28,8*								74,1	78,3			70,6	79,8	



PROLab

Abbildung 35: Farbwert L*, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 36: Farbwert L*, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



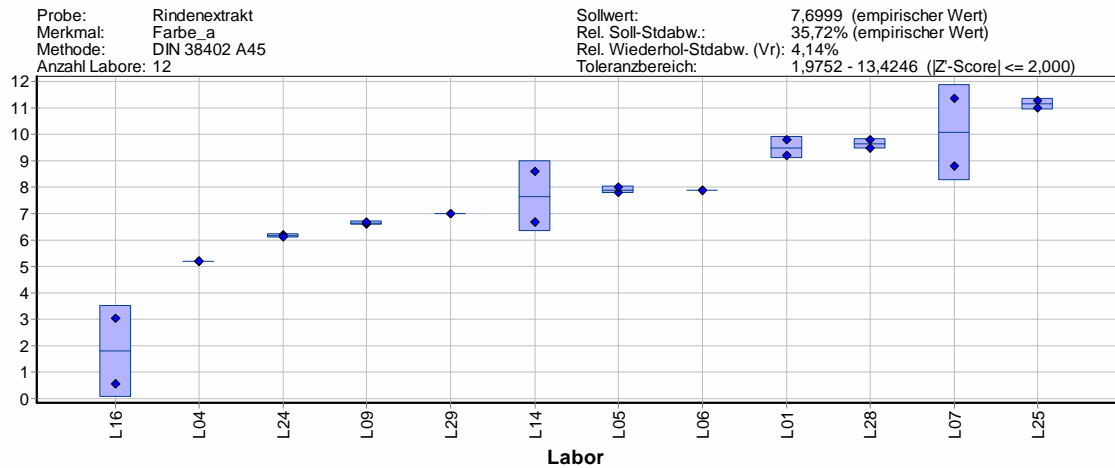
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbwert a*

Zur Bestimmung des Farbwertes a* wurden folgende Vorgaben gemacht: 10-Vol.-% in IPA50 (50:50 Wasser : Isopropanol), 11 mm Rundküvette ; Ergebnisangabe mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Farbwert a* bestimmten 12 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 7,7, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 35,7 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 4,14 %.

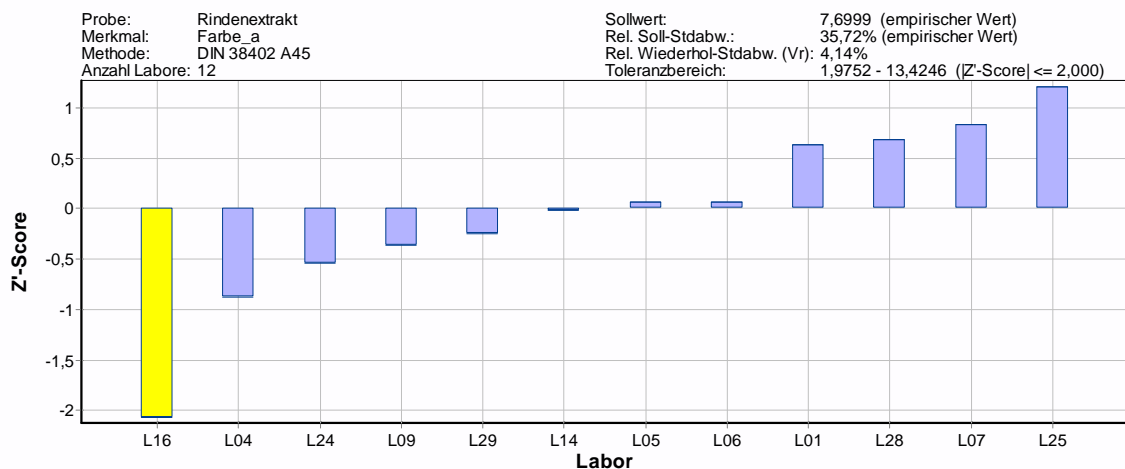
Tabelle 19: Messwerte Farbwert a*

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert	9,5			5,2	7,9	7,9	10,1		6,7					7,7	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert	1,8*								6,2	11,2			9,7	7,0	



PROLab

Abbildung 37: Farbwert a*, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 38: Farbwert a*, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



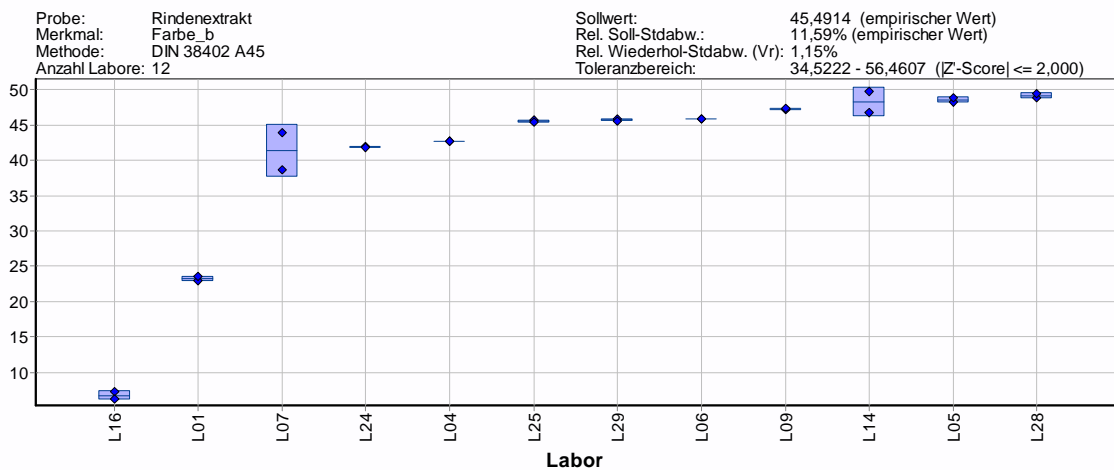
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Farbwert b*

Zur Bestimmung des Farbwertes b* wurden folgende Vorgaben gemacht: 10-Vol.-% in IPA50 (50:50 Wasser : Isopropanol), 11 mm Rundküvette ; Ergebnisangabe mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Farbwert b* bestimmten 12 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 45,5, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 11,59 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,15 %.

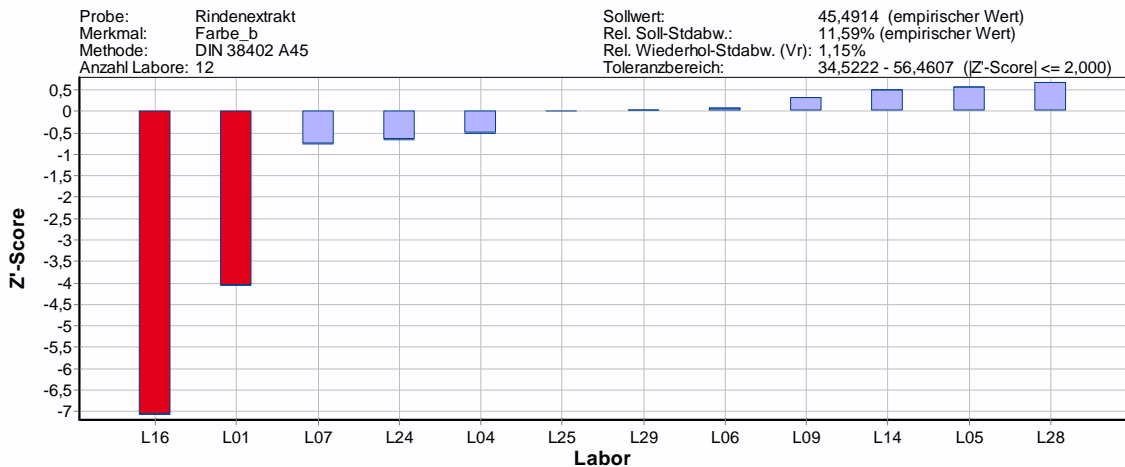
Tabelle 20: Messwerte Farbwert b*

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert	23,2*			42,7	48,6	45,9	41,3		47,3					48,3	
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert	6,7*								41,9	45,6			49,2	45,7	



PROLab

Abbildung 39: Farbwert b*, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 40: Farbwert b*, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



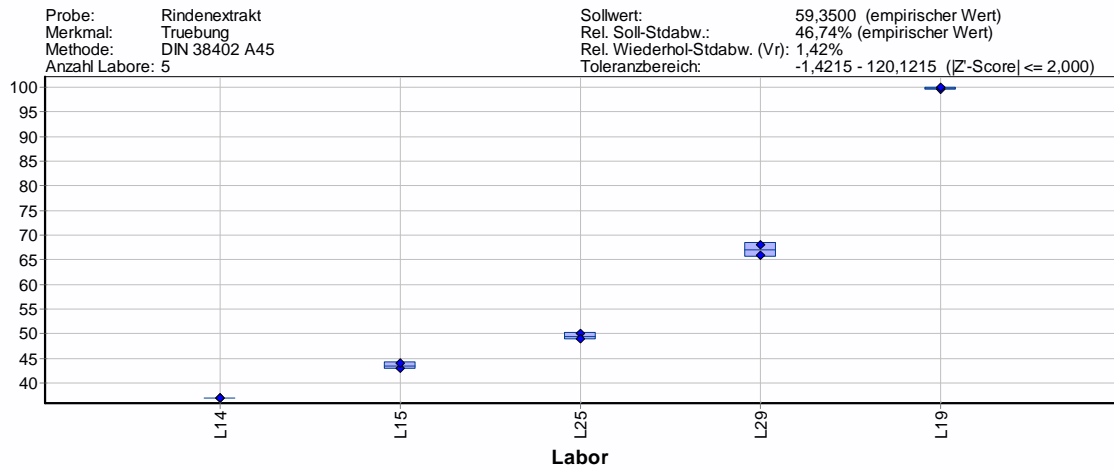
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Trübung

Zur Bestimmung der Trübung wurden folgende Vorgaben gemacht: 10-Vol.-% in IPA50 (50:50 Wasser : Isopropanol), 20°C, Nephelometrische Messung 90° Streulicht (NTU); ohne Nachkommastelle.

Den Parameter Trübung bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 59, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 46,7 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,42 %.

Tabelle 21: Messwerte Trübung

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (NTU)														37	44
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (NTU)				100						50				67	



PROLab

Abbildung 41: Trübung, graphische Darstellung der Messwerte

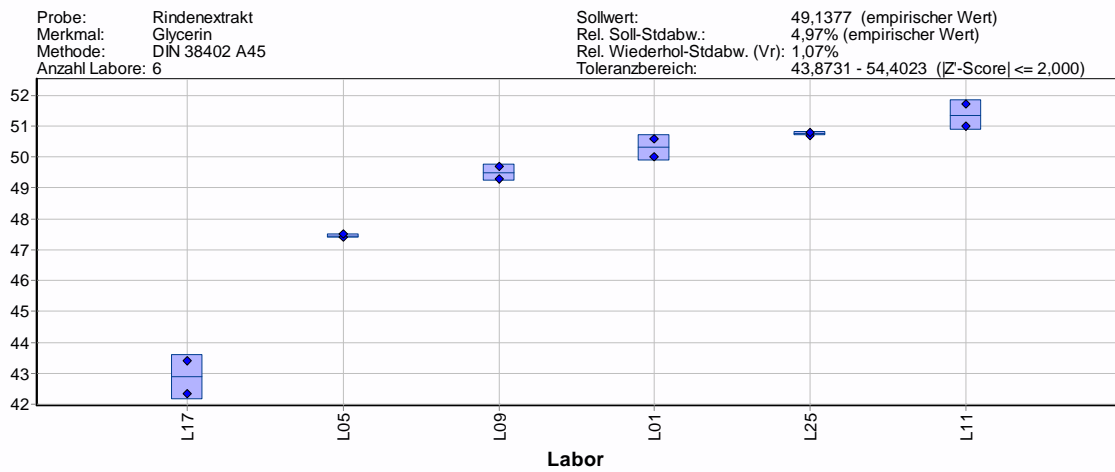
Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Glycerin

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

Den Parameter Glycerin bestimmten 6 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 49,1
 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,97 %, die rel. Wiederholstan-
 dardabweichung 1,07 %.

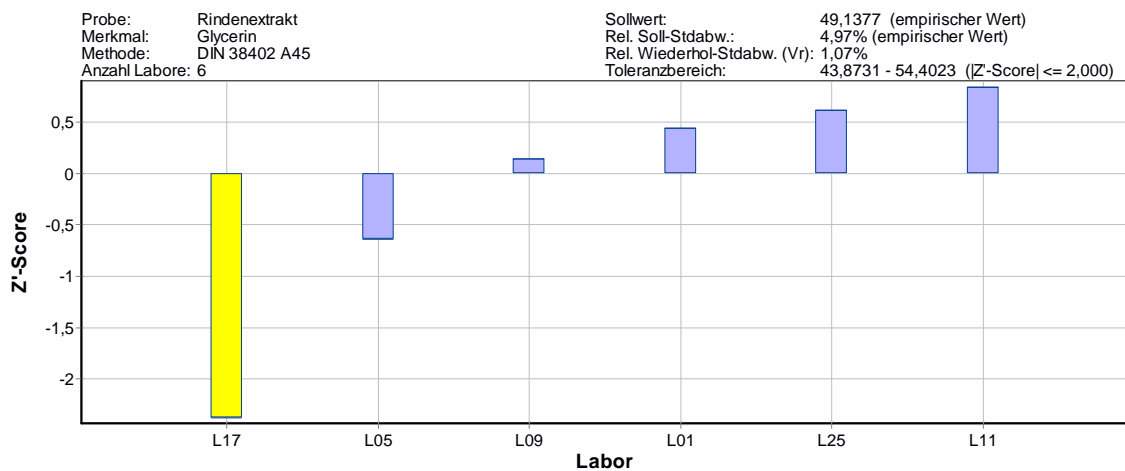
Tabelle 22: Messwerte Glycerin

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)	50,3				47,5				49,5		51,4				
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)		42,9 *								50,8					



PROLab

Abbildung 42: Glycerin, graphische Darstellung der Messwerte



PROLab

Abbildung 43: Glycerin, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer



Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Milchsäure

Zur Bestimmung des Gehaltes an Milchsäure wurden folgende Vorgaben gemacht: Summe D- und L-Milchsäure, Ergebnisangabe in (g/100g) mit zwei Nachkommastellen.

Den Parameter Milchsäure bestimmten 3 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,03 g/100g, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 43,5% %, die rel. Wiederholstandardabweichung 1,63 %.

Tabelle 23: Messwerte Milchsäure

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (g/100g)					5,19							3,10			
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (g/100g)										3,81					

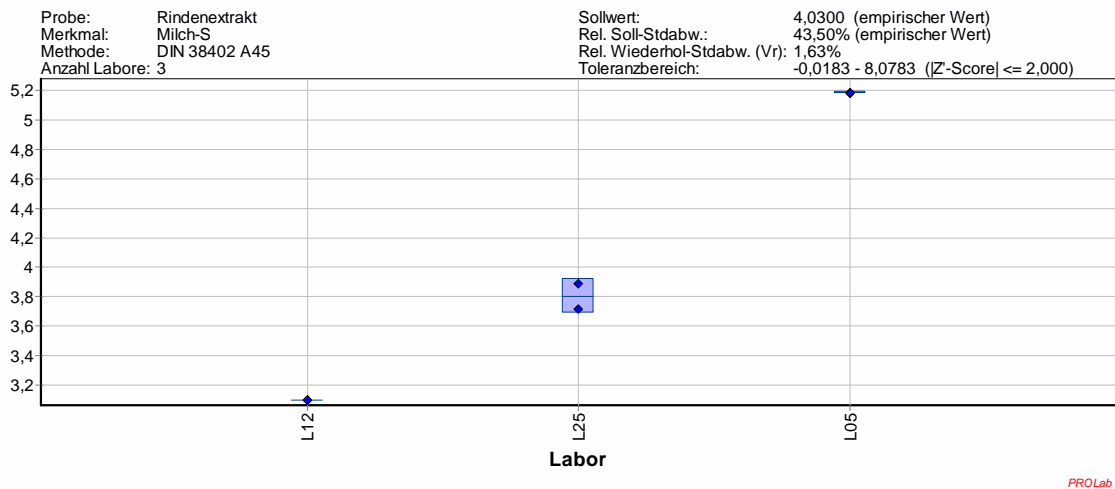


Abbildung 44: Milchsäure, graphische Darstellung der Messwerte

Rinden-Extrakt, Ergebnisübersicht Salicylsäure

Zur Bestimmung des Gehaltes an Salicylsäure wurden folgende Vorgaben gemacht: Ergebnisangabe in (mg/kg) mit einer Nachkommastelle.

Den Parameter Salicylsäure bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 62,7 mg/kg, die rel. Vergleichsstandardabweichung beträgt 26,5 %, die rel. Wiederholstandardabweichung 9,98 %.

Tabelle 24: Messwerte Salicylsäure

Labor-Nr.	L01	L02	L03	L04	L05	L06	L07	L08	L09	L10	L11	L12	L13	L14	L15
Messwert (mg/kg)	70,1				54,8				51,0		92,1				
Labor-Nr.	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L23	L24	L25	L26	L27	L28	L29	
Messwert (mg/kg)		50,0													

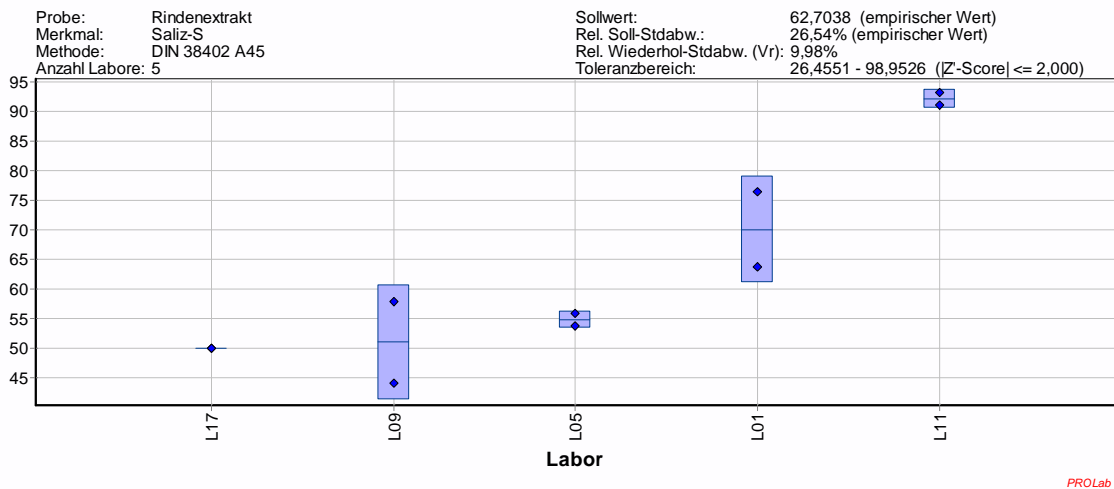


Abbildung 45: Salicylsäure, graphische Darstellung der Messwerte

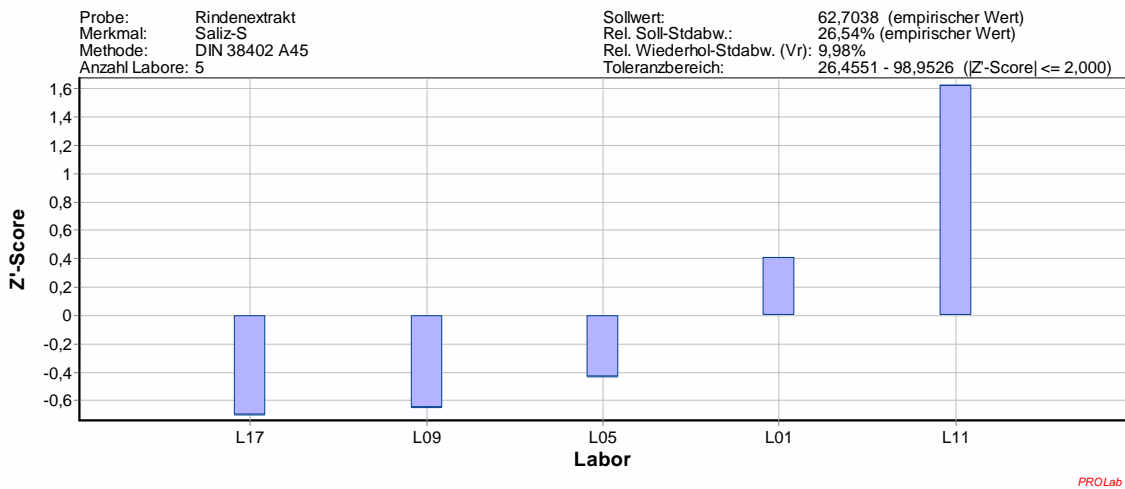


Abbildung 46: Salicylsäure, graphische Darstellung der Z'-Scores der Teilnehmer

Kommentar der Fachgruppe zur Rinden-Extrakt-Analytik.

pH

Errechneter Sollwert 4,01; rel. Vergleichsstandardabweichung 1,43 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,49 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 29 Laboratorien teilgenommen, 28 waren erfolgreich

Kommentar der Fachgruppe: Die Vergleichsstandardabweichung liegt mit <2% im, für eine wässrige Lösung, guten Rahmen. Labor 24 misst zu hohe Werte, und bei den Laboren 9, 13 und 28 zeigt sich eine ungewöhnlich hohe Abweichung zwischen den beiden Messwerten der Doppelbestimmung. Offensichtliche Gründe hierfür konnten nicht gefunden werden.

Dichte

Errechneter Sollwert 1,1918 g/ml; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,06 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,02 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 23 Laboratorien teilgenommen, 19 waren erfolgreich

Kommentar der Fachgruppe: Mittels Biegeschwinger ist die Dichte mit hoher Genauigkeit bestimmbar, dies zeigt sich in der niedrigen Vergleichsstandardabweichung. Labor 29 übermittelte deutlich zu niedrige Messwerte für die Dichte des Rinden-Extrakt. Der angegebene Messwert ist exakt gleich mit dem abgegebenen Messwert für die Emulsion.

Trockenrückstand

Errechneter Sollwert 63,8 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 4,01 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,35 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 20 Laboratorien teilgenommen, 15 waren erfolgreich

Kommentar der Fachgruppe: Die Vergleichsstandardabweichung liegt mit 4% für eine wässrige Lösung etwas höher, als erwartet. Die Labore 01, 04 und 15 messen zu niedrige Werte, Labor 07 und 11 liefern einen zu hohen Messwert. Eine mögliche Erklärung für abweichenden Messwerte einiger Labore könnte der hohe Glyceringehalt der Probe sein.

Wassergehalt

Errechneter Sollwert 35,2 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 3,04 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,65 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 16 Laboratorien teilgenommen, 11 waren erfolgreich

Kommentar der Fachgruppe: Die Fachgruppe hat mit der Vorgabe zur Verwendung der Lösungsmittel Methanol/Formamid 2:1 eine falsche Vorgabe gemacht, die versehentlich aus dem letztjährigen Ringversuch stammt. Die Teilnehmer setzten diese Vorgabe für die Untersuchung unterschiedlich um und verwendeten teilweise nur Methanol. Wenn es gelingt die Probe komplett in Lösung zu bringen, scheint das Lösungsmittel für die Untersuchung des Wassergehalts an dieser Probe nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Labor 07 zeigte zu niedrige Messwerte im Vergleich zum Sollwert. Unter Beachtung des zu hohen Messwertes von Labor 07 für den Parameter Trockenrückstand kann ein systematischer Fehler nicht ausgeschlossen werden.



Brechungsindex

Errechneter Sollwert 1,4270 nD; rel. Vergleichsstandardabweichung 0,02 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,01 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 24 Laboratorien teilgenommen, 20 waren erfolgreich

Kommentar der Fachgruppe: Labor 25 übermittelte einen auffällig niedrigen Brechungsindex. Offensichtliche Gründe hierfür konnten nicht gefunden werden.

Hazen Farbzahl

Diese Probe erwies sich trotz Verdünnung als ungeeignet zur Bestimmung der Hazen-Farbzahl nach APHA, der Farbwert überschritt den kalibrierbaren Bereich. Aus diesem Grund wird der Parameter Hazen-Farbzahl nicht gewertet.

Farbwert L*

Errechneter Sollwert 75,6; rel. Vergleichsstandardabweichung 9,33 %, rel. Wiederholstandardabweichung 0,43 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 12 Laboratorien teilgenommen, 10 waren erfolgreich.

Anmerkung der Fachgruppe: Die Farbwerte $L^*a^*b^*$ wurden zum zweiten Mal in einem DGK-Ringversuch abgefragt. Im Vergleich zum letztjährigen Ringversuch liegt die hier ermittelte Vergleichsstandardabweichung deutlich über der des Vorjahrs (7,32%). Welcher Streubereich erwartungsgemäß ist, kann aufgrund der noch geringen Datenlage über die Ringversuche nicht abgeschätzt werden.

Farbwert a*

Errechneter Sollwert 7,7; rel. Vergleichsstandardabweichung 35,7 %; rel. Wiederholstandardabweichung 4,14 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 12 Laboratorien teilgenommen, 11 waren erfolgreich.

Anmerkung der Fachgruppe: Farbwerte $L^*a^*b^*$ wurden zum zweiten Mal in einem Ringversuch abgefragt, so dass keine historischen Vergleichsstandardabweichungen vorliegen. Die Absolutmesswerte sind hier am kleinsten, so dass die hohe Vergleichsstandardabweichung vermutlich statistisch bedingt ist.

Farbwert b*

Errechneter Sollwert 45,5; rel. Vergleichsstandardabweichung 11,59 %, rel. Wiederholstandardabweichung 1,15 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 12 Laboratorien teilgenommen, 10 waren erfolgreich.

Anmerkung der Fachgruppe: Farbwerte $L^*a^*b^*$ wurden zum zweiten Mal in einem Ringversuch abgefragt, so dass keine historischen Vergleichsstandardabweichungen vorliegen. Farbwert L^* und b^* stehen aus Erfahrung der Mitglieder der Fachgruppe in enger Korrelation, wodurch die auffallenden Abweichungen bei Labor 01 und 16 für den L^* und b^* Farbwert erklärbar sind.

Allgemeine Bemerkung der Fachgruppe zur Farbwertbestimmung:

Die Justierung ist ausschlaggebend für das Ergebnis, wobei mindestens einmal pro Tag kalibriert werden sollte. Ebenso sind die Kalibrierstandards nur endlich haltbar, obwohl eine Kachel (und nicht eine Flüssigkeit) verwendet werden kann. Die Weißkachel muss



regelmäßig vermessen und ggf. ausgetauscht werden. Das Gerät sollte die übliche jährliche Wartung erhalten.

Trübung

Da die Probe ein Ausflockungsverhalten zeigte, wird der Parameter Trübung nicht ausgewertet.

Glycerin

Errechneter Sollwert 49,1 g/100g; rel. Vergleichsstandardabweichung 4,97 %, rel. Wiederholstandardabweichung 1,07 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 6 Laboratorien teilgenommen, 5 waren erfolgreich.

Kommentar der Fachgruppe: Labor 17 übermittelte einen auffällig niedrigen Glyceringehalt. Labor 17 untersuchte den Parameter mittels GC-FID. Die Labore 11 und 9 untersuchten die Probe ebenfalls mittels GC. Die weiteren Labore nutzen eine enzymatische Untersuchungsmethode. Grundsätzlich scheinen beide Verfahren im Rahmen der ermittelten Vergleichsstandardabweichung vergleichbare Ergebnisse zu liefern.

Milchsäure

Für den Parameter Milchsäure wurden nur von 3 Laboren Ergebnisse übermittelt. Dieser Parameter kann deshalb nicht gewertet werden.

Salicylsäure

Errechneter Sollwert 62,7 mg/kg; rel. Vergleichsstandardabweichung 26,5 %, rel. Wiederholstandardabweichung 9,98 %.

Ergebnisse der Teilnehmer: 5 Laboratorien teilgenommen, alle waren erfolgreich.

Kommentar der Fachgruppe: Die Untersuchung der Salicylsäure weist einen großen Streubereich auf. Alle Teilnehmer untersuchten den Parameter Salicylsäure mittels Flüssigchromatographie. Auch wenn es sich hier um einen niedrigen Konzentrationsbereich handelt, war dennoch aufgrund des gleichen Untersuchungsverfahrens, eine etwas geringeren Streubreite zu erwarten.



Zusammenfassung / Schlussfolgerungen

Die Fachgruppe Analytik konnte die Erfahrungen von bisher 17 Ringversuchen in 18 Jahren nutzen.

Insgesamt können diesmal 19 Teilnehmer auf einen erfolgreich abgeschlossenen Ringversuch stolz sein.

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

Hier einige Beispiele:

- Offensichtliche „Zahlendreher“ und andere Übertragungsfehler in den Angaben.
- Offensichtlich nicht sinnvolle Ergebnisse, z.B. widersprechende Angaben bei Trockenrückstand und Wassergehalt.
- Einsatz anderer als der vorgegebenen Methoden
- Stark streuende Messwerte bei den Wiederholungsmessungen, die weitab von der mit der verwendeten Methode zu erwartenden Reproduzierbarkeit liegen
- Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse

Der Ringversuch 2021 ist in Vorbereitung. Für Anregungen, Wünsche und konstruktive Kritik ist die Fachgruppe immer offen. Bitte wenden Sie sich hierfür an die DGK Geschäftsstelle, die die Anregungen an die Fachgruppe weitergeben wird.

Bad Homburg / Leverkusen / Kempten

März 2021

Lothar Gehm, Dr. Bernd Meinigke und Milena Ritter

Anhang

Zusammengefasste Ergebnisse der teilnehmenden Labore.

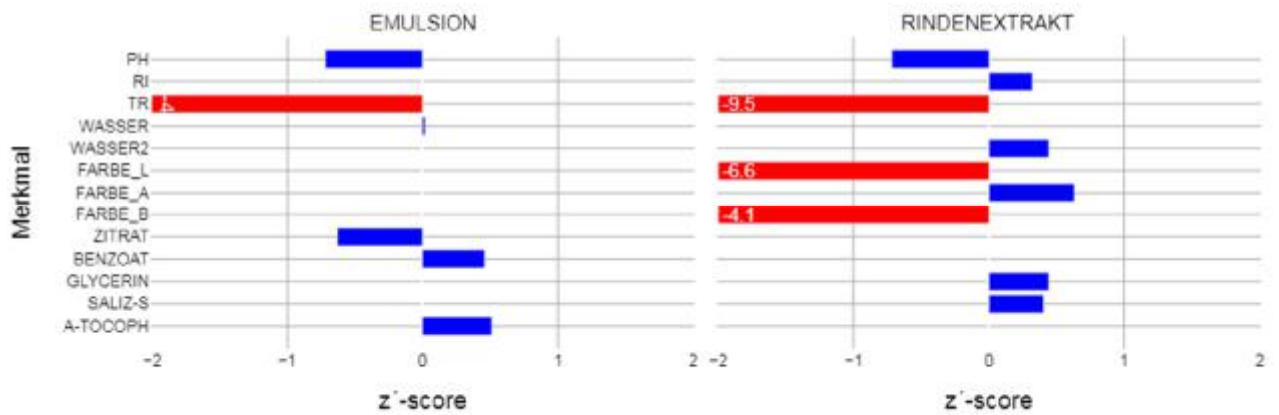


Abbildung 47: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 01 (nicht bestanden)

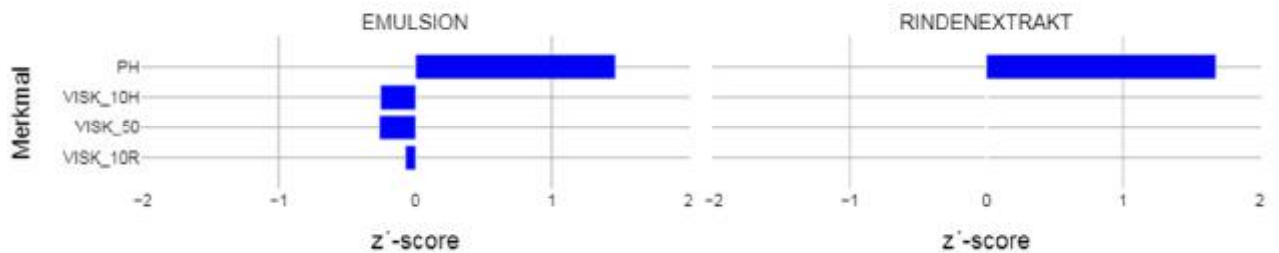


Abbildung 48: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 02 (bestanden)



Abbildung 49: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 03 (bestanden)

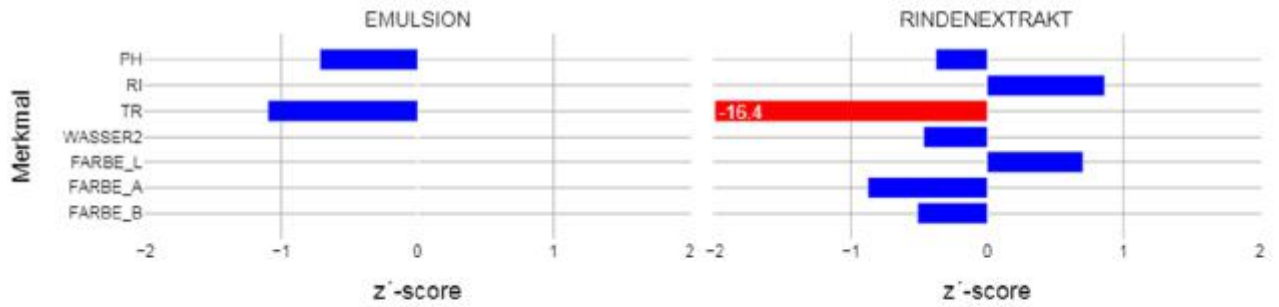


Abbildung 50: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 04 (bestanden)

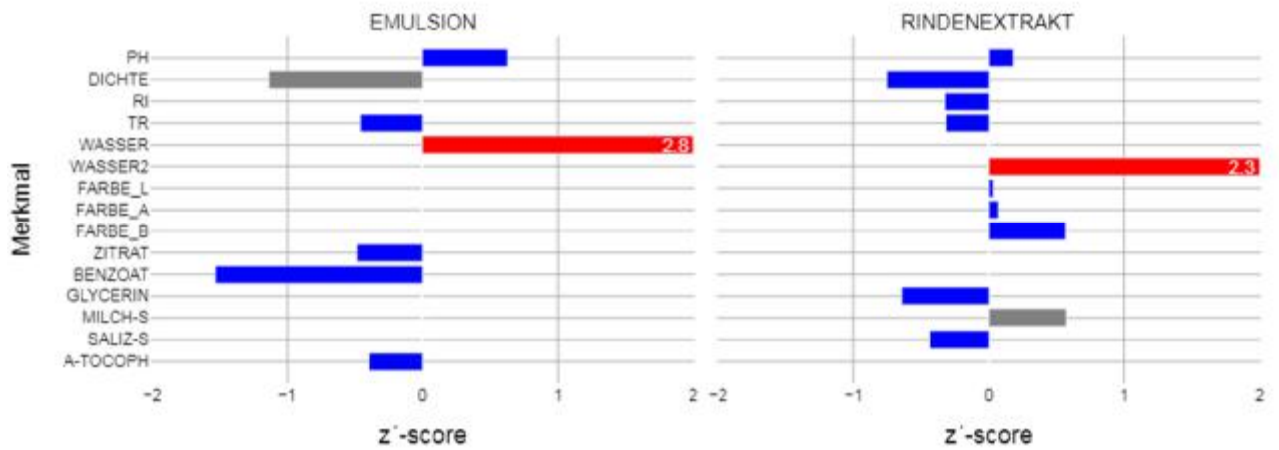


Abbildung 51: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 05 (bestanden)

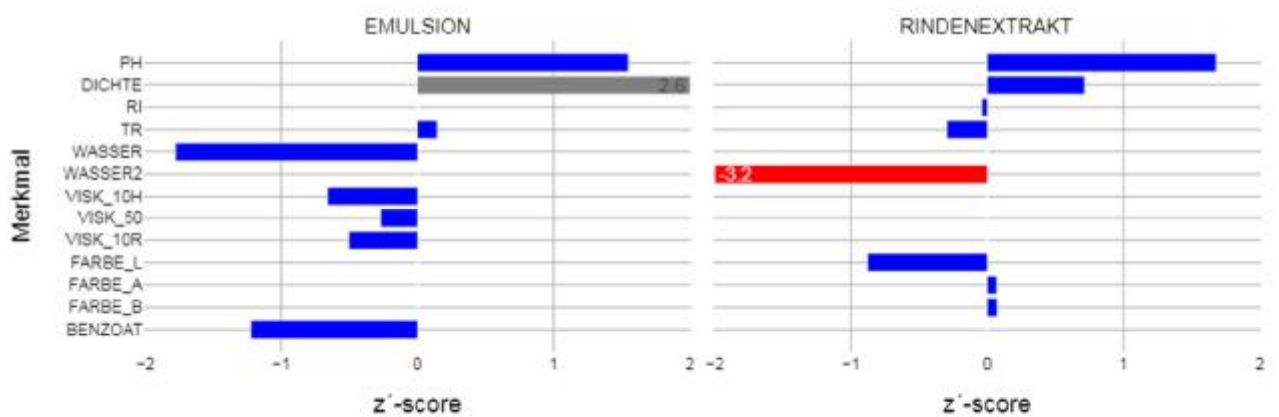


Abbildung 52: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 06 (bestanden)

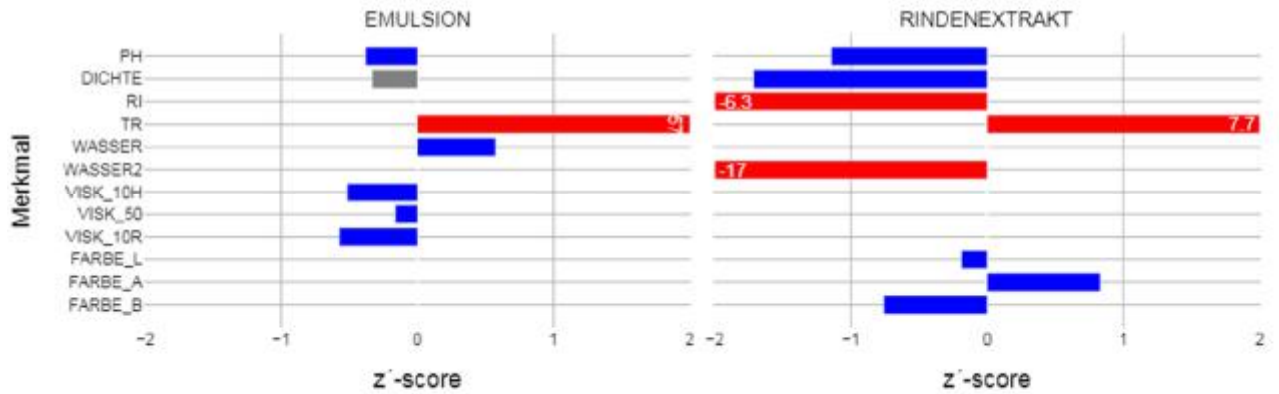


Abbildung 53: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 07 (nicht bestanden)

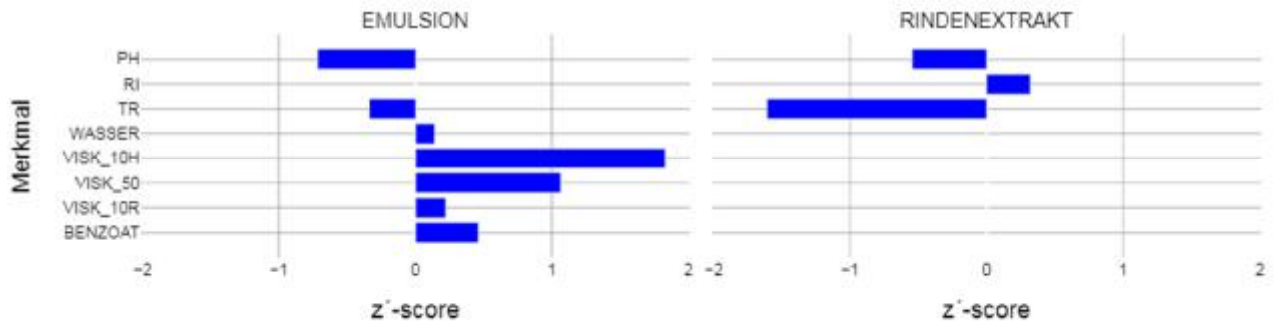


Abbildung 54: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 08 (bestanden)

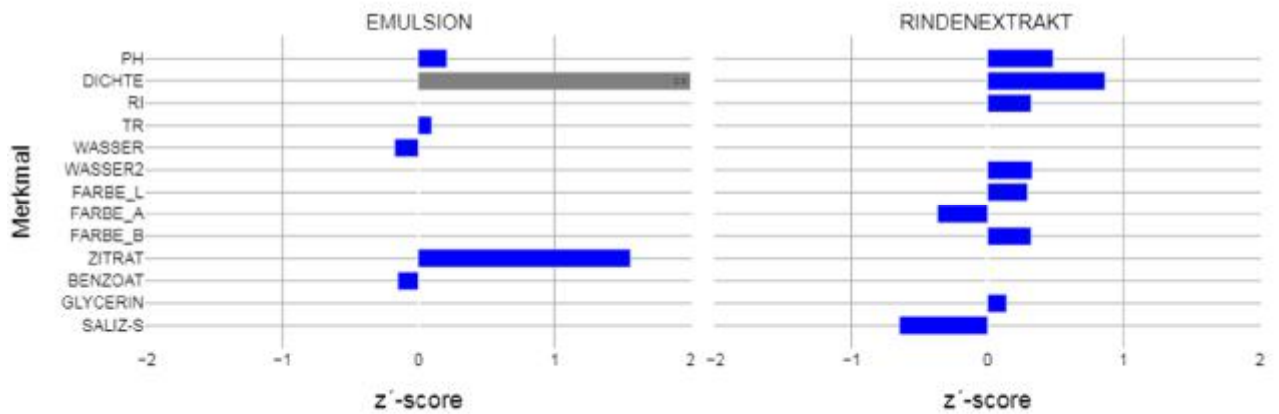


Abbildung 55: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 09 (bestanden)

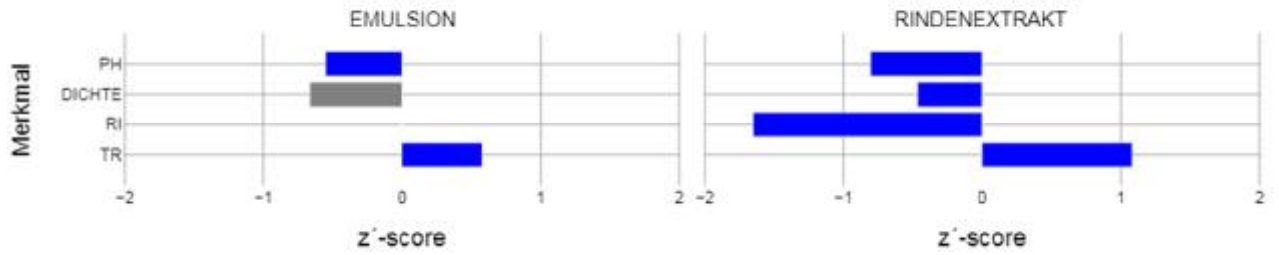


Abbildung 56: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 10 (bestanden)

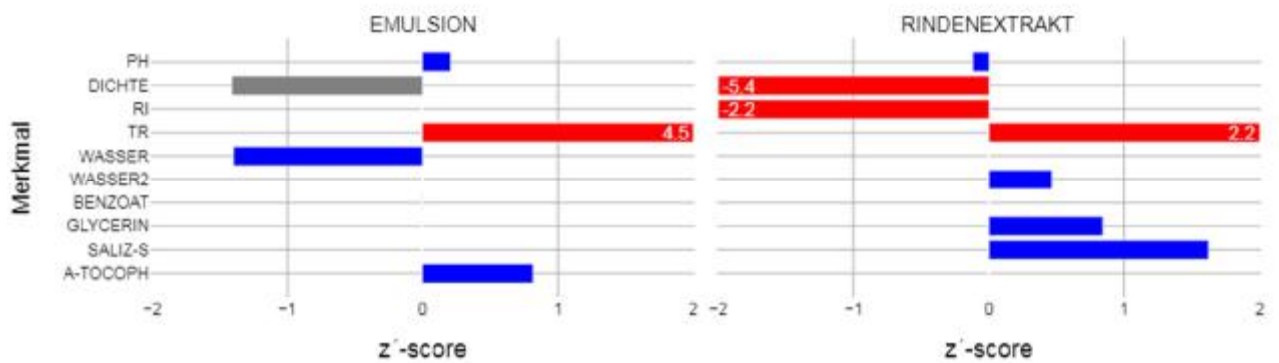


Abbildung 57: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 11 (nicht bestanden)

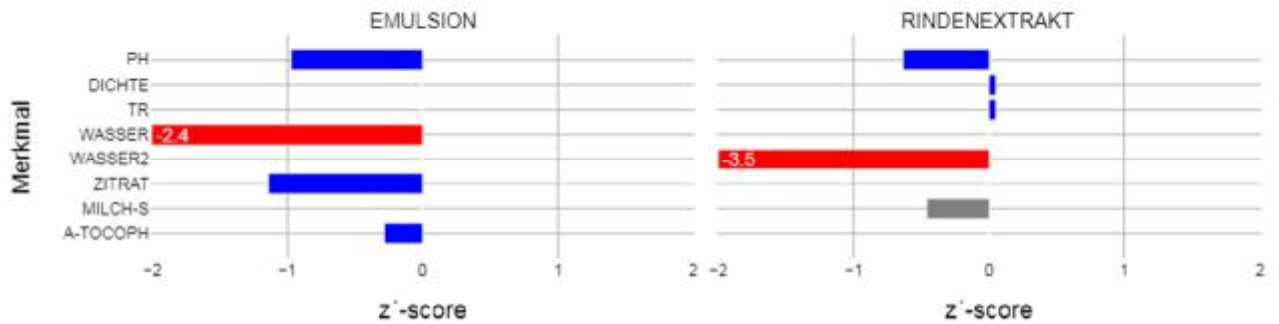


Abbildung 58: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 12 (nicht bestanden)

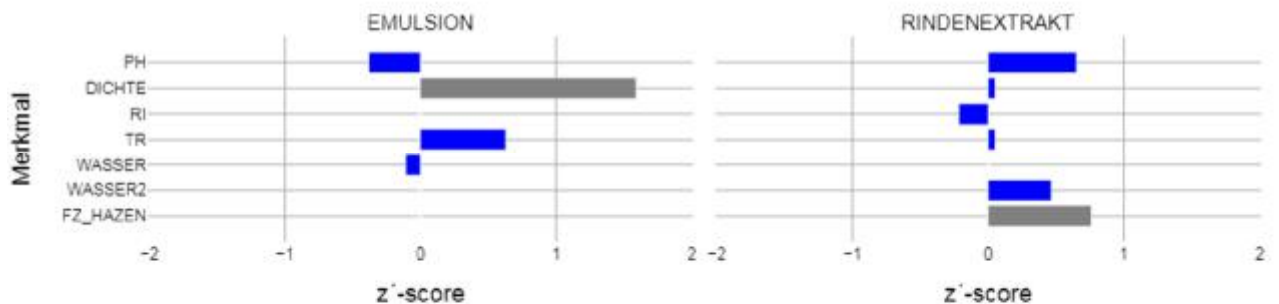


Abbildung 59: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 13 (bestanden)

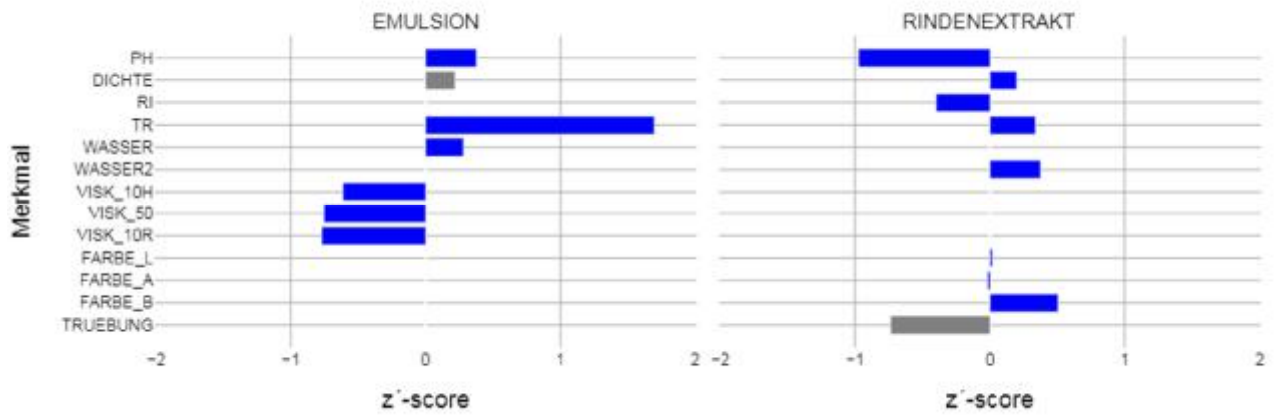


Abbildung 60: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 14 (bestanden)

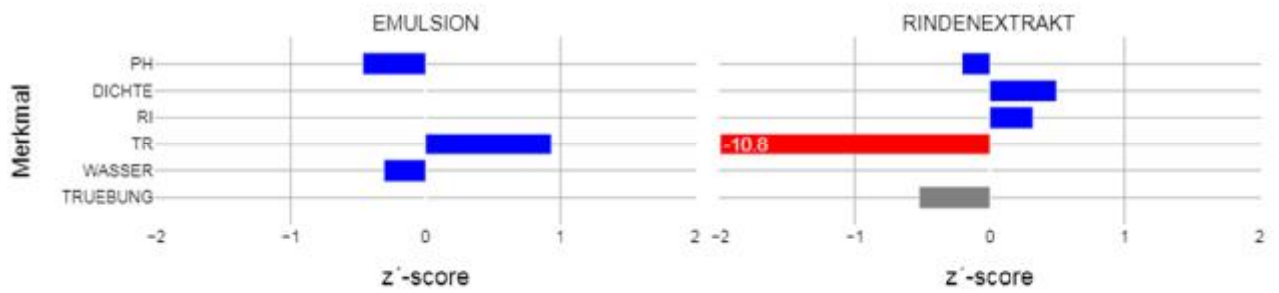


Abbildung 61: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 15 (bestanden)

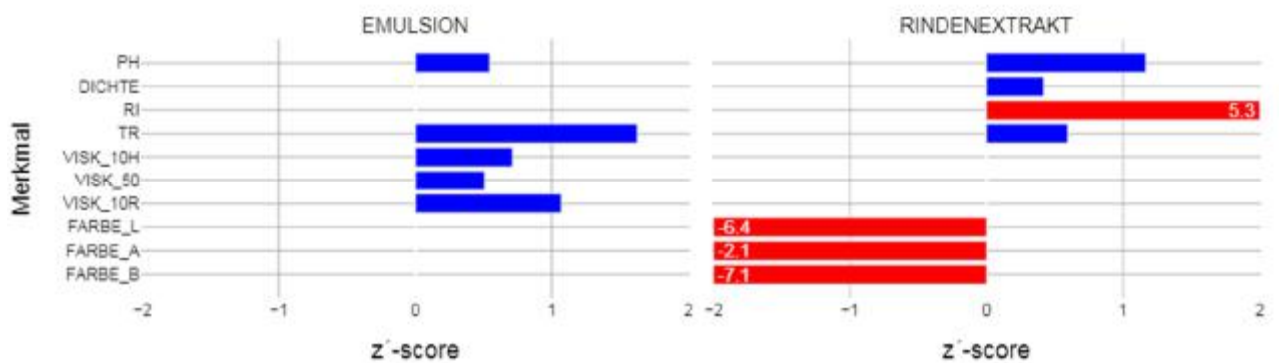


Abbildung 62: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 16 (nicht bestanden)

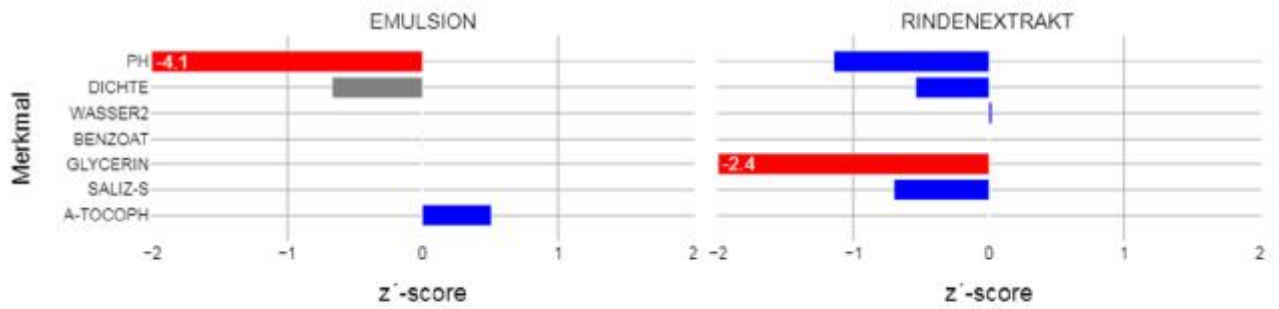


Abbildung 63: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 17 (nicht bestanden)



Abbildung 64: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 18 (bestanden)

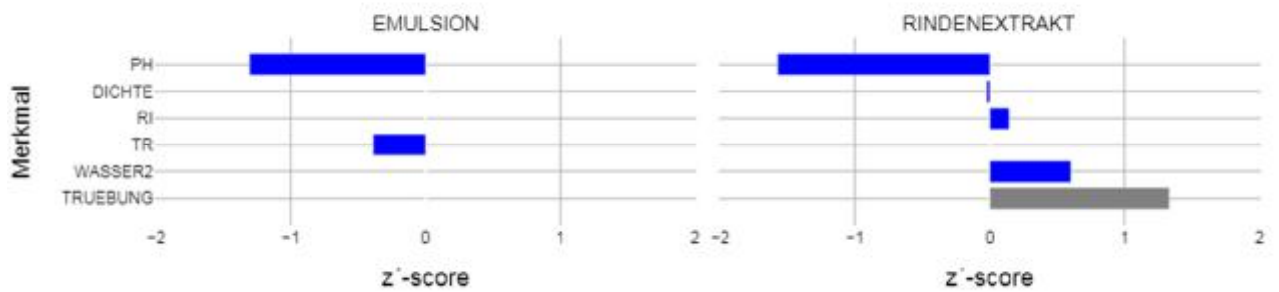


Abbildung 65: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 19 (bestanden)

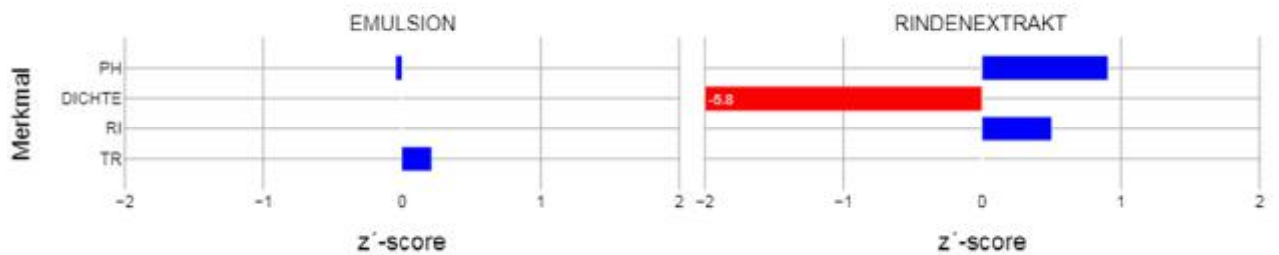


Abbildung 66: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 20 (bestanden)

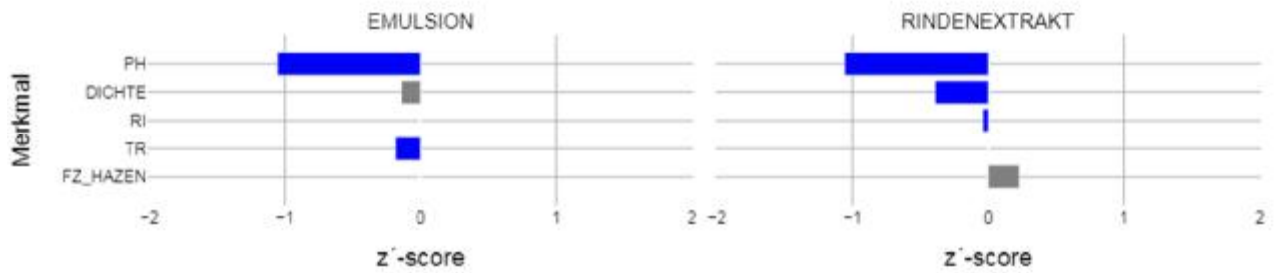


Abbildung 67: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 21 (bestanden)

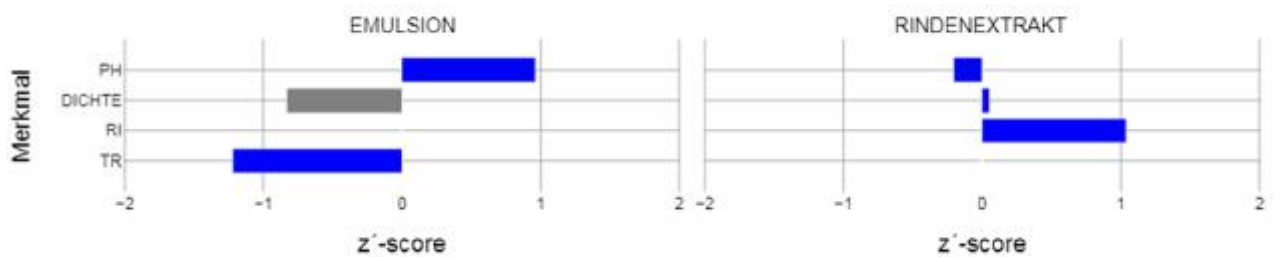


Abbildung 68: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 22 (bestanden)

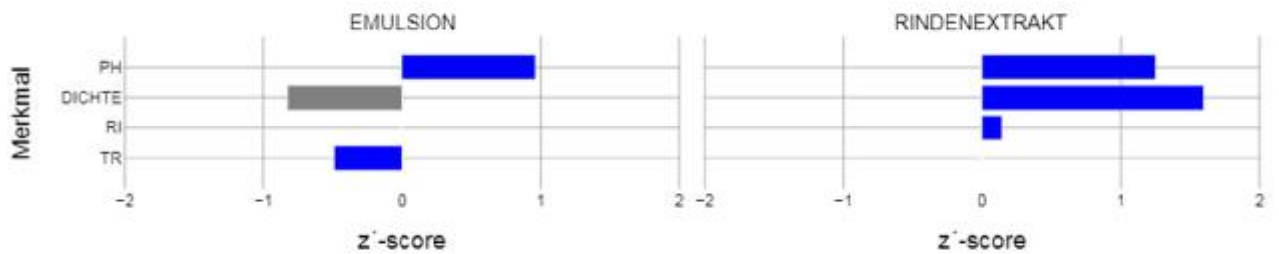


Abbildung 69: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 23 (bestanden)

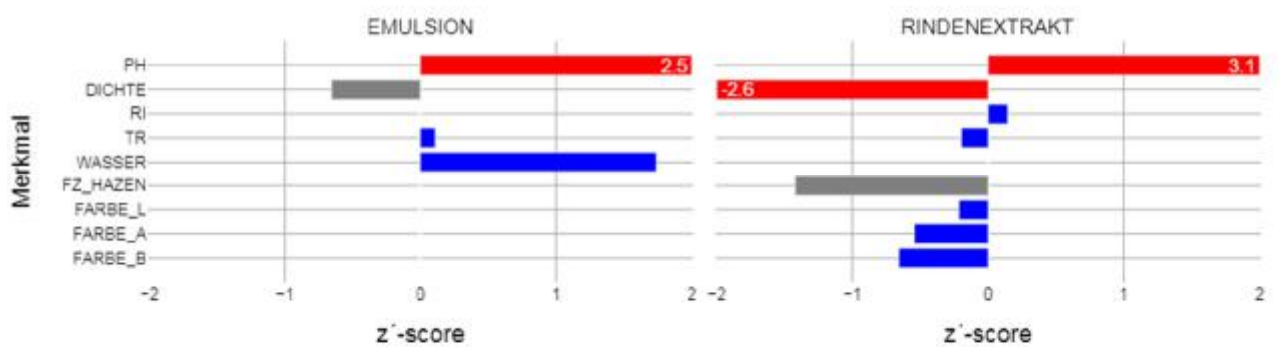


Abbildung 70: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 24 (nicht bestanden)

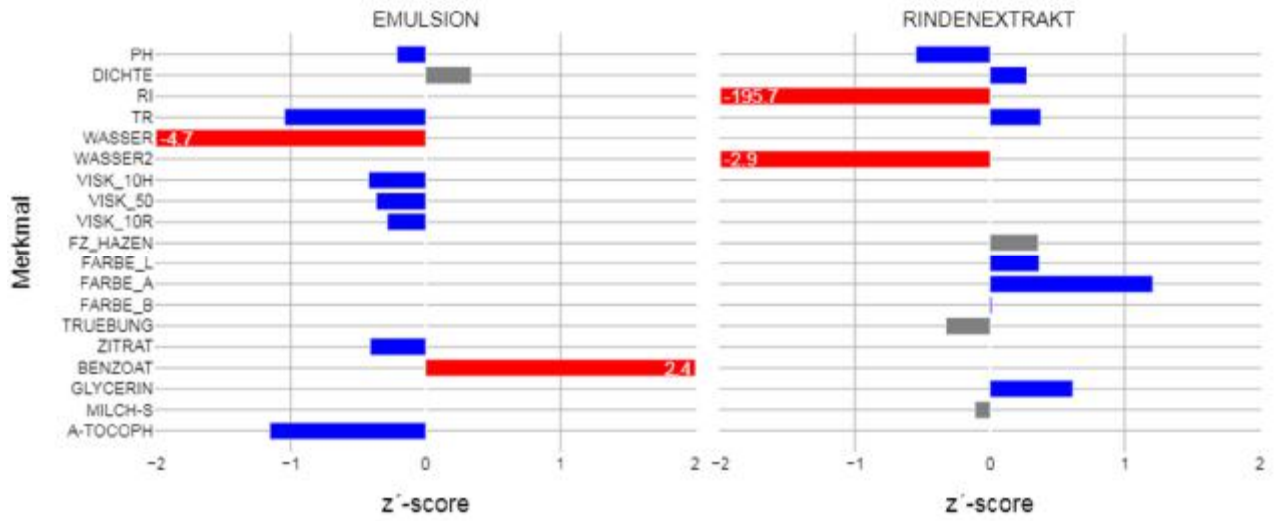


Abbildung 71: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 25 (nicht bestanden)

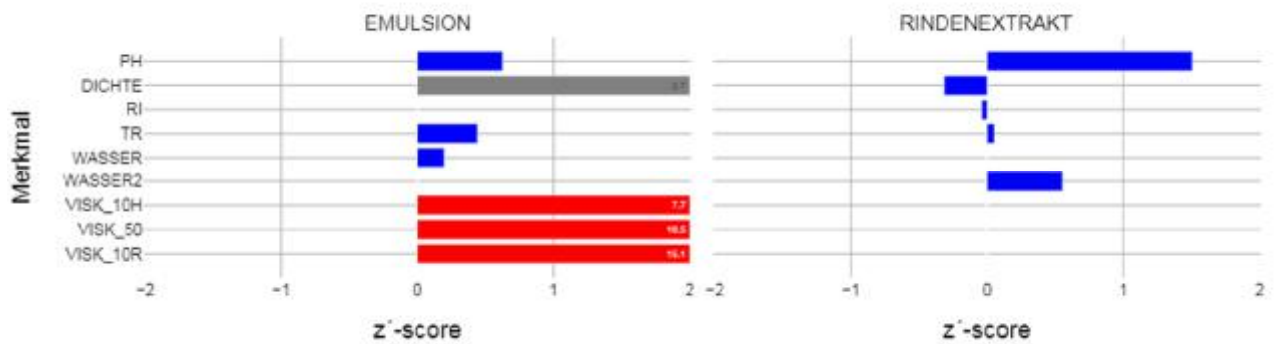


Abbildung 72: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 26 (nicht bestanden)

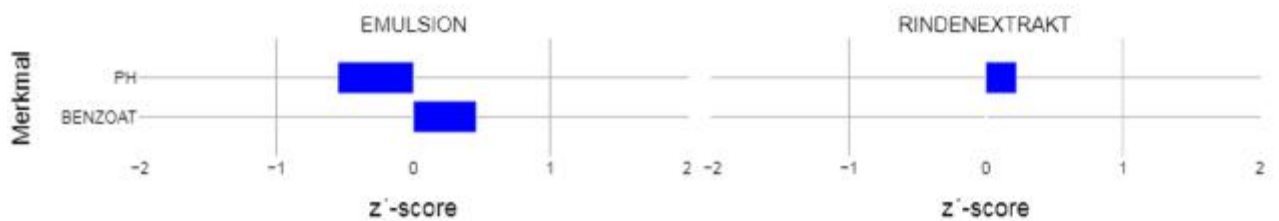


Abbildung 73: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 27 (keine Wertung, zu wenig Parameter)

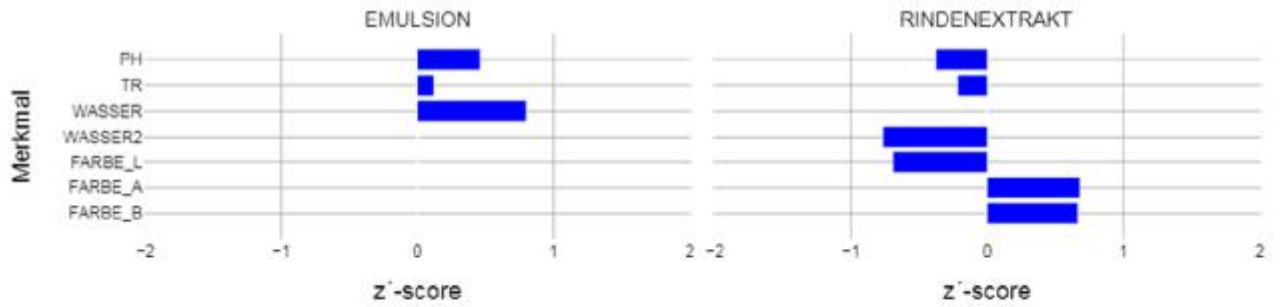


Abbildung 74: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 28 (bestanden)

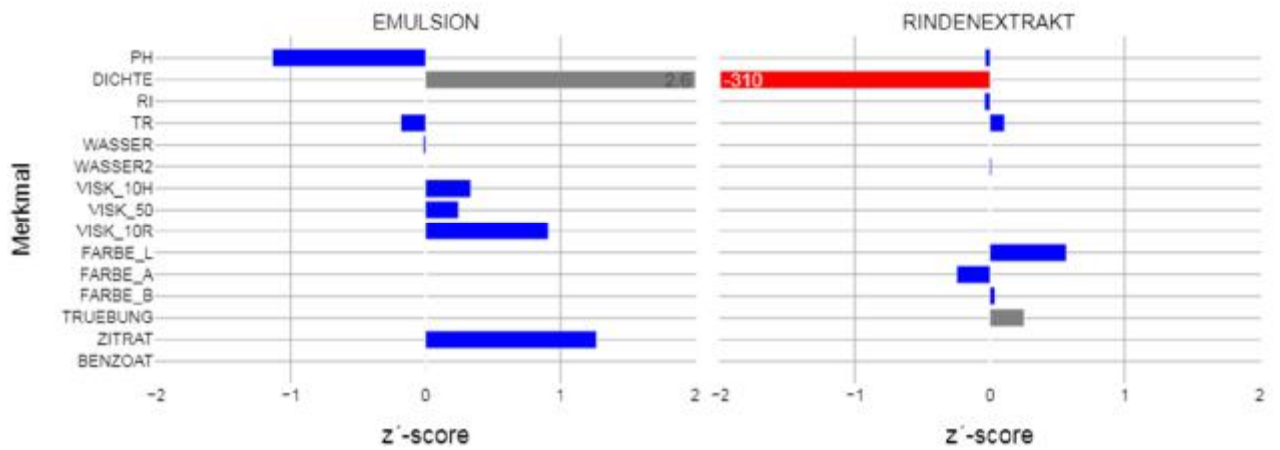


Abbildung 75: Zusammengefasste Ergebnisse von Labor 29