



Ringversuch 01/2003

Bestimmung physikalisch- chemischer Parameter in einem Shampoo

Durchgeführt von der Fachgruppe IX
der DGK

Darmstadt, im Januar 2004



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Statistische Auswertung der Messwerte	4
Ergebnisübersicht Trockenrückstand	5
Ergebnisübersicht pH-Wert	7
Ergebnisübersicht Dichte bei 20°C	9
Ergebnisübersicht Brechungsindex bei 20°C	11
Ergebnisübersicht Natrium-Laurylethersulfat	13
Ergebnisübersicht 2-Phenoxyethanol	15
Ergebnisübersicht Methylparaben	17
Ergebnisübersicht Propylparaben	19
Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Höppler	21
Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Brookfield	21
Zusammenfassung und Ausblick	23



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Allgemeines

Das Ziel der Fachgruppe war, mit einem Ringversuch in 2003 erstmalig ein Angebot für Laboratorien der kosmetischen Industrie zu schaffen, das eine Standortbestimmung bezüglich der Qualität der eigenen Analytik ermöglicht und zusätzlich auch zur externen analytischen Qualitätssicherung gemäß ISO /IEC 17025 dienen kann.

Es wurden 17 Labors im April 2003 angefragt, wobei 16 Labors später am Ringversuch teilnahmen.

Untersucht werden sollte ein handelsübliches Shampoo, das durch ein Mitglied der Fachgruppe aus der Produktion seines Betriebes in einem neutralem Gebinde zur Verfügung gestellt wurde.

Folgende zehn - nach Meinung der Fachgruppe typische und in der Praxis der Qualitätskontrolle relevante Prüfparameter - waren zur Prüfung vorgesehen:

1. Trockenrückstand, 2. pH-Wert, 3. Dichte bei 20 °C , 4. Brechungsindex bei 20 °C,
5. Natrium-Laurylethersulfat-Gehalt, 6. 2-Phenoxyethanol-Gehalt, 7. Methylparaben-Gehalt, 8. Propylparaben-Gehalt, 9. kinematische Viskosität bei 20 °C (Methode nach Höppler), 10. kinematische Viskosität bei 20 °C (Methode nach Brookfield),

Dieser erste Ringversuch der Fachgruppe wurde als Laborvergleichsuntersuchung konzipiert und dient nicht der Validierung von Prüfmethoden, daher wurden den Teilnehmern keine bestimmten Prüfmethoden vorgegeben.

Der Probenversand wurde im Mai 2003 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Labors erfolgte dann bis August 2003. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte im Herbst 2003. Diese statistische Auswertung und die Diskussion der Ergebnisse auf der Fachgruppensitzung am 12.12.2003 in Darmstadt bilden die Grundlage für dieses Ringversuchsprotokoll.



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Statistische Auswertung der Messwerte

Die erhaltenen Messwerte der Teilnehmer wurden nach ISO 5725 (DIN 38402-A 42) mit der kommerziell erhältlichen Software RING (Hersteller: QuoData GmbH, Dresden) statistisch ausgewertet. Entsprechend dieser ISO-Norm wurden Ausreißerwerte eliminiert und statistische Eckdaten ermittelt. Eine Qualitätsbewertung von Laboratorien kann auf Grundlage normierter Abweichungen der jeweiligen Analysenergebnisse von einem konventionell richtigen Wert („Sollwert“, hier: Mittelwert der Labormesswerte ohne Ausreißer) erfolgen. Diese Abweichungen der Analysenergebnisse vom Sollwert werden in sogenannten Z-Scores ausgedrückt:

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

Unter der Annahme, dass die Analysenergebnisse 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 (+ = zuviel gefunden, - = zu wenig gefunden).

Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

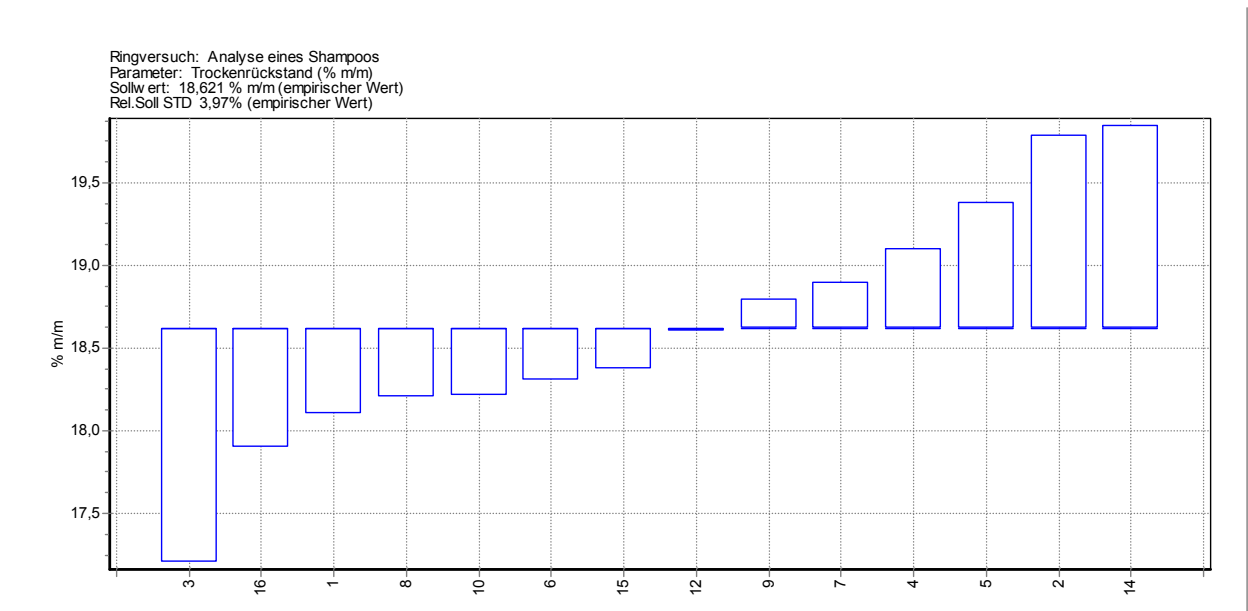
Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 14 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 18,621 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,97 %.

Tabelle 1. Messwerte Trockenrückstand, (k.A. = keine Angabe)

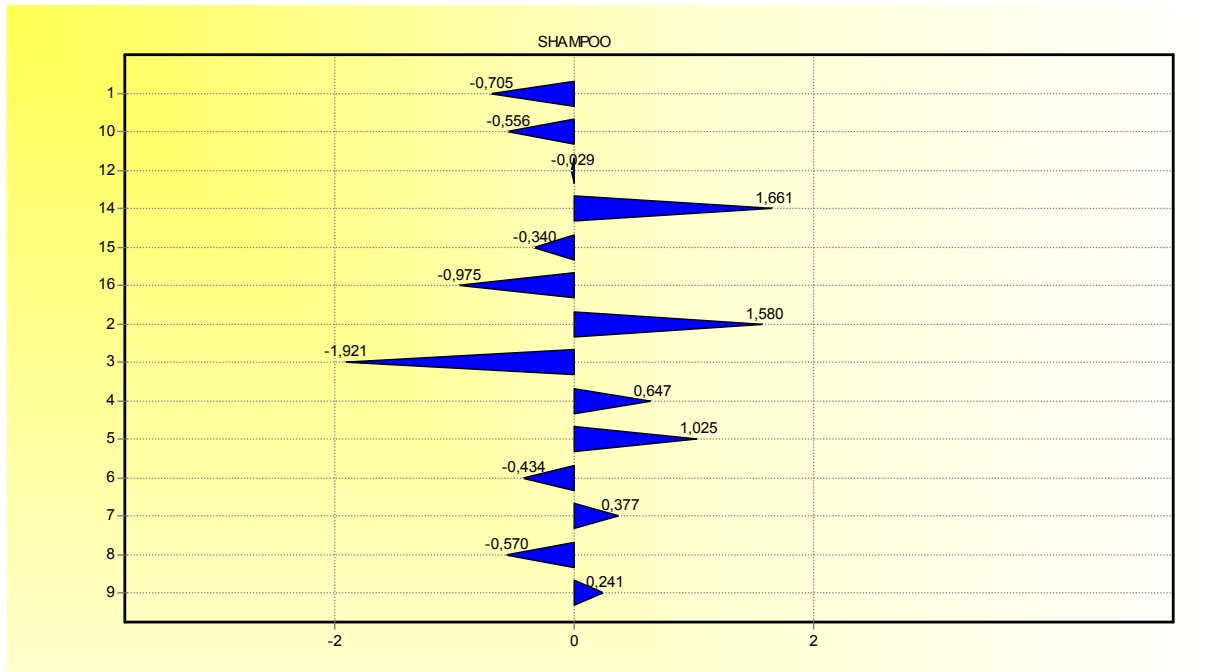
Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (% m/m)	18,10	19,79	17,20	19,10	19,38	18,30	18,90	18,20
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (% m/m)	18,80	18,21	k.A.	18,60	k.A.	19,85	18,37	17,90

Bild 1. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 2. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

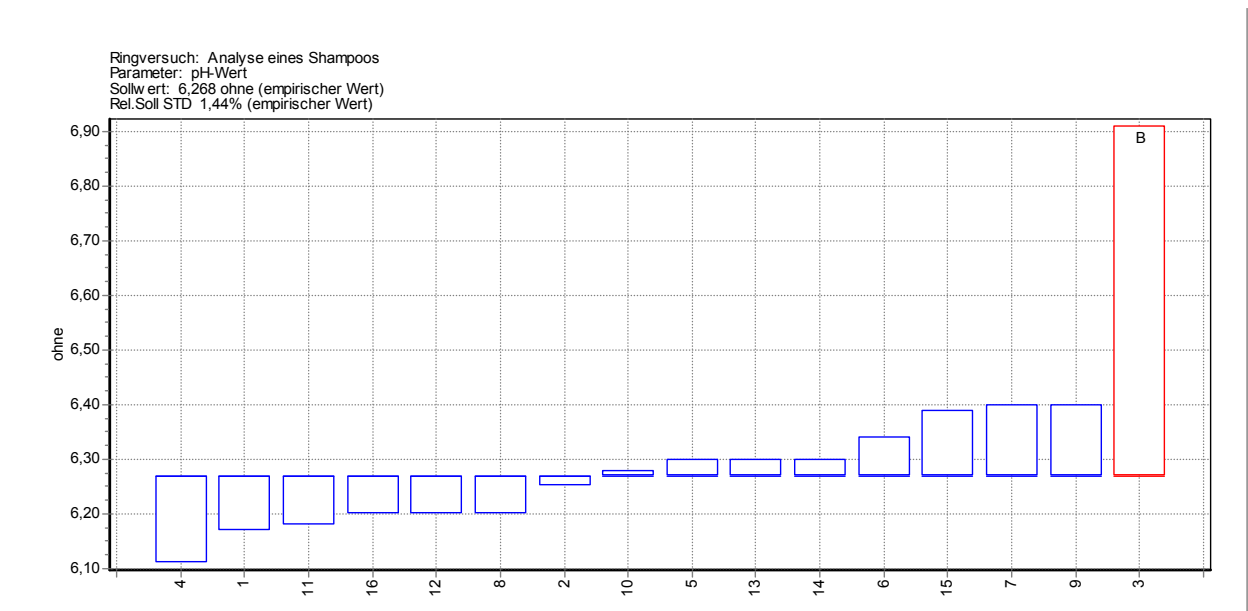
Ergebnisübersicht pH-Wert

Den Parameter pH-Wert bestimmten 16 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 6,268, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,44%. Der Messwert von Labor Nr. 3 ist ein Ausreißer.

Tabelle 2. Messwerte pH-Wert, (k.A. = keine Angabe)

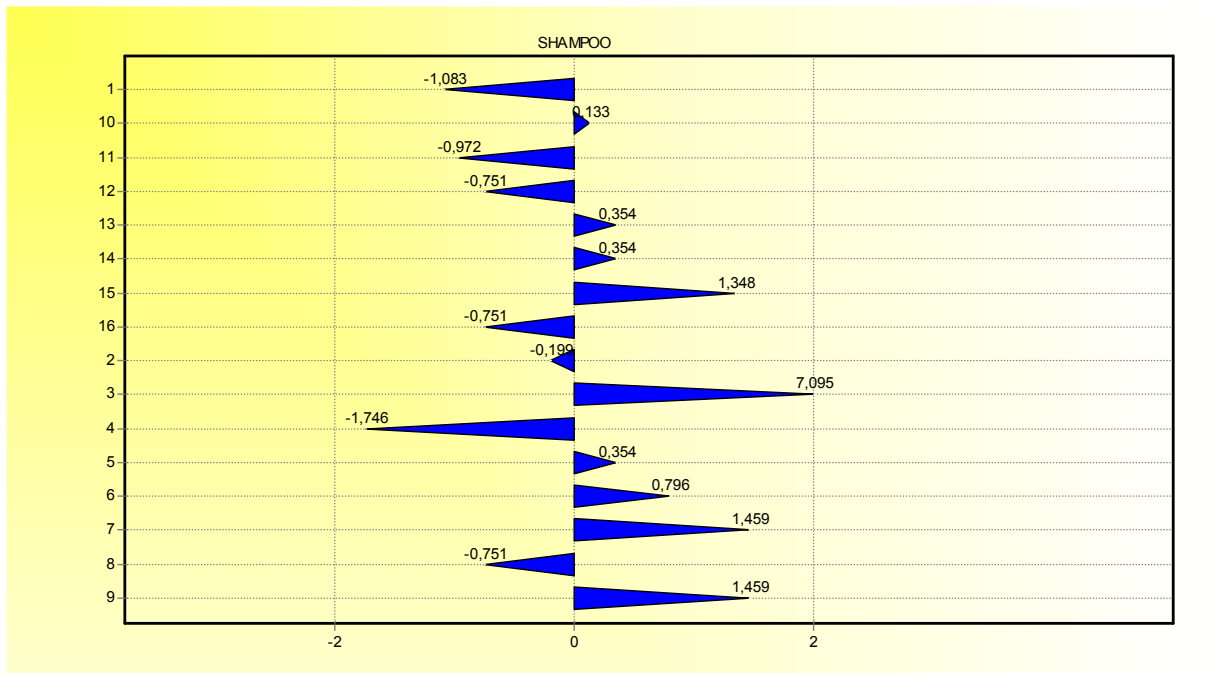
Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert	6,17	6,25	6,91	6,11	6,30	6,34	6,40	6,20
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert	6,40	6,28	6,18	6,20	6,30	6,30	6,39	6,20

Bild 3. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 4. pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

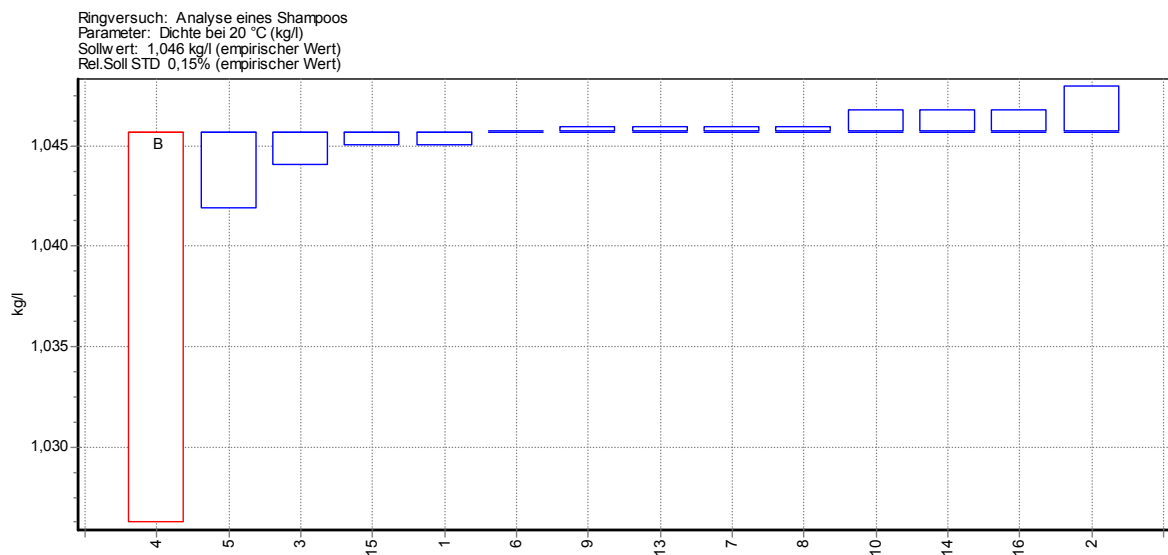
Ergebnisübersicht Dichte bei 20°C

Den Parameter Dichte bei 20°C bestimmten 14 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,046 kg/l, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,15 %. Der Messwert von Labor Nr. 4 ist ein Ausreißer.

Tabelle 3. Messwerte Dichte bei 20°C (k.A. = keine Angabe)

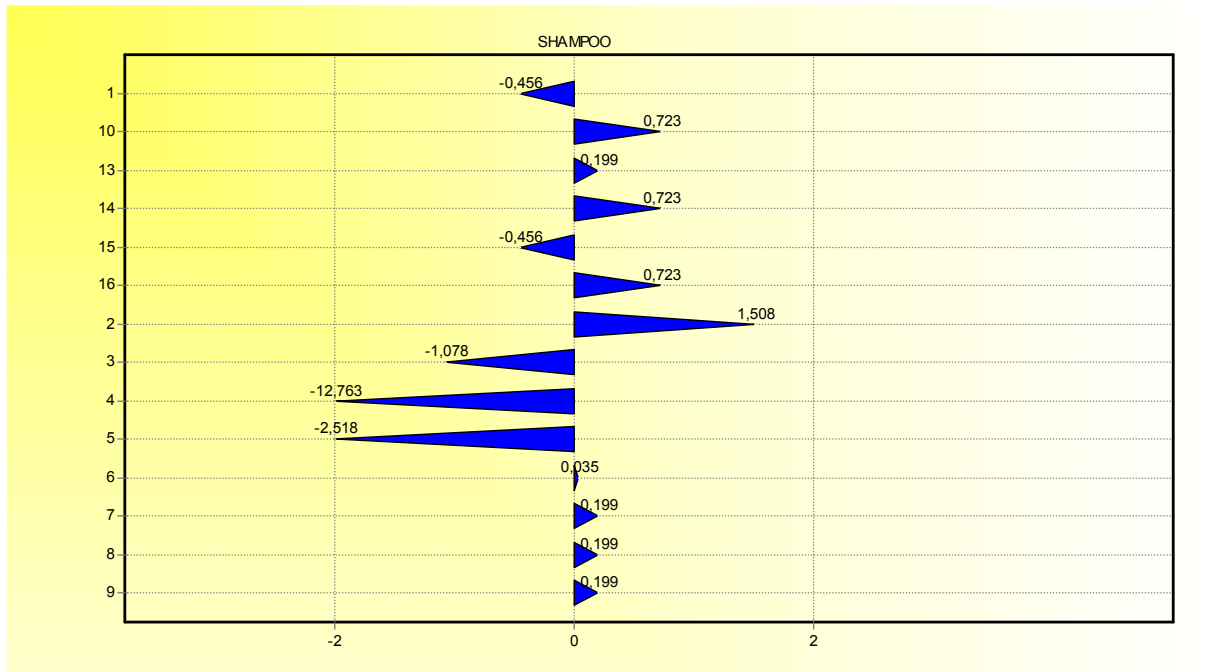
Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (kg/l)	1,0450	1,0480	1,0441	1,0264	1,0417	1,0455	1,0460	1,0460
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (kg/l)	1,0460	1,0466	k.A.	k.A.	1,0460	1,0466	1,0450	1,0466

Bild 5. Dichte bei 20°C, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 6. Dichte bei 20°C, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

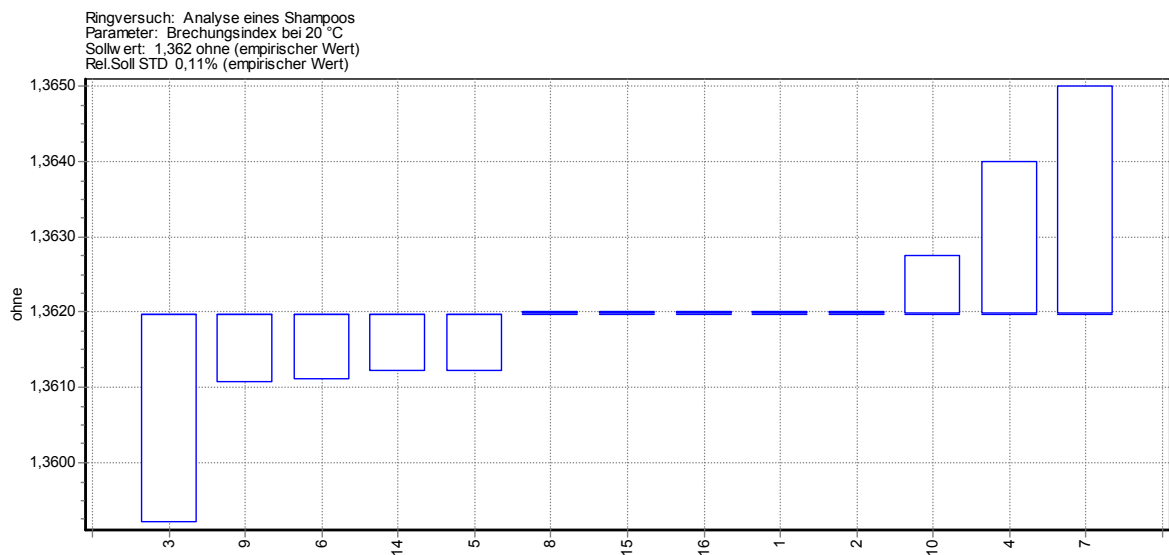
Ergebnisübersicht Brechungsindex bei 20°C

Den Parameter Brechungsindex bestimmten 13 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,362, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,11 %.

Tabelle 4. Messwerte Brechungsindex, (k.A. = keine Angabe)

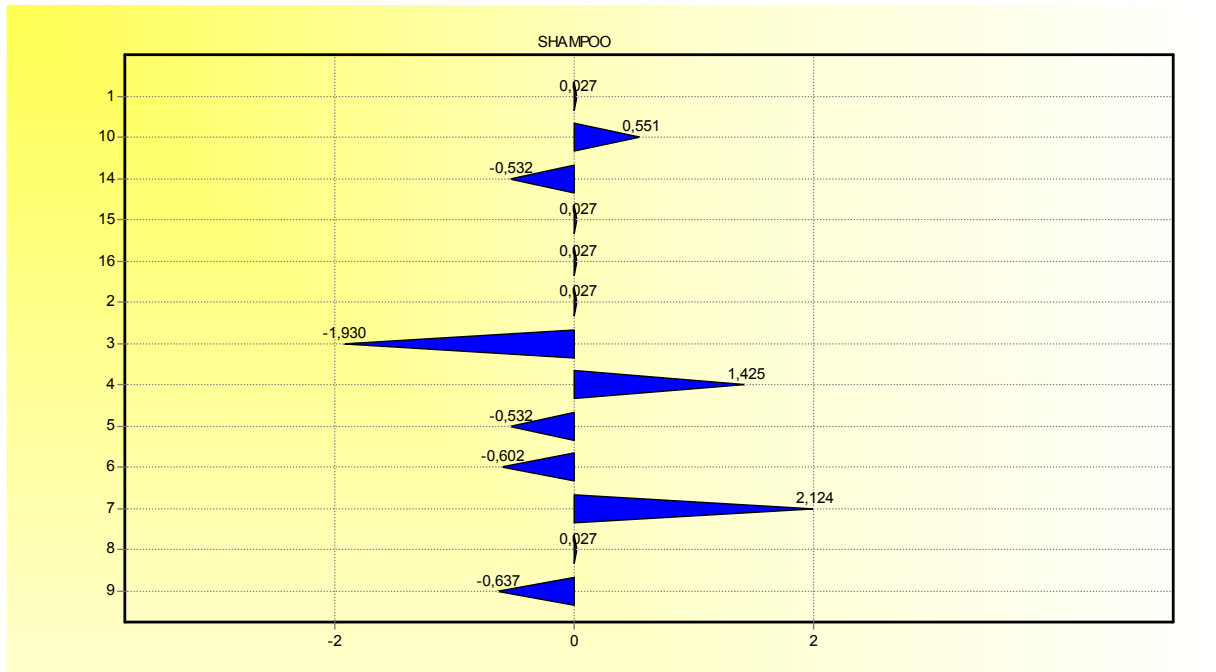
Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert	1,3615	1,3615	1,3594	1,3640	1,3614	1,3612	1,3650	1,3620
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert	1,3611	1,3625	k.A.	k.A.	k.A.	1,3614	1,3620	1,3620

Bild 7. Brechungsindex, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 8. Brechungsindex, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Ergebnisübersicht Natrium-Laurylethersulfat

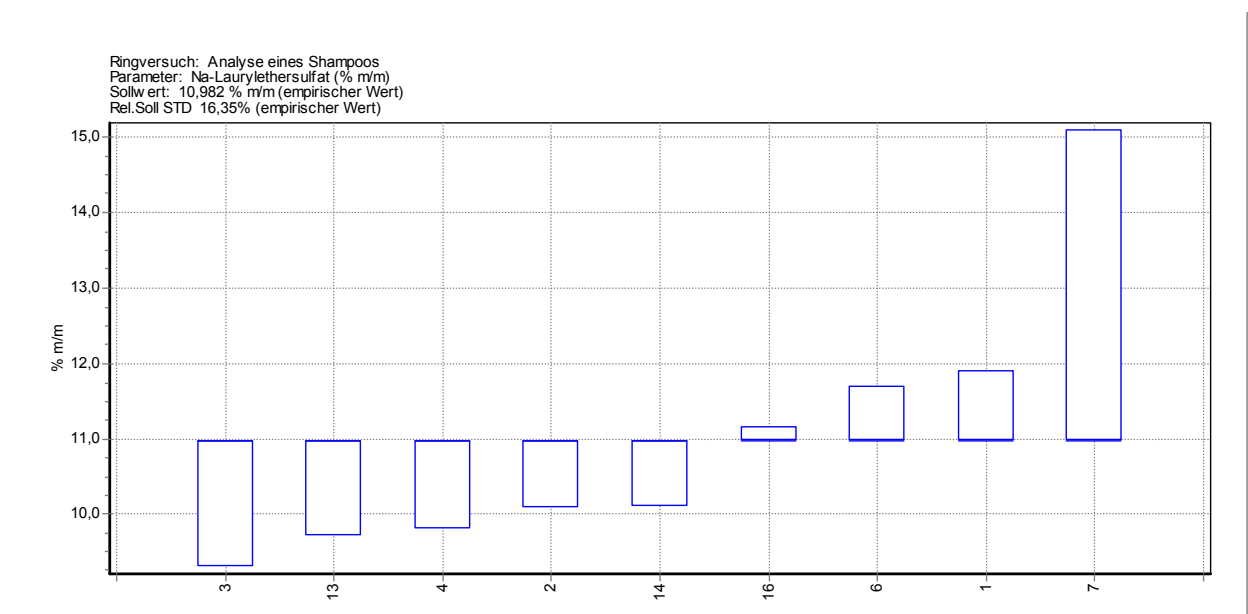
Den Parameter Natrium-Laurylethersulfat bestimmten 9 Labors, der errechnete Labor-mittelwert beträgt 10,982 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 16,35 %.

Tabelle 5. Messwerte Natrium-Laurylethersulfat (k.A. = keine Angabe)

Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (% m/m)	11,9	10,1	9,3	9,8	k.A.	11,7	15,1	k.A.
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (% m/m)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	9,7*	10,1	k.A.	11,2

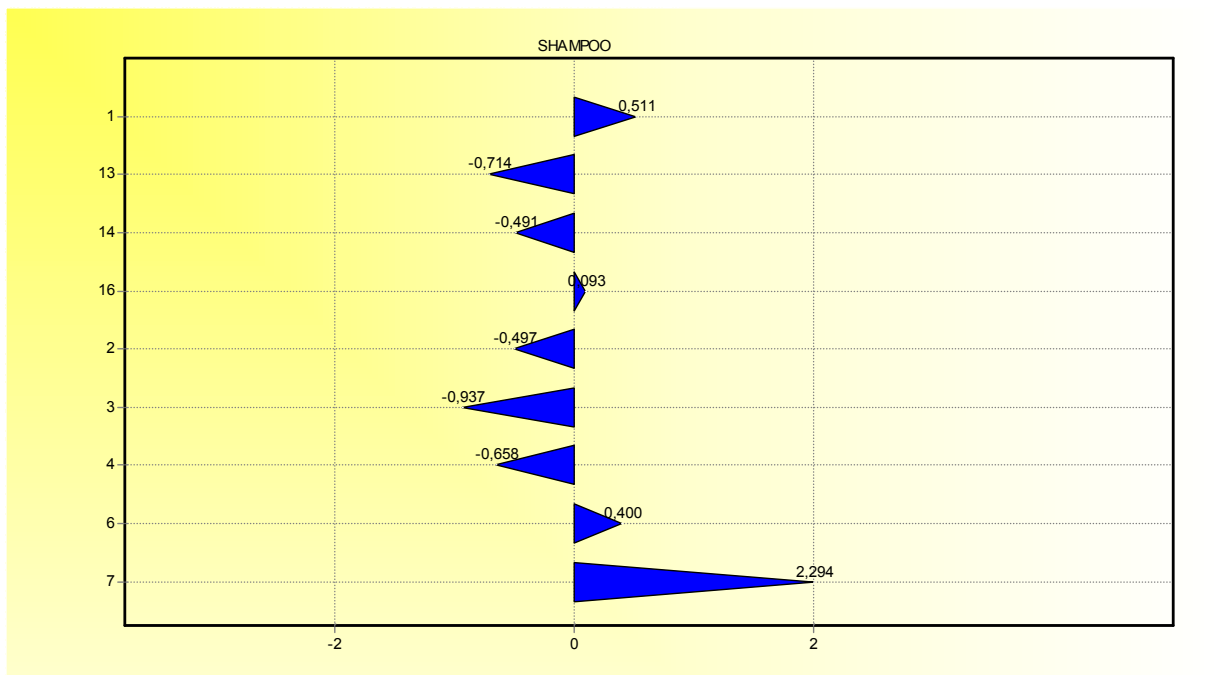
(Der kommunizierte Messwert von Labor Nr. 13 war 251×10^{-4} mol/100g und wurde von der Fachgruppe mit einer Molmasse von 385 g/mol zu 9,7 % umgerechnet)

Bild 9. Natrium-Laurylethersulfat, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 10. Natrium-Laurylethersulfat, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

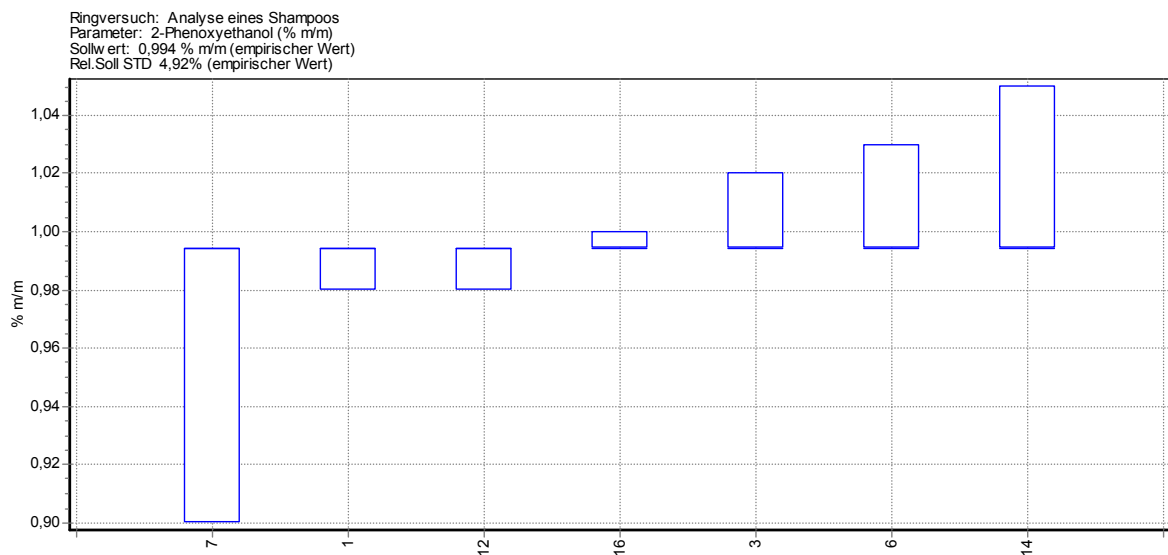
Ergebnisübersicht 2-Phenoxyethanol

Den Parameter 2-Phenoxyethanol bestimmten 7 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,994 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,92 %.

Tabelle 1. Messwerte 2-Phenoxyethanol, (k.A. = keine Angabe)

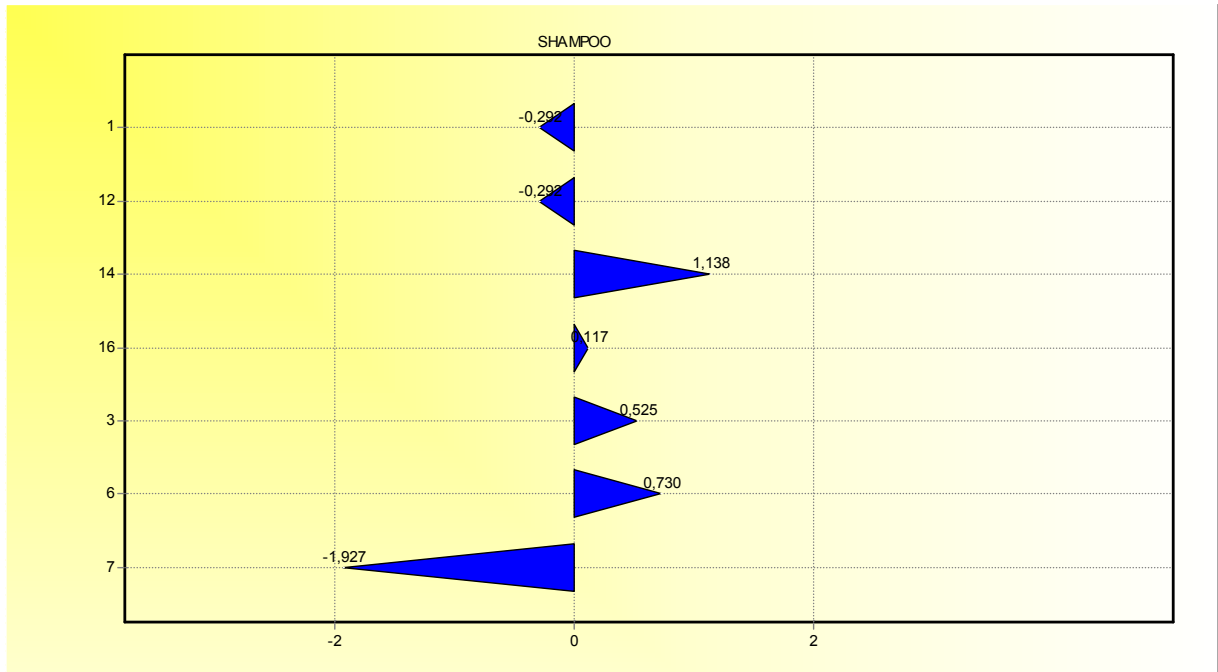
Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (% m/m)	0,98	k.A.	1,02	k.A.	k.A.	1,03	0,90	k.A.
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (% m/m)	k.A.	k.A.	k.A.	0,98	k.A.	1,05	k.A.	1,00

Bild 11. 2-Phenoxyethanol, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 12. 2-Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

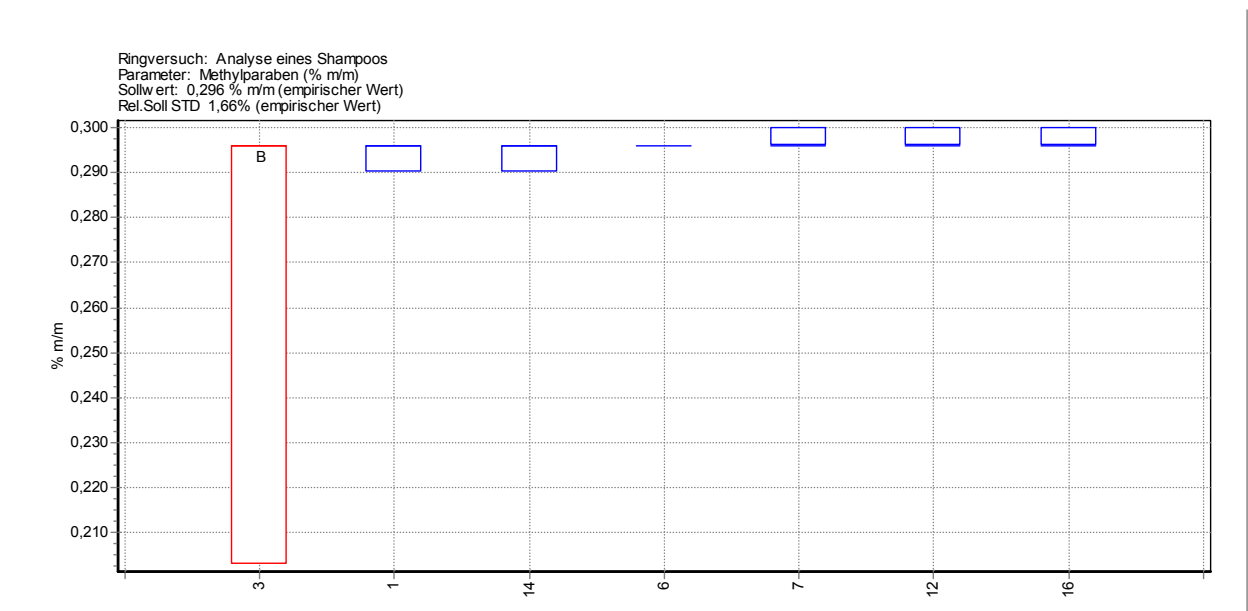
Ergebnisübersicht Methylparaben

Den Parameter Methylparaben bestimmten 7 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,296 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,66 %. Der Messwert von Labor Nr. 3 ist ein Ausreißer.

Tabelle 1. Messwerte Methylparaben, (k.A. = keine Angabe)

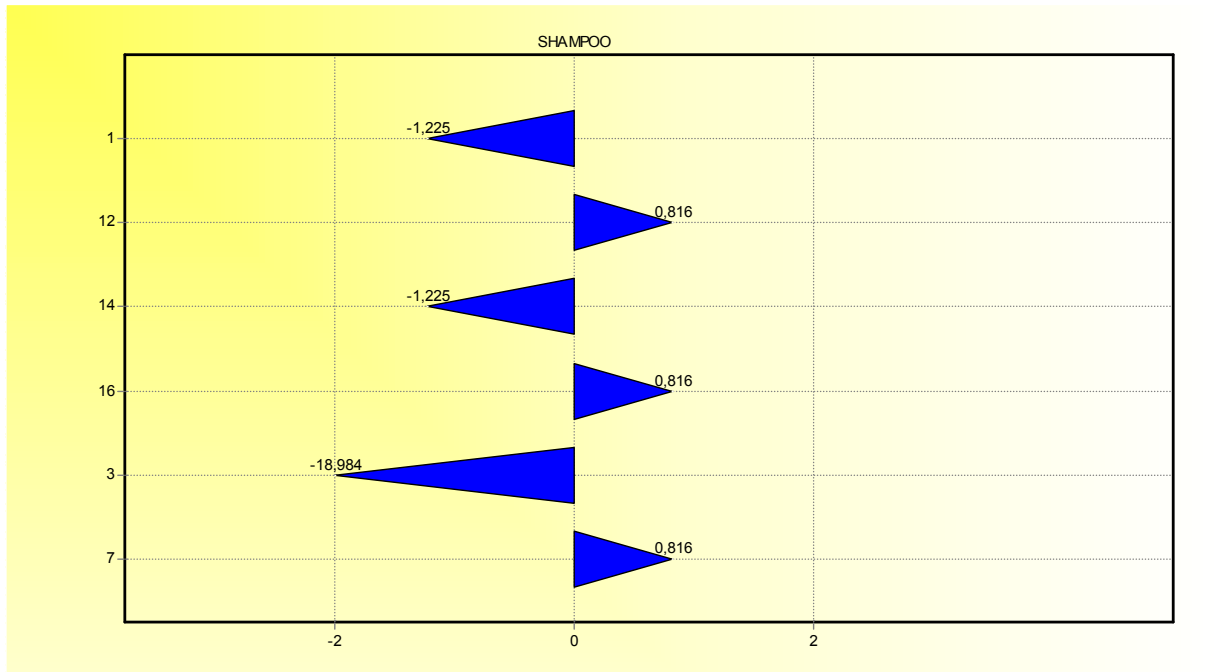
Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (% m/m)	0,29	k.A.	0,20	k.A.	k.A.	0,30	0,30	k.A.
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (% m/m)	k.A.	k.A.	k.A.	0,30	k.A.	0,29	k.A.	0,30

Bild 13. Methylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 14. Methylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

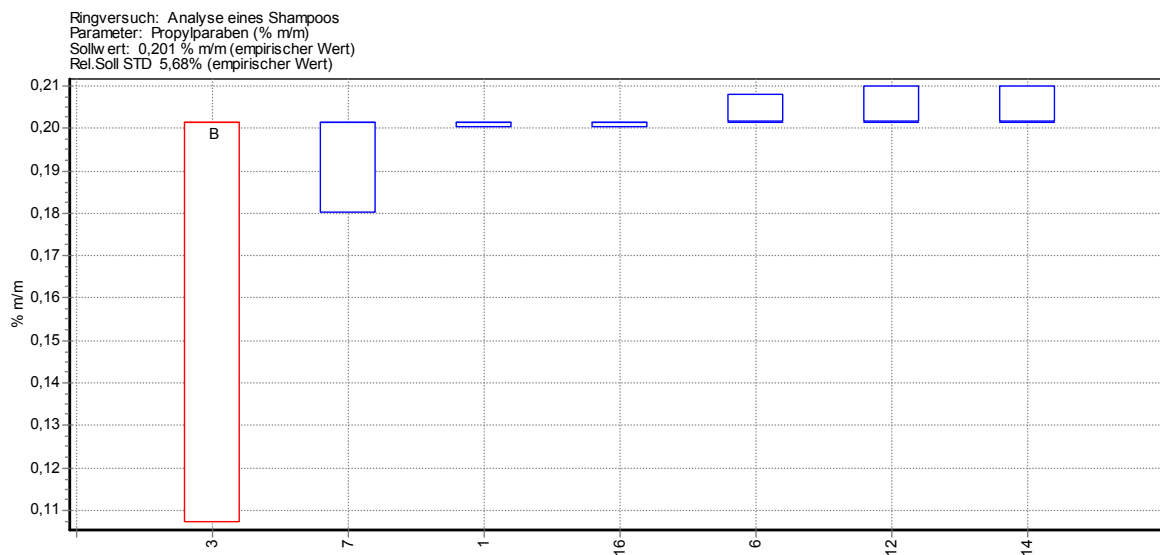
Ergebnisübersicht Propylparaben

Den Parameter Propylparaben bestimmten 7 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,201 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 5,68 %. Der Messwert von Labor Nr. 3 ist ein Ausreißer.

Tabelle 8. Messwerte Propylparaben, (k.A. = keine Angabe)

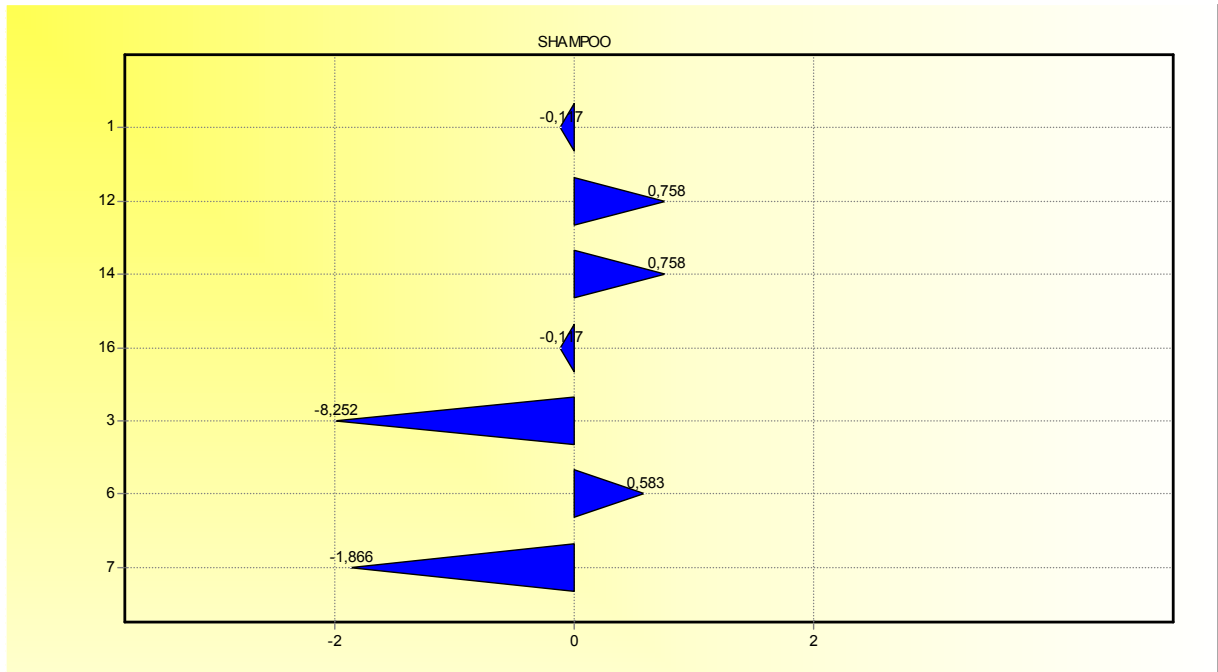
Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (% m/m)	0,20	k.A.	0,11	k.A.	k.A.	0,21	0,18	k.A.
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (% m/m)	k.A.	k.A.	k.A.	0,21	k.A.	0,21	k.A.	0,20

Bild 15. Propylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Bild 16. Propylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

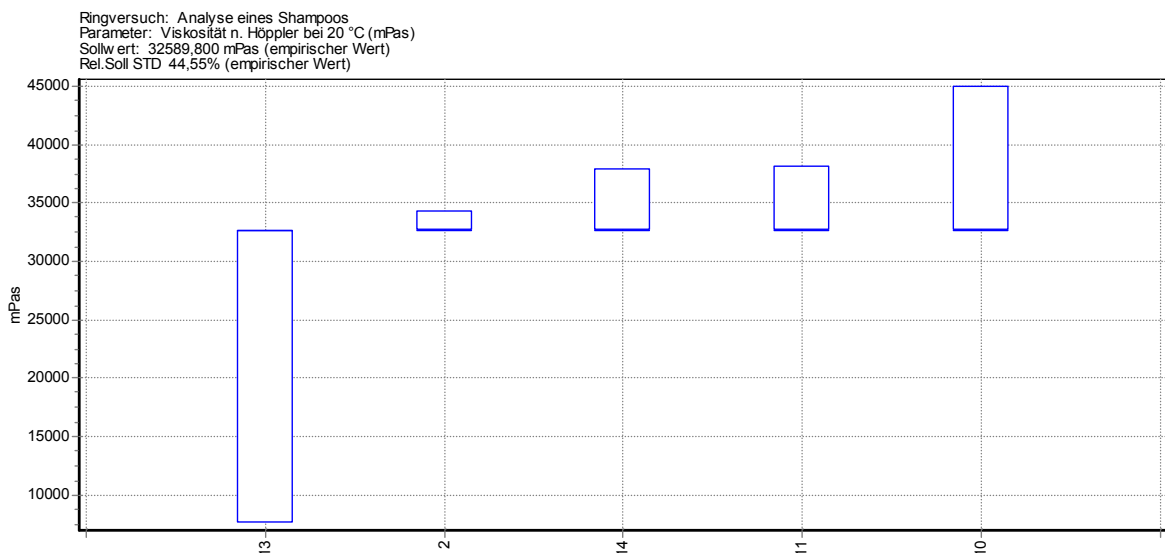
Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Höppler

Den Parameter Viskosität (Methode nach Höppler) bestimmten 5 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 32.589 mPa*s, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 44,55 %. Aufgrund der geringen Teilnehmerzahl und der starken Streuung wurde auf eine Ermittlung von Z-scores verzichtet

Tabelle 9. Messwerte Viskosität (Methode nach Höppler, k.A. = keine Angabe)

Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (mPa*s)	k.A.	34.336	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (mPa*s)	k.A.	45.000	38.179	k.A.	7.550	37.884	k.A.	k.A.

Bild 17. Viskosität, Methode nach Höppler, Graphische Darstellung der Messwerte



Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

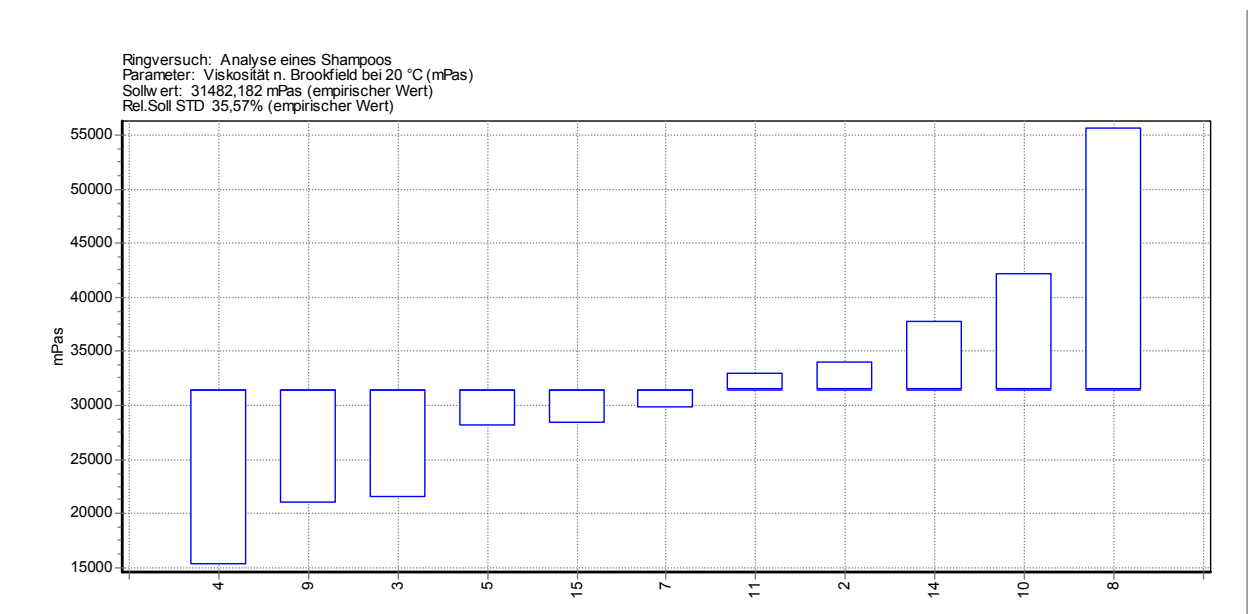
Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Brookfield

Den Parameter Viskosität (Methode nach Brookfield) bestimmten 11 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 31.482 mPa*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 35,57 %. Aufgrund der offenbar methodisch bedingten starken Streuung wurde auf eine Ermittlung von Z-Scores verzichtet

Tabelle 10. Messwerte Viskosität, Methode nach Brookfield, (k.A. = keine Angabe)

Labor	1	2	3	4	5	6	7	8
Messwert (mPa*s)	k.A.	34.000	21.400	15.200	28.000	k.A.	29.800	55.700
Labor Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Messwert (mPa*s)	20.900	42.240	32.960	k.A.	k.A.	37.760	28.344	k.A.

Bild 18. Viskosität, Methode nach Brookfield, Graphische Darstellung der Messwerte





Protokoll des Ringversuchs 1/2003 der DGK-Fachgruppe Analytik zur Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem handelsüblichen Shampoo

Zusammenfassung und Ausblick

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann dieser erste Ringversuch nach Meinung der Fachgruppe Analytik dazu dienen, den beteiligten Laboratorien eine Standortbestimmung im Vergleich zu anderen Laboratorien ermöglichen.

Es handelt sich natürlich um eine Momentaufnahme; um zu weiteren Aussagen zu kommen, plant die Fachgruppe einen neuen Ringversuch mit der Matrix Shampoo in 2004 durchzuführen.

Anzumerken ist, dass in diesem Ringversuch auf eine differenzierte Auswertung nach den durch die Teilnehmer verwendeten Untersuchungsmethoden verzichtet wurde, die dazu dienen könnte, festgestellte Streuungen wie z.B. bei den Viskositätsmessungen aufzuklären. Es wurden zunächst einfach nur die erhaltenen Messwerte verglichen.

Um insgesamt zu einer „validieren“ statistische Auswertung zu gelangen, ist es nach Meinung der Fachgruppe unbedingt notwendig, eine höhere Teilnehmerzahl anzustreben.

Eine mögliche Verbesserung wäre auch eine statistische Auswertung mit einer robusten Statistik (Q-Methode mit Huber Schätzer, siehe DIN 38402-A 45), wie sie z.B. für Ringversuche im Bereich Trinkwasseranalytik eingesetzt wird.