

Ringversuch 01/2004

Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter in einem Anti-Schuppen- Shampoo

Durchgeführt von der Fachgruppe IX
der DGK

Darmstadt, im Januar 2005

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Allgemeines	3
Statistische Auswertung der Messwerte	4
Zusammenfassung der Messwerte.....	6
Ergebnisübersicht Trockenrückstand	7
Ergebnisübersicht pH-Wert.....	9
Ergebnisübersicht Dichte bei 20°C	11
Ergebnisübersicht Brechungsindex bei 20°C	13
Ergebnisübersicht anionische Tenside	15
Ergebnisübersicht 2-Phenoxyethanol	17
Ergebnisübersicht Methylparaben	19
Ergebnisübersicht Propylparaben.....	21
Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Höppler	23
Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Brookfield.....	25
Ergebnisübersicht 1,2-Propandiol.....	28
Ergebnisübersicht Zinc Pyrithione	30
Ergebnisübersicht Piroctone Olamine	34
Zusammenfassung und Ausblick.....	36

Allgemeines

Im Jahr 2003 wurde durch die Fachgruppe erstmalig ein Ringversuch durchgeführt, der für Laboratorien der kosmetischen Industrie als Angebot dienen sollte, eine Standortbestimmung bezüglich der Qualität der eigenen Analytik zu ermöglichen (Ringversuchsauswertung siehe ww.dgk-ev.de). An diesem ersten Ringversuch nahmen 16 Laboratorien teil.

Aufgrund der positiven Resonanz entschied sich die Fachgruppe, in 2004 einen weiteren Ringversuch durchzuführen. An diesem zweiten Ringversuch nahmen 35 Laboratorien teil.

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

Untenstehende - nach Meinung der Fachgruppe typische und in der Praxis der Qualitätskontrolle relevante Prüfparameter eines Anti-Schuppen-Shampoos - waren zur Prüfung vorgesehen:

1. Trockenrückstand, 2. pH-Wert, 3. Dichte bei 20 °C , 4. Brechungsindex bei 20 °C,
5. Summe anionischer Tenside, berechnet als Natrium-Laurylethersulfat, 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), 11. 1,2-Propandiol, 12. Zinc Pyrithione, 13. Climbazole, 14. Piroctone Olamine

Wie schon beim ersten Ringversuch im Jahre 2003 wurde der Ringversuch als Laborvergleichsuntersuchung konzipiert und dient nicht der Validierung von Prüfmethoden, daher wurden den Teilnehmern keine bestimmten Prüfmethoden vorgegeben.

Der Probenversand wurde im Juli 2004 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Labors erfolgte dann bis 30. September 2004. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte am 25./26.10.2004. Die statistische Auswertung und die Diskussion der Ergebnisse auf der Fachgruppensitzung am 11.12.2004 in Ladenburg bilden die Grundlage für dieses Ringversuchsprotokoll.

Statistische Auswertung der Messwerte

Die Kriterien für die Durchführung von Ringversuchen zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien sind z.B. in der DIN 38402-A 45 festgelegt.

Die erhaltenen Messwerte der Teilnehmer wurden daher gemäß DIN 38402-A 45 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 Labormesswerte) erfolgen. Diese Abweichungen der Analysenergebnisse vom Sollwert werden in sogenannten 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-A 45, als Qualitätskriterium modifizierte Z-Scores, sogenannte Z_u -Scores heranzuziehen. Daher wurden 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).

Alle blauen Balken zeigen die Z_u Scores, die innerhalb des Toleranzbereiches von +/- 2 liegen. Alle gelben Balken zeigen die Z_u Scores, die größer sind als +/-2 und kleiner als +/- 3 (der Wert ist angegeben). Der Übersichtlichkeit wegen sind alle Z_u Scores, die größer sind als +/- 3 (rote Balken) bei dem Wert von 3 abgeschnitten, wobei auch hier der genaue Wert angegeben wird.

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

Assigned Value ist der durch die in der DIN angegebene Methode ermittelte Mittelwert der Messwerte (robuste Mittelwert Schätzung). Er entspricht nicht dem arithmetischen Mittel-

wert und er beinhaltet alle Messwerte, wobei allerdings Ausreißer mit einer anderen Wichtung gerechnet werden, als reguläre Messwerte.

Rel. Assigned s.d. ist die aus den Messwerten und dem Mittelwert errechnete relative Standardabweichung. Auch hier gilt die über die Ermittlung des Mittelwertes erläuterte Methodik.

Rel. Repeteability s.d. ist die Wiederhol-Standardabweichung.

Tolerance Limits sind die ermittelten 2-Sigma-Warn Grenzen, die man als Grenzwerte z.B. für eine Spezifikation eines kosmetischen Produktes einsetzen könnte, wenn die analytischen Werte an unterschiedlichen Prüforten (das können verschiedene Stationen in der Produktion oder auch unterschiedliche externe Laboratorien sein) ermittelt werden.

In der Praxis liegen die gewünschten Spezifikationsgrenzen oft wesentlich enger zusammen. Allerdings werden die Werte dann auch mit einer kleineren Bandbreite von Messstationen ermittelt, so dass insgesamt eine kleinere Standardabweichung zu erwarten ist.

VR ist die Vergleichs-Standardabweichung in Absolut-Werten.

Vr ist die Wiederhol-Standardabweichung in Absolut-Werten.

Zusammenfassung der Messwerte

Im folgenden sind die Messwerte und die durch die Software nach DIN 38402-A-45 ermittelten statistischen Werte aufgelistet.

Insgesamt haben 35 Laboratorien am Ringversuch teilgenommen. Es gab kein Labor, das alle Parameter bestimmen konnte. 3 Labore haben keine Ergebnisse abgegeben. 1 Labor hat die Ergebnisse so spät abgegeben, dass sie in der Auswertung nicht mehr berücksichtigt werden konnten. Insgesamt wären also maximal n=31 Ergebnisse zu erwarten gewesen.

Wenn möglich, wurde der theoretische Messwert aufgeführt, dieser wurde allerdings in der statistischen Berechnung nicht berücksichtigt, sondern wie vorher aufgeführt, der durch die Software ermittelte Assigned Mean Value. Die Messwerte sind nach steigender relativer Standardabweichung sortiert.

	n	Max	Min	Theor. Mean	Assigned Mean	Assigned % s.d.	Repeat. % s.d.	Tolerance Limits	
								+2 Sigma	- 2 Sigma
Brechungsindex bei 20 °C	20	1,3725	1,3676	n.a.	1,3700	0,1	0,0	1,3680	1,3720
Dichte bei 20 °C (kg/l)	29	1,0545	1,0430	n.a.	1,0480	0,1	0,0	1,0460	1,0510
pH-Wert bei 20 °C	30	6,9	6,7	n.a.	6,7	1,0	0,2	6,60	6,87
Climbazole (% m/m)	6	0,50	0,47	0,50	0,49	3,3	n.a.	0,46	0,52
Zinc Pyrithione (% m/m)	5	1,04	0,96	0,96	1,00	4,7	0,5	0,91	1,10
Trockenrückstand (% m/m)	29	23,7	18,7	n.a.	21,7	5,1	0,8	19,56	23,96
Phenoxyethanol (% m/m)	14	1,15	0,92	1,00	1,00	6,3	1,4	0,88	1,13
Propylene Glycol (% m/m)	7	1,83	0,86	1,50	1,49	7,1	1,5	1,29	1,71
WAS	17	13,89	10,65	n.a.	11,92	8,7	0,6	9,94	14,09
Propylparaben (% m/m)	13	0,13	0,06	0,10	0,10	8,9	1,7	0,08	0,12
Viskosität Brookfield, 25°C	19	7.735	4.905	n.a.	5.568	9,8	1,1	4.525	6.718
Methylparaben (% m/m)	13	0,31	0,16	0,20	0,19	10,5	1,0	0,15	0,24
Viskosität Höppler, 25°C	12	6.220	3.496	n.a.	4.327	17,5	0,5	2.924	5.997
Piroctone Olamine (% m/m)	7	1,21	0,42	0,50	0,51	20,4	2,2	0,32	0,75
Viskosität Hausmethode, 25°C	11	61.500	2.380	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Den Parameter Trockenrückstand bestimmten 29 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 21,703 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 5,06 %.

Tabelle 1. Messwerte Trockenrückstand

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert (% m/m)	20,98	23,65	21,04	23,55	21,74	21,80	21,42	22,63	21,23	21,43	22,71
Labor Nr.	12	17	18	19	21	22	24	25	26	26	27
Messwert (% m/m)	21,14	19,25	21,45	22,50	22,74	21,78	22,20	21,85	20,35	21,00	21,80
Labor Nr.	28	29	30	31	32	34	35				
Messwert (% m/m)	21,21	21,25	23,20	21,76	20,60	18,70	22,80				

Bild 1. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte

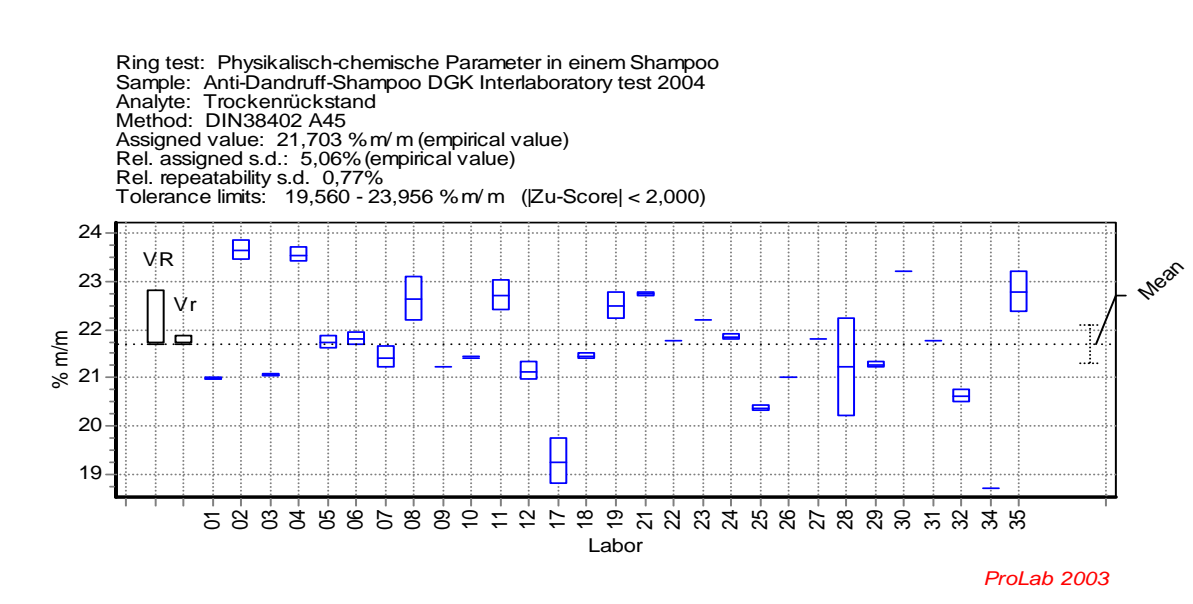
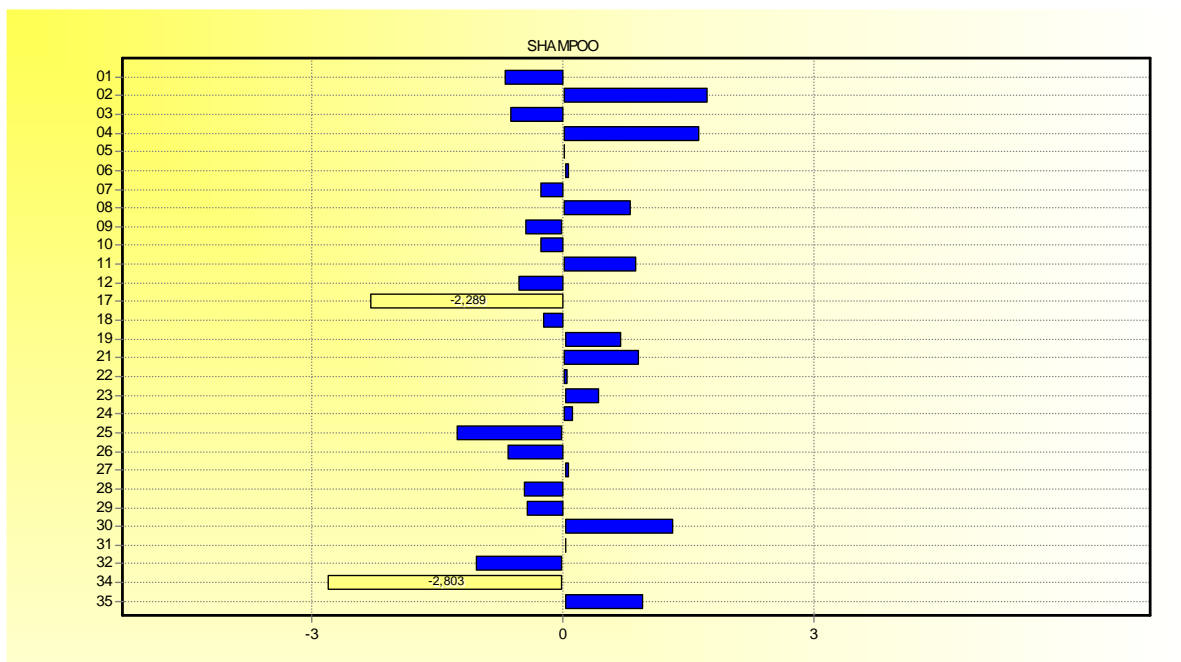


Bild 2. Trockenrückstand, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung des Trockenrückstands: Da die Formulierung neben Wasser auch ca. 1,5 % 1,2-Propandiol enthielt, bestand Grund zu der Annahme, dass die Minderbefunde von Labor Nr. 35 und Labor Nr. 17 möglicherweise darauf zurückzuführen waren, dass 1,2-Propandiol unter den gewählten Bedingungen mitverdampft wurde.

Nach den Angaben der Teilnehmer waren die Analysezeiten der Trockengehaltsbestimmungen sehr unterschiedlich. Je nach Methode schwankten sie zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden. Die Präzision der Ergebnisse war unabhängig von der Analysezeit.

Ergebnisübersicht pH-Wert

Den Parameter pH-Wert bestimmten 30 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 6,736, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,99 %.

Tabelle 2. Messwerte pH-Wert

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messwert	6,69	6,76	6,68	6,66	6,91	6,70	6,90	6,82	6,72	6,68	6,78
Labor Nr.	12	17	18	19	21	22	23	24	25	26	27
Messwert	6,77	6,695	6,69	6,72	6,78	6,73	6,70	6,67	6,75	6,70	6,65
Labor Nr.	28	29	30	31	32	33	34	35			
Messwert	6,78	6,70	6,82	6,76	6,80	6,78	6,80	6,66			

Bild 3. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte

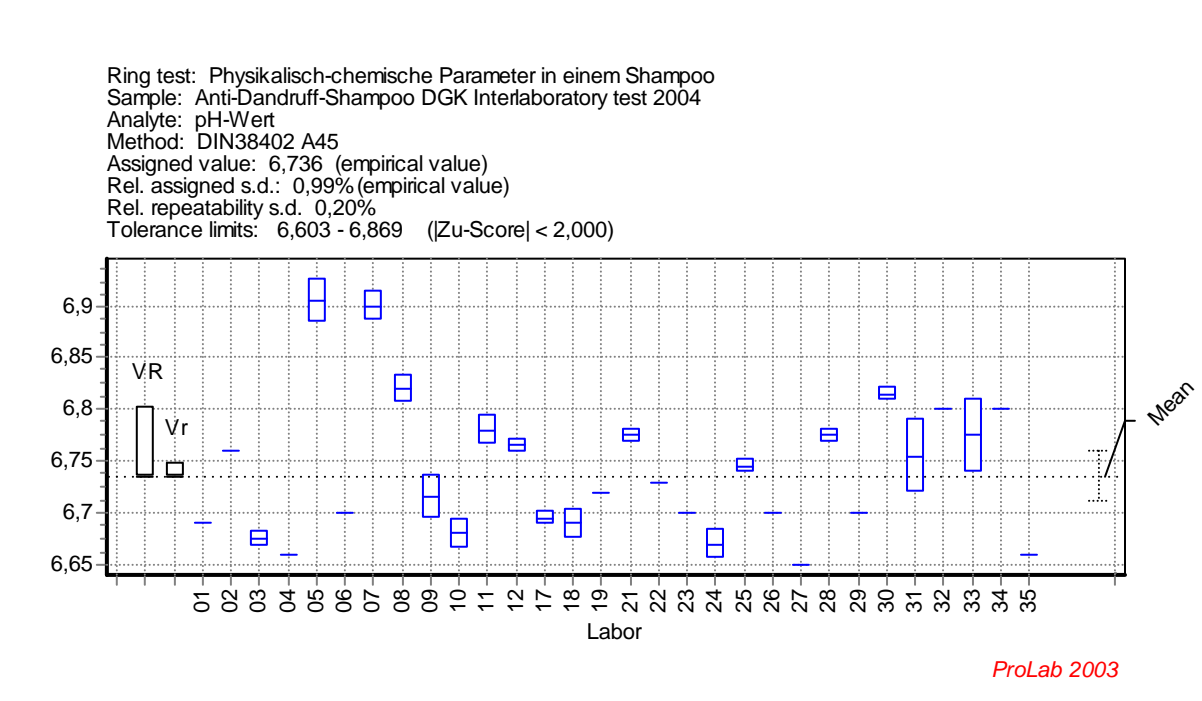
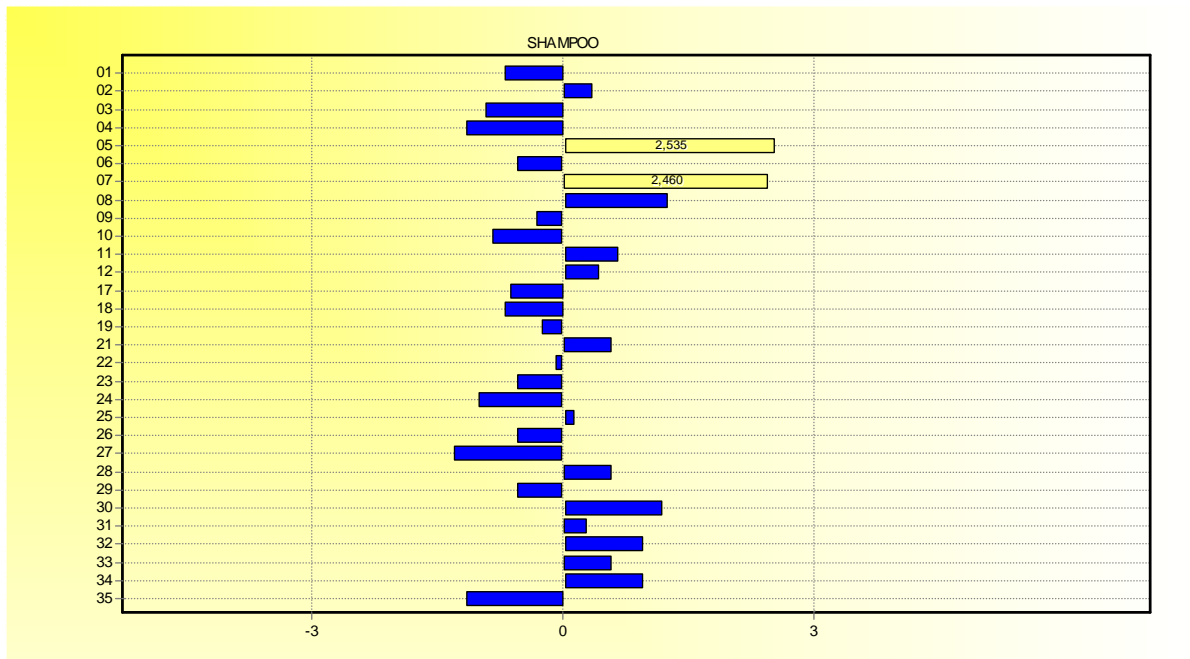


Bild 4. pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur pH-Wert-Bestimmung: Möglicherweise beruhen die Mehrbefunde von Labor Nr. 5 und Labor Nr. 7 auf fehlerhafter Kalibrierung oder Elektrodenhandling, dies kann jedoch aus den teilnehmerseitig kommunizierten Bedingungen zur pH-Messung nicht eindeutig abgeleitet werden.

Eigene Erfahrungen der Ringversuchs-Ausrichter zeigen, dass selbst innerhalb eines Labors deutlich unterschiedliche Werte bei einer Probe gemessen werden können, obwohl alle Geräte „richtig“ kalibriert wurden. Hier ist das Handling von Probe und Elektrode ausschlaggebend und grundlegende Fehler wie z.B. das Abwischen der Elektrode nach der Messung sollten unbedingt ausgeschlossen werden.

Neben der Elektrode hat auch die Elektronik des Messgerätes selbst einen Einfluss auf das Ergebnis. Hier gibt es sehr viele unterschiedliche Typen (hochwertige Geräte mit mehrstelliger digitaler Anzeige bis hin zu einfachen, eventuell batterie-betriebenen Geräte ohne Kalibrationsmöglichkeiten), die nicht alle für die Anwendungen der kosmetischen Industrie geeignet sein können.

Ergebnisübersicht Dichte bei 20°C

Den Parameter Dichte bei 20°C bestimmten 29 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,048 kg/l, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,12 %.

Tabelle 3. Messwerte Dichte bei 20°C

Labor Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Messwert (kg/l)	1,049	1,049	1,048	1,048	1,049	1,049	1,044	1,055	1,047	1,049
Labor Nr.	11	12	17	18	19	21	22	23	24	25
Messwert (kg/l)	1,049	1,048	1,048	1,048	1,048	1,050	1,044	1,049	1,045	1,051
Labor Nr.	26	27	28	29	30	31	32	34	35	
Messwert (kg/l)	1,050	1,043	1,047	1,048	1,048	1,050	1,048	1,048	1,049	

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

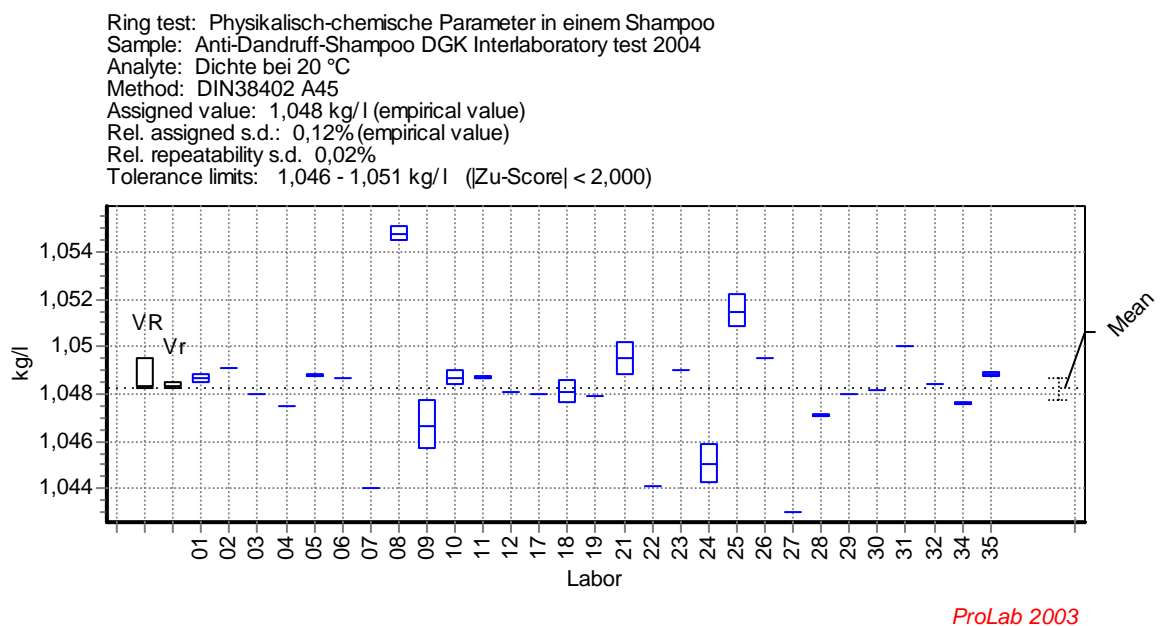
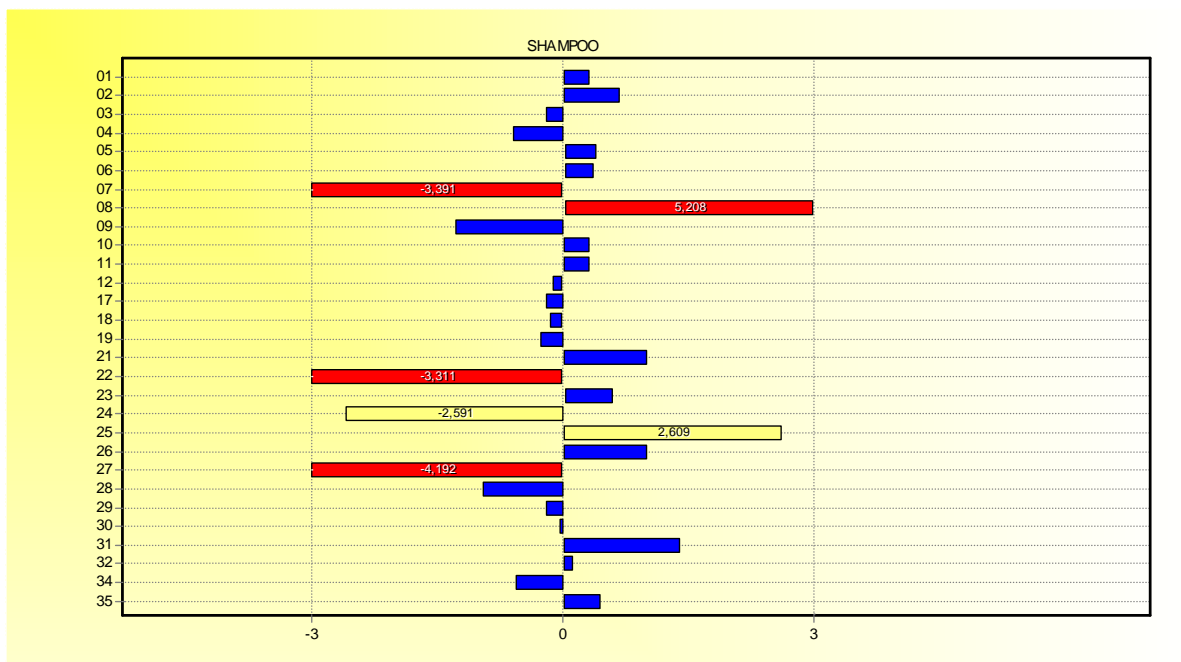


Bild 6. Dichte bei 20°C, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Dichte-Bestimmung: Es ist nicht möglich, die festgestellten Abweichungen eindeutig einem bestimmten Prüfverfahren zuzuordnen, so verwendet z.B. Labor Nr. 24 einen Biegeschwinger und erhält einen Minderbefund, Labor Nr. 27 verwendet ein Pyknometer und erhält ebenfalls einen Minderbefund.

Da die Dichte aber direkten Einfluss auf das Füllvolumen und die Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Füllmengentoleranzen hat, erhält die genaue Bestimmung der Dichte natürlich einen hohen Stellenwert. Umso unbefriedigender ist es natürlich, dass 6 von 29 Labore einen Wert außerhalb der berechneten Toleranzen abgegeben haben.

Grundlegende Fehler bei der Messung, z.B. Luftblasen, sollten natürlich ausgeschlossen werden.

Ergebnisübersicht Brechungsindex bei 20°C

Den Parameter Brechungsindex bestimmten 20 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,370, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,08 %.

Tabelle 4. Messwerte Brechungsindex

Labor Nr.	1	2	4	5	6	7	9	10	11	12
Messwert	1,371	1,372	1,369	1,369	1,370	1,370	1,371	1,370	1,368	1,370
Labor Nr.	18	21	22	24	26	27	30	31	32	35
Messwert	1,370	1,369	1,370	1,369	1,369	1,371	1,369	1,373	1,370	1,369

Bild 7. Brechungsindex, Graphische Darstellung der Messwerte

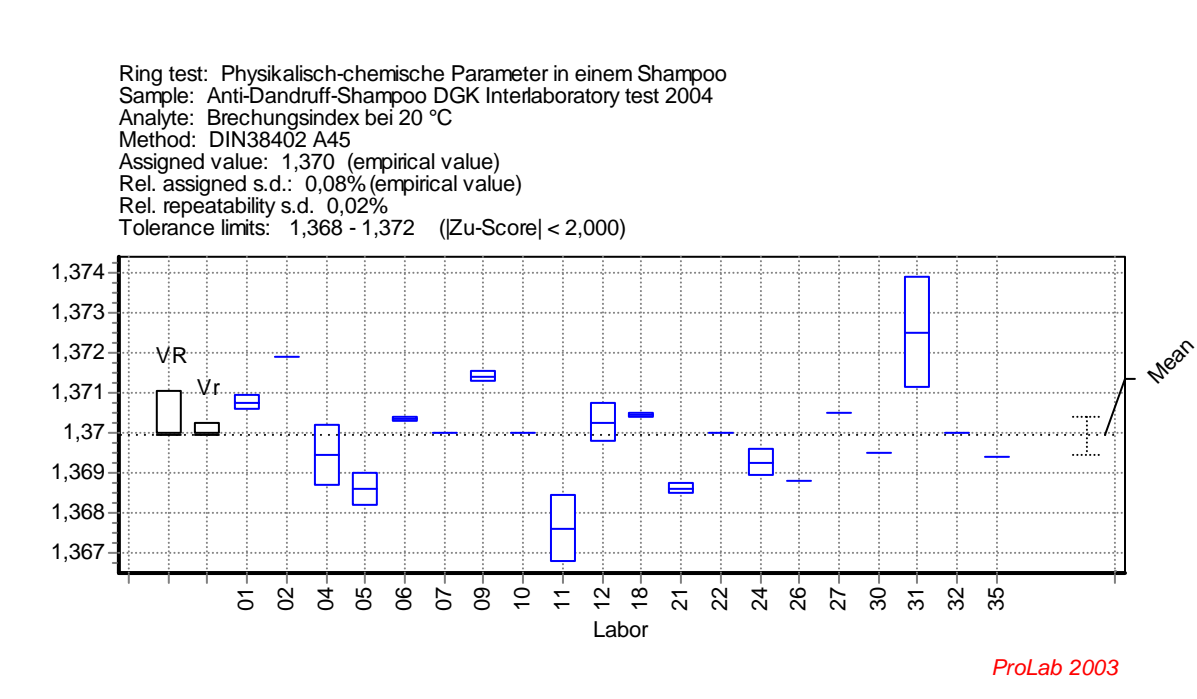
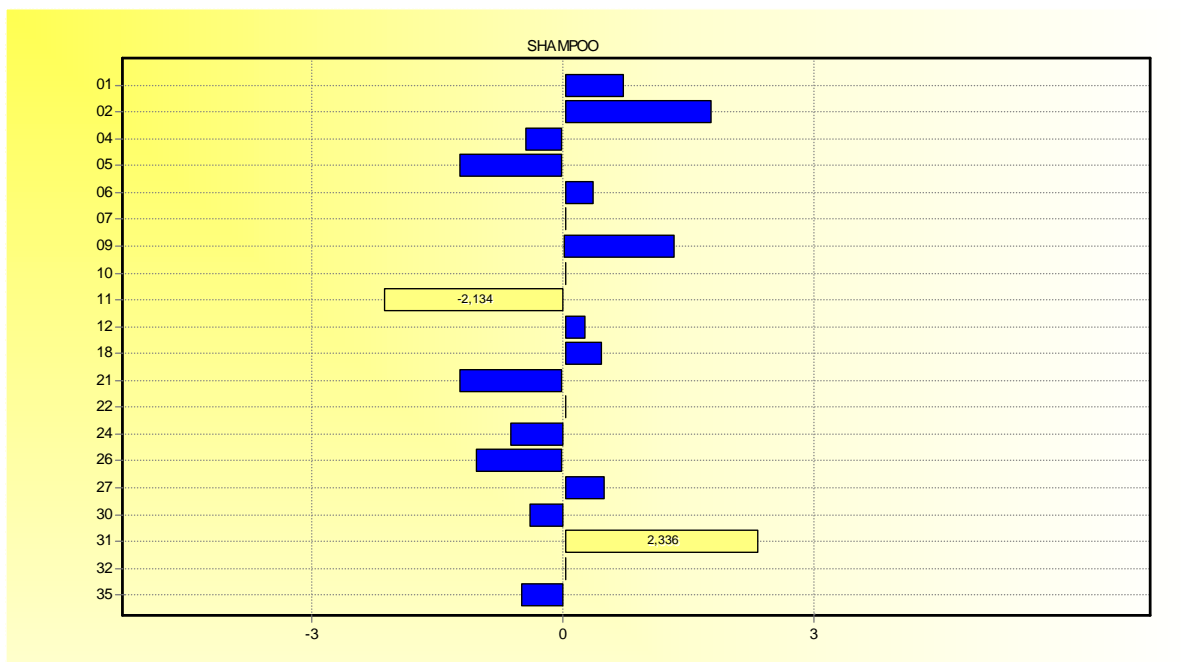


Bild 8. Brechungsindex, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Brechungsindex-Bestimmung: Mehrere Teilnehmer haben angemerkt, dass der Brechungsindex „schlecht ablesbar“ sei, da die Probe „stark getrübt“ sei und Labor Nr. 31 z.B. schreibt zu dieser Messung, dass die Probe „sehr schwer zu messen“ sei.

Trotz dieser Erschwernis ist die festgestellte rel. Standardabweichung von 0,08 % sogar etwas kleiner als die im Ringversuch 2003 festgestellte Standardabweichung von 0,11 % und war offensichtlich bis auf Labor 11 und 31 kein Grund für ein abweichendes Messergebnis.

Ergebnisübersicht anionische Tenside

(als Natrium-Laurylethersulfat berechnet)

Den Parameter anionische Tenside, berechnet als Natrium-Laurylethersulfat bestimmten 17 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 11,922 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 8,67 %.

Tabelle 5. Messwerte anionische Tenside, ber. als Natrium-Laurylethersulfat

Labor Nr.	1	3	4	5	10	11	12	21	22	23
Messwert (% m/m)	13,00	13,05	13,89	13,20	11,00	11,40	11,48	11,23	11,27	13,00
Labor Nr.	24	25	27	29	30	32	35			
Messwert (% m/m)	11,13	13,1	12,00	10,65	12,10	10,90	10,75			

Bild 9. Natrium-Laurylethersulfat, Graphische Darstellung der Messwerte

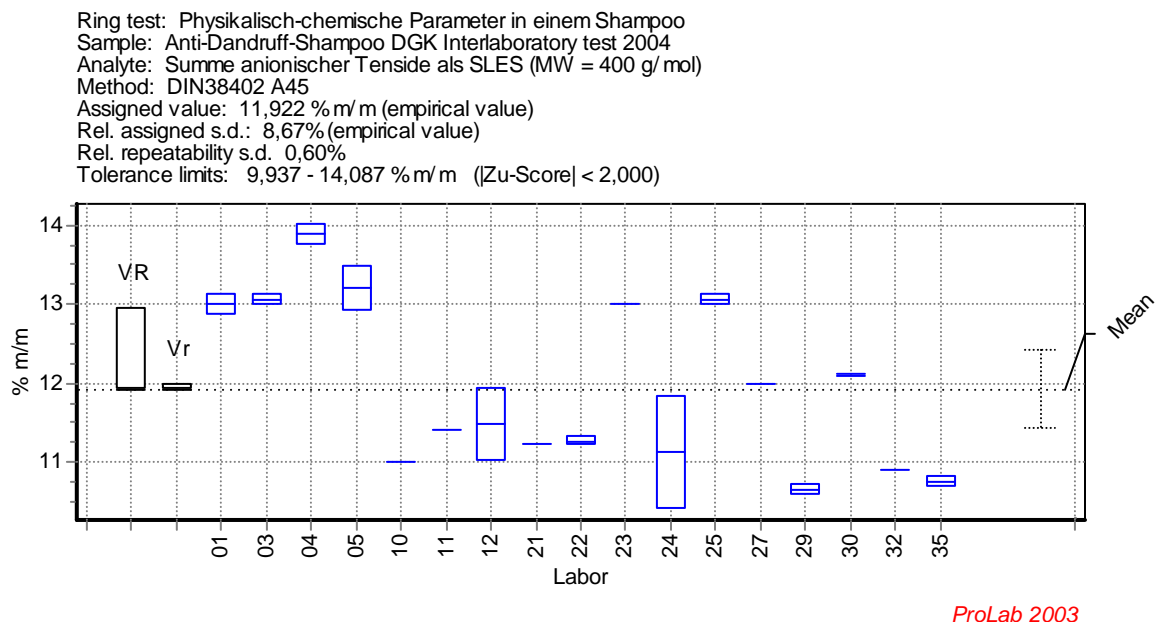
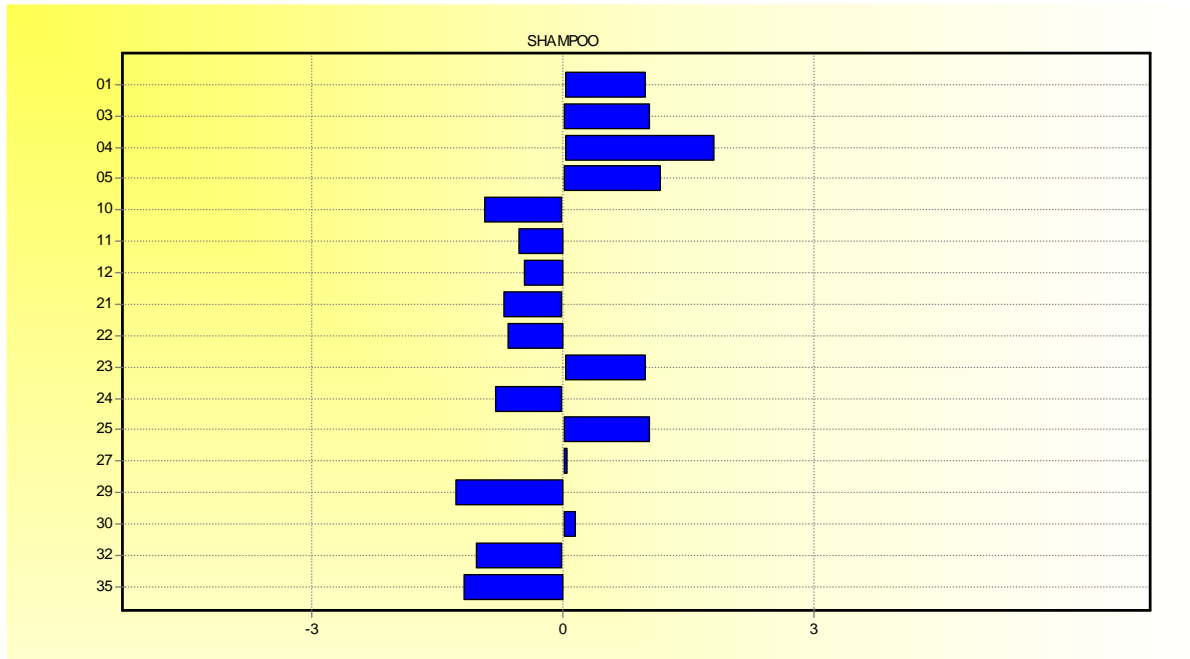


Bild 10. Natrium-Laurylethersulfat, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Natrium-Laurylethersulfat-Bestimmung: Es sind eindeutig zwei Niveaus auszumachen, die Laboratorien mit einem positiven Z-Score („Mehrfund“) haben eine potentiometrische Titration durchgeführt (Tensidelektrode), wogegen die Laboratorien mit einem negativen Z-Score („Minderbefund“) mehrheitlich die klassische 2-Phasen-Titration (Epton) durchführten.

Die beiden Teilnehmer mit Ergebnissen fast genau am Mittelwert gaben zum einen als Methode Hyamine als Indikator an, zum anderen (überraschenderweise) auch die potentiometrische Titrationsmethode.

Das errechnete Toleranzlimit beinhaltet hier alle Ergebnisse, unterscheidet man zwischen Potentiometrischer und Epton Titration, erhält man folgende Ergebnisse:

	n	Max	Min	Theor. Mean	Assigned Mean	Assigned % s.d.	Repeat. % s.d.	Tolerance Limits	
								+2 Sigma	- 2 Sigma
WAS Gesamt	17	13,89	10,65	n.a.	11,92	8,7	0,6	9,94	14,09
WAS Potentiometrie	6	13,88	13,00	n.a.	13,06	1,3	1,3	12,71	13,41
WAS Epton	9	11,47	10,65	n.a.	11,09	3,9	0,6	10,21	11,96

Ergebnisübersicht 2-Phenoxyethanol

Den Parameter 2-Phenoxyethanol bestimmten 14 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,003 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 6,32 %.

Tabelle 6. Messwerte 2-Phenoxyethanol

Labor Nr.	1	3	4	5	9	12	13	22	23	25
Messwert (% m/m)	0,955	0,920	0,995	1,002	1,040	1,040	1,000	1,150	1,007	0,995
Labor Nr.	30	32	34	35						
Messwert (% m/m)	0,970	1,100	0,975	0,943						

Bild 11. 2-Phenoxyethanol, Graphische Darstellung der Messwerte

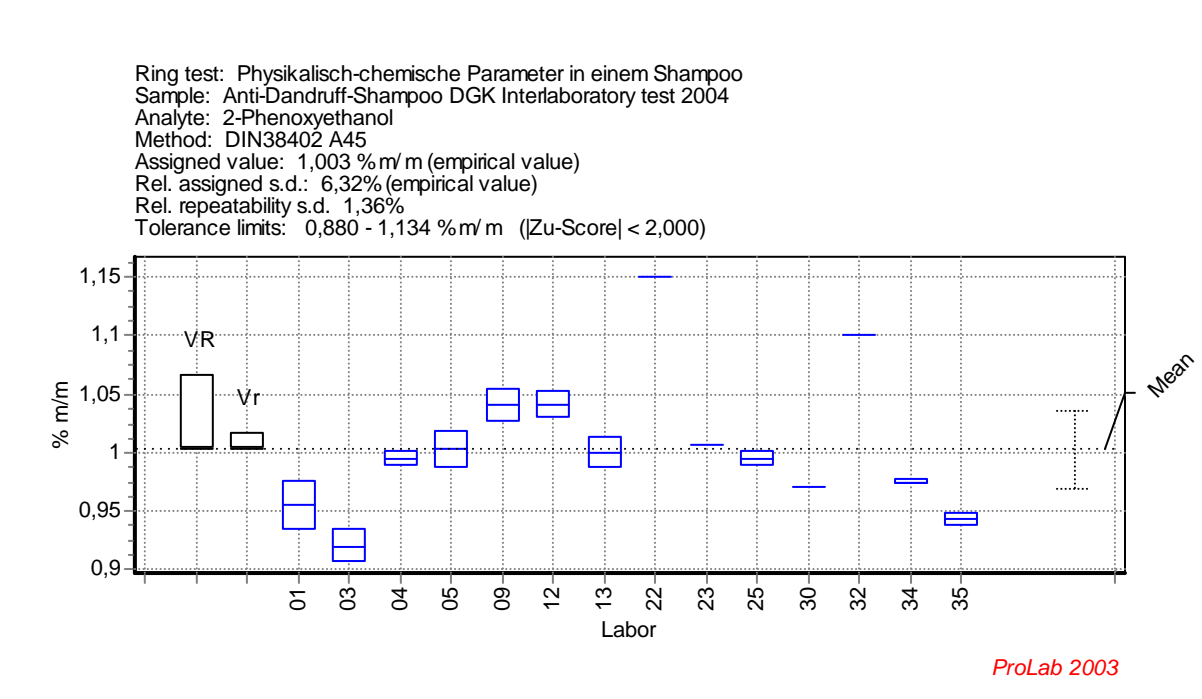
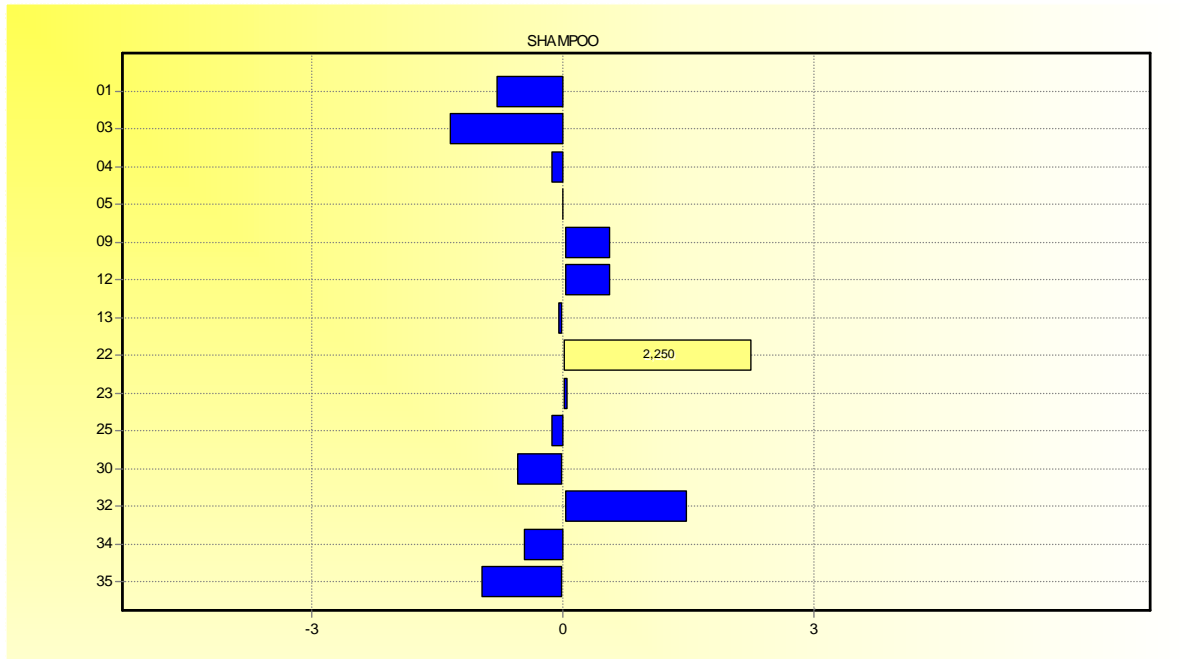


Bild 12. 2-Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur 2-Phenoxyethanol-Bestimmung: Üblich ist eine HPLC-Analyse. Einige Teilnehmer arbeiten jedoch auch gaschromatographisch. Eine Fehlerquelle kann eine fehlerhafte Kalibrierung sein.

Insgesamt wurde mit einem Mittelwert von 1,00 % der theoretische Wert genau gefunden, lediglich ein Labor hatte einen zu hohen Befund.

Ergebnisübersicht Methylparaben

Den Parameter Methylparaben bestimmten 13 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,192 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 10,54 %.

Tabelle 7. Messwerte Methylparaben

Labor Nr.	1	3	4	5	9	12	13	23	25	30
Messwert (% m/m)	0,210	0,180	0,190	0,198	0,209	0,194	0,180	0,202	0,201	0,305
Labor Nr.	32	34	35							
Messwert (% m/m)	0,199	0,181	0,160							

Bild 13. Methylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte

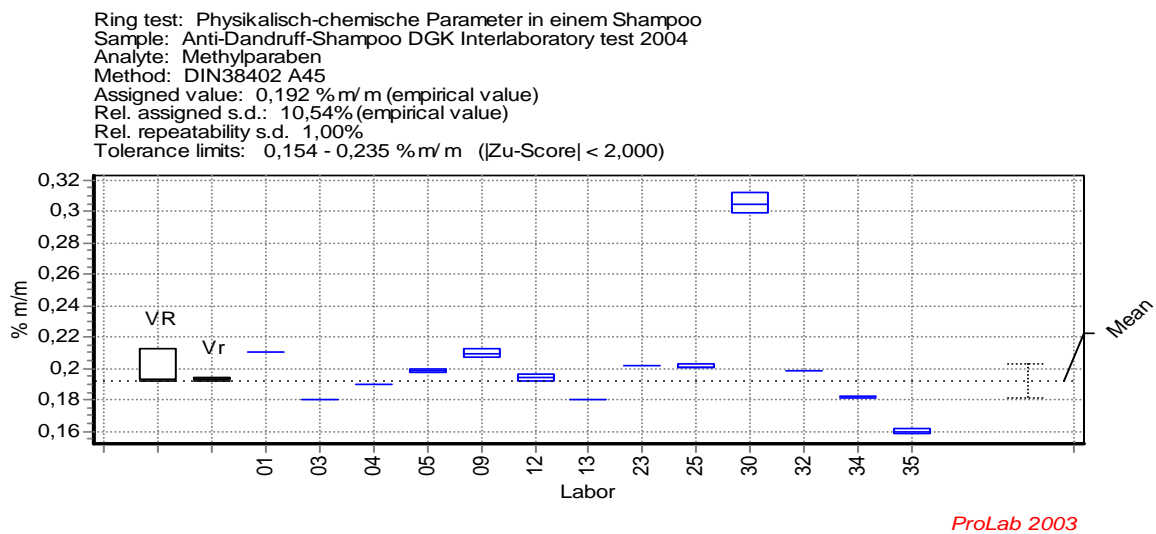
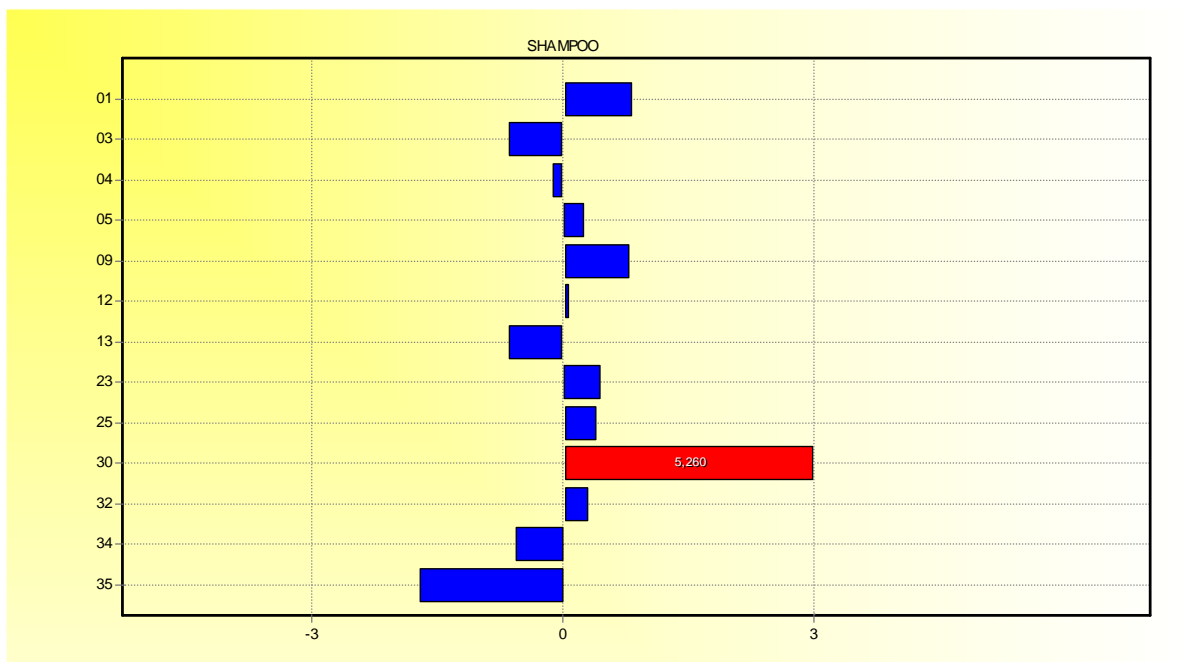


Bild 14. Methylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Methylparaben-Bestimmung: Üblich ist eine HPLC-Analyse. Einige Teilnehmer arbeiten jedoch auch gaschromatographisch. Eine Fehlerquelle kann eine fehlerhafte Kalibrierung sein.

Insgesamt wurde mit dem Mittelwert von 0,19% der theoretische Wert von 0,20% nicht ganz genau getroffen. Ob die Ursache dafür in der Methode oder in der Stabilität des Wirkstoffs liegt, kann nachträglich nicht mehr ermittelt werden.

Lediglich ein Labor ermittelte einen abweichenden Messwert, der allerdings so deutlich vom Mittelwert abweicht, dass ein systematischer Fehler nicht ausgeschlossen werden kann.

Ergebnisübersicht Propylparaben

Den Parameter Propylparaben bestimmten 13 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,101 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 8,92 %.

Tabelle 8. Messwerte Propylparaben

Labor Nr.	1	3	4	5	9	12	13	23	25	30
Messwert (% m/m)	0,100	0,095	0,097	0,097	0,111	0,123	0,090	0,102	0,100	0,130
Labor Nr.	32	34	35							
Messwert (% m/m)	0,099	0,098	0,065							

Bild 15. Propylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte

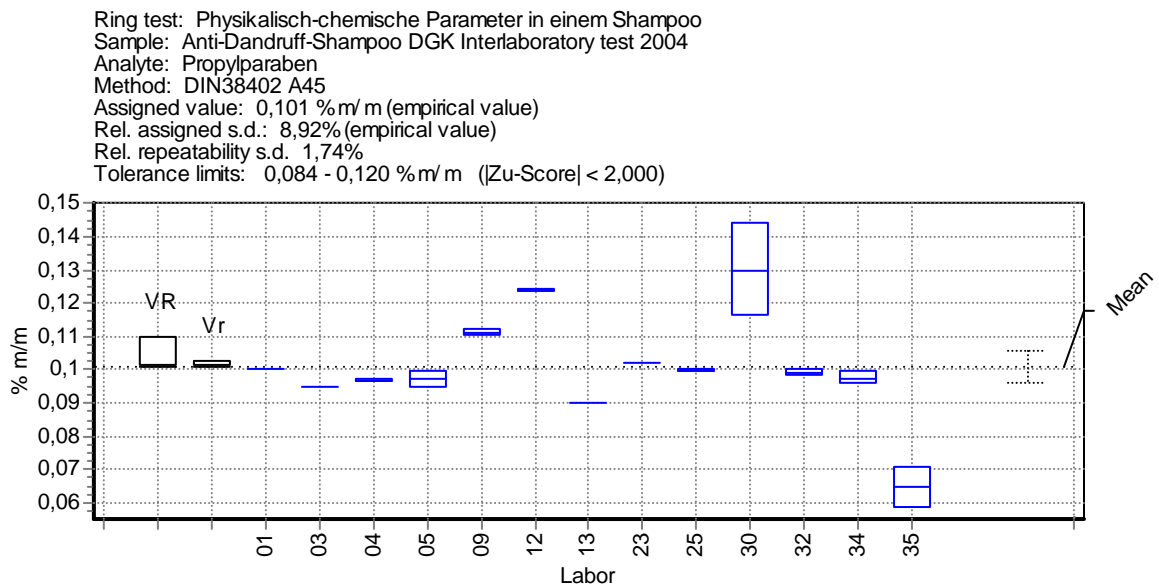
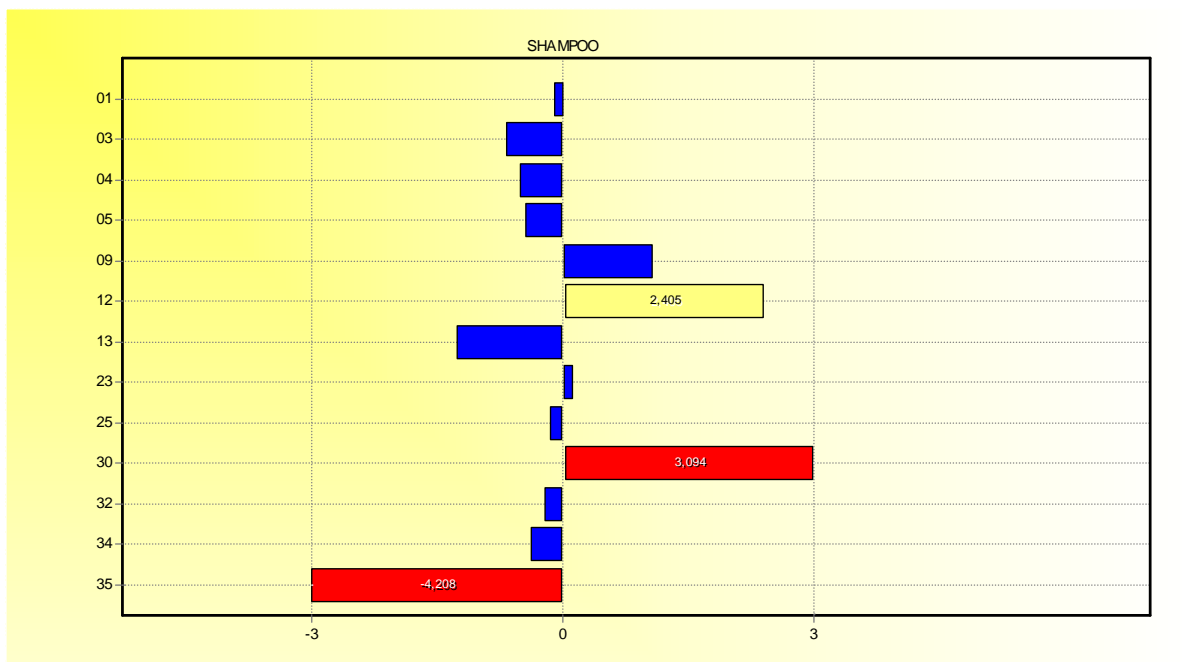


Bild 16. Propylparaben, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Propylparaben-Bestimmung: Üblich ist eine HPLC-Analyse. Einige Teilnehmer arbeiten jedoch auch gaschromatographisch. Eine Fehlerquelle kann eine fehlerhafte Kalibrierung sein.

Insgesamt wurde mit dem Mittelwert von 0,10% der theoretische Wert von 0,10% exakt getroffen.

3 Labore ermittelten abweichende Messwerte, wobei 2 Werte so deutlich vom Mittelwert abweichen, dass ein systematischer Fehler nicht ausgeschlossen werden kann.

Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Höppler

Den Parameter Viskosität (Methode nach Höppler) bestimmten 12 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 4.327 mPa*s, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 17,49 %.

Tabelle 9. Messwerte Viskosität (Methode nach Höppler)

Labor Nr.	2	6	10	11	18	19	21	22	26	27
Messwert (mPa*s)	6220	3595	3496	3728,5	4300,5	4223	5459,5	3807	3755	4220
Labor Nr.	32	35								
Messwert (mPa*s)	5320	4561								

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

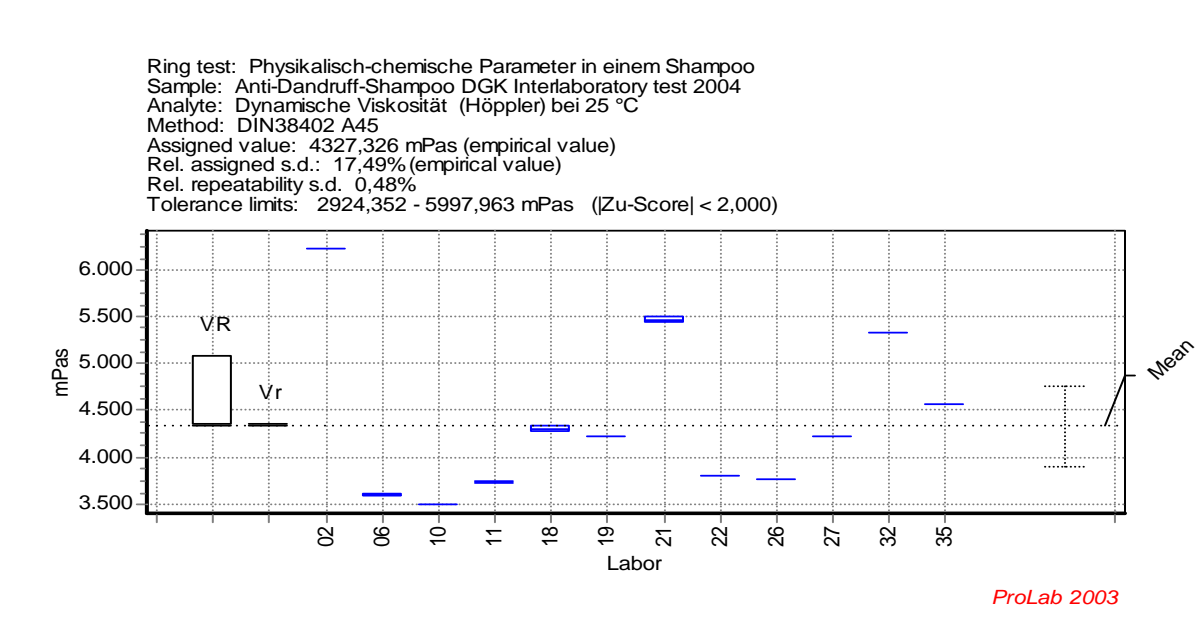
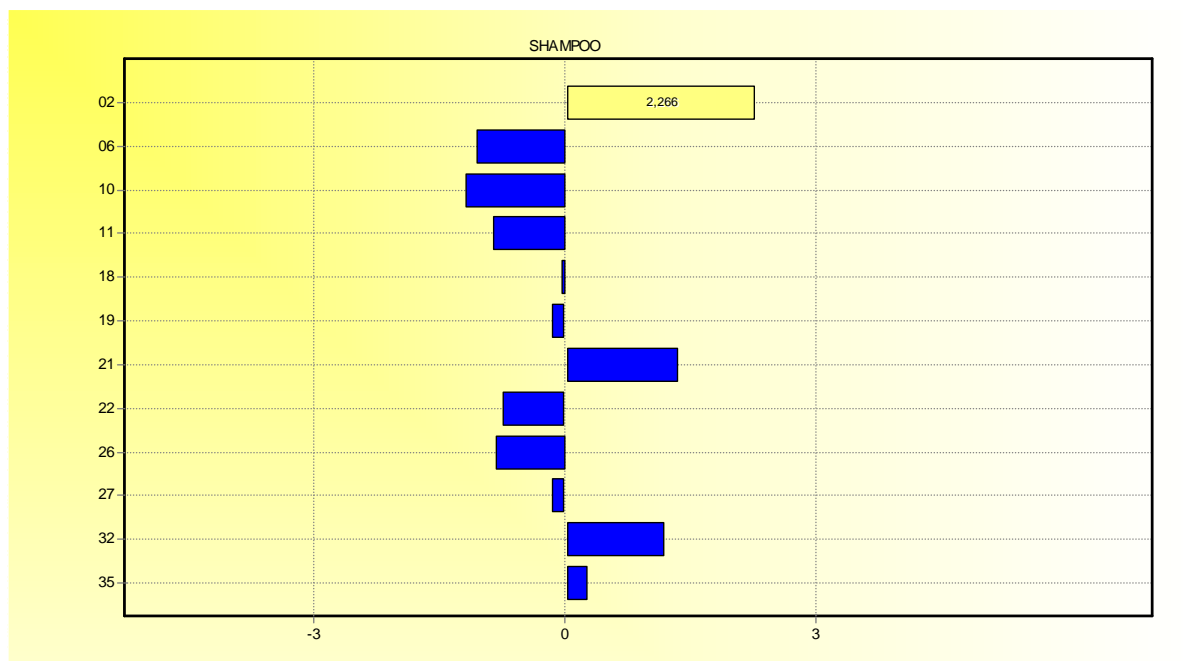


Bild 18. Viskosität, Methode nach Höppler, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung (Höppler): Bei dem vorliegenden Shampoo (wie bei nahezu allen handelsüblichen Shampoos) handelt es sich um eine strukturviskose Flüssigkeit (scherentzähmend). Durch das perlglänzende trübe Aussehen ist eine Viskositätsbestimmung nach der Höppler'schen Kugelfallmethode (DIN53015) nicht möglich, da die Position der Kugel durch die Trübung nicht (oder nur schwer) erkennbar ist.

Messungen mit dem Kugelfallviskosimeter sind streng genommen nur für newtonsche Flüssigkeiten geeignet. Bei Flüssigkeiten mit strukturviskosen Eigenschaften dürfen die Messwerte nur als Vergleichskennwerte herangezogen werden, da die Scherbedingungen verschiedener Geräte untereinander nicht zu definieren sind.

Die Fachgruppe hat sich dennoch entschieden, die Höppler Bestimmung in den Ringversuch mit aufzunehmen, da die Methode immer noch von relativ vielen Laboren (hier von 12 von 31) angewendet wird.

Das Ergebnis (Toleranz Limit ca. 3.000 bis 6.000 mPas) zeigt aber, dass bei der Anwendung dieser Methode in F&E und Produktion für strukturviskose Flüssigkeiten immer nur das selbe Gerät verwendet werden darf, was letztendlich nicht praktikabel ist.

Ergebnisübersicht Viskosität, Methode nach Brookfield

Den Parameter Viskosität (Methode nach Brookfield) bestimmten 19 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 5.568 mPa*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 9,80 %.

Tabelle 10. Messwerte Viskosität, Methode nach Brookfield

Labor Nr.	2	5	7	8	9	11	12	18	19	21
Messwert (mPa*s)	6850	5595	5310	7735	6035	5050	6080	5885,5	5825	4905
Labor Nr.	22	24	26	27	29	30	31	33	35	
Messwert (mPa*s)	5650	5510	5620	5230	5450	5090	5946	4950	5425	

Bild 19. Viskosität, Methode nach Brookfield, Graphische Darstellung der Messwerte

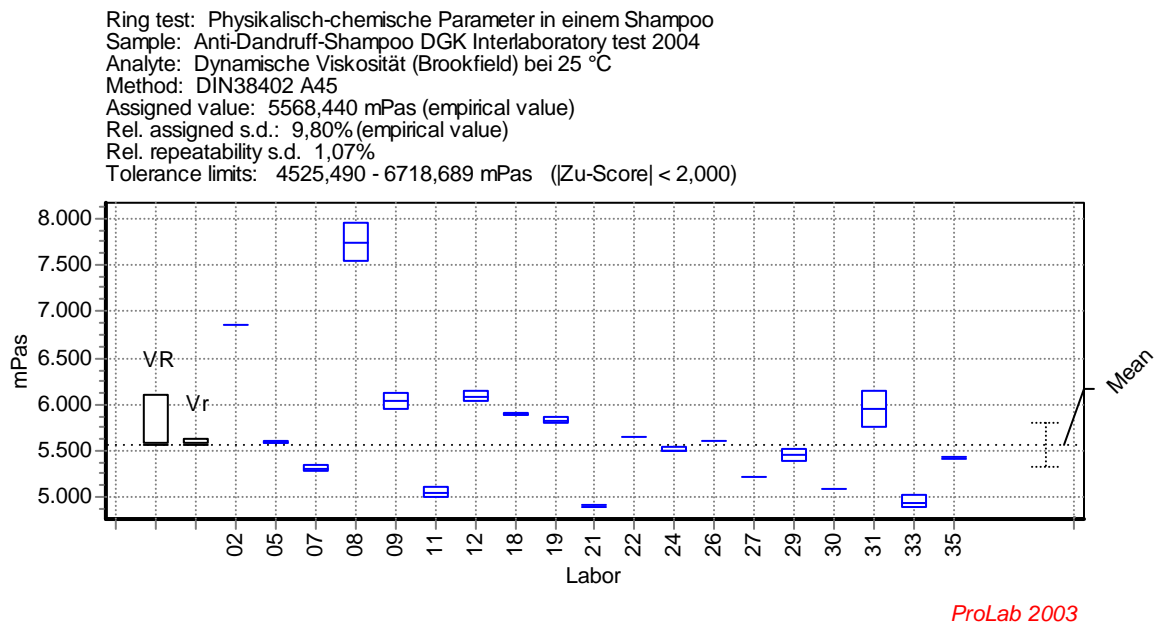
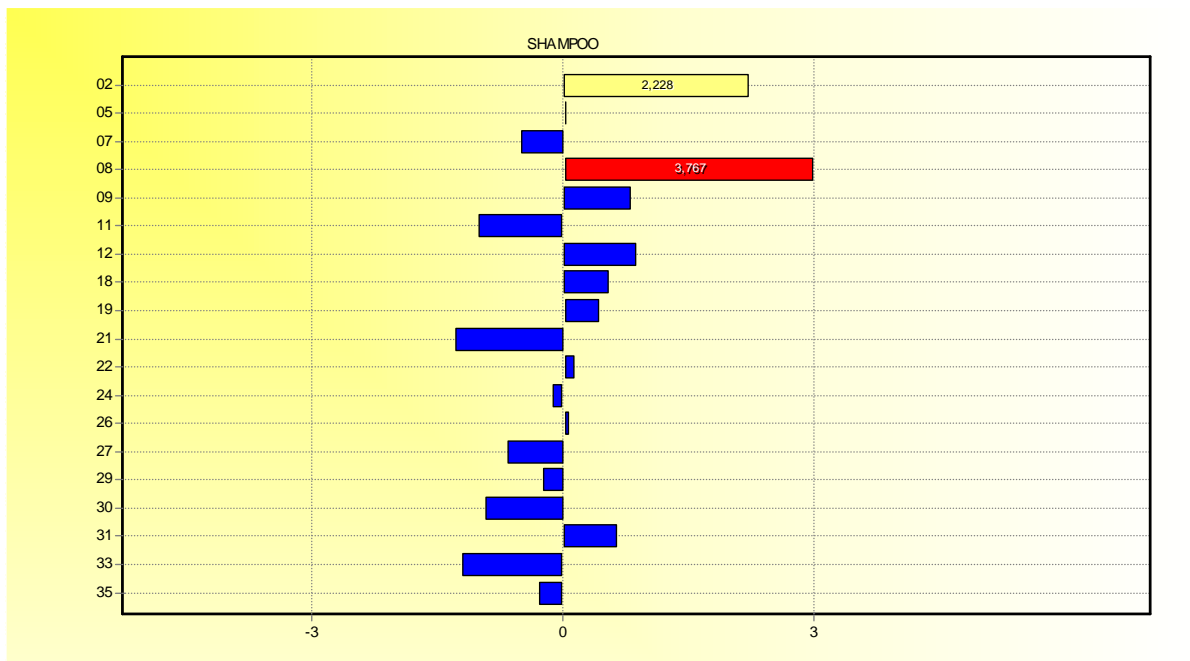


Bild 20. Viskosität, Methode nach Brookfield, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung (Brookfield): Durch die Anwendung eines Rheometers nach Brookfield lassen sich die Scherbedingungen etwas besser als bei Höppler beschreiben. Die Vergleichbarkeit ist durch die Angabe von Spindel und Drehzahl (neben Temperatur und Gerätetyp) gegeben.

Die abweichenden Messergebnisse von 2 Laboren sind zumindest in einem Fall auf die falsche Messtemperatur zurückzuführen. Eigene Erfahrungen zeigen, dass bei Brookfield (wie natürlich bei allen Messgeräten) insbesondere auf eine regelmäßige Prüfmittelüberwachung geachtet werden muss, da die Einfachheit der Methode dazu verführt, die Robustheit des Messgerätes zu unterschätzen.

Das ermittelte Toleranzlimit (ca. 4.500 bis 6.700 mPas) ist etwas kleiner als das bei Höppler ermittelte und entspricht nach den Erfahrungen der Fachgruppe der für Shampoos typischen Spanne von ca. 2.500 mPas (der absolute Messwert liegt natürlich jeweils anders).

Der mit Brookfield ermittelte Wert hängt letztendlich auch von der Ablesezeit ab. Manche Anwender lesen generell nach z.B. 1min den Wert ab, andere warten bis zur relativen (beobachtbaren) Stabilität der Anzeige. Welche Methode „richtiger“ ist, ist schwer zu definieren. Grundlegende rheologische Versuche (z.B. Fließkurven) sollten zuvor durchgeführt



werden, um die optimalen Messbedingungen zu ermitteln. Die Angaben der Fachgruppe basieren auf diesen Versuchen.

Ergebnisübersicht 1,2-Propandiol

Den Parameter 1,2-Propandiol bestimmten 7 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,494 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 7,07 %.

Tabelle 11. Messwerte 1,2-Propandiol

Labor Nr.	1	3	4	22	25	30	35			
Messwert (% m/m)	1,490	1,450	1,475	1,830	1,505	1,410	0,860			

Bild 21. 1,2-Propandiol, Graphische Darstellung der Messwerte

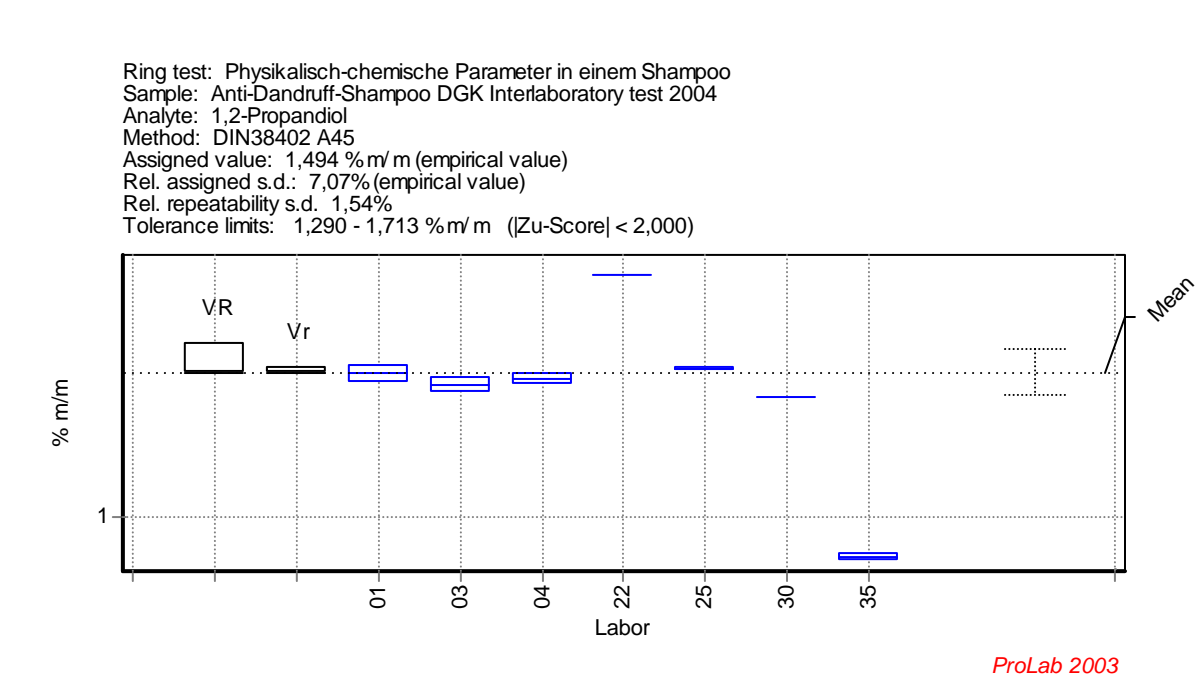
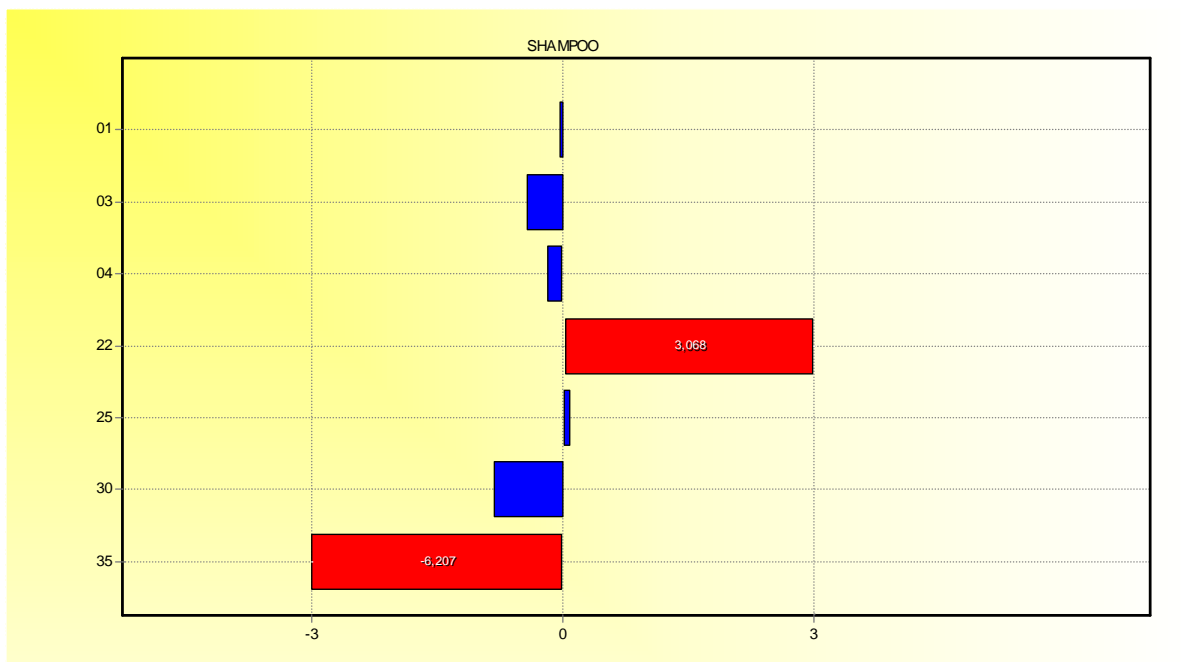


Bild 22. 1,2-Propandiol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur 1,2-Propandiol-Bestimmung: Üblich scheint eine gaschromatographische Analyse zu sein. Die Labore mit abweichenden Messergebnissen hatten HPLC (einmal war die RI-Detektion angegeben) angewendet.

Dennoch wurde mit dem Mittelwert von 1,5% der theoretische Wert exakt erreicht. Man sollte allerdings berücksichtigen, dass viele Rohstoffe Propylenglykol als weiteren (Neben- oder Haupt-) Bestandteil haben und daher neben dem eigentlichen Rohstoff weitere Einträge als Summe berücksichtigt werden müssen.

Ergebnisübersicht Zinc Pyrithione

Den Parameter Zinc Pyrithione bestimmten 5 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,000 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,73 %.

Tabelle 12. Messwerte Zinc Pyrithione

Labor Nr.	1	4	22	23	35					
Messwert (% m/m)	0,990	0,980	0,960	1,030	1,039					

Bild 23. Zinc Pyrithione, Graphische Darstellung der Messwerte

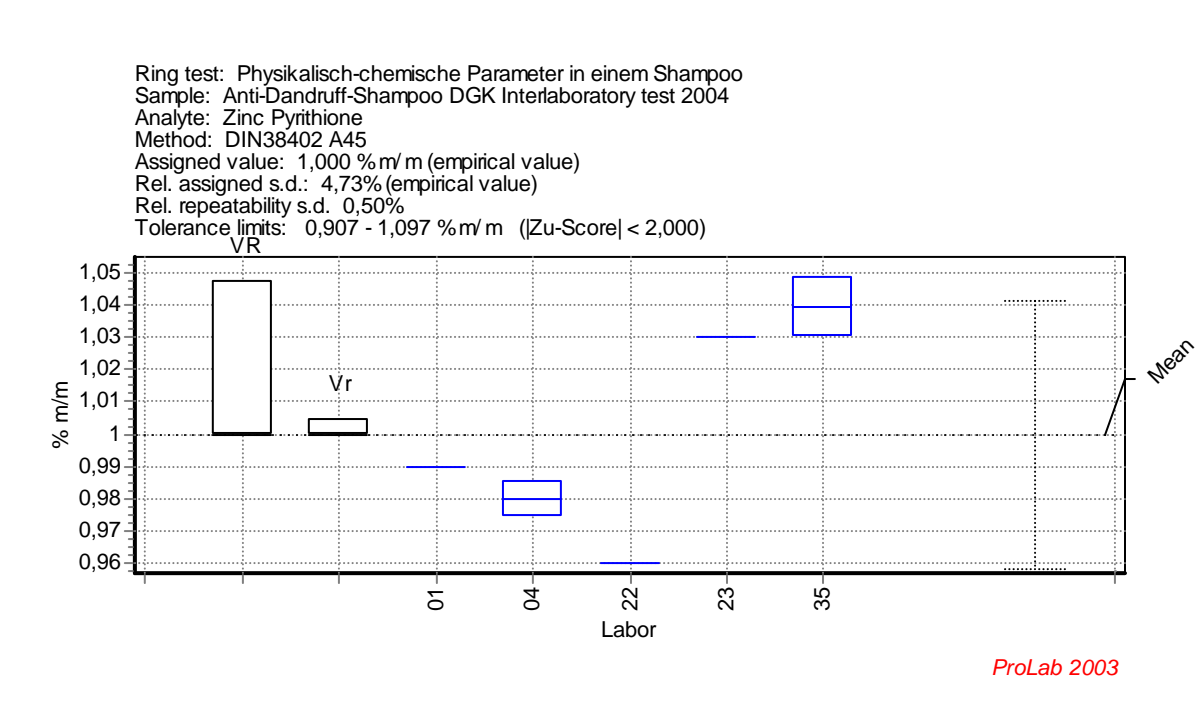
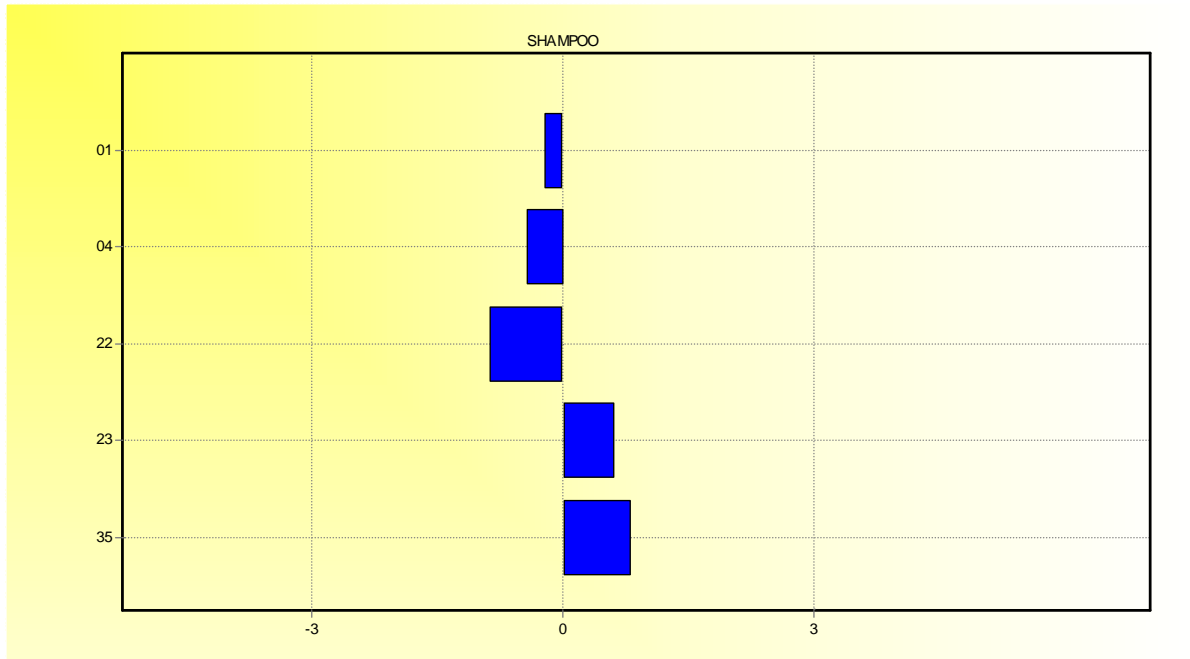


Bild 24. Zinc Pyrithione, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Zinc-Pyrithione-Bestimmung: Die Teilnehmer kommunizierten interessanterweise drei verschiedene Prüfverfahren: Labor Nr. 4 arbeitete mit Atomabsorptionsspektroskopie nach Mikrowellendruckaufschluß zur Bestimmung von Zink, Labor Nr. 22 verwendete ICP/OES, Labor Nr. 23 führte eine iodometrische Titration durch und Labor Nr. 1 sowie Labor Nr. 35 führten eine Bestimmung mittels HPLC durch. Interessanterweise wurde mit dem Mittelwert von 1,0% der theoretische Wert genau erreicht.

Ergebnisübersicht Climbazole

Den Parameter Climbazole bestimmten 6 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,489 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,32 %.

Tabelle 13. Messwerte Climbazole

Labor Nr.	1	3	22	23	25	30				
Messwert (% m/m)	0,490	0,470	0,480	0,498	0,495	0,500				

Bild 25. Climbazole, Graphische Darstellung der Messwerte

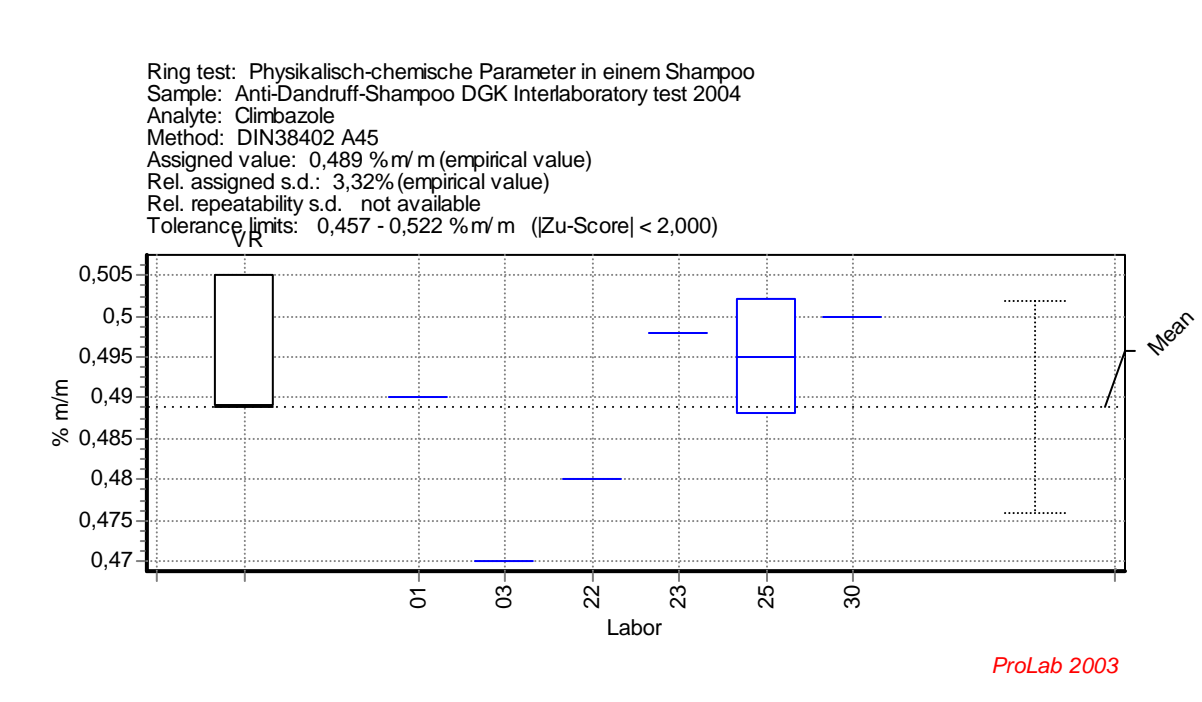
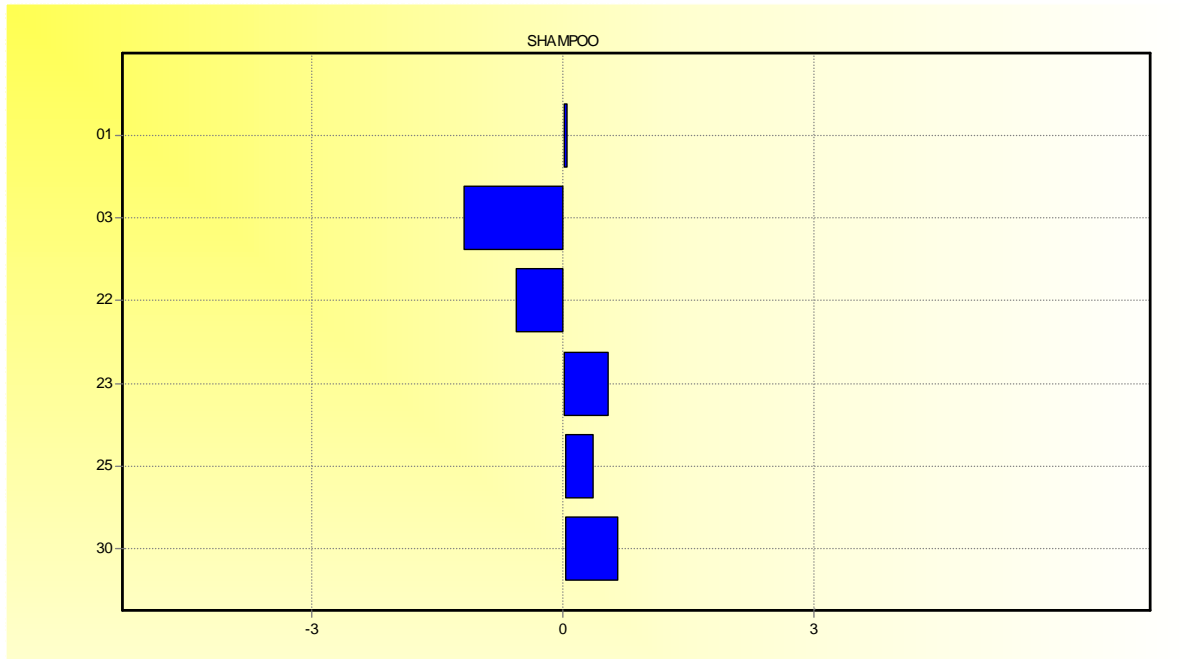


Bild 26. Climabazole, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Climabazole-Bestimmung: Die Teilnehmer arbeiten einheitlich mittels HPLC.

Der Mittelwert liegt mit 0,49 % gering unter dem theoretischen Wert von 0,5%. Das errechnete Toleranz Limit liegt in dem Bereich, der für eine HPLC Untersuchung erwartet werden kann.

Ergebnisübersicht Piroctone Olamine

Den Parameter Piroctone Olamine bestimmten 7 Labors, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,512 % m/m, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 20,36 %.

Tabelle 14. Messwerte Piroctone Olamine

Labor Nr.	1	3	22	23	25	30	35			
Messwert (% m/m)	0,475	0,520	0,780	0,506	0,485	1,205	0,420			

Bild 27. Piroctone Olamine, Graphische Darstellung der Messwerte

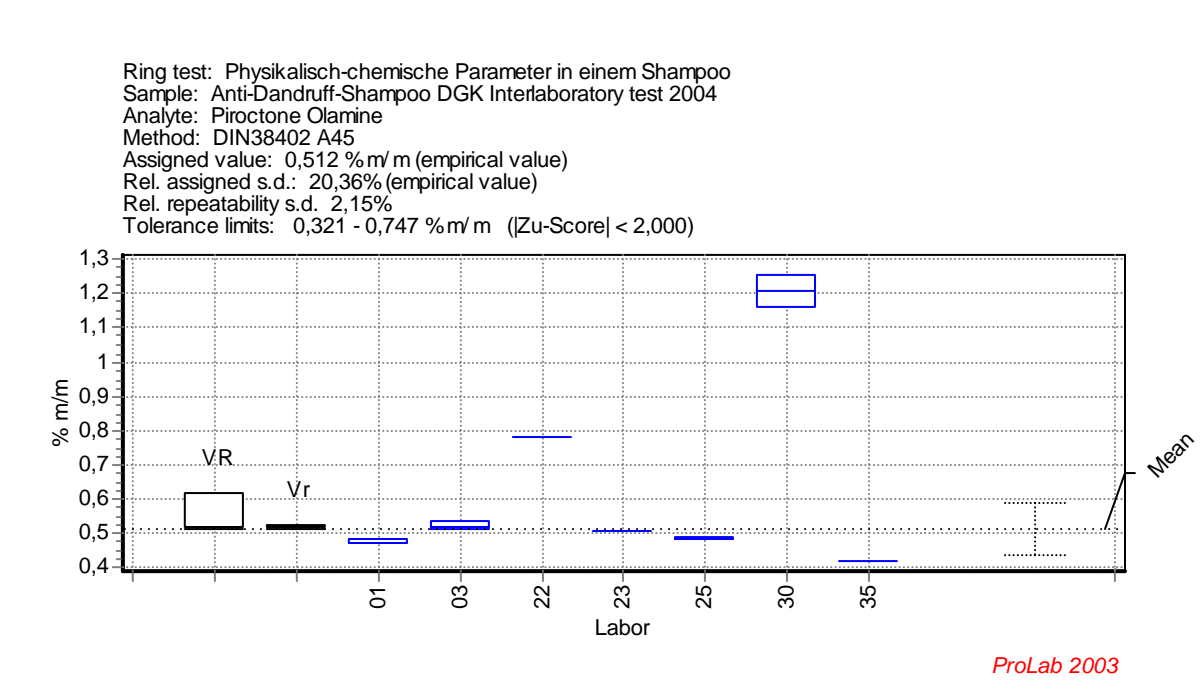
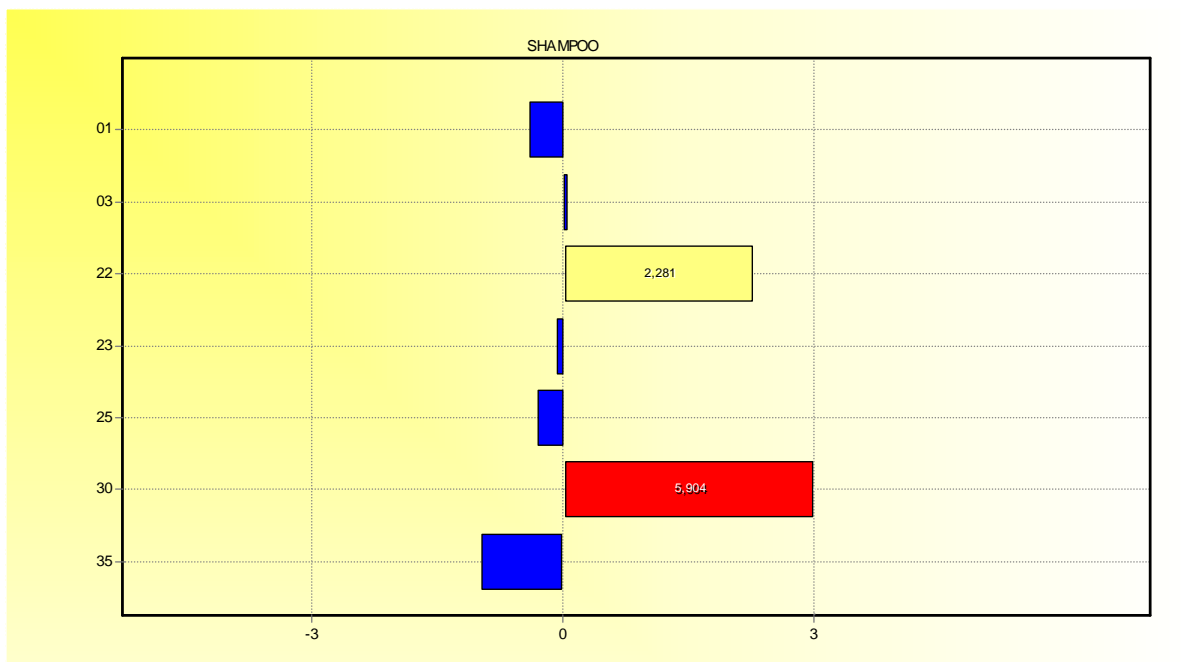


Bild 28. Piroctone Olamine, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Piroctone-Olamine-Bestimmung: Die Abweichung bei Labor Nr. 30 kann methodisch bedingt sein, hier wurde interessanterweise eine UV-colorimetrische Analyse bei 440 nm (mit FeSO_4) durchgeführt. Die übrigen Teilnehmer führten einheitlich eine HPLC-Analyse durch.

Der errechnete Mittelwert von 0,51% liegt leicht über dem theoretischen Wert von 0,50%. Obwohl die Werte der Labore 22 und 30 mit einer geringen Wichtung in das Gesamtergebnis eingehen, beeinflussen sie dieses offensichtlich.

Besserung bringt hier nur die Teilnahme am neuen Ringversuch.

Zusammenfassung und Ausblick

Auch bei dieser Laborvergleichsstudie handelt sich natürlich um eine Momentaufnahme; um zu weiteren Aussagen zu kommen, plant die Fachgruppe einen neuen Ringversuch mit der Matrix Shampoo in 2005 durchzuführen.

Jedoch gewinnt jeder Teilnehmer nach Meinung der Fachgruppe einen durchaus interessanten Eindruck von seiner „Analytik“ im Vergleich zu anderen Laboratorien.

Zwei in den Anmerkungen zum ersten DGK-Ringversuch 2003 angeführte Punkte, die zu einer Verbesserung der Aussagekraft des Ringversuchs führen sollten, wurden in diesem Ringversuch umgesetzt. Zum einen erreicht wurde eine breitere Datenbasis durch die höhere Teilnehmerzahl, zum anderen war durch die Nutzung der Software „ProLab“ eine statistische Auswertung mit einer robusten Statistik (gemäß DIN 38402-A 45), wie sie z.B. für Ringversuche im Bereich Trinkwasseranalytik eingesetzt wird, erstmalig möglich.

Auch anzumerken ist, dass die in diesem Ringversuch erstmalig vorgenommene differenzierte Auswertung nach den durch die Teilnehmer verwendeten Untersuchungsmethoden noch intensiviert werden muss, um festgestellte Streuungen wie z.B. bei den Viskositätsmessungen besser erklären zu können.

Die in der Auswertung nicht berücksichtigte Abfrage nach der „Hausmethode“ für die Viskosität diente rein informellen Zwecken. Die Streuung der max. und min. Werte erlaubt hier keine Auswertung. Bei den Methoden wurden überwiegend Rheometer mit Platte/Platte, Platte/Kegel oder Zylindersysteme angegeben. Da immerhin 11 Teilnehmer hier Ergebnisse angegeben haben, kann man davon ausgehen, dass rheometrische Untersuchungsverfahren bereits ihren Stellenwert in der Viskositätsmessung haben.

Die Fachgruppe möchte die Teilnehmer des Ringversuchs auffordern, im Falle von Abweichungen die möglichen Ursachen zu diskutieren um diese Fehler zukünftig auszuschließen. Dabei sehen wir in der praktizierten Prüfmittelüberwachung ein probates Mittel, um Gerätefehler vorzeitig auszuschließen.

Wir stehen für Rückfragen jederzeit zur Verfügung.