

Ringversuch 2007

Bestimmung physikalisch-chemischer
Parameter in einer Selbstbräunungs-
lotion und in einem Rohstoff

Durchgeführt von der Fachgruppe IX
der DGK

Darmstadt, 31. Dezember 2007

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Allgemeines	3
Voraussetzungen und statistische Auswertung der Messwerte	4
Zusammenfassung und Ausblick.....	7
Erläuterung zur Ergebnisübersicht	9
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht pH-Wert.....	11
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Dichte	13
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Viskosität, Methode Kegel/Platte	15
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Wassergehalt	21
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Dihydroxyaceton	23
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht 2-Phenoxyethanol	25
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Methylparaben	27
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Propylparaben.....	29
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht pH-Wert	31
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht Trockenrückstand	33
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht 1,4-Dioxan	35
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht WAS-Gehalt.....	37
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht Farbzahl nach Hazen.....	39
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht Natriumsulfat.....	41

Allgemeines

In den letzten Jahren wurden durch die Fachgruppe Ringversuche durchgeführt, die für Laboratorien der kosmetischen Industrie als Angebot dienen sollten, eine Standortbestimmung bezüglich der Qualität der eigenen Analytik zu ermöglichen (Ringversuchsauswertungen siehe <http://www.dgk-ev.de>). Aufgrund der positiven Resonanz durch die Teilnehmer entschloss sich die Fachgruppe, auch in 2007 einen Ringversuch durchzuführen, welcher wieder als Zertifikats-Ringversuch ausgerichtet wurde. Das Kriterium für eine erfolgreiche Teilnahme war, dass 80% der untersuchten Parameter erfolgreich bestimmt werden mussten, d.h. dass der Z_u -Score innerhalb eines Toleranzbereiches von +2 bis -2 liegt (Details hierzu finden Sie unter dem Punkt „Statistik“).

Eine weitere Regelung war, dass es der Fachgruppe unter Berücksichtigung des o.a. Zertifikats über den gesamten Ringversuch sinnvoll erschien, dass nur Labore, die eine Mindestanzahl von 5 der angebotenen Parameter bestimmen können, teilnehmen sollten.

Untersucht wurden diesmal ein handelsübliches Selbstbräunungsprodukt und ein Rohstoff (Ethersulfat 70 %). Die entsprechenden Produktmuster wurden durch Mitglieder der Fachgruppe aus der laufenden Produktion ihrer jeweiligen Betriebe 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 „Selbstbräunungs-Lotion“:

pH-Wert, Dichte bei 20 °C, Viskosität bei 20 °C (Kegel/Platte), Wassergehalt (Karl-Fischer), Dihydroxyaceton, 2-Phenoxyethanol, Methylparaben und Propylparaben.

Ringversuch „Rohstoff (Ethersulfat 70 %)“:

pH-Wert, Trockenrückstand, 1,4-Dioxan, WAS-Gehalt, Farbe Hazen, Natriumsulfat, Unsulfiertes.

Der Parameter „Unsulfiertes“ wurde lediglich von 2 Laboren bestimmt, so dass eine statistische Auswertung der Ergebnisse nicht vorgenommen werden konnte.

Wie schon bei vorherigen Ringversuchen wurde der Ringversuch 2007 als Laborvergleichsuntersuchung konzipiert und diente nicht der Validierung von Prüfmethoden. Daher wurden den Teilnehmern nur die zur Durchführung notwendigsten Angaben zu Prüfmethoden vorgegeben.

Der Probenversand wurde im Juli 2007 vorgenommen, die Bearbeitung der Proben in den Laboren erfolgte dann bis 30. September 2007. Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte im Oktober 2007. Die Auswertung und die Diskussion der Ergebnisse auf der Fachgruppensitzung am 09.11.2007 in Düsseldorf bildeten die Grundlage für dieses Ringversuchsprotokoll.

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 einem Prüflabor die Möglichkeit, seine Leistungsfähigkeit objektiv darzustellen. Ringversuche zur Qualitätskontrolle von Prüflaboratorien als externe Qualitätssicherungsmaßnahme dienen sowohl den Laboren 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 auf die notwendige Geheimhaltung aller Daten und Informationen hingewiesen werden.

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 daher gemäß DIN 38402-A45 mit der kommerziell erhältlichen Software ProLab (Hersteller: QuoData GmbH, Dresden) statistisch ausgewertet.

Eine Qualitätsbewertung von Laboratorien kann auf Grundlage normierter Abweichungen der jeweiligen Analysenergebnisse von einem konventionell richtigen Wert („Sollwert“, hier: Mittelwert der Labor Messwerte) erfolgen. Diese Abweichungen der Analysenergebnisse vom Sollwert werden in so genannten Z-Scores ausgedrückt:

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

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

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

In den folgenden Graphiken zeigen alle blauen Balken die Z_u Scores, die innerhalb des Toleranzbereiches von +/- 2 liegen. 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 Mittelwert 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. Repeatability s.d. ist die Wiederhol-Standardabweichung.

Tolerance Limits 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.

VR ist die Vergleichs-Standardabweichung in Absolut-Werten.

Vr ist die Wiederhol-Standardabweichung in Absolut-Werten.

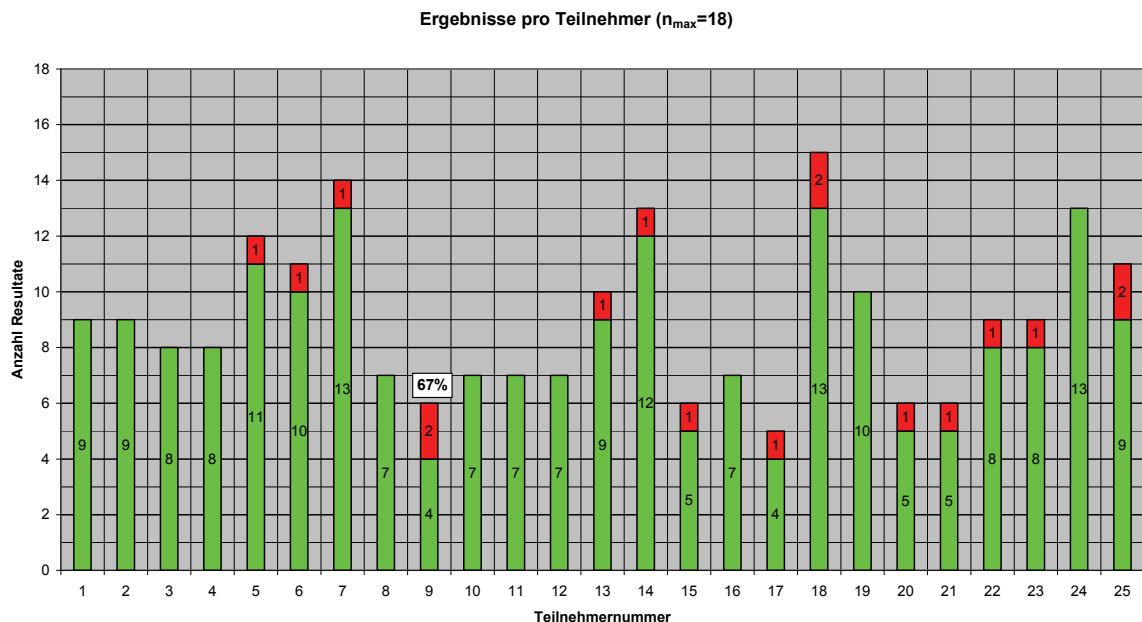
Zusammenfassung und Ausblick

Auch bei dieser Laborvergleichsstudie handelt sich natürlich um eine Momentaufnahme; um zu weiteren Aussagen zu kommen, plant die Fachgruppe einen neuen Ringversuch in 2008 durchzuführen.

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

Anzumerken ist, dass die in diesem Ringversuch vorgenommene differenzierte Auswertung nach den durch die Teilnehmer verwendeten Untersuchungsmethoden noch intensiviert werden muss, um festgestellte Streuungen besser erklären zu können.

Die folgende Graphik liefert eine Übersicht über das Ergebnis der Teilnehmer, wobei diejenigen, die die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreicht haben, mit der entsprechenden Prozentzahl dargestellt sind. Richtige Ergebnisse sind grün, falsche rot eingefärbt.



24 von 25 Laboren haben alle abgegebenen Ergebnisse richtig bestimmt, 1 Labor konnten die geforderten 80% richtige Ergebnisse nicht erreichen.

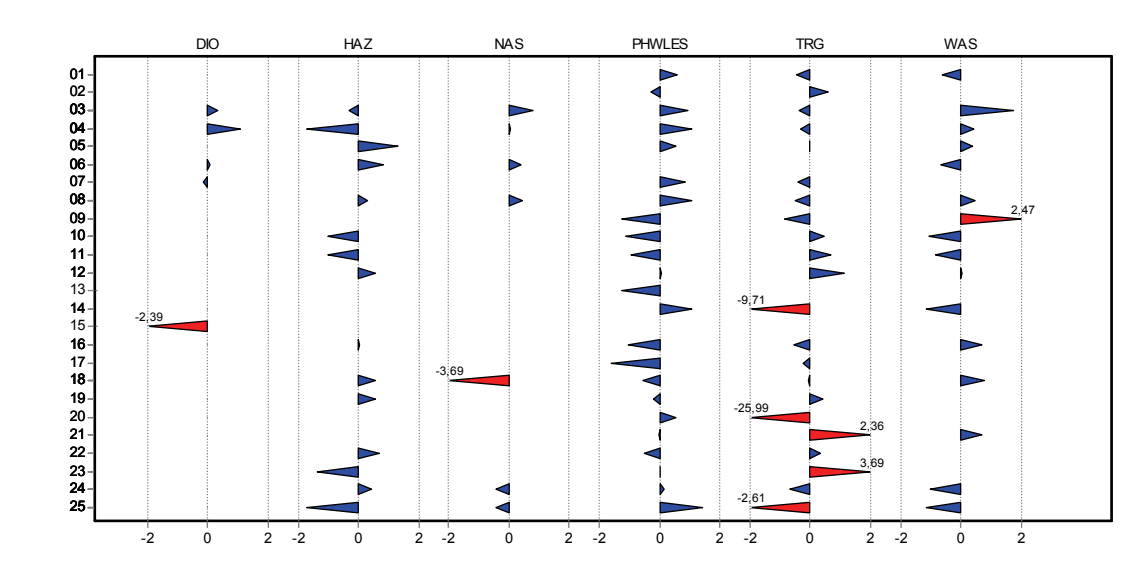
Das hier dargestellte überaus positive Ergebnis darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Streuung der Messwerte bei vielen Parametern sehr groß war. Die entsprechende Vergleichsstandardabweichung ist in den Details zu jedem Messparameter angeben.

Aufgrund der Auswertung nach DIN werden keine Ausreißer bestimmt, sondern abweichende Ergebnisse werden mit einer entsprechend geringeren Wichtung gewertet. Auch wurde keine Vorgabe hinsichtlich der Streuung der Messwerte gemacht. Insgesamt hatte das zur Folge, dass sehr viele Messwerte nur deshalb als „richtig“ gewertet wurden, weil die Standardabweichung der Messwerte sehr schlecht war. Insofern war der Gesamteindruck des Ringversuchs mit nur einem einzigen Teilnehmer, der nicht bestanden hat, schlicht irreführend.

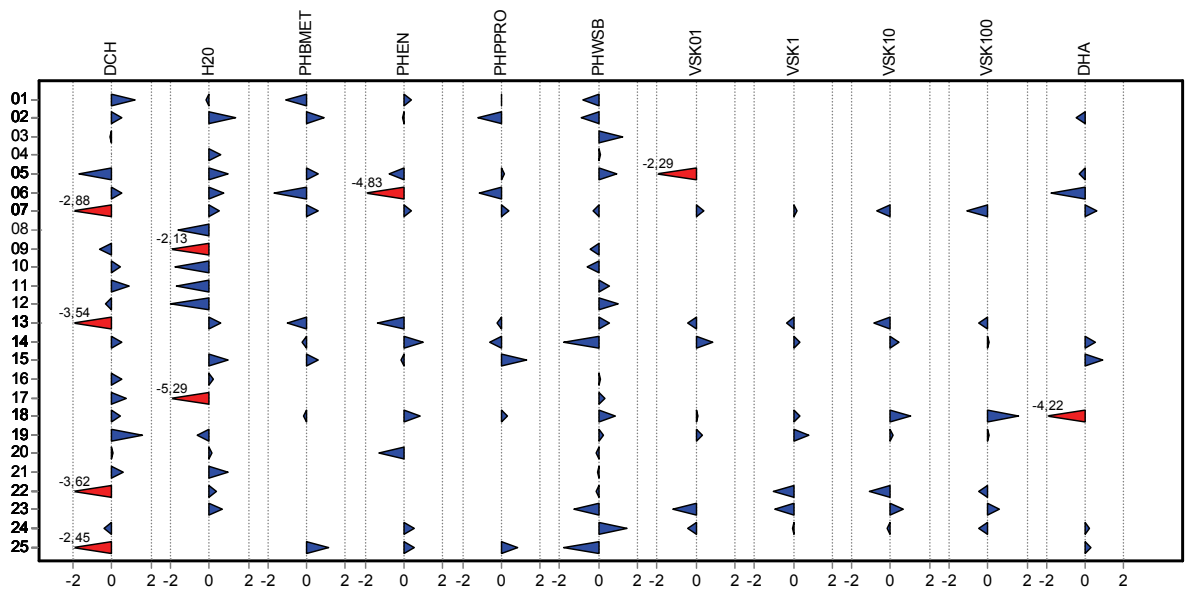
Letztendlich blieb dem Veranstalter aber keine Wahl, als den Ringversuch unter den angekündigten Auswerteparametern auch zu werten. Für zukünftige Ringversuche wird geprüft, ob entsprechende Steuerelemente eingeführt werden können.

Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter (Matrix: Rohstoff)

Die „richtigen Ergebnisse“ (Z_U -score im Rahmen der zulässigen Toleranz) sind in blau, die „falschen“ Ergebnisse in rot dargestellt.



Die folgende Graphik zeigt die Übersicht der Ergebnisse pro Parameter (Matrix: Selbstbräungs-Lotionlotion):



Weitere Details siehe Beschreibung der Versuchsergebnisse dieses Parameters.

Erläuterung zur Ergebnisübersicht

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

- Angabe über die Zahl der Labore, die diesen Parameter bestimmt haben, des errechneten Mittelwertes und der Vergleichs-Standardabweichung.
- Tabellarische Übersicht der Messwerte der Labore unter Kennzeichnung der „falschen“ Werte in rot und mit Stern* (für den schwarz/weiß Ausdruck).
- Graphik der Messwerte pro Teilnehmer (beide geforderten Einzelbestimmungen werden angegeben) nach ansteigenden Zahlenwerten (ohne Herausstellung der falschen Werte) unter Angabe der statistischen Daten im Kopf der Graphik. Hat ein Teilnehmer mehr als 2 Werte angegeben, wurden der höchste und der niedrigste Wert verwendet. Wurde nur ein einzelner Messwert angegeben, wurde dieser doppelt angegeben.

- Graphik der Z_u Scores mit den richtigen Werten in blau und den falschen in rot unter Angabe des genauen Z_u Scores. Zur besseren Übersicht (manche Z_u Scores sind deutlich größer als 2) ist die graphische Lage auf +/- 2 begrenzt.
- Bemerkungen der Fachgruppe über den zu analysierenden Parameter und die Ergebnisse.

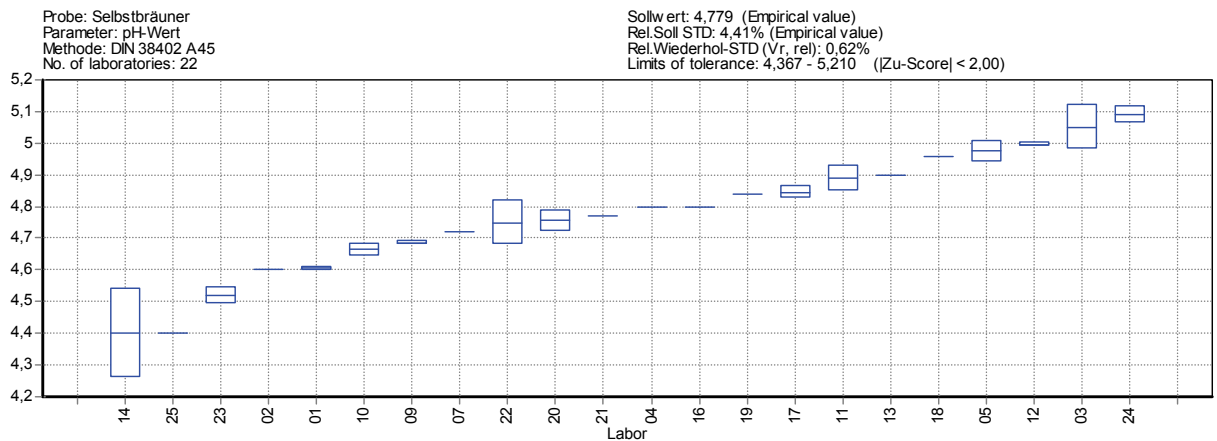
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht pH-Wert

Den Parameter pH-Wert bei 20°C bestimmten 22 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 4,78, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,41 %.

Tabelle 1. Messwerte pH-Wert

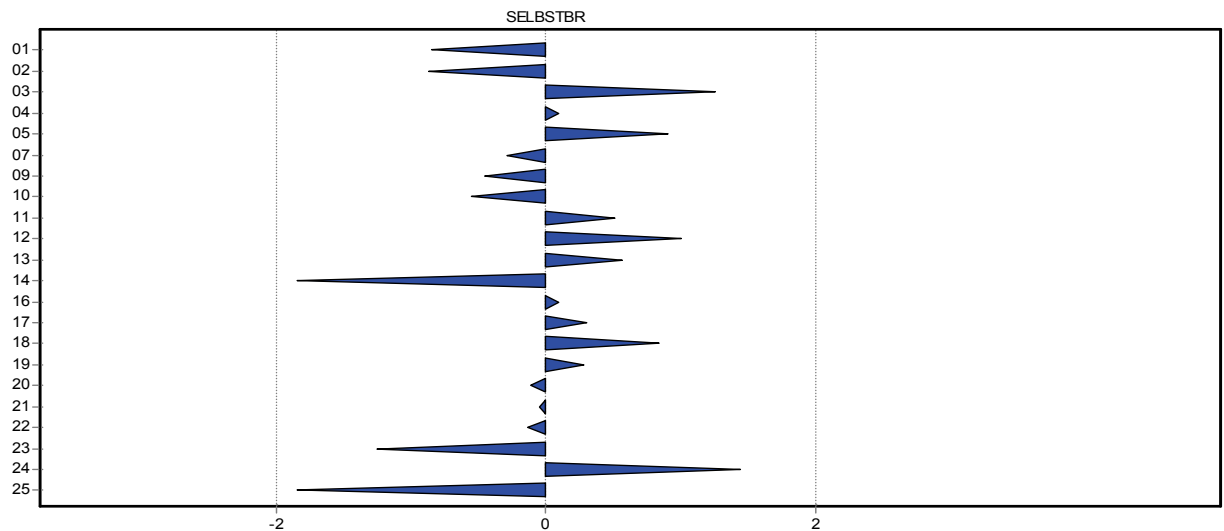
Labor Nr.	1	2	3	4	5	7	9	10	11	12	13
Messwert	4,61	4,60	5,05	4,80	4,98	4,72	4,69	4,67	4,89	5,00	4,90
Labor Nr.	14	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Messwert	4,40	4,80	4,85	4,96	4,84	4,76	4,77	4,75	4,52	5,09	4,40

Bild 1. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 2. pH-Wert graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung des pH-Wertes:

Um den Wirkstoff DHA zu stabilisieren ist ein pH-Wert unter $\text{pH} = 5$ unerlässlich für eine Selbstbräungs-Lotion. Aus der festgestellten Streuung leitet die Fachgruppe die Empfehlung für die auffälligen Labore ab, die Kalibration der Elektroden zu prüfen.

Das Ergebnis von Labor Nr. 6 konnte nicht gewertet werden, weil in der Methodenvorgabe die direkte Messung angegeben war. Der Teilnehmer verwendete in Abweichung dazu eine 1%ige Lösung, was auch zu einem deutlich abweichenden Ergebnis geführt hat ($\text{pH}=5,6$).

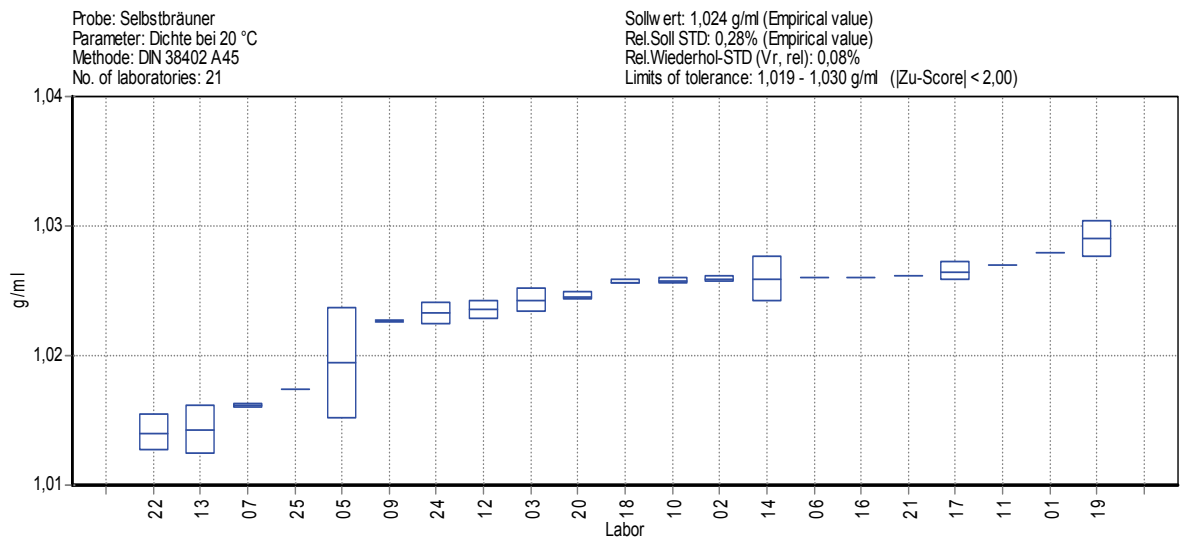
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Dichte

Den Parameter Dichte bestimmten 21 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 1,024 g/ml, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,28 %.

Tabelle 2. Messwerte Dichte bei 20 °C

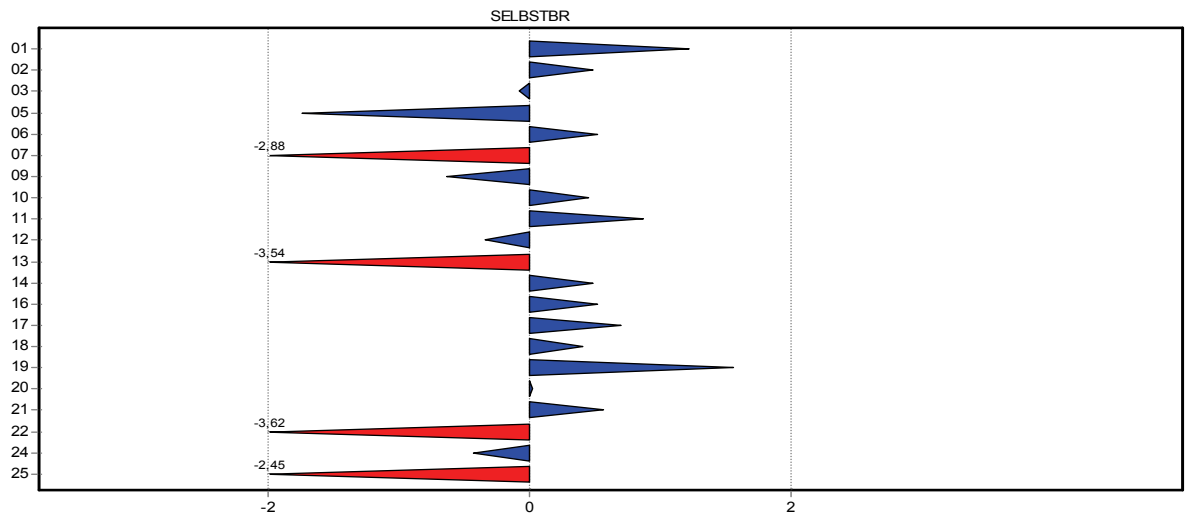
Labor Nr.	1	2	3	5	6	7	9	10	11	12
Messwert (g/ml)	1,028	1,026	1,024	1,019	1,026	1,016*	1,023	1,026	1,027	1,023
Labor Nr.	13	14	16	17	18	19	20	21	22	24
Messwert (g/ml)	1,014*	1,026	1,026	1,026	1,026	1,029	1,025	1,026	1,014*	1,023
Labor Nr.	25									
Messwert (g/ml)	1,017*									

Bild 3. Dichte bei 20 °C, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 4. Dichte bei 20°C, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Dichte-Bestimmung:

Bei der Dichtebestimmung fallen einige Minderbefunde auf, die möglicherweise auf Lufteinschluss zurückzuführen sind.

Die fehlerhafte Angabe der Einheit in [g/100ml] statt [g/ml] wurde von einigen Teilnehmern richtigerweise angemerkt und das Ergebnis auch konsequenterweise umgerechnet (z.B. 102,8 g/100ml). Die Mehrheit der Labore hat allerdings freundlicherweise den Fehler der Ringversuchsausrichter ignoriert und das Ergebnis in der üblichen Einheit, z.B. als 1,028 g/ml angegeben. Mehr wollen wir dazu gar nicht wissen.

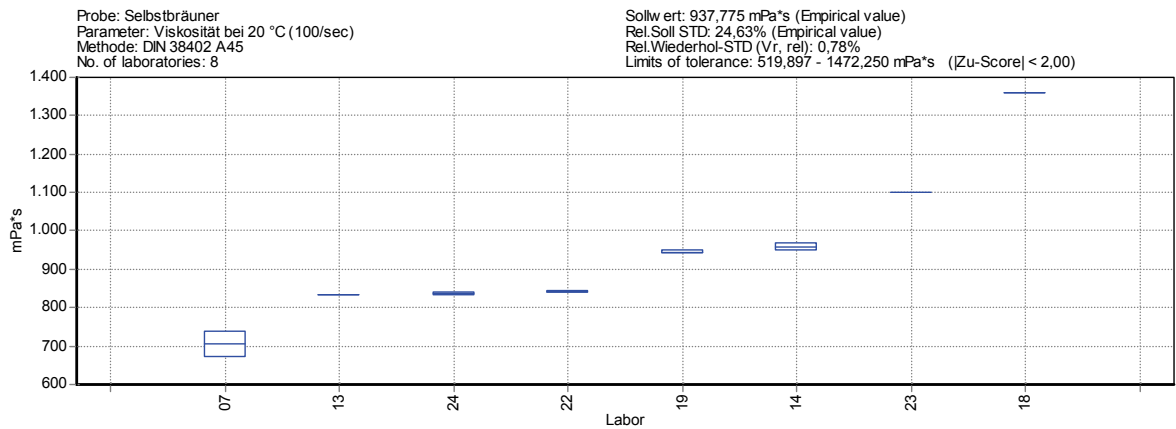
Selbstbräunungs-Lotion, Ergebnisübersicht Viskosität, Methode Kegel/Platte

Den Parameter Viskosität (100/sec) bestimmten 8 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 937 mPa*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 24,63 %.

Tabelle 3. Messwerte Viskosität (100/s)

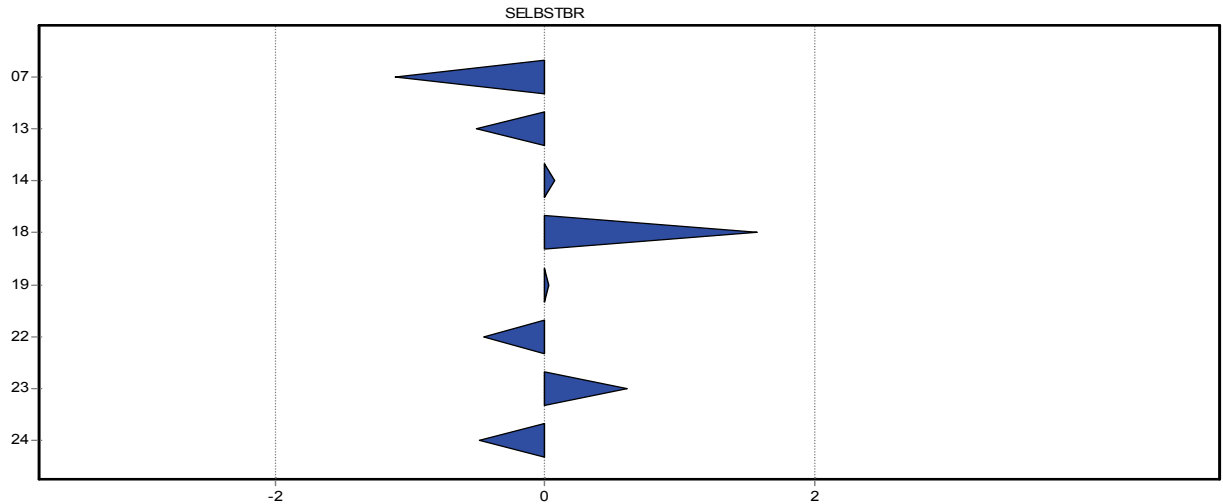
Labor Nr.	7	13	14	18	19	22	23	24
Messwert (mPa*s)	705	832	957	1.358	945	842	1.100	836

Bild 5. Viskosität, 100/s, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 6. Viskosität, Methode (100/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

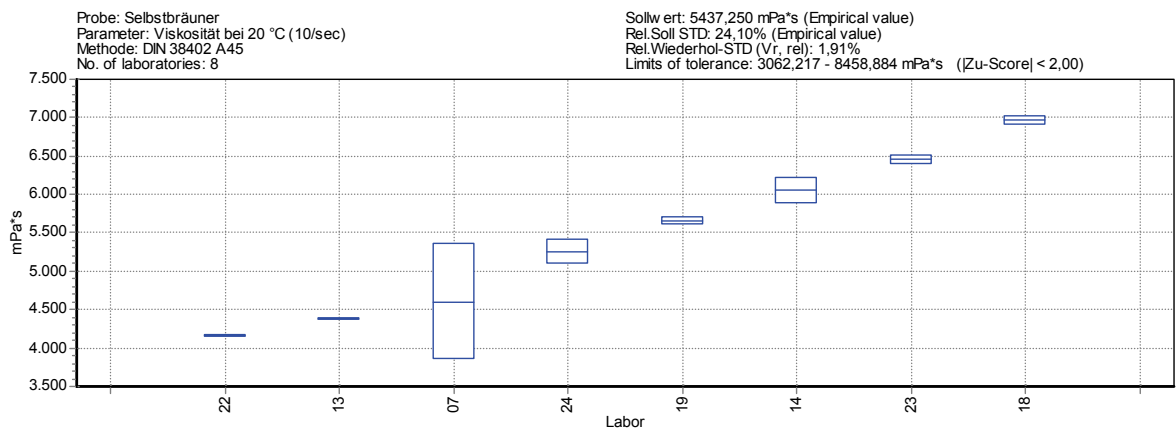


Den Parameter Viskosität (10/s) bestimmten 8 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 5.437 mPa*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 24,10 %.

Tabelle 4. Messwerte Viskosität (10/s)

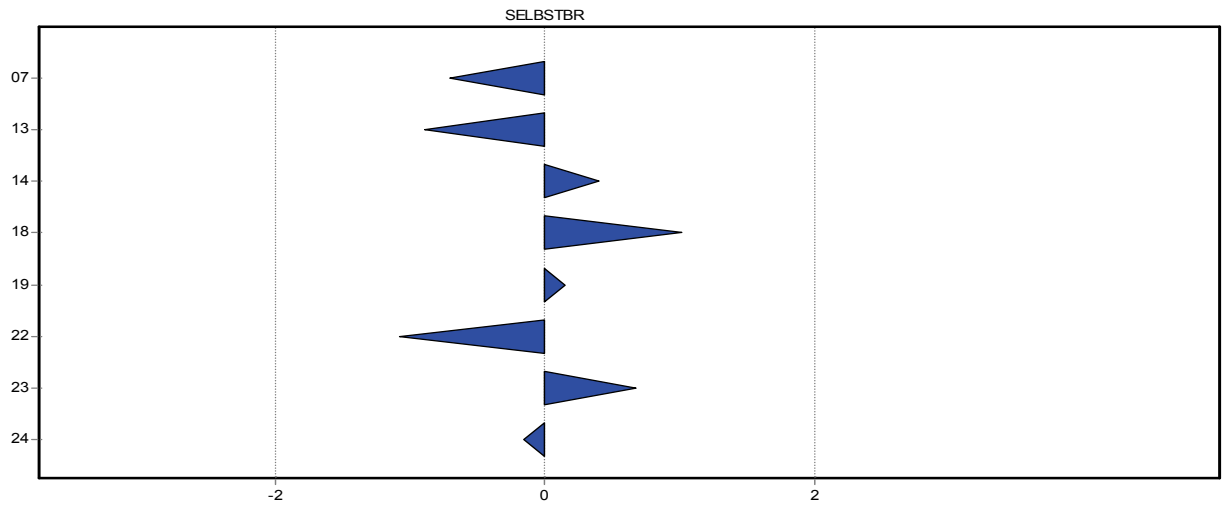
Labor Nr.	7	13	14	18	19	22	23	24
Messwert (mPa*s)	4.605	4.375	6.050	6.962	5.655	4.153	6.450	5.248

Bild 7. Viskosität, 10/s, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 8. Viskosität, Methode (10/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer

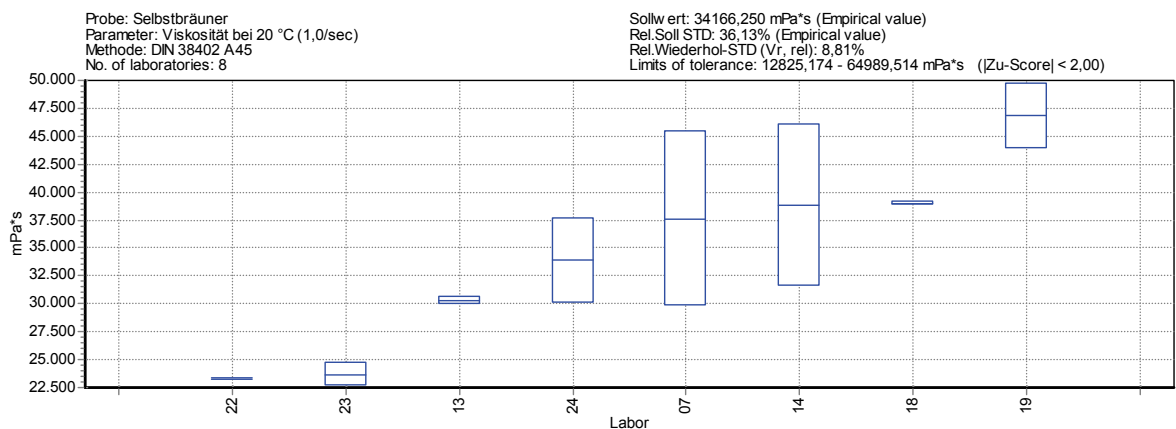


Den Parameter Viskosität (1/s) bestimmten 8 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 34.166 mPa*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 36,13 %.

Tabelle 5. Messwerte Viskosität (1/s)

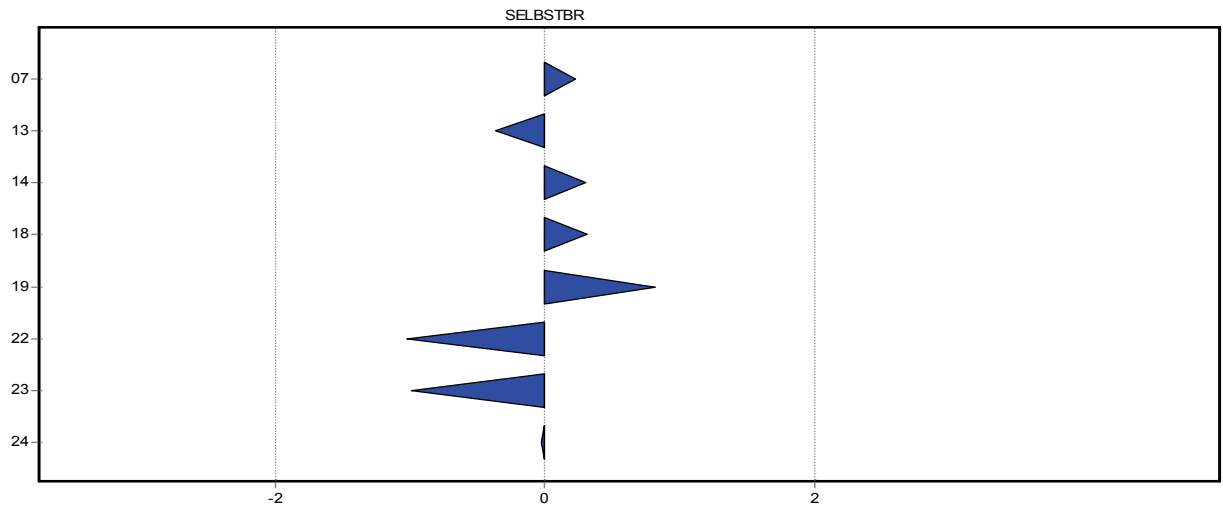
Labor Nr.	7	13	14	18	19	22	23	24
Messwert (mPa*s)	37.575	30.250	38.850	39.000	46.800	23.305	23.650	33.900

Bild 9. Viskosität, 1/s, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 10. Viskosität, Methode (1/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Den Parameter Viskosität (0,1/s) bestimmten 8 Labore der errechnete Labormittelwert beträgt 220.918 mPa*s, die Vergleichs-Standardabweichung beträgt 79,10 %.

Tabelle 6. Messwerte Viskosität (0,1/s)

Labor Nr.	5	7	13	14	18	19	23	24
Messwert (mPa*s)	4.900*	312.160	182.500	426.500	246.160	292.525	112.100	181.500

Bild 11. Viskosität, 0,1/s, Graphische Darstellung der Messwerte

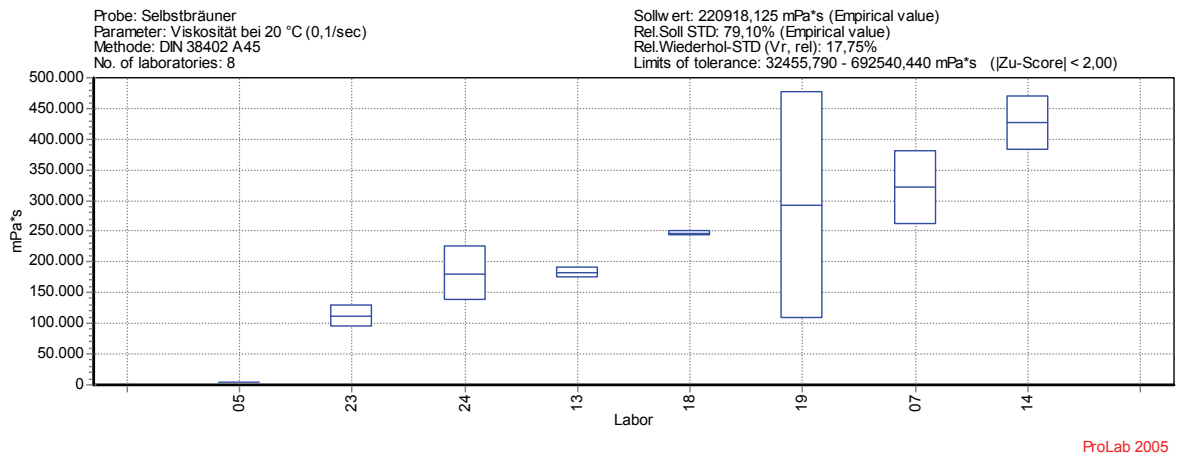
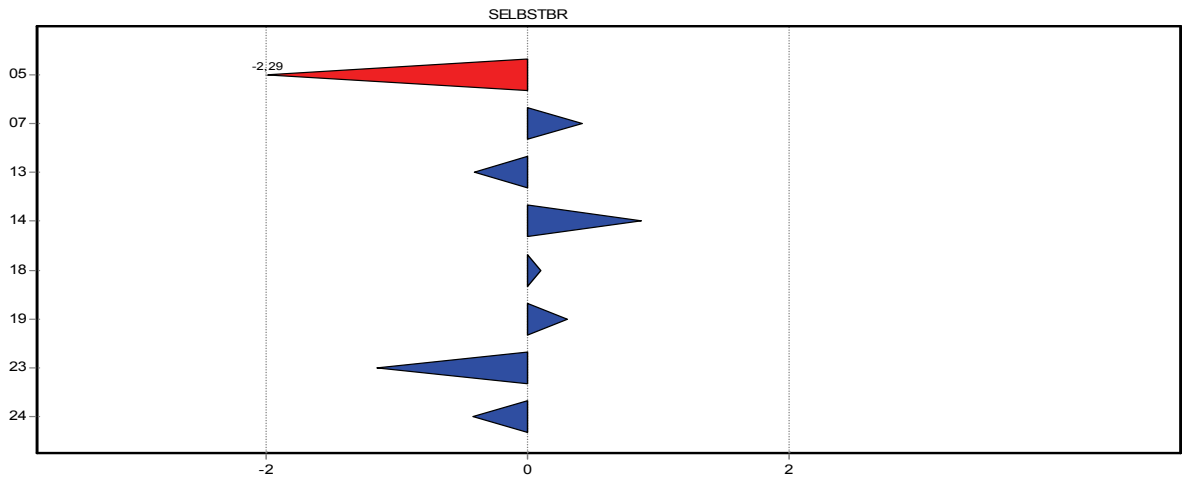


Bild 12. Viskosität, Methode (0,1/s), graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Viskositäts-Bestimmung (Platte / Kegel):

Der erste Versuch, einen rheologischen Parameter in einem Ringversuch (zur Laborqualifizierung) zu testen ist eigentlich gründlich daneben gegangen. Die Standardabweichungen der vier Ergebnisreihen sprechen für sich.

Woran könnten die Abweichungen gelegen haben? Grundsätzlich ist Rheologie eine Anwendung, die im Vergleich zu anderen Parametern eher Personal- und Zeitaufwendig ist. Daher ist es nachvollziehbar, dass nur wenige Labore den Parameter bestimmen konnten. Andererseits ist die Erfahrung aus den vergangenen Ringversuchen, dass bei aufwendigeren Parametern Ergebnisse erzielt werden, die eine eher geringe Streuung zeigen. Das ist bei der Rheologie nicht der Fall.

Zunächst sollte sicher gestellt sein, dass das Equipment an sich in Ordnung ist. Grundsätzlich sollte das Gerät regelmäßig (d.h. mindestens einmal pro Jahr) von Fachpersonal gewartet werden. Die regelmäßige Messung von Standardproben (z.B. mindestens einmal pro Woche bei täglichen Messungen) kann schnell Abweichungen zeigen. Ein zertifiziertes Prüföl ist hierzu natürlich am besten geeignet und könnte auch bei einem folgenden Ringversuch zusammen mit einer realen Probe verschickt werden.

Bei der Messung selbst können dann weitere systematische Fehler gemacht werden: Nicht-Beachtung der Temperaturführung (Einkühlzeit, Temperaturkonstanz, etc.), falsche Entnahme der Probe aus der Flasche (also z.B. nicht aus der kleinen „Endverbraucher-Öffnung“ auf die Messplatte quetschen, sondern aufschrauben und „löffeln“), keine Randbereinigung, zu geringe Wartezeiten, etc.



Den Teilnehmern des Ringversuchs möchten wir den von der Fachgruppe angebotenen Rheologie-Kurs anbieten, der im Herbst 2008 als User-Meeting durchgeführt wird. Nähere Informationen dazu finden Sie unter <http://www.dgk-ev.de/kalender.htm>.

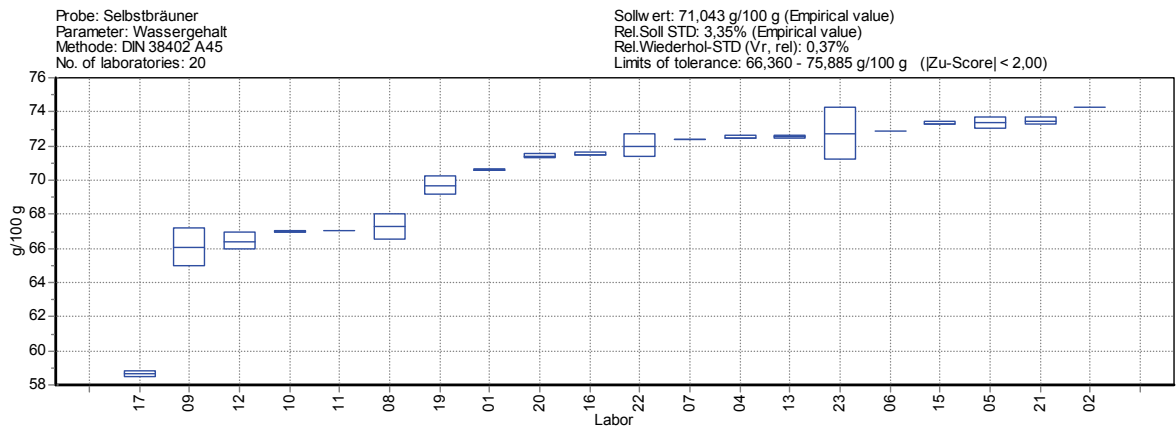
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Wassergehalt

Den Parameter Wassergehalt (Karl-Fischer) bestimmten 20 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 71,04 % (m/m), die Vergleichsstandardabweichung beträgt 3,35 %.

Tabelle 7. Messwerte Wassergehalt

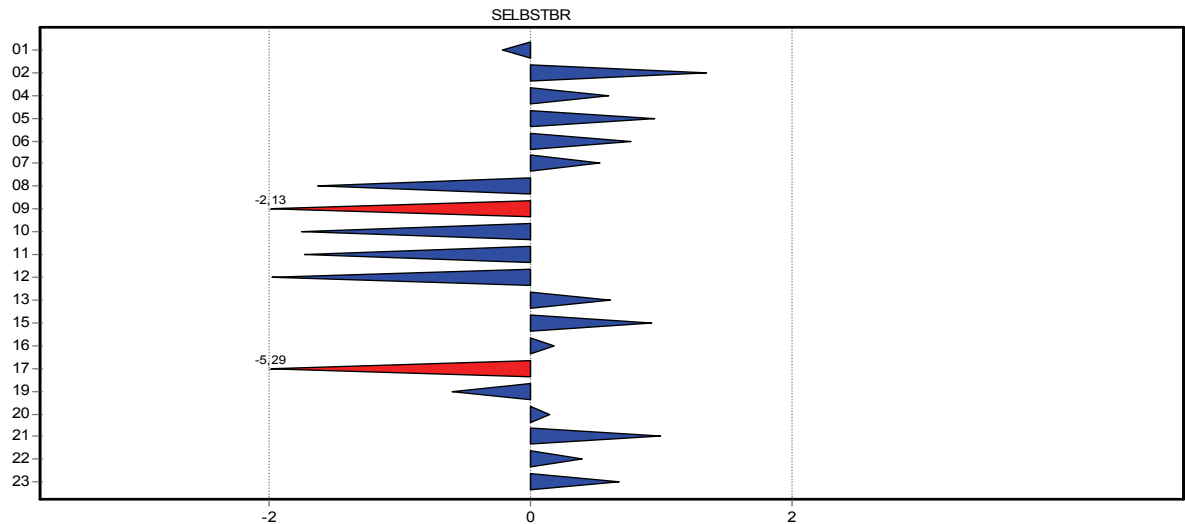
Labor Nr.	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Messwert (% (m/m))	70,55	74,30	72,50	73,34	72,90	72,35	67,25	66,07*	66,95	67,00	66,41
Labor Nr.	13	15	16	17	19	20	21	22	23		
Messwert (% (m/m))	72,52	73,30	71,50	58,65*	69,64	71,40	73,45	72,00	72,7		

Bild 13. Wassergehalt, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

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



Bemerkung der Fachgruppe zur Bestimmung des Wassergehalts:

Bei der Wasserbestimmung ergeben sich 2 Niveaus. Ein Grund hierfür könnten Probleme beim Lösen der Probe gewesen sein, die auch teilweise von den Teilnehmern zurückgemeldet wurden.

Selbstbräungs-Lotion, Dihydroxyaceton

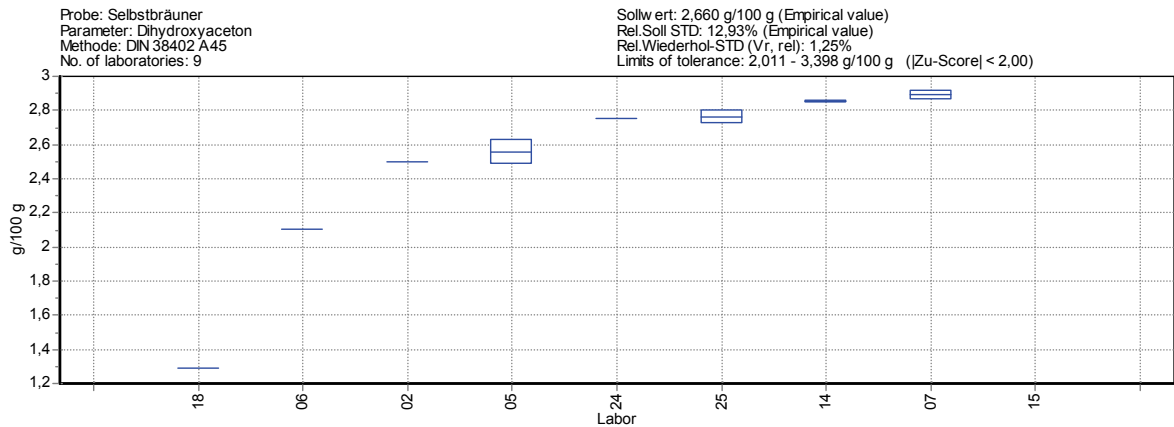
Ergebnisübersicht

Den Parameter Dihydroxyaceton bestimmten 9 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 2,66 % (m/m), die Vergleichsstandardabweichung beträgt 12,93 %.

Tabelle 8. Messwerte Dihydroxyaceton (DHA)

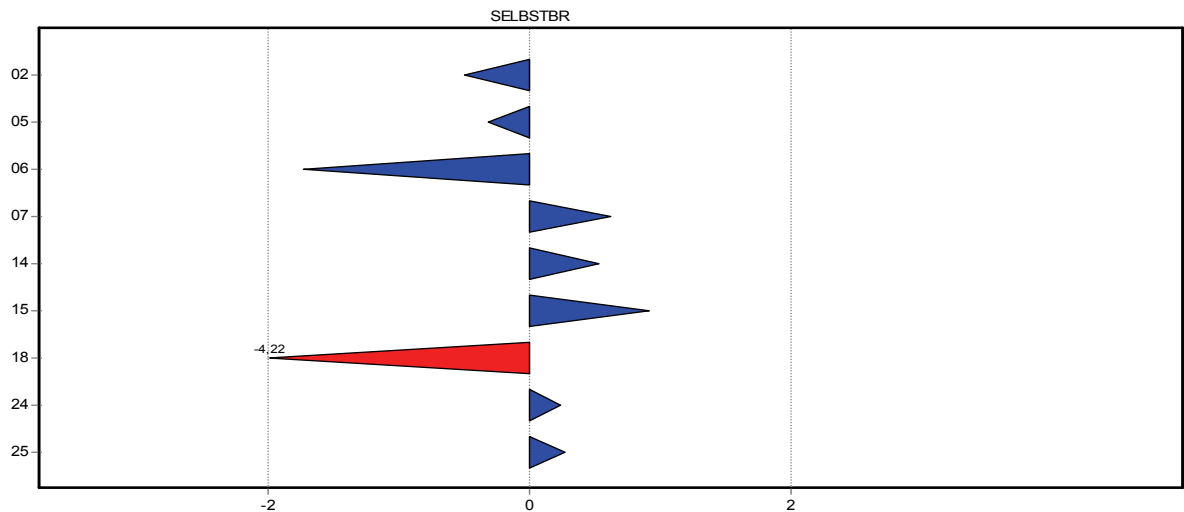
Labor Nr.	2	5	6	7	14	15	18	24	25		
Messwert (% (m/m))	2,50	2,56	2,10	2,89	2,86	3,00	1,29*	2,75	2,76		

Bild 15. DHA, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

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



Bemerkung der Fachgruppe zur DHA-Bestimmung:

Die festgestellte Streuung der Messwerte ist relativ hoch für ein chromatographisches Verfahren.

Ein Labor findet deutlich weniger als die übrigen Teilnehmer. Im Gegensatz zu den anderen Teilnehmern wurde hier laut Angabe auf dem Ergebnisblatt mit HPLC und nicht mit GC gemessen.

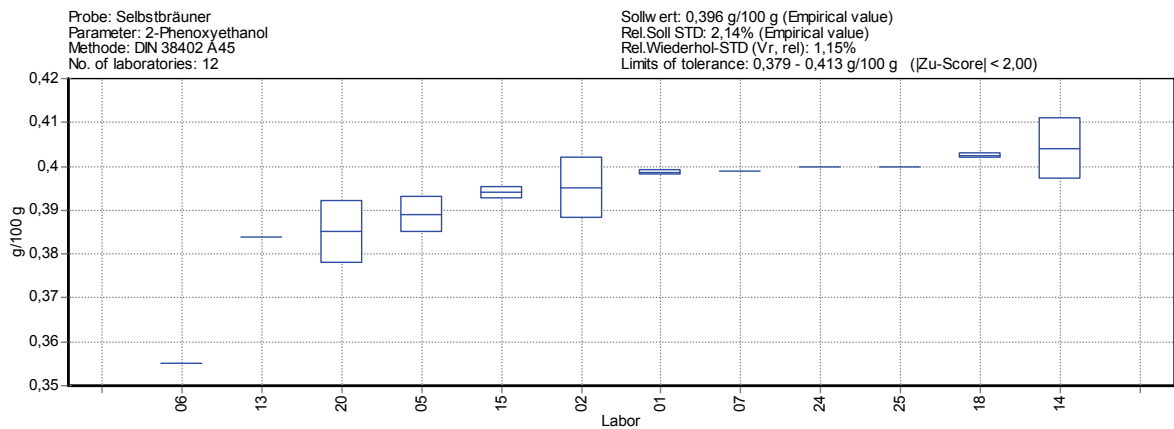
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Phenoxyethanol

Den Parameter 2-Phenoxyethanol bestimmten 12 Labore, der errechnete Labormittelwert betrug 0,396 % (m/m), die Vergleichs-Standardabweichung betrug 2,14 %.

Tabelle 9. Messwerte 2-Phenoxyethanol

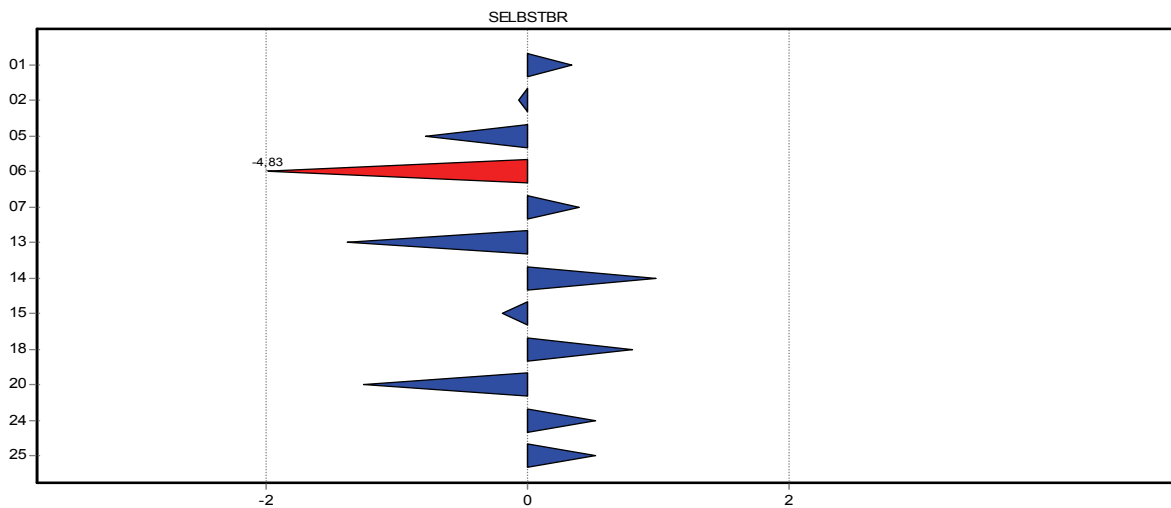
Labor Nr.	1	2	5	6	7	13	14	15	18	20
Messwert (% (m/m))	0,399	0,395	0,389	0,355*	0,399	0,384	0,404	0,394	0,403	0,385
Labor Nr.	24	5								
Messwert (% (m/m))	0,400	0,400								

Bild 16. 2-Phenoxyethanol, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 17. 2-Phenoxyethanol, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur 2-Phenoxyethanol-Bestimmung:

Die chromatographische Konservierungsstoffbestimmung verlief – wie auch in den vorherigen Jahren – i.A. sicher und gut, d.h. im Rahmen der für chromatographischen Verfahren üblichen Schwankungen.

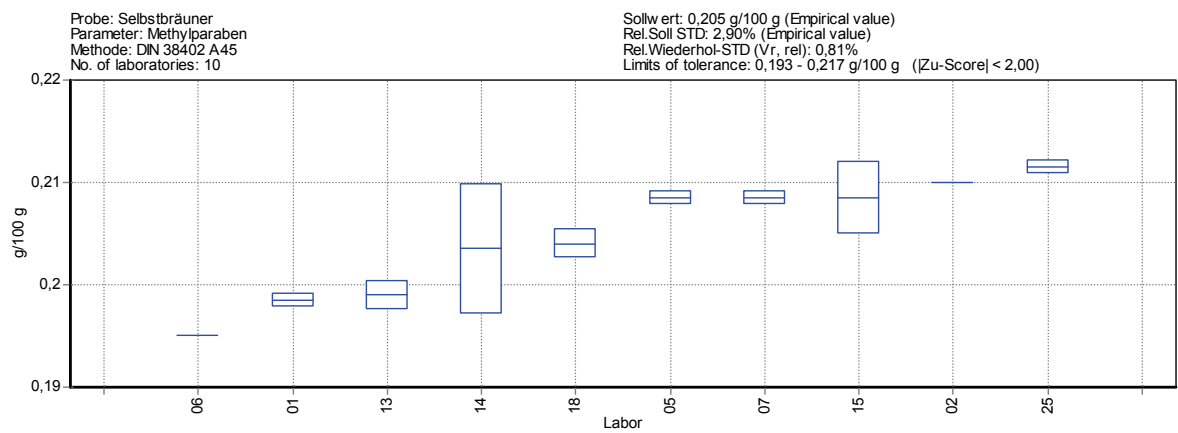
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Methylparaben

Den Parameter Methylparaben bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,205 % (m/m), die Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,90 %.

Tabelle 10. Messwerte Methylparaben

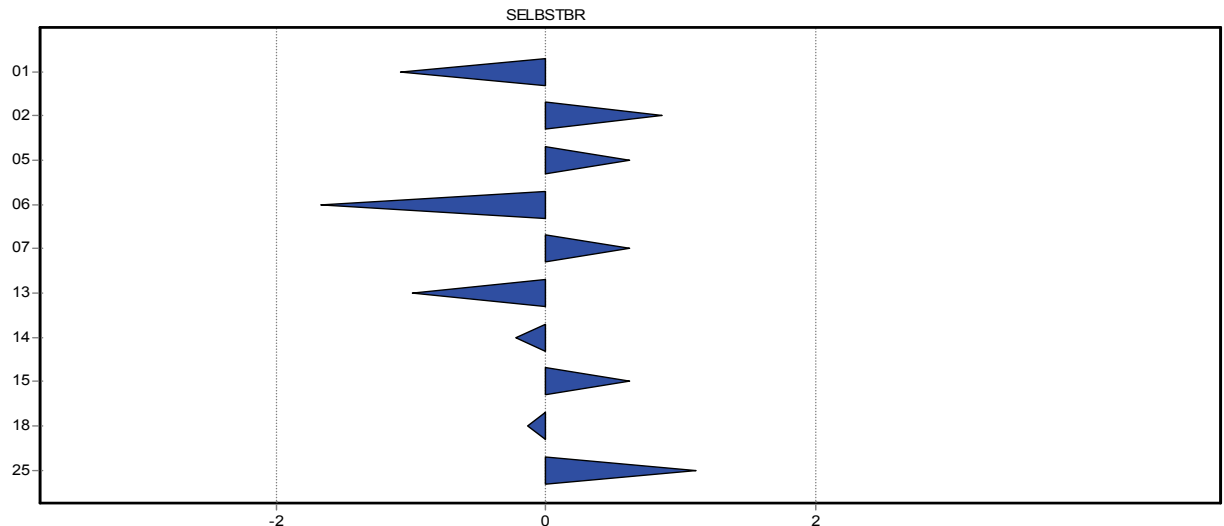
Labor Nr.	1	2	5	6	7	13	14	15	18	25
Messwert (% (m/m))	0,199	0,210	0,208	0,195	0,208	0,199	0,204	0,208	0,204	0,211

Bild 18. Methylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

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



Bemerkung der Fachgruppe zur Methylparaben-Bestimmung:

Die chromatographische Konservierungsstoffbestimmung verlief – wie auch in den vorherigen Jahren – i.A. sicher und gut, d.h. im Rahmen der für chromatographischen Verfahren üblichen Schwankungen.

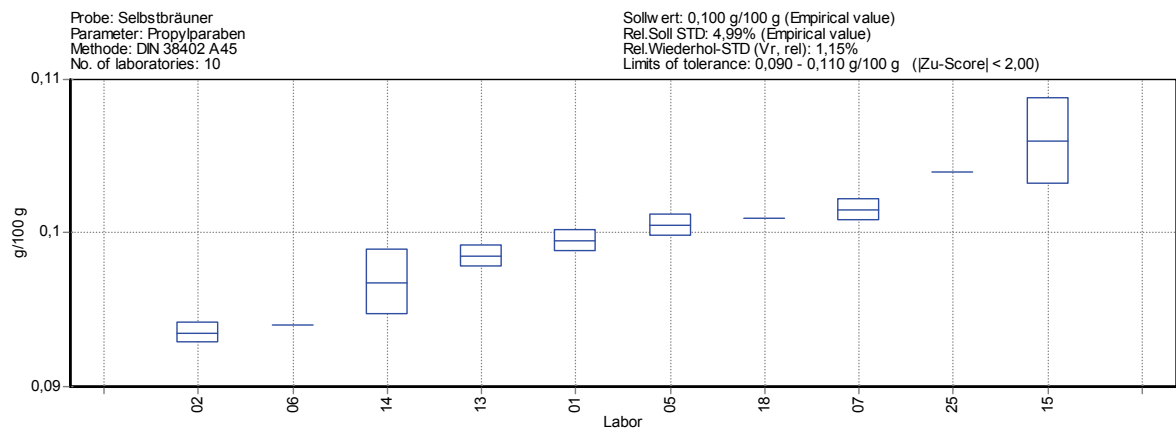
Selbstbräungs-Lotion, Ergebnisübersicht Propylparaben

Den Parameter Propylparaben bestimmten 10 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,100 % (m/m), die Vergleichsstandardabweichung beträgt 4,99 %.

Tabelle 11. Messwerte Propylparaben

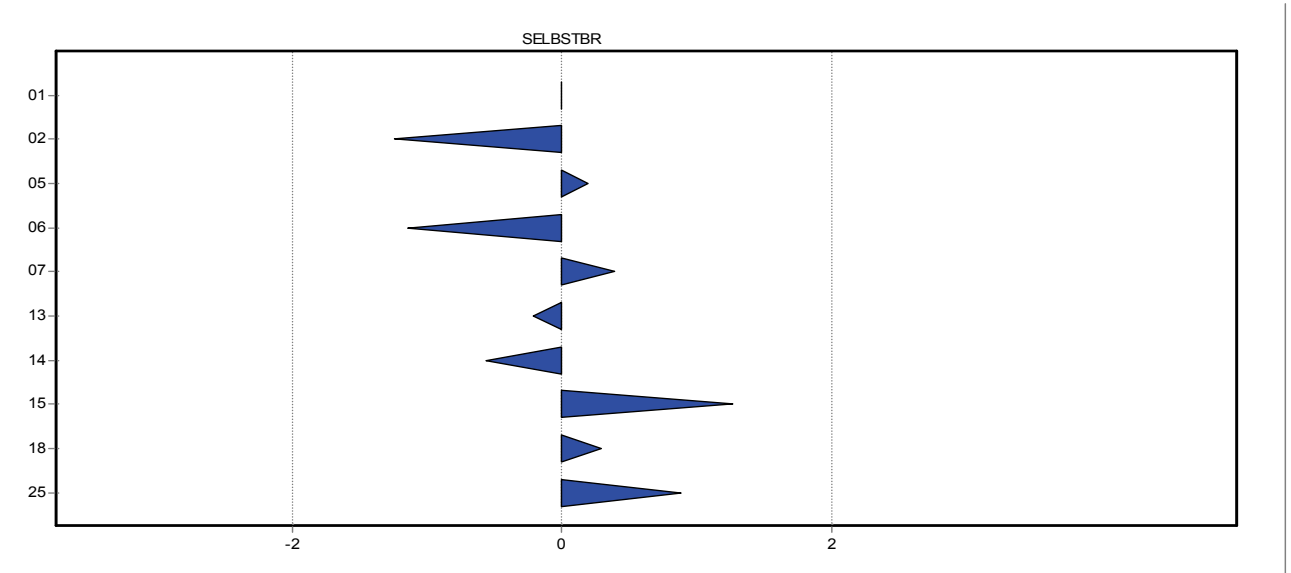
Labor Nr.	1	2	5	6	7	13	14	15	18	25
Messwert (% (m/m))	0,100	0,093	0,101	0,094	0,102	0,099	0,097	0,106	0,101	0,104

Bild 20. Propylparaben, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

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



Bemerkung der Fachgruppe zur Propylparaben-Bestimmung:

Die chromatographische Konservierungsstoffbestimmung verlief – wie auch in den vorherigen Jahren – i.A. sicher und gut, d.h. im Rahmen der für chromatographischen Verfahren üblichen Schwankungen.

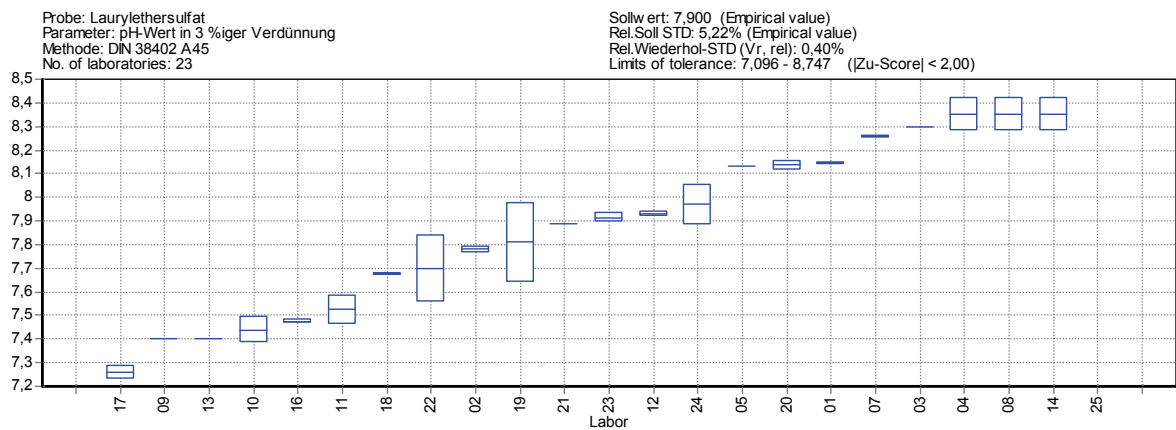
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht pH-Wert

Den Parameter pH-Wert bei 20°C in 3%iger Verdünnung bestimmten 23 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 7,90, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 5,22 %.

Tabelle 12. Messwerte pH-Wert

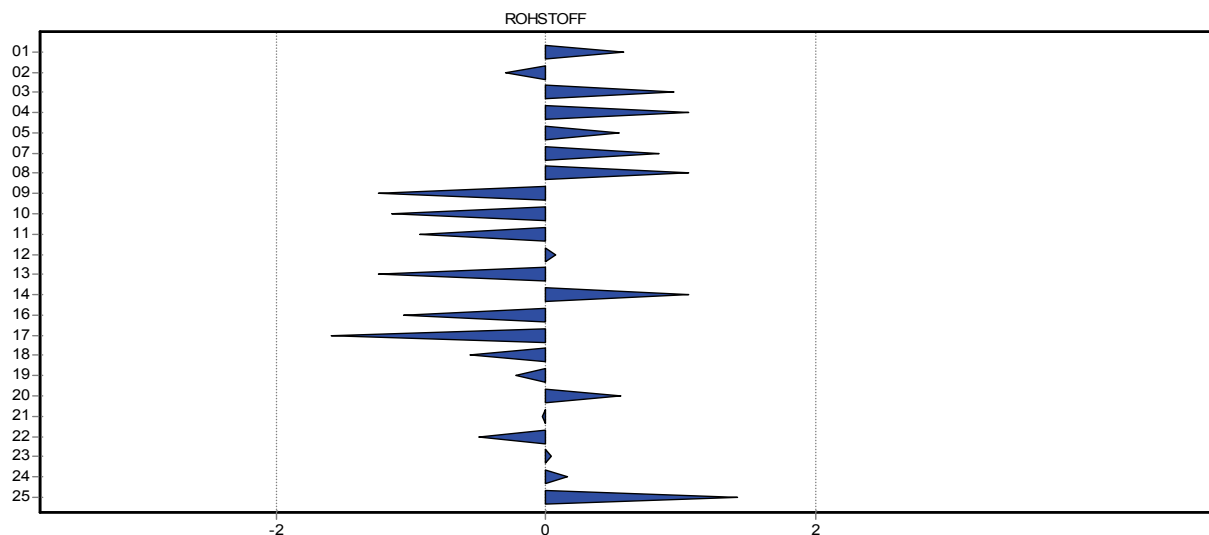
Labor Nr.	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
Messwert	8,15	7,78	8,30	8,35	8,13	8,26	8,35	7,40	7,44	7,53
Labor Nr.	12	13	14	16	17	18	19	20	21	22
Messwert	7,93	7,40	8,35	7,48	7,26	7,68	7,81	8,14	7,89	7,70
Labor Nr.	23	24	25							
Messwert	7,92	7,97	8,50							

Bild 22. pH-Wert, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 23. pH-Wert, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur pH Wert - Bestimmung:

Die Werte streuen stark. Ein vorstellbarer Fehler sind Probleme beim Herstellen der Verdünnung, welcher auch die Ursache für die Streuung der Messwerte der anderen Parameter des Rohstoffs sein kann.

Bei der Verdünnung dieses Rohstoffs in Wasser ist zu beachten, dass er aufgrund von Gelbildung nicht ein einem Schritt erfolgen kann, sondern man muss schrittweise Wasser zugeben um eine homogene Lösung zu erhalten.

Wird das nicht beachtet, kann es zu den hier und bei den anderen Parametern zu beobachteten relativ großen Streuungen kommen.

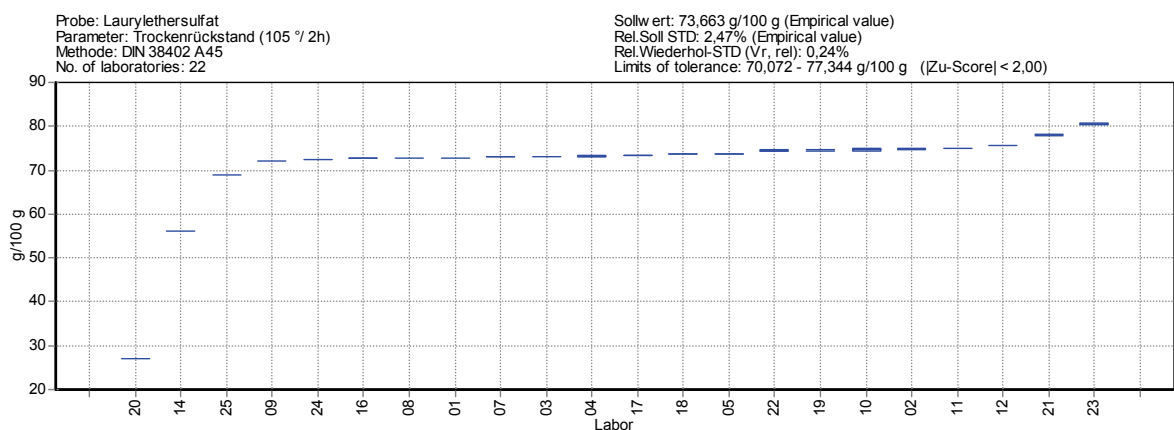
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht Trockenrückstand

Den Parameter Trockenrückstand (Trockenschrank, 105°C) bestimmten 22 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 73,66 % (m/m), die Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,47 %.

Tabelle 13. Messwerte Trockenrückstand

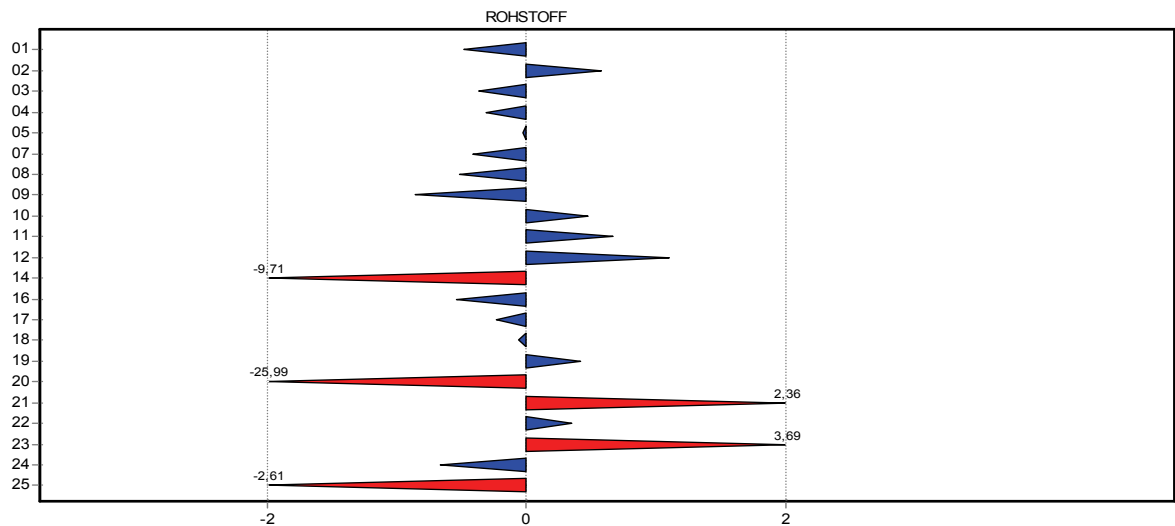
Labor Nr.	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
Messwert (% (m/m))	72,80	74,73	73,00	73,10	73,61	72,92	72,75	72,12	74,55	74,90
Labor Nr.	12	14	16	17	18	19	20	21	22	23
Messwert (% (m/m))	75,70	56,23*	72,70	73,25	73,56	74,43	27,00*	78,00*	74,30	80,45*
Labor Nr.	24	25								
Messwert (% (m/m))	72,47	68,98*								

Bild 24. Trockenrückstand, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

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



Bemerkung der Fachgruppe zur Trockenrückstand-Bestimmung:

Aufgrund der Erfahrungen der vergangenen Ringversuche über die Verwendung verschiedenster Methoden und Einstellungen zur Bestimmung des Trockengehalts, wurde die Methode dieses Jahr durch die Fachgruppe vorgegeben: Trockenschrank, 105°C, 2h.

Bis auf wenige Ausnahmen wurden jetzt auch übereinstimmende Werte erzielt.

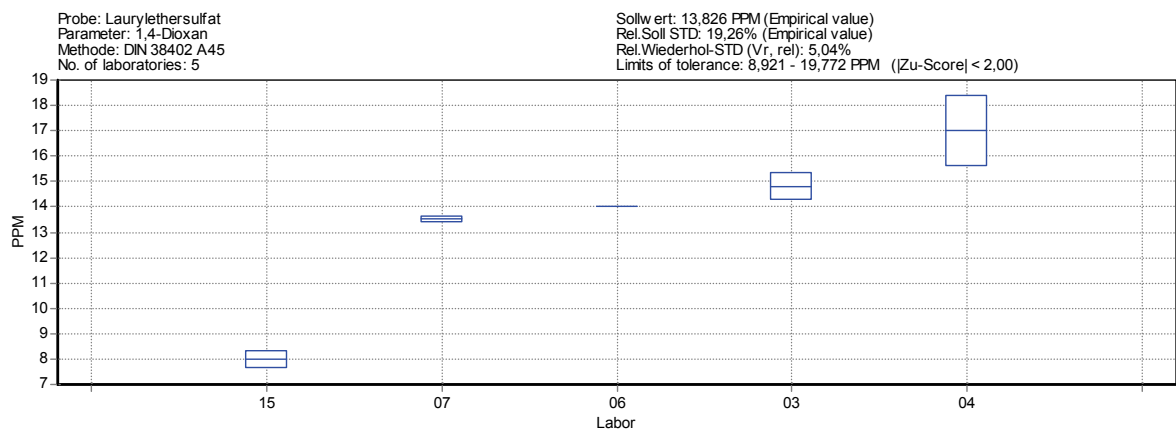
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht 1,4-Dioxan

Den Parameter 1,4-Dioxan bestimmten 5 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 13,8 mg/kg, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 19,26 %.

Tabelle 14. Messwerte 1,4-Dioxan

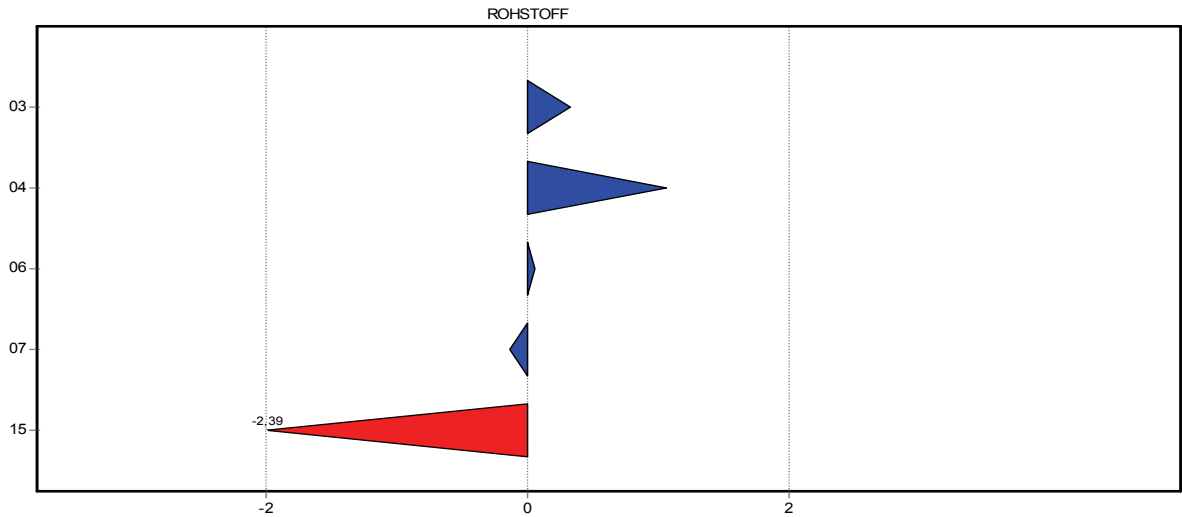
Labor Nr.	3	4	6	7	15					
Messwert (mg/kg)	14,8	17,0	14,0	13,5	7,98*					

Bild 26. 1,4-Dioxan, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 27. 1,4-Dioxan, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur 1,4-Dioxan-Bestimmung:

Leider haben sich nur wenige Teilnehmer entschlossen, diesen Parameter zu messen. Ein Labor findet deutlich weniger als die übrigen Teilnehmer. Die festgestellte Streuung ist sehr hoch für ein gaschromatographisches Verfahren. In Anbetracht der rechtlichen Ansprüche hinsichtlich des Dioxan Gehalts (s.u.) wären im Falle einer Abweichung zur Spezifikation bei einer Streuung der Messwerte von ca. 20% Diskussionen über die „Richtigkeit“ des Ergebnisses vorprogrammiert. Bei einer Einsatzkonzentration zwischen 10% und 20% in Fertigprodukten gibt es allerdings hinsichtlich des hier untersuchten Rohstoffs eine genügend große Sicherheitsspanne zu dem durch die Untersuchungsämter überwachten Grenzwert.

Wie sieht die Rechtslage aus?

(<http://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/dioxan.htm>)

Nach der Kosmetik-Verordnung und der EG-Richtlinie über kosmetische Mittel ist der Einsatz von Dioxan in Kosmetika verboten. Verunreinigungen mit Dioxan, sofern sie technisch unvermeidbar sind und in den vorliegenden Konzentrationen kein Gesundheitsrisiko darstellen, sind von diesem Verbot nicht betroffen. Dementsprechend werden nur (Fertig-) Produkte, die p-Dioxan in Konzentrationen über 10 mg/kg aufweisen, nach §1 i.V.m. Anl.1 lfd.Nr.343 Kosmetik Verordnung beanstandet

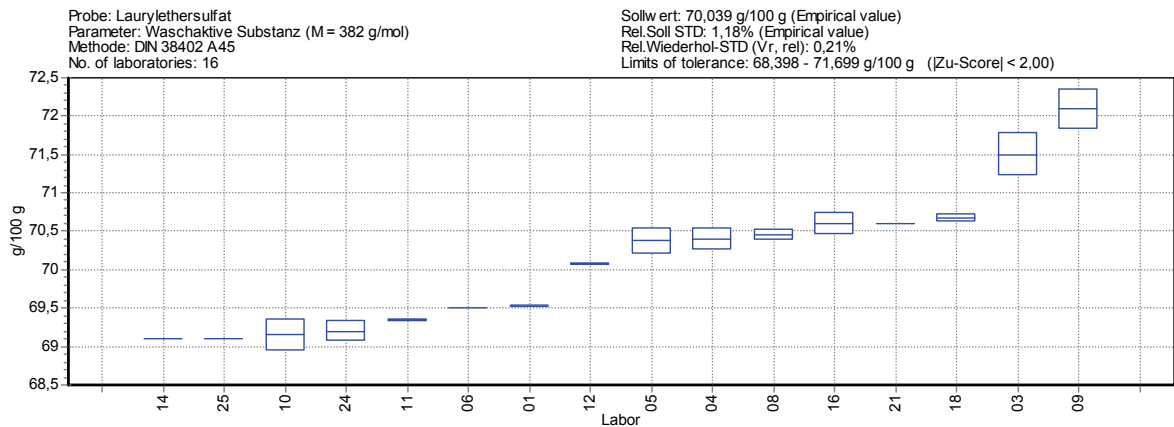
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht WAS-Gehalt

Den Parameter WAS-Gehalt (MG = 382 g/mol) bestimmten 16 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 70,04 % (m/m), die Vergleichsstandardabweichung beträgt 1,18 %.

Tabelle 15. Messwerte WAS-Gehalt

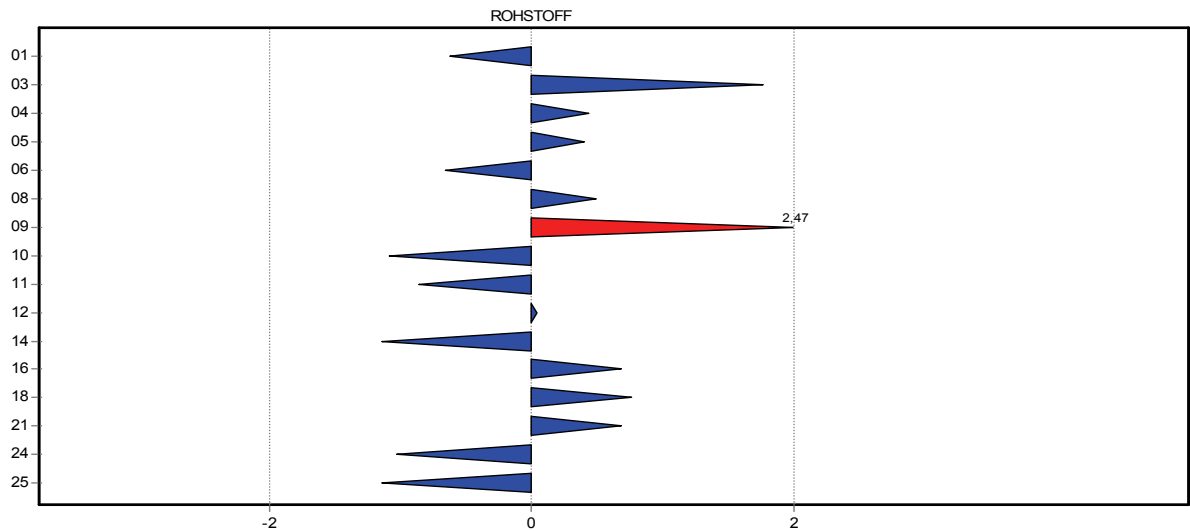
Labor Nr.	1	3	4	5	6	8	9	10	11	12
Messwert (% (m/m))	69,53	71,50	70,40	70,37	69,50	70,45	72,09*	69,15	69,34	70,07
Labor Nr.	14	16	18	21	24	25				
Messwert (% (m/m))	69,10	70,60	70,67	70,60	69,20	69,10				

Bild 28. WAS-Gehalt, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 29. WAS-Gehalt, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur WAS-Gehalt-Bestimmung:

Die potentiometrische Titration und die klassische 2-Phasen-Titration liefern (hier im Falle des Rohstoffs) die gleichen Werte.

Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht Farbzahl nach Hazen

Den Parameter Farbzahl nach Hazen in 20%iger Verdünnung bestimmten 15 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 10,9, die Vergleichsstandardabweichung beträgt 28,89 %.

Tabelle 16. Messwerte Farbe Hazen

Labor Nr.	3	4	5	6	8	10	11	12	16	18
Messwert	10,0	6,0	15,8	14,0	12,0	8,0	8,0	13,0	11,0	13,0
Labor Nr.	19	22	23	24	25					
Messwert	13,0	13,5	7,0	12,5	6,0					

Bild 30. Farbe Hazen, Graphische Darstellung der Messwerte

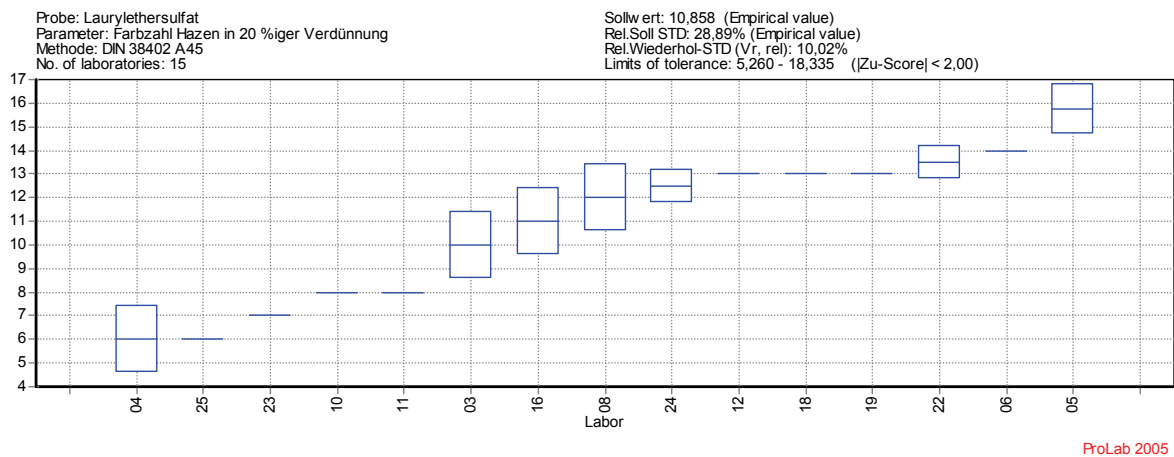
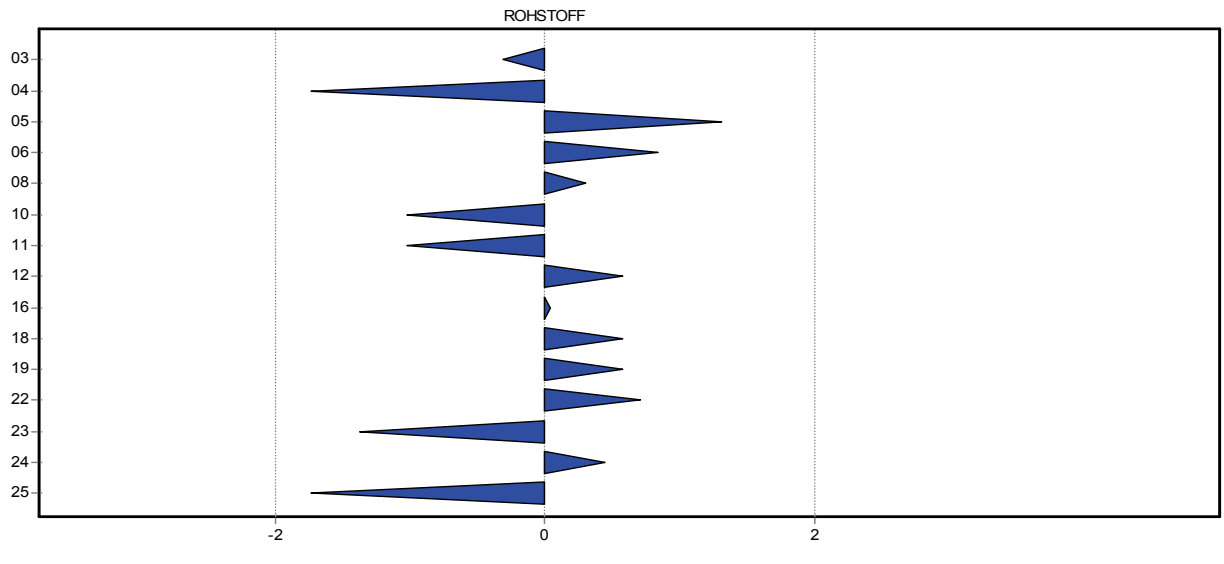


Bild 31. Farbe Hazen, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Farbe Hazen-Bestimmung:

Die Bestimmung der Farbzahl nach Hazen kann vollautomatisch mit entsprechend voreingestellten Geräten erfolgen. Man sollte also keine großen Streuungen der Messwerte erwarten. Die hier gefundene hohe Streuung der Messwerte könnte z.B. auf folgende Einflüsse zurückzuführen sein:

- Der Anwender bestimmt die Farbzahl durch visuellen Vergleich statt photometrisch.
- Das Photometer ist nicht korrekt kalibriert.
- Die Wellenlänge ist nicht korrekt eingestellt oder die Schichtdicke ist falsch.
- Die Lösung ist nicht klar oder die Verdünnung ist nicht korrekt.

Am wahrscheinlichsten ist hier wohl der zuletzt aufgeführte Einfluss durch den Operator.

Aufgrund der vorgegebenen Auswertung durch eine robuste Statistik nach DIN 28403 wurden alle Ergebnisse gewertet, kein Labor ist hier „durchgefallen“. Die Veranstalter lassen sich allerdings dadurch inspirieren, bei zukünftigen Ringversuchen auf eine vernünftige Vorgabe hinsichtlich der Streuung der Messwerte zu achten.

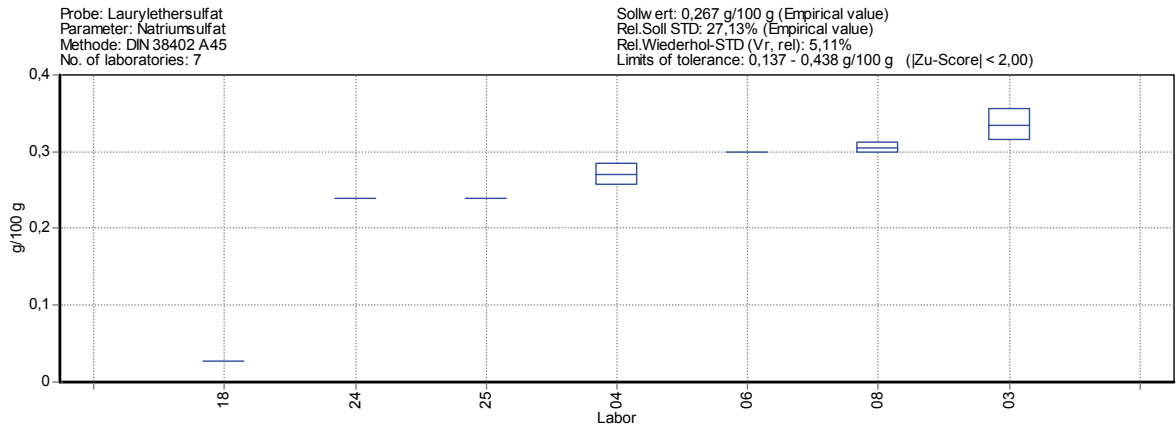
Rohstoff (Ethersulfat 70 %), Ergebnisübersicht Natriumsulfat

Den Parameter Natriumsulfat bestimmten 7 Labore, der errechnete Labormittelwert beträgt 0,267 % (m/m), die Vergleichsstandardabweichung beträgt 27,13 %.

Tabelle 17. Messwerte Natriumsulfat

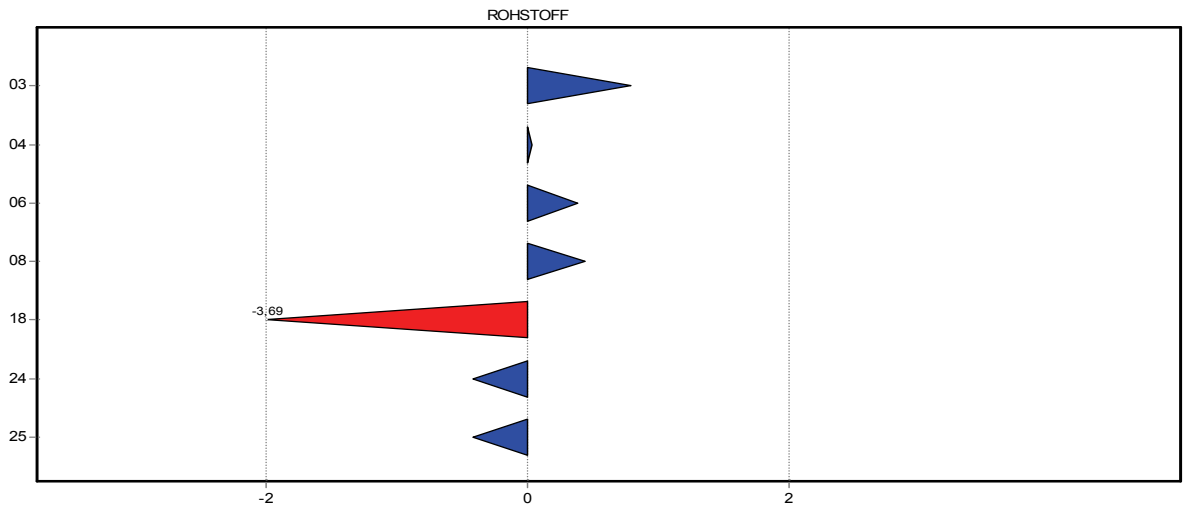
Labor Nr.	3	4	6	8	18	24	25			
Messwert (% (m/m))	0,335	0,270	0,300	0,305	0,028*	0,240	0,240			

Bild 32. Farbe Natriumsulfat, Graphische Darstellung der Messwerte



ProLab 2005

Bild 33. Farbe Natriumsulfat, graphische Darstellung der Z-Scores der Teilnehmer



Bemerkung der Fachgruppe zur Natriumsulfat:

Leider haben sich nur wenige Teilnehmer entschlossen, diesen Parameter zu messen. Ein Labor findet deutlich weniger als die übrigen Teilnehmer, die festgestellte Streuung ist sehr hoch für ein bekanntes DGF-Verfahren.