



**Auswertungs-Bericht**

Laborvergleichsuntersuchung

**DLA 51/2019**

**Kosmetische Mittel I:**

**Konservierungsstoffe**

**Benzyalkohol, Benzoesäure, Salicylsäure,  
Sorbinsäure und 4-Hydroxy-Benzoesäure**

**in Bodylotion**

***DLA - Proficiency Tests GmbH***

*Kalte Weide 21*

*24641 Sievershütten/Germany*

*proficiency-testing@dla-lvu.de    www.dla-lvu.de*

*Koordinator der LVU:*

*Dr. Matthias Besler-Scharf*

**Allgemeine Informationen zur Eignungsprüfung (EP)**  
**General Information on the proficiency test (PT)**

<i>EP-Anbieter</i> <i>PT-Provider</i>	<p><b>DLA - Proficiency Tests GmbH</b>          Kalte Weide 21, 24641 Sievershütten, Germany</p> <p>Geschäftsführer/CEO: Dr. Matthias Besler-Scharf          Stellv. Geschäftsführerin/Deputy CEO: Alexandra Scharf MSc.</p> <p>Tel. ++49-(0)4532-9183358          Mob. ++49(0)171-1954375          Fax. ++49(0)4102-9944976          eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de</p>
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA 51/2019
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler-Scharf
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (27. Juni 2019)</p> <p>Gültig ist die jeweils letzte Version/Korrektur des Berichts. Sie ersetzt alle vorangegangenen Versionen.          Only the latest version/correction of the report is valid. It replaces all preceding versions.</p>
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	<p>Dr. Matthias Besler-Scharf (Technischer Leiter / Technical Manager)          - <i>gezeichnet / signed M. Besler-Scharf</i>          Alexandra Scharf MSc. (QM-Beauftragte / Quality Manager)          - <i>gezeichnet / signed A. Scharf</i>          Datum / Date: 27. Juni 2019</p>
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	<p>Falls im Rahmen der Eignungsprüfung eine Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern durchgeführt wurde, hat DLA diese im Unterauftrag vergeben.</p> <p>In case the analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters was part of the proficiency test, the determinations were subcontracted by DLA.</p>
<i>Vertraulichkeit</i> <i>Confidentiality</i>	<p>Die Teilnehmerergebnisse sind im EP-Bericht in anonymisierter Form mit Auswertenummern benannt. Daten einzelner Teilnehmer werden ausschließlich nach vorheriger Zustimmung des Teilnehmers an Dritte weitergegeben.</p> <p>Participant result are named anonymously with evaluation numbers in the PT report. Data of individual participants will be passed on to third parties only with prior consent of the participant.</p>

## Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	6
2.1.2 Stabilität.....	6
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	7
2.3 Ergebnisübermittlung.....	7
3. Auswertung.....	8
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	8
3.2 Robuste Standardabweichung.....	8
3.3 Wiederholstandardabweichung.....	8
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	9
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	9
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	10
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	11
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	11
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen .....	12
3.7 z-Score.....	12
3.8 z'-Score.....	14
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	14
3.10 Quotient S*/opt.....	15
3.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit.....	15
4. Ergebnisse.....	16
4.1 4-Hydroxy-Benzoesäure (in g/100g).....	17
4.2 Benzoessäure (in g/100g).....	20
4.3 Benzylalkohol in g/100g.....	23
4.4 Salicylsäure (in g/100g).....	26
4.5 Sorbinsäure (in g/100g).....	29
5. Dokumentation.....	32
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	32
5.1.1 Primärdaten.....	32
5.1.2 Analytische Methoden.....	37
5.2 Homogenität.....	42
5.2.1 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	42
5.3 Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	43
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	44
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	45

## 1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) bzw. Eignungsprüfungen (PT) ist ein unverzichtbares Element für das Qualitäts-Management-System eines jeden, mit der Untersuchung von Lebensmitteln, Futtermitteln, kosmetischen Mitteln und Bedarfsgegenständen befassten Labors. Die Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen ermöglicht den teilnehmenden Laboren die eigene analytische Kompetenz unter realen Bedingungen nachzuweisen. Gleichzeitig erhalten sie wertvolle Daten für die erforderliche Verifizierung oder Validierung der durchgeführten Untersuchungsmethode [1, 5].

Das Ziel von DLA ist es, LVU für ausgesuchte Parameter in praxisrelevanten Konzentrationen und Matrices anzubieten.

Durchführung und Auswertung der vorliegenden Laborvergleichsuntersuchung erfolgten nach den technischen Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17043 (2010) und DIN ISO 13528-2009 bzw. ISO 13528-2015 [2, 3].

## 2. Durchführung

### 2.1 Untersuchungsmaterial

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um eine Mischung von handelsüblichen Hautcremes bzw. Bodylotions von Europäischen Anbietern mit Zusatz von ausgewählten Konservierungsstoffen.

Die Rohstoffe wurden zusammen gegeben und homogenisiert. Die Zusammensetzung (Verzeichnis der Bestandteile) ist in Tabelle 1 angegeben.

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 25 g in 28-mL-Kunststoffgefäße abgefüllt, in metallisierte PET-Folienbeutel eingeschweißt und chronologisch nummeriert.

Tabelle 1: Zusammensetzung der DLA-Proben

<b>LVU-Probe Hautcreme</b>
<p><b>Hautcreme/Bodylotion 1</b>  <u>Ingredients:</u> Aqua, Paraffinum Liquidum, Glycerin, Cocos Nucifera Oil, Prunus Pr-sica Fruit Extrakt, Yoghurt Powder, Carbomer, Hydrogenated Palm Glycerides, Potassium Cetyl Phosphate, Caprylyl Glycol, p-Anisic Acid, Citric Acid, Sodium Hydroxide, Phenoxyethanol, Potassium Sorbate, Sodium Benzoate, Parfum</p>
<p><b>Hautcreme/Bodylotion 2</b>  <u>Ingredients:</u> Aqua, Helianthus Annuus Seed Oil, Glycerin, Cetearyl Alcohol, Butyrospermum Parkii Butter, Orbignya Oleifera Seed Oil, Rosa Canina Fruit Oil, Candelilla Cera, Xanthan Gum, Tocopherol, Ubiquinone, Citric Acid, Sodium Benzoate, Parfum, Linalool, Geraniol, Citronellol, Limonene, Benzyl Salicylate, Benzyl Alcohol, Citral</p>
<p><b>Hautcreme/Bodylotion 3</b>  <u>Ingredients:</u> Aqua, Ethylhexyl Stearate, Glycerin, Glyceryl Stearate Se, Hydrogenated Coco-Glycerides, Ceterayl Alcohol, Chamomilla Recutita Flower Extract, Bisabolol, Glucose, Stearic Acid, Palmitic Acid, Lactic Acid, Dimethicone, Propylene Glycol, Carbomer, Parfum, Butylene Glycol, Sodium Hydroxide, Sodium Benzoate, Potassium Sorbate, Phenoxyethanol, Benzyl Alcohol, Caprylyl Glycol, Decylene Glycol, Hexyl Cinnamal, Linalool, Benzyl Salicylate, Limonene, Citronellol, Alpha-Isomethyl Ionone, Citral, Coumarin, Geraniol</p>
<p><b>Hautcreme/Bodylotion 4</b>  <u>Ingredients:</u> Aqua, Glyceryl Stearate Se, Isopropyl Palmitate, Glycerin, Simmondsia Chinensis (Jojoba) Seed Oil, Cetearyl Alcohol, Sodium Lactate, Stearic Acid, Palmitic Acid, Salicylic Acid, Salix Alba (Willow) Bark Extract, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil, Thuja Occidentalis (Leaf Oil), Pinus Pumilio (Oil), Eucalyptus Globulus (Oil), Citrus Aurantium Dulcis (Oil), Xanthan Gum, Maltodextrin, Tocopherol, Sodium Hydroxide, Citric Acid, Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin, Parfum, Limonene, Linalool, Citronellol, Citral, Hexyl Cinnamal</p>
<p><b>Hautcreme/Bodylotion 5</b>  <u>Ingredients:</u> Aqua, Hydrogenated Palm Glycerides, Zea Mays Germ Oil, Paraffinum Liquidum, Cetearyl Alcohol, Cetearith-100, Glyceryl Stearate, Glycerin, Ethylhexyl Stearate, Lanolin Cera, Propylene Glycol, Panthenol, Camphor, Hamamels Virginiana Leaf Extract, Chamomilla Recutita Flower Extract, Isatis Tinctoria Leaf Extract, Citrus Medica Limonum Fruit Oil, Phenoxyethanol, Methylparaben, Propylparaben, Niacinamide, Salicylic Acid, Parfum, Limonene, Citral</p>
<p><b>weitere Zutaten (inkl. ausgewählte Konservierungsstoffe)</b>  <u>Ingredients:</u> Alcohol, Benzoic Acid, Benzyl Alcohol, 4-Hydroxy Benzoic Acid, Sorbic Acid, CI 16255</p>

**Hinweis:** Die metrologische Rückführung von Temperatur, Masse und Volumen bei der Herstellung der LVU-Proben wird mittels DAkkS-kalibrierter Referenzmaterialien gewährleistet.

### 2.1.1 Homogenität

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung  $S_r$  der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie liegt für alle Analyten im Bereich von 2,1% – 8,0% (see Tab. 2).

Die Wiederholstandardabweichungen sind somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der jeweiligen genormten Methoden (z.B. ASU K 84.00-21 und -23, s. 3.6.2) (vgl. Tab. 3) [18-19]. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.5).

Tabelle 2: Wiederholstandardabweichungen  $S_r$  der Doppelbestimmungen der Teilnehmer (Variationskoeffizienten  $VK_r$  in %)

Parameter	$VK_r$
4-Hydroxy-Benzoessäure	4,54 %
Benzoessäure	2,98 %
Benzylalkohol	2,07 %
Salicylsäure	3,41 %
Sorbinsäure	8,02 %

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** graphisch zur Information charakterisiert (s. 5.2.1).

Falls die Kriterien für eine ausreichende Homogenität des Probenmaterials bezüglich eines Parameters nicht erfüllt sind, werden die Auswirkungen auf die Zielstandardabweichung geprüft und ggf. erfolgt die Bewertung der Ergebnisse der Teilnehmer mittels z'-Score unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes (s. 3.8 und 3.11) [3].

### 2.1.2 Stabilität

Erfahrungsgemäß sind konservierte Hautcremes ungeöffnet über mehrere Jahre stabil. Für die Produkte wurde vom Hersteller eine Haltbarkeit von 12 Monaten nach dem Öffnen angegeben. Die Stabilität des Probenmaterials war somit während des Untersuchungszeitraums unter den angegebenen Lagerbedingungen gewährleistet.

## 2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 6. Kalenderwoche 2019 zwei Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 22. März 2019.

Mit dem Proben-Anschreiben wurden den Teilnehmern u.a. nachstehende Informationen mitgeteilt:

*Bei den beiden Mustern handelt es sich um zwei gleiche Proben einer Mischung handelsüblicher Hautcremes (Bodylotions) mit den zu bestimmenden Konservierungsstoffen Benzylalkohol, Benzoessäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und 4-Hydroxy-Benzoessäure.*

Hinweis: Bitte die Proben bei Ankunft kühl lagern (2-10°C).

**Bitte beachten Sie die beiliegenden Informationen zur Eignungsprüfung.**  
(siehe Dokumentation unter Punkt 5.3 EP-Informationen)

## 2.3 Ergebnisübermittlung

Die Ergebnisabgabe erfolgte einheitlich mittels an die teilnehmenden Labore übergebenen Übermittlungstabellen (per eMail).

Zur statistischen Auswertung kamen die abschließend als Mittelwert der nummerierten Proben angegebenen Gehalte der Analyten. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandabweichung wurden auch die Einzelwerte der Doppelbestimmungen herangezogen.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse, Angaben zur Wiederfindung und Stichpunkte zur durchgeführten Methode.

Falls Teilnehmer mehrere Ergebnisse für denselben Parameter abgegeben haben, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, wurden diese Ergebnisse mit derselben Auswertenummer mit einem Buchstaben als Suffix unter Angabe der jeweiligen Methode ausgewertet.

Alle 13 Teilnehmer haben ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben.

### 3. Auswertung

#### 3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

Für die Auswertung wurde als zugewiesener Wert ( $X_{pt}$ ) der robuste Mittelwert der eingesandten Ergebnisse verwendet („Konsenswert der Teilnehmer“). Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3]. Liegen  $< 12$  quantitative Ergebnisse und eine große Differenz zwischen robustem Mittelwert und Median vor, ist ggf. der **Median** als zugewiesener Wert zu verwenden (Kriterium:  $\Delta \text{Median} - \text{rob. Mittelwert} > 0,3 \sigma_{pt}$ ) [3].

Voraussetzung ist, dass die Mehrzahl der Ergebnisse der teilnehmenden Laboratorien einer Normalverteilung unterliegen bzw. unimodal und symmetrisch verteilt sind. Hierzu erfolgt eine Prüfung der Verteilung u.a. anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

Falls Hinweise für Quellen von höherer Variabilität, wie z.B. eine bimodale Verteilung der Ergebnisse, vorliegen, werden Ursachen dafür gesucht. In Frage kommt häufig die Verwendung unterschiedlicher Untersuchungsmethoden. Ist dies der Fall, werden nach Möglichkeit getrennte Auswertungen mit eigenen zugewiesenen Werten ( $X_{pti}$ ) vorgenommen.

Die statistische Auswertung erfolgt für alle Parameter, für die mindestens 7 Werte vorliegen.

Die Durchführung der Bewertung wird in der Regel ab 7 Ergebnissen durchgeführt, in begründeten Fällen ist eine Bewertung auch ab 5 Ergebnisse zulässig.

Die tatsächlichen Messergebnisse sind anzugeben. Einzelergebnisse die außerhalb des angegebenen Messbereiches eines teilnehmenden Labors liegen (z.B. mit der Angabe  $> 25 \text{ mg/kg}$  oder  $< 2,5 \text{ mg/kg}$ ) oder die Angabe „0“ werden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt [3].

#### 3.2 Robuste Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  (Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) wird die robuste Standardabweichung ( $S^*$ ) der eingesandten Ergebnisse verwendet. Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

#### 3.3 Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung  $S_r$  basiert auf den laborinternen Standardabweichungen der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer, die jeweils unter Wiederholbedingungen, d.h. Analysen an derselben Probe von demselben Bearbeiter mit demselben Gerät im gleichen Labor innerhalb kurzer Zeit, ermittelt wurden. Sie charakterisiert die mittlere Streuung der Ergebnisse innerhalb der Laboratorien [3] und wird von DLA als Hinweis für die Homogenität des Untersuchungsmaterials herangezogen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Wiederholstandardabweichung  $S_r$ , auch als Standardabweichung inner-

halb der Laboratorien  $S_w$  bezeichnet, nach: [3, 4].

Die relative Wiederholstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient  $VK_r$  bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen.

### 3.4 Vergleichsstandardabweichung

Die Vergleichsstandardabweichung  $S_R$  stellt eine laborübergreifende Schätzung der Standardabweichung für die Bestimmung des jeweiligen Parameters anhand der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer dar. Sie berücksichtigt sowohl die Wiederholstandardabweichung als auch die Standardabweichung zwischen den Laboratorien. Vergleichsstandardabweichungen von LVUs können von Vergleichsstandardabweichungen von RVs abweichen, da die beteiligten Laboratorien bei LVUs i.d.R. unterschiedliche interne Bedingungen und Methoden zur Bestimmung der Messwerte benutzen. In der vorliegenden Auswertung bezieht sich die Angabe der Vergleichsstandardabweichung daher nicht auf eine spezifische Messmethode, sondern charakterisiert annähernd die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Laboratorien untereinander. Vorausgesetzt der Einfluss von Homogenität und Stabilität des Probenmaterials sind zu vernachlässigen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Vergleichsstandardabweichung  $S_R$  nach: [3, 4].

Die relative Vergleichsstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient  $VK_R$  bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, und die Bedeutung unter 3.9 näher erläutert.

### 3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer

Ergebnisse können vorab von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden, wenn offensichtliche grobe Fehler, wie z. B. falsche Einheiten, Dezimalstellen, zu geringe Anzahl signifikanter Stellen (gültige Ziffern) oder Angaben für einen falschen Prüfgegenstand vorliegen [2]. Auch wenn ein Ergebnis z.B. mit einem Faktor  $>10$  deutlich vom Mittelwert abweicht und einen Einfluss auf die robuste Statistik hat, kann ein Ergebnis von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden [3].

Alle Ergebnisse sollen mit mindestens 2 signifikanten Stellen (gültige Ziffern) angegeben werden. Die Angabe von 3 Stellen ist i.d.R. ausreichend.

Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Verfahren erhalten wurden und zu einer erhöhten Variabilität und/oder zu einer bi- oder mehrmodalen Verteilung der Ergebnisse führen, werden separat behandelt oder, wenn dafür zu wenige Ergebnisse vorliegen, ausgeschlossen. Hierfür erfolgt die Prüfung der Ergebnisse anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

Auf Ausreißer wird mittels robuster Statistik (Algorithmus A) geprüft: Ergebnisse, die um mehr als das Dreifache der robusten Standardabweichung vom robusten Mittelwert abweichen, können danach als Ausreißer eingestuft werden [3]. Aufgrund der Anwendung der robusten Statistik werden Ausreißer i.d.R. nicht von der Auswertung ausgeschlossen, sofern keine anderen

Gründe vorliegen (s.o.) [3]. Ermittelte Ausreißer werden im Ergebnisteil nur genannt, wenn sie von der statistischen Auswertung ausgeschlossen wurden.

### 3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

Die Zielstandardabweichung des zugewiesenen Wertes  $\sigma_{pt}$  (= Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) kann nach unten dargestellten, unterschiedlichen Verfahren bestimmt werden.

Sofern ein akzeptabler Quotient  $S^*/\sigma_{pt}$  vorliegt, wird für die Eignungsbeurteilung bevorzugt die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysemethode ab.

**Zur Bewertung der Ergebnisse wurde für alle Analyten die Zielstandardabweichung nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz herangezogen (s. 3.6.1).**

**Zusätzlich wurde für alle Parameter die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.6.8).**

### 3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysemethoden erhaltenen statistischen Kenndaten hat Horwitz ein allgemeines Modell für die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  kann als relative Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  in % des zugewiesenen Wertes verwendet werden und nach untenstehenden Gleichungen berechnet werden [3]. Dabei wird für die Konzentration  $c$  der zugewiesene Wert  $X_{pt}$  eingesetzt.

Gleichungen	Konzentrationsbereiche	entspricht
$\sigma_R = 0,22c$	$c < 1,2 \times 10^{-7}$	$< 120 \mu\text{g/kg}$
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	$\geq 120 \mu\text{g/kg}$
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	$> 13,8 \text{ g/100g}$

mit  $c$  = Massenanteil des Analyten (als relative Größe, z.B.  $1 \text{ mg/kg} = 1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg/kg}$ )

### 3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  und der Wiederholstandardabweichung  $\sigma_r$  eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) kann unter Berücksichtigung der Anzahl der Wiederholmessungen  $m$  der Teilnehmer in der vorliegenden Vergleichsuntersuchung die Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  abgeleitet werden [3]:

$$\sigma_{pt} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 (m-1/m)}$$

Die ASU §64 Methoden zur Bestimmung von Benzoesäure, Benzylalkohol und Sorbinsäure in kosmetischen Mitteln (K 84.00-21 und -23) geben bezüglich der Wiederholbarkeit als Anforderung einer Wiederholbestimmung eine maximale Abweichung von relativ 10 % an [18, 19]. Vergleichs- und Wiederholstandardabweichungen sind dort nicht angegeben.

### 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen

Die Zielstandardabweichung kann für die Eignungsbeurteilung auf einen Wert festgesetzt werden, der dem Leistungsfähigkeitsniveau entspricht, das der Koordinator für ein wünschenswertes Ziel für die teilnehmenden Laboratorien hält [3].

In der vorliegenden LVU wurden die Zielstandardabweichungen gemäß 3.6.1 als geeignet angesehen.

Tabelle 3 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen des Vorjahres.

### 3.7 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung ( $\sigma_{pt}$ ) das Ergebnis ( $x_i$ ) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert ( $x_{pt}$ ) abweicht [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

$$z_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \leq z \leq 2 .$$

Der für die Eignungsprüfung gültige z-Score wird in der Auswertung mit z-Score ( $\sigma_{pt}$ ) bezeichnet.

#### 3.7.1 Warn- und Eingriffssignale

Gemäß der ISO 13528 für statistische Verfahren für Eignungsprüfungen wird empfohlen, dass ein Ergebnis, das einen z-Wert  $> 3,0$  oder  $< -3,0$  ergibt, als „Eingriffssignal“ zu werten ist [3]. Gleichermaßen ist ein z-Wert  $> 2,0$  oder  $< -2,0$  als „Warnsignal“ zu beurteilen. Ein einzelnes „Eingriffssignal“ oder aber „Warnsignale“ bei zwei aufeinander folgenden LVU-Runden sind als Beleg dafür zu werten, dass eine Anomalie aufgetreten ist, die untersucht werden muss. Eine Fehler- bzw. Ursachenanalyse kann durch Prüfung des Analyseablaufs inkl. Verständnis und Umsetzung der Messung durch das Personal, Einzelheiten des Messablaufs, Kalibrierung von Geräten und Zusammensetzung von Reagenzien, Übertragungs- bzw. Berechnungsfehler, Richtigkeit und Präzision sowie Einsatz von Referenzmaterial durchgeführt werden. Falls notwendig, muss auf die Probleme durch angemessene Korrekturmaßnahmen reagiert werden [3].

DLA stellt in den z-Score-Abbildungen die Grenzen für die Warn- und Eingriffssignale als gelbe bzw. rote Linien dar. Die jeweiligen Werte haben gemäß ISO 13528 nur Gültigkeit sofern  $\geq 10$  Ergebnisse vorliegen [3].

Tabelle 3: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) im Vergleich zu der vorangegangenen LVU von 2015 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix (Pulver)	rob. Mittelwert	rob. SD (S*)	rel. SD (VK <sub>S*</sub> ) [%]	Quotient S*/σ <sub>pt'</sub>	DLA-Bericht
Methylisothiazolinone	Flüssigseife	0,000388 g/100g	0,0000154 g/100g	3,97	0,30*	DLA 44/2015
Methylchloroiso-thiazolinone	Flüssigseife	0,00121 g/100g	0,000172 g/100g	14,2	1,3*	DLA 44/2015
Benzoessäure	Flüssigseife	0,296 g/100g	0,0141 g/100g	4,76	1,0*	DLA 44/2015
Benzoessäure	Bodylotion	0,105 g/100g	0,0165 g/100g	15,8	2,0	DLA 51/2019
Benzylalkohol	Flüssigseife	0,826 g/100g	0,0488 g/100g	5,91	1,4*	DLA 44/2015
Benzylalkohol	Bodylotion	0,613 g/100g	0,0822 g/100g	13,4	1,9	DLA 51/2019
Sorbinsäure	Flüssigseife	0,0506 g/100g	0,00332 g/100g	6,56	1,0*	DLA 44/2015
Sorbinsäure	Bodylotion	0,417 g/100g	0,0425 g/100g	10,2	1,7	DLA 51/2019
4-Hydroxybenzoesäure	Bodylotion	0,307 g/100g**	0,0431 g/100g	13,7	1,8	DLA 51/2019
Salicylsäure	Bodylotion	0,0327 g/100g	0,0108 g/100g	32,9	2,2	DLA 51/2019

\* mit Zielstandardabweichung σ<sub>pt'</sub>

\*\* Median

### 3.8 z'-Score

Der z'-Score kann u.a. zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes berücksichtigt werden muss (s. 3.11). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses ( $x_i$ ) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung ( $\sigma_{pt}$ ) und Standardunsicherheit ( $U_{(x_{pt})}$ ) aus [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

$$z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u_{(x_{pt})}^2}}$$

Sofern eine Bewertung der Ergebnisse mittels z'-Score erfolgt, haben wir im Folgenden den Ausdruck im Nenner als Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}'$  definiert.

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \leq z' \leq 2 .$$

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

### 3.9 Variationskoeffizient ( $VK_R$ )

Der Variationskoeffizient ( $VK_R$ ) der Vergleichspräzision (= relative Vergleichsstandardabweichung) errechnet sich aus der Vergleichsstandardabweichung  $S_R$  und dem Mittelwert [4, 13]:

$$VK_R = \frac{S_R * 100}{\bar{x}}$$

Im Gegensatz zur Standardabweichung als ein Maß für die absolute Variabilität gibt der  $VK_R$  die relative Variabilität innerhalb eines Datenbereichs an. Während ein niedriger  $VK_R$  von z.B. < 5-10% als Beleg für einen homogenen Ergebnissatz gelten kann, deutet ein  $VK_R$  von mehr als 50% auf eine „starke Inhomogenität der statistischen Masse“ hin, sodass die Eignung für bestimmte Anwendungszwecke wie die Beurteilung von Höchstwertüberschreitungen oder die Leistungsbeurteilung der teilnehmenden Laboratorien ggf. nicht mehr gegeben sein kann [3].

### 3.10 Quotient $S^*/\sigma_{pt}$

In Anlehnung an den HorRat-Wert kann die Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung  $S^*$  und Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  nicht über 2 liegt. Ein über 2 liegender Wert bedeutet, dass die Präzision nicht zufriedenstellend ist, d.h., dass die Präzision aus analytischen Gründen zu variabel ist oder die festgestellte Variation höher ist als für die angewandte Methode geschätzt wurde. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse nicht gewährleistet [3].

### 3.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit

Jeder zugewiesene Wert ist mit einer Standardunsicherheit behaftet, die von der Analysenmethode, Unterschieden der eingesetzten Analysenmethoden, dem Probenmaterial und der Anzahl der Teilnehmer (P) einer LVU beeinflusst wird. Die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes ( $U_{(x_{pt})}$ ) wird für die vorliegende LVU wie folgt berechnet [3]:

$$u_{(x_{pt})} = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

Ist  $U_{(x_{pt})} \leq 0,3 \sigma_{pt}$  muss die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes nicht berücksichtigt werden [3]. Ein deutliches Überschreiten des Wertes von 0,3 ist ein Hinweis darauf, dass die Zielstandardabweichung ggf. zu gering für die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes gewählt wurde.

Die Rückführbarkeit des zugewiesenen Wertes wird anhand des Konsenswertes als robuster Mittelwert der Teilnehmerergebnisse gewährleistet.

### 4. Ergebnisse

Alle folgenden Tabellen sind anonymisiert. Den teilnehmenden Instituten wird mit dem Versand dieser Auswertung ihre individuelle Auswertenummer mitgeteilt.

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

<b>Kenndaten</b>
Anzahl der Messergebnisse
Anzahl der Ausreißer
Mittelwert
Median
Robuster Mittelwert ( $X_{pt}$ )
Robuste Standardabweichung ( $S^*$ )
Anzahl mit $m$ Wiederholmessungen
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )
Variationskoeffizient ( $VK_r$ ) in %
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )
Variationskoeffizient ( $VK_R$ ) in %
<i>Zielkenndaten:</i>
Zielstandardabweichung $\sigma_{pt}$ oder $\sigma_{pt}'$
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs ( $X_{pt} - 2\sigma_{pt}$ )*
obere Grenze des Zielbereichs ( $X_{pt} + 2\sigma_{pt}$ )*
Quotient $S^*/\sigma_{pt}$ oder $S^*/\sigma_{pt}'$
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$
Ergebnisse im Zielbereich
Prozent im Zielbereich

\* Zielbereich berechnet mit z-Score oder z'-Score

In der unteren Tabelle sind die Ergebnisse der teilnehmenden Labore auf 3 gültige Stellen formatiert dargestellt\*\*:

Auswertenummer	Parameter [Einheit / Unit]	Abweichung	z-Score $\sigma_{pt}$	Hinweis
Evaluation number		Deviation		Remark

\*\* Im Dokumentationsteil sind die Ergebnisse so angegeben wie sie von den Teilnehmern übermittelt wurden.

**4.1 4-Hydroxy-Benzoesäure (in g/100g)****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,308
Robuster Mittelwert	0,314
<b>Median (<math>x_{pt}</math>)</b>	<b>0,307</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>0,0431</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	0,0139
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	4,54%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	0,0524
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	17,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}'</math></b>	<b>0,0240</b>
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,258</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,355</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}'$	1,8
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,0190
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	75%

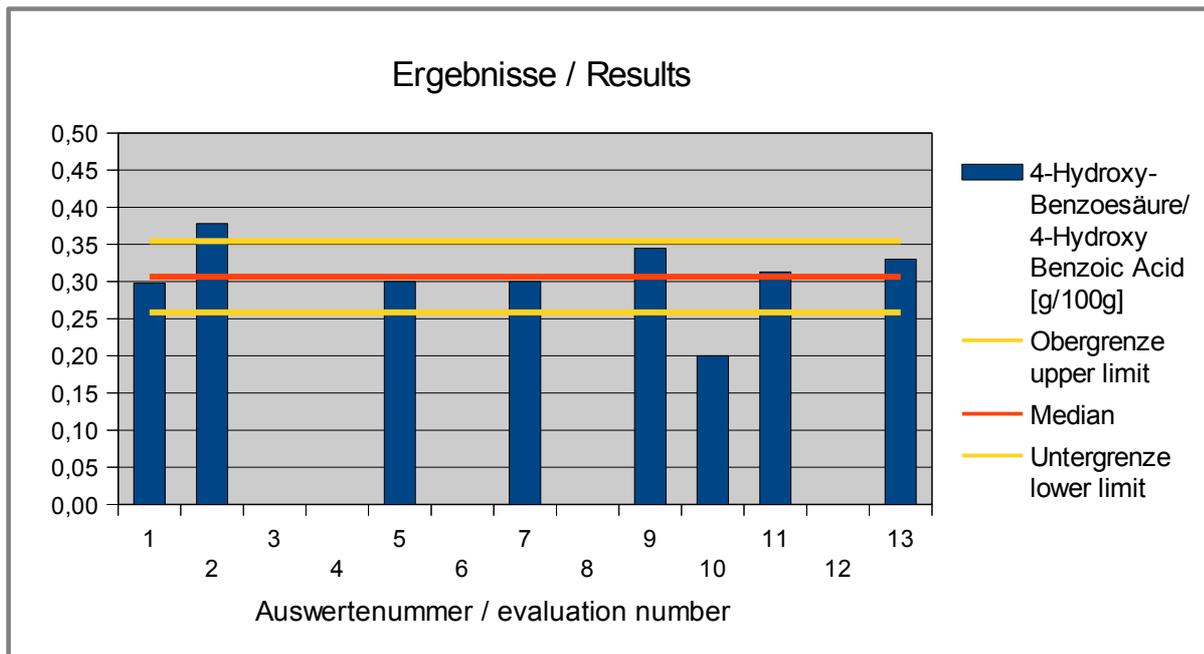
**Anmerkungen zu den Kenndaten:**

Als zugewiesener Wert wurde der Median verwendet (vgl. 3.1).

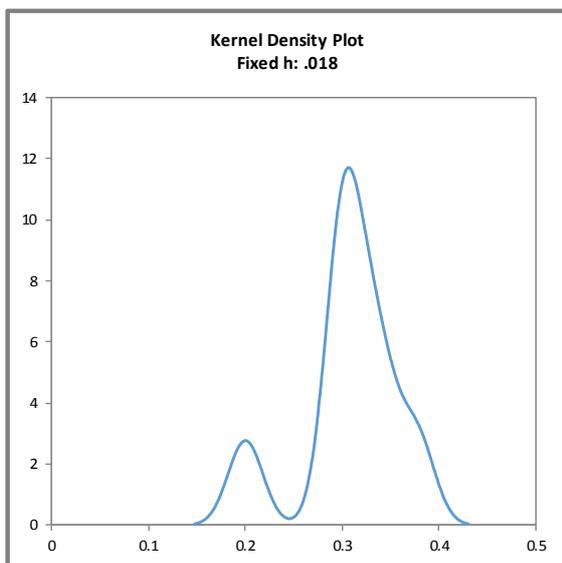
Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet (s. 3.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität mit einem Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}'$  über 2,0. Es wurde daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}'$  lag dann unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

75% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.



**Abb. / Fig. 1:** Ergebnisse 4-Hydroxybenzoesäure / Results 4-Hydroxy Benzoic Acid



**Abb. / Fig. 2:**

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

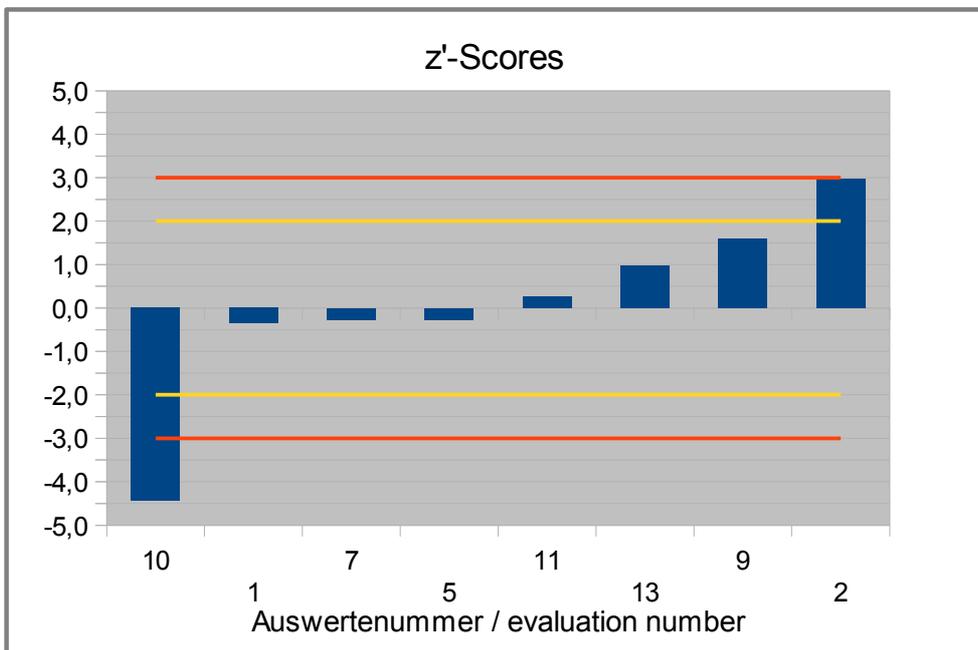
Kernel density plot of results (with  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  of  $X_{pt}$ )

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak bei ca. 0,2 g/100g und einer Schulter, die jeweils auf Teilnehmerergebnisse außerhalb des Zielbereichs zurückgehen.

**Ergebnisse der Teilnehmer:  
Results of Participants:**

Auswertenummer	4-Hydroxy-Benzoessäure/ 4-Hydroxy Benzoic Acid [g/100g]	Abweichung [g/100g]	z'-Score ( $\sigma_{pt}$ )	Hinweis
Evaluation number		Deviation [g/100g]		Remark
1	0,298	-0,0085	-0,35	
2	0,378	0,0715	3,0	
3				
4				
5	0,300	-0,0065	-0,27	
6				
7	0,300	-0,0065	-0,27	
8				
9	0,345	0,0384	1,6	
10	0,200	-0,1065	-4,4	
11	0,313	0,0065	0,27	
12				
13	0,330	0,0235	1,0	



**Abb. / Fig. 3:** z'-Scores 4-Hydroxybenzoessäure / 4-Hydroxy Benzoic Acid

## 4.2 Benzoessäure (in g/100g)

### Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse <sup>°</sup>	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,105
Median	0,106
<b>Robuster Mittelwert (<math>X_{pt}</math>)</b>	<b>0,105</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>0,0165</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	0,00312
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	2,98%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	0,0143
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	13,7%
Zielkenndaten:	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}'</math></b>	<b>0,00839</b>
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,0882</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,122</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}'$	2,0
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,00597
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	75%

<sup>°</sup> Messergebnisse ohne Ausreißer (Nr. 7)

#### Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet (s. 3.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität mit einem Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}'$  deutlich über 2,0. Es wurde daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}'$  lag dann bei 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

75% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

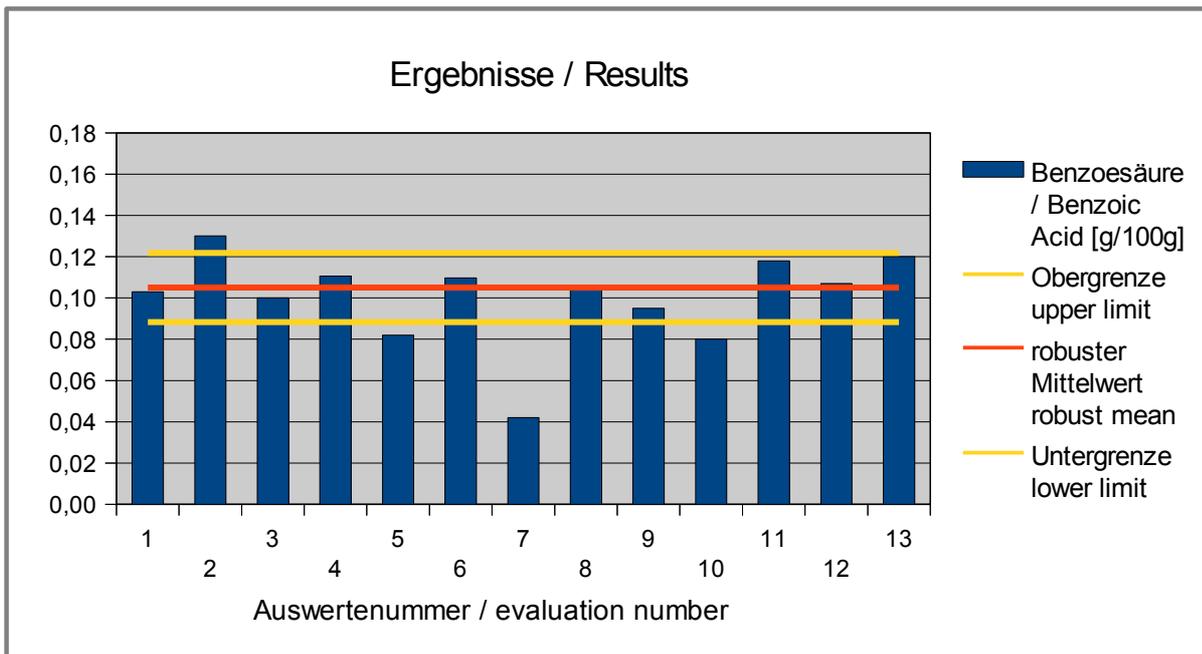


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse Benzooesäure / Results Benzoic Acid

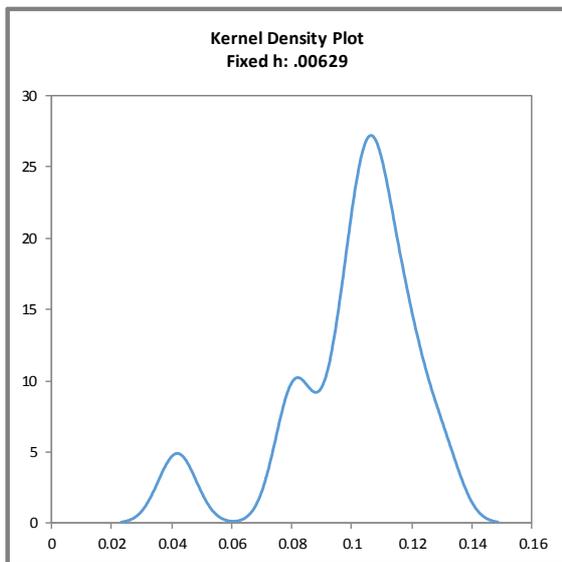


Abb. / Fig. 5:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

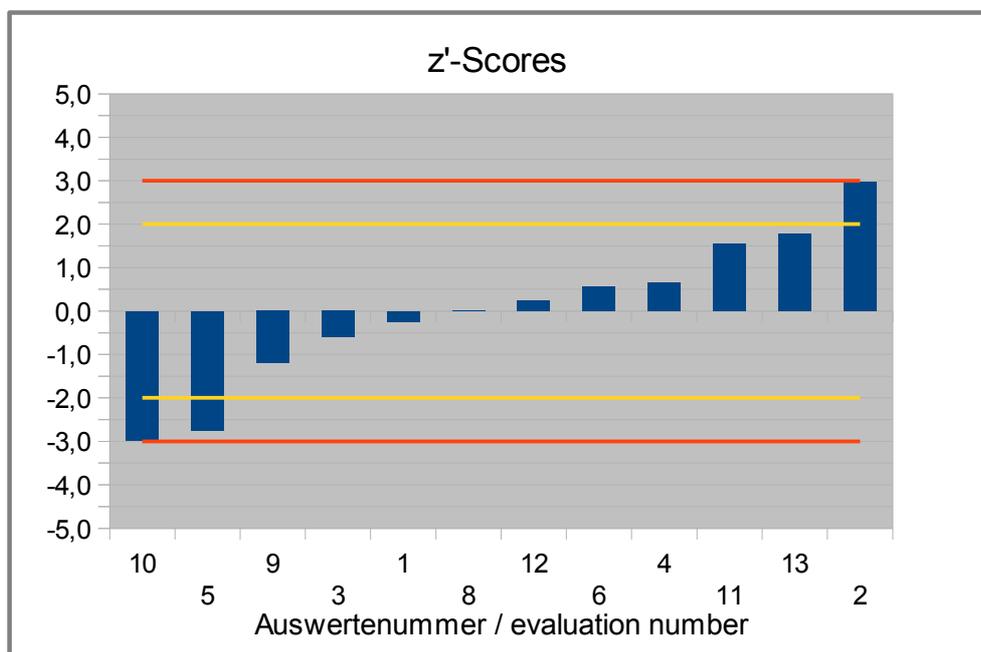
Kernel density plot of results (with  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  of  $X_{pt}$ )

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit zwei Nebenpeaks bei ca. 0,04 g/100g und ca. 0,08 g/100g, die auf Teilnehmerergebnisse außerhalb des Zielbereichs zurückgehen.

**Ergebnisse der Teilnehmer:  
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Benzoessäure / Benzoic Acid [g/100g]	Abweichung [g/100g] Deviation [g/100g]	z'-Score ( $\sigma_{pt}$ )	Hinweis Remark
1	0,103	-0,0020	-0,24	
2	0,130	0,0250	3,0	
3	0,100	-0,0050	-0,60	
4	0,111	0,0056	0,66	
5	0,082	-0,0230	-2,7	
6	0,110	0,0047	0,56	
7	0,0420	-0,0607		Ausreißer ausgeschlossen / outlier excluded
8	0,105	0,0000	0,00	
9	0,095	-0,0100	-1,2	
10	0,080	-0,0250	-3,0	
11	0,118	0,0130	1,5	
12	0,107	0,0020	0,23	
13	0,120	0,0150	1,8	



**Abb. / Fig. 6:** z'-Scores Benzoessäure / Benzoic Acid

### 4.3 Benzylalkohol in g/100g

#### Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse <sup>°</sup>	9
Anzahl der Ausreißer	2
Mittelwert	0,609
Median	0,607
<b>Robuster Mittelwert (<math>X_{pt}</math>)</b>	<b>0,613</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>0,0822</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung ( $S_x$ )	0,0126
Variationskoeffizient ( $VK_x$ )	2,07%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	0,0898
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	14,8%
Zielkenndaten:	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}'</math></b>	<b>0,0432</b>
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,526</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,699</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}'$	1,9
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0342
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	78%

<sup>°</sup> Messergebnisse ohne Ausreißer (Nr. 9 und 13)

#### Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet (s. 3.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität mit einem Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}$  deutlich über 2,0. Es wurde daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}'$  lag dann unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

78% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

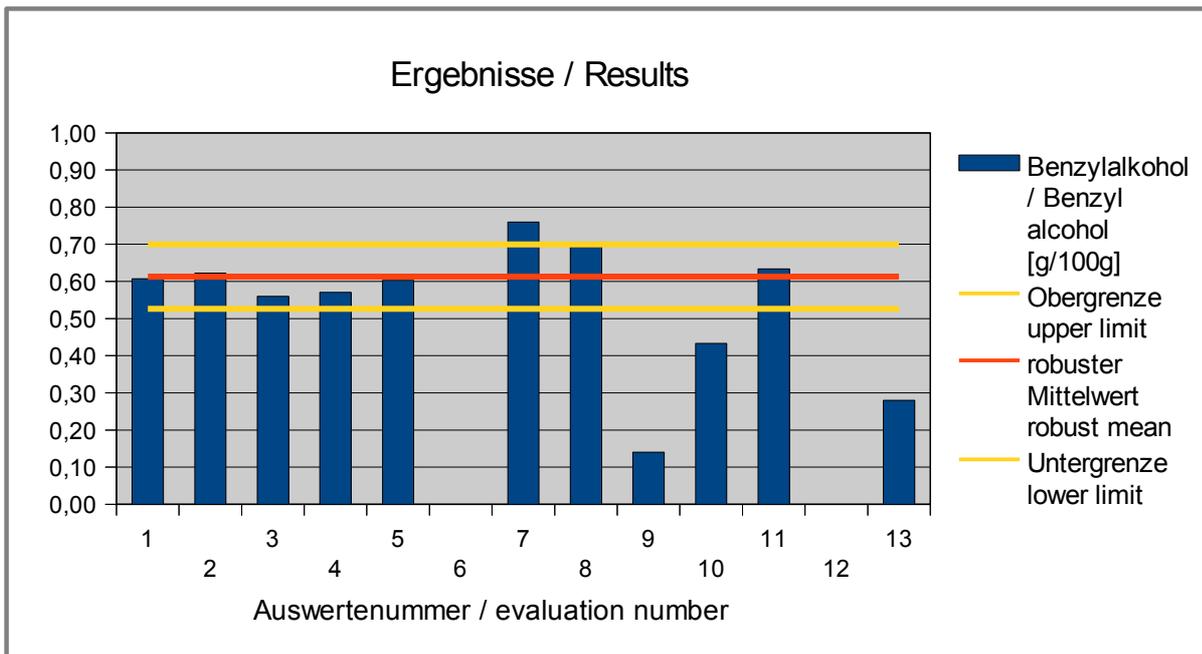


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse Benzylalcohol / Results Benzyl alcohol

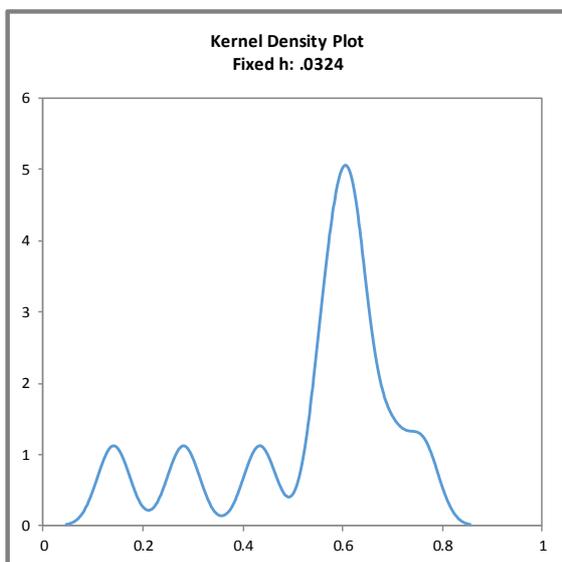


Abb. / Fig. 8:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

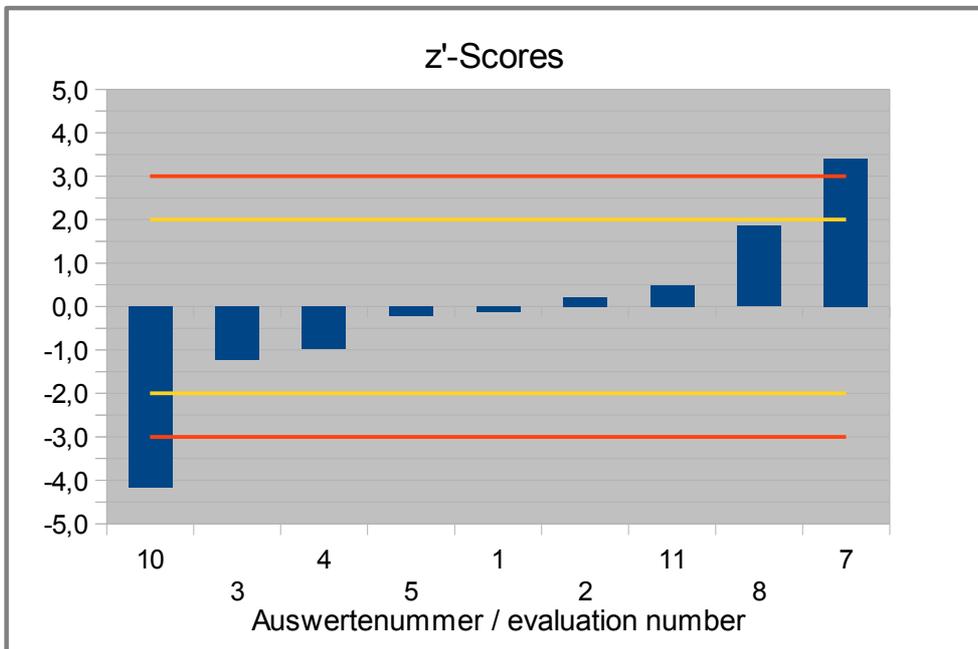
Kernel density plot of results (with  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einer Schulter bei bei etwa 0,7 g/100g und mehreren Nebenpeaks bei <0,5 g/100g, die auf einzelne Teilnehmerergebnisse außerhalb des Zielbereichs zurückgehen.

**Ergebnisse der Teilnehmer:  
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Benzylalkohol/ Benzyl alcohol [g/100g]	Abweichung [g/100g] Deviation [g/100g]	z'-Score ( $\sigma_{pt}$ )	Hinweis Remark
1	0,607	-0,0058	-0,14	
2	0,622	0,0092	0,21	
3	0,560	-0,0528	-1,2	
4	0,571	-0,0419	-0,97	
5	0,603	-0,0098	-0,23	
6				
7	0,760	0,1472	3,4	
8	0,693	0,0802	1,9	
9	0,140	-0,4129		Ausreißer ausgeschlossen / outlier excluded
10	0,433	-0,1798	-4,2	
11	0,634	0,0212	0,49	
12				
13	0,280	-0,2729		Ausreißer ausgeschlossen / outlier excluded



**Abb. / Fig. 9:** z'-Scores Benzylalkohol / Benzyl alcohol

#### 4.4 Salicylsäure (in g/100g)

##### Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

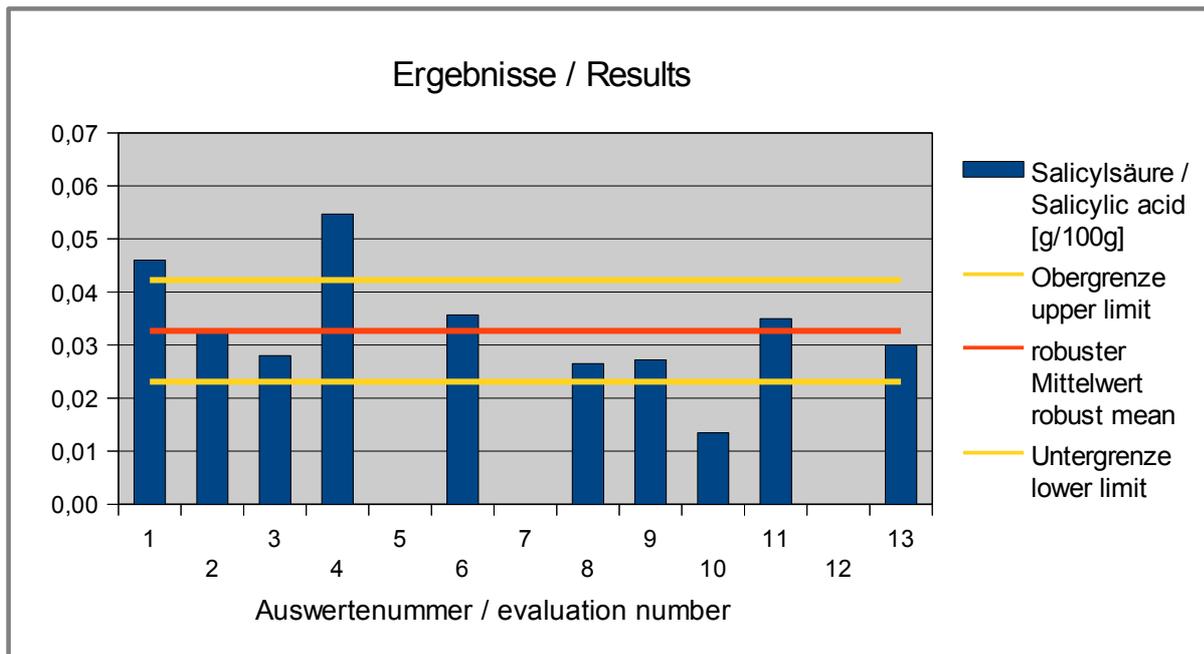
<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0330
Median	0,0315
<b>Robuster Mittelwert (<math>\bar{X}_{pt}</math>)</b>	<b>0,0327</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>0,0108</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung ( $S_x$ )	0,00112
Variationskoeffizient ( $VK_x$ )	3,41%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	0,0112
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	34,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}'</math></b>	<b>0,00478</b>
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,0231</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,0422</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}'$	2,2
Standardunsicherheit $U(\bar{X}_{pt})$	0,00425
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	70%

##### Anmerkungen zu den Kenndaten:

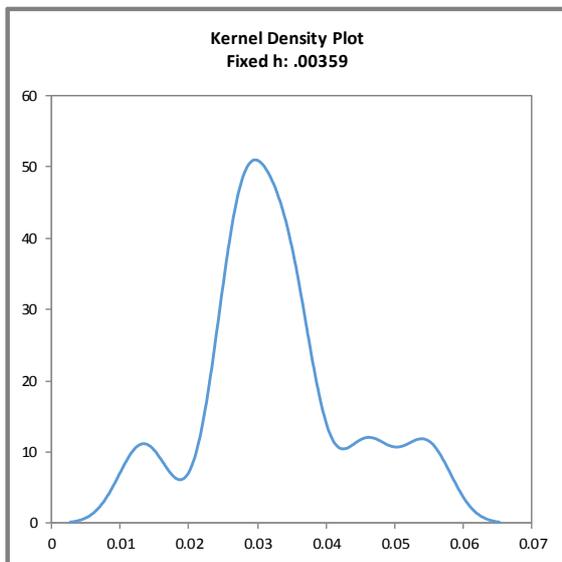
Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet (s. 3.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität mit einem Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}'$  deutlich über 2,0. Es wurde daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}'$  lag dann bei 2,2. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

70% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.



**Abb. / Fig. 10:** Ergebnisse Salicylsäure / Results Salicylic Acid



**Abb. / Fig. 11:**

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

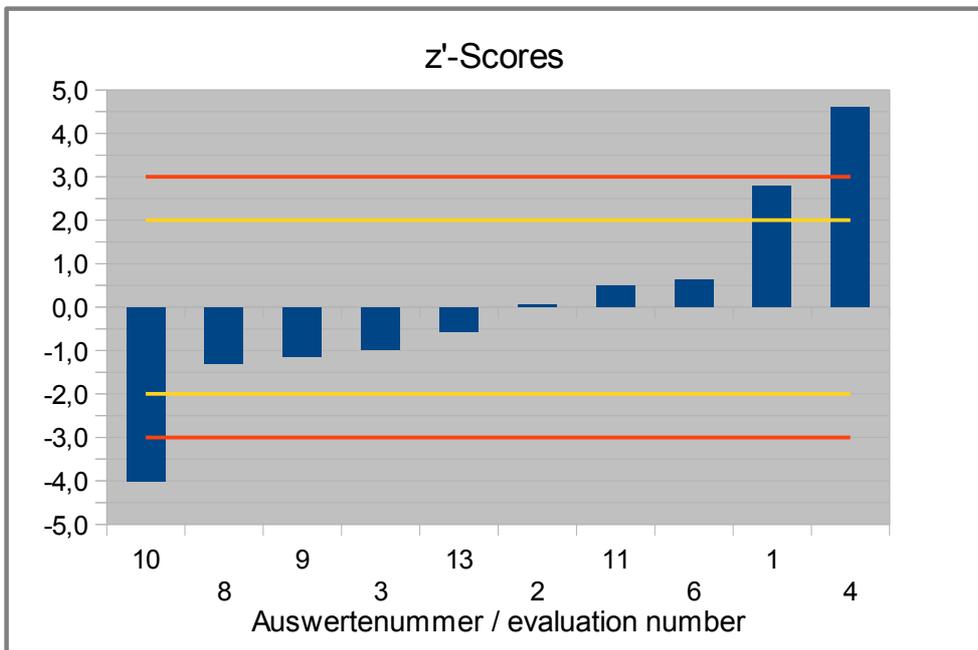
Kernel density plot of results (with  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak bei ca. 0,015 g/100g, sowie einem Nebenpeak mit zwei Maxima im Bereich von > 0,04 g/100g, die jeweils auf Teilnehmerergebnisse außerhalb des Zielbereichs zurückgehen.

**Ergebnisse der Teilnehmer:  
Results of Participants:**

Auswertenummer	Salicylsäure / Salicylic acid [g/100g]	Abweichung [g/100g]	z'-Score (σ <sub>pt</sub> )	Hinweis
Evaluation number		Deviation [g/100g]		Remark
1	0,0460	0,01333	2,8	
2	0,0330	0,00033	0,07	
3	0,0280	-0,00467	-1,0	
4	0,0547	0,02203	4,6	
5				
6	0,0357	0,00303	0,63	
7				
8	0,0265	-0,00617	-1,3	
9	0,0272	-0,00547	-1,1	
10	0,0135	-0,01917	-4,0	
11	0,0350	0,00233	0,49	
12				
13	0,0300	-0,00267	-0,56	



**Abb. / Fig. 12:** z'-Scores Salicylsäure / Salicylic Acid

## 4.5 Sorbinsäure (in g/100g)

### Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse <sup>°</sup>	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,421
Median	0,412
<b>Robuster Mittelwert (<math>X_{pt}</math>)</b>	<b>0,417</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>0,0425</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	0,0326
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	8,02%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	0,0481
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	11,8%
Zielkenndaten:	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}'</math></b>	<b>0,0244</b>
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,368</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>0,466</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}'$	1,7
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0153
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	83%

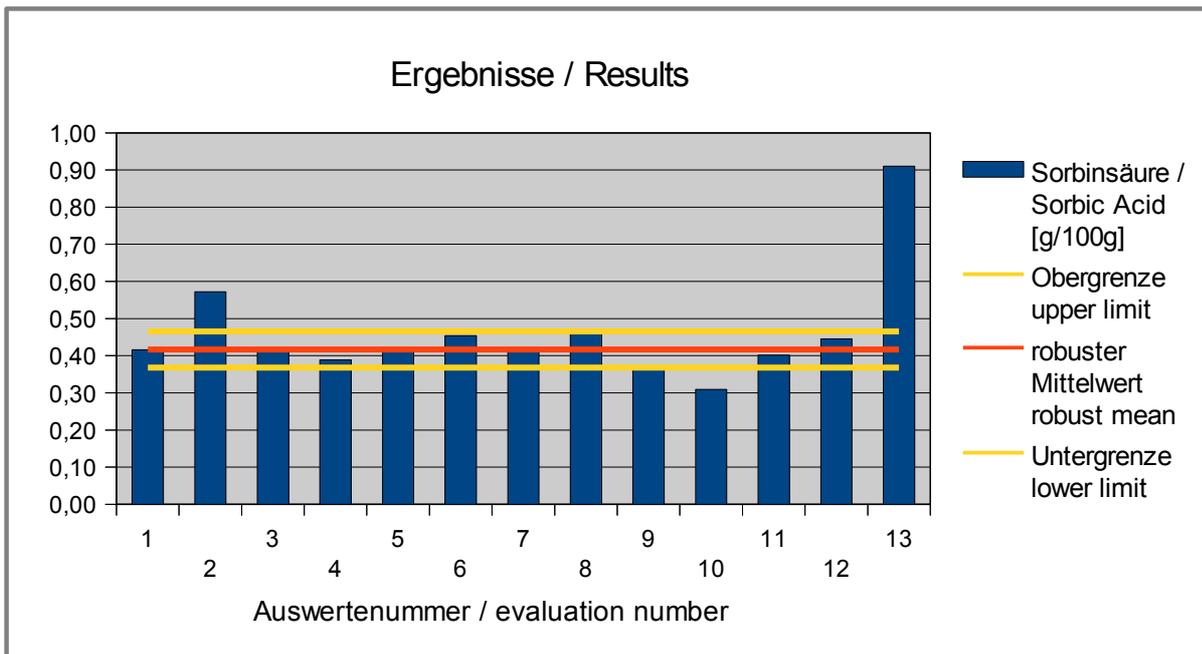
<sup>°</sup> Messergebnisse ohne Ausreißer (Nr. 13)

#### Anmerkungen zu den Kenndaten:

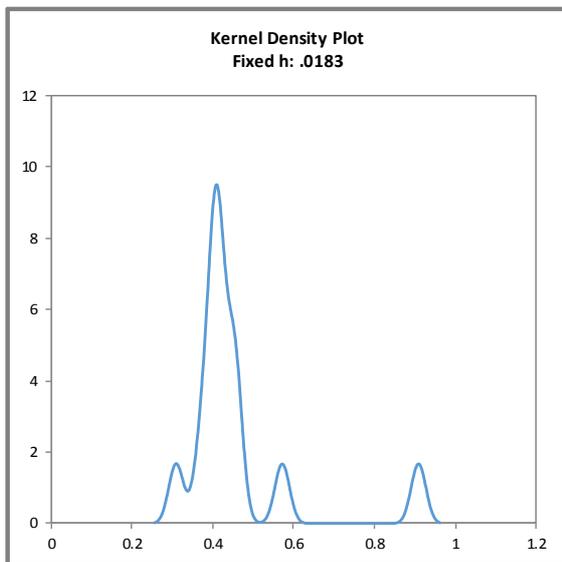
Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet (s. 3.6.1).

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität mit einem Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}'$  deutlich über 2,0. Es wurde daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}'$  lag dann unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

83% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.



**Abb. / Fig. 13:** Ergebnisse Sorbinsäure / Results Sorbic Acid



**Abb. / Fig. 14:**

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

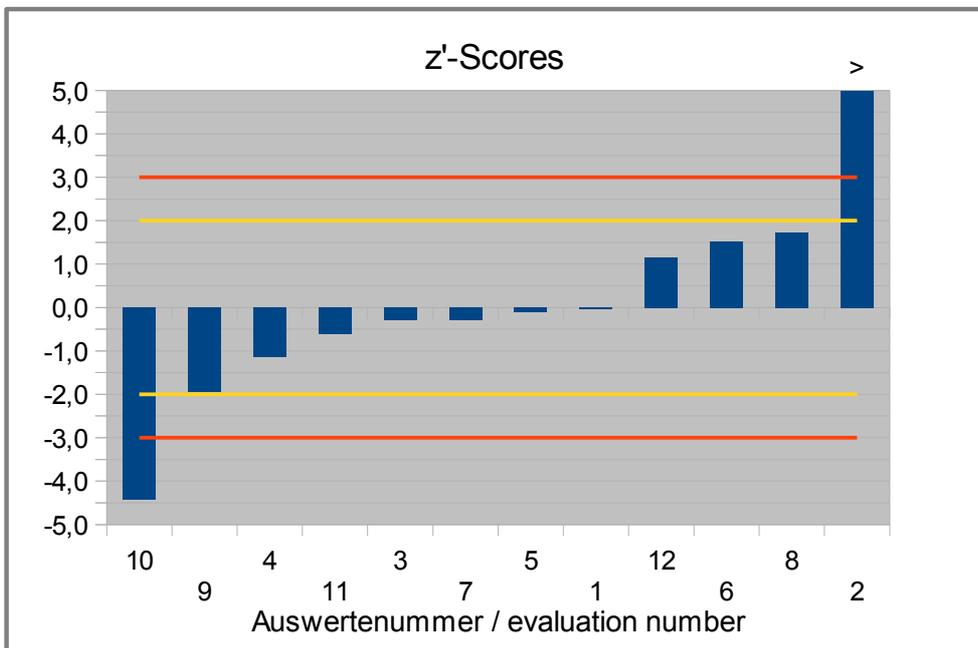
Kernel density plot of results (with  $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$  von  $X_{pt}$ )

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit Nebenpeaks bei ca. 0,3 g/100g, 0,55 g/100g und 0,9 g/100g, die auf Teilnehmerergebnisse außerhalb des Zielbereichs zurückgehen.

**Ergebnisse der Teilnehmer:  
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Sorbinsäure / Sorbic Acid [g/100g]	Abweichung [g/100g] Deviation [g/100g]	z'-Score ( $\sigma_{pt}$ )	Hinweis Remark
1	0,416	-0,0008	-0,03	
2	0,572	0,1552	6,4	
3	0,410	-0,0068	-0,28	
4	0,389	-0,0278	-1,1	
5	0,414	-0,0028	-0,11	
6	0,454	0,0372	1,5	
7	0,410	-0,0068	-0,28	
8	0,459	0,0422	1,7	
9	0,369	-0,0477	-2,0	
10	0,309	-0,1078	-4,4	
11	0,402	-0,0148	-0,61	
12	0,445	0,0282	1,2	
13	0,910	0,485		Ausreißer ausgeschlossen / Outlier excluded



**Abb. / Fig. 15:** z'-Scores Sorbinsäure / Sorbic Acid

## 5. Dokumentation

Hinweis: Angaben in englischer Sprache wurden von DLA nach bestem Wissen ins Deutsche übersetzt (ohne Gewähr der Richtigkeit).

### 5.1 Angaben der Teilnehmer

#### 5.1.1 Primärdaten

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
4-Hydroxy- Benzoessäure/ 4-Hydroxy-Benzoic Acid	1	g/100g	2	78	18.03.19	0,298	0,301	0,295	0,01 g/100g	nein	
	2	g/100g	22	58	13./14.03.	0,378	0,377	0,379	0,005	nein	
	3	g/100g	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	g/100g									
	5	g/100g	25	55	13.02.19	0,3	0,32	0,279	0,026	ja	93,2
	6	g/100g	51	29							
	7	g/100g	3	77	01.03.19	0,3	0,3	0,29	0,005	nein	keine Analyse
	8	g/100g									
	9	g/100g	14	66	5.3.-21.3.	0,3449	0,3365	0,3533		nein	
	10	g/100g	12	68	21.03.19	0,2	0,195	0,205	nicht bestimmt	nein	nicht bestimmt
	11	g/100g	30	50	20.03.19	0,313	0,314	0,312	0,02	ja	100
	12	g/100g									
	13	g/100g	33	47	04/03	0,33	0,31	0,34	0,00241	nein	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Benzoessäure/ Benzoic Acid	1	g/100g	2	78	18.03.19	0,103	0,103	0,102	0,02 g/100g	nein	109
	2	g/100g	22	58	13./14.03.	0,13	0,128	0,131	0,001	nein	
	3	g/100g	27	53	11.03.19	0,1	0,1	0,1	0,001	nein	96,8
	4	g/100g	39	40	06.03.19	0,1106	0,1099	0,1113		nein	
	5	g/100g	25	55	13.02.19	0,082	0,087	0,077	0,051	ja	99,8
	6	g/100g	51	29	18.02.19	0,1097	0,1102	0,1091	5 mg/kg		
	7	g/100g	3	77	01.03.19	0,042	0,041	0,042	0,005	nein	keine Analyse
	8	g/100g	60	20	05.03.19	0,105	0,104	0,106		nein	
	9	g/100g	14	66	5.3.-21.3.	0,095	0,0952	0,0948		nein	
	10	g/100g	12	68	21.03.19	0,08	0,078	0,082	nicht bestimmt	nein	nicht bestimmt
	11	g/100g	30	50	20.03.19	0,118	0,118	0,118	0,02	ja	100
	12	g/100g	8	72	07.02.	0,107	0,107	0,107	0,001g/100g	ja	99
	13	g/100g	33	47	04/03	0,12	0,12	0,11	0,00197	nein	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Benzylalkohol/ Benzylalcohol	1	g/100g	2	78	18.03.19	0,607	0,61	0,604	0,08 g/100g	nein	
	2	g/100g	22	58	22.02.	0,622	0,627	0,618	0,014	nein	
	3	g/100g	27	53	08.03.19	0,56	0,56	0,56	0,001	nein	95
	4	g/100g	39	40	27.02.19	0,5709	0,5737	0,5681		nein	
	5	g/100g	25	55	13.02.19	0,603	0,626	0,58	0,026	ja	89,9
	6	g/100g	51	29							
	7	g/100g	3	77	01.03.19	0,76	0,75	0,76	0,005	nein	keine Analyse
	8	g/100g	60	20	20.03.19	0,693	0,692	0,693		no	
	9	g/100g	14	66	5.3.	0,1398	0,1479	0,1316		nein	
	10	g/100g	12	68	21.03.19	0,433	0,422	0,444	nicht bestimmt	nein	nicht bestimmt
	11	g/100g	30	50	21.03.19	0,634	0,634	0,633	0,01	ja	100
	12	g/100g									
	13	g/100g	33	47	04/03	0,28	0,28	0,27	0,00033	nein	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Salicylsäure/ Salicylic Acid	1	g/100g	2	78	18.03.19	0,046	0,046	0,045	0,02 g/100g	nein	106
	2	g/100g	22	58	13./14.03.	0,033	0,033	0,033	0,0015	nein	
	3	g/100g	27	53	08.03.19	0,028	0,028	0,028	0,002	nein	95,7
	4	g/100g	39	40	27.02.19	0,0547	0,0539	0,0555		nein	
	5	g/100g	25	55	13.02.19	< BG	< BG	< BG	0,052	nein	
	6	g/100g	51	29	18.02.19	0,0357	0,0353	0,0361	5 mg/kg		
	7	g/100g	3	77	01.03.19	keine Analyse	keine Analyse	keine Analyse			
	8	g/100g	60	20	05.03.19	0,0265	0,026	0,027		nein	
	9	g/100g	14	66	5.3.-21.3.	0,0272	0,0265	0,0279		nein	
	10	g/100g	12	68	21.03.19	0,0135	0,014	0,013	nicht bestimmt	nein	nicht bestimmt
	11	g/100g	30	50	20.03.19	0,035	0,034	0,035	0,02	ja	100
	12	g/100g									
	13	g/100g	33	47	04/03	0,03	0,032	0,028	0,00137	nein	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Sorbinsäure/ Sorbic Acid	1	g/100g	2	78	18.03.19	0,416	0,419	0,413	0,01 g/100g	nein	
	2	g/100g	22	58	13./14.03.	0,572	0,522	0,621	0,0015	nein	
	3	g/100g	27	53	11.03.19	0,41	0,41	0,41	0,001	nein	102
	4	g/100g	39	40	06.03.19	0,389	0,4	0,378		nein	
	5	g/100g	25	55	13.02.19	0,414	0,469	0,359	0,026	ja	96,9
	6	g/100g	51	29	18.02.19	0,454	0,454	0,453	5 mg/kg		
	7	g/100g	3	77	01.03.19	0,41	0,36	0,46	0,005	nein	keine Analyse
	8	g/100g	60	20	13.03.19	0,459	0,467	0,451		nein	
	9	g/100g	14	66	5.3.-21.3.	0,3691	0,3583	0,3799		nein	
	10	g/100g	12	68	21.03.19	0,309	0,309	0,309	nicht bestimmt	nein	nicht bestimmt
	11	g/100g	30	50	20.03.19	0,402	0,405	0,399	0,02	ja	100
	12	g/100g	8	72	07.02.	0,445	0,448	0,441	0,001/g/100g	ja	99
	13	g/100g	33	47	04/03	0,91	0,91	0,90	0,00114	nein	

Weitere Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
p-Anissäure	11	g/100g	30	50	20.03.19	0,039	0,039	0,038	0,02	ja	100
Phenoxyethanol	11	g/100g	30	50	20.03.19	0,417	0,416	0,417	0,01	ja	100
2-Phenoxyethanol	1	g/100g	2	78	18.03.19	0,384	0,386	0,382	0,1 g/100g	nein	109

**5.1.2 Analytische Methoden**

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt ja / nein	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025 ja / nein	Sonstige Hinweise
4-Hydroxy-Benzoessäure/ 4-Hydroxy-Benzoic Acid	1							
	2	ASU K 84.00-23(EG) modifiziert		HPLC-DAD			ja	
	3	-	-	-	-	-	-	-
	4							
	5	Hausmethode	Extraktion (MeOH/H3SO4)	HPLC-DAD	extern, zertifiziert	ja	nein	
	6							
	7	GC-MS nach Extraktion und Derivatisierung			ZRM	keine Analyse	ja	
	8							
	9	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD			nein	
	10	Agilent Application Note 5991-2735EN	solid-supported liquid-liquid extraction (SLE)	HPLC-DAD	4-Hydroxybenzoic acid, ReagentPlus, >99%, Aldrich Art. 240141	nicht bestimmt	nein	
	11	Bestimmung von organischen Säuren in kosmetischen Mitteln, HPLC-DAD	Extraktion mit 90Vol% Ethanol (angesäuert mit 20ml 2M H2SO4/L)	HPLC-DAD		ja	ja	
	12							
	13	Phenomenex TN-1095					nein	nein

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
Benzoessäure/ Benzoic Acid	1							
	2	ASU K 84.00-23(EG) modifiziert		HPLC-DAD			ja	
	3	HPLC/DAD	-	-	-	ja	ja	-
	4	Hausmethode	in Wasser	HPLC-DAD			nein	
	5	Hausmethode	Extraktion (MeOH/H3SO4)	HPLC-DAD	extern, zertifiziert	ja	nein	
	6	ASU L 00.00-9 mod., HPLC					ja	
	7	GC-MS nach Extraktion und Derivatisierung			ZRM	keine Analyse	ja	
	8	HPLC-UV interne Methode				nein	nein	
	9	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD			ja	
	10	Agilent Application Note 5991-2735EN	solid-supported liquid-liquid extraction (SLE)	HPLC-DAD	Benzoic Acid, ACS Reagent, >99.5%, Sigma Aldrich Art. 242381	nicht bestimmt	nein	
	11	Bestimmung von organischen Säuren in kosmetischen Mitteln, HPLC-DAD	Extraktion mit 90Vol% Ethanol (angesäuert mit 20ml 2M H2SO4/L)	HPLC-DAD		ja	ja	
	12	ASU L 00.00-9 modifiziert	Einwaage 0,5g + ISTD + 10mL Methanol + 14,5mL Ammoniumacetatpuffer; vortexten, Ultraschallbad, zentrifugieren, Extrakt filtrieren, klare Lösung injizieren	LC-DAD-Detektor	Externe Kalibrierung; Interner Standard	ja	ja	
	13	Phenomenex TN-1095				nein	nein	

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
Benzylalkohol/ Benzylalcohol	1	PM228-013.01	Extraktion in Methanol	HPLC-DAD		ja / nein	ja / nein	
	2	ASU K 84.00-21(EG) modifiziert		HPLC-DAD		ja	ja	
	3	GC/MS	-	-	-	ja	nein	-
	4	Hausmethode	in ACN	HPLC-DAD			nein	
	5	Hausmethode	Extraktion (MeOH/H3SO4)	HPLC-DAD	extern, zertifiziert	ja	ja	
	6							
	7	GC-MS nach Extraktion und Derivatisierung			ZRM	keine Analyse	ja	
	8	HPLC-UV interne Methode				nein	nein	
	9	Hausmethode	Flüssigextraktion	GC-MS			ja	
	10	Agilent Application Note 5991-2735EN	solid-supported liquid-liquid extraction (SLE)	HPLC-DAD	Benzyl alcohol, Honeywell Art. 402834	nicht bestimmt	nein	
	11	Bestimmung von Paraben (p-Hydroxybenzoesäureestern) und Phenoxyethanol in kosmetischen Mitteln, HPLC-DAD	Extraktion mit Methanol (angesäuert mit 1Vol% Ameisensäure)	HPLC-DAD		ja	ja	
	12							
	13	Phenomenex TN-1095				nein	nein	

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise	
						ja / nein	ja / nein		
Salicylsäure/ Salicylic Acid	1								
	2	ASU K 84.00-23(EG) modifiziert		HPLC-DAD			ja		
	3	HPLC/DAD	-	-	-	ja	nein	-	
	4	Hausmethode	in Wasser	HPLC-DAD			nein		
	5	Hausmethode	Extraktion (MeOH/H3SO4)	HPLC-DAD	extern, zertifiziert	ja	nein		
	6	ASU L 00.00-9 mod., HPLC					ja		
	7								
	8	HPLC-UV interne Methode					nein	nein	
	9	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD				nein	
	10	Agilent Application Note 5991-2735EN	solid-supported liquid-liquid extraction (SLE)	HPLC-DAD	Salicylic Acid ACS Reagent, >99.0%, Sigma Aldrich Art. 247588, Lot. MKCG0197	nicht bestimmt	nein		
	11	Bestimmung von organischen Säuren in kosmetischen Mitteln, HPLC-DAD	Extraktion mit 90Vol% Ethanol (angesäuert mit 20ml 2M H2SO4/L)	HPLC-DAD		ja	ja		
	12								
	13	Phenomenex TN-1095					nein	nein	

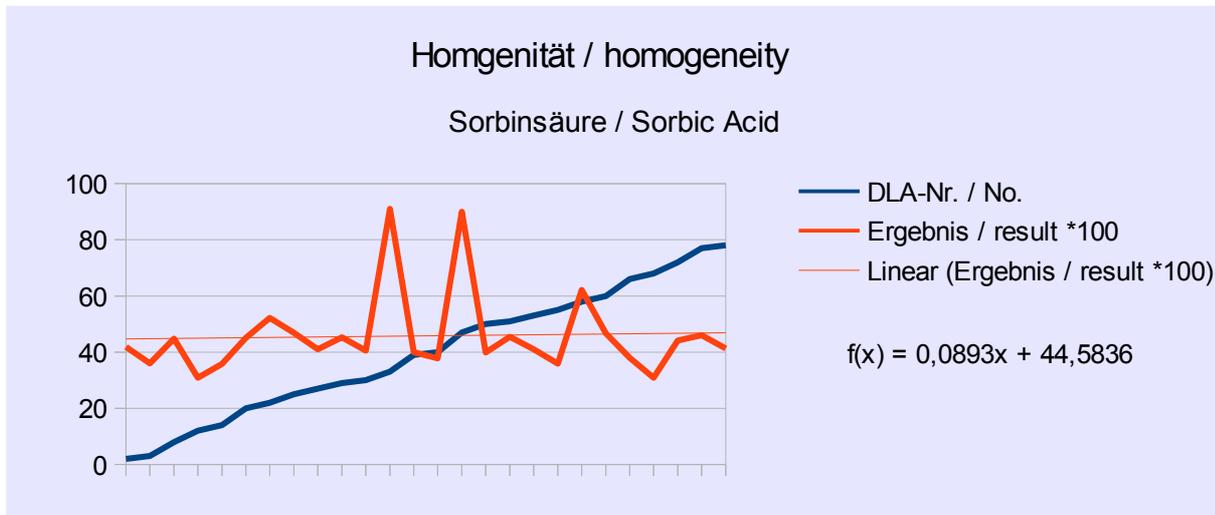
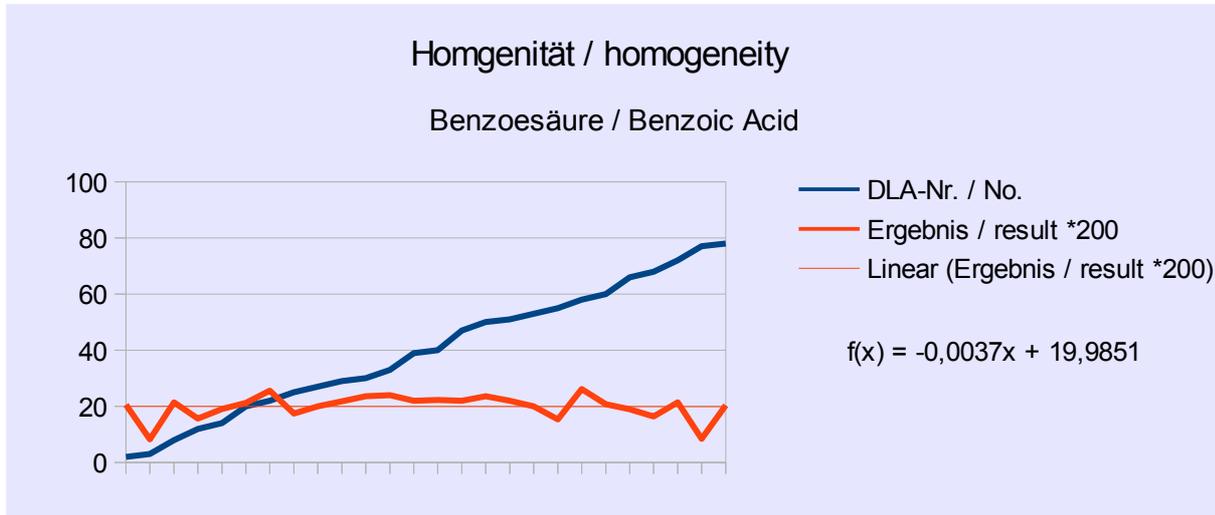
Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
Sorbinsäure/ Sorbic Acid	1							
	2	ASU K 84.00-23(EG) modifiziert		HPLC-DAD			ja	
	3	HPLC/DAD	-	-	-	ja	ja	-
	4	Hausmethode	in Wasser	HPLC-DAD			nein	
	5	Hausmethode	Extraktion (MeOH/H3SO4)	HPLC-DAD	extern, zertifiziert	ja	nein	
	6	ASU L 00.00-9 mod., HPLC					ja	
	7	GC-MS nach Extraktion und Derivatisierung			ZRM	keine Analyse	ja	
	8	HPLC-UV interne Methode				nein	nein	
	9	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD			ja	
	10	Agilent Application Note 5991-2735EN	solid-supported liquid-liquid extraction (SLE)	HPLC-DAD	Sorbic Acid, >99.5%, Sigma Aldrich Art. S1626	nicht bestimmt	nein	
	11	Bestimmung von organischen Säuren in kosmetischen Mitteln, HPLC-DAD	Extraktion mit 90Vol% Ethanol (angesäuert mit 20ml 2M H2SO4/L)	HPLC-DAD		ja	ja	
	12	ASU L 00.00-9 modifiziert	Einwaage 0,5g + ISTD + 10mL Methanol + 14,5mL Ammoniumacetatpuffer; vortexten, Ultraschallbad, zentrifugieren, Extrakt filtrieren, klare Lösung injizieren	LC-DAD-Detektor	Externe Kalibrierung; Interner Standard	ja	ja	
	13	Phenomenex TN-1095				nein	nein	

Weitere Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
p-Anissäure	11	Bestimmung von organischen Säuren in kosmetischen Mitteln, HPLC-DAD	Extraktion mit 90Vol% Ethanol (angesäuert mit 20ml 2M H2SO4/L)	HPLC-DAD		ja	ja	Dehydracetsäure in Spuren detektierbar (<BG)
Phenoxyethanol	11	Bestimmung von Paraben (p-Hydroxybenzoesäureestern) und Phenoxyethanol in kosmetischen Mitteln, HPLC-DAD	Extraktion mit Methanol (angesäuert mit 1Vol% Ameisensäure)	HPLC-DAD		ja	ja	
2-Phenoxyethanol	1							

**5.2 Homogenität**

**5.2.1 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse**

Aus der Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und den Messergebnissen der Teilnehmer lässt sich die Homogenität des chronologisch abgefüllten LVU-Materials zur Information darstellen:



**Abb./Fig. 16:**

Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse: Benzooesäure und Sorbinsäure (200-fach und 100-fach dargestellt)  
trend line function sample number vs. results: Benzoic Acid and Sorbic Acid (200-fold and 100-fold shown)

**5.3 Informationen zur Eignungsprüfung (EP)**

Vor der LVU wurden den Teilnehmern im Proben-Anschreiben folgende Informationen mitgeteilt:

EP-Nummer	<b>DLA 51-2019</b>
EP-Name	<b>Kosmetische Mittel I: Konservierungsstoffe (Benzylalkohol, Benzoessäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, 4-Hydroxy-Benzoessäure) in Bodylotion</b>
Probenmatrix*	Proben I + II: Hautcreme/Bodylotion, handelsübliche Zusammensetzung
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben I + II: je 20 g
Lagerungsinformation	Proben I + II: gekühlt 2 - 10 °C (trocken und dunkel)
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: Benzylalkohol, Benzoessäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und 4-Hydroxy-Benzoessäure
Untersuchungsmethoden	Methode ist freigestellt
Hinweise zur Analyse	Die Untersuchung der Eignungsprüfung soll entsprechend einer laborüblichen Routineanalyse vorgenommen werden. Generell empfehlen wir vor der Analyse, insbesondere bei kleinen Analyseneinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.
Ergebnisangabe	Es werden die Einzelergebnisse für Probe I und II sowie die Mittelwerte als Endergebnisse, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe I und II), in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.
Einheiten	g/100g
Anzahl von signifikanten Stellen	Mindestens 2
Weitere Angaben:	Zur Information ist anzugeben: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Datum der Analyse</li> <li>- DLA-Nr. der Probe I und II</li> <li>- Bestimmungsgrenze</li> <li>- Angabe inkl. Wiederfindung</li> <li>- Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt.</li> <li>- Methode ist akkreditiert</li> </ul>
Ergebnisabgabe	Die Ergebnisabgabe-Datei wird per eMail übermittelt an: <b>pt@dla-lvu.de</b>
Abgabetermin	<b>Spätestens 22. März 2019.</b>
Auswerteberechtigt	Der Auswerteberechtigt wird voraussichtlich 6 Wochen nach Abgabetermin der Ergebnisse fertiggestellt und per eMail als PDF-Datei zugesandt.
Koordinator und Ansprechpartner der EP	Dr. Matthias Besler-Scharf

\* Die Kontrolle der Mischungshomogenität wird von DLA durchgeführt. Ggf. werden die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern von DLA im Unterauftrag vergeben.

## 6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		USA
		ÖSTERREICH
		Deutschland
		Deutschland
		FRANKREICH
		Deutschland
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland

*[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswertebereichs nicht angegeben.]*

*[The address data of the participants were deleted for publication of the evaluation report.]*

## 7. Verzeichnis relevanter Literatur

1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment – General requirements for proficiency testing
3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by inter-laboratory comparisons
4. ASU §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodenvalidierung / DIN ISO 5725 series part 1, 2 and 6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
5. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz / Regulation on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules
6. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories ; J.AOAC Int., 76(4), 926 – 940 (1993)
8. A Horwitz-like funktion describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
9. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
10. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing; M. Thompson; Analyst, 125, 385-386 (2000)
11. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories; Pure Appl Chem, 78, 145 – 196 (2006)
12. AMC Kernel Density – Representing data distributions with kernel density estimates, amc technical brief, Editor M Thompson, Analytical Methods Committee, AMCTB No 4, Revised March 2006 and Excel Add-in Kernel.xla 1.0e by Royal Society of Chemistry
13. EURACHEM/CITAC Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen (2003); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (1999)
14. GMP+ Feed Certification scheme, Module: Feed Safety Assurance, chapter 5.7 Checking procedure for the process accuracy of compound feed with micro tracers in GMP+ BA2 Control of residues, Version: 1st of January 2015 GMP+ International B.V.
15. MTSE SOP No. 010.01 (2014): Quantitative measurement of mixing uniformity and carry-over in powder mixtures with the rotary detector technique, MTSE Micro Tracers Services Europe GmbH
16. Homogeneity and stability of reference materials; Linsinger et al.; Accred Qual Assur, 6, 20-25 (2001)
17. AOAC Official Methods of Analysis: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Appendix F, p. 2, AOAC Int (2016)
18. ASU § 64 LFGB K 84.00-21 Nachweis und Bestimmung von Benzylalkohol in kosmetischen Mitteln [Detection and determination of benzylalcohol in cosmetic products]
19. ASU § 64 LFGB K 84.00-23 Nachweis und Bestimmung von Benzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, Sorbinsäure, Salicylsäure und Propionsäure in kosmetischen Mitteln [Detection and determination of benzoic acid, 4-hydroxy benzoic acid, sorbic acid, salicylic acid and propionic acid in cosmetic products]

**DLA 51/2019 - Kosmetische Mittel I**

Alle 13 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung von 4-Hydroxybenzoesäure, Benzoesäure, Benzylalkohol, Sorbinsäure und Salicylsäure in Bodylotion erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz. Es lagen jeweils mindestens 70% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebericht zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Österreich, Schweiz, Frankreich) und ein Teilnehmer in den USA.