

# **Ringversuche für Gefahrstoffmessenstellen**

**Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)**

B. Maybaum, K. Gusbeth, Dr. D. Breuer  
Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin  
Ringversuche@dguv.de, +49 2241 231 2549

## **Ergebnismitteilung**

**Ringversuch Lösungsmittel**

**mit Probenahme**

**am 28./29.10.2014**

## Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 1

	i-Butylacetat	Z-Score	n-Hexan	Z-Score	p-Xylol	Z-Score	Ethanol	Z-Score	1-Methoxy-2-propanol	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
39	163,23	1,38	64,64	0,43	80,64	0,79	100,12	0,17	116,70	1,55
47	154,70	0,79	65,40	0,56	81,70	0,93	99,90	0,15	95,10	-0,59
78	142,10	-0,09	61,70	-0,04	76,90	0,29	99,90	0,15	102,00	0,09
111	126,40	-1,19	54,80	-1,15	68,40	-0,85	88,90	-0,97	88,30	-1,26
116	151,00	0,53	77,00	2,43 E	82,00	0,97	134,00	3,61 E	100,00	-0,10
127	141,50	-0,14	64,11	0,35	75,70	0,12	96,58	-0,19	101,85	0,08
231	141,16	-0,16	55,52	-1,04	67,63	-0,96	90,89	-0,77	89,14	-1,18
234	138,00	-0,38	46,00	-2,57 E	57,00	-2,38 E	99,00	0,06	97,00	-0,40
243	153,10	0,67	68,90	1,12	83,10	1,11	112,30	1,41	108,00	0,69
244	143,60	0,01	63,70	0,28	75,90	0,15	95,40	-0,31	101,10	0,01
245	145,00	0,11	66,00	0,65	76,50	0,23	97,30	-0,11	103,10	0,20
259	134,90	-0,60	62,30	0,06	71,70	-0,41	94,80	-0,37	97,30	-0,37
268	130,00	-0,94	55,30	-1,07	74,80	0,00	106,00	0,77	114,00	1,28
-	-	--	-	--	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Bewertung	Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00	
Mittelwert	143,44		61,95		74,77		98,42		101,05	
Vergleich-Stdabw.	10,23		7,69		7,25		6,27		8,36	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,13 %		12,41 %		9,70 %		6,37 %		8,27 %	
Referenzwert	137,90		60,60		77,50		103,00		97,90	
Soll-Stdabw.	14,34		6,20		7,48		9,84		10,10	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	114,75		49,56		59,81		78,74		80,84	
ob. Toleranzgr.	172,13		74,34		89,72		118,11		121,25	
Anzahl B-Ausreißer	0		0		0		1		0	
Anzahl F-Ausreißer	0		0		0		0		0	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	13		13		13		13		13	

	i-Butylacetat	Z-Score	n-Hexan	Z-Score	p-Xylol	Z-Score	Ethanol	Z-Score	1-Methoxy-2-propanol	Z-Score
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	13		13		13		12		13	
Erläuterung der Ausreißertypen										
A: Einzelausreißer	Grubbs									
B: abw. Labormittelwert	Grubbs									
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran									
D: manuell entfernt										
E: Score außerhalb Tol.-Bereich										
F:  Score >3,5										

## Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 2

	n-Butylacetat	Z-Score	n-Heptan	Z-Score	Toluol	Z-Score	Ethylbenzol	Z-Score	1-Butanol	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>									
39	121,05	-0,60	129,45	0,51	53,71	-0,36	25,04	-5,26 E	74,60	-2,54 E
47	137,20	0,65	136,50	1,08	60,10	0,79	56,00	0,60	94,20	-0,58
78	130,40	0,13	126,40	0,26	56,70	0,17	52,60	-0,05	105,00	0,50
111	118,10	-0,83	113,00	-0,83	50,10	-1,01	46,80	-1,15	88,00	-1,20
116	138,00	0,72	136,00	1,04	57,00	0,23	54,00	0,22	114,00	1,40
127	130,77	0,15	115,65	-0,61	54,39	-0,24	50,77	-0,39	101,20	0,12
231	120,51	-0,64	118,56	-0,38	49,20	-1,17	49,63	-0,61	91,49	-0,85
234	130,00	0,09	95,00	-2,29 E	41,00	-2,64 E	39,00	-2,62 E	104,00	0,40
243	135,30	0,51	141,90	1,52	60,70	0,89	55,60	0,52	114,40	1,44
244	124,60	-0,32	125,10	0,16	57,00	0,23	53,40	0,10	100,80	0,08
245	133,70	0,38	121,50	-0,14	56,20	0,09	52,30	-0,11	105,70	0,57
259	136,50	0,60	134,30	0,90	58,30	0,46	55,00	0,41	108,50	0,85
268	118,00	-0,84	108,00	-1,23	55,30	-0,08	55,30	0,46	98,30	-0,17
-	-	--	-	--	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2									
Bewertung	Z ≤2,00									
Mittelwert	128,78		123,18		55,73		52,86		100,01	
Vergleich-Stdabw.	7,45		13,16		3,51		2,85		10,99	
Rel.Vergleich-Stdabw.	5,79 %		10,68 %		6,29 %		5,40 %		10,99 %	
Referenzwert	127,10		128,80		57,10		53,60		105,70	
Soll-Stdabw.	12,88		12,32		5,57		5,29		10,00	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	103,02		98,55		44,58		42,28		80,01	
ob. Toleranzgr.	154,54		147,82		66,87		63,43		120,02	
Anzahl B-Ausreißer	0		0		1		2		0	
Anzahl F-Ausreißer	0		0		0		0		0	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	13		13		13		13		13	

	n-Butylacetat	Z-Score	n-Heptan	Z-Score	Toluol	Z-Score	Ethylbenzol	Z-Score	1-Butanol	Z-Score
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	13		13		12		11		13	
Erläuterung der Ausreißertypen										
A: Einzelausreißer	Grubbs									
B: abw. Labormittelwert	Grubbs									
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran									
D: manuell entfernt										
E: Score außerhalb Tol.-Bereich										
F:  Score >3,5										

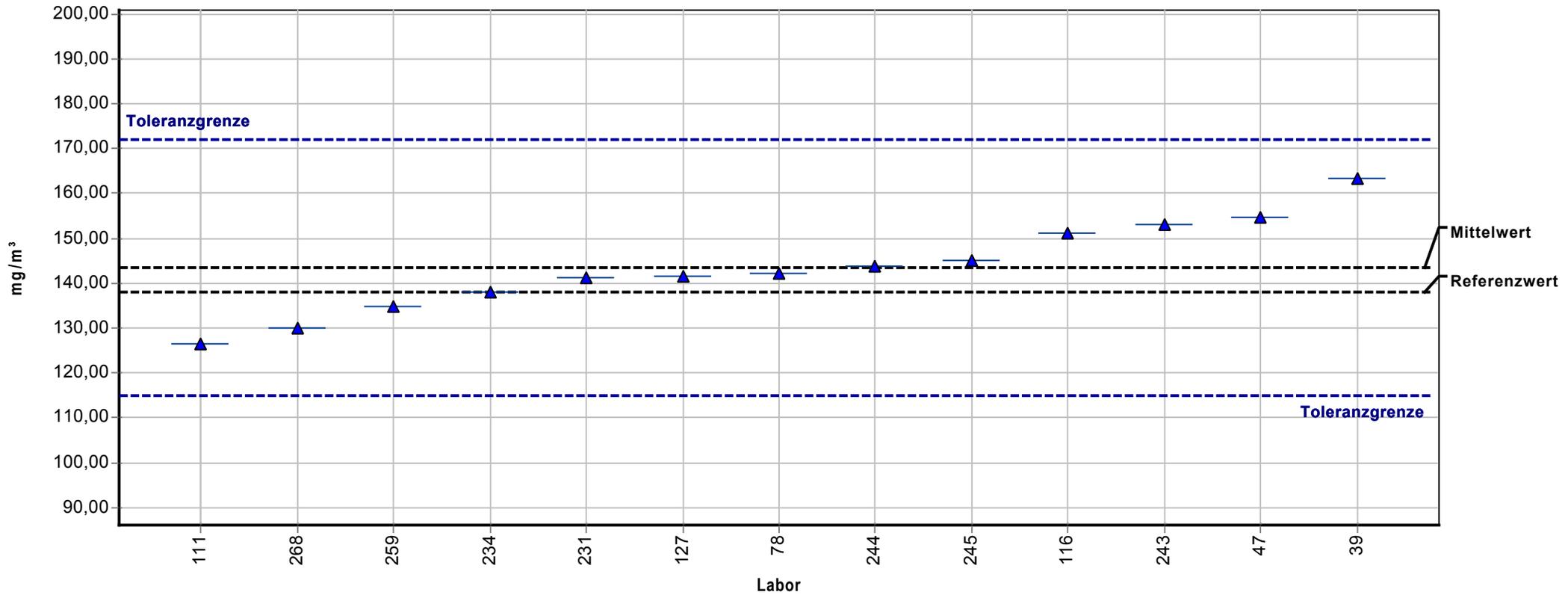
## Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 3

	Benzol	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>	
39	0,160	1,05
47	0,170	1,74
78	0,135	-0,68
111	0,153	0,57
116	0,150	0,36
127	0,129	-1,10
231	0,159	0,98
234	0,124	-1,44
243	0,139	-0,38
244	0,148	0,22
245	0,135	-0,68
259	0,138	-0,47
268	0,142	-0,19
–	–	--
Methode	ISO 5725-2	
Bewertung	Z ≤2,00	
Mittelwert	0,145	
Vergleich-Stdabw.	0,013	
Rel.Vergleich-Stdabw.	9,21 %	
Referenzwert	0,137	
Soll-Stdabw.	0,014	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,116	
ob. Toleranzgr.	0,174	
Anzahl B-Ausreißer	0	
Anzahl F-Ausreißer	0	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	13	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	13	
Erläuterung der Ausreißertypen		
A: Einzelausreißer	Grubbs	
B: abw. Labormittelwert	Grubbs	
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran	
D: manuell entfernt		
E: Score außerhalb Tol.-Bereich		
F:  Score >3,5		

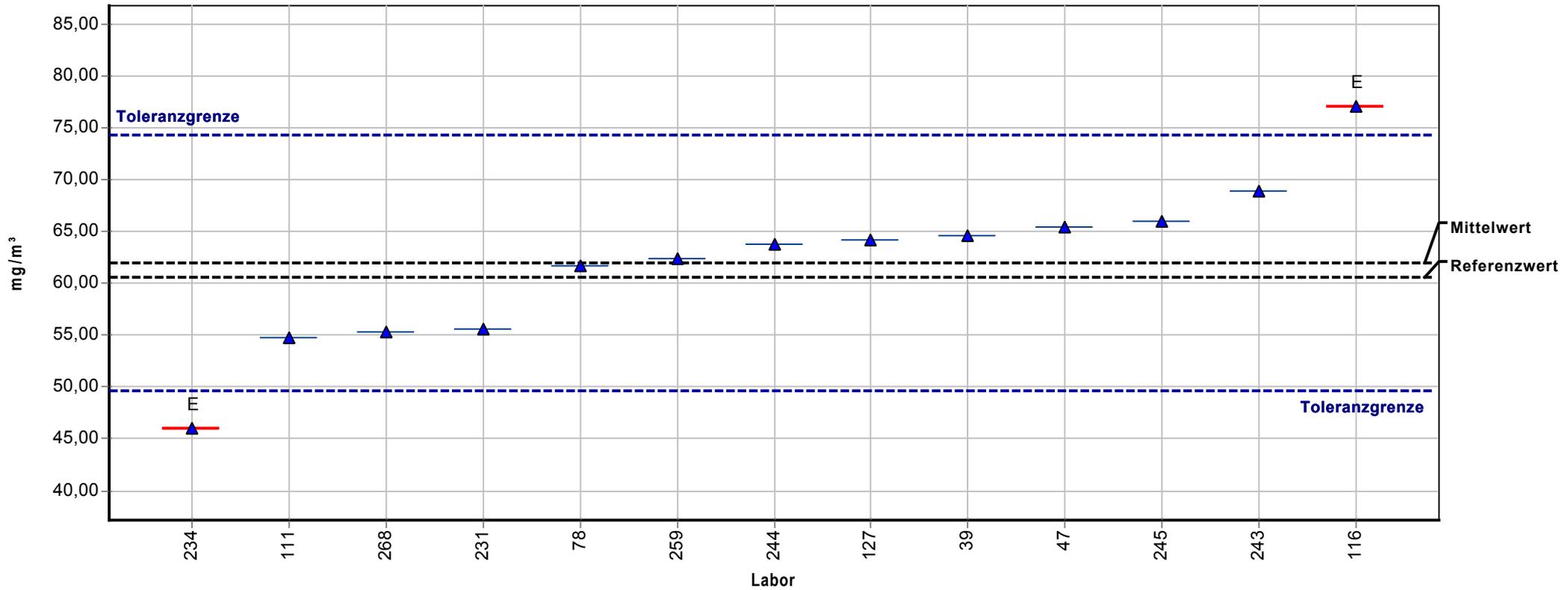
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: i-Butylacetat                      Mittelwert: 143,44 mg/m<sup>3</sup>  
Probe: 1    Vgl.-Stdabw.: 10,23 mg/m<sup>3</sup>  
Methode: ISO 5725-2                              Rel.Vergleich-STD: 7,13%  
Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)                      Referenzwert: 137,90 mg/m<sup>3</sup>  
Anzahl Labore: 13                                      Toleranzbereich: 114,75 - 172,13 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,00)



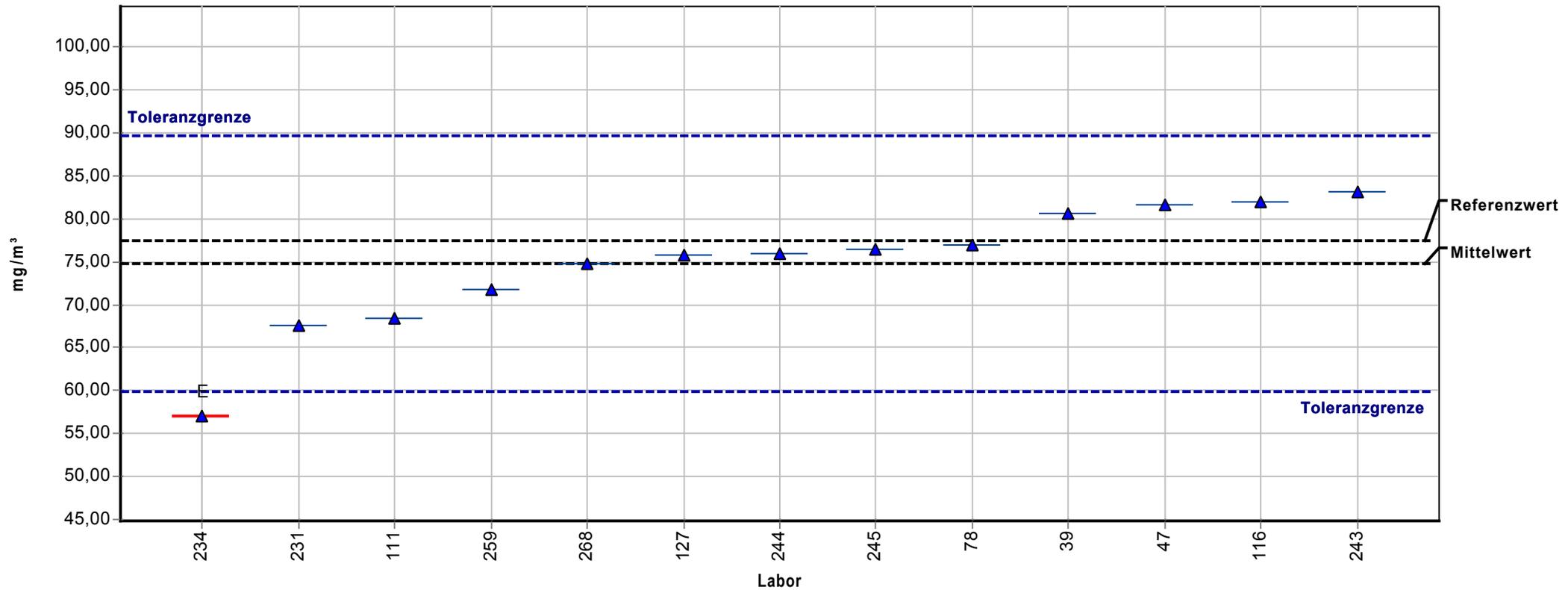
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Hexan	Mittelwert:	61,95 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	7,69 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	12,41%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	60,60 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	49,56 - 74,34 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



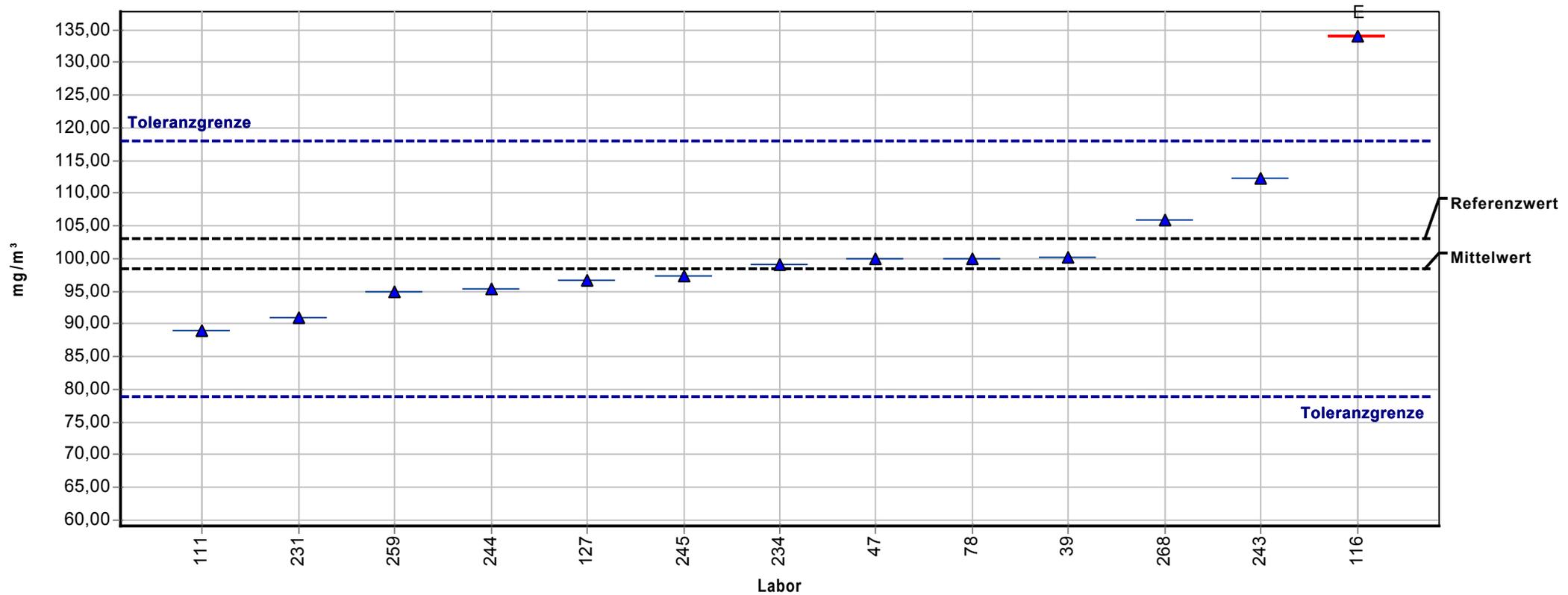
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	p-Xylol	Mittelwert:	74,77 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	7,25 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,70%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	77,50 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	59,81 - 89,72 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



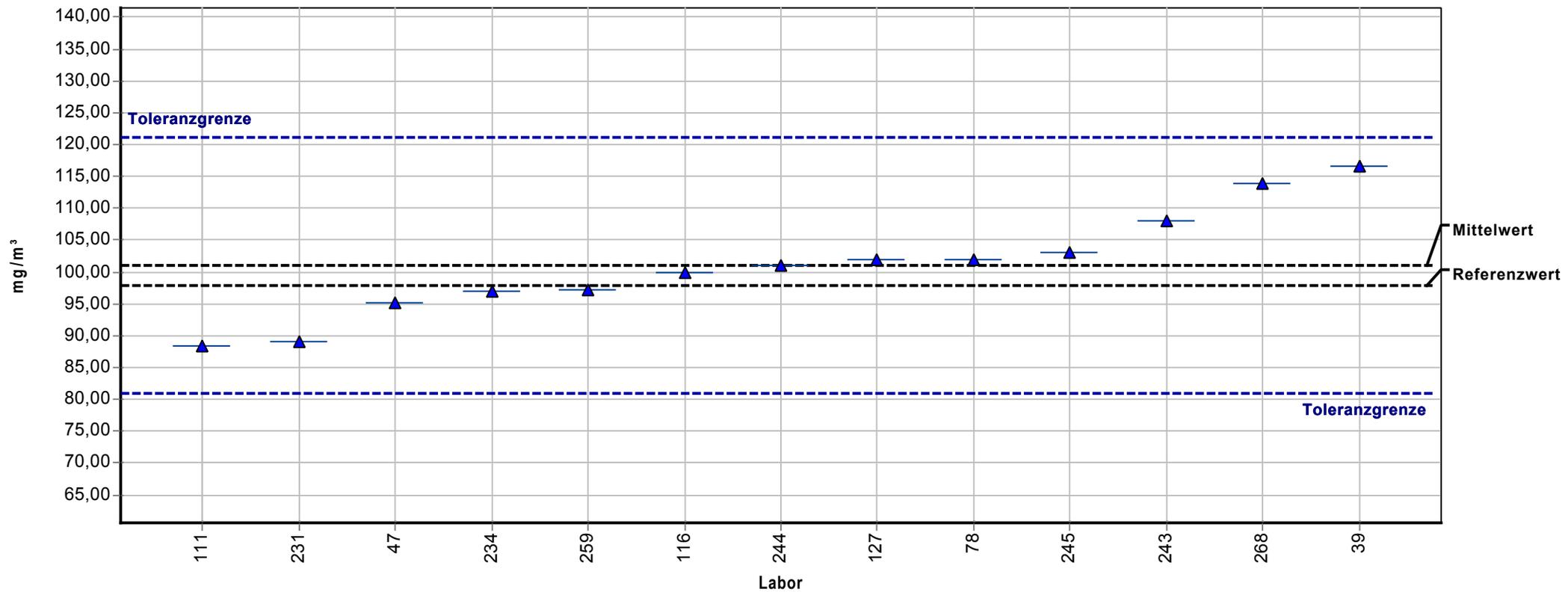
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Ethanol	Mittelwert:	98,42 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	6,27 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	6,37%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	103,00 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	78,74 - 118,11 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



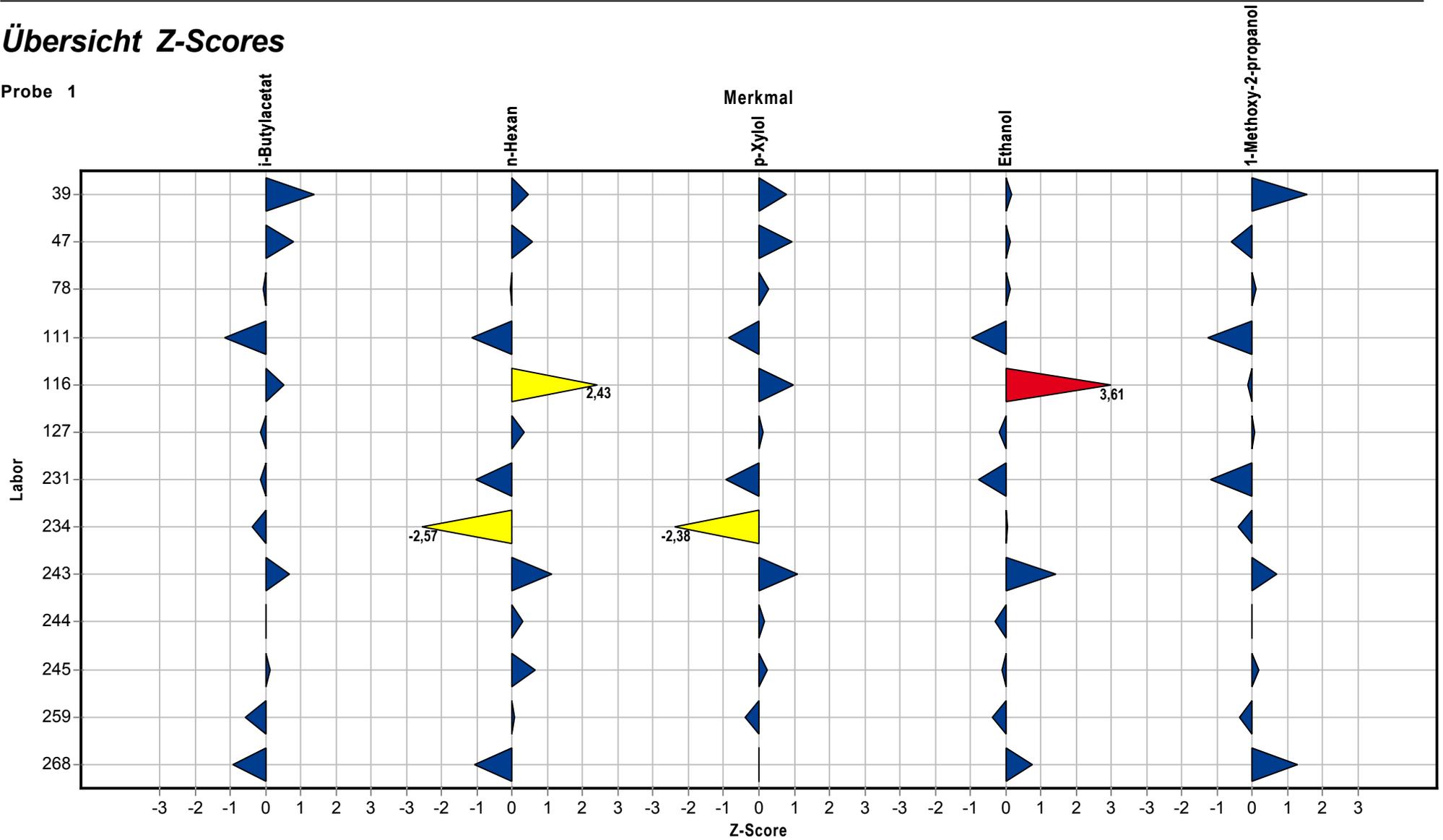
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	1-Methoxy-2-propanol	Mittelwert:	101,05 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	8,36 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	8,27%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	97,90 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	80,84 - 121,25 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



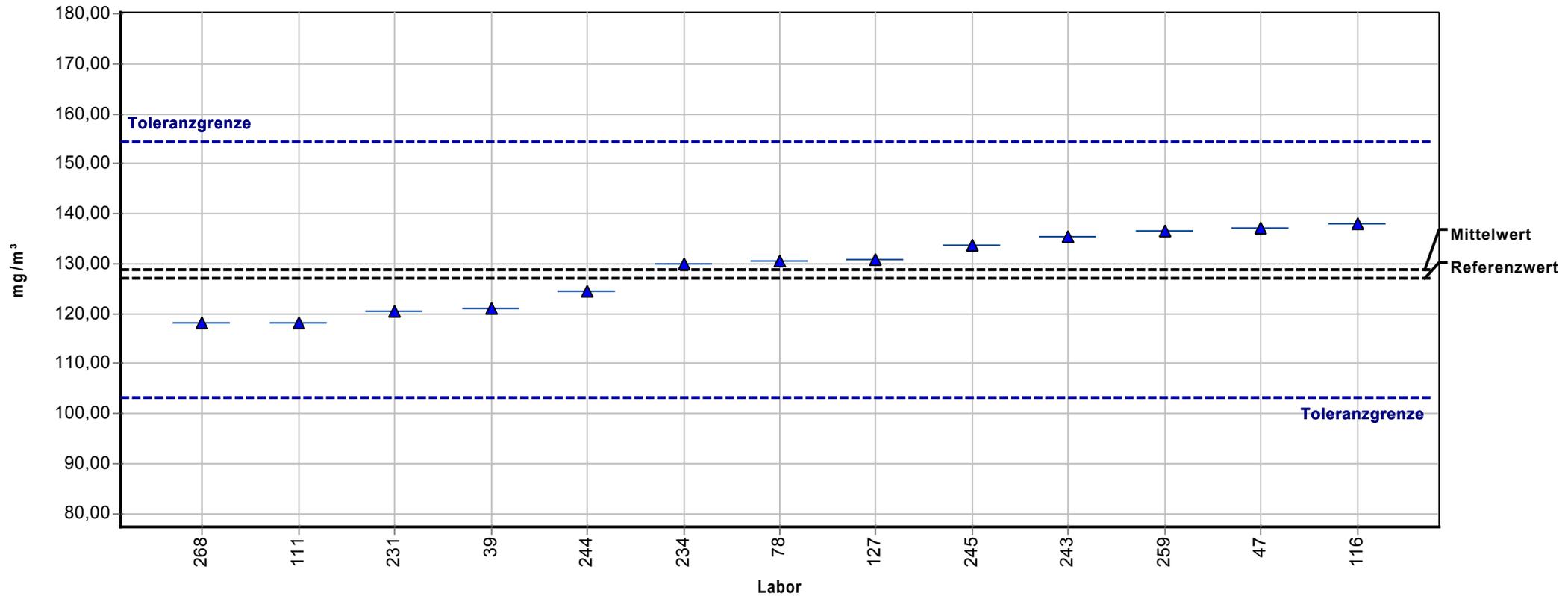
# Übersicht Z-Scores

Probe 1



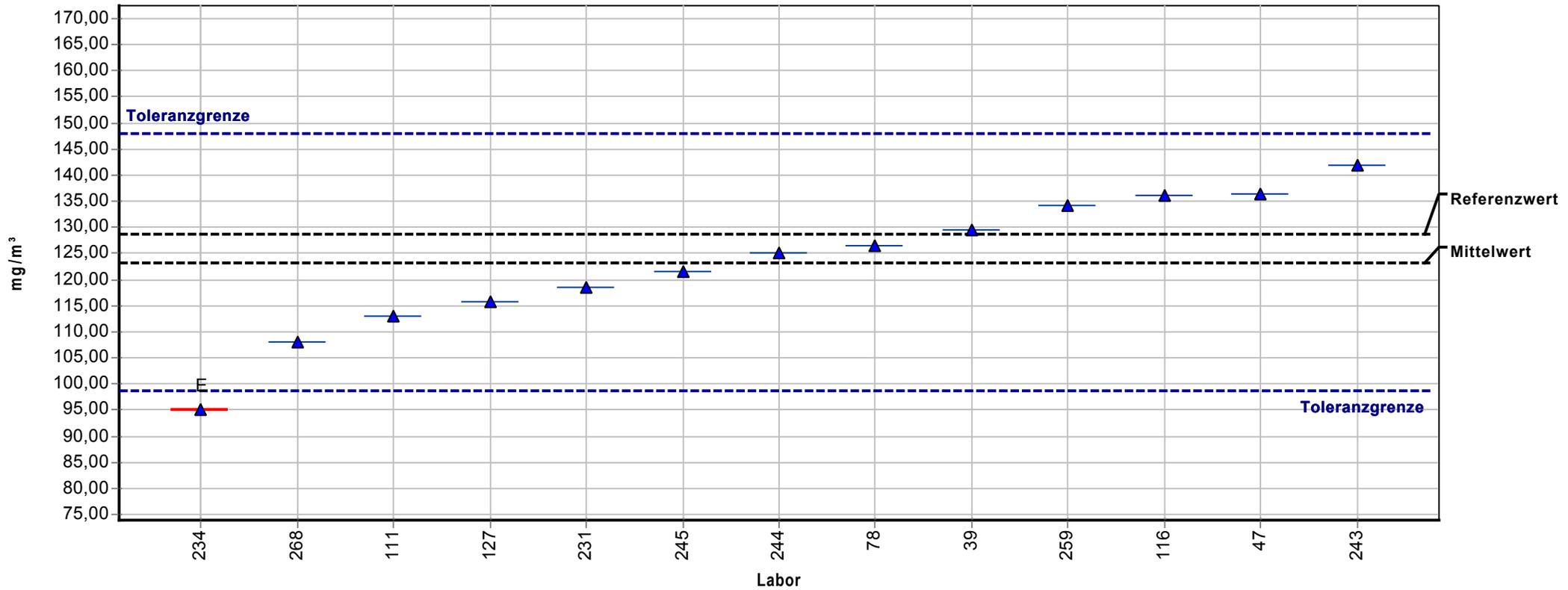
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Butylacetat	Mittelwert:	128,78 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	7,45 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	5,79%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	127,10 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	103,02 - 154,54 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



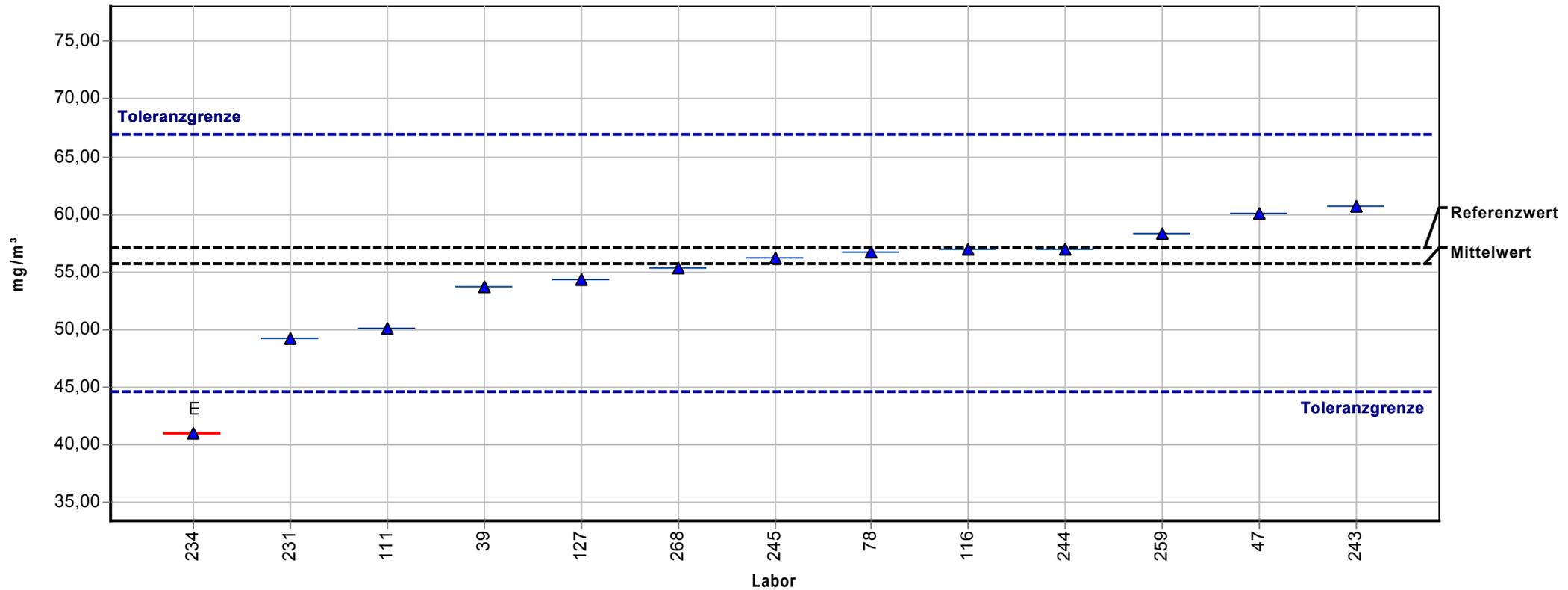
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Heptan	Mittelwert:	123,18 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	13,16 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	10,68%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	128,80 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	98,55 - 147,82 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



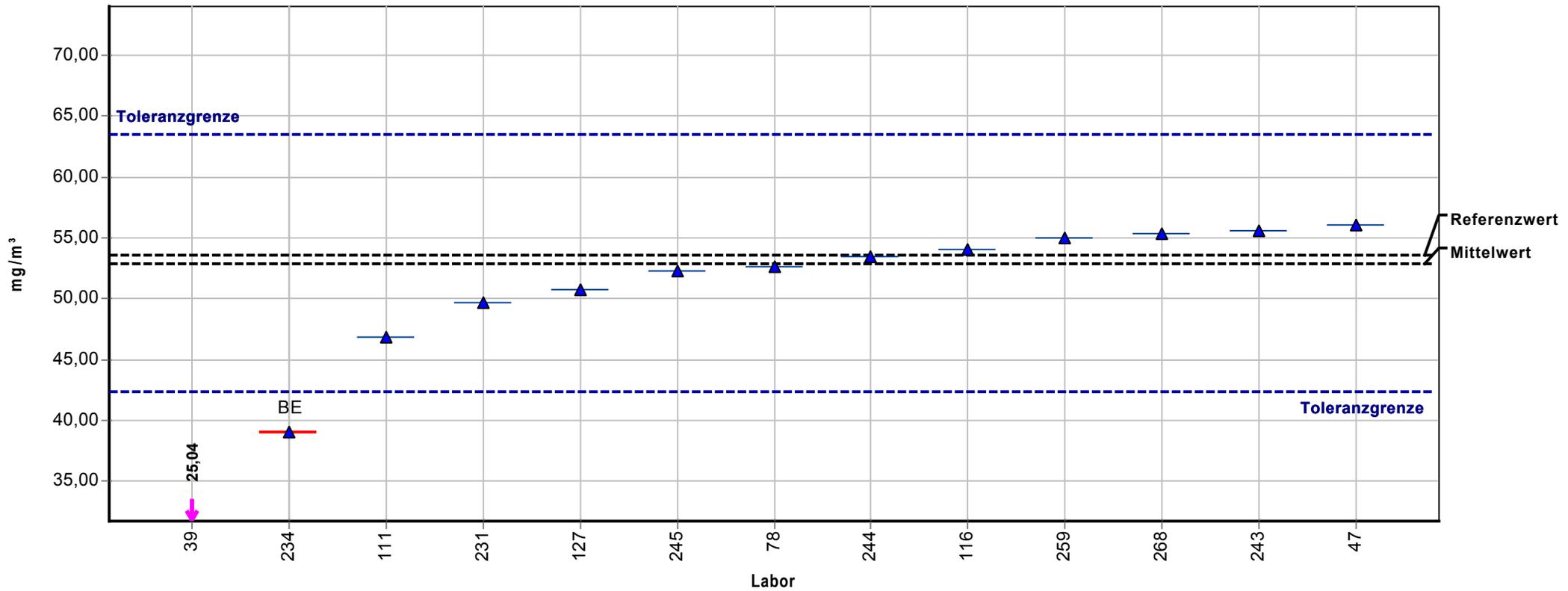
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Toluol	Mittelwert:	55,73 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	3,51 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	6,29%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	57,10 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	44,58 - 66,87 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



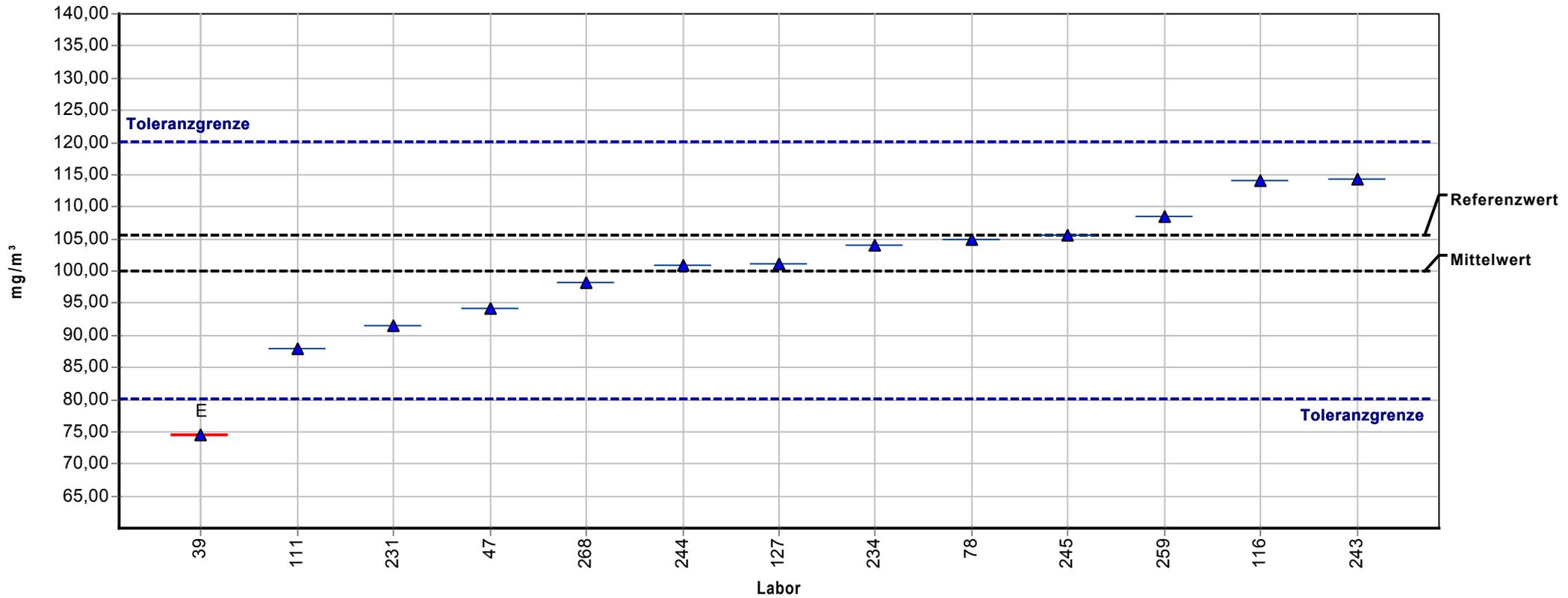
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Ethylbenzol	Mittelwert:	52,86 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	2,85 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	5,40%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	53,60 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	11	Toleranzbereich:	42,28 - 63,43 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



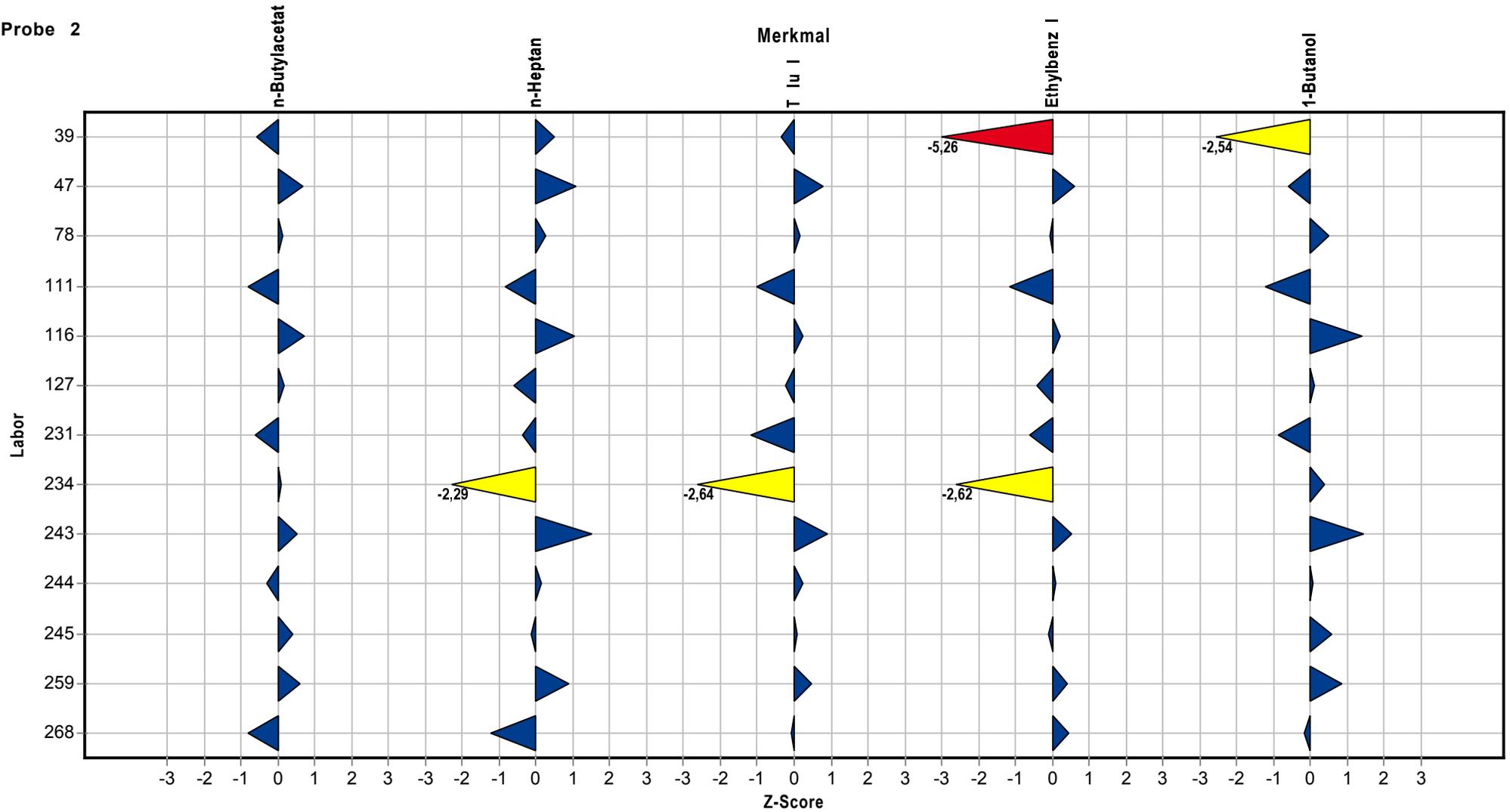
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: 1-Butanol Mittelwert: 100,01 mg/m<sup>3</sup>  
Probe: 2 Vgl.-Stdabw.: 10,99 mg/m<sup>3</sup>  
Methode: ISO 5725-2 Rel.Vergleich-STD: 10,99%  
Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited) Referenzwert: 105,70 mg/m<sup>3</sup>  
Anzahl Labore: 13 Toleranzbereich: 80,01 - 120,02 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,00)



# Übersicht Z-Scores

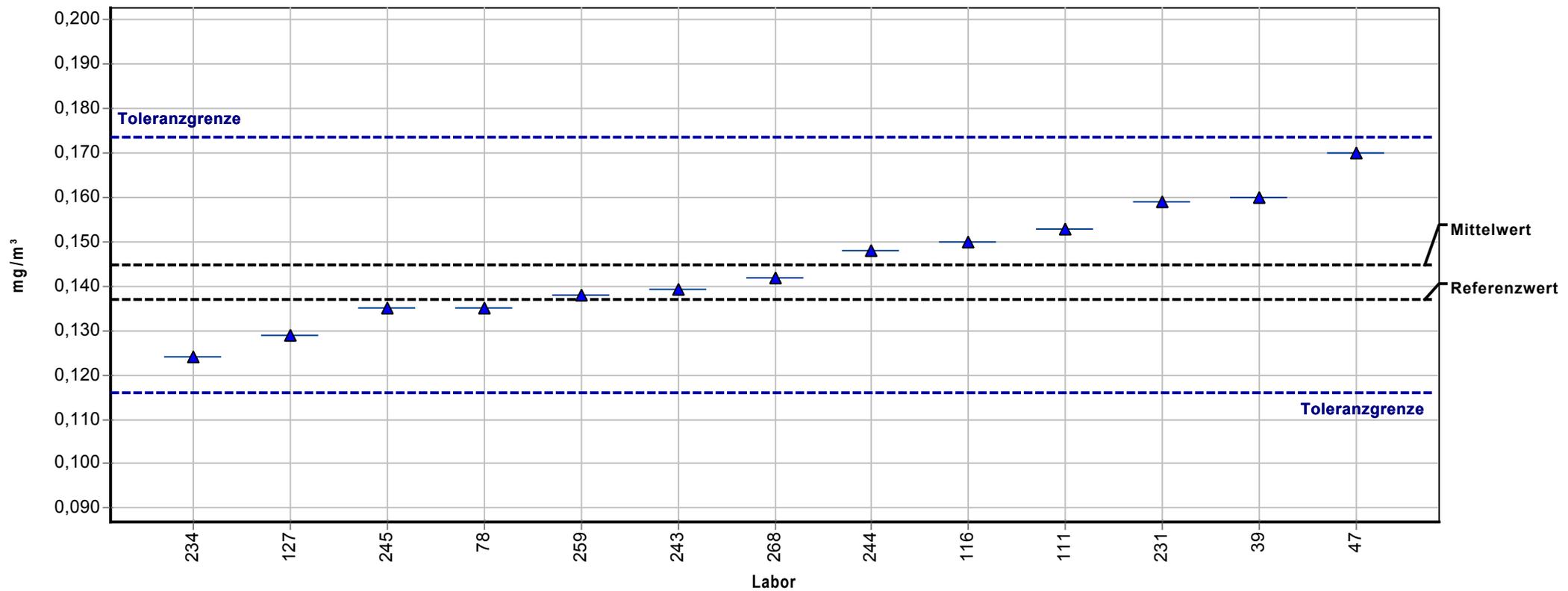
Probe 2



## Einzeldarstellung Mittelwerte

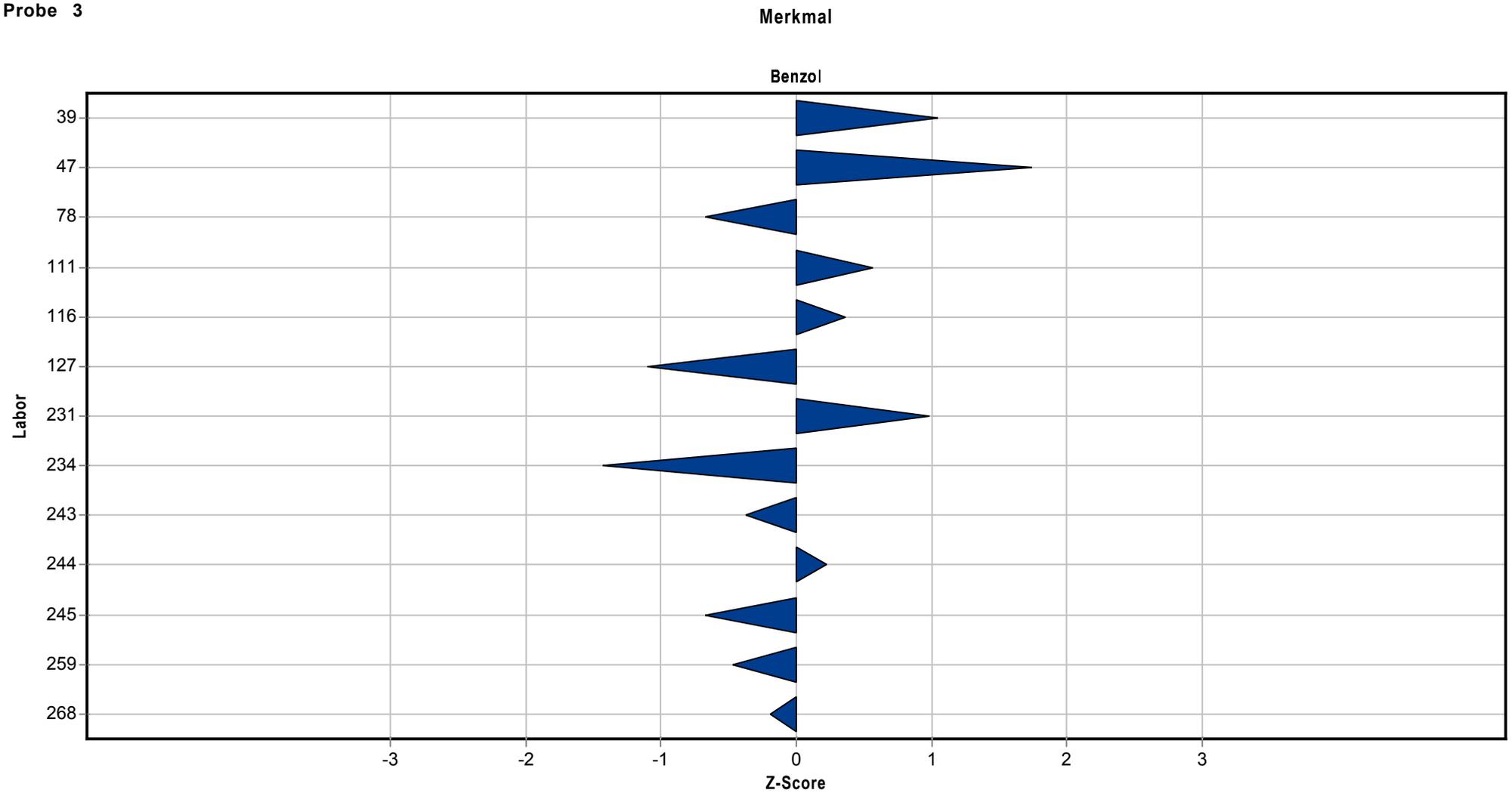
Merkmal: Benzol  
Probe: 3  
Methode: ISO 5725-2  
Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)  
Anzahl Labore: 13

Mittelwert: 0,145 mg/m<sup>3</sup>  
Vgl.-Stdabw.: 0,013 mg/m<sup>3</sup>  
Rel.Vergleich-STD: 9,21%  
Referenzwert: 0,137 mg/m<sup>3</sup>  
Toleranzbereich: 0,116 - 0,174 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,00)



## Übersicht Z-Scores

Probe 3



## Fragen und Antworten

Teilnehmer	Röhrchentyp	Pumpentyp
39	Aktivkohle	BUCK VSS1
47	NIOSH	GSA SG 350
78	Aktivkohle Typ B	Gil Air 5
111	Aktivkohle	GSA und Gillian
127	Dräger Aktivkohle Typ BIA bzw. Dräger Silicagel Typ BIA	GilAir
231	Aktivkohle (Dräger, Typ G)	GilAir Plus
234	Dräger Typ BIA	GSA SG4000ex
243	Dräger Aktivkohle Typ BIA	GSA 350 ex
244	Aktivkohle Typ NIOSH von Fa. Draeger	Pocket Pump Air Sampling Pump Model 210-1002MTX von Fa. SKC
245	Dräger Aktivkohle Typ BIA bzw. Dräger Silicagel Typ BIA	GSA SG 350
259	Aktivkohle, Dräger, Typ G	Gilian 5000, Escort ELF
268	Aktivkohle Typ BIA	Gilian LFS 113

Teilnehmer	Volumenstrom
39	300 ml/min
47	100 ml/min
78	Gas 1 und 2: ca. 0,3 L/Minute; Gas 3: ca. 1,0 L/Minute
111	0,33 l/min
127	ca. 0,33 [L/min]
231	0,33 l/min
234	0,333 L/min; 0,355 L/min bei Benzol
243	Probe 1+2: ca. 0,02-0,03 l/min; Probe 3: 0,06 l/min
244	100 ml/min
245	0,333
259	0,35 bis 0,8 l/min
268	0,3 l/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung
39	Defender
47	Drycal Defender 530

## Ringversuch Lösungsmittel mit Probenahme 1/2014

Teilnehmer	Volumenstrommessung
78	Gilibrator
111	Bios, Drycal
127	DryCal DC-Lite
231	DryCal
234	TSI Flowmeter Typ 4140
243	Volumenstromüberprüfung jeder eingesetzten Pumpe mit einer 10-fach Messung vor und nach jedem Ring. Prüfmittel: DryCall Dc-Lite
244	DryCal Defender 510 von Fa. Bios International
245	DryCal
259	Rotameter, kalibriert
268	Bios DryCal DC Lite

Teilnehmer	Probenahmedauer	Analysenmethode
39	120 min	IFA-Arbeitsmappe; DFG-Lösemittelgemische
47	2 h	AK/CS2
78	Gas 1 und 2: ca. 1 Stunde; Gas 3 ca. 2 Stunden	nach IFA-Arbeitsmappe
111	2 h	IFA
127	120 min	GC/MS
231	2h	BIA: 7322, 7732, 6265, 7733, 6385, 7330, 7569
234	30 min, Benzol 120 min	Ähnlich IFA 7732, 7733, 7322, 6265 entsprechend des von Labor vorgegebenen Verfahrens.
243	ca. 2 h	GC/FID
244	75 bis 120 Minuten	eigene Methoden
245	120 min	GC/MS
259	15 bis 120 min	Hausverfahren ERGO-06-025
268	120 min	GC/MSD/Screening

Teilnehmer	Aufarbeitung
39	Ternäres Gemisch/3ml ; Schwefelkohlenstoff/ 3 ml
47	CS2 1ml
78	20 mL
111	ternäres Gemisch (PG1 und 2), Kohlenstoffdisulfid (PG3)
127	Schwefelkohlenstoff/Methanol 97:3 (v/v) bzw. Dichlormethan/Schwefelkohlenstoff/Methanol 60:35:5 (v/v/v)
231	Desorbiert mit 2 oder 3 ml Schwefelkohlenstoff oder tern. Gemisch (Dichlormethan, Schwefelkohlenstoff, Methanol)

## Ringversuch Lösungsmittel mit Probenahme 1/2014

Teilnehmer	Aufarbeitung
234	3mL CS2, Dichlormethan, Methanol-Gemisch (Ethanol, Isobutylacetat, 1-Methoxy-2-Propanol, 1-Butanol, n-Butylacetat) , 4mL Schwefelkohlenstoff restliche Stoffe
243	Lösungsmitteldesorption, ternäres Gemisch (Methanol/Dichlormethan/CS2)
244	Benzylalkohol/1.4ml, bei Benzol: Schwefelkohlenstoff/1.2ml
245	Schwefelkohlenstoff/Methanol 97:3 (v/v) bzw. Dichlormethan/Schwefelkohlenstoff/Methanol 60:35:5 (v/v/v)
259	5 ml Benzylalkohol, Headspace, 30 min schütteln
268	CS2/1-Propanol (95/5)

Teilnehmer	Trägergas	Injektion	Trennsäule	Detektor
39	Helium	split	DB-5	FID
47	Helium	1µl/Split	HP 5MS	FID
78	Stickstoff	split	DB1; J+W	FID
111	Helium	split	FS-SE-54-CB-1	MS
127	Helium 5.0	automatisch (split-Injektion)	Zebtron ZB WAXplus, 30 m, ID 0,25 mm, FD 0,50 µm	Shimadzu MSD QP2010 (Massenselektiver Detektor)
231	Stickstoff	split	Macherey Nagel Optima 1; 30 m * 0,32 mm ID; 5 µm Filmdicke	FID
234	Helium4.6	nicht bekannt	Fused-Silica-Säule z.B. DB-5, DB624	FID und MSD
243	Helium	2 µL	DB 624	FID
244	Helium	Split	Zebtron ZB-5 30m x 0.25mm x 0.25um	MSD HP5971
245	Helium 5.0	automatisch (split-Injektion)	Zebtron ZB WAXplus, 30 m, ID 0,25 mm, FD 0,50 µm	Shimadzu MSD QP2010 (Massenselektiver Detektor)
259	Helium	Headspace	ZB-WAXplus; Prüfgas 3: HP-VOC	FID, Prüfgas 3: MS
268	He	split	Agilent HP 5; 30m; 0,25mm; 0,25µm	MSD

Teilnehmer	Auswertung	Wiederfindungsraten
39	Externer Standard	nein
47	externer Standard	ja
78	interner Standard	ja
111	interner Standard d8-Toluol	
127	Methode mit internem Standard (Toluol-d8)	für Komponenten mit WFR < 95 % wurden die Wiederfindungsraten mit eingerechnet (Ethanol)
231	interner Standard	nicht Berücksichtigt (Wiederfindungsraten zwischen 90 und 110 %)
234	externer Standard	nein
243	Quantifizierung über internen Standard (Cumol)	-
244	externer Standart	ja
245	Methode mit internem Standard (Toluol-d8)	für Komponenten mit WFR < 95 % wurden die Wiederfindungsraten mit eingerechnet (Ethanol)

## Ringversuch Lösungsmittel mit Probenahme 1/2014

Teilnehmer	Auswertung	Wiederfindungsraten
259	über Peakflächen, externer Standard	nein, Kalibrierung über Gesamtverfahren ohne Probenahme
268	intern+externer Standard	Kalibrierung mit A-Kohle-Standards, d.h. Wiederfindung ist automatisch berücksichtigt.

Teilnehmer	Datum der Analyse
39	12.11.2014; 19.11.2014 ;21.11.2014
47	3.11.2014
78	November 2014
111	12.-14.11.2014
127	31.10.-19.11.14
231	30.10.-07.11.2014
234	14.11.2014
243	30.10.2014 - 07.11.2014
244	10. Nov, 11. Nov, 17. Nov
245	31.10.-19.11.14
259	4.-6.11.2014
268	10.-14.11.2014