

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 29./30.10.2014

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 1

	Benzol	Z-Score
Einheit	mg/m ³	
7	0,150	1,81
89	0,103	-1,89
118	0,090	-2,91 E
138	0,130	0,24
184	0,160	2,60 E
190	0,180	4,17 FE
197	0,127	0,00
222	0,146	1,50
252	0,110	-1,34
-	-	--
Methode	ISO 5725-2	
Bewertung	Z ≤2,00	
Mittelwert	0,127	
Vergleich-Stdabw.	0,025	
Rel.Vergleich-Stdabw.	19,34 %	
Referenzwert	0,134	
Soll-Stdabw.	0,013	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,102	
ob. Toleranzgr.	0,152	
Anzahl B-Ausreißer	0	
Anzahl F-Ausreißer	1	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	9	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	8	
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 ³									
6	140,00	0,82	134,00	0,10	58,70	0,24	55,90	0,29	126,00	2,46 E
7	181,18	4,00 BE	134,77	0,16	62,67	0,94	57,21	0,54	93,70	-0,74
89	123,50	-0,45	127,70	-0,37	56,20	-0,19	53,80	-0,09	82,90	-1,80
118	135,40	0,47	119,20	-1,01	55,10	-0,38	54,60	0,06	110,50	0,93
138	103,00	-2,04 E	134,00	0,10	55,50	-0,31	54,80	0,09	115,00	1,37
184	127,00	-0,18	125,00	-0,58	58,60	0,23	52,80	-0,28	100,00	-0,11
190	132,00	0,20	139,00	0,48	60,90	0,63	55,30	0,18	75,40	-2,54 E
197	141,00	0,90	154,00	1,61	56,10	-0,21	53,00	-0,24	99,00	-0,21
222	133,10	0,29	126,10	-0,49	54,60	-0,47	51,30	-0,55	107,70	0,65
252					54,60	-0,47				
-	-	--	-	--	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2									
Bewertung	Z ≤2,00									
Mittelwert	129,38		132,64		57,30		54,30		101,13	
Vergleich-Stdabw.	12,19		10,07		2,80		1,79		15,80	
Rel.Vergleich-Stdabw.	9,43 %		7,59 %		4,89 %		3,29 %		15,62 %	
Referenzwert	127,70		128,50		57,10		53,80		105,90	
Soll-Stdabw.	12,94		13,26		5,73		5,43		10,11	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	103,50		106,11		45,84		43,44		80,91	
ob. Toleranzgr.	155,25		159,17		68,76		65,16		121,36	
Anzahl B-Ausreißer	1		0		0		0		0	
Anzahl F-Ausreißer	0		0		0		0		0	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	9		9		10		9		9	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F	8		9		10		9		9	

	n-Butylacetat	Z-Score	n-Heptan	Z-Score	Toluol	Z-Score	Ethylbenzol	Z-Score	1-Butanol	Z-Score
--	---------------	---------	----------	---------	--------	---------	-------------	---------	-----------	---------

(ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)

Erläuterung der Ausreißertypen

- A: Einzelausreißer Grubbs
- B: abw. Labormittelwert Grubbs
- C: überh. Labor-Stdabw. Cochran
- D: manuell entfernt
- E: Score außerhalb Tol.-Bereich
- F: $|\text{Score}| > 3,5$

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 3

	i-Butylacetat	Z-Score	n-Hexan	Z-Score	p-Xylol	Z-Score	Ethanol	Z-Score	1-Methoxy-2-propanol	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
6	142,00	0,15	58,20	-0,73	77,30	0,33	120,00	1,54	119,00	1,12
7	169,41	2,11 E	77,67	2,38 E	85,27	1,39	124,85	1,87	123,36	1,52
89	118,50	-1,53	50,50	-1,95	64,70	-1,36	69,30	-1,93	85,70	-1,99
118	137,00	-0,21	57,70	-0,81	74,60	-0,03	101,80	0,30	167,30	5,63 FE
138	169,00	2,08 E	73,10	1,65	81,60	0,90	123,00	1,75	105,00	-0,19
184	130,00	-0,71	56,00	-1,08	71,90	-0,39	95,60	-0,13	104,00	-0,28
190	125,00	-1,07	56,40	-1,01	64,80	-1,34	56,20	-2,82 E	35,30	-6,70 FE
197	115,00	-1,78	72,50	1,55	73,50	-0,18	128,00	2,09 E	53,20	-5,03 FE
222	153,30	0,96	62,80	0,01	80,00	0,69	65,80	-2,17 E	105,20	-0,17
252							90,00	-0,51		
–	–	--	–	--	–	--	–	--	–	--
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	139,91		62,76		74,85		97,45		107,04	
Vergleich-Stdabw.	20,34		9,40		7,08		26,71		13,28	
Rel. Vergleich-Stdabw.	14,53 %		14,98 %		9,46 %		27,40 %		12,40 %	
Referenzwert	139,20		62,00		78,20		102,70		99,30	
Soll-Stdabw.	13,99		6,28		7,49		14,62		10,70	
Rel. Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		15,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	111,93		50,21		59,88		68,22		85,63	
ob. Toleranzgr.	167,89		75,32		89,82		126,69		128,45	
Anzahl B-Ausreißer	0		0		0		0		0	
Anzahl F-Ausreißer	0		0		0		0		3	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	9		9		9		10		9	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F	9		9		9		10		6	

	i-Butylacetat	Z-Score	n-Hexan	Z-Score	p-Xylol	Z-Score	Ethanol	Z-Score	1-Methoxy-2-propanol	Z-Score
--	---------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	----------------------	---------

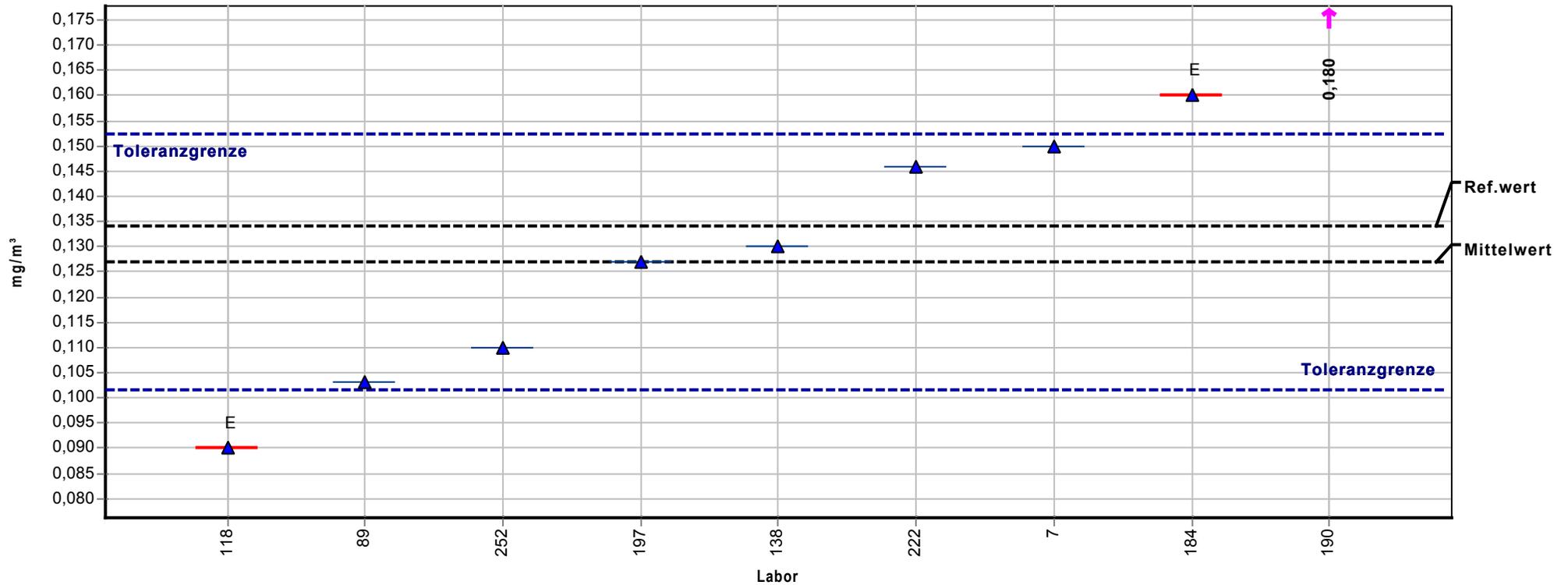
(ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)

Erläuterung der Ausreißertypen

- A: Einzelausreißer Grubbs
- B: abw. Labormittelwert Grubbs
- C: überh. Labor-Stdabw. Cochran
- D: manuell entfernt
- E: Score außerhalb Tol.-Bereich
- F: $|\text{Score}| > 3,5$

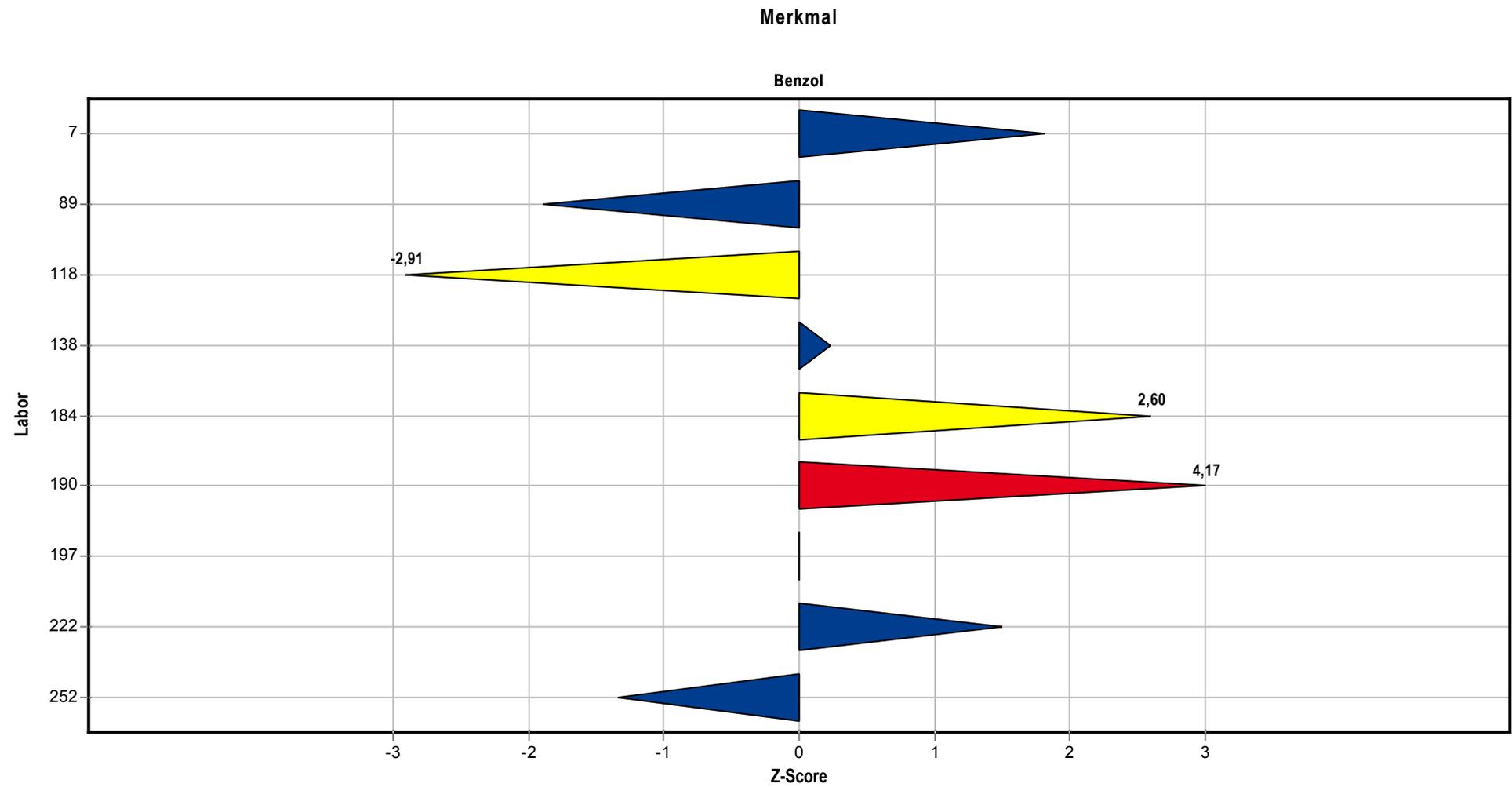
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Benzol	Mittelwert:	0,127 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,025 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	19,34%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,134 mg/m ³
Anzahl Labore:	8	Toleranzbereich:	0,102 - 0,152 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



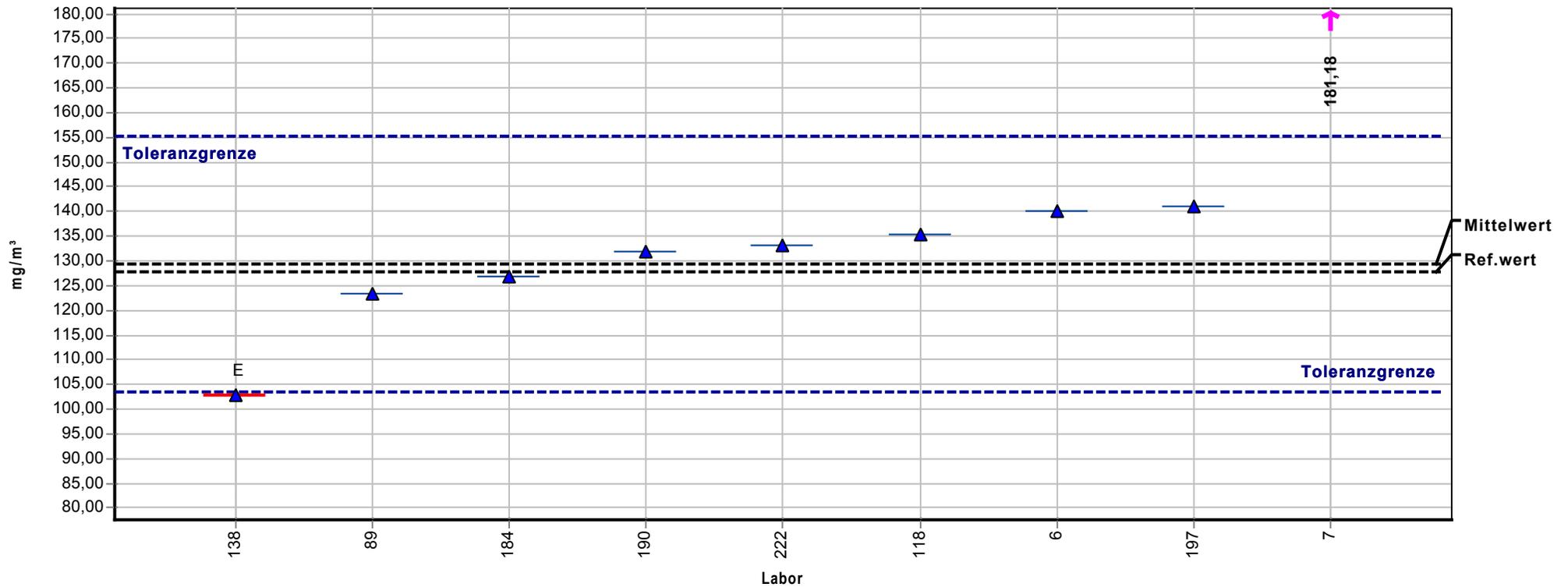
Übersicht Z-Scores

Probe: 1



Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Butylacetat	Mittelwert:	129,38 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	12,19 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,43%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	127,70 mg/m ³
Anzahl Labore:	8	Toleranzbereich:	103,50 - 155,25 mg/m ³ ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: n-Heptan

Mittelwert: 132,64 mg/m³

Probe: 2

Vgl.-Stdabw.: 10,07 mg/m³

Methode: ISO 5725-2

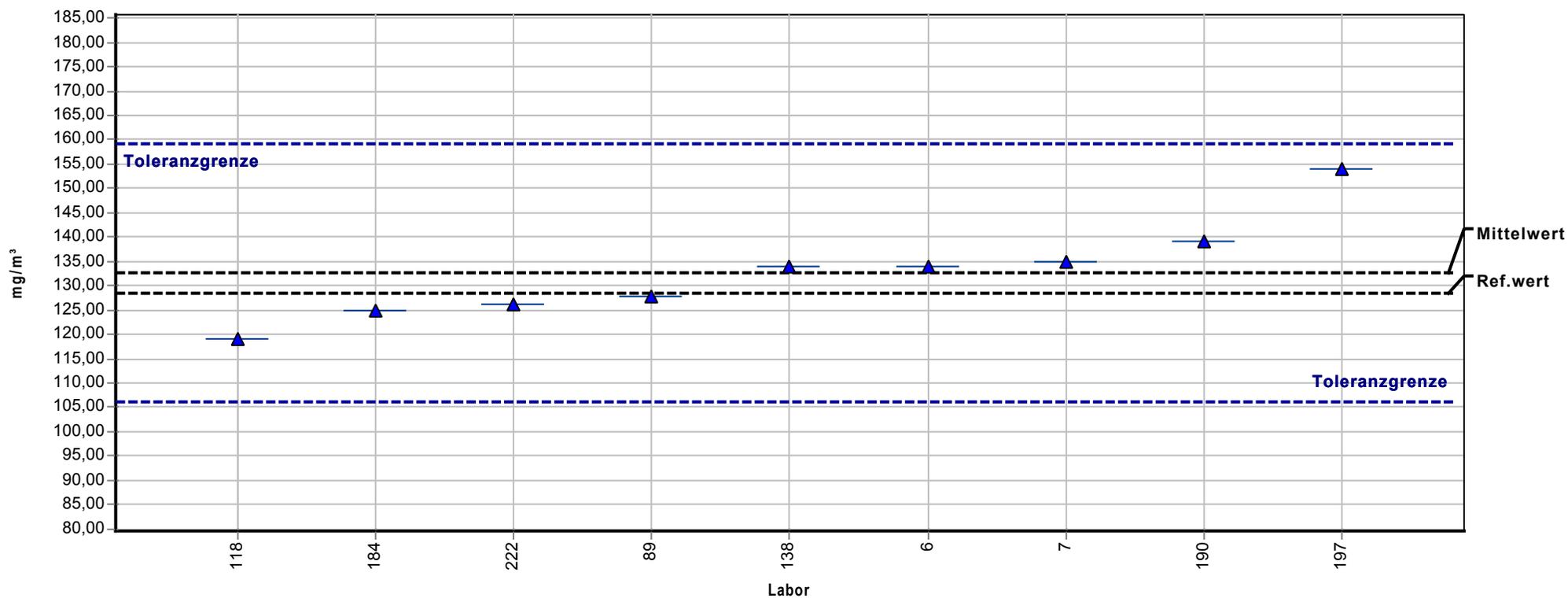
Rel.Vergleich-STD: 7,59%

Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)

Ref.wert: 128,50 mg/m³

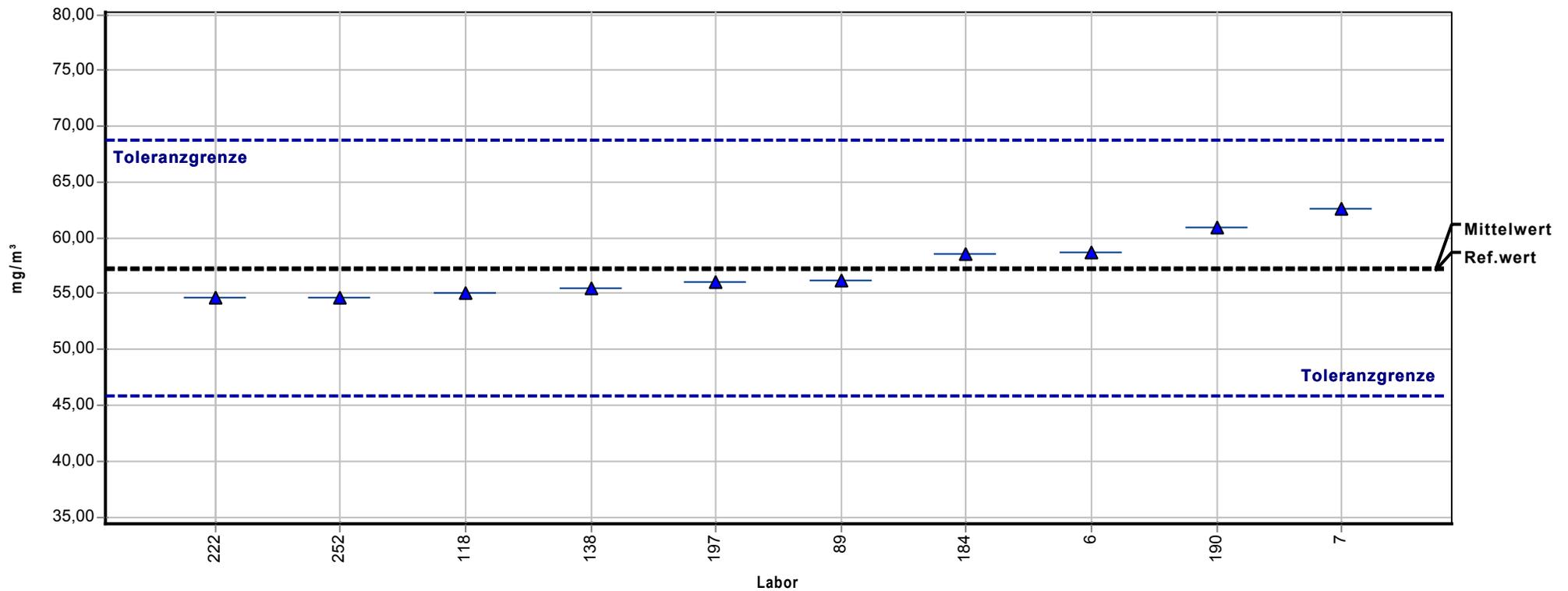
Anzahl Labore: 9

Toleranzbereich: 106,11 - 159,17 mg/m³ ($|Z\text{-Score}| \leq 2,00$)



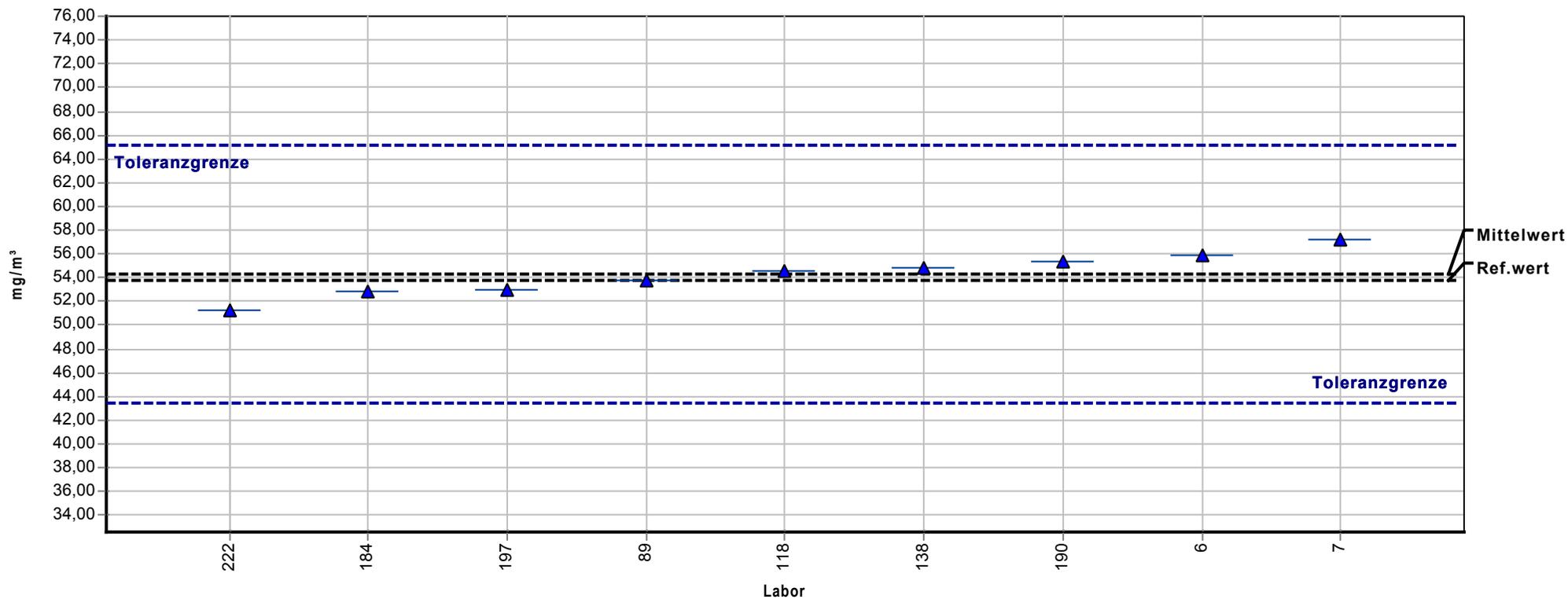
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Toluol	Mittelwert:	57,30 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	2,80 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	4,89%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	57,10 mg/m ³
Anzahl Labore:	10	Toleranzbereich:	45,84 - 68,76 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



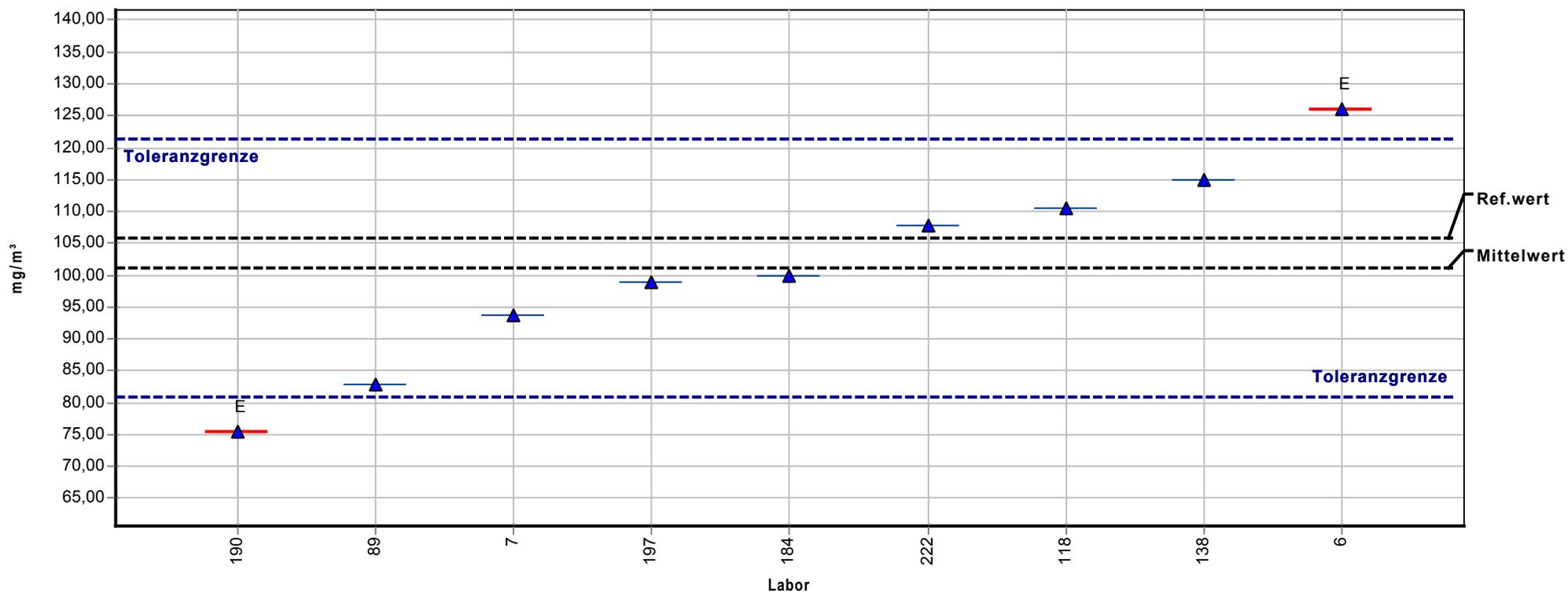
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Ethylbenzol	Mittelwert:	54,30 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	1,79 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	3,29%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	53,80 mg/m ³
Anzahl Labore:	9	Toleranzbereich:	43,44 - 65,16 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



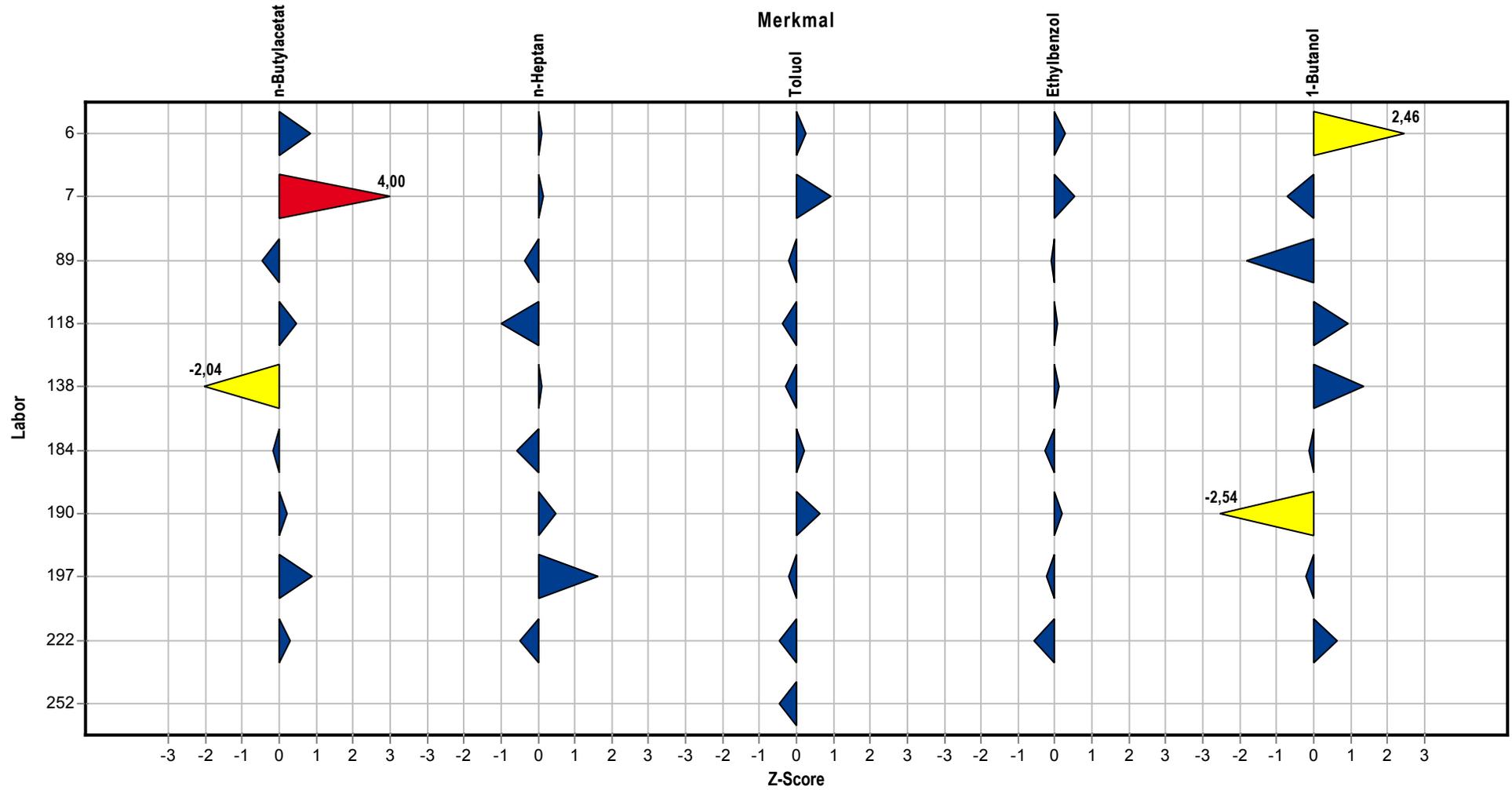
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	1-Butanol	Mittelwert:	101,13 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	15,80 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	15,62%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	105,90 mg/m ³
Anzahl Labore:	9	Toleranzbereich:	80,91 - 121,36 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 2



Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: i-Butylacetat

Probe: 3

Methode: ISO 5725-2

Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)

Anzahl Labore: 9

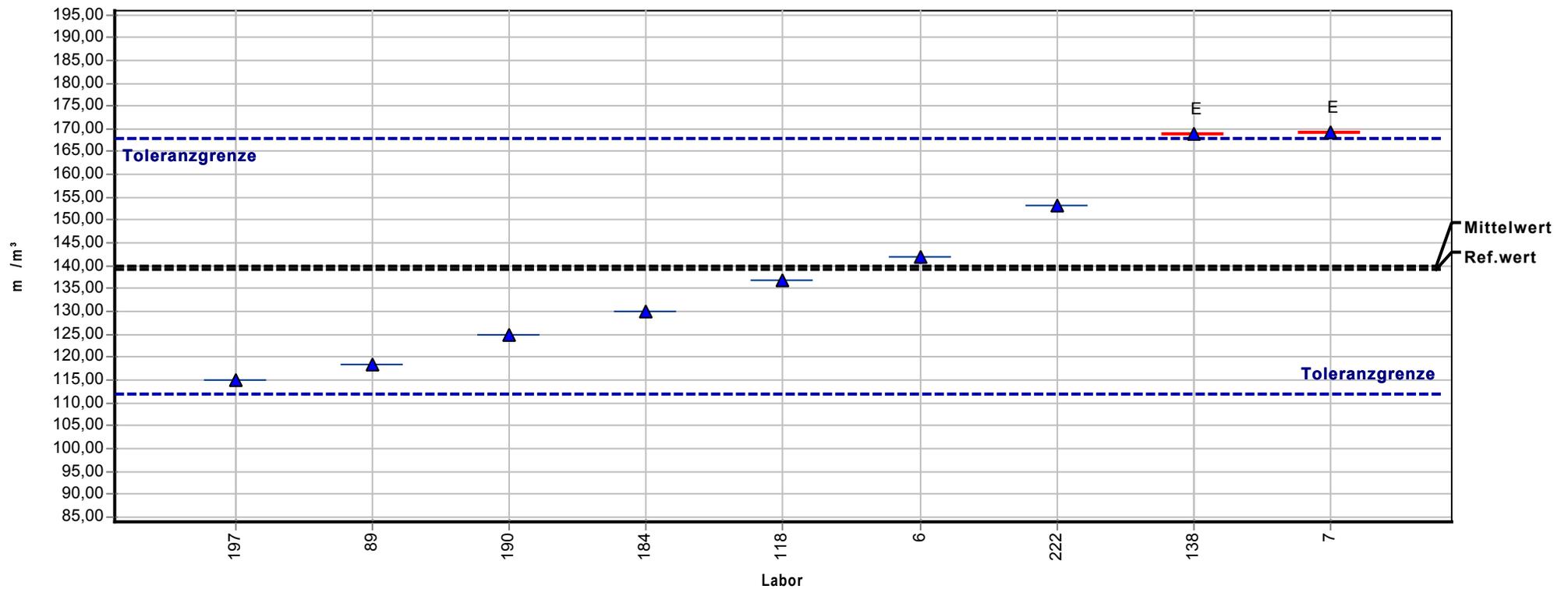
Mittelwert: 139,91 mg/m³

Vgl.-Stdabw.: 20,34 mg/m³

Rel.Vergleich-STD: 14,53%

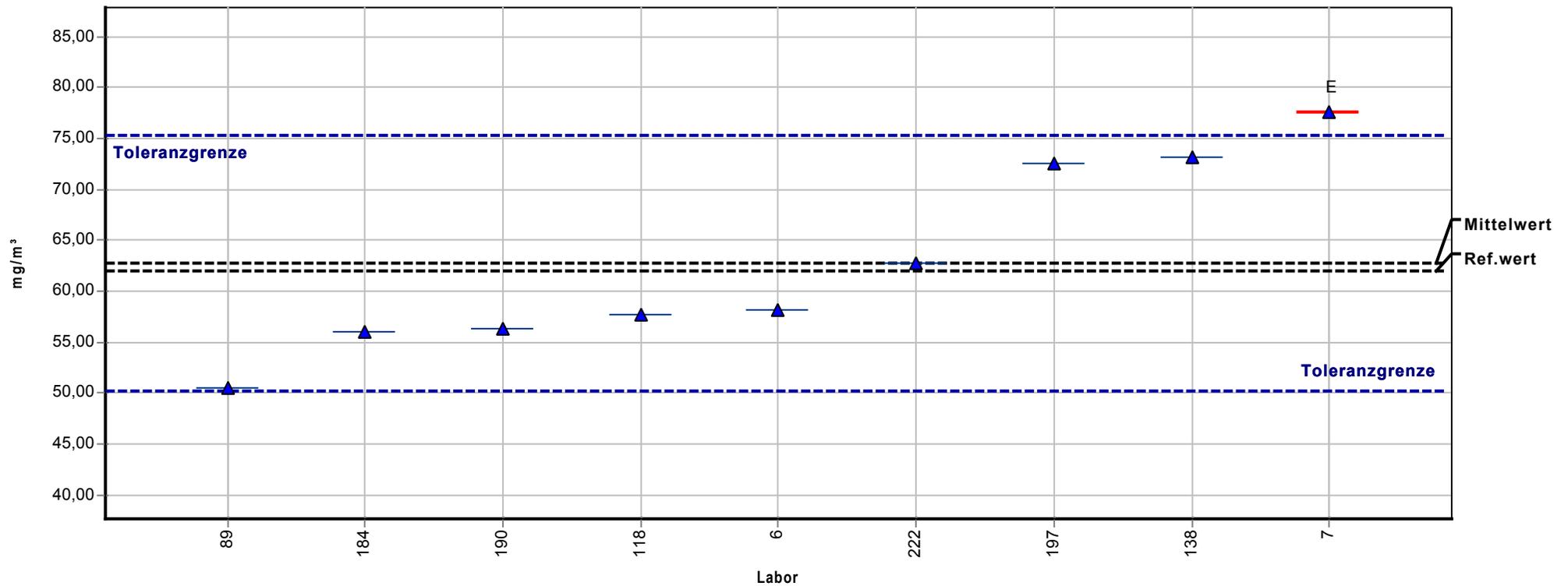
Ref.wert: 139,20 mg/m³

Toleranzbereich: 111,93 - 167,89 mg/m³ ($|Z\text{-Score}| \leq 2,00$)



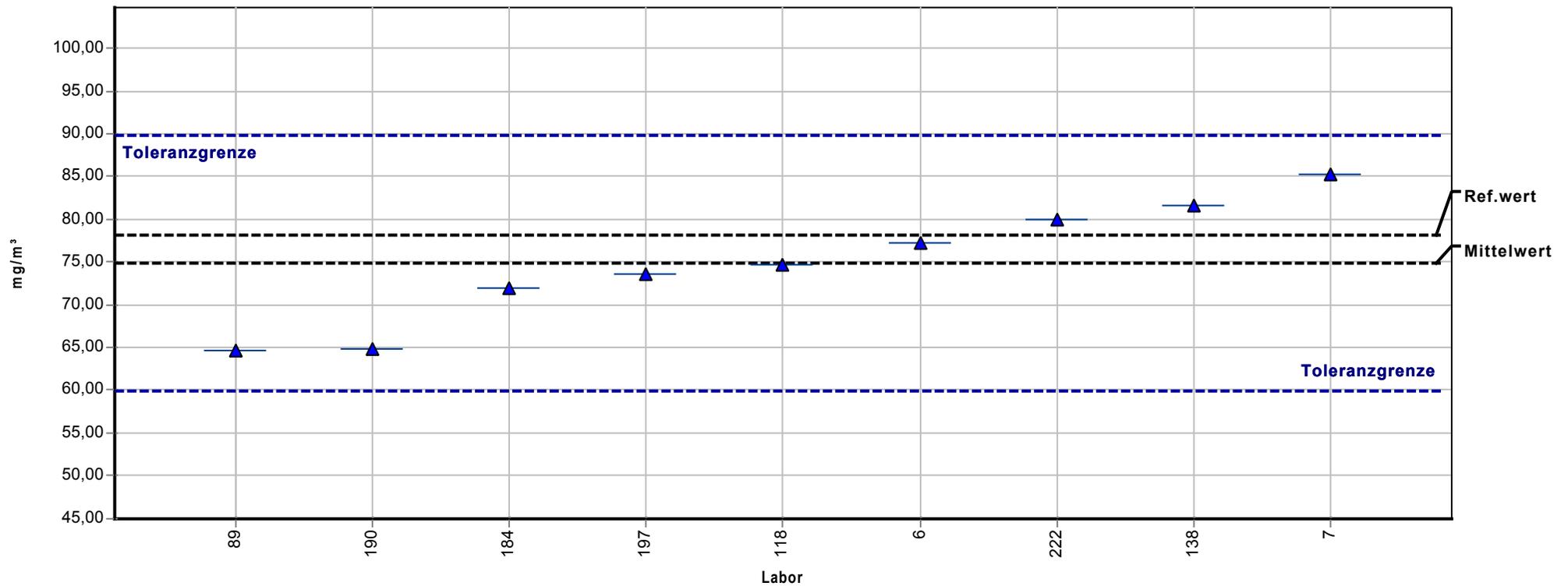
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Hexan	Mittelwert:	62,76 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	9,40 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	14,98%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	62,00 mg/m ³
Anzahl Labore:	9	Toleranzbereich:	50,21 - 75,32 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



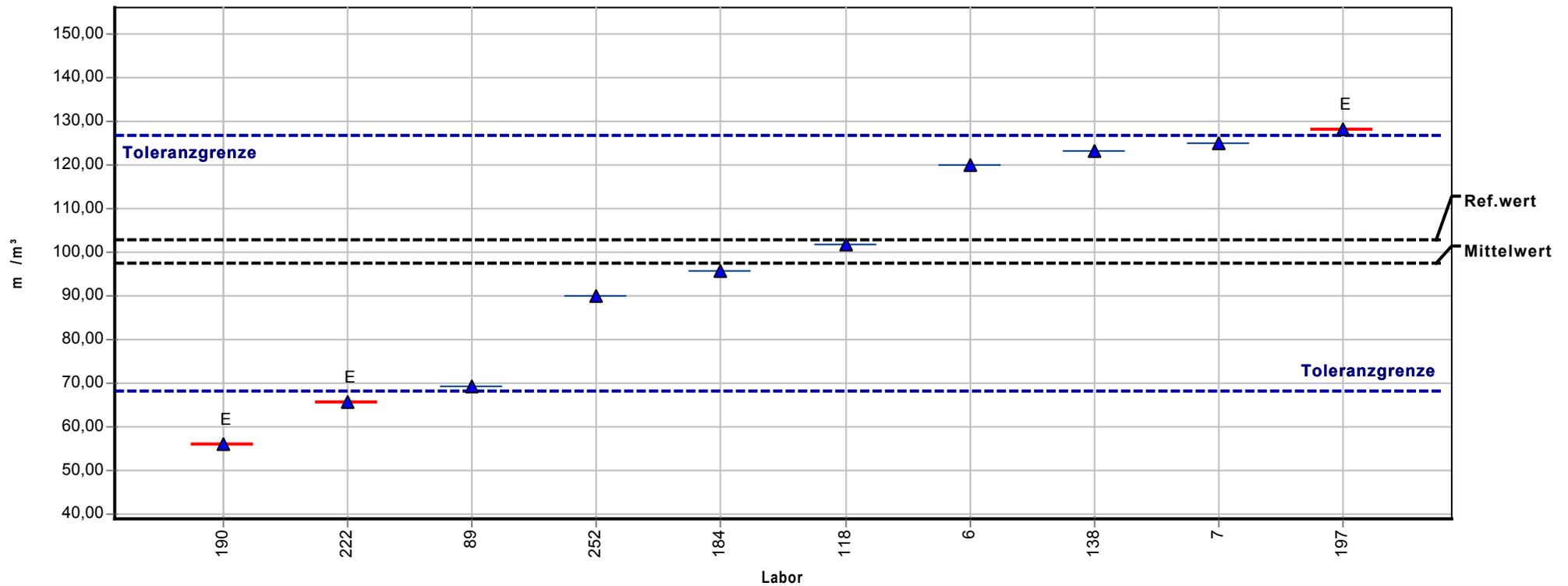
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	p-Xylol	Mittelwert:	74,85 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	7,08 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,46%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	78,20 mg/m ³
Anzahl Labore:	9	Toleranzbereich:	59,88 - 89,82 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



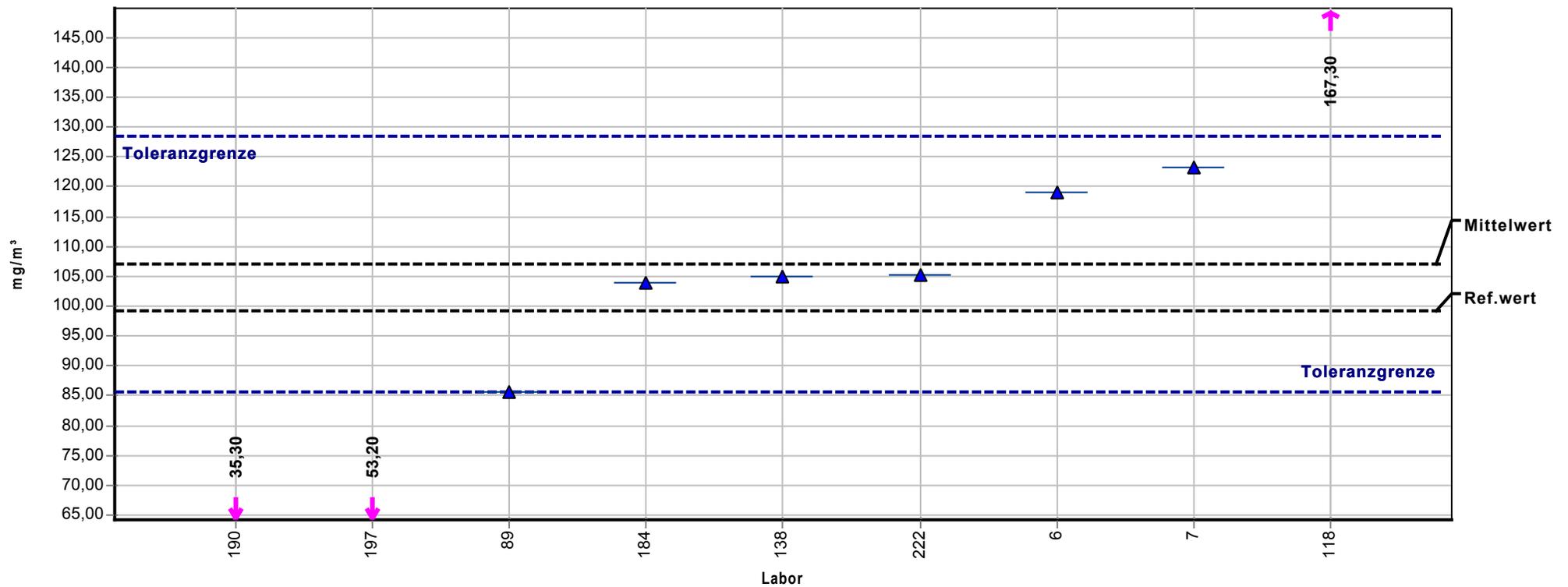
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Ethanol	Mittelwert:	97,45 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	26,71 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	27,40%
Rel.Soll-STD:	15,00% (Limited)	Ref.wert:	102,70 mg/m ³
Anzahl Labore:	10	Toleranzbereich:	68,22 - 126,69 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



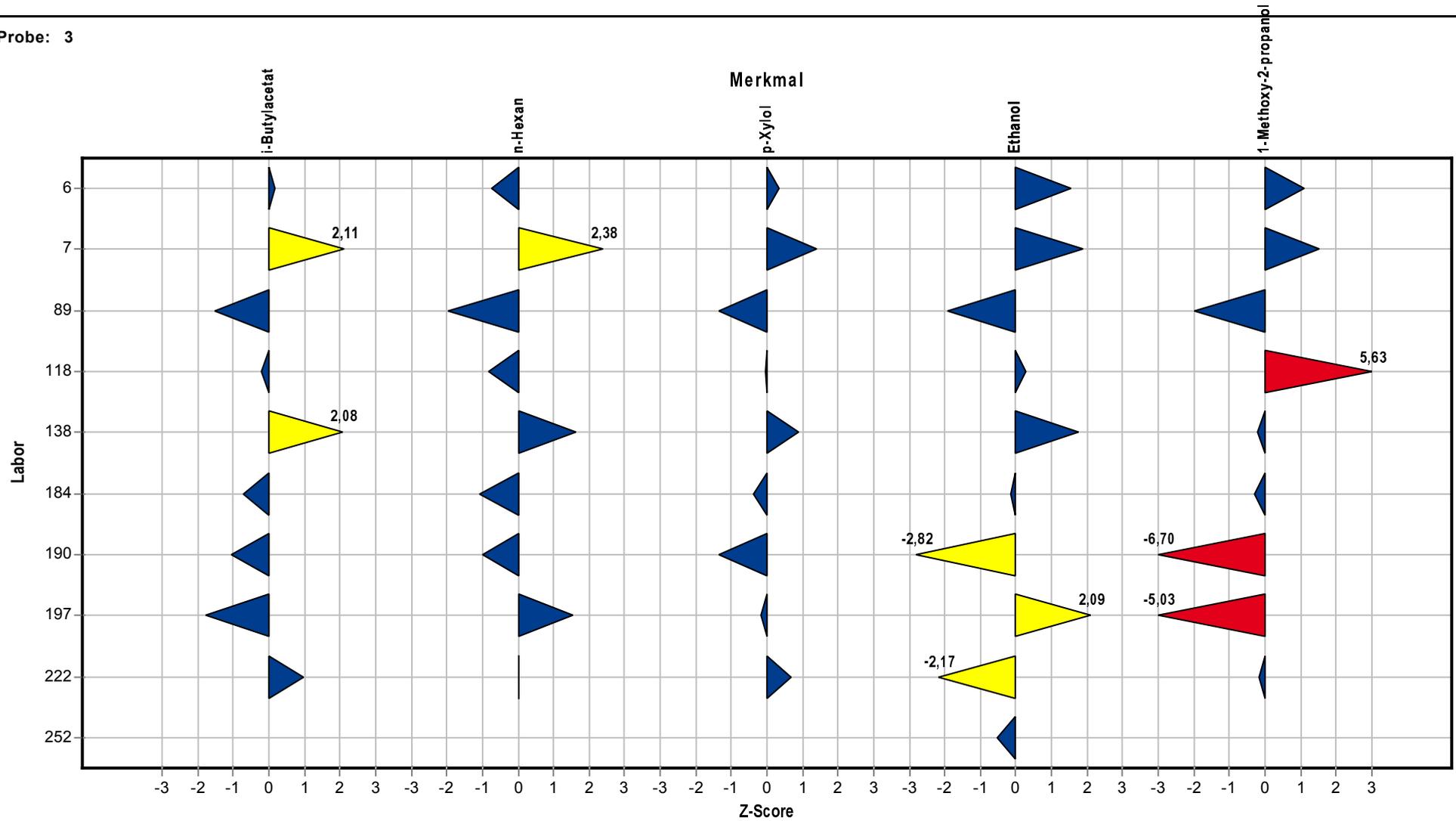
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	1-Methoxy-2-propanol	Mittelwert:	107,04 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	13,28 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	12,40%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	99,30 mg/m ³
Anzahl Labore:	6	Toleranzbereich:	85,63 - 128,45 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Röhrchentyp	Pumpentyp	Volumenstrom
6	Aktivkohle Typ BIA	GSA Messgerätebau GmbH, Typ SG4000ex	0,333 L/min
7	Aktivkohle	Escort-Elf Personen-Probenahmepumpe mit Tw inport Strömungsminderer	0,33 L/min
89	Aktivkohle	GSA SG 350 ex und GSA SG 4000 ex	333 ml/min- 400 ml/min
118	NIOSH	Gil Air 5	300ml/min
138	Aktivkohle Dräger Typ G	SKC: PCXR 8 und PP1	unterschiedlich 1,0 / 0,34 / 0,25 l/min
184	A-Kohle Dräger TYP BIA	GSA SG 4000 EX	ca.0,3 l/min
190	NIOSH/OSHA	GSA SD 2500	0,3 L/Min und 0,4 L/Min
197	Aktivkohle	Personal Air Sampler	0,3 und 1,0 l/min
222	Aktivkohle Typ BIA	Gil Air Plus	335 ml/min
252	Dräger Aktivkohle Typ B	GIL Air 5	300 ml/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer	Analysenmethode
6	TSI, Typ 4143	120 Minuten	IFA-Arbeitsmappen 6265, 7322, 7732, 7733
7	Digitaler Durchflussmesser Analyt-Mtc	120 Minuten	BIA 6385, 6386, 6387, 7385, 6470, 7585, 8960, 8785,
89	Analyt MTC vis 1 l/min	90 min	in Anlehnung an DFG Methode LMG Methode Nr. 1
118		2h	in Anlehnung an die VDI 2100 Blatt 2
138	Massendurchflussmesser SKC: GFM 77-17	120 Minuten	GC It. BGIA- Vorschriften 6265, 7322, 7732 und 7733
184	DryCal DC-Lite	ca. 1,5 - 2,0 h	GC/MS GC/FID
190	Rotameter	120 Min, 50 Min, 30 Min	7732 KW aliphatisch, 7733 KW aromatisch, 7322 Essigsäureester, 6265 Benzol
197	Analyt Flow meter	40 bis 120 min	empf. IFA-Methoden, Abw eichung: GC-MS statt GC-FID
222	Defender 530 von Bios	120 Minuten	
252	TSI Massflow meter	120 min	HS GC FID

Teilnehmer	Aufarbeitung	Trägergas
6	PG1: 5 mL CS ₂ , PG2+3: 10 mL Ternäres Gemisch	Helium
7	Ternäres Gemisch (Methanol-5%, CS ₂ -35%, Dichlormethan-60%)	He 5.0
89	CS ₂ /2 ml	Stickstoff
118	gelöst in CS ₂	Stickstoff
138	Extraktion mit Lsgm.	
184	Desorption mit ternärem Gemisch : 5 % Methano, 35 % CS ₂ , 60 % CH ₂ Cl ₂	He

Ringversuch Lösungsmittel mit Probenahme 2/2014

Teilnehmer	Aufarbeitung	Trägergas
190	Benzol wurde in 1 mL CS ₂ desorbiert, restliche Parameter in 10 mL CS ₂ , Analyse mit GC/MS	Helium
197	CS ₂ bzw. ternäres Lösungsmittelgemisch, 5ml	Helium
222	Dichlormethan/Methanol (7:3) / Schwefelkohlenstoff	
252	Headspace	He

Teilnehmer	Injektion	Trennsäule
6	split	DB-5, DB-Wax
7	2 Mikroliter flüssig, Split 10:1, Injektortemp. 250 °C	RTX-VOLATILES 30m, 0,25mm ID, 1Mikrometer / DB-WAXTER 50m, 0,32mm ID, 1Mikrometer
89	split	Agilent Ultra (25 m, ID 0,32 mm, Filmdicke 0,52 µm)
118	on-column	CP Sil 5 CB / CB-Wax 57 CB
138		
184	split	DB 624
190	1 µl	Agilent Technologies, DB-VRX 60m x 0,250mm x 1,40µm
197	split	HP5 MS, 30m
222		
252	Split	Rxi - 5Sil MS

Teilnehmer	Detektor	Auswertung	Wiederfindungsraten
6	FID	interner Standard	ja
7	Agilent Technologies, 5975 inert Mass Selective Detector	externe Kalibrierung (7 Stunden)	k. A.
89	FID	externer Standard	ja
118	FID	interner Standard	
138	FID	externer Standard	
184	MSD, FID	Agilent Software	92 - 105 %
190	FID und MS	Auswertung über den externen Standard	90 %
197	MSD	Externer Standard	Ja, Kalibrierung über das Gesamtverfahren
222	Flammionisationsdetektor		
252	FID	k.A.,	k.A.

Teilnehmer	Datum der Analyse
6	03.11.2014
7	19.11.2014 (Ende)
89	03.-05.11.2014

Ringversuch Lösungsmittel mit Probenahme 2/2014

Teilnehmer	Datum der Analyse
118	
138	24.11.2014
184	07.11.2014
190	27.11.2014
197	KW 48
222	
252	14.11.2014