

# Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

## Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 19./20. September 2017

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 1

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
24	0,1031	0,91	0,333	1,51	0,489	0,55	0,825	0,60
37	0,0830	-1,22	0,210	-2,74 E	0,380	-1,80	0,630	-1,91
95	0,1000	0,58	0,320	1,06	0,520	1,22	0,880	1,30
101	0,0960	0,16	0,308	0,65	0,447	-0,36	0,731	-0,61
116	0,0956	0,12	0,297	0,27	0,456	-0,16	0,789	0,13
121	0,0931	-0,15	0,293	0,13	0,445	-0,40	0,768	-0,14
135	0,0990	0,48	0,297	0,27	0,504	0,87	0,809	0,39
138	0,1700	7,99 BE	0,310	0,72	0,470	0,14	0,780	0,02
152	0,0900	-0,48	0,274	-0,53	0,449	-0,31	0,789	0,13
154	0,0950	0,05	0,289	-0,01	0,475	0,25	0,771	-0,10
158	0,1120	1,85	0,286	-0,11	0,471	0,16	0,862	1,07
209	0,0920	-0,26	0,271	-0,63	0,446	-0,38	0,788	0,12
244	0,0953	0,09	0,290	0,04	0,507	0,95	0,790	0,15
262	0,0950	0,05	0,240	-1,70	0,440	-0,51	0,720	-0,75
288	0,0738	-2,19 E	0,321	1,10	0,453	-0,23	0,746	-0,42
-	-	--	-	--	-	--	-	--
Methode	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	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	15		15		15		15	
Mittelwert	0,0945		0,289		0,463		0,779	
Vergleich-Stdabw.	0,0089		0,032		0,034		0,060	
Rel.Vergleich-Stdabw.	9,40 %		10,96 %		7,40 %		7,66 %	
Referenzwert	0,0930		0,265		0,450		0,770	
Soll-Stdabw.	0,0094		0,029		0,046		0,078	

Labor	Formaldehyd Z-Score	Acetaldehyd Z-Score	Propionaldehyd Z-Score	Butyraldehyd Z-Score
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %	10,00 %	10,00 %	10,00 %
unt. Toleranzgr.	0,0756	0,231	0,371	0,623
ob. Toleranzgr.	0,1134	0,347	0,556	0,934
Anzahl B-Ausreißer	1			
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	14	15	15	15
Erläuterung der Ausreißertypen				
A: Einzelausreißer	Grubbs			
B: abw. Labormittelwert	Grubbs			
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran			
D: manuell entfernt				
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich				
F: $ Z\text{-Score}  > 3,5$				

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 2

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
24	0,2482	1,03	1,162	1,58	0,555	1,40
37	0,1400	-3,78 FE	0,640	-3,62 FE	0,350	-2,81 E
95	0,2400	0,66	1,090	0,87	0,530	0,89
101	0,2200	-0,23	1,043	0,40	0,440	-0,96
116	0,2070	-0,80	0,930	-0,73	0,447	-0,81
121	0,2220	-0,14	0,983	-0,20	0,467	-0,40
135	0,2300	0,22	1,013	0,10	0,500	0,27
138	0,3100	3,77 FE	0,990	-0,13	0,490	0,07
152	0,2130	-0,54	0,926	-0,77	0,478	-0,18
154	0,2180	-0,31	0,980	-0,23	0,480	-0,14
158	0,2600	1,55	0,975	-0,28	0,528	0,85
209	0,2150	-0,45	0,929	-0,74	0,483	-0,07
244	0,2264	0,06	1,007	0,04	0,499	0,26
262	0,2150	-0,45	1,010	0,07	0,450	-0,75
288	0,2115	-0,60	1,360	3,56 FE	0,603	2,38 E
-	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Bewertung	Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	15		15		15	
Mittelwert	0,2251		1,003		0,487	
Vergleich-Stdabw.	0,0157		0,067		0,058	
Rel.Vergleich-Stdabw.	6,96 %		6,64 %		11,82 %	
Referenzwert	0,2340		1,000		0,454	
Soll-Stdabw.	0,0225		0,100		0,049	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	

Labor	Formaldehyd Z-Score	Acetaldehyd Z-Score	Butyraldehyd Z-Score
unt. Toleranzgr.	0,1801	0,802	0,389
ob. Toleranzgr.	0,2701	1,204	0,584
Anzahl F-Ausreißer	2	2	
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	15
Erläuterung der Ausreißertypen			
A: Einzelausreißer	Grubbs		
B: abw. Labormittelwert	Grubbs		
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran		
D: manuell entfernt			
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich			
F: $ Z\text{-Score}  > 3,5$			

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

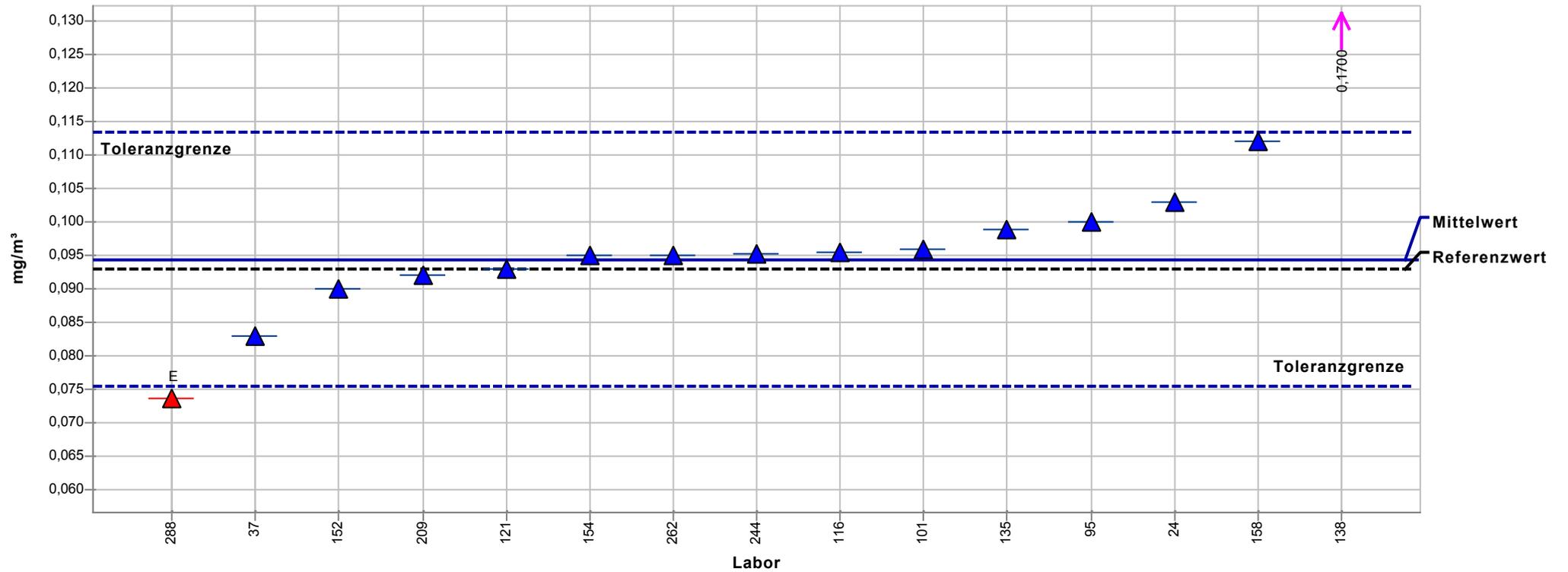
### Probe 3

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
24	0,1410	-0,52	0,580	1,29	0,923	-0,66
37	0,1100	-2,61 E	0,350	-3,19 E	0,730	-2,62 E
95	0,1600	0,76	0,590	1,49	1,130	1,43
101	0,1510	0,15	0,560	0,90	0,917	-0,73
116	0,1190	-2,00 E	0,424	-1,75	0,780	-2,11 E
121	0,1500	0,08	0,530	0,32	0,975	-0,14
135	0,1560	0,49	0,541	0,53	1,030	0,42
138	0,2000	3,45 E	0,570	1,10	1,030	0,42
152	0,1430	-0,39	0,499	-0,29	1,007	0,18
154	0,1520	0,22	0,546	0,63	0,997	0,08
158	0,1770	1,90	0,526	0,24	1,093	1,05
209	0,1460	-0,19	0,499	-0,29	1,024	0,36
244	0,1455	-0,22	0,526	0,25	1,004	0,15
262	0,1400	-0,59	0,450	-1,24	0,950	-0,39
288	0,1408	-0,54	0,720	4,02 FE	1,242	2,56 E
-	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Bewertung	Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	15		15		15	
Mittelwert	0,1488		0,514		0,989	
Vergleich-Stdabw.	0,0211		0,066		0,126	
Rel.Vergleich-Stdabw.	14,21 %		12,91 %		12,73 %	
Referenzwert	0,1550		0,519		1,030	
Soll-Stdabw.	0,0149		0,051		0,099	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	

Labor	Formaldehyd Z-Score	Acetaldehyd Z-Score	Butyraldehyd Z-Score
unt. Toleranzgr.	0,1190	0,411	0,791
ob. Toleranzgr.	0,1785	0,616	1,187
Anzahl F-Ausreißer		1	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	15	14	15
Erläuterung der Ausreißertypen			
A: Einzelausreißer	Grubbs		
B: abw. Labormittelwert	Grubbs		
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran		
D: manuell entfernt			
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich			
F: $ Z\text{-Score}  > 3,5$			

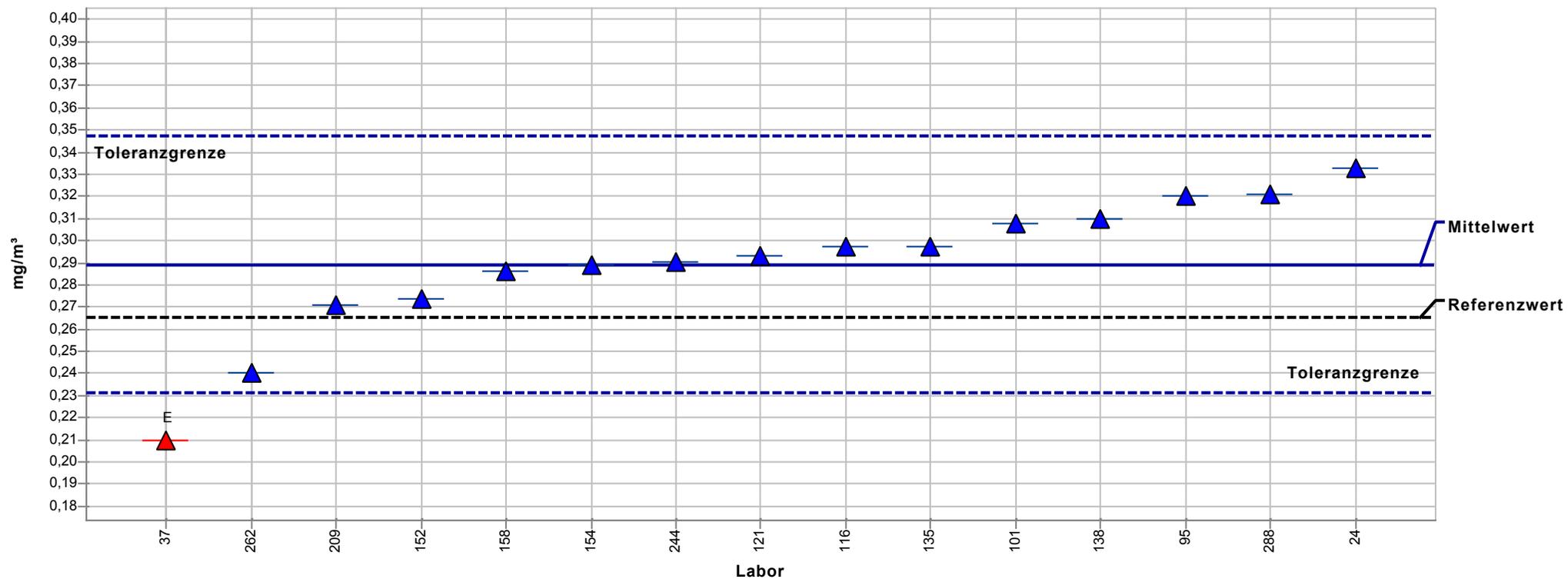
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,0945 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Formaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,0089 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	9,40%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,0930 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	14	Toleranzbereich:	0,0756 - 0,1134 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



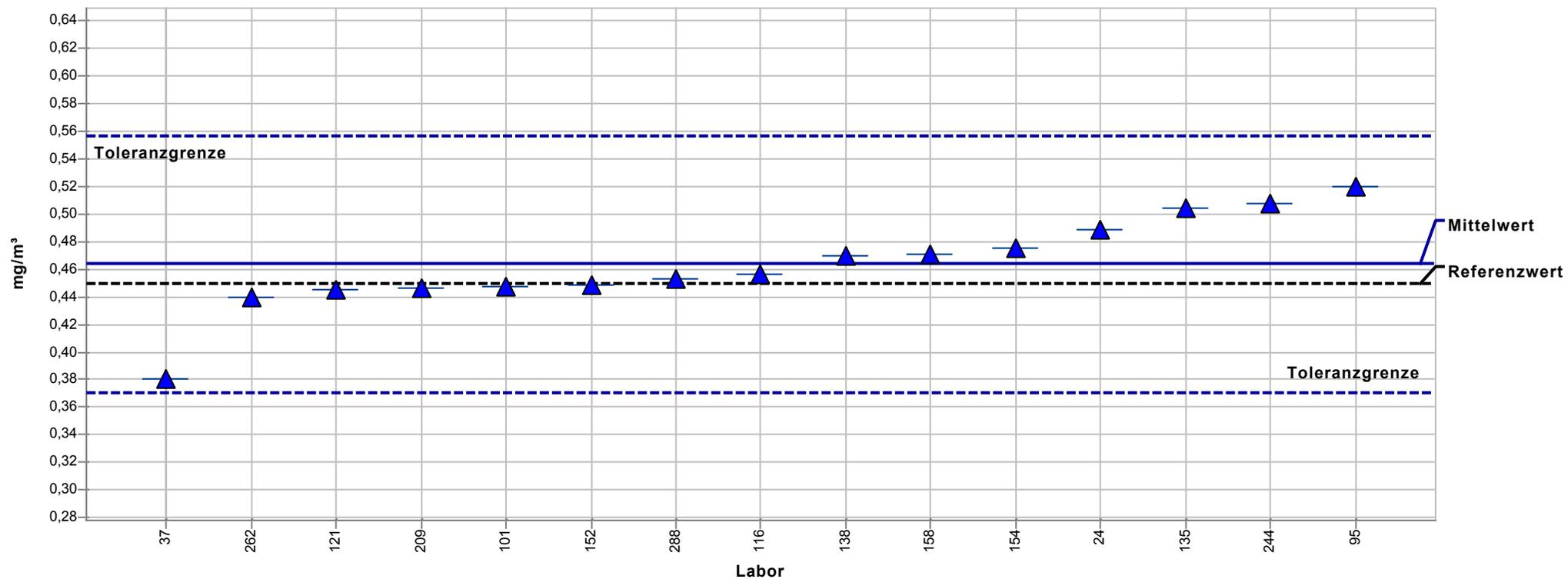
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,289 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Acetaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,032 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	10,96%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,265 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	15	Toleranzbereich:	0,231 - 0,347 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



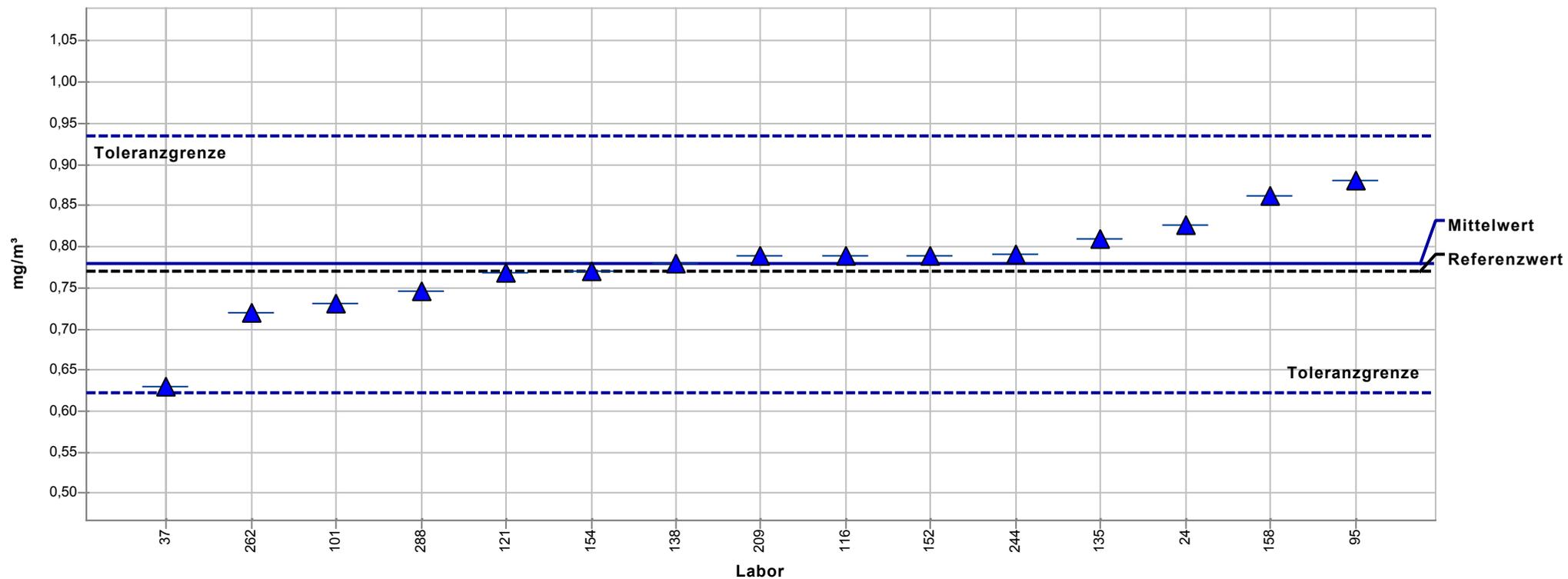
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,463 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Propionaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,034 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,40%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,450 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	15	Toleranzbereich:	0,371 - 0,556 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



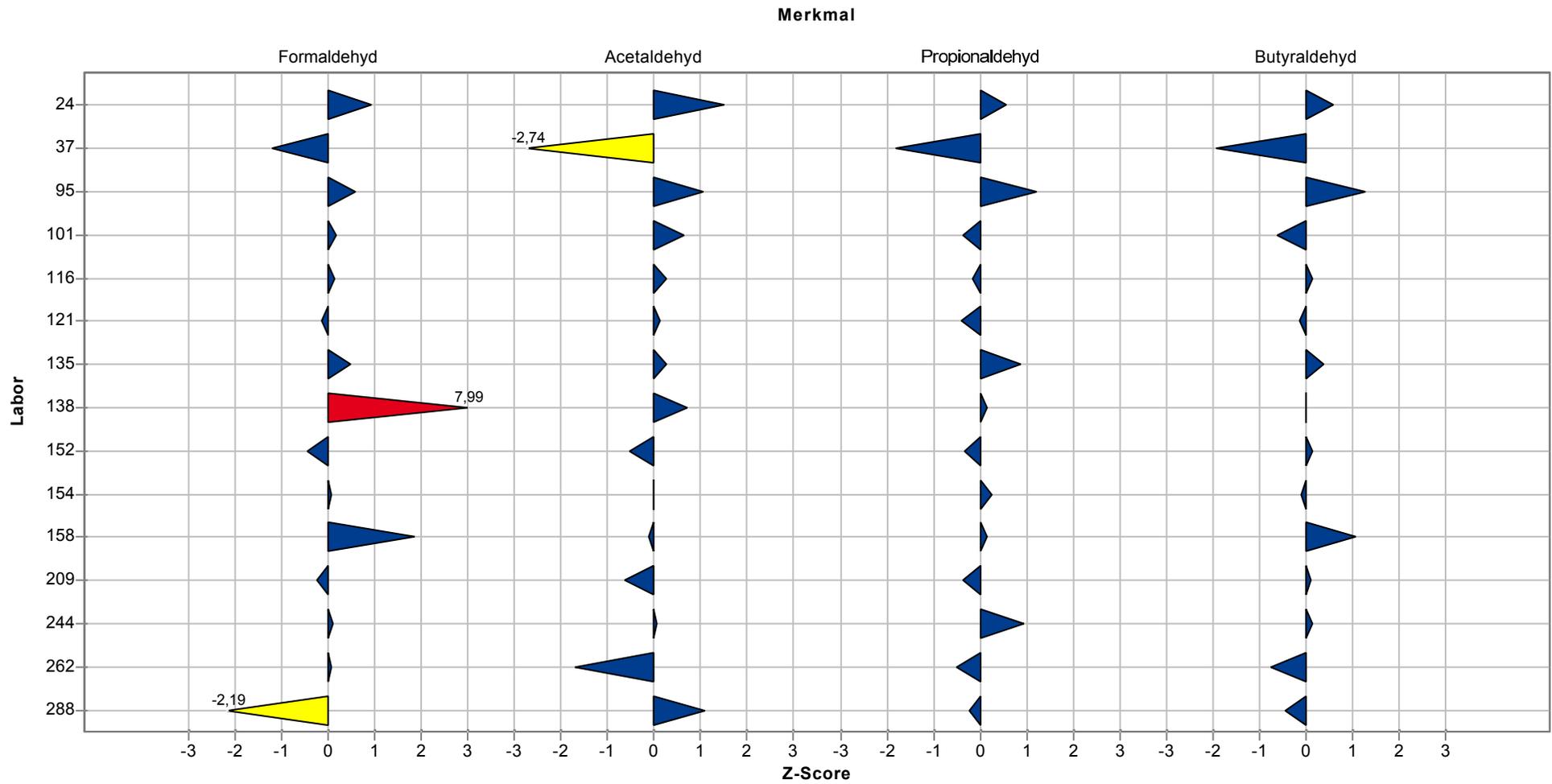
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,779 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Butyraldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,060 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,66%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,770 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	15	Toleranzbereich:	0,623 - 0,934 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



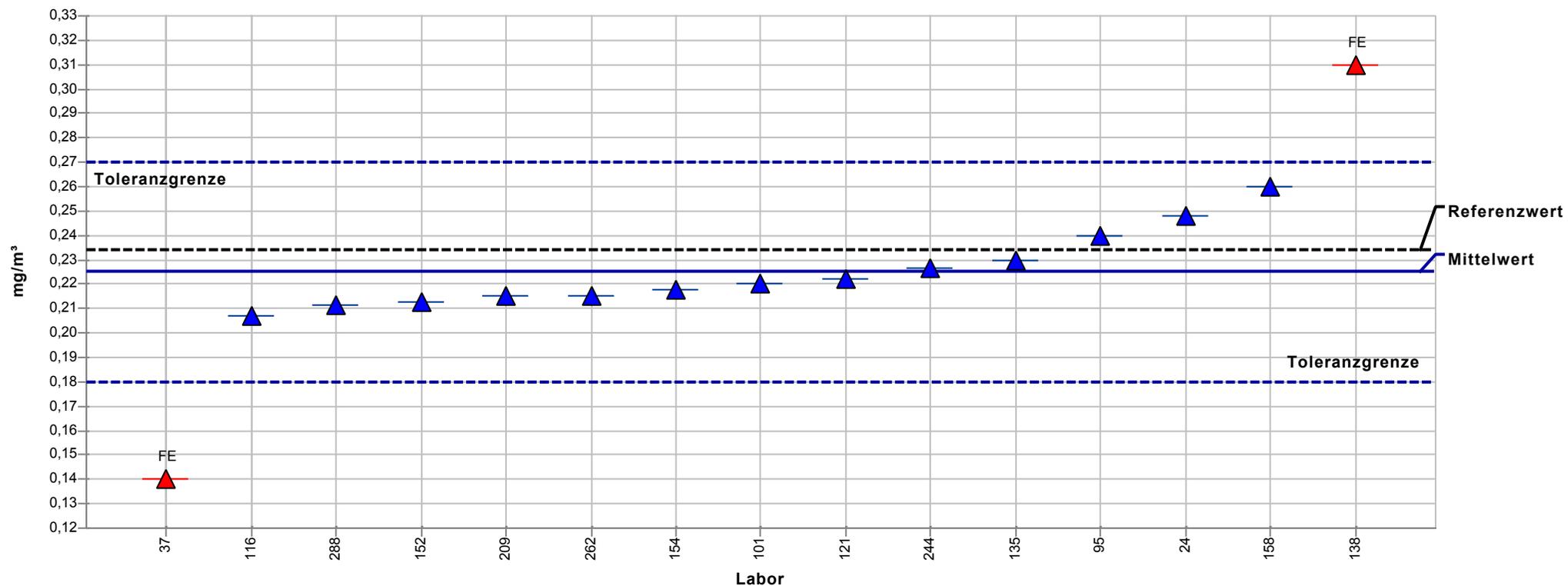
# Übersicht Z-Scores

Probe: 1



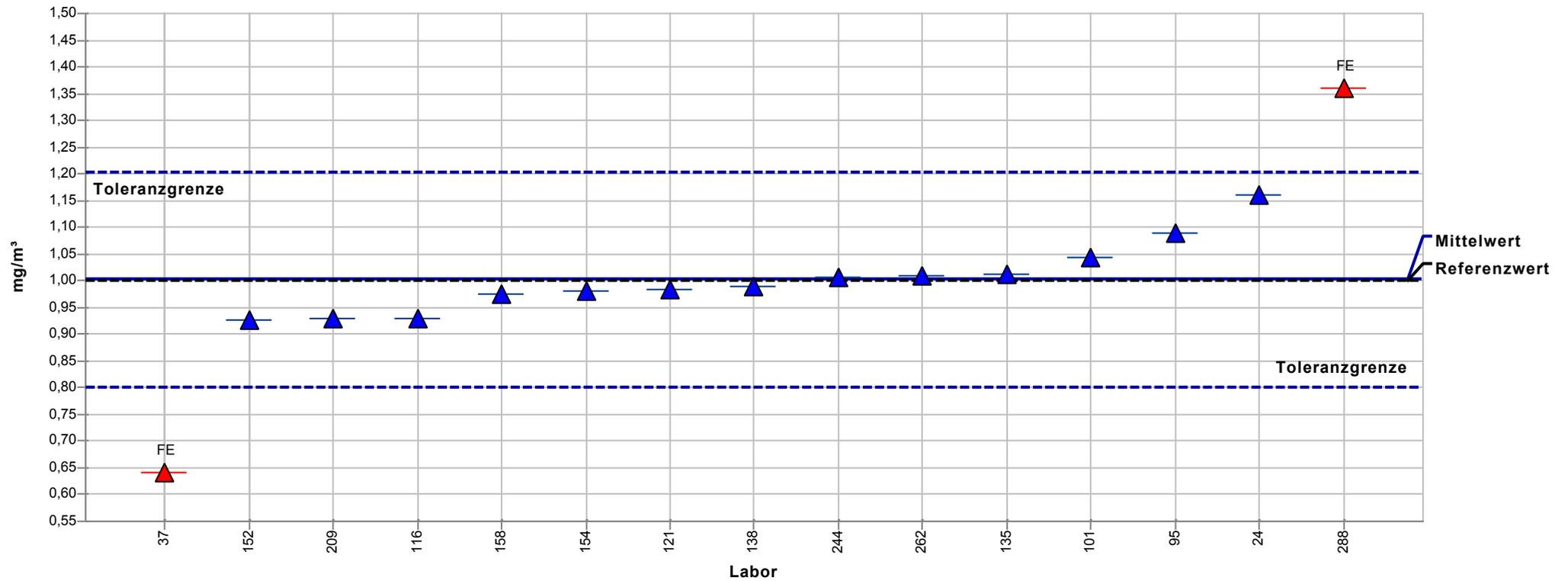
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,2251 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Formaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,0157 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,96%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,2340 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,1801 - 0,2701 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



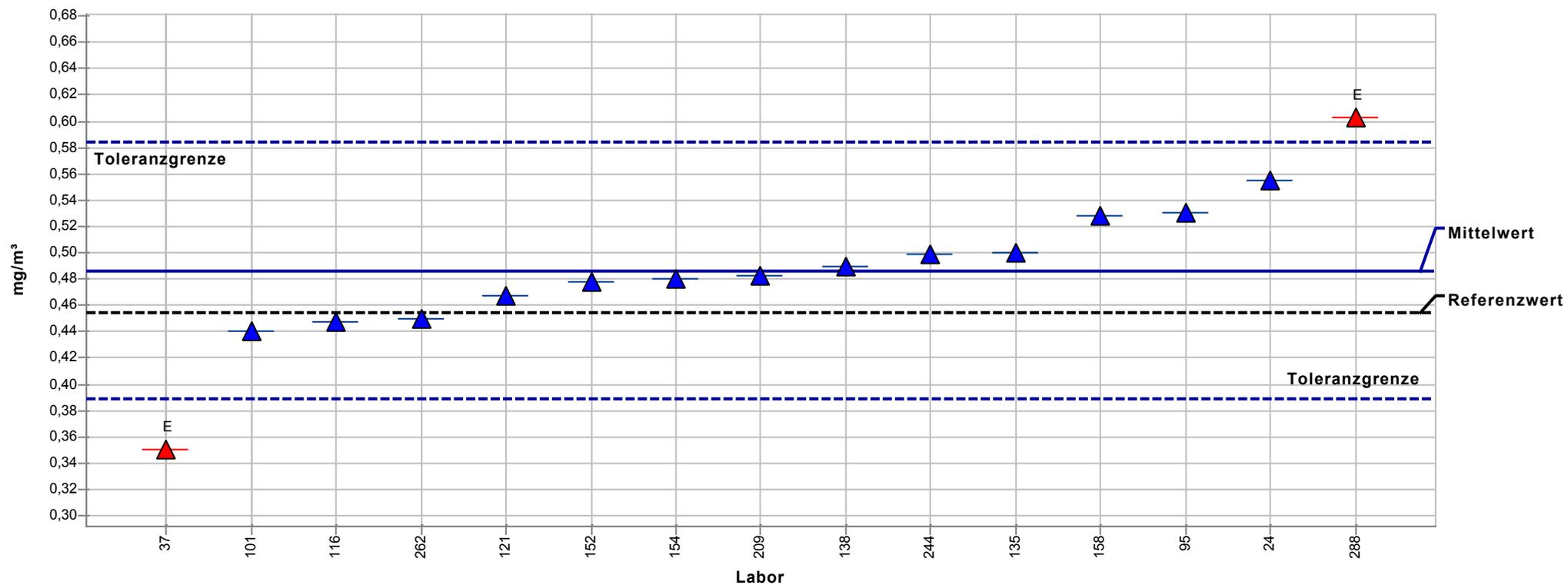
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	1,003 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Acetaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,067 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,64%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	1,000 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,802 - 1,204 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



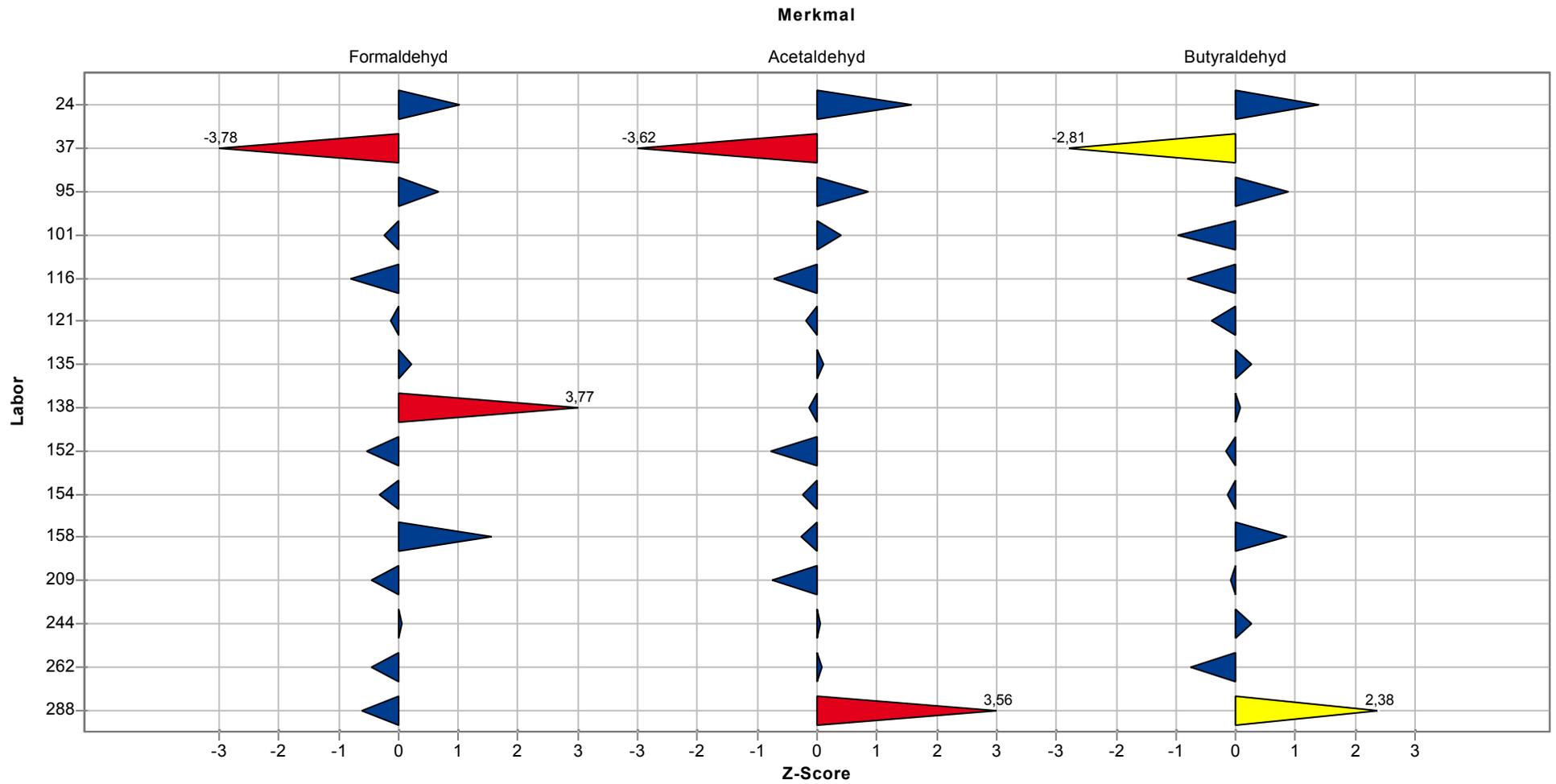
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,487 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Butyraldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,058 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	11,82%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,454 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	15	Toleranzbereich:	0,389 - 0,584 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



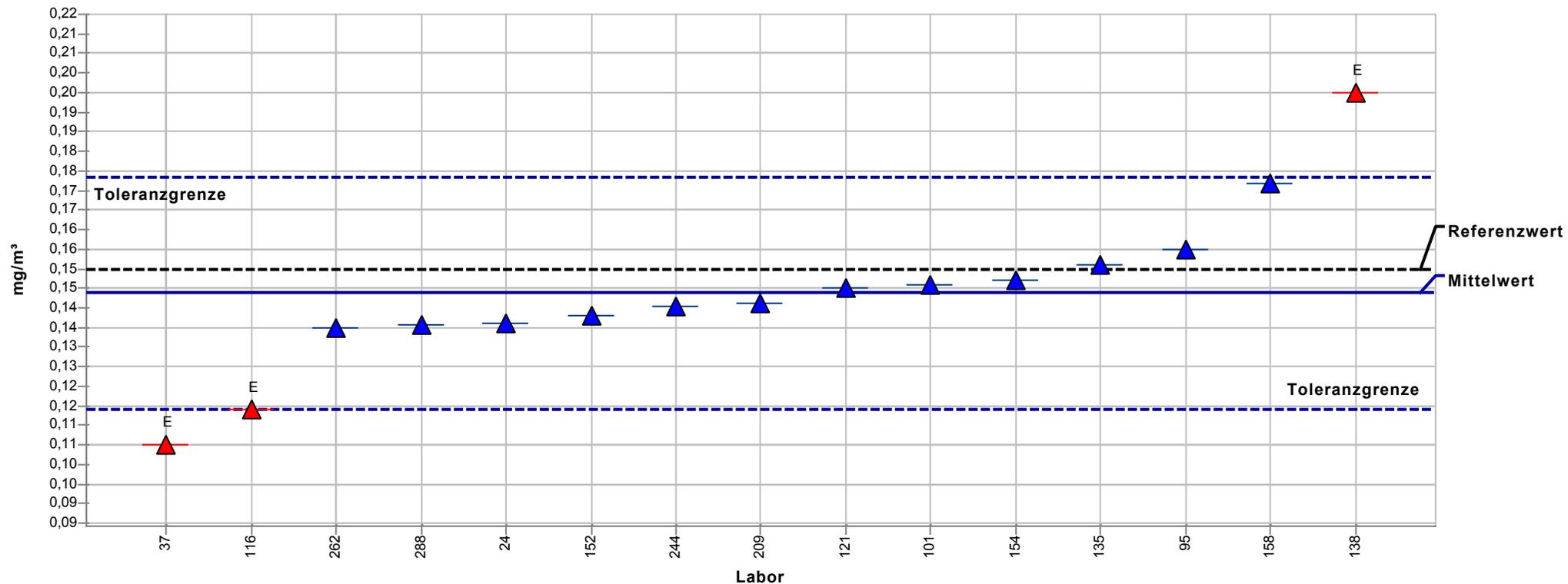
# Übersicht Z-Scores

Probe: 2



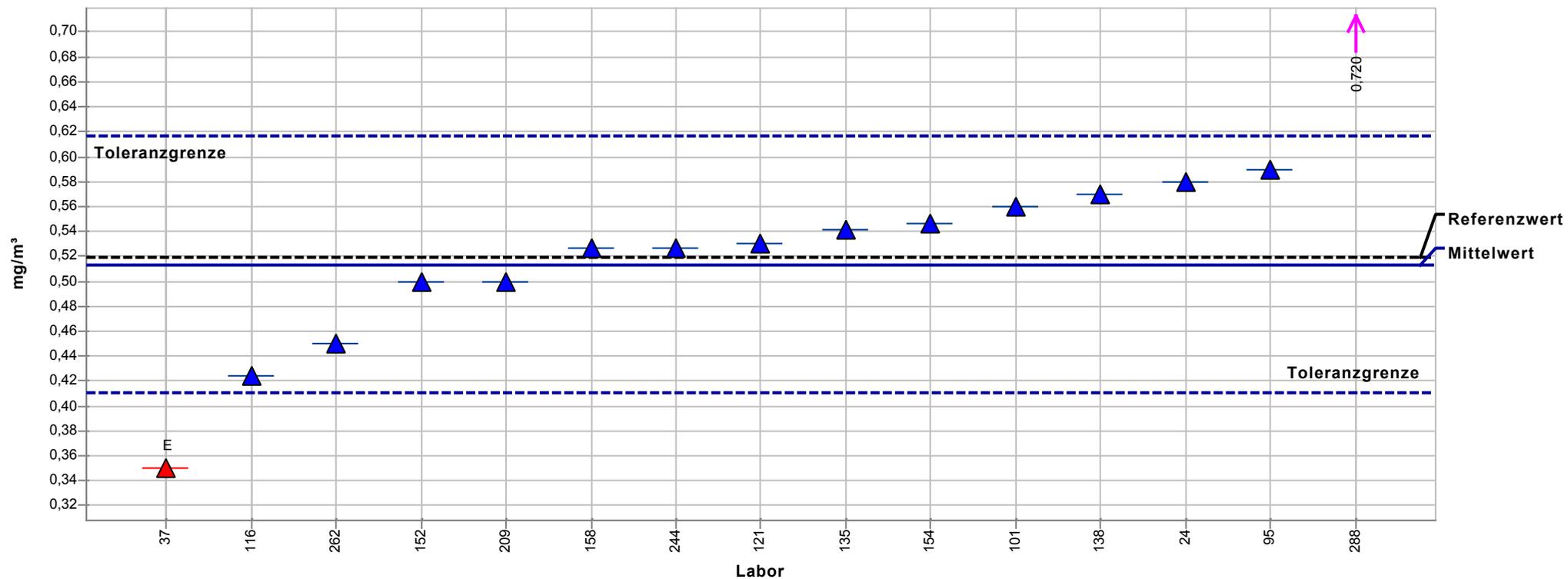
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	0,1488 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Formaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,0211 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	14,21%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,1550 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	15	Toleranzbereich:	0,1190 - 0,1785 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



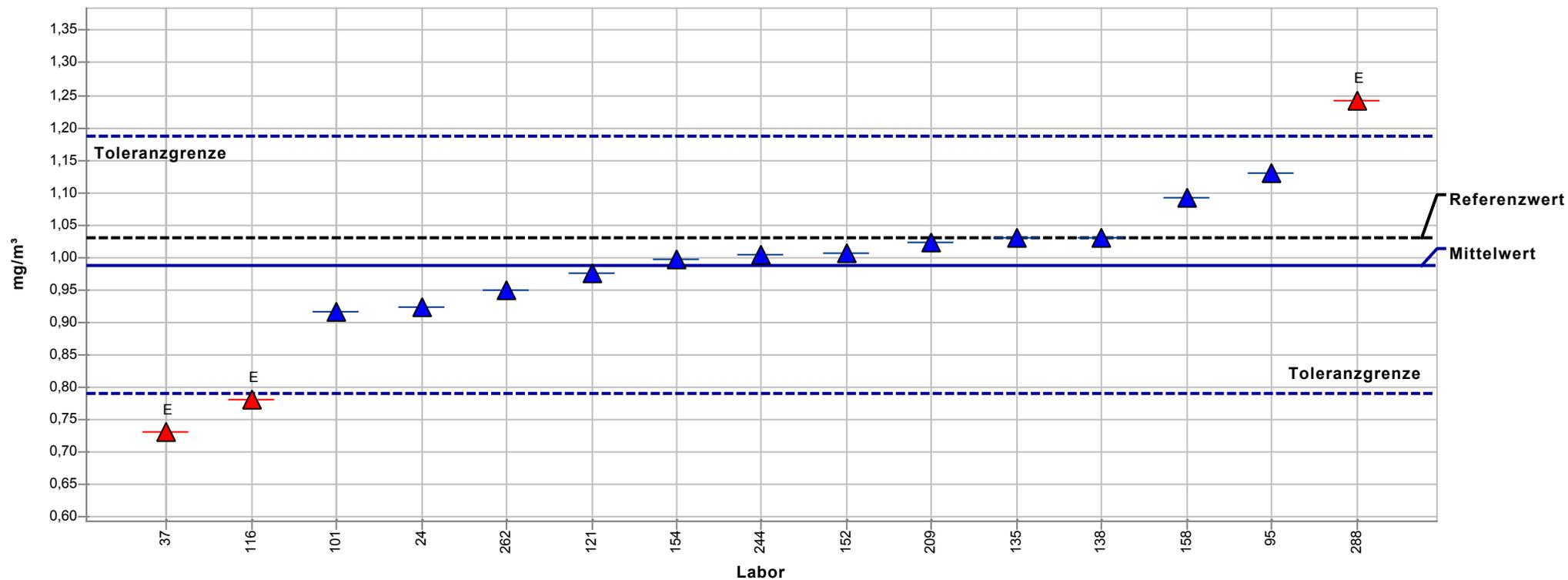
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	0,514 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Acetaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,066 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	12,91%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,519 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	14	Toleranzbereich:	0,411 - 0,616 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



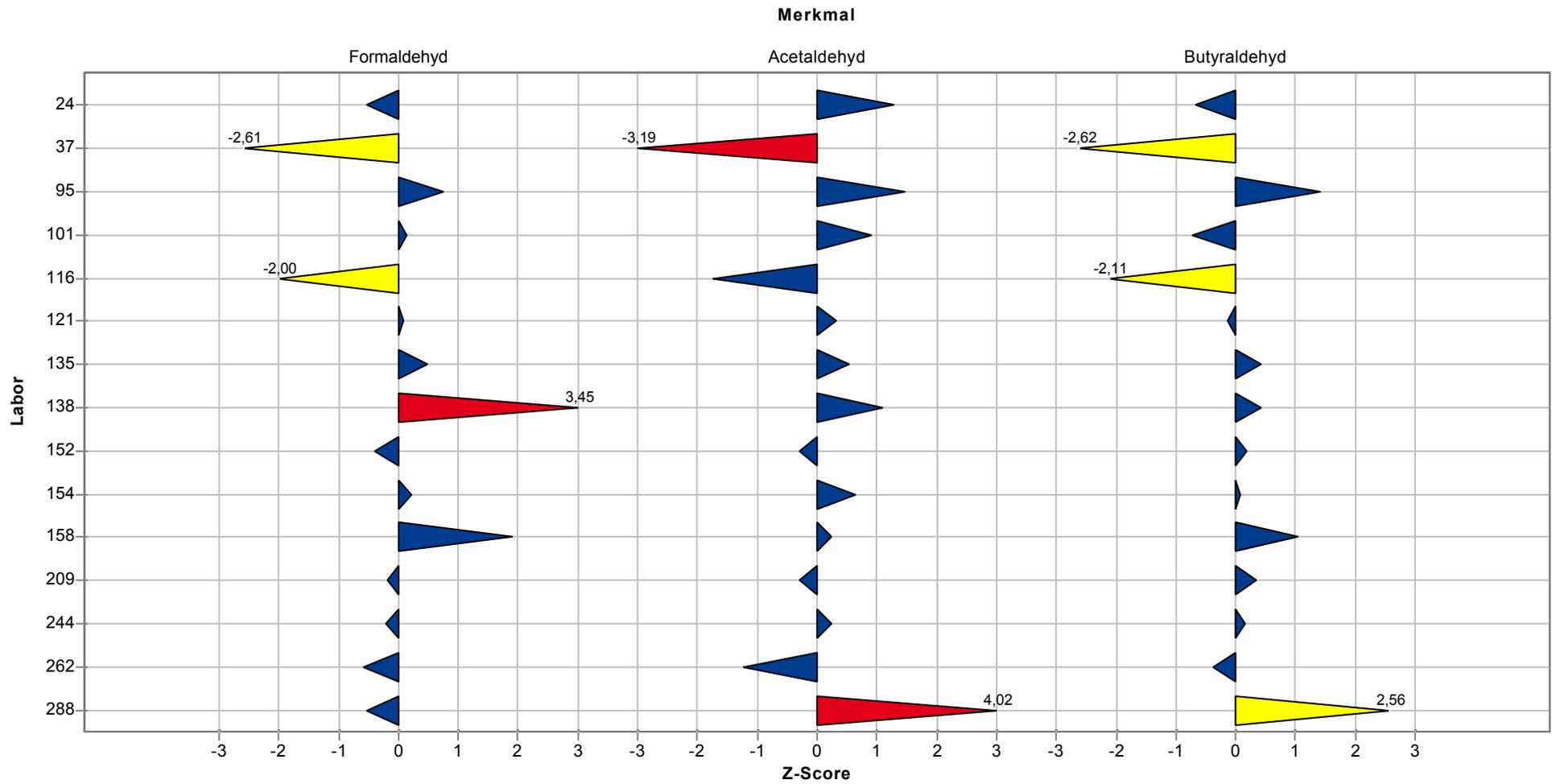
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	0,989 mg/m <sup>3</sup>
Merkmal:	Butyraldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,126 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	12,73%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	1,030 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	15	Toleranzbereich:	0,791 - 1,187 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



# Übersicht Z-Scores

Probe: 3



## Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträger	Probenahmpumpe	Volumenstrom
24	DNPH/Silicagel	Desaga GS 301	1,0 L/min
37	Dual-Bed Lp DNPH Air Monitoring ORBO Sorbent Tubes, ORBO-555	Gilian PP1-Ex LFS-113 DC	0,30 - 0,33 l/min
95	LpDNPH S10 Cartridge 3mL, 350 mg SPE Tube von Supelco	GSA SG 4000	0,6 L/min
101	Lp DNPH S10 Cartridge (Supelco)	BIVOC, Gilian 3500	1,0L/min
116	Supelco DNPH	LFS 113	0,33-0,5 l/min
121	Supelco LpDNPH S10	GilAir Plus	0,15 L/min.
135	SUPELCO Lp DNPH S10	Holbach BiVOC2	1,0 l/min
138	SKC, 226-119	SKC, PCXR 8	0,5 l/min
152	DNPH (SKC)	Desaga GS301	1 L/min
154	Supelco LpDNPH S10	GilAir 5	0,333 L/min
158	Supelco LpDNPH S10	Gilian LFS-113DC	0,5 L/min
209	LpDNPH	GilAir, GSA2500	ca. 1.1 L/min
244	Supelco LpDNPH S10L Kartusche	SKC 210-1002 MTX	100 / 150 / 200 ml/min
262	SiOH-DNPH Glasröhrchen		

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer
24	entfällt	5-50 min
37	Analyt MTC Massenflussmesser GFM-17, MB 0 - 500 ml/min, kalibriert auf Luft	60 min
95	BIOS DryCal DC-2	30 min und 60 min
101	BIVOC, Gilian 3500	60min bzw. 30min
116		120 Minuten
121	DryCal DC Lite	60 und 120 Minuten
135	Interner Massenstromsensor + externe Kontrolle mit Sensidyne Gilibrator 2	20 - 60 min
138	Analyt, 35813MLW	60 bzw. 120 Minuten
152	interner Massflowcontroller	0,5 h
154	Seifenblasenzähler Gilibrator 2	120 Minuten
158	BIOS Defender 510	20 min und 40 min
209	TSI 4100	25 - 45 min
244	Bios DryCal Defender 510	60 / 120 min

## Aldehyde mit Probenahme 1/2017

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung
24	DIN ISO 16000-3	22.09.2017
37	In Anlehnung an IFA 6045	26.09.2017
95	Bestimmung von DNPH-Derivaten von Aldehyden und Ketonen mittels LC-DAD	25.09.2017
101	VDI 3862 Bl. 3	20.10.2017
121	HPLC (LA-SOP-015; L-SOP-036)	22.09.2017
135	DIN ISO 16000-3	26.09.2017
138	BGIA 6045	ab dem 23.09.2017
152	DIN-ISO-16000-3	28.09.2017
154	IFA 6045	28.09.2017
158	Bestimmung als Derivate von 2,4- Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNPH) mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatografie (HPLC) und UV-Absorption	25.09.2017
209	DIN-16000-3-001 HPLC	keine Angaben vom Labor
244	6045	25. - 28.09.2017
262	ISO 16000-3, Compendium Method TO-11A:1999	27.09.2017

Teilnehmer	Lagerzeit nach Aufarbeitung	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
24	33 Tage, Kühlschrank	24.10.2017	Acetonitril	5 mL
37	24 Stunden im Kühlschrank	27.09. - 29.09.2017	Acetonitril	10 ml
95	2 Tage im Kühlschrank	27.09.17	Acetonitril	5 mL
101	nein	20.10.2017	Acetonitril	5ml
121	72 h bei 5 °C	22.09.2017 und 25.09.2017	Acetonitril	5 mL
135	nein	26.09.2017	Acetonitril	2 ml
138	ja, Kühlschrank	bis zum 24.10.2017	Acetonitril	10 ml
152	1 Tag, Raumtemperatur	29.09.2017	Acetonitril	5ml
154	bis zum 30.09.2017 im Kühlschrank bei 4 °C	28.09. - 30.09.2017	Acetonitril	1 ml
158	Nein	26.09.2017	Acetonitril	2 x 2 ml und auf 5 aufgefüllt
209	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor
244	6 bzw 5 Tage im Kühlschrank	25. und 26.09.2017	ACN	2 x 2mL und auf 5 mL aufgefüllt
262	1 d, Kühlschrank	28.09.2017	ACN	5 ml

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Autosampler
24	Hersteller: Perkin Elmer, Typ: Flexa	ungekühlt, Betrieb bei RT

## Aldehyde mit Probenahme 1/2017

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Autosampler
37	Agilent 1100 Series; DAD	nein
95	Acquity Ultra Performance (Waters) mit PDA Detektor	ja, 7°C
101	Pumpe: Agilent Technologies 1100 (G1312 A); Detektor: DAD Agilent Technologies 1100 (G1315 B); Autosampler: LTC Analytics LC-PAL	nein
121	Agilent 1290	20 °C
135	Agilent 1290 Series	10 °C
138	ThermoFisher, HPLC 3000	nein
152	Vanquish UPLC (VH-P10-A, VH-D10-A, VH-A10-A)	Nein
154	Pumpe: 1200 Bin Pump SL, Agilent Technologies; Detektor 1200 DAD SL Agilent Technologies; Autosampler 12000 HIP-ALS Agilent Technologies;	nein
158	Agilent HPLC mit DAD-UV Detektor	Nein
209	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor
244	VWR 5160, VWR 5430 DAD, VWR 5260+Thermostat	Ja 30 °C
262	Hitachi HPLC + Autosampler, ABSciex MS/MS	nein

Teilnehmer	Trennsäule	Flussrate HPLC	Laufmittel	Messwellenlänge
24	Chromasil Eternity XP C-18 150 * 2,1 mm	0,4 mL/min	Acetonitril / Wasser / Tetrahydrofuran (60/30/10)	360 nm
37	Perfect Chrom 250 x 4,0 mm; C 18, 5µm	1,5 ml/min	Wasser / Acetonitril, Gradient	365 nm / 254 nm / 380 nm
95	Accucore C18 100x2, 1mm (Thermo Scientific)	0,6 mL/min	A:) Acetonitril/Wasser/THF, B:) Acetonitril/Wasser	360 nm
101	Phenomenex, Aqua 3u C18 125A	0,2ml/min	Gradient aus Laufmittel A (12,5% ACN + 12,5% THF + 75% Wasser) und Laufmittel B (ACN)	365nm
121	Prontosil C18	1 mL/Min.	60/40 Acetonitril/Wasser	354 nm
135	M&N EC 250/4.6 Nucleodur 100-5 C18ec	2,25 ml/min	Acetonitril - THF - Wasser	365 nm
138	Nulceosil C 18, 250 mm	1,4 ml/Minute	Wasser / Acetonitril / Ameisensäure	360 nm
152	Grom-Sil 120 ODS-5, 200 x 3 mm, 3 mikro m	0.5 ml/min	Acetonitril:Wasser Gradient	360 nm
154	Nucleodur C18 Isis 3µm, Macherey & Nagel	0,5 ml/min	Acetonitril / Wasser	365
158	Hypersil ODS 4.0 x 250mm 5 Micron	1,000 ml/min	Von 60% Acetonitril bis 100% Acetonitril in 30 min	360nm
209	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor
244	Merck Purospher STAR RP-18 ec (3µm) 250-3	0,35	ACN / Wasser	355
262	Nucleoshell RP 18plus, 2,7 µm	0,5 ml/min	Gradient aus Wasser/Methanol und ACN	

Teilnehmer	Säulentemperatur	Wiederfindungsraten
24	40 °C	Formaldehyd: 101 %, Acetaldehyd: 97,5 %, Propionaldehyd: 99,3 %, Butyraldehyd: 102 %
37	40 °C	nein

## Aldehyde mit Probenahme 1/2017

Teilnehmer	Säuletemperatur	Wiederfindungsraten
95	40°C	nein
101	40°C	nein
121	30 °C	ja
135	45 °C	nein
138	40 °C	
152	40° C	nein
154	30 °C	nein
158	30°C	Es wurde ein unabhängiger Kontrollstandard verwendet
209	keine Angaben vom Labor	keine Angaben vom Labor
244	35°C	nein
262	30 °C	nein