

Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme

25./26. Oktober 2016

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 1

Einheit	Formaldehyd Z-Score		Acetaldehyd Z-Score		Butyraldehyd Z-Score	
	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
5	0,143	0,70	1,595	0,19	0,341	0,08
37	0,190	4,22 BE	1,300	-1,69	0,470	3,89 BE
108	0,136	0,18	1,555	-0,06	0,329	-0,28
111	0,141	0,56	1,531	-0,22	0,318	-0,60
130	0,144	0,78	1,620	0,35	0,340	0,05
236	0,132	-0,12	1,597	0,20	0,337	-0,04
242	0,134	0,03	1,594	0,19	0,357	0,55
243	0,133	-0,04	1,668	0,66	0,341	0,08
245	0,130	-0,27	1,601	0,23	0,330	-0,25
246	0,117	-1,24	1,350	-1,37	0,290	-1,43
265	0,126	-0,57	1,665	0,64	0,354	0,46
285	0,130	-0,27	1,650	0,54	0,385	1,38
286	0,137	0,26	1,619	0,35	0,339	0,02
-	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Bewertung	Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00	
Mittelwert	0,134		1,565		0,338	
Vergleich-Stdabw.	0,008		0,114		0,023	
Rel.Vergleich-Stdabw.	5,67 %		7,27 %		6,72 %	
Referenzwert	0,135		1,620		0,322	
Soll-Stdabw.	0,013		0,157		0,034	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,107		1,252		0,271	
ob. Toleranzgr.	0,160		1,878		0,406	
Anzahl B-Ausreißer	1				1	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	13		13		13	

	Formaldehyd Z-Score	Acetaldehyd Z-Score	Butyraldehyd 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)	12	13	12
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

Einheit	Formaldehyd Z-Score		Acetaldehyd Z-Score		Propionaldehyd Z-Score		Butyraldehyd Z-Score	
	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
5	0,070	1,84	0,482	0,56	0,404	-0,14	0,865	-0,06
37	0,140	13,68 BE	0,360	-2,11 E	0,500	2,21 E	1,200	3,79 BE
108	0,060	0,15	0,458	0,03	0,392	-0,43	0,834	-0,41
111	0,062	0,49	0,480	0,51	0,411	0,04	0,832	-0,44
130	0,065	0,99	0,476	0,43	0,423	0,33	0,866	-0,05
236	0,057	-0,34	0,457	0,01	0,378	-0,77	0,871	0,01
242	0,063	0,66	0,465	0,19	0,464	1,33	0,890	0,23
243	0,057	-0,36	0,469	0,27	0,394	-0,38	0,856	-0,16
245	0,057	-0,29	0,465	0,19	0,375	-0,84	0,844	-0,30
246	0,052	-1,21	0,395	-1,35	0,346	-1,55	0,751	-1,37
265	0,044	-2,56 E	0,456	-0,01	0,355	-1,33	0,918	0,55
285	0,065	0,99	0,530	1,61	0,500	2,21 E	1,100	2,64 E
286	0,057	-0,36	0,442	-0,32	0,382	-0,67	0,813	-0,66
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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	
Mittelwert	0,059		0,457		0,410		0,870	
Vergleich-Stdabw.	0,007		0,041		0,050		0,083	
Rel.Vergleich-Stdabw.	11,48 %		9,07 %		12,22 %		9,60 %	
Referenzwert	0,057		0,444		0,391		0,866	
Soll-Stdabw.	0,006		0,046		0,041		0,087	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,047		0,365		0,328		0,696	
ob. Toleranzgr.	0,071		0,548		0,491		1,044	
Anzahl B-Ausreißer	1						1	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	13		13		13		13	

	Formaldehyd Z-Score	Acetaldehyd Z-Score	Propionaldehyd Z-Score	Butyraldehyd 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)	12	13	13	12
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

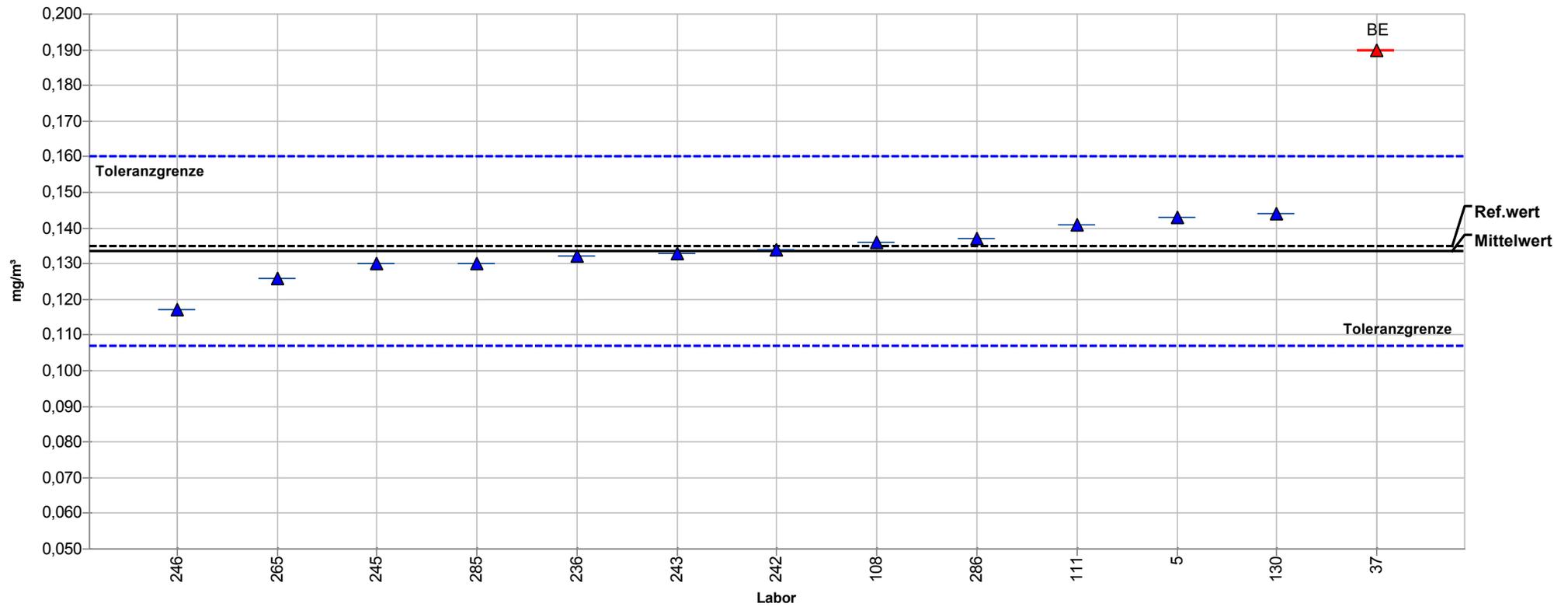
Probe 3

	Formaldehyd Z-Score		Acetaldehyd Z-Score		Butyraldehyd Z-Score	
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
5	0,082	2,04 E	1,086	0,37	1,114	-0,01
37	0,110	6,16 BE	0,840	-1,98	1,500	3,45 BE
108	0,071	0,43	1,074	0,26	1,102	-0,12
111	0,071	0,43	1,068	0,20	1,065	-0,45
130	0,078	1,46	1,104	0,54	1,130	0,13
236	0,064	-0,60	1,040	-0,07	1,120	0,04
242	0,073	0,72	1,059	0,11	1,151	0,32
243	0,062	-0,89	1,007	-0,38	1,035	-0,72
245	0,065	-0,45	1,060	0,12	1,077	-0,34
246	0,060	-1,19	0,910	-1,31	0,977	-1,24
265	0,053	-2,22 E	1,101	0,51	1,174	0,53
285	0,069	0,13	1,200	1,46	1,340	2,02 E
286	0,069	0,13	1,065	0,17	1,095	-0,18
-	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Bewertung	Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00	
Mittelwert	0,068		1,047		1,115	
Vergleich-Stdabw.	0,008		0,090		0,088	
Rel.Vergleich-Stdabw.	11,64 %		8,55 %		7,91 %	
Referenzwert	0,067		1,070		1,120	
Soll-Stdabw.	0,007		0,105		0,112	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,054		0,838		0,892	
ob. Toleranzgr.	0,082		1,257		1,338	
Anzahl B-Ausreißer	1				1	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	13		13		13	

	Formaldehyd Z-Score	Acetaldehyd Z-Score	Butyraldehyd 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)	12	13	12
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$			

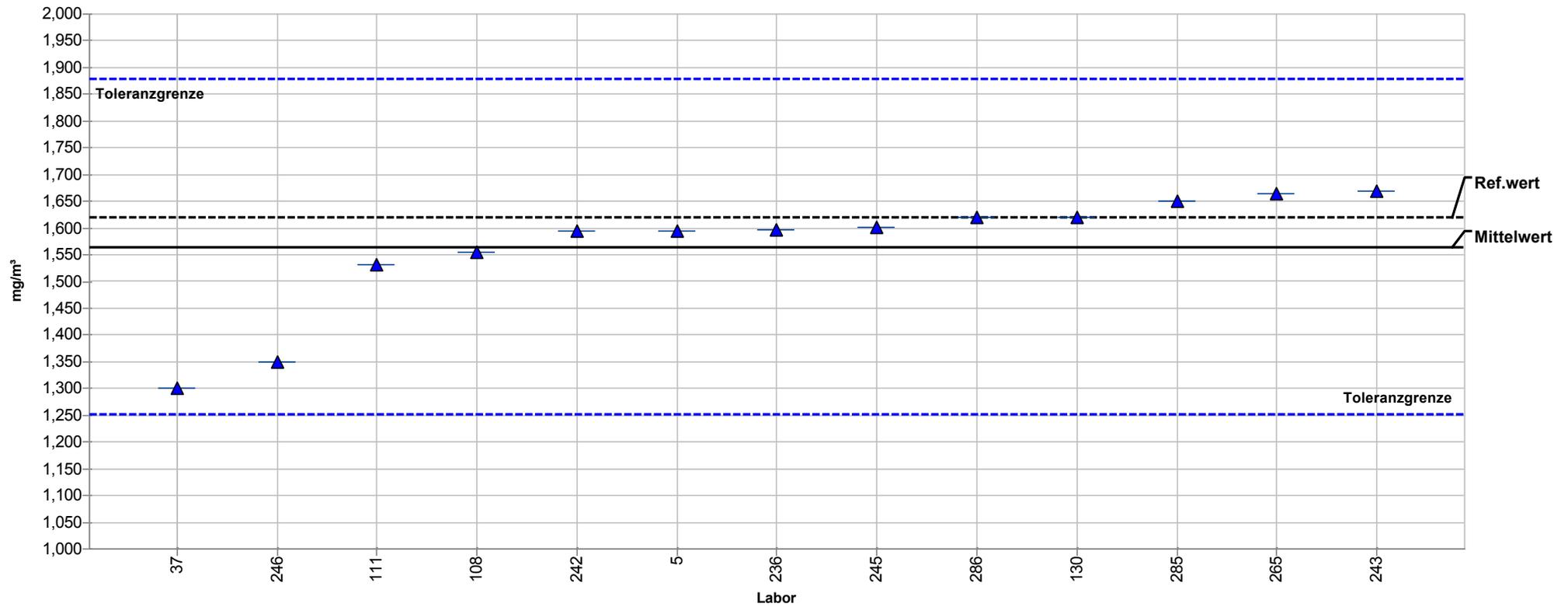
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,134 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,008 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	5,67%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,135 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,107 - 0,160 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



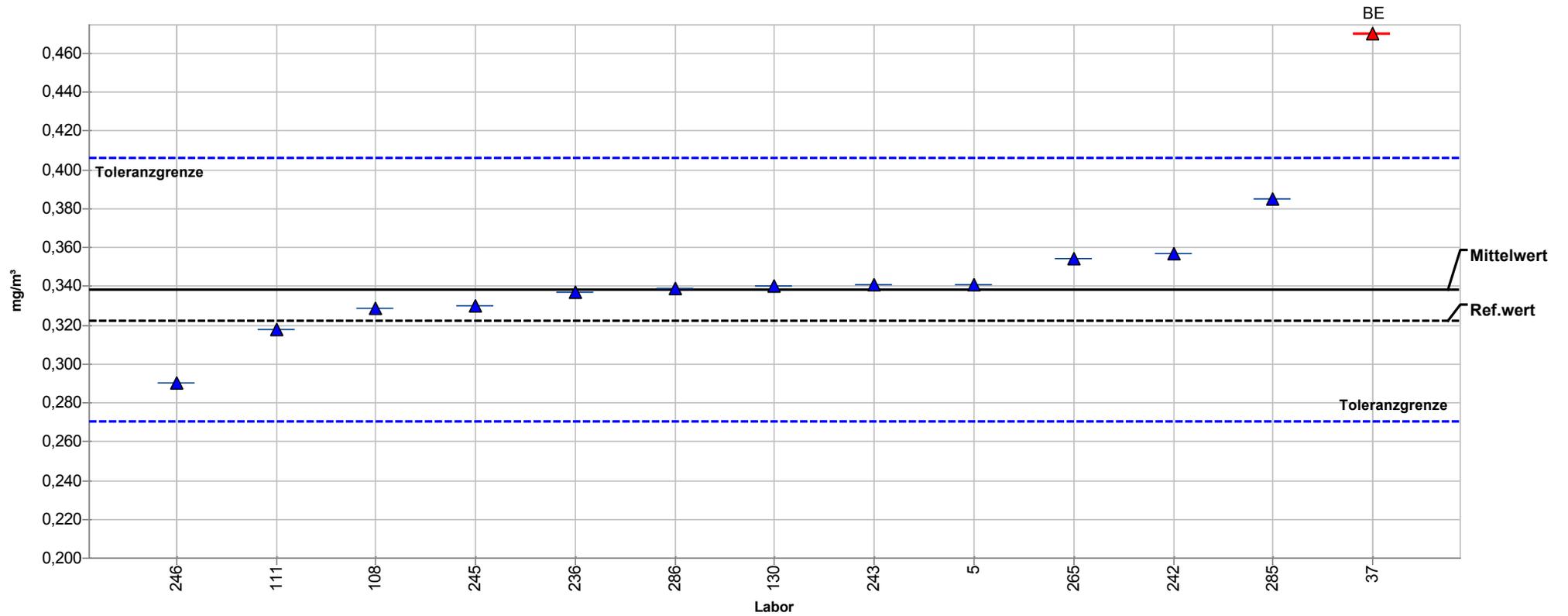
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	1,565 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,114 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	7,27%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	1,620 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	1,252 - 1,878 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



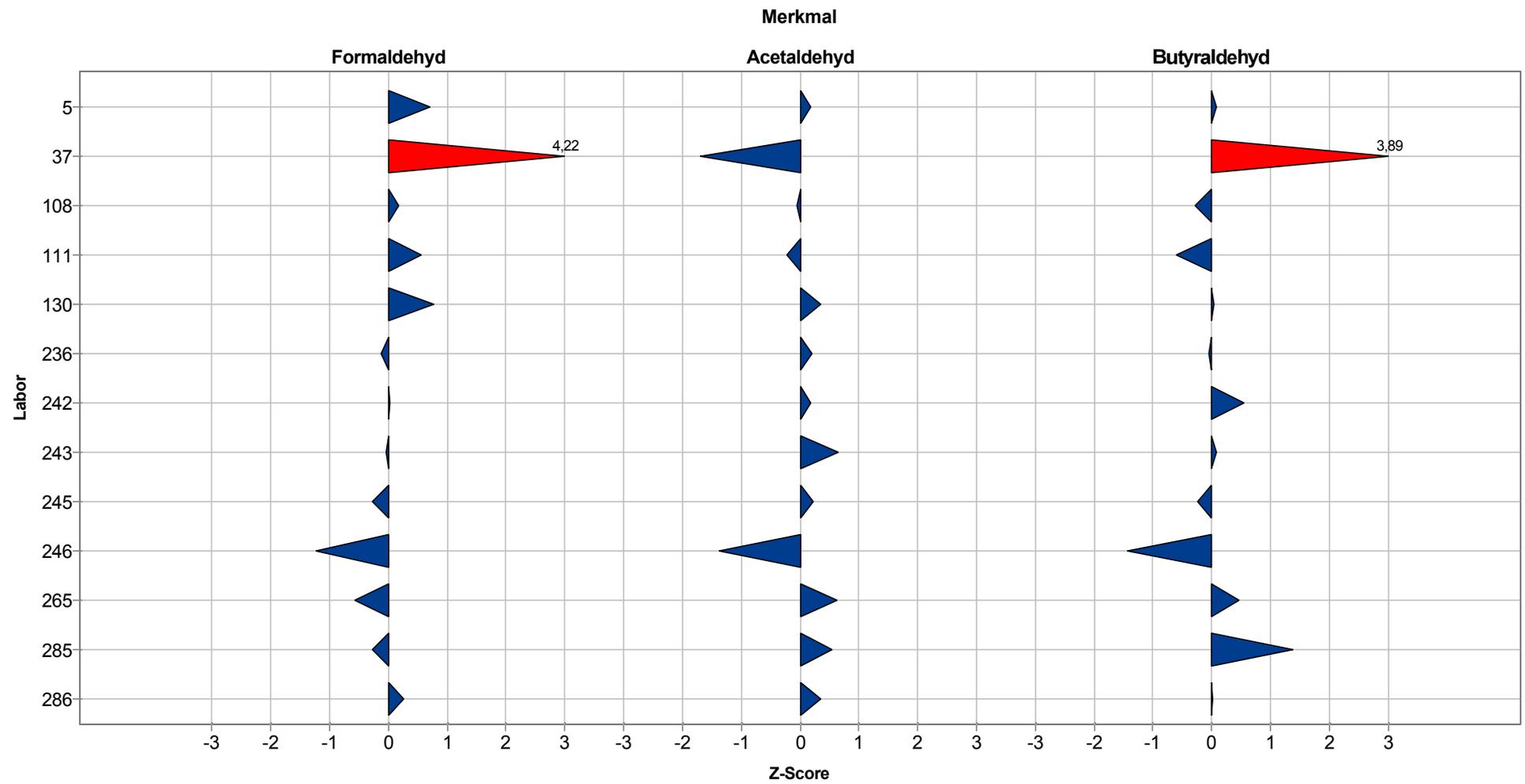
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,338 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,023 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	6,72%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,322 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,271 - 0,406 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



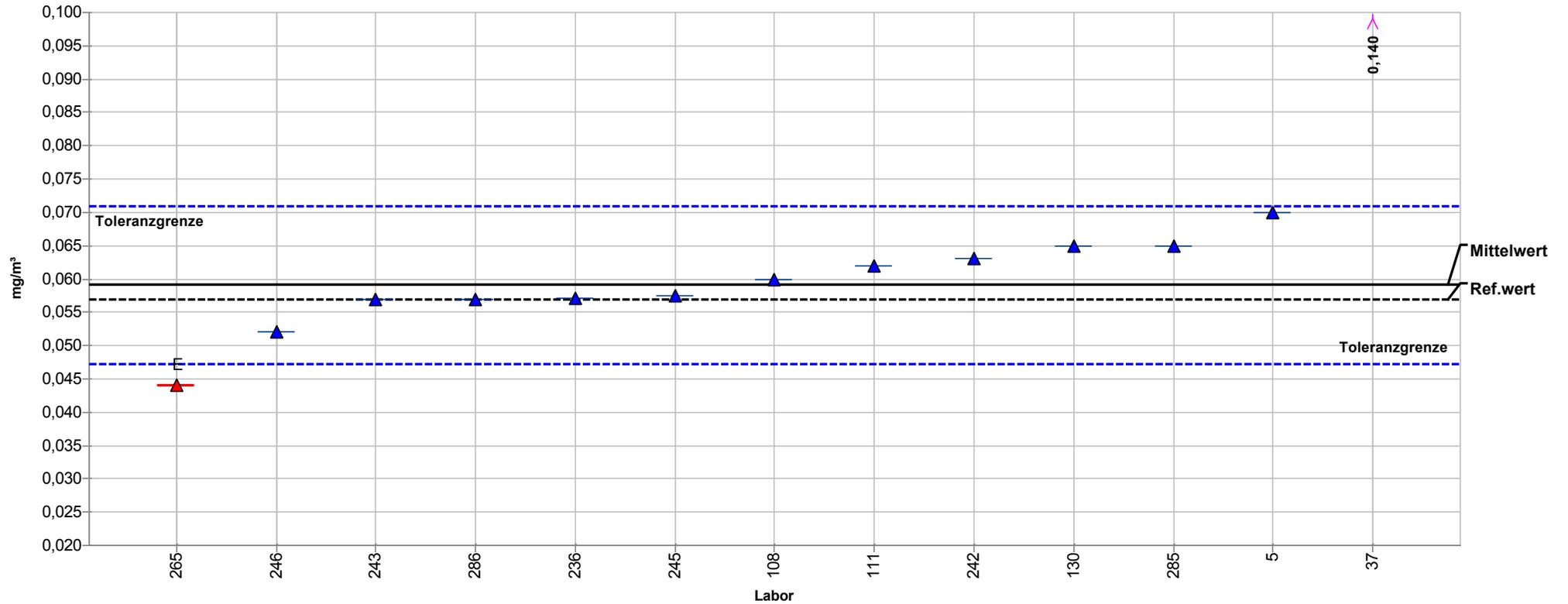
Übersicht Z-Scores

Probe: 1



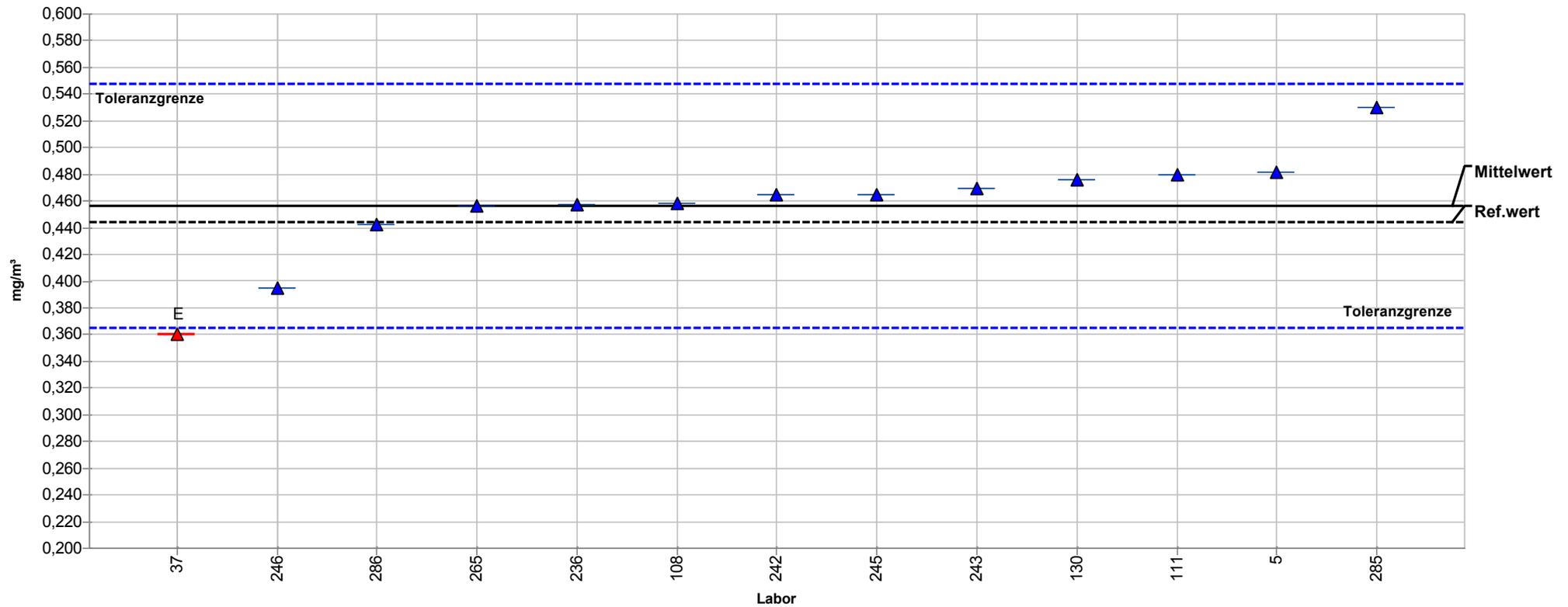
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,059 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,007 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	11,48%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,057 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,047 - 0,071 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



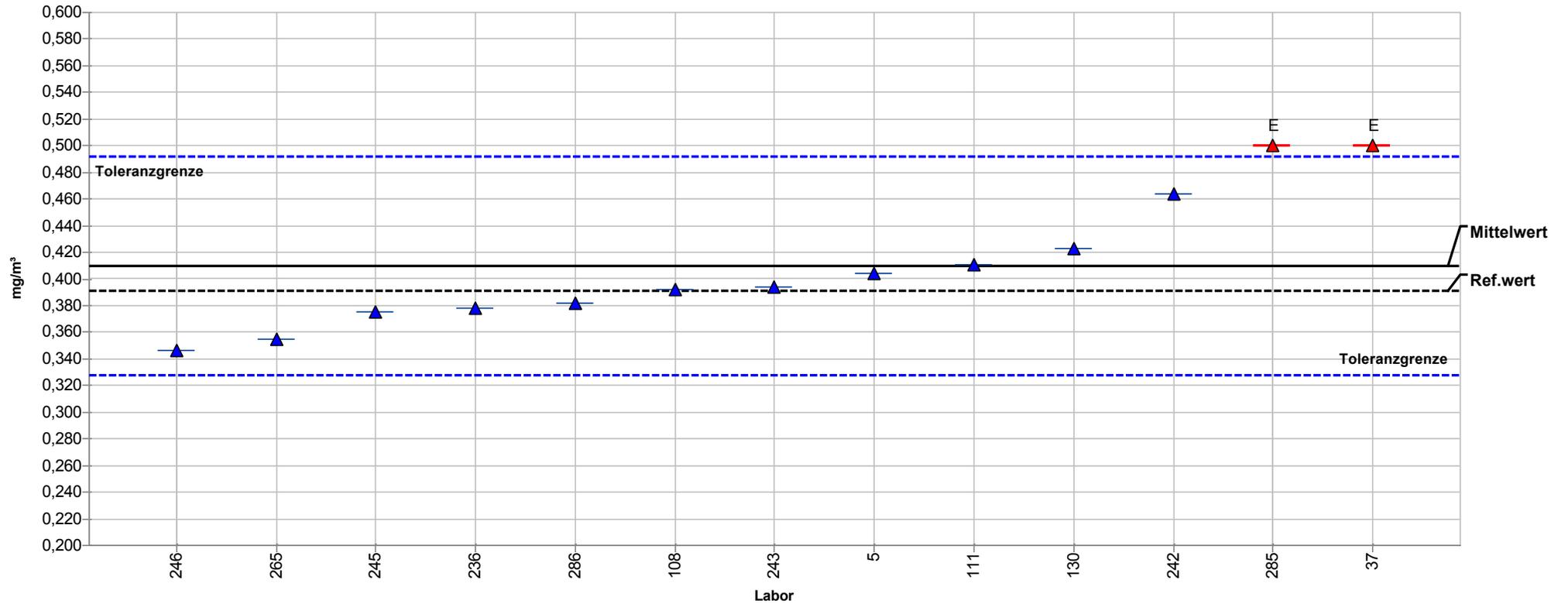
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,457 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,041 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,07%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,444 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,365 - 0,548 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



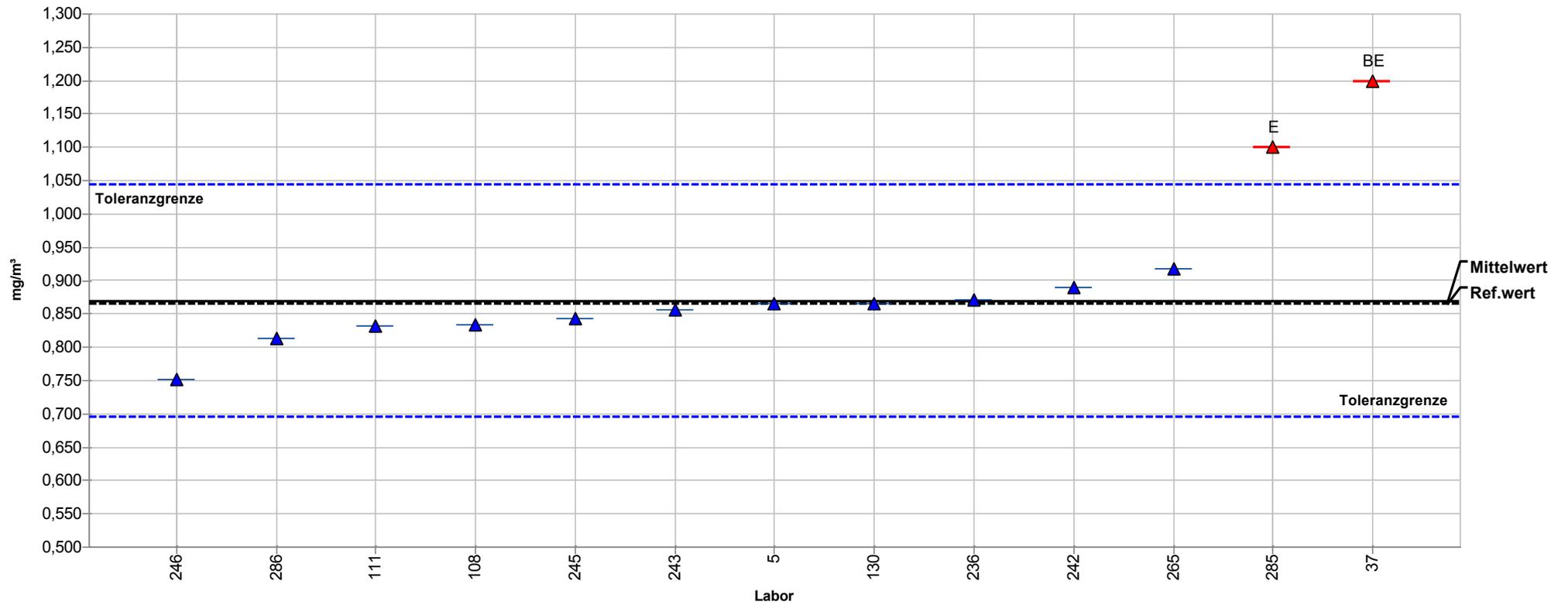
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,410 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,050 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	12,22%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,391 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,328 - 0,491 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



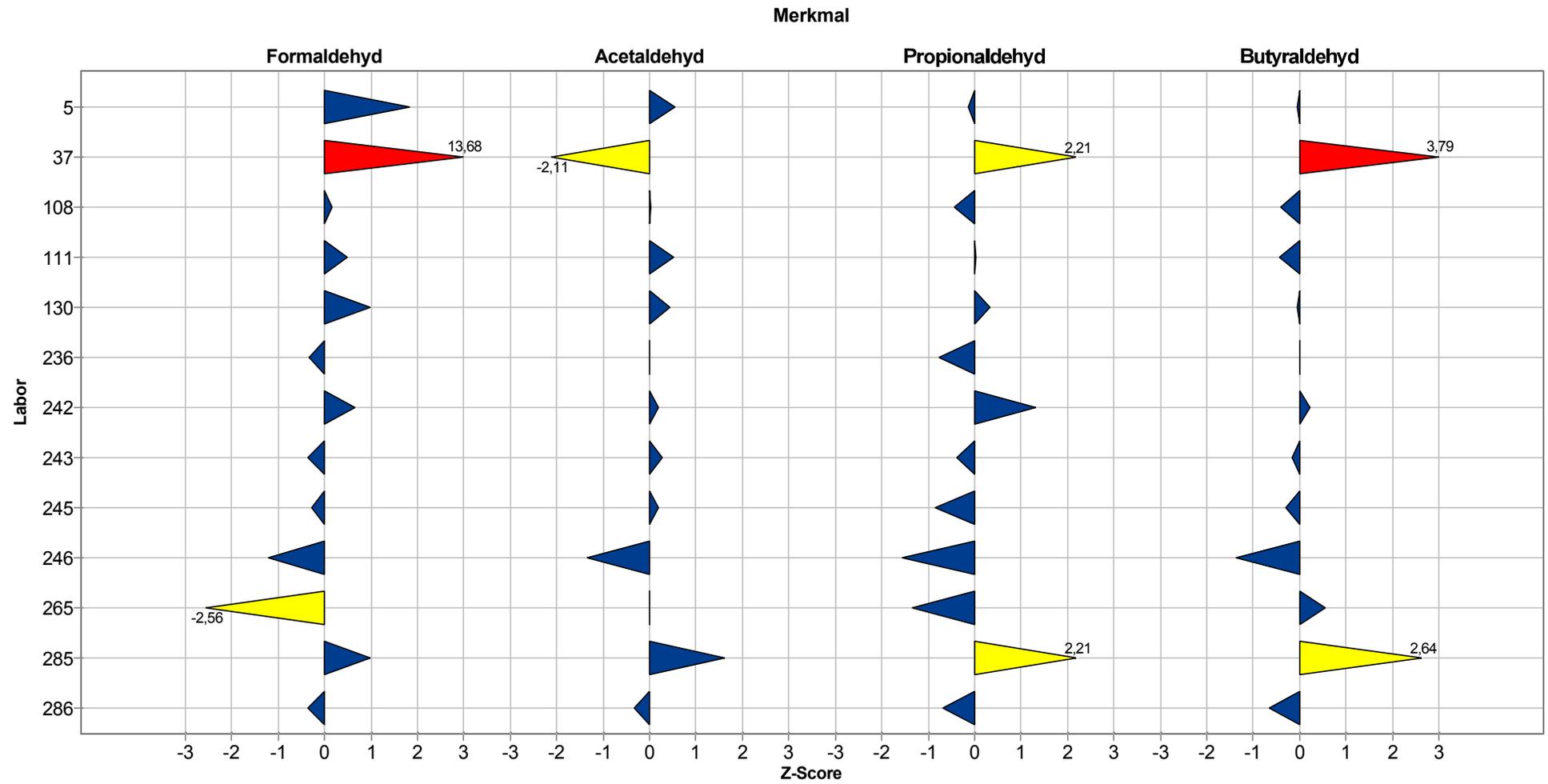
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,870 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,083 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,60%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,866 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,696 - 1,044 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



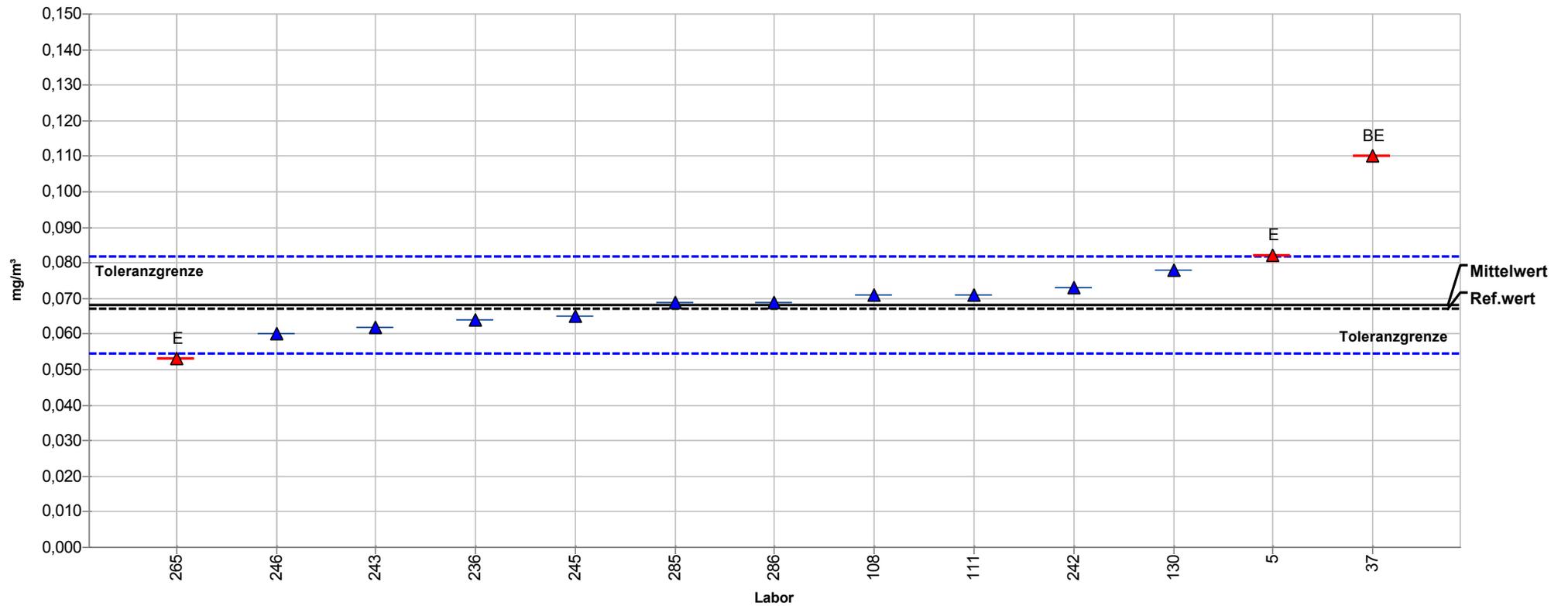
Übersicht Z-Scores

Probe: 2



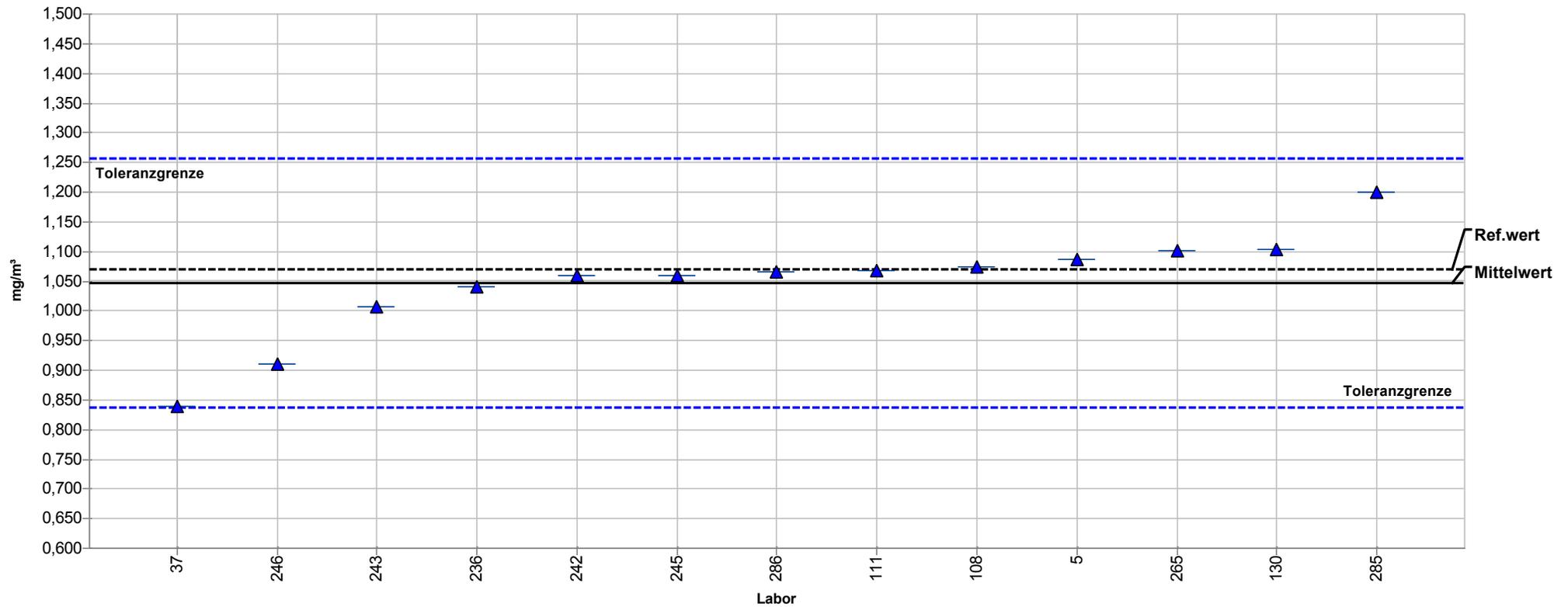
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,068 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,008 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	11,64%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,067 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,054 - 0,082 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



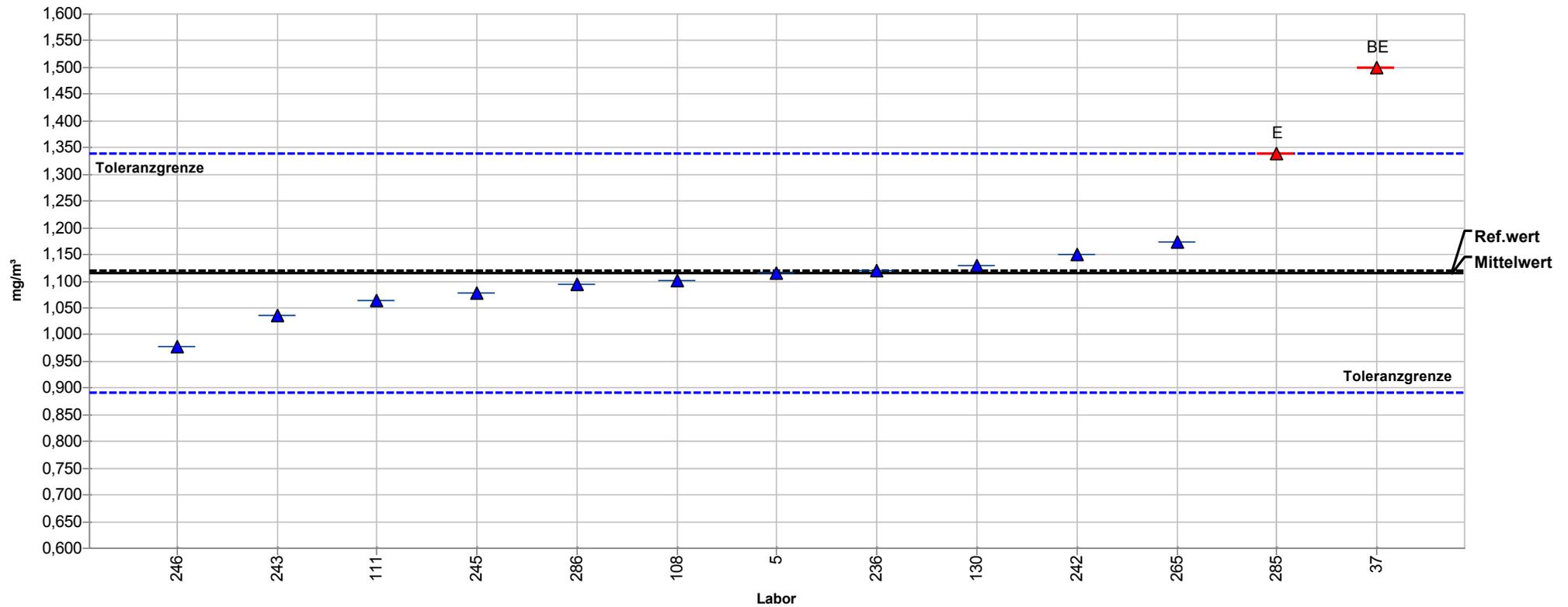
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	1,047 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,090 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	8,55%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	1,070 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,838 - 1,257 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



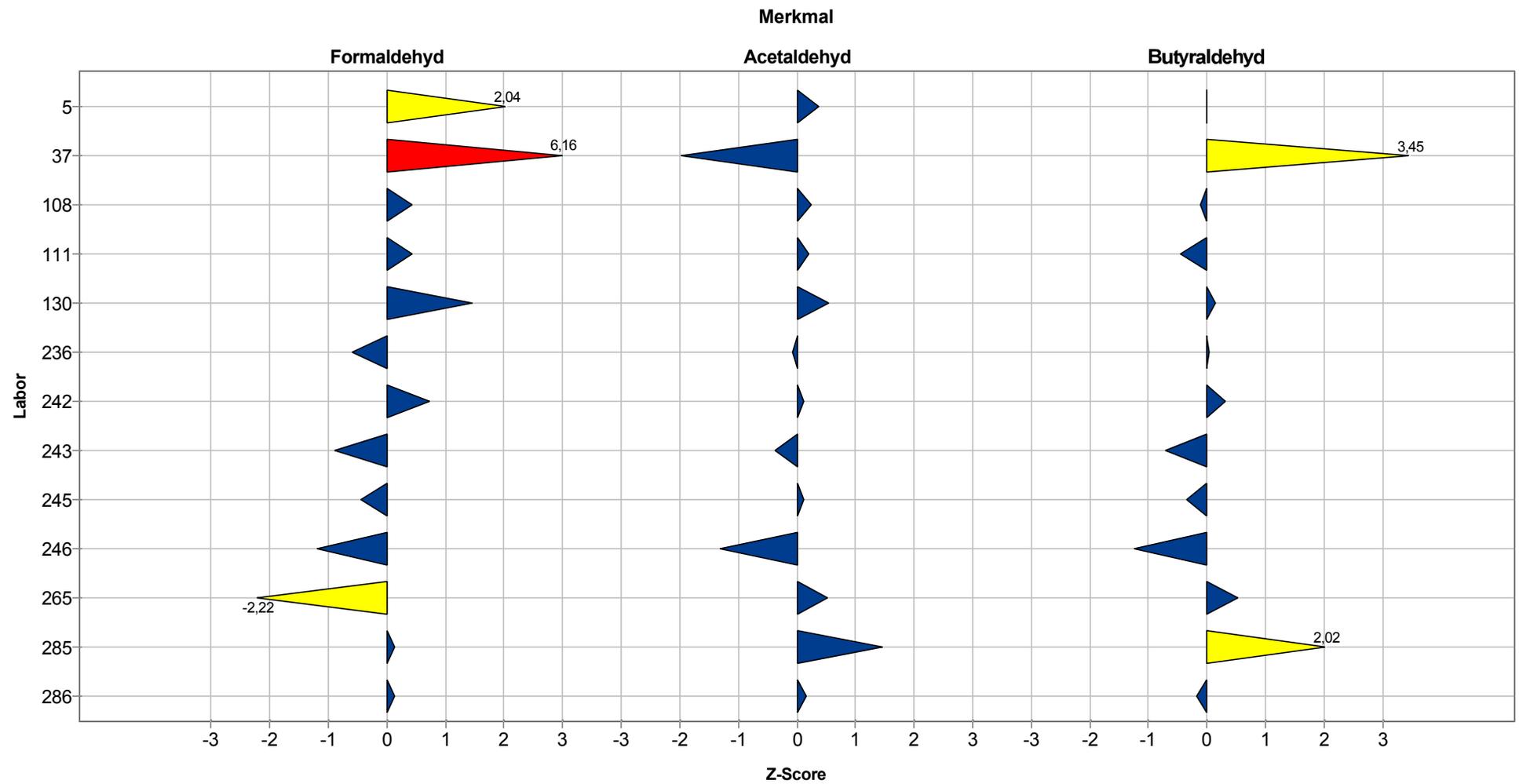
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	1,115 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,088 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	7,91%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	1,120 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,892 - 1,338 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
5	SepPak-Kartuschen		400-800 ml/min
37	Dual-Bed LpDNPH Air Monitoring ORBO Sorbent Tubes, ORBO-555	Gilian PP1-Ex LFS-113 DC	0,30 - 0,33 l/min
108	DNPH-Kartuschen Supelco Lp DNPH S10L	AirSampler GilAir	0,33 und 0,5 l/min
111	Supelco DNPH-Kartusche	Sensidyne Gilair Plus	0,5 l/min, 0,8 l/min
130	SKC-Röhrchen 226-119	Gilian LFS 113	0,30 l/min
236	Silikagel Röhrchen 226-119	LFS 113	100 ml/min.
242	Orbo 20081-U	LFS 113 DC & GilAirPlus	ca. 150 mL/min + 60 ml/min versuchsweise
243	XPosure Aldehyd Sampler Sep-Pak DNPH Cartridge, Fa. Supelco	GSA SG2500	ca. 20 L/h
245	Silicagel/DNPH von Sulpelco	SG350 und 4500 von GSA	0,333 l/min
246	Supelco LpDNPH S10	KNF N86KN.18	1 Liter / Minute
265	Waters DNPH Kartuschen Shortbody	Desaga GS 312	1,0l/min
285	SKC Silica-DNPH	SKC AIRCHECK Sampler	0,165 L/min oder 0,80
286	Supelco LpDNPH S10	SKC 224	0,19 l/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung
5	Defender	90-120 min	IFA6045	
37	Analyt-MTC Massenflussmesser GFM-17, MB 0 - 500 ml/min, kalibriert auf Luft	30 min, 60 min, 120 min	In Anlehnung an IFA 6045	03.11.2016
108	Massendurchflussmesser TSI	120 und 60 min	HPLC	28.10.16
111	Bios DCL-MH Drycal	120 min	DIN ISO 16000-3	31.10.2016
130	Gilibrator-2	120 min und 60 min	IFA-Arbeitsmappe 6045	29.10.2016
236	Gilian Gilibrator	120 Minuten	NIOSH Nr. 2016, intern SOP 81.40	02.11.2016
242	Gilibrator II	gemischt 30, 60 + 120 min	IFA 6045	27.10.2016
243	DryCal Defender 510H	120 min	HPLC/UV	11.11.2016
245	DryCal	120 min	IFA-Verfahren 6045	28.10.2016
246	keines, Volumenmessung mit Balgengaszähler	30 Minuten	ISO 16000-3	Probeneingang bei uns + 1Tag = 28.10.
265	Gilibrator	10min - 60 min	DIN ISO 16000-3	27.10.2016
285	Bios Defender	120 min	BGIA 6045	28.10.2016
286	Seifenblasengilibrator, Fa. Gilian	2 Stunden	DIN ISO 16000-3	27.10.2016

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2016

Teilnehmer	Lagerzeit nach Aufarbeitung	Datum der Analyse	Desorptionslösung
37	24 Stunden im Kühlschrank	04.11.2016 bis 06.11.2016	Acetonitril
108	nein	28.-30.10.16	Acetonitril
111	5 Tage, Kühlschrank, bzw. gekühlte Transportbox	08.-24.11.2016	ACN
130	dunkel, Raumtemperatur	30.10.2016	Acetonitril
236	nein	02.11.2016	Acetonitril
242	Kühlschrank	27.-28.10.2016	Acetonitril
243	Lagerung der Proben bei 5°C bis 14.11.2016	14.11.2016 - 16.11.2016	Acetonitril
245	1 Tag im Kühlschrank bei 4°C	28.10.2016 - 29.10.2016	Acetonitril
246	Nach der Extraktion wurden die Proben bis Batchbeginn im Anschluss an die Extraktion kurz bei RT gelagert.	29.10., am Ende vom batch, war 29.10.	Acetonitril
265	1 Tag / -18°C	27/31.10.2016	Acetonitril
285	gingen sofort in Autosampler	29-10.2016	Acetonitril
286	1 Tag, Kühlschrank	31.10.2016	Acetonitril

Teilnehmer	Desorptionsvolumen	HPLC-Anlage	Autosampler	Trennsäule
37	10	Agilent 1100 Series	nein	250 x 4,0 mm, Perfect Chrom 100 C 18 M, 5µm
108	5 ml	Agilent	ungekühlt	Restek Raptor Biphenyl
111	5 ml	HPLC Thermo UltiMate 3000/Photodiodenarraydetektor Thermo DAD-3000	Nein	Phenomenex Synergy Max-RP80A 250x4,6 mm 4µ
130	3 ml	Agilent 1100, DAD, Autosampler	nein	Hypersil ODS 5µm 250 x 3 mm
236	3 ml	HPLC Agilent Technologies, Infinity 1260, DAD	nein	Varian Pursuit 3 µ, C18 100x2,0 mm
242	3 mL	Agilent 1260 Infinity	nein, RT	Phenomenex Luna C18(2) 5 µm, 4.6 mm x 250 mm
243	9,5 ml	Agilent 1200 / Agilent 1100	nein, Raumtemperatur (23 °C)	Kromasil 100 C18, 250 x 2,1 mm, 5 µm
245	5 ml	Shimadzu HPLC Prominence-i, LC2030C 3D	ist gekühlt auf 20°C	M & N CC 250/4 Nucleosil 120-3 C18
246	3 ml, zusätzlich Verdünnung 1:10	Shimadzu LC10vp, SPD-M 10A (DAD-Detektor), SIL 10ADvp (Autosampler)	nein	C18-Phase 100x3mm, 5µm
265	2ml	Shimadzu	ja, 15°C	Agilent Zorbax RRHD Eclipse Plus C18, 2,1x150mm, 1,8 um
285	2 ml	Pumpe: Dionex U3000 LPG-3400SD	Nein	Restek Allure AK 5 µm, 200x4.6 mm
286	2 ml	Agilent, 1290er Serie	Agilent, 1290er Serie	MN EC250/4,6 Nucleodur 100-5 C 18 ec

Teilnehmer	Laufmittel	Flussrate HPLC	Messwellenlänge	Säulentemperatur	Wiederfindungsraten
37	30% Acetonitril / 70% Wasser	1,5 ml/min	365 nm	40 °C	nein
108	Methnol, Wasser	0,55 ml/min	350 nm	42 °C	ja
111	Isokratisch 65 % Acetonitril, 35 % Wasser	0,8 ml/min	365 nm	20°C	Nein
130	THF-Wasser/Acetonitril	1,2 ml/min	365 nm	35 °C	nein, aber Kontrollstandards, +- 5 %

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2016

Teilnehmer	Laufmittel	Flussrate HPLC	Messwellenlänge	Säulentemperatur	Wiederfindungsraten
236	Wasser/Acetonitril 40:60 (V/V)	0,2 ml/min.	360 nm	33 °C	nein
242	Acetonitril/Wasser Gradient 50/50 auf 98/2 in 10 min; 5 min halten, in 1 min zurück auf Anfang	1	365	30	nein
243	Gradient Wasser / ACN / THF -> Wasser / ACN	0,4 ml/min	360 nm	Raumtemperatur (23 °C)	nein
245	Acetonitril/ Wasser 50:50	0,6 ml/min	360 nm	33°C	100% +/- 5%
246	Gradient Wasser-Acetonitril	0,7 ml	350 nm, 360 nm	40 °C	nein
265	Acetonitril / Wasser 55:45	0,25	356	40	nein
285	Acetonitril:Wasser 60:40 (Multi-Step Gradienten)	1,5 ml/min	360 nm	30°C	nein
286	Wasser, Acetonitril , Tetrahydrofuran (THF)	2,25 ml/min	365 nm	40°C	nicht berücksichtigt