

Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme

09./10. Oktober 2018

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 1

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
40	1,161	0,03	0,292	0,17	0,167	0,13
46	1,262	0,90	0,347	2,09 E	0,167	0,13
76	1,095	-0,55	0,245	-1,45	0,180	0,89
104	1,220	0,54	0,290	0,10	0,160	-0,30
107	1,235	0,67	0,310	0,80	0,165	0,01
109	1,160	0,02	0,305	0,62	0,157	-0,48
111	1,250	0,79	0,269	-0,63	0,165	0,01
135	1,164	0,05	0,294	0,24	0,159	-0,36
138	1,210	0,45	0,300	0,45	0,170	0,31
172	0,971	-1,61	0,227	-2,09 E	0,132	-1,99 B
210	1,100	-0,50	0,295	0,28	0,160	-0,30
248	1,208	0,43	0,260	-0,94	0,157	-0,48
289	1,018	-1,21	0,298	0,36	0,172	0,43
–	–	--	–	--	–	--
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	13		13		13	
Mittelwert	1,158		0,287		0,165	
Vergleich-Stdabw.	0,090		0,031		0,007	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,73 %		10,67 %		4,12 %	
Referenzwert	1,148		0,283		0,150	
Soll-Stdabw.	0,116		0,029		0,016	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,926		0,230		0,132	
ob. Toleranzgr.	1,390		0,344		0,198	
Anzahl B-Ausreißer					1	

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	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	
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

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
40	0,979	0,06	1,079	0,18	0,072	0,32
46	1,067	0,97	1,314	2,40 E	0,073	0,46
76	0,927	-0,47	0,911	-1,40	0,105	5,05 BE
104	1,030	0,59	1,100	0,38	0,070	0,03
107	1,007	0,35	1,119	0,56	0,068	-0,25
109	0,957	-0,16	1,088	0,27	0,065	-0,68
111	1,049	0,78	0,995	-0,61	0,071	0,18
135	0,989	0,17	1,098	0,36	0,069	-0,11
138	1,030	0,59	1,100	0,38	0,070	0,03
172	0,805	-1,73	0,832	-2,15 E	0,054	-2,26 BE
210	0,960	-0,13	1,100	0,38	0,072	0,32
248	1,007	0,35	0,956	-0,98	0,066	-0,54
289	0,841	-1,35	1,083	0,22	0,072	0,25
–	–	--	–	--	–	--
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	13		13		13	
Mittelwert	0,973		1,060		0,070	
Vergleich-Stdabw.	0,077		0,117		0,003	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,95 %		11,07 %		3,68 %	
Referenzwert	0,960		1,090		0,061	
Soll-Stdabw.	0,097		0,106		0,007	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,778		0,848		0,056	
ob. Toleranzgr.	1,168		1,272		0,084	
Anzahl B-Ausreißer					2	

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	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		11	
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

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
40	0,386	-0,11	0,860	0,18	0,139	0,67	0,744	0,39
46	0,425	0,89	1,048	2,40 E	0,136	0,44	0,779	0,88
76	0,374	-0,42	0,729	-1,37	0,149	1,41	0,620	-1,33
104	0,400	0,25	0,840	-0,06	0,110	-1,56	0,700	-0,22
107	0,403	0,33	0,879	0,40	0,131	0,06	0,769	0,74
109	0,395	0,12	0,875	0,36	0,129	-0,10	0,743	0,38
111	0,431	1,05	0,786	-0,70	0,134	0,29	0,689	-0,38
135	0,393	0,07	0,872	0,32	0,131	0,06	0,735	0,27
138	0,410	0,51	0,900	0,65	0,130	-0,02	0,750	0,48
172	0,341	-1,26	0,669	-2,08 E	0,108	-1,71	0,609	-1,49
210	0,390	0,00	0,920	0,89	0,140	0,75	0,770	0,75
248	0,399	0,23	0,755	-1,07	0,127	-0,25	0,671	-0,63
289	0,325	-1,67	0,852	0,08	0,130	-0,02	0,728	0,17
–	–	--	–	--	–	--	–	--
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	13		13		13		13	
Mittelwert	0,390		0,845		0,130		0,716	
Vergleich-Stdabw.	0,030		0,095		0,011		0,055	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,61 %		11,27 %		8,51 %		7,70 %	
Referenzwert	0,372		0,870		0,120		0,701	
Soll-Stdabw.	0,039		0,084		0,013		0,072	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,312		0,676		0,104		0,573	
ob. Toleranzgr.	0,468		1,014		0,156		0,859	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der	13		13		13		13	

Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
-------------	---------	--------------	---------	-------------	---------	----------------	---------

Eliminierung der Ausreißer A-D und F
(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

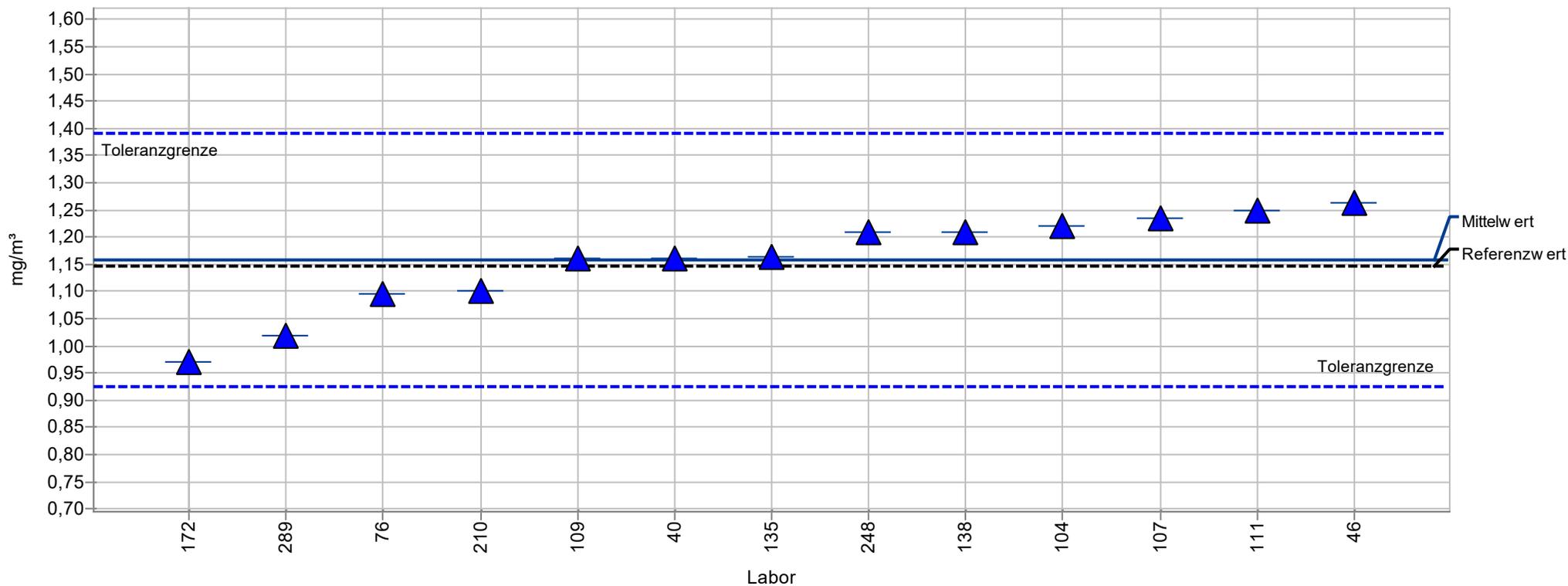
D: manuell entfernt

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

F: $|Z\text{-Score}| > 3,5$

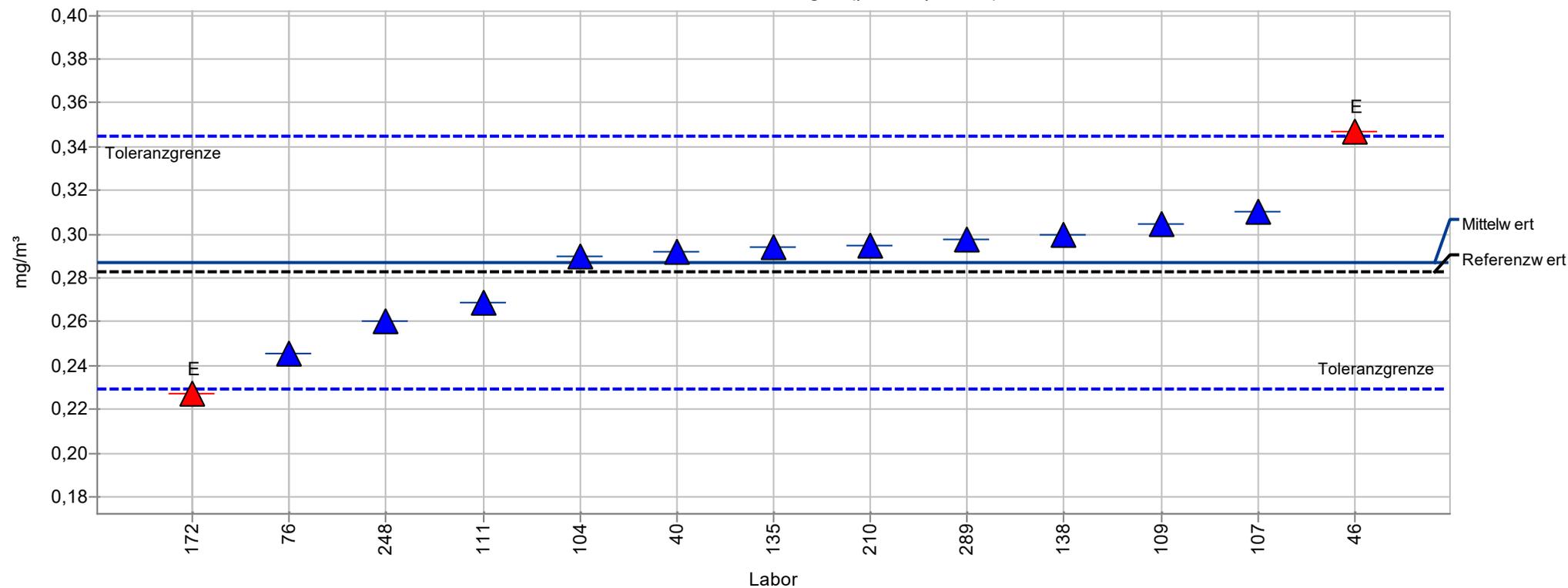
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	1,158 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,090 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,73%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	1,148 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,926 - 1,390 mg/m ³ (Z-Score ≤ 2,00)



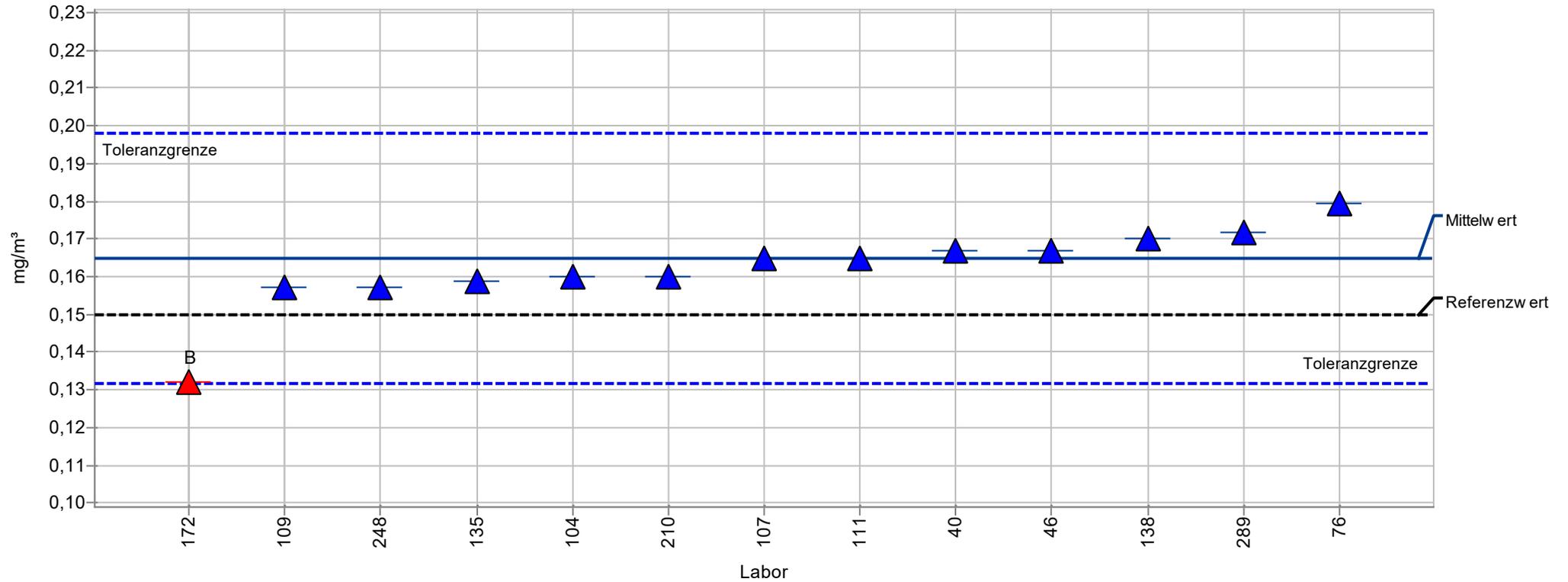
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,287 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,031 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	10,67%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,283 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,230 - 0,344 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



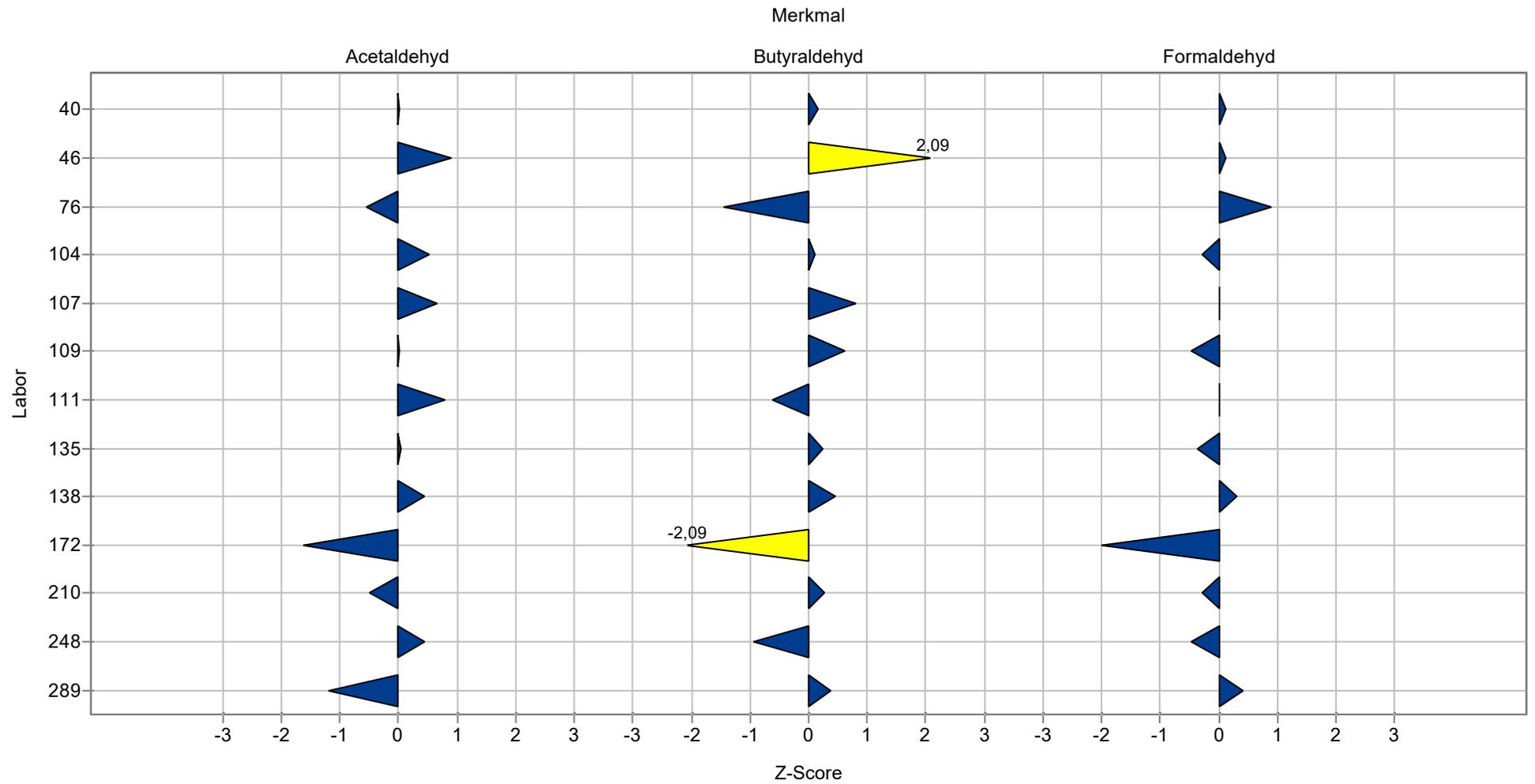
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,165 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,007 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,12%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,150 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,132 - 0,198 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



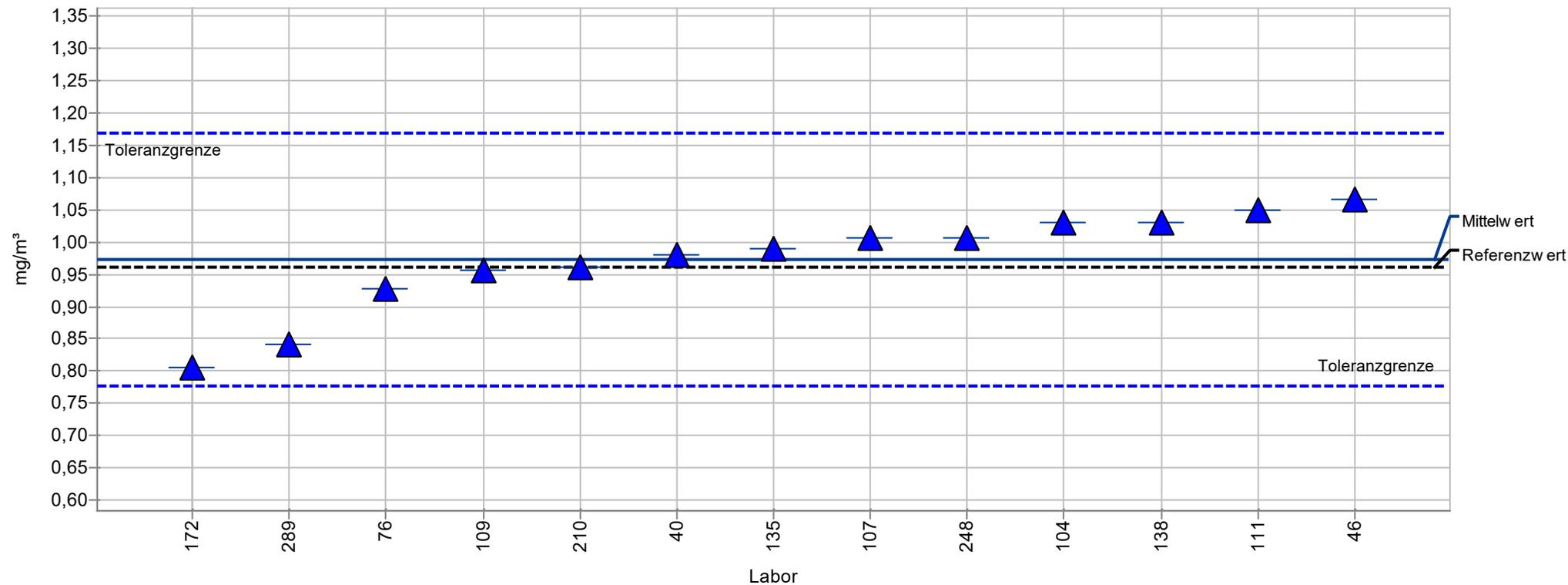
Übersicht Z-Scores

Probe: 1



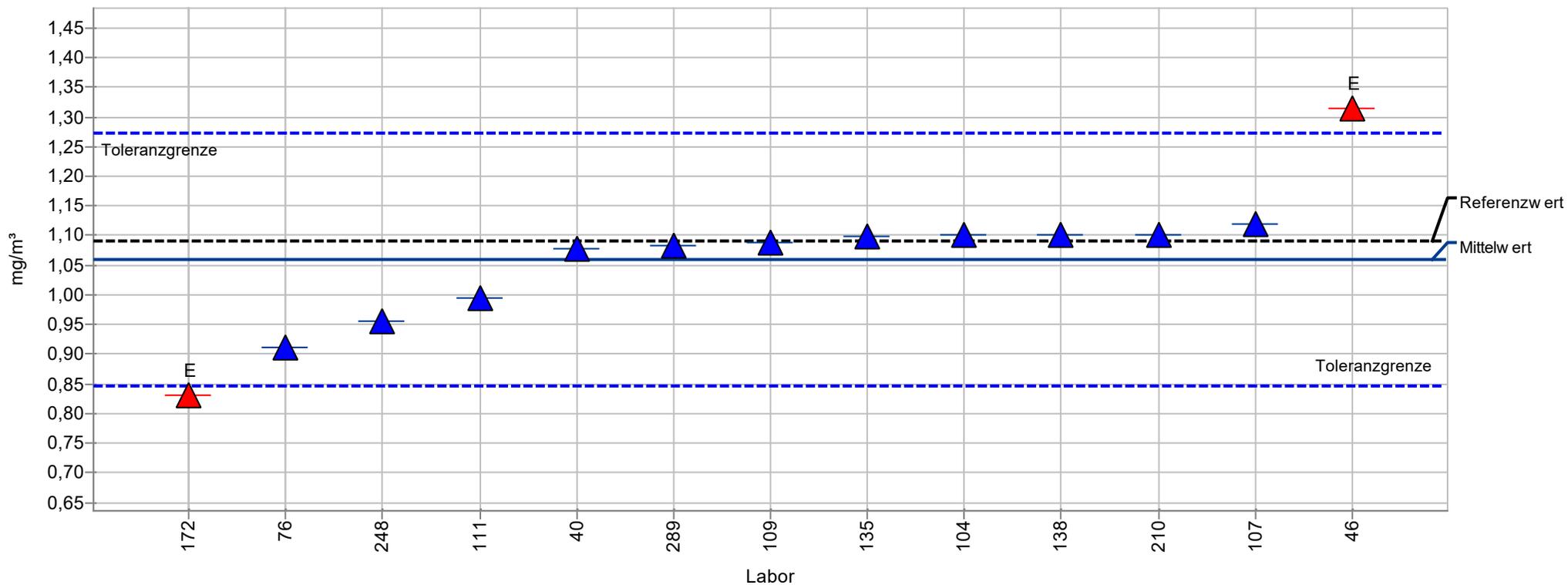
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,973 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,077 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,95%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,960 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,778 - 1,168 mg/m ³ (Z-Score ≤ 2,00)



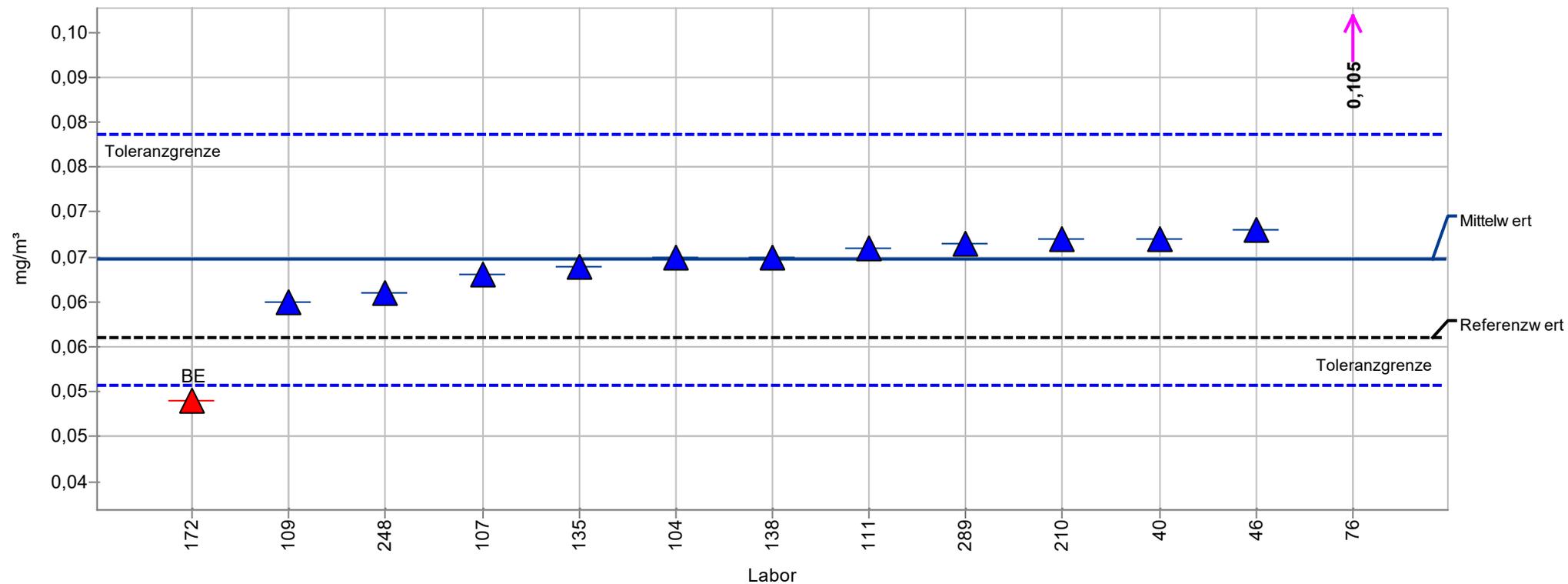
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	1,060 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,117 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	11,07%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	1,090 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,848 - 1,272 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



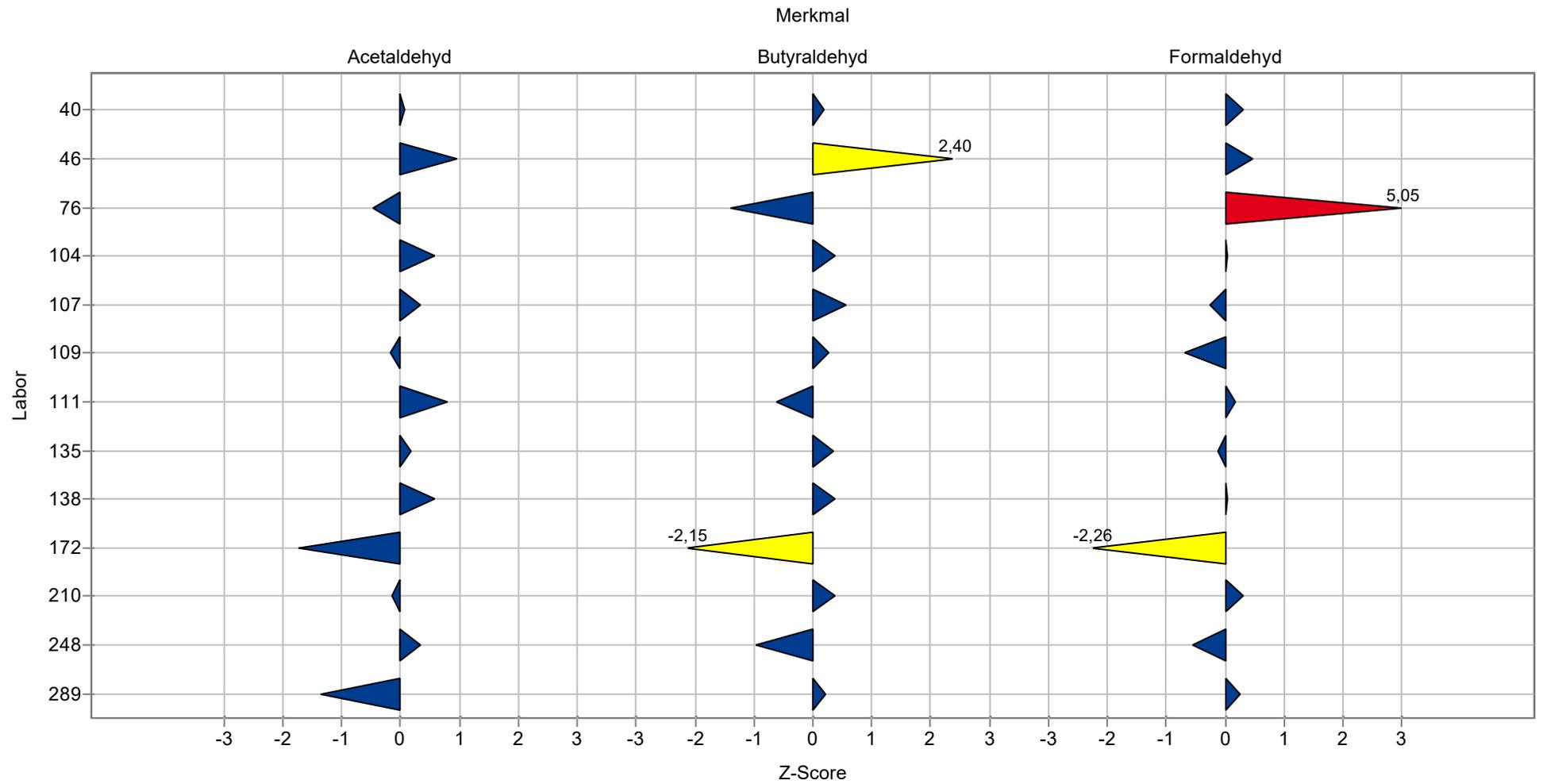
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,070 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,003 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	3,68%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,061 mg/m ³
Anzahl Labore:	11	Toleranzbereich:	0,056 - 0,084 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



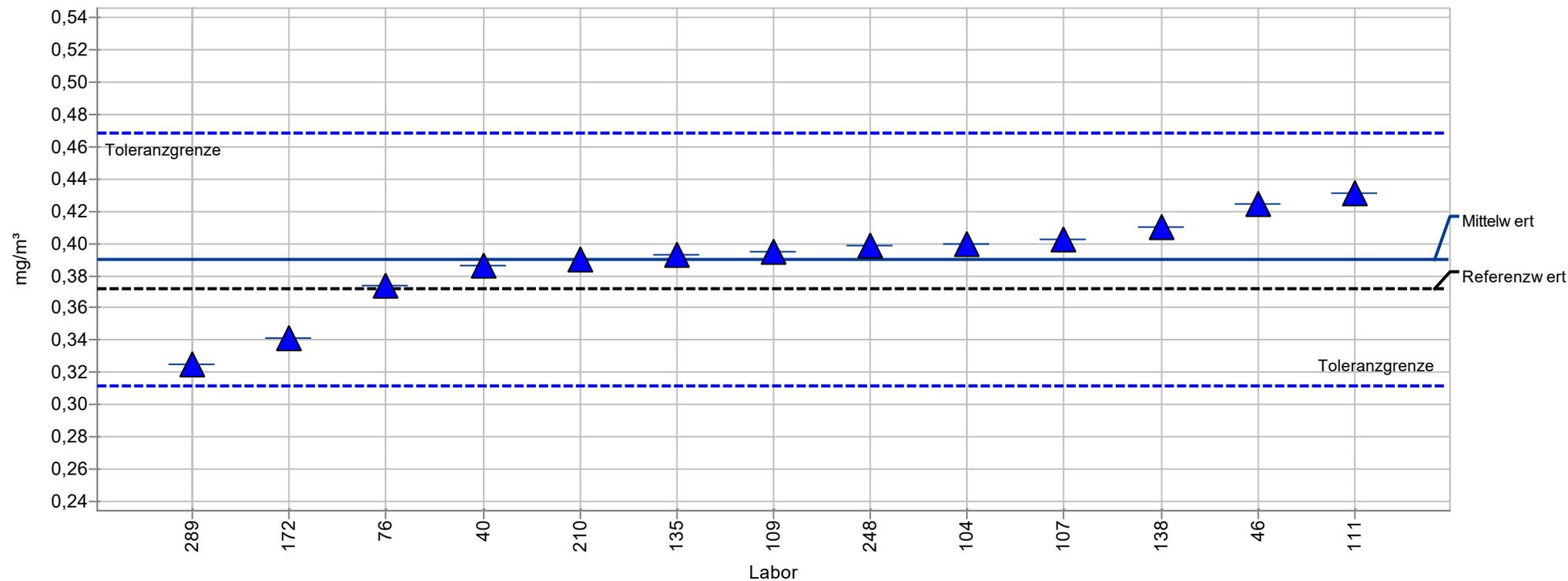
Übersicht Z-Scores

Probe: 2



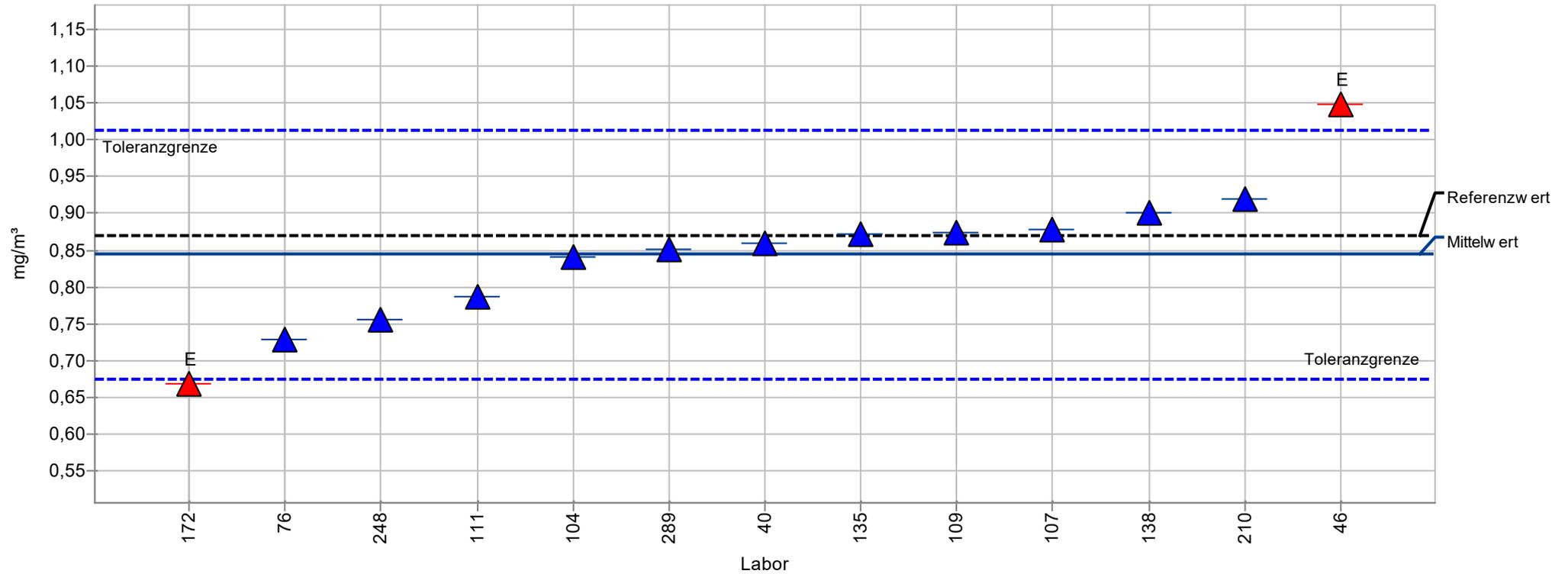
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,390 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,030 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,61%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,372 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,312 - 0,468 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



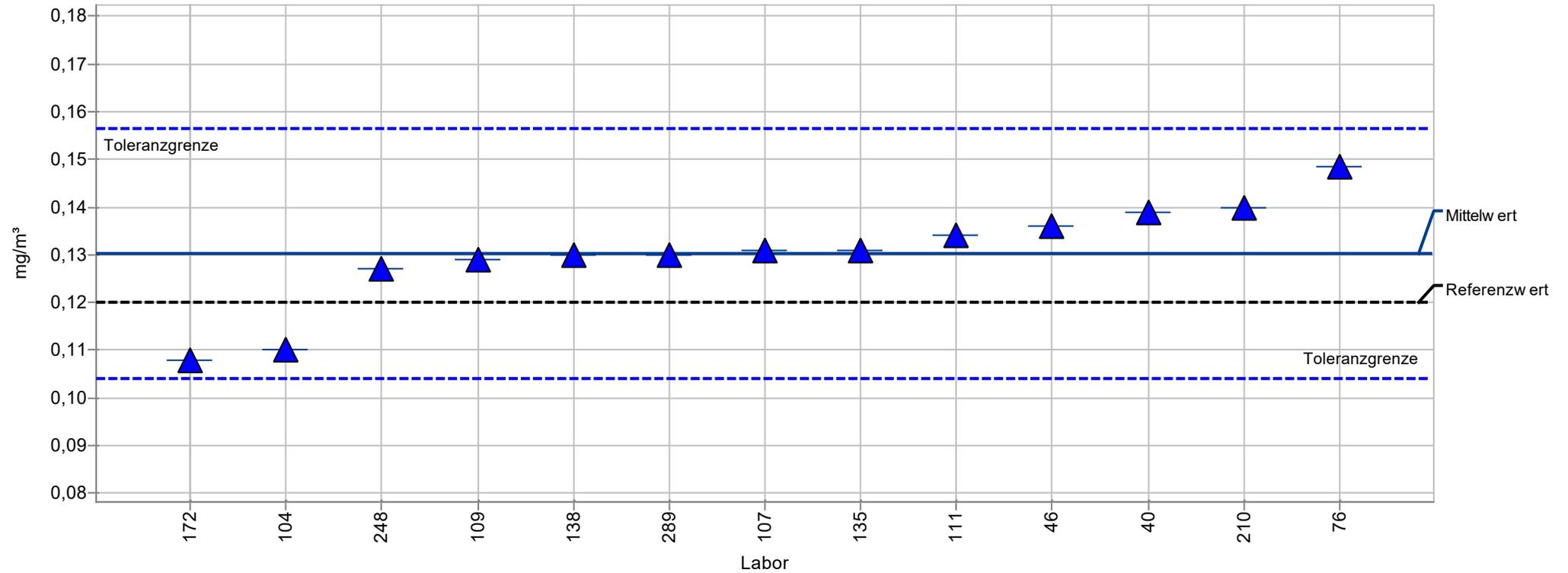
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,845 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,095 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	11,27%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,870 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,676 - 1,014 mg/m ³ (Z-Score ≤ 2,00)



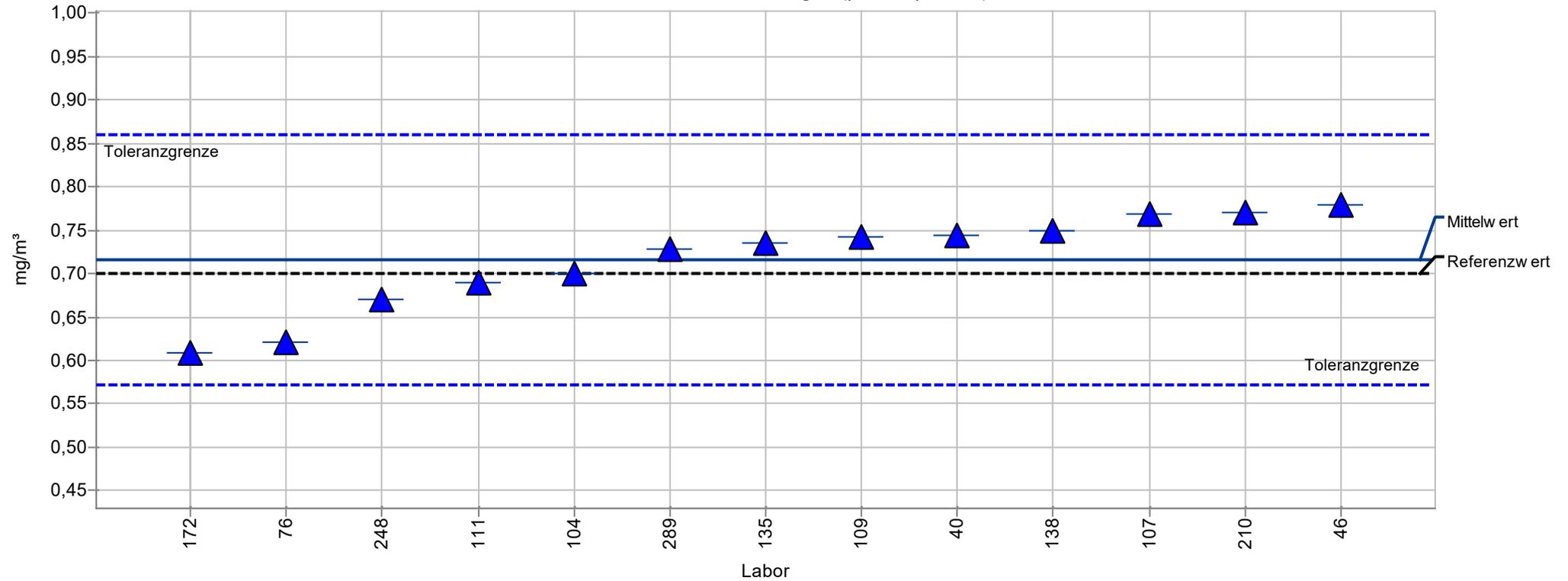
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,130 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,011 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	8,51%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,120 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,104 - 0,156 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



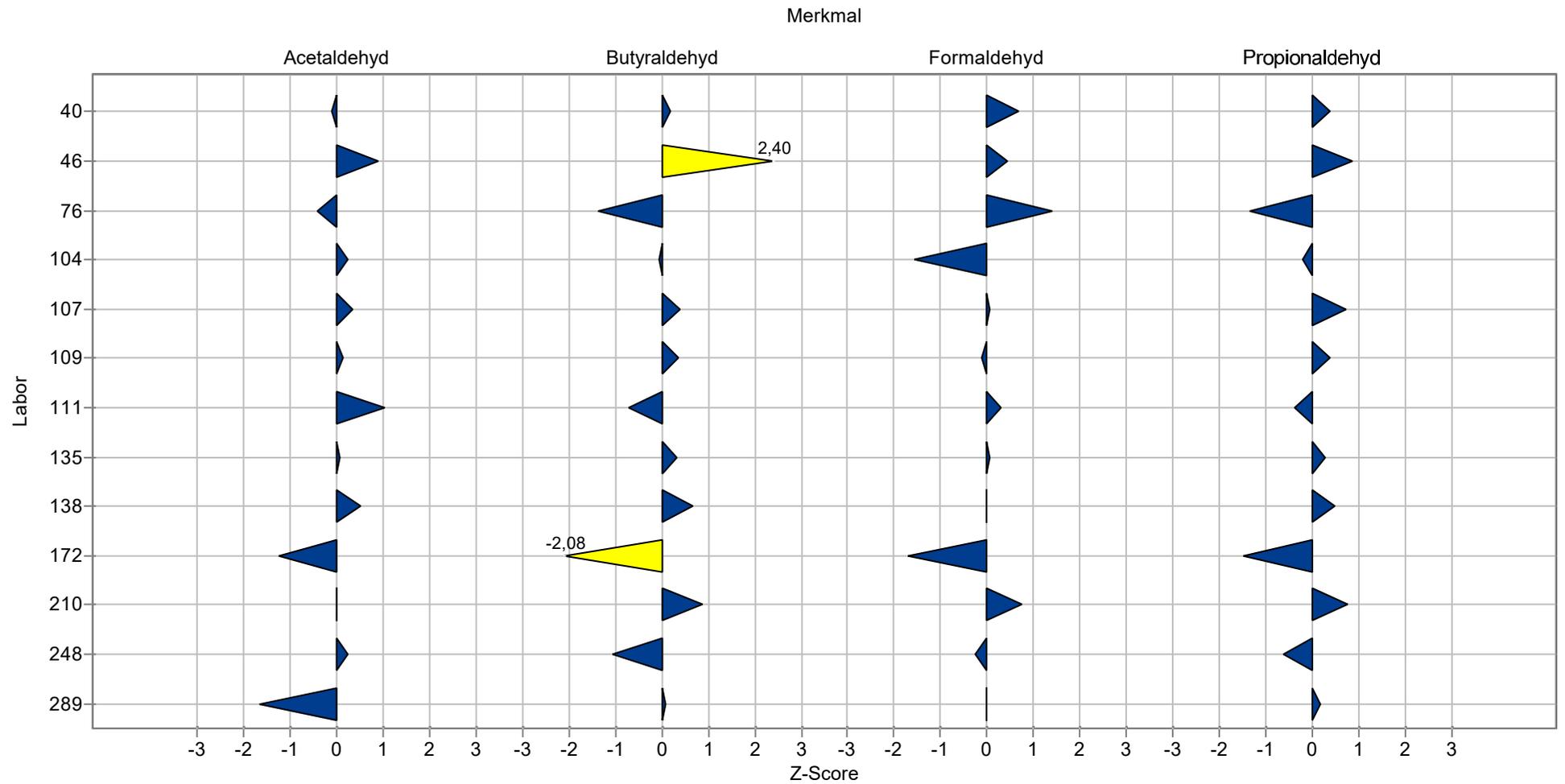
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,716 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,055 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,70%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,701 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,573 - 0,859 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
40	SEP-Pak DNPH-Silica Kartusche Fa. Watersn WAT037500	Gilian LFS-111 DC	190 ml/Minute
46	DNPH	Desaga und Hohlbach	1,0 L/min
76	SKC 226-119 DNPH-impr. Silicagel	Gilian LFS-113DC bzw . Buchholz-ISM-Absaugung mit Gasuhr	0,3 l/min und 0,8 l/min
104	DNPH-Kartuschen von Supelco LpDNPH S 10	Bravo M2 bzw . Gilian GilAirPlus	1,5 l (Bravo) bzw . 1,5 l (Gilian)
107	Supelco-DNPH Kartuschen	Dionex Ultimate 3000	0,5l/min ; 0,7L/min
109	Supelco LpDNPH S10	Gillian Gilair Plus	0,35 L/Min
111	Supelco DNPH-Kartusche	Sensidyne Gilair Plus	0,3 l/min und 0,8 l/min
135	SUPELCO Lp DNPH S10	Holbach BiVOC2	1,0 l/min bzw . 0,5 l/min
138	SKC 226-118	SKC PCXR-8	0,5 - 1 l/min
172	DNPH	BiVOC2	2 l/min
210	Supelco S10	SKC PCXR8	1,0 Liter pro Minute
248	Waters Sep-Pak Xposure	GSA, Typ SG 350	ca. 0,2 l/min
289	DNPH SKC 226-120	Gilian, GilAir Plus	1L/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer
40	Bios Defender 510	90 Minuten bis 120 Minuten
46	Blasenflow meter	20 Minuten
76	DryCal Lite bzw . kalibrierte Gasuhr	2,0 h
104	Drycal DC-LITE KIT	10 - 55 min
107	Meslabs Definer 220 Series	60 min, 30 min
109	MesaLabs Defender 530	114 Minuten
111	Bios Drycal DC Lite	60 min
135	Interner Massenstromsensor + externe Kontrolle mit Sensidyne Gilibrator 2	60 Minuten
138	Massendurchflussmesser Analyt	120 Minuten
172		30 min
210	TSI 4146	10 - 40 Minuten
248	Defender, Typ 530 (0,05 - 5 l/min)	45 Minuten
289	Gilian, Gilibrator 2	60 min

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2018

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn Probenvorbereitung	Lagerzeit nach der Aufarbeitung
40	HPLC	12.10.2018	2 Tage im Kühlschrank
46		17.10.2018	Nein
76	IFA 6045 XI/07 bzw . VDI 3862 Blatt 2	16.10.2018	keine Lagerung
104	DIN EN ISO 16000-3:2013	22.10.2018	Nach Desorption 1 Tag im Kühlschrank gelagert
107	Hausmethode in Anlehnung an IFA Methode 6045	12.10.2018	nein
109	Hausmethode in Anlehnung an IFA Arbeitsmappe 6045	11.10.2018	1 Tag im Kühlschrank, 5 °C
111	IFA 6045	16.10.2018	sofort gemessen bzw im Kühlschrank für Nachmessungen
135	HPLC-DAD IFA Arbeitsmappe 6045	12.10.2018	nein
138	BGIA 6045	18.10.2018	Kühlschrank
172	i.A. DIN ISO 16000-3	11.10.2018	nein
210	DIN ISO 16000-3 (2013-1)	18.10.18	Keine Lagerung, direkte Analyse im Anschluss
248	IFA 6045	15.10.2018	Kühlschrank
289	DIN ISO 16000-3	17/10/2018	keine Lagerung

Teilnehmer	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
40	12.10.2018	Acetonitril	2
46	17.10.2018	ACN	2 mL
76	16.10.2018	Acetonitril	10 ml
104	23.10.2018	Acetonitril	10 ml
107	12.10.2018	Acetonitril	5ml
109	12.10.2018	Acetonitril	10 mL
111	16.10 - 07.11.2018	Acetonitril	5 ml
135	12.10.2018	Acetonitril	2 ml
138	05.11.2018	Acetonitril	10 ml
172	11.10.2018	Acetonitril	5 ml
210	18.10.18	Acetonitril	2 ml
248	26.-29.10.2018	Acetonitril	5 ml
289	17/10/2018	Acetonitril	3 mL

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Autosampler
40	Agilent HP 1200	Raumtemperatur
46	Quat. Pumpe, DAD, Autosampler	Nein

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2018

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Autosampler
76	HPLC Gradientensystem mit DAD-Detektor Typ 1200 Series (Agilent) DAD- Bereich 200-450 nm	nicht temperierter Autosampler
104	HP Series 1090 LC-DAD	kein gekühlter Autosampler
107	Dionex, Ultimate 3000	nein
109	Pumpe: Shimadzu LC20-AD, Detektor: SPD-M20A	ohne Kühlung
111	HPLC Thermo UltiMate 3000 / Photodiodenarraydetektor Thermo DAD-3000	Nein
135	Agilent 1290 Series	Ja, 10 °C
138	ThermoFisher	
172	HPLC/DAD 20 A Shimadzu-System	nein
210	HPLC Dionex U-3000, Pumpe: LPG-3400 SD, Detektor: DAD-3000, Autosampler: WPS-3000SL	kein gekühlter Autosampler
248	Chromaster	nein, klimatisierter Laborraum 23°C
289	quadratische Pumpe, UV Detektor	Ja/nein Temperaturregler

Teilnehmer	Trennsäule	Flussrate HPLC
40	LiChrospher 100 RP 18 e, 125 mm * 4 mm, 5 µm, Fa. Merck	1 ml/min
46	C18	1 mL/min
76	Eclipse XDB-C18, 4,6 x 50 nm, 1,8 µm, 600 bar, Agilent	2,0 ml/min
104	Reprosil-Pur C18-AQ, 5 µ, 250*4,6 mm	0,6 ml/min
107	Supelcosil LC 18; 25x 4,6 mm	0,6ml/min
109	Kinetex RP18 5µm 100Å 250*4,6 mm	1,0 mL/Min
111	Phenomenex Synergy Max-RP80A 250x4,6mm 4µm	0,8 ml/min
135	M&N EC 250/4.6 Nucleodur 100-5 C18ec	2,25 ml/min
172		1 ml/min
210	Restek Allure AK 5µm, 200x4.6mm	1,5 ml/min
248	Purospher Star RP-18, 5 µm	0,65 ml/min
289	C18 5 µm 150*4,6 mm	1 ml/min

Teilnehmer	Laufmittel	Messwellenlänge	Säulentemperatur
40	Acetonitril/Wasser (Gradient)	365 nm	40 °C
46	ACN und Wasser	265 nm	40 °C
76	Eluent A: Wasser / Eluent B: Acetonitril:THF (80/20)	DAD- Bereich 200-450 nm	32 °C
104	Eluent A: MeOH/H2O/Acetonitril 52/30/18; Eluent B: MeOH/H2O/Acetonitril 52/15/33	365,8 nm	Raumtemperatur
107	Wasser /ACN	365nm	30 °C

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2018

Teilnehmer	Laufmittel	Messwellenlänge	Säulentemperatur
109	Acetonitril / Wasser (75:25)	365 nm	40 °C
111	Isokratisch 65 % Acetonitril, 35 % Wasser	365 nm	20 °C
135	Wasser-Acetonitril-Tetrahydrofuran	365 nm	45 °C
172		360 nm	25 °C
210	Acetonitril/ Wasser	360 nm	30 Grad
248	Acetonitril, Wasser, THF	360 nm	50°C
289	Wasser (30) / ACN (70)	360 nm	20°C

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
40	ja
46	Nein
76	ja
104	nein
107	nein
109	nein
111	nein
135	nein
172	nein
210	Nein, Wiederfindungsraten wurden nicht berücksichtigt
248	ja
289	Nein