

Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 16./17. 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	
2	1,126	-0,60	0,283	-0,14	0,157	-0,74
23	1,166	-0,26	0,282	-0,17	0,170	0,02
33	1,297	0,83	0,273	-0,49	0,184	0,87
97	1,168	-0,25	0,288	0,03	0,164	-0,33
159	1,316	0,99	0,303	0,56	0,161	-0,51
171	1,020	-1,48	0,256	-1,08	0,155	-0,86
175	1,070	-1,06	0,290	0,10	0,150	-1,16
184	1,220	0,19	0,277	-0,35	0,164	-0,33
230	1,240	0,36	0,324	1,29	0,180	0,61
236	1,195	-0,02	0,277	-0,35	0,163	-0,39
265	1,349	1,27	0,286	-0,03	0,170	0,02
285	1,230	0,27	0,330	1,50	0,190	1,20
291	1,130	-0,56			0,210	2,38 E
508	1,236	0,32	0,262	-0,87	0,156	-0,80
–	–	--	–	--	–	--
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	14		13		14	
Mittelwert	1,197		0,287		0,170	
Vergleich-Stdabw.	0,092		0,021		0,016	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,72 %		7,46 %		9,67 %	
Referenzwert	1,139		0,283		0,150	
Soll-Stdabw.	0,120		0,029		0,017	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,958		0,230		0,136	
ob. Toleranzgr.	1,437		0,344		0,204	

	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)	14		13		14	
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	
2	0,959	-0,67	1,067	-0,06	0,066	-0,36
23	0,966	-0,60	1,003	-0,65	0,070	0,22
33	1,069	0,40	0,976	-0,90	0,084	2,23 E
97	0,989	-0,37	1,107	0,32	0,065	-0,51
159	1,107	0,77	1,122	0,46	0,068	-0,07
171	0,755	-2,65 BE	0,980	-0,87	0,067	-0,17
175	0,910	-1,14	1,120	0,44	0,060	-1,24
184	1,030	0,02	1,035	-0,35	0,069	0,03
230	1,090	0,61	1,220	1,37	0,072	0,51
236	1,018	-0,09	1,085	0,11	0,062	-0,93
265	1,133	1,03	1,069	-0,04	0,067	-0,22
285	1,010	-0,17	1,200	1,18	0,082	1,97
291	1,050	0,22			0,066	-0,36
508	1,027	-0,01	0,965	-1,01	0,061	-1,09
–	–	--	–	--	–	--
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	14		13		14	
Mittelwert	1,028		1,073		0,068	
Vergleich-Stdabw.	0,063		0,082		0,007	
Rel.Vergleich-Stdabw.	6,14 %		7,60 %		10,16 %	
Referenzwert	0,960		1,095		0,058	
Soll-Stdabw.	0,103		0,107		0,007	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,822		0,858		0,055	
ob. Toleranzgr.	1,233		1,288		0,082	

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
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)		13	13		14	
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

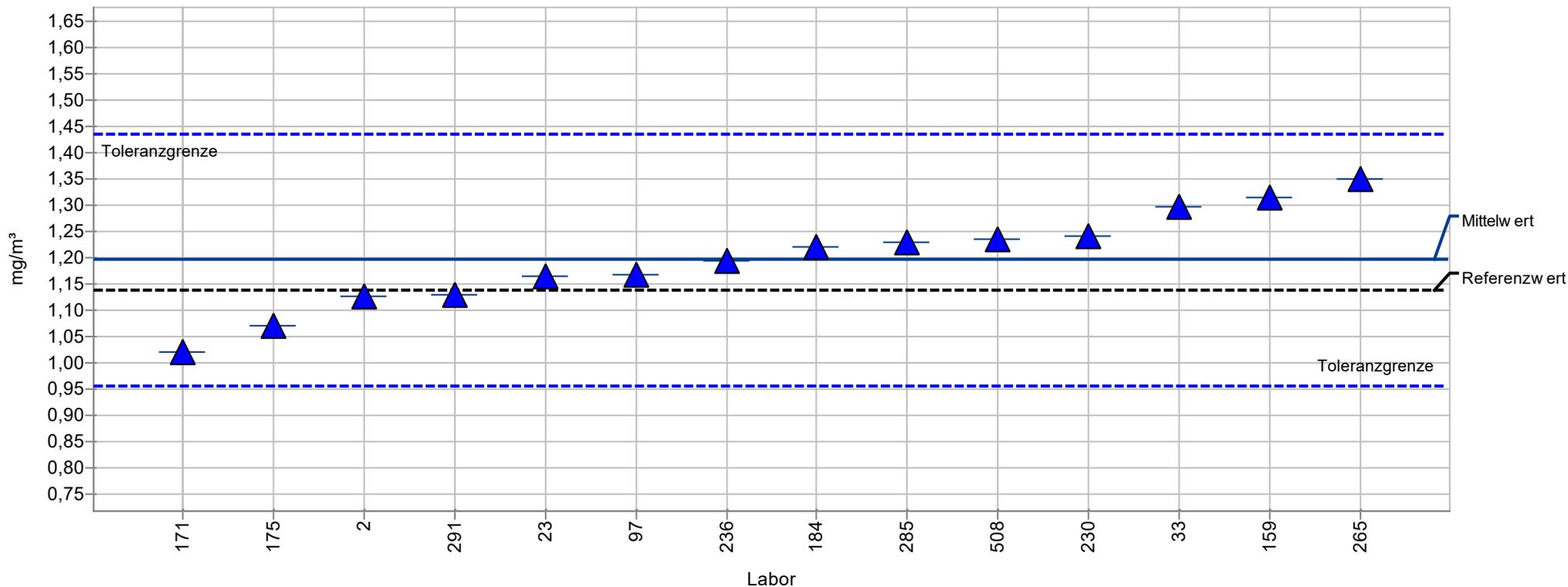
Probe 3

	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	
2	0,404	-0,72	0,899	-0,09	0,122	-0,60	0,755	-0,49
23	0,432	-0,07	0,854	-0,59	0,133	0,25	0,771	-0,31
33	0,447	0,28	0,822	-0,95	0,144	1,07	0,713	-0,98
97	0,419	-0,37	0,952	0,49	0,129	-0,06	0,784	-0,15
159	0,459	0,55	0,945	0,41	0,123	-0,52	0,710	-1,02
171	0,321	-2,62 BE	0,864	-0,48	0,130	0,02	0,675	-1,42
175	0,390	-1,04	0,960	0,58	0,120	-0,75	0,740	-0,67
184	0,425	-0,23	0,868	-0,44	0,129	-0,06	0,764	-0,39
230	0,460	0,57	1,040	1,46	0,135	0,40	0,900	1,20
236	0,432	-0,07	0,838	-0,77	0,127	-0,21	0,935	1,61
265	0,486	1,17	0,913	0,06	0,133	0,25	0,904	1,25
285	0,440	0,11	1,020	1,24	0,146	1,25	0,900	1,20
291	0,425	-0,23			0,127	-0,21		
508	0,438	0,07	0,823	-0,93	0,119	-0,83	0,812	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	14		13		14		13	
Mittelwert	0,435		0,908		0,130		0,797	
Vergleich-Stdabw.	0,025		0,072		0,008		0,086	
Rel.Vergleich-Stdabw.	5,72 %		7,93 %		6,19 %		10,76 %	
Referenzwert	0,397		0,920		0,114		0,749	
Soll-Stdabw.	0,044		0,091		0,013		0,086	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,76 %	
unt. Toleranzgr.	0,348		0,726		0,104		0,626	
ob. Toleranzgr.	0,522		1,089		0,156		0,969	

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
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)		13	13		14		13	
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$								

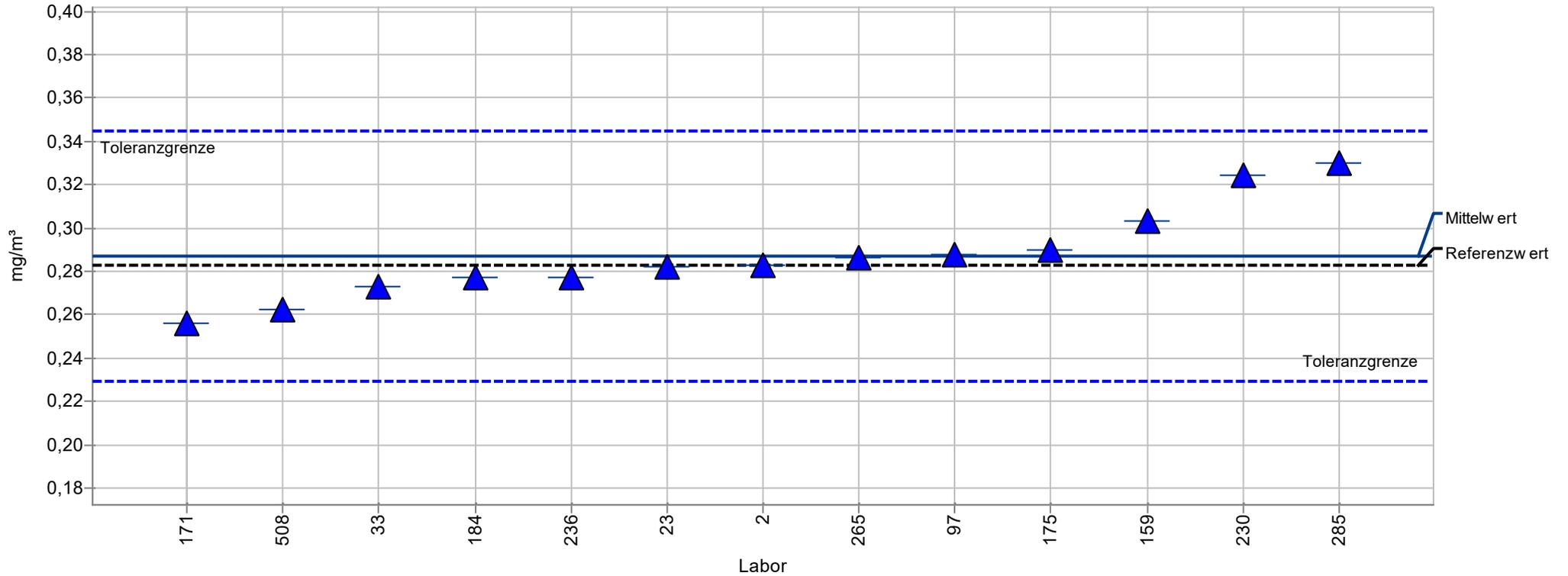
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	1,197 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,092 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,72%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	1,139 mg/m ³
Anzahl Labore:	14	Toleranzbereich:	0,958 - 1,437 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



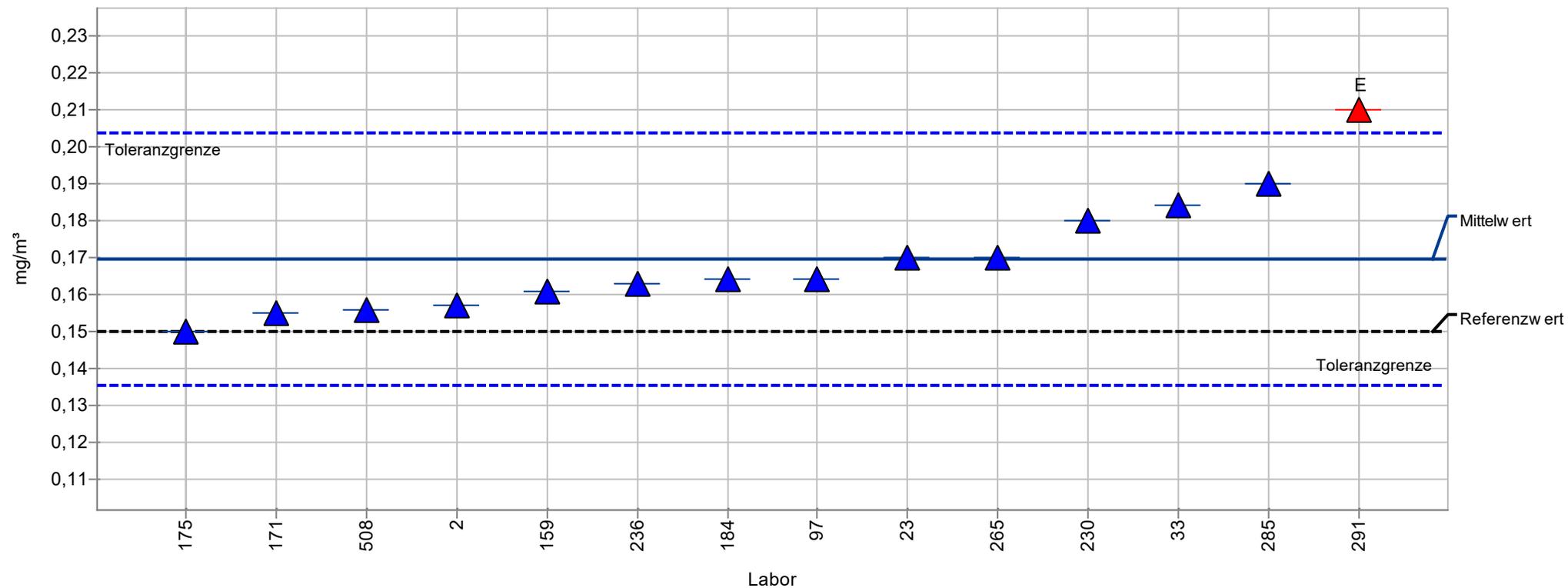
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,287 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,021 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,46%
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)



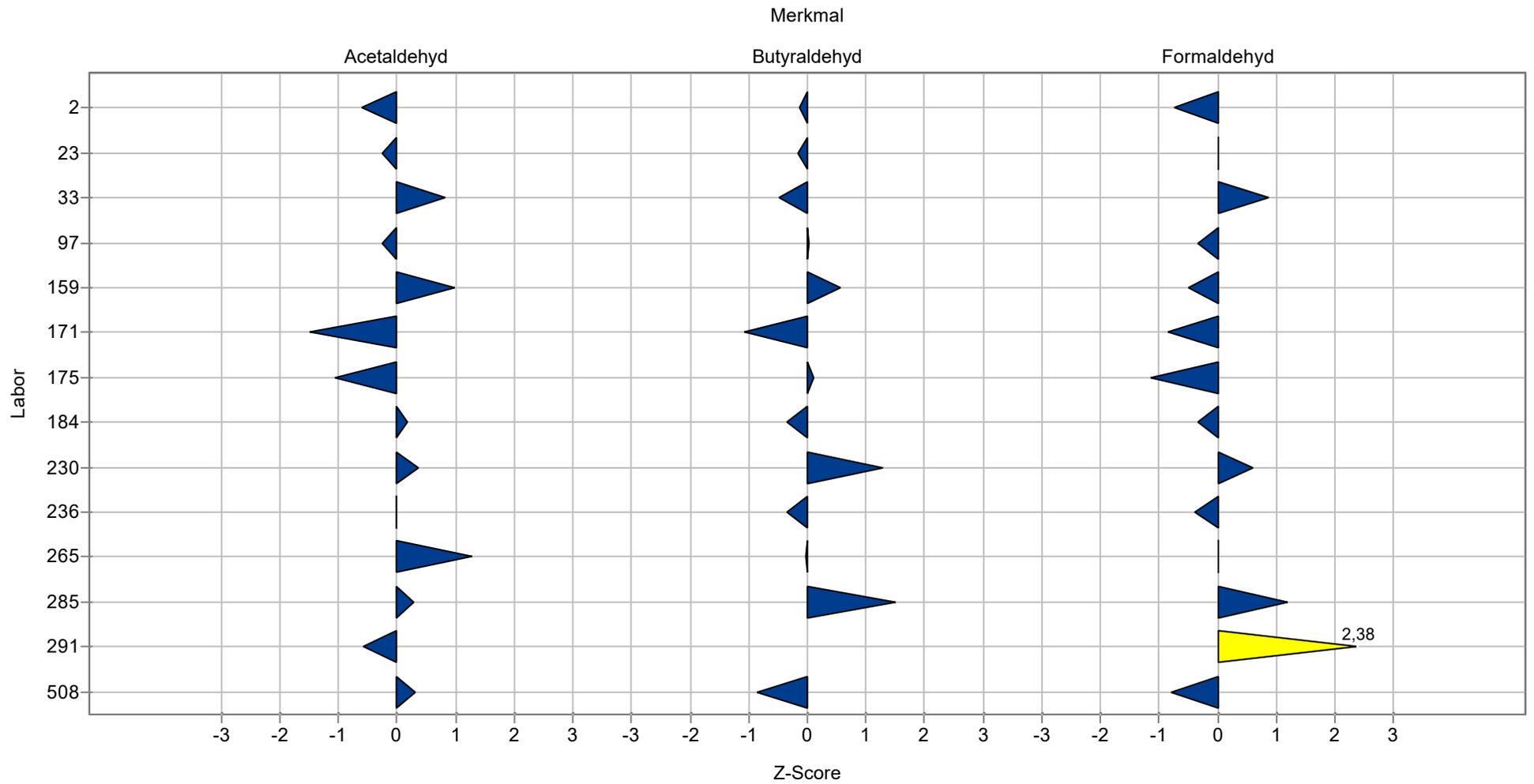
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,170 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,016 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	9,67%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,150 mg/m ³
Anzahl Labore:	14	Toleranzbereich:	0,136 - 0,204 mg/m ³ (Z-Score ≤ 2,00)



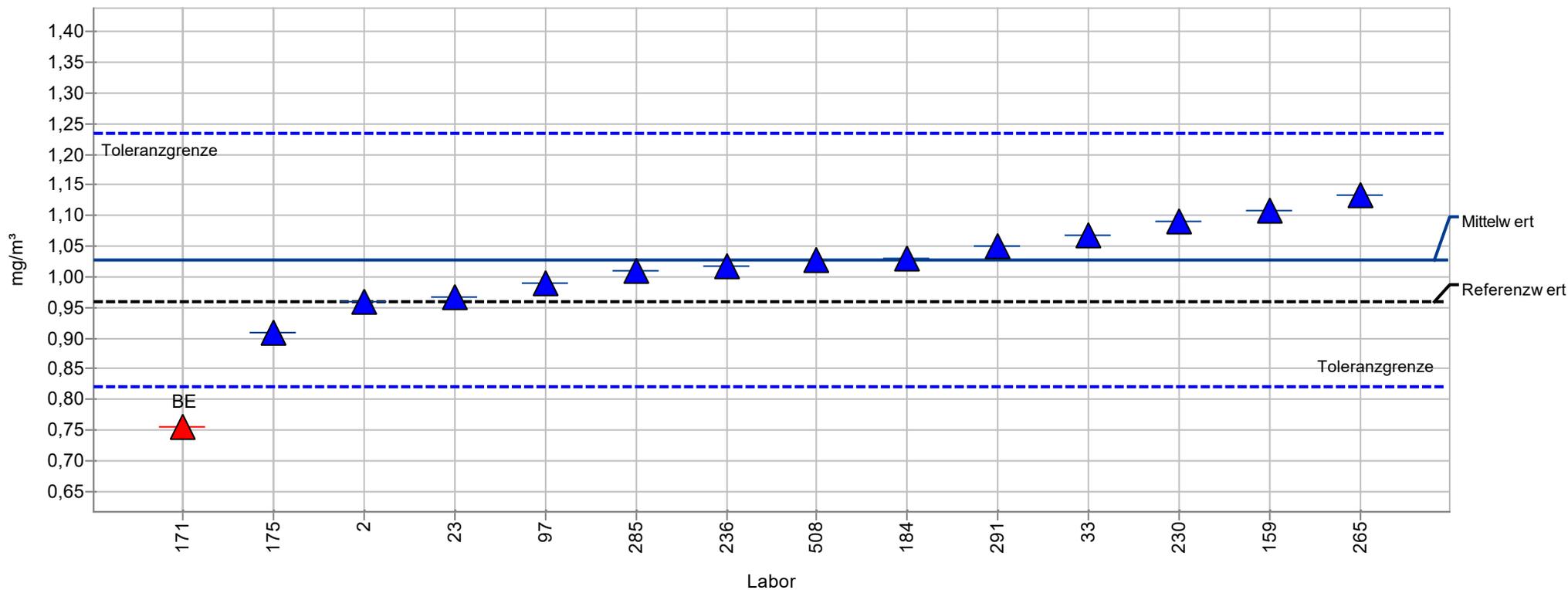
Übersicht Z-Scores

Probe: 1



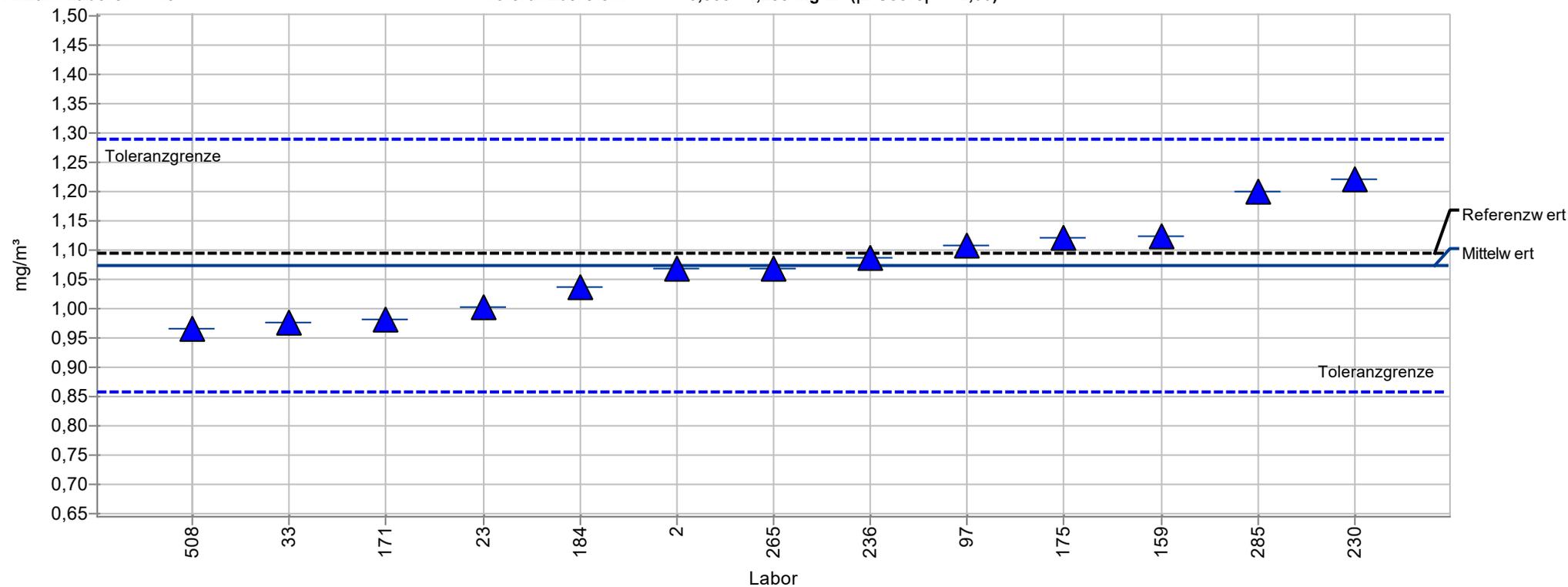
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	1,028 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,063 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,14%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,960 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,822 - 1,233 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



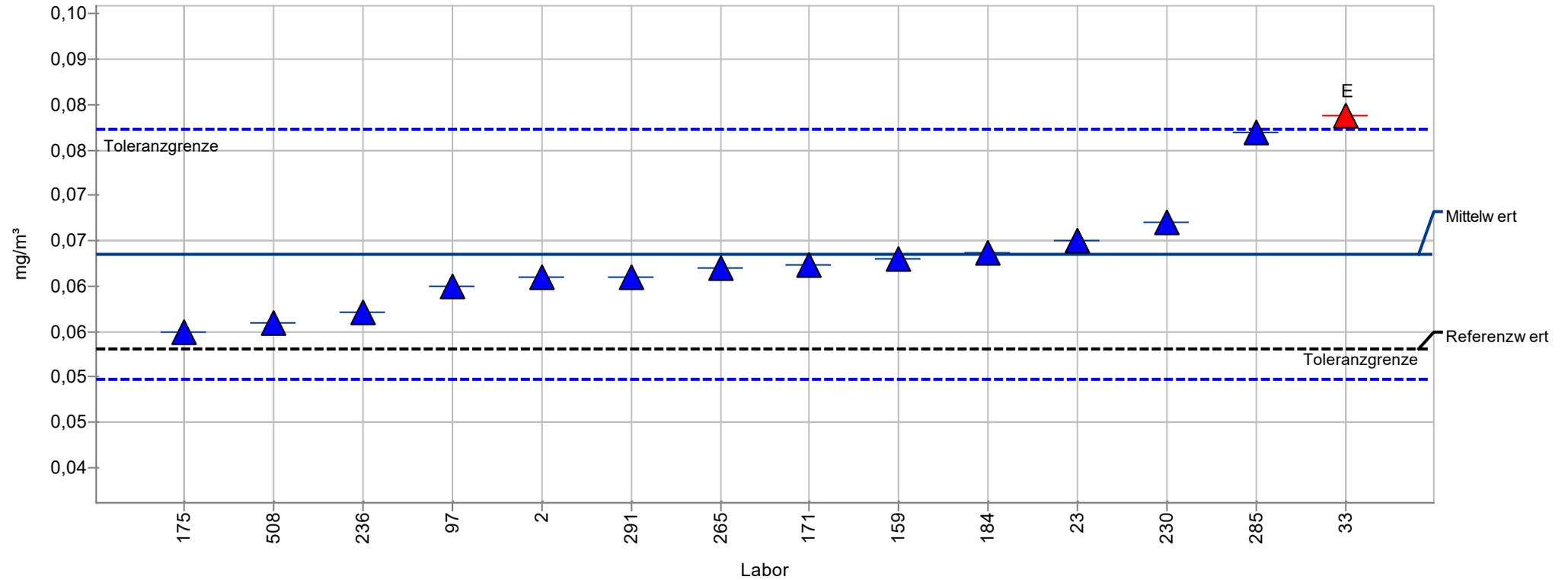
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	1,073 mg/m³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,082 mg/m³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,60%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	1,095 mg/m³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,858 - 1,288 mg/m³ (Z-Score <= 2,00)



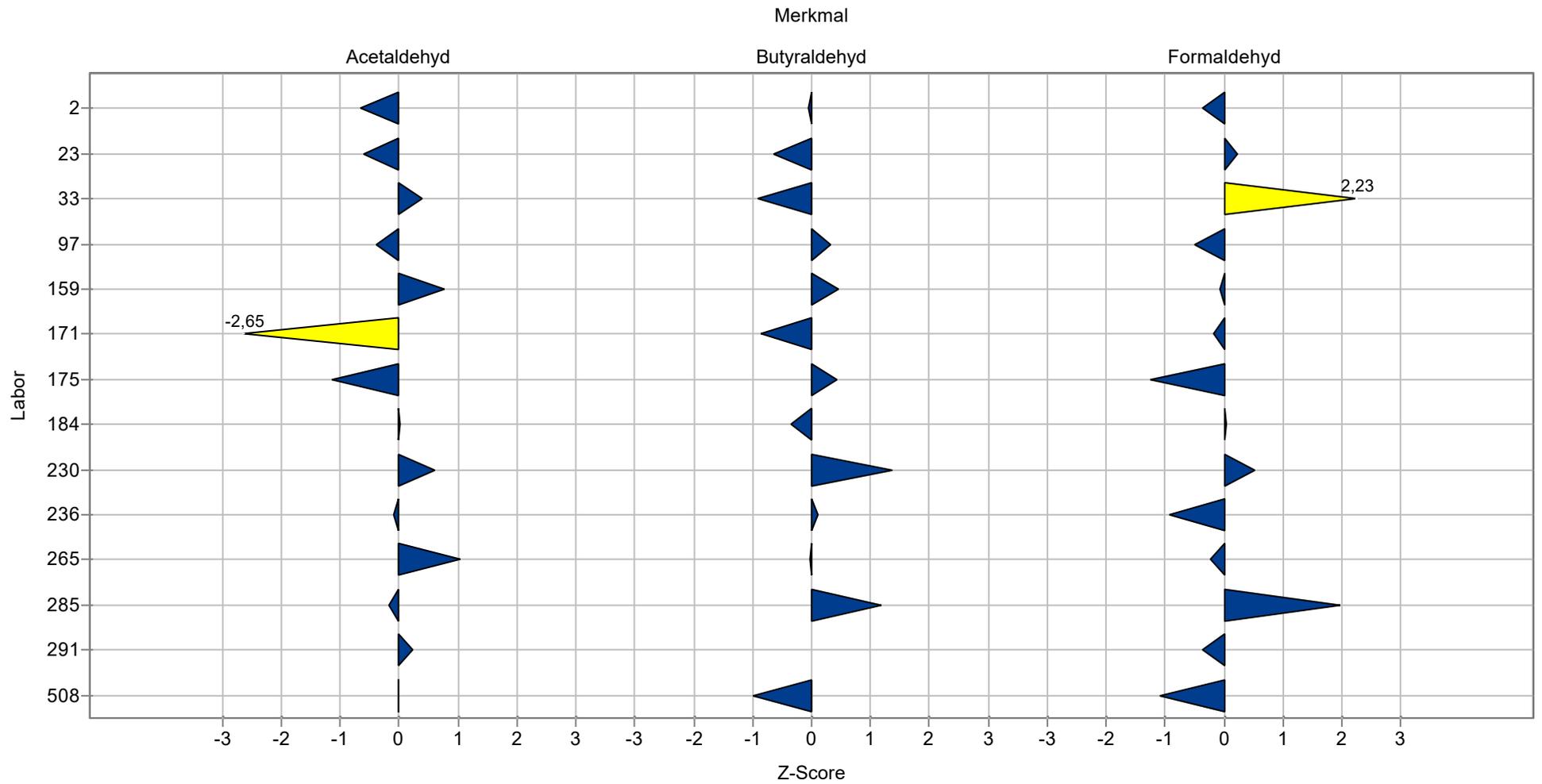
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,068 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,007 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	10,16%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,058 mg/m ³
Anzahl Labore:	14	Toleranzbereich:	0,055 - 0,082 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



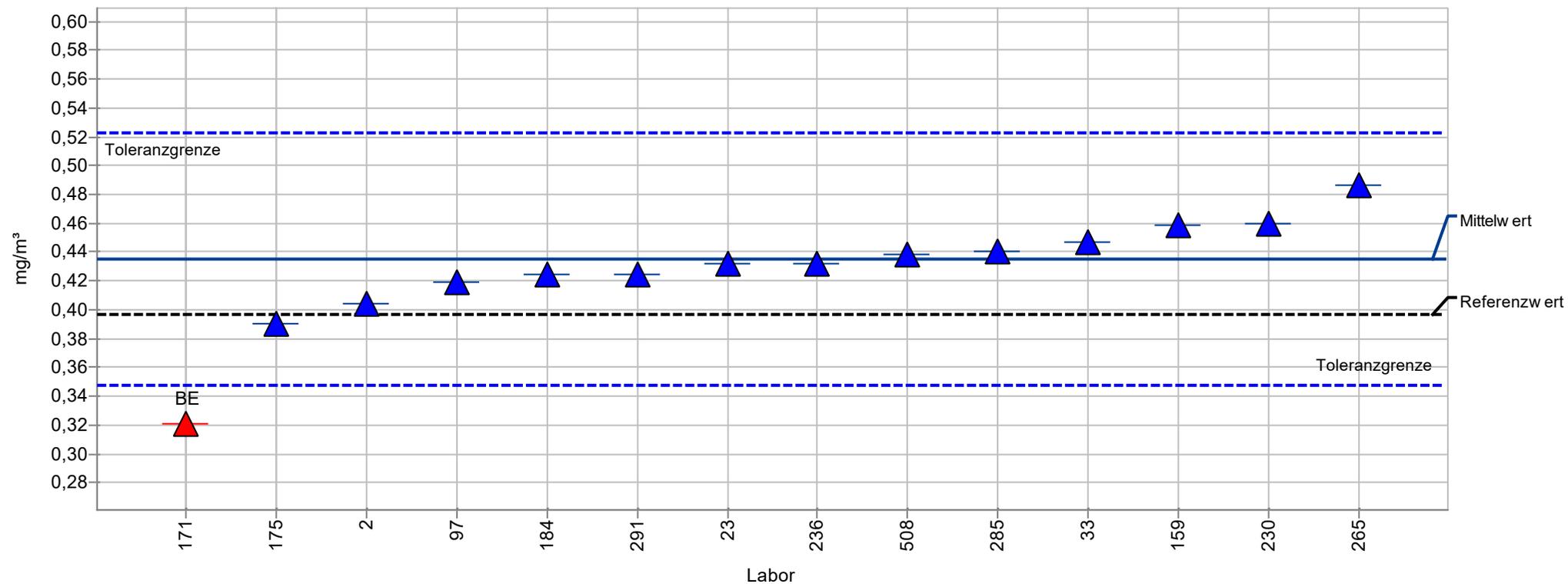
Übersicht Z-Scores

Probe: 2



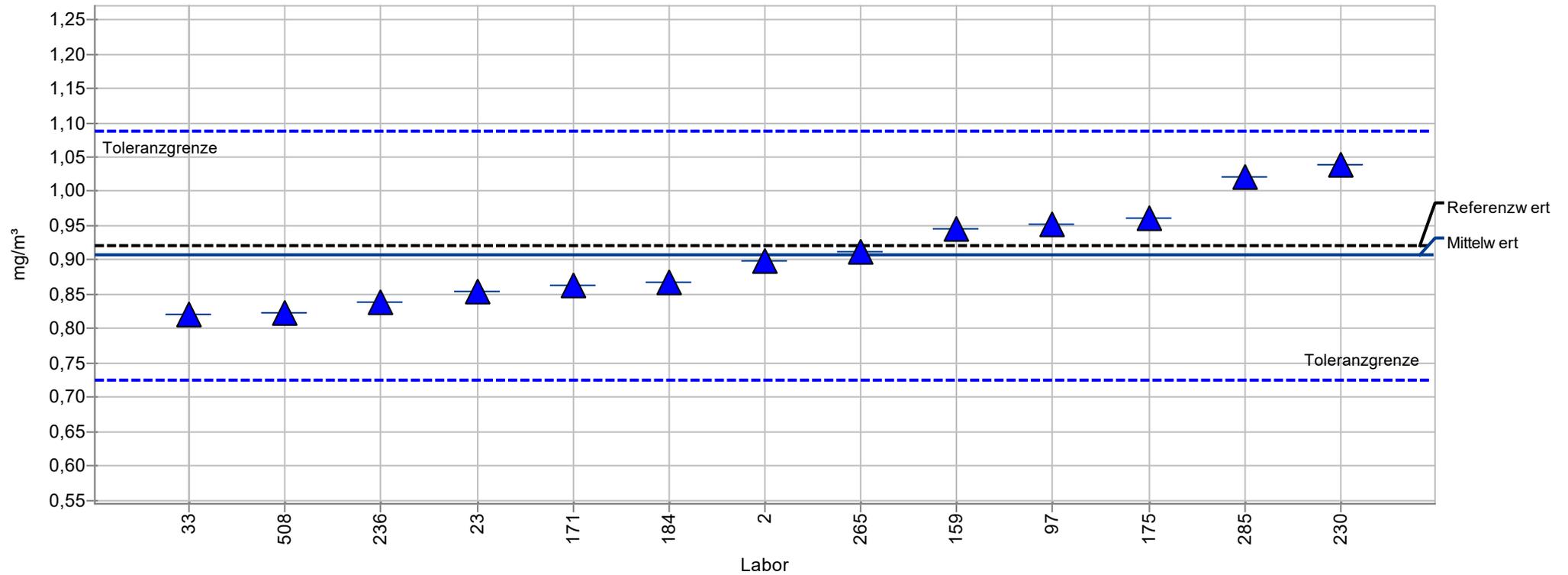
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,435 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,025 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,72%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,397 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,348 - 0,522 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



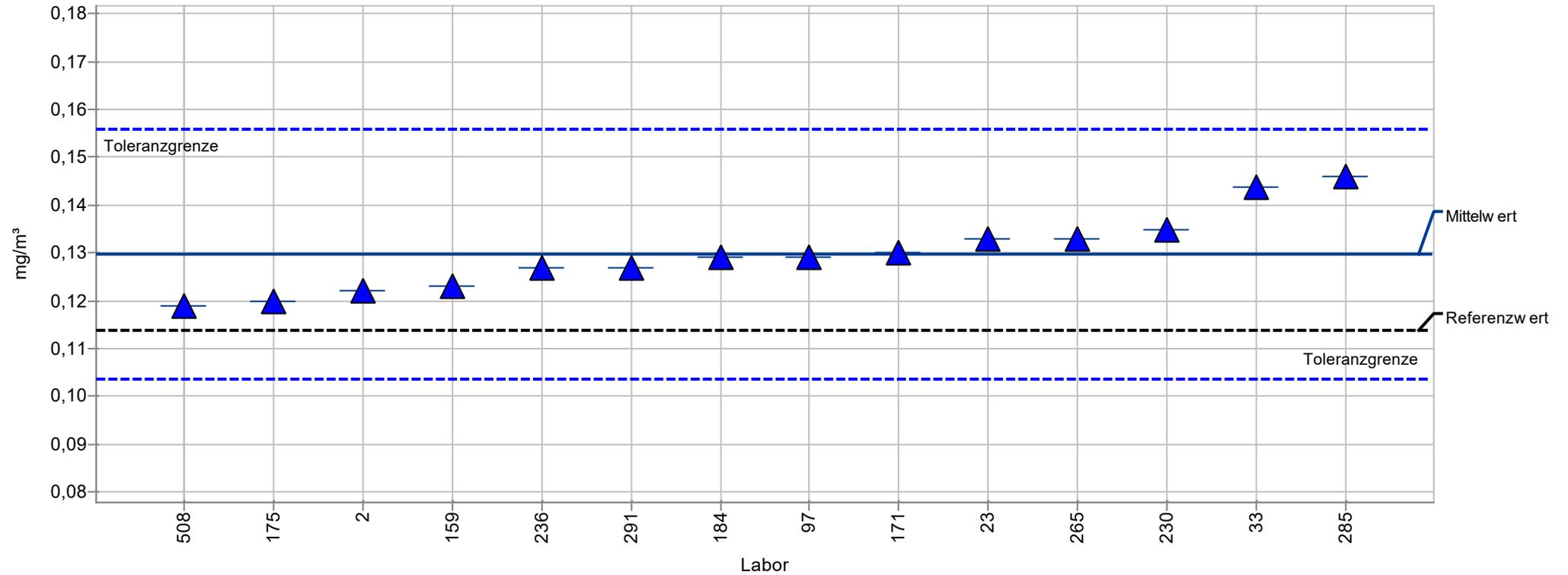
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,908 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,072 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,93%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,920 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,726 - 1,089 mg/m ³ (Z-Score ≤ 2,00)



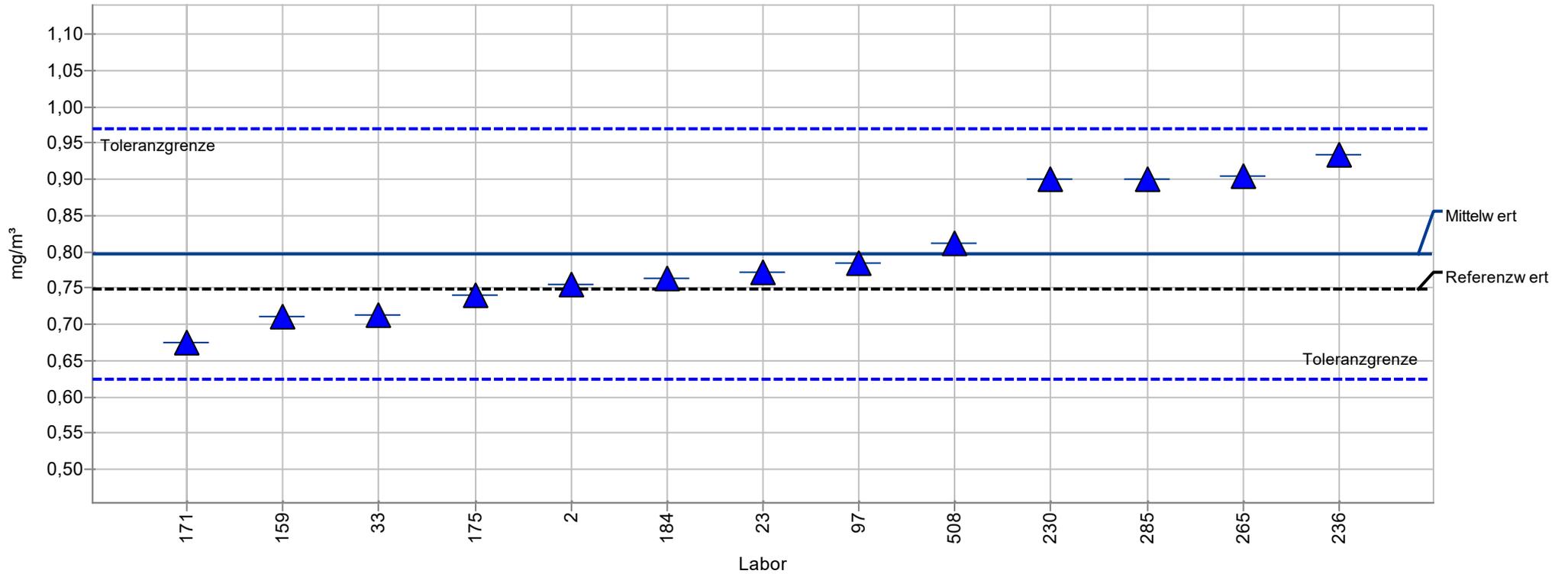
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,130 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,008 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,19%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,114 mg/m ³
Anzahl Labore:	14	Toleranzbereich:	0,104 - 0,156 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



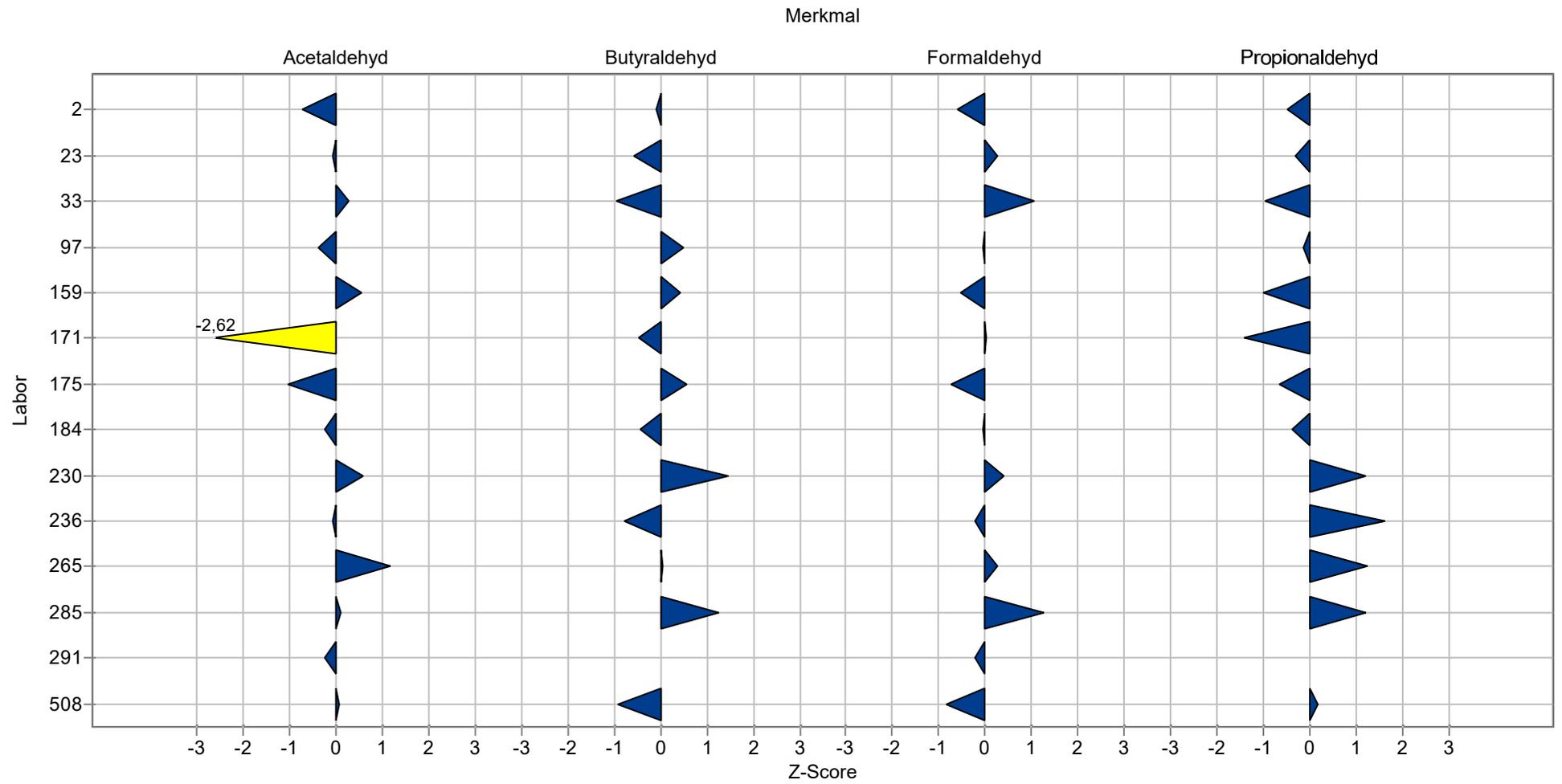
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,797 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,086 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	10,76%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,76% (Limited)	Referenzwert:	0,749 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,626 - 0,969 mg/m ³ (Z-Score ≤ 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
2	LpDNPH S10, Fa. Supelco , No. 21014	Aircheck	1 L/Min.
23	DNPH Kartusche von Supelco	BIVOC 2	800ml/min
33	Waters DNPH Silicagel WAT 039550	SKC Personal Air Sampler 224PCMTX8	0,1; 0,15; 0,2 L/min
97	Supelco S10 DNPH-Kartuschen	BiVOC / SG350ex	1 l/min / 0,333 l/min
159	Waters Sep-Pak XPoSure Aldehyd Sampler	SG 2500ex	1,0 Liter/min
171	LpDNPH S10x Cartridge; Supelco Analytical	Gilian GilAir Plus	2 l/min
175	Water SepPak	GSA 5100, SKC Pocket Pump and SKC Pocket Touch	100, 200, 400, 1000, 1500 ml/min
184	Supelco Lp DNPH S10	Gilan Gilair+; GSA SG 4000	0,24 - 0,26 l/min
230	DNPH, SEP-PAK XPosur, Fa. Waters	Holbach, BIVOC 2	1l/min
236	SKC Röhrchen Nr. 226-119	Gilian LFS 113	100 ml/min
265	Waters DNPH Kartuschen Shortbody	Desaga GS312	1,0 l/min
285	SKC DNPH coated silica gel	SKC 224-PCXR8	0,33 l/min
291	LP-DNPH-10 Vol. 3ml von Sigma	Honold	1 l/min
508	Waters DNPH Kartuschen Shortbody	Desaga GS312	1,0 l/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer	Analysenmethode
2	Defender 530	10 Min. und 20 Min.	IFA-Arbeitsmappe Kennzahl 6045
23	BIOS Definer 220 M	62,5min, 125min	i.A. nach ISO 16000-3 (Aldehyde/Ketone)
33	Bios Defender 510	120 min	IFA 6045
97	Defender 510H / Defender 510L	45 Minuten	HPLC
159	DryCal	30 min und 60 min	BGN-Methode 2017-01 2P, HPLC, PN mit DNPH
171	TSI 4100	60 min	ISO 16000-3
175	TSI 4100	15 min und 2 h	SS-ISO 16000:3
184	DryCal DC Lite	117 - 120 min	IFA 6045
230	TSI 4100	30 Minuten	DIN EN ISO 16000-3
236	Definer 220 Bios DryCal	2 h	interne SOP 81.40 angelehnt an NIOSH-Methode Nr. 2016
265	Gilian Gilibrator	10-40 min	DIN ISO 16000-3
285	DryCal Defender 310	zwischen 10 und 60 min mehrere Wiederholungen	DIN ISO 16000-3 (2013-01)
291	interne Geräteanzeige	120 min	DIN EN ISO 16000-3:2013-01
508	Gilian Gilibrator	10-40 min	DIN ISO 16000-3

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2018

Teilnehmer	Beginn Probenvorbereitung	Lagerzeit nach der Probenahme	Datum der Analyse
2	22.10.2018	Ja, für 2 Tage im Kühlschrank bei 4°C.	24.10.2018
23	29.10.2018	nein	29.10.2018
33	18.10.2018	Im Kühlschrank < 1 Tage	18.10.2018
97	26.10.2018		26.10. - 27.10.2018
159	19.10.2018	6 Tage Raumtemperatur	25.10.2018 und 14.11.2018
171	22.10.2018	k.A.	23.10.2018
175	6. und 7. Nov	1 Tag	6. und 7. Nov
184	24.10.2018	Messung erfolgte direkt nach der Desorption	24.10.2018
230	22.10.2018	nein	22.10. 2018
236	18.10.2018	nein	18.10.2018
265	18.10.2018	1 Tag / -18°C	18.10.2018
285	19.10.2018	nein umgehende Analyse	19.10.2018
291	17.10.2018	ja, über Nacht, Kühlschrank	18.10.2018
508	18.10.2018	1 Tag/ -18°C	18.-19.10.2018

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
2	Acetonitril und 85% Phosphorsäure	5 mL Acetonitril und 25µL Phosphorsäure
23	Acetonitril	5ml
33	Acetonitril	6 ml
97	Acetonitril	
159	Acetonitril mit DNPH u. H3PO4 (in 200 ml ACN: 250 mg DNPH)	5 ml
171	Acetonitril	1 ml
175	Acetonitril	2 ml
184	Acetonitril	5 ml
230	Acetonitril	10 ml
236	Acetonitril	3 ml
265	Acetonitril	2 ml
285	Acetonitril	2 ml
291	Acetonitril	5 ml
508	Acetonitril	2 ml

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2018

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Autosampler
2	Agilent 1200 SL	Nein
23	HPLC/DAD 20A Shimadzu System	nein
33	BinPump G1312A HP, DAD G1315A HP, ALS G1313A HP	Nein, Raumtemperatur
97	HPLC-Anlage Shimadzu LC 10	
159	Tern. Gradientenpumpe, DAD (HP 1100/1200 Serie Agilent)	nein
171	Agilent Technologies 1260, DAD Detektor	nicht gekühlt
175	Vanquish Thermo	Ja 10
184	Agilent 1100 Serie	Ungekühlt
230	Fa. Agilent	nein
236	Agilent Technologies Infinity 1260 mit DAD Detektor	nein
265	Shimadzu	ja, 15°C
285	HPLC Dionex U-3000, Pumpe: LPG-3400 SD, Detektor: DAD-3000; Autosampler: WPS-3000SL	ungekühlt
291	API 2000 Gerät (LC-MS/MS), MS-Detektor, negativ Modus	ja, 20°C
508	Shimadzu	ja, 15°C

Teilnehmer	Trennsäule	Flussrate HPLC
2	Ascentis Express RP-Amide	0,6mL/Min
23	Synergi 4µmHydro-RP 80A LC Column 250x4,6mm	1ml/min
33	Dr. Maisch Reprosil pur 120 C18-AQ 150x4 mm	1,2 ml/min
159	ODS Hypersil 250x4.0mm; 5µm von Agilent mit Vorsäule	0,8 ml/min
171	Nucleodur C18 (Isis 3µm, 250x4mm), Machery&Nagel	0,5 ml/min
175	Synchronis C18, 100x2,1 mm 1,7µ	0,3 ml/min
184	EC 50/3 NUCLEODUR Sphinx RP, 1,8µm	0,9 ml/min
230	MZ PAH C 18, 5 µm	0,5ml/min
236	Pursuit C18 100x2,0 mm 3µm	0,2 ml/min
265	Agilent Zorbax RRHD Eclipse Plus C18, 2,1x150mm, 1,8µm	0,25 ml/min
285	Restek Allure AK 5µm, 200x4.6mm	1,5 ml/min
291	Phenomenex C18 Gemini 150 mm Länge; 3 mm ID; 5 fÊm Partikelgrose	0,4 ml/min
508	Agilent Zorbax RHHH Eclipse Plus C18, 2,1x150mm, 1,8 µm	0,25 ml/min

Teilnehmer	Laufmittel
2	Wasser/Acetonitril

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2018

Teilnehmer	Laufmittel
23	A: Wasser, B: Acetonitril+5% Wasser
33	Eluent A: Acetonitril Eluent B: Wasser
159	Methanol/Wasser/Acetonitril
171	Acetonitril/Wasser
175	Acetonitril/Wasser
184	H ₂ O+10% THF / ACN
230	dest. Wasser/Acetonitril, Gradientenprogramm
236	Wasser/Acetonitril 40:60
265	Acetonitril/Wasser 55:45
285	Acetonitril / Wasser
291	A: 50 % ACN 50 % Wasser 100 mM Ammoniumacetat 0,04 % Ammoniumhydroxid; B:90 % ACN 10 % Wasser 100 mM Ammoniumacetat 0,04 % Ammoniumhydroxid
508	Acetonitril / Wasser 55:45

Teilnehmer	Wiederfindungsraten	Messwellenlänge	Säulentemperatur
2	Nein	360 nm bzw . 370 nm	30°C
23	nein	360nm	25° C
33	Nein, da Wiederfindung in Ordnung	365 nm	Raumtemperatur
159	ja	365 nm; 4 nm BW	27°C
171	nein	365.4; Ref 590	30°C
175	Nein	360	10
184	nein	360 nm	40°C
230	nein	362	40°C
236	nein	360 nm	33 Grad
265	nein	356 nm	45°C
285	nein	360 nm	30°C
291	nein	s. o.	30°C Säulenofentemp.
508	nein	356 nm	45 °C