

# Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

## Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 12./13. November 2019

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 1

	Acetaldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
26	0,63	-0,22	0,193	-0,59	0,35	-0,29
59	0,56	-1,30	0,185	-0,99	0,32	-1,29
65	0,68	0,67	0,212	0,32	0,39	0,80
84	0,64	-0,08	0,218	0,61	0,37	0,11
107	0,63	-0,11	0,201	-0,21	0,37	0,22
116	0,65	0,19	0,212	0,32	0,40	1,10
172	0,54	-1,53	0,172	-1,63	0,31	-1,48
230	0,76	1,89	0,227	1,05	0,38	0,39
231	0,57	-1,03	0,174	-1,53	0,29	-1,95
233	0,68	0,63	0,212	0,34	0,40	0,87
245	0,77	1,93	0,239	1,64	0,43	1,90
249	0,58	-1,00	0,211	0,27	0,34	-0,57
251	0,61	-0,48	0,210	0,22	0,38	0,44
283	0,67	0,45	0,209	0,18	0,35	-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	14		14		14	
Mittelwert	0,64		0,205		0,36	
Vergleich-Stdabw.	0,07		0,019		0,04	
Rel.Vergleich-Stdabw.	10,66 %		9,20 %		10,65 %	
Referenzwert	0,59		0,175		0,33	
Soll-Stdabw.	0,06		0,021		0,04	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,51		0,164		0,29	
ob. Toleranzgr.	0,77		0,246		0,44	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der	14		14		14	

---

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

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 2

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
26	0,41	-0,18	0,84	-0,22	0,085	-0,62	0,57	-0,20
59	0,41	-0,03	0,81	-0,53	0,091	0,09	0,59	0,07
65	0,43	0,48	0,93	0,78	0,091	0,09	0,62	0,65
84	0,40	-0,25	0,87	0,17	0,092	0,20	0,60	0,36
107	0,42	0,06	0,89	0,36	0,090	-0,02	0,61	0,43
116	0,43	0,33	1,02	1,88	0,097	0,76	0,66	1,28
172	0,35	-1,46	0,67	-2,23 E	0,074	-1,79	0,49	-1,51
230	0,46	1,08	0,91	0,61	0,092	0,20	0,52	-1,05
231	0,37	-1,02	0,81	-0,56	0,075	-1,68	0,48	-1,79
233	0,45	0,89	0,93	0,83	0,094	0,47	0,64	0,96
245	0,49	1,81	1,01	1,72	0,103	1,42	0,69	1,78
249	0,36	-1,19	0,79	-0,84	0,092	0,26	0,54	-0,67
251	0,39	-0,69	0,72	-1,61	0,093	0,31	0,59	0,20
283	0,42	0,19	0,83	-0,34	0,093	0,31	0,55	-0,50
–	–	--	–	--	–	--	–	--
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		14		14		14	
Mittelwert	0,41		0,86		0,090		0,58	
Vergleich-Stdabw.	0,04		0,10		0,008		0,06	
Rel.Vergleich-Stdabw.	9,10 %		11,56 %		8,60 %		10,31 %	
Referenzwert	0,37		0,82		0,078		0,54	
Soll-Stdabw.	0,04		0,09		0,009		0,06	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,33		0,69		0,072		0,47	
ob. Toleranzgr.	0,50		1,03		0,108		0,70	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der	14		14		14		14	

---

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

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 3

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
26	0,85	-0,38	0,46	-0,45	0,130	-0,77
59	0,90	0,19	0,46	-0,41	0,148	0,48
65	0,91	0,32	0,50	0,57	0,140	-0,09
84	0,84	-0,49	0,51	0,74	0,141	-0,02
107	0,86	-0,20	0,48	0,11	0,138	-0,23
116	0,89	0,15	0,55	1,56	0,147	0,41
172	0,74	-1,60	0,37	-2,24 E	0,117	-1,72
230	1,00	1,40	0,53	1,08	0,150	0,62
231	0,77	-1,19	0,43	-1,00	0,118	-1,64
233	0,97	1,06	0,52	0,88	0,153	0,82
245	1,06	2,12 E	0,57	2,00 E	0,168	1,90
249	0,79	-0,96	0,44	-0,75	0,146	0,34
251	0,83	-0,50	0,40	-1,61	0,140	-0,09
283	0,89	0,08	0,45	-0,50	0,141	-0,02
–	–	--	–	--	–	--
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		14		14	
Mittelwert	0,88		0,48		0,141	
Vergleich-Stdabw.	0,09		0,06		0,013	
Rel.Vergleich-Stdabw.	10,13 %		12,10 %		9,40 %	
Referenzwert	0,80		0,45		0,117	
Soll-Stdabw.	0,09		0,05		0,014	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,70		0,38		0,113	
ob. Toleranzgr.	1,05		0,57		0,169	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der	14		14		14	

---

Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	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

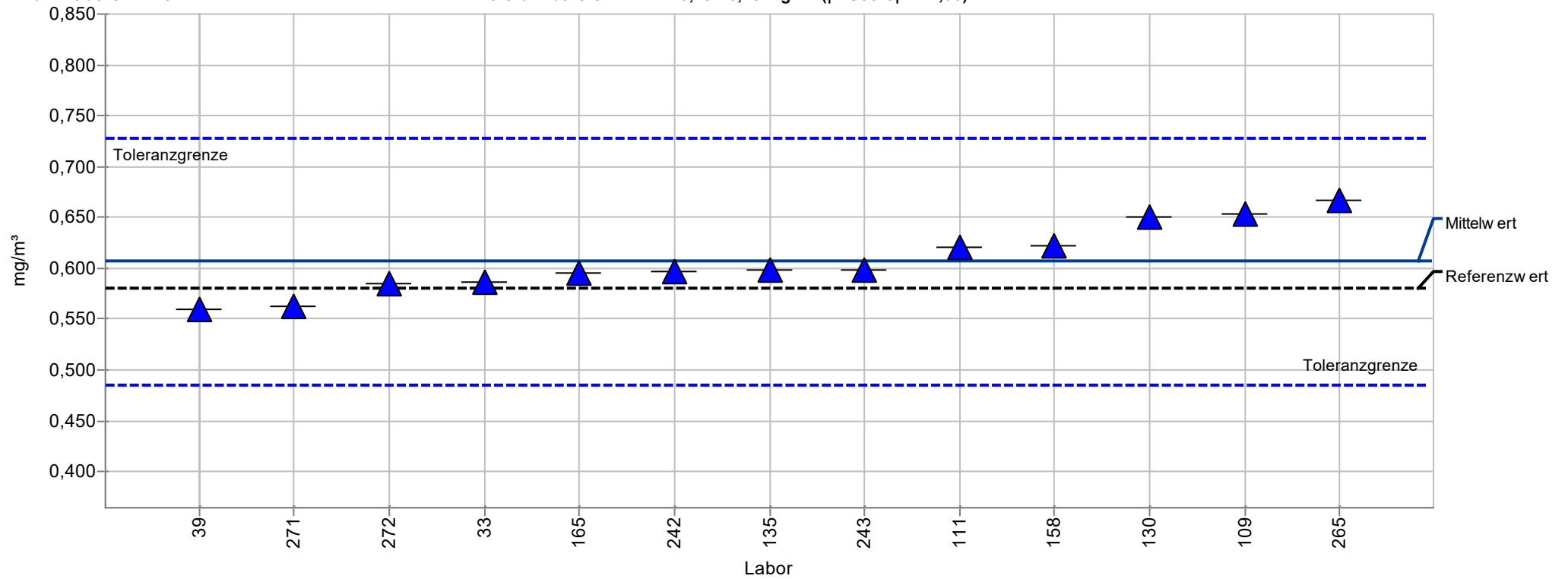
D: manuell entfernt

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

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

## Einzeldarstellung Mittelwerte

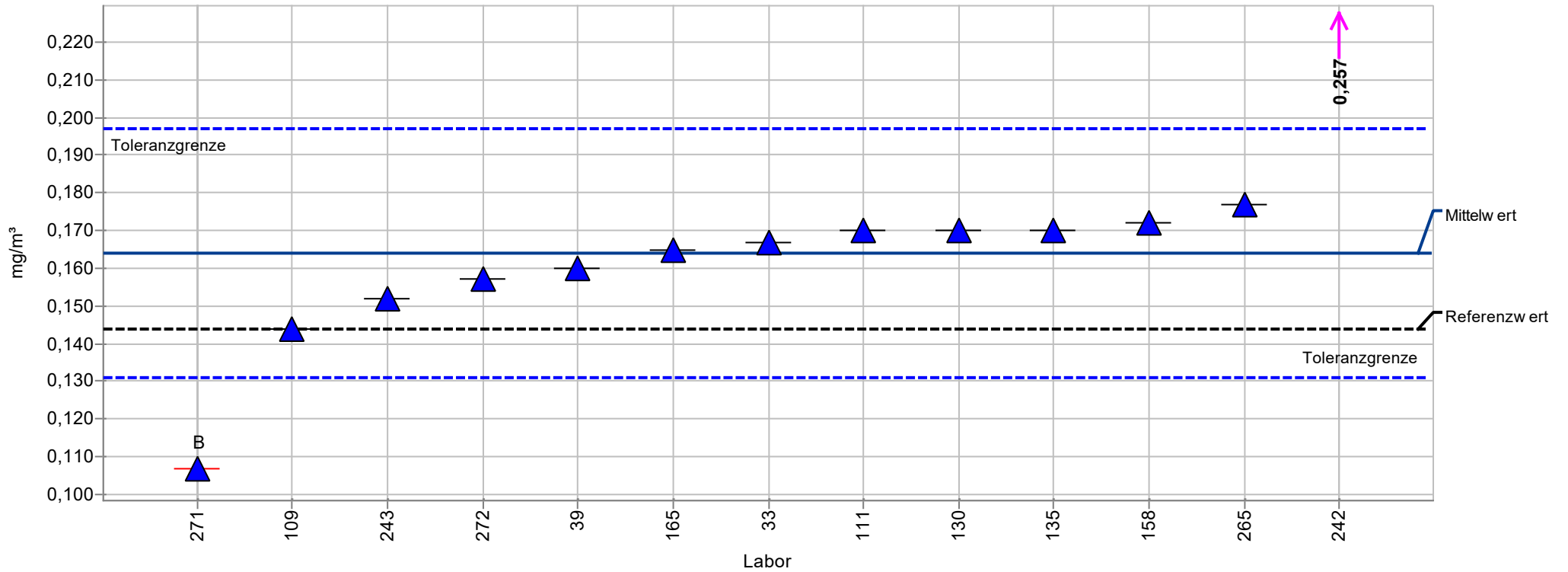
Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,61 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,03 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,54%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,58 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,49 - 0,73 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)





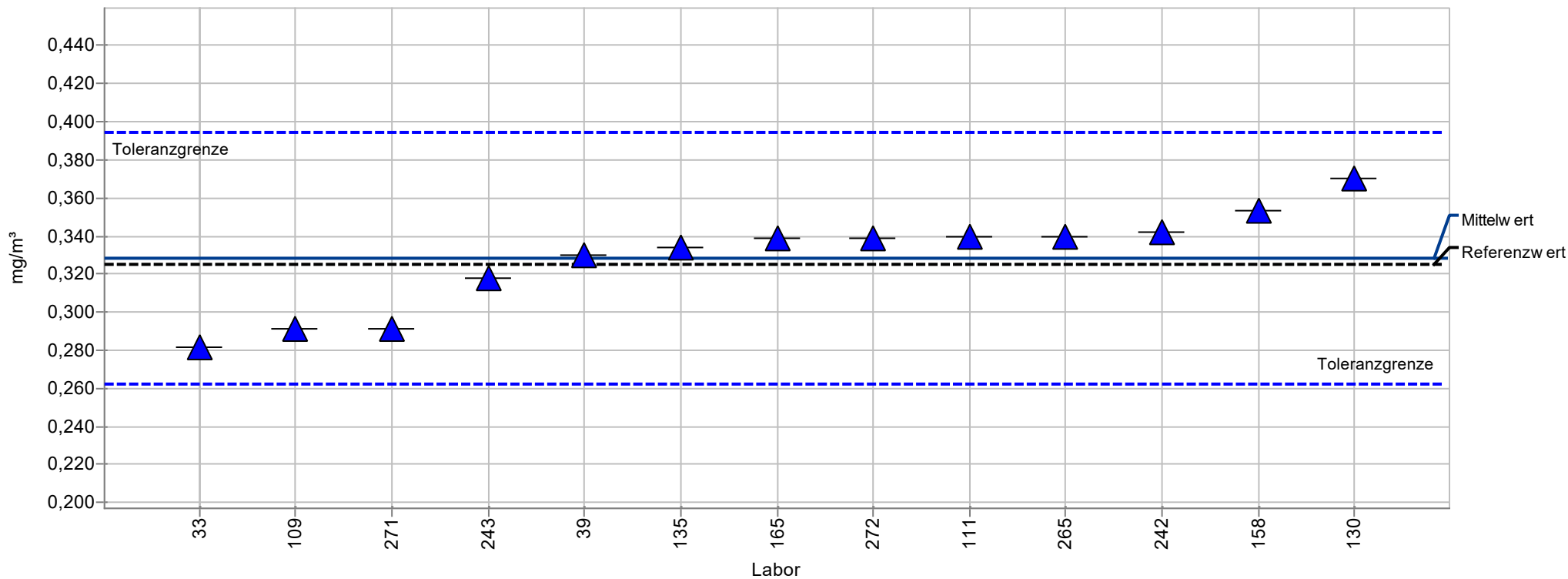
# Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,164 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,010 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,97%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,144 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	11	Toleranzbereich:	0,131 - 0,197 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



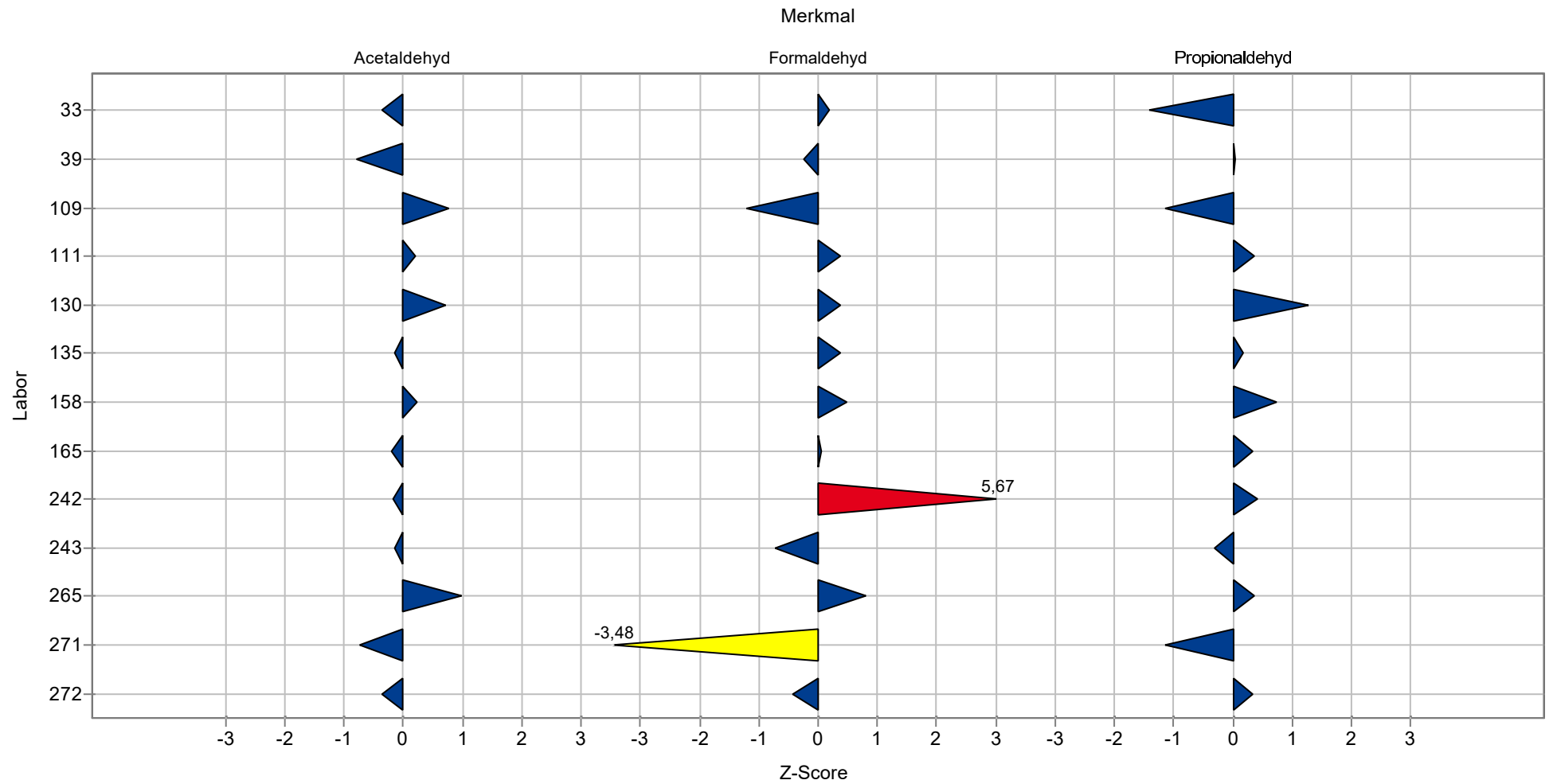
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,33 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,03 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,92%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,33 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,26 - 0,39 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



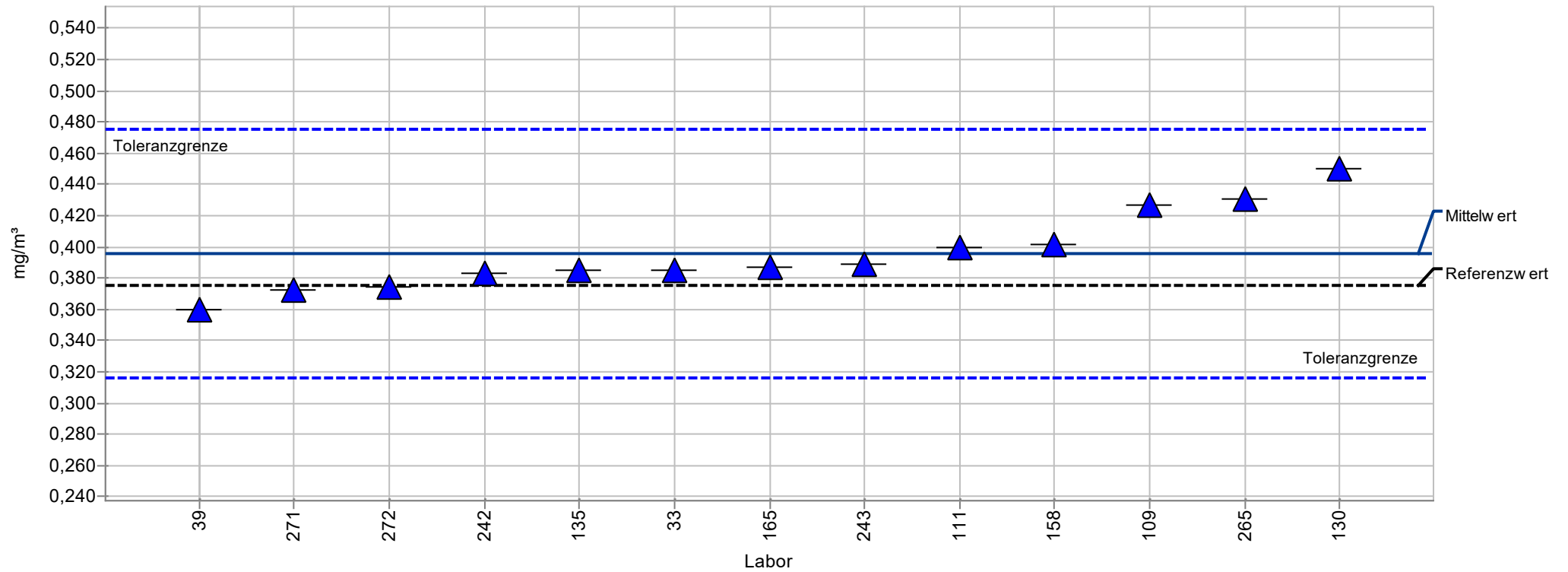
# Übersicht Z-Scores

Probe: 1



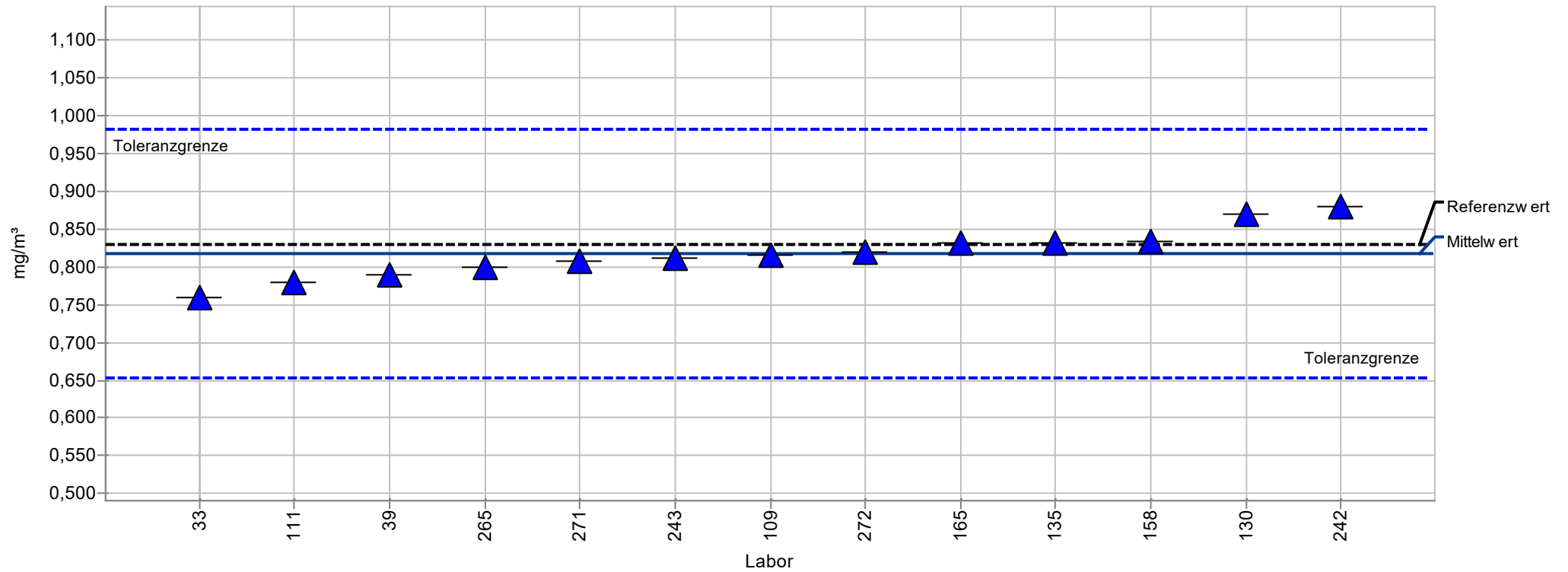
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,40 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,03 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,54%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,38 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,32 - 0,47 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



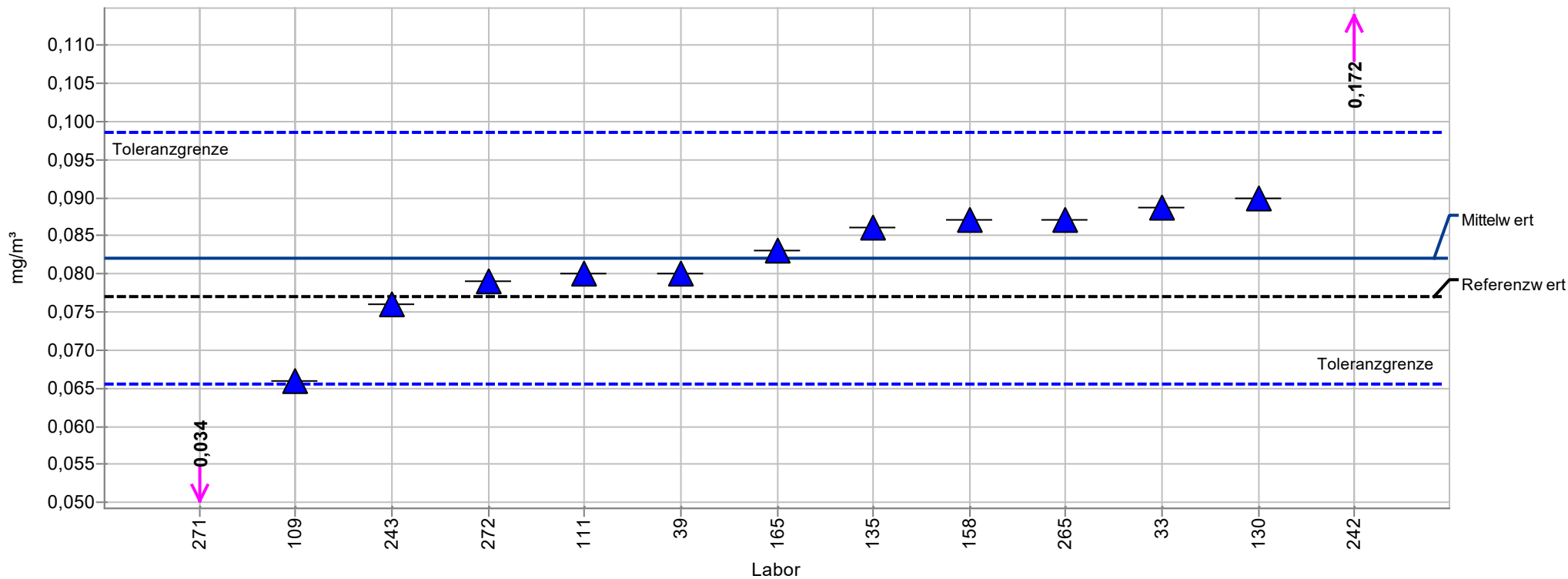
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,82 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,03 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,08%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,83 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,65 - 0,98 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



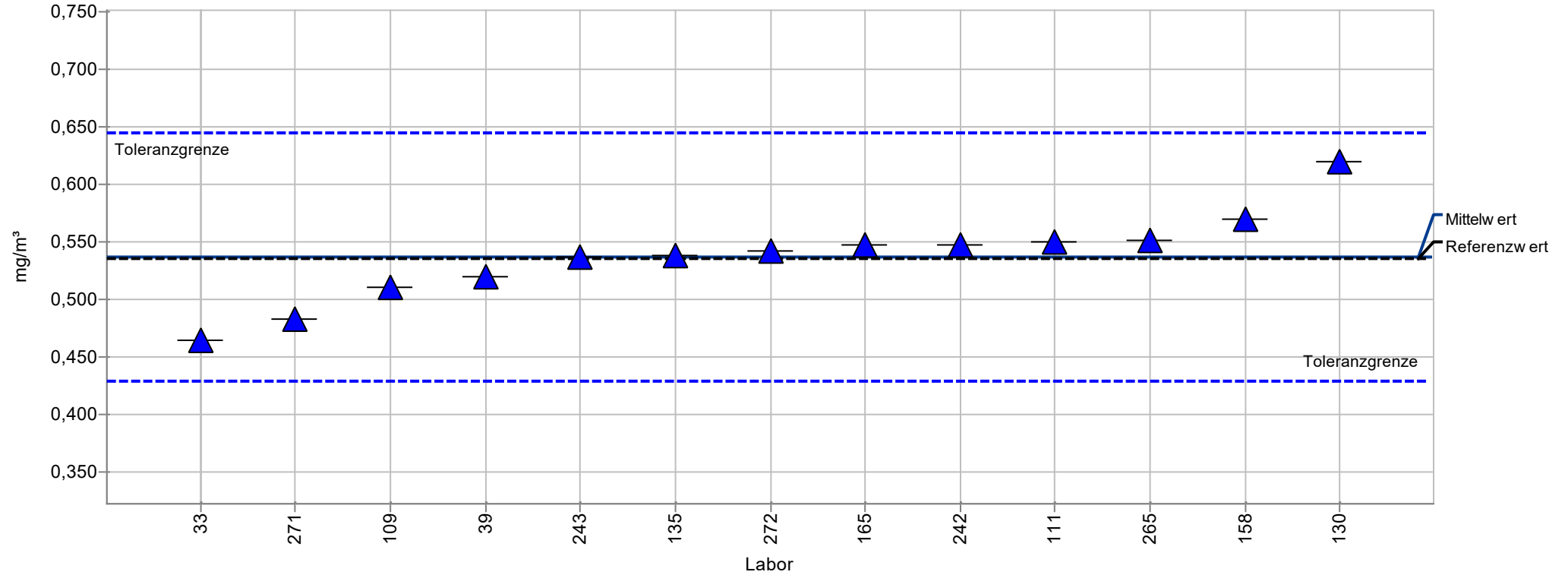
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,082 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,007 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	8,47%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,077 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	11	Toleranzbereich:	0,066 - 0,098 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



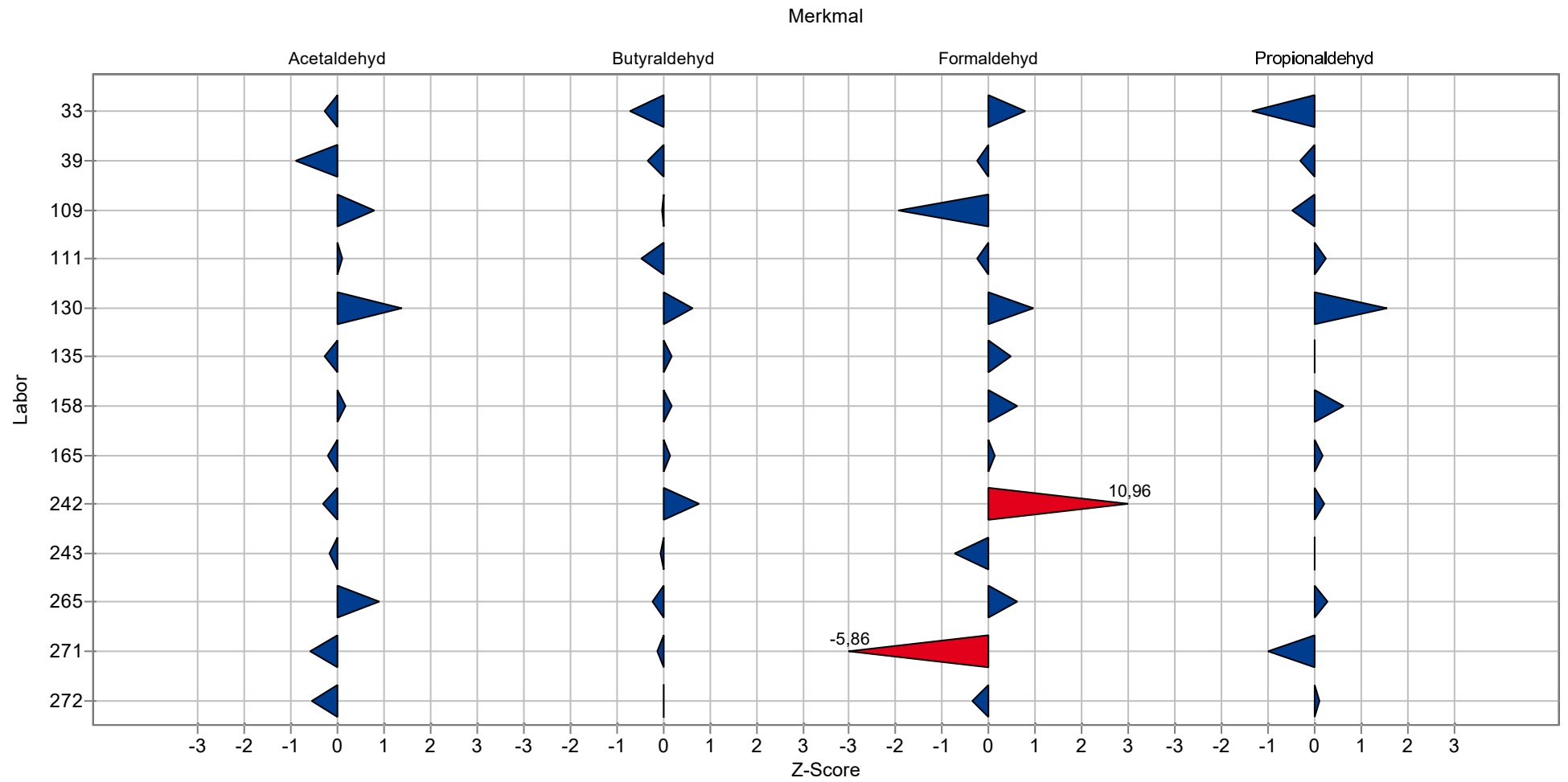
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,54 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,04 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,18%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,54 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,43 - 0,64 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



# Übersicht Z-Scores

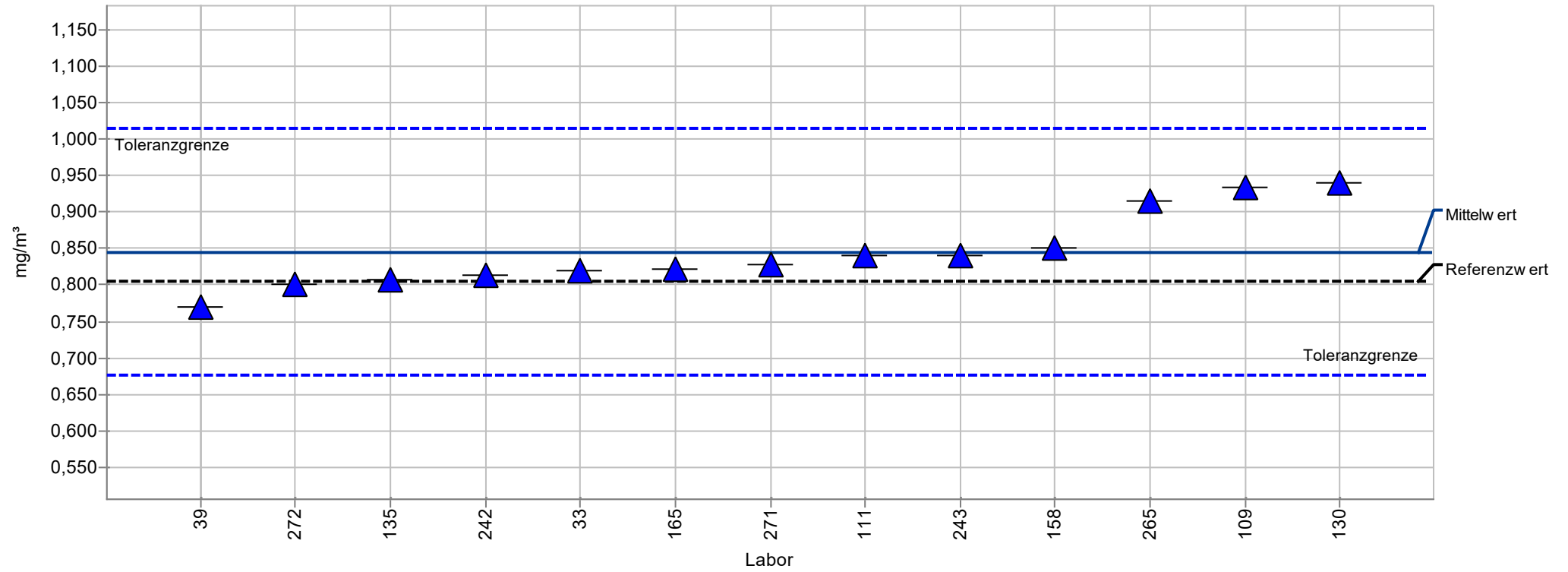
Probe: 2





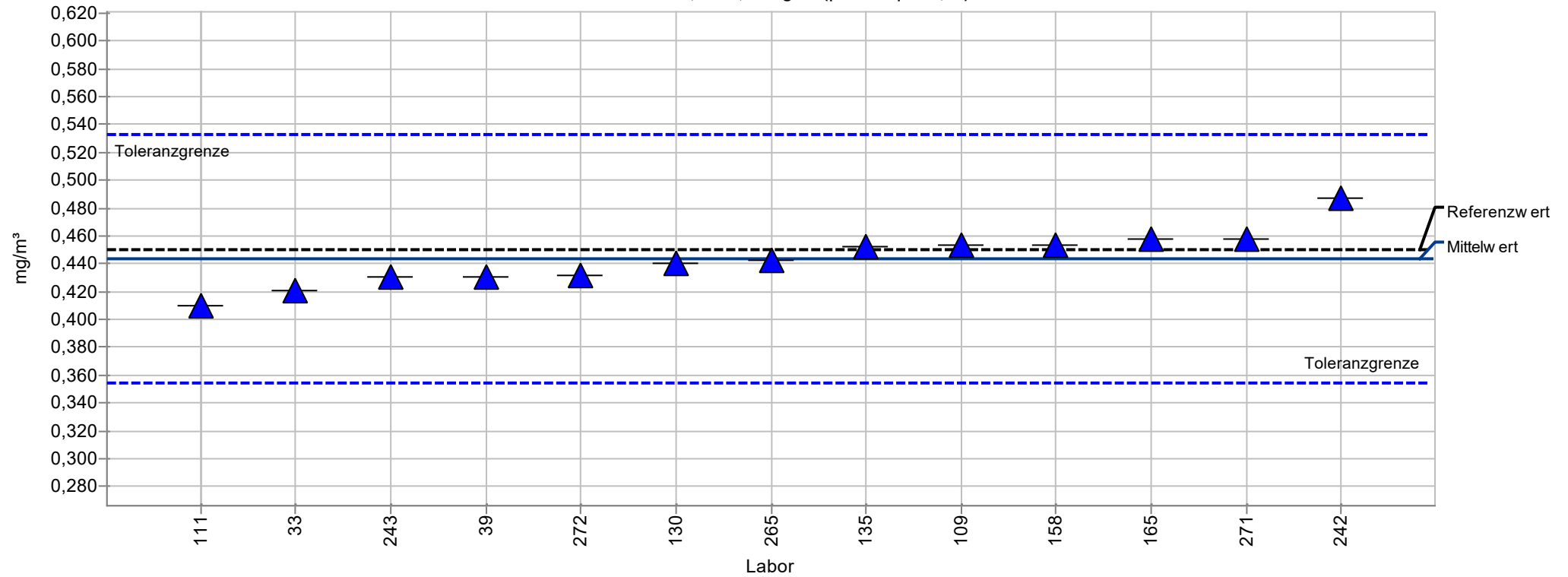
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,84 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,05 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,22%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,81 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,68 - 1,01 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



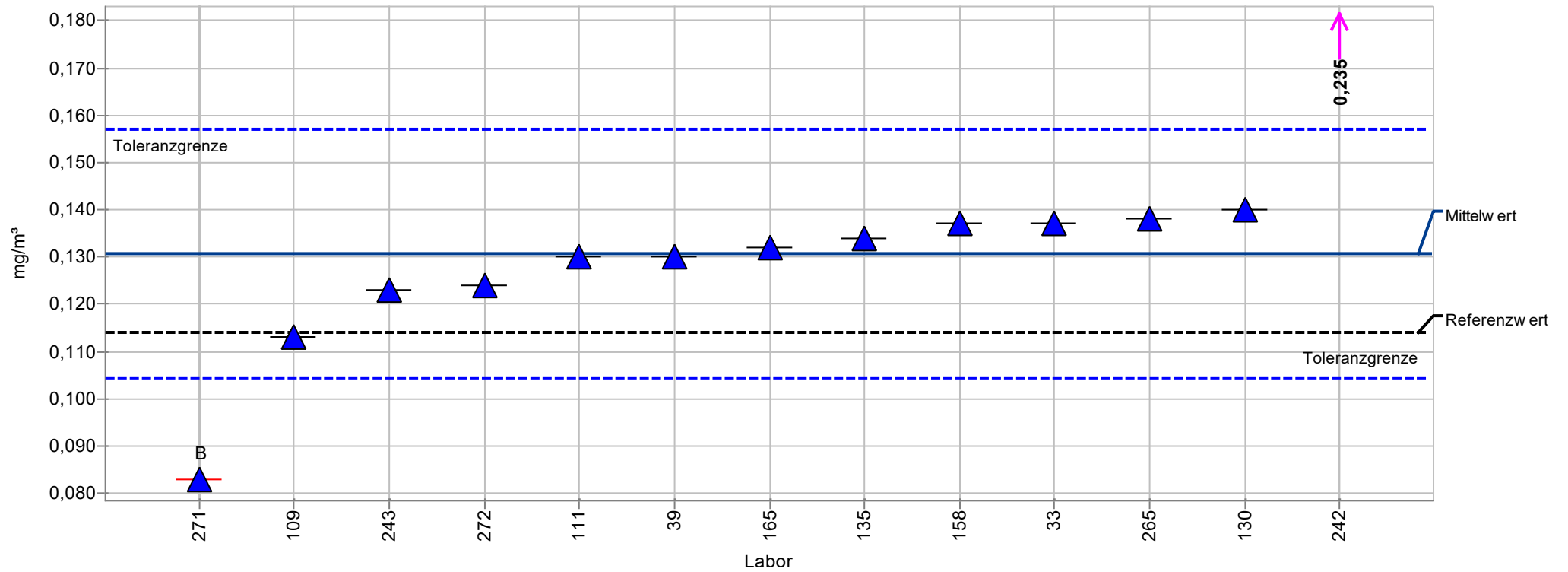
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,44 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,02 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,46%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,45 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,35 - 0,53 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



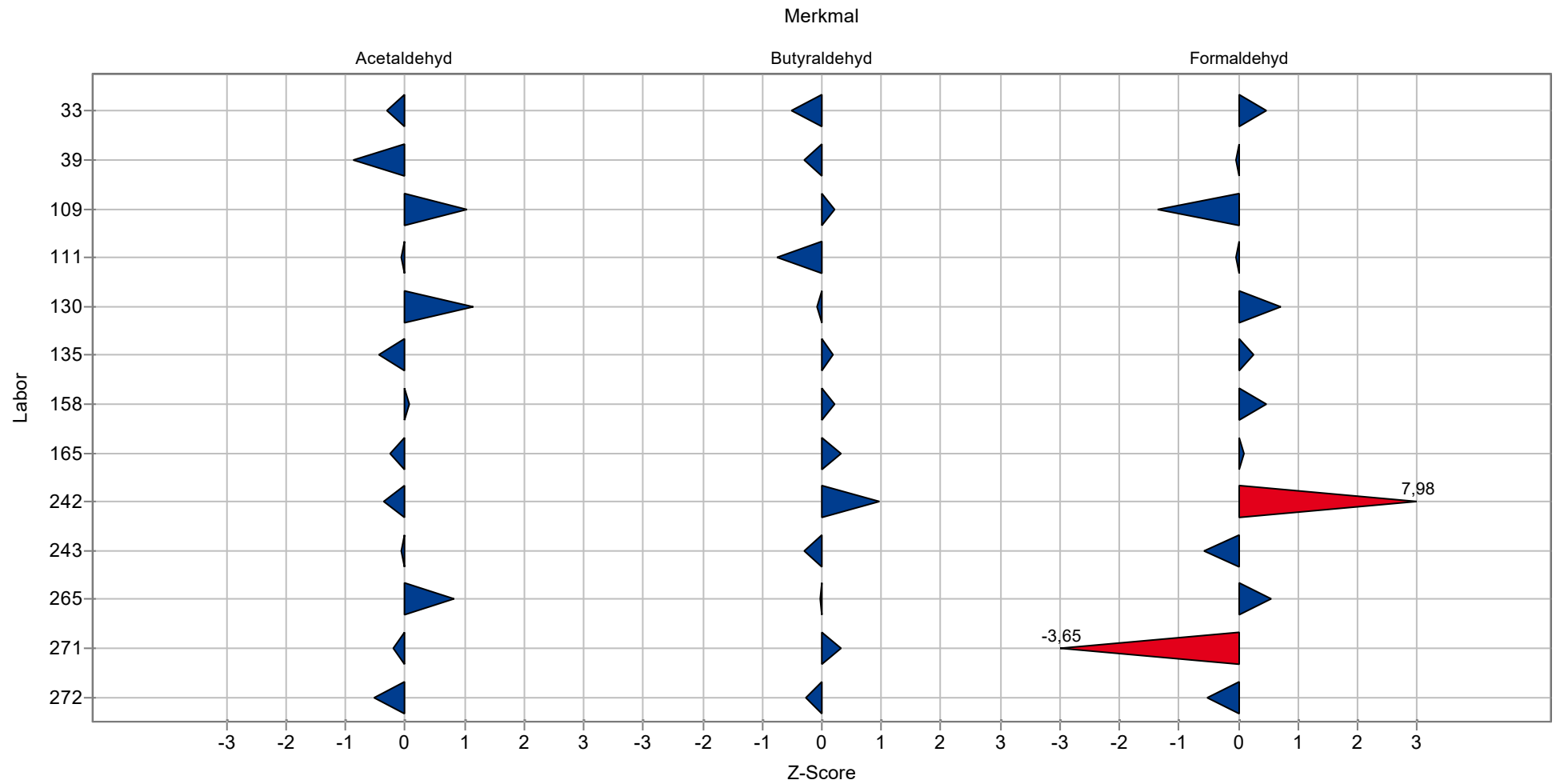
## Einzeldarstellung Mittelwerte

<b>Merkmal:</b>	Formaldehyd	<b>Mittelwert:</b>	0,131 mg/m <sup>3</sup>
<b>Probe:</b>	3	<b>Vgl.-Stdabw.:</b>	0,008 mg/m <sup>3</sup>
<b>Methode:</b>	ISO 5725-2	<b>Rel. Vergleich-Stdabw.:</b>	6,17%
<b>Rel. Soll-Stdabw.:</b>	10,00%	<b>Referenzwert:</b>	0,114 mg/m <sup>3</sup>
<b>Anzahl Labore:</b>	11	<b>Toleranzbereich:</b>	0,105 - 0,157 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



# Übersicht Z-Scores

Probe: 3



## Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
26		PSA der Fa. Gilian, Typ LFS113DC	0,33 l/min
59	Supelco DNPH S10	Hohlbach BiVOC	1.2l/ min
65	LpDNPH S10L, Supelco	MSA Auer Escort Elf	ca. 1500 ml/min
84	Supelco LpDNPH H10 Cartridge, 3ml,350mg SPE Tube	GSA Messgerätebau GmbH,SG4000ex, SG 10-2	1 l/min
107	Supelco:DNPH_Kartusche	Dionex-Ultimate_3000	0,5 L/min; 0,7 L/min
116	Supelco DNPH	Gillian LFS 113	0,44-0,45
172	DNPH	BiVOC2	1 l/min
230	DNPH, SEP-PAK XPosur, Fa. Waters	Holbach, BiVOC 2	1 l/min
231	Waters Sep-Pak, XPOsure		
233	3 ml LpDNPH S10, 350 mg Silicagel Fa. Supelco	GSA Messgerätebau SG2500, SG 5200	1,5 ml/min
245	Supelco LpDNPH H10	GilAir+	~0,333 l/min
249	LpDNPH S10L Cartridge 3ml, 350mg SPE Tube 21026-U von Fa.Supelco	BiVOC 2 V2	1,5 l/min
251	DNPH-Röhrchen	SKC	1L/Min
283	DNPH Silicagel	GSA SG 5100 bzw . 5200 PAS 28, 63, 64	0,33 bzw . 0,4 L/Min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer	Analysenmethode
26	Digitaler Durchflussmesser der Fa. Analyt MTC, Typ 358 0 - 5L/min	120 Min	BGIA 6045 (2007-11)
59	Hohlbach BiVOC	ca. 33:33 min	DIN-ISO-16000-3-002 HPLC
65	TSI 4100 Series	je 10, 20, 30 min	Hausmethode angelehnt an DIN EN ISO 16000-3
84	TSI Inc, Model 4146F	45 min	DIN EN ISO 16000-3:2013-01
107	MessLabs Definer	60 min; 30 min	Hausmethode in Anlehnung an IFA Meth. 6045
116	BIOS Defender 510-L	120 min	DIN ISO 16000-3
172		60	i.A. DIN ISO 16000-3
230	TSI 4100	30 Minuten	DIN EN ISO 16000-3
231			IFA 6045; 2007-11
233	GFM 17 Massflow meter Aalborg	30 min	ISO 16000-3
245	TSI 4100	~120 min	VDI 3862 BL. 2 / VDI 3862 BL. 3
249	Dräger Accuro Control ARJM 0026	10 min	DIN ISO 16000-3:2013-1
251	Flow meter Analyt-MTC	50 Minuten	DIN ISO 16000-3
283	Massenflussmesser SKC, 0-10 Liter	120 Minuten	IFA 6045

## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2019

Teilnehmer	Beginn der Aufarbeitung	Lagerzeit nach der Probenahme	Datum der Analyse
26	15.11.2019		15.11.2019
59	15. November 2019		22. November 2019
65	19.11.2019	Kühlschrank	21.11. - 25.11.2019
84	18.11.2019	2 Tage bei 6 -8°C	18.11.2019-27.11.2019
107	14.11/ 15.11	ja, Kühlschrank	29.11.2019
116	14.11.2019	-	22.11.2019
172	14.11.2019	nein	14.11.2019
230	18.11.2019	nein	18.11.2019
231	14.11.2019	72 Stunden, Kühlschrank	19.11.2019
233	14.11.19 - 06.12.19	w enige Stunden im Kühlschrank	im Anschluss an die Extraktion zw . 14.11.19 - 06.12.2019
245	18.11.2019	-	18.11.2019
249	26.11.2019	nein	26.11.2019
251	15.11.2019	Kurze Zeit, Kühlschrank	19.11.2019
283	20.11.2019	Kühlschrank	5.12.2019

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
26	Acetonitril	1,5
65	Acetonitril	5 ml
84	Acetonitril p.a.	5 ml
107	Acetonitril	5 ml
172	Acetonitril	5 ml
230	Acetonitril	10 ml
231	Acetonitril, Ansäuerung mit 50 µl Phosphorsäure	10 ml
233	ACN	5 ml
245	Acetonitril	5 ml
249	Elution mit Acetonitril, aufgefüllt mit bidest. Wasser	mit 5,5 ml Acetonitril eluiert, mit bidest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt
283	Acetonitril	5

Teilnehmer	HPLC-Anlage	gekühlten Autosampler
26	HPLC DAD Autosampler Agilent	nein
65	Agilent 1200 Series	nein
84	Thermo Surveyor LC Pump, Autosampler und PDA Detector / Shimadzu LC-20AT, SPD-M20A/S/L-20A	temperiert auf 22°C
107	Dionex, Ultimate 3000	ja, 8°C

## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2019

Teilnehmer	HPLC-Anlage	gekühlten Autosamplers
172	HPLC/DAD 20 A Shimadzu-System	nein
230	Fa. Agilent	nein
231	Dionex Ultimate 3000: Pumpe LPG3400A, Detektor VWD-3400, Autosampler WPS-3000SL	ohne Kühlung
233	Agilent 1260 Infinity II binäre Pumpe, automatischer Probengeber, Diodenarraydetektor	ja; 8,0 °C
245	Shimadzu Prominence-i LC-2030C 3D, PDA Detektor	
249	Agilent 1100, DAD	nein
283	Pumpe: LC-20 ADXR, Detektor: SPD-20AV, Autosampler: SIL-30AC	nein

Teilnehmer	Trennsäule	Laufmittel
26	Nucleodur 100-3 C8	Acetonitril / H <sub>2</sub> O
65	C18	Methanol/Reinstwasser
84	Restek Allure AK 5µm, 200x4,6mm und Phenomenex Envirosep PP 125x3,2mm	A: 90%Wasser, 10%ACN, B 90%ACN, 10%Wasser
107	Supelcosil LC 18, 25 x 4.6 mm	Wasser / ACN
230	MZ PAH C 18, 5 µm	dest. Wasser/Acetonitril, Gradientenprogramm
231	SEPSERV UltraSep ES PAH, 250 mm*3 mm	Wasser/Acetonitril Gradient
233	Agilent Eclipse XDB-C18 5 µm; 4,6*150 mm	Gradient - Wasser / ACN
245	Hypersil ODS 5µm 250x3mm	THF-Wasser/Acetonitril
249	ProntoSIL C18ace-EPS von Supelco	Acetonitril/Wasser
283	Shimadzu shim-pack VP ODS 150 x 4,6	Acetonitril:Deionat:THF (20:63:17)

Teilnehmer	Flussrate HPLC	Messwellenlänge
26	0,5	DAD Sig = 365,4 / Ref 590,1
65	1 ml/min	360 nm
84	1,4 ml/min bzw . 2ml/min 65%A bis 1,7min/30%A auf 2,5min/10%A auf 4min/bis 4,5min halten /65% auf 4,8min/6min Stop	360nm
107	0,6 ml/min	365 nm
172	1 ml/min	360 nm
230	0,5ml/min	362
231	0,70 ml/min	365 nm
233	1 ml/min	360 nm
245		360nm
249	0,6 ml/min	360 nm
283	2	360 nm

## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2019

Teilnehmer	Säulentemperatur
26	30 °C
65	25°C
84	30°C
107	30°C
172	25 °C
230	40°C
231	40°C
233	25 °C
245	33 °C
249	35 °C
283	50°C

Teilnehmer	Kalibrierstandard
26	Mix
65	Einzelstandards Supelco
84	Formaldehyd:DNPH10µg/ml Neochema, Acetaldehyd:DNPH 100µg/ml Supelco, Supelco Carbonyl-DNPH Mix2 Sigma Aldrich: CRM 4761
107	fertiger Mix
230	Herstellung aus Einzelstandards, Fa. Supelco
231	Fertigmix, Sigma Aldrich
233	Herstellung aus Einzelstandards von Sigma Aldrich
245	Kalibrierstandard: DNPH-MIX CRM47649 Lot LRAB7344 EX 12/2020; Kontrollstandard: CAR-DNPH AccuSTD Lot 215011083 EX 1_2025
249	fertiger Mix: Aldehyde/Ketone-DNPH Mix TO11/IP-6A, Sigma-Aldrich, Bestellnr. CRM47285
283	CARB Carbonyl-DNPH Mix 1, Supelco; Neochema Einzelstandards jeweils als DNPH-Derivat (Formaldehyd, Acetaldehyd)

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
65	nein
84	nein
107	nein
172	nein
230	nein
231	nein
233	nein
249	nein



## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2019

---

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
------------	---------------------

---

283	nein
-----	------