

Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 26./27. September 2017

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 1

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
1	0,1020	0,89	0,306	0,35	0,455	-0,52	0,792	-0,44
49	0,0858	-0,84	0,300	0,13	0,485	0,11	0,887	0,72
72	0,0880	-0,60	0,288	-0,26	0,484	0,09	0,807	-0,25
109	0,0910	-0,28	0,303	0,24	0,498	0,38	0,814	-0,17
125	0,0920	-0,17	0,281	-0,50	0,460	-0,41	0,763	-0,79
146	0,1160	2,39 E	0,307	0,38	0,491	0,23	0,819	-0,11
150	0,1000	0,68	0,375	2,68 BE	0,583	2,15 BE	0,967	1,68
179	0,0896	-0,43	0,296	0,02	0,491	0,23	0,884	0,67
211	0,0870	-0,71	0,312	0,55	0,499	0,40	0,829	0,01
230	0,0990	0,57	0,313	0,58	0,520	0,84	0,864	0,43
232	0,0942	0,06	0,269	-0,89	0,438	-0,87	0,720	-1,30
271	0,0790	-1,56	0,278	-0,60	0,456	-0,50	0,790	-0,46
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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	12		12		12		12	
Mittelwert	0,0936		0,296		0,480		0,828	
Vergleich-Stdabw.	0,0096		0,015		0,024		0,065	
Rel. Vergleich-Stdabw.:	10,27 %		4,96 %		5,07 %		7,85 %	
Referenzwert:	0,0900		0,277		0,477		0,814	
Soll-Stdabw.	0,0094		0,030		0,048		0,083	
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,0749		0,237		0,384		0,662	
ob. Toleranzgr.	0,1124		0,355		0,576		0,994	
Anzahl B-Ausreißer			1		1			
Anzahl teilnehmender Labore, nach der	12		11		11		12	

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	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. Labor:mittelwert 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 ³		mg/m ³		mg/m ³	
1	0,2380	0,51	1,006	0,36	0,465	-0,34
49	0,2142	-0,54	0,961	-0,10	0,514	0,67
72	0,2210	-0,24	0,918	-0,55	0,466	-0,32
109	0,2290	0,11	0,986	0,15	0,536	1,13
125	0,2150	-0,50	0,932	-0,41	0,447	-0,72
146	0,2610	1,53	0,961	-0,11	0,458	-0,49
150	0,2370	0,47	1,122	1,55	0,518	0,76
179	0,2233	-0,14	0,944	-0,29	0,491	0,19
211	0,2090	-0,77	1,018	0,48	0,486	0,09
230	0,2340	0,33	1,001	0,31	0,502	0,43
232	0,2259	-0,02	0,877	-0,97	0,429	-1,10
271	0,1950	-1,39	0,882	-0,92	0,447	-0,72
283	0,2410	0,64	1,020	0,50	0,501	0,41
-	-	--	-	--	-	--
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	0,2264		0,971		0,481	
Vergleich-Stdabw.	0,0167		0,066		0,032	
Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,36 %		6,77 %		6,70 %	
Referenzwert:	0,2370		0,997		0,459	
Soll-Stdabw.	0,0226		0,097		0,048	
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,1811		0,777		0,385	
ob. Toleranzgr.	0,2717		1,166		0,578	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der	13		13		13	

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	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. Labor:mittelwert	Grubbs					
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran					
D: manuell entfernt						
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich						
F: $ Z\text{-Score} > 3,5$						

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

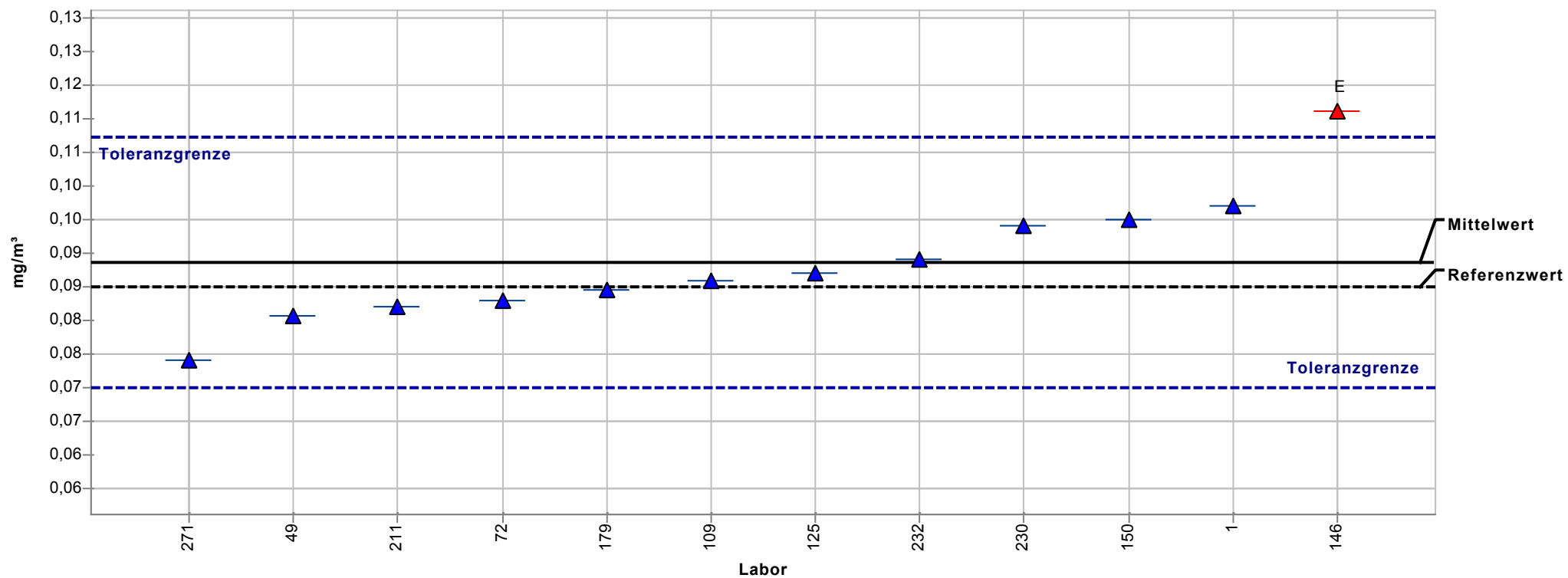
Probe 3

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
1	0,1620	0,30	0,526	0,22	0,934	-0,67
49	0,1476	-0,61	0,515	0,00	1,067	0,65
72	0,1500	-0,46	0,486	-0,56	0,968	-0,33
109	0,1490	-0,52	0,504	-0,21	0,963	-0,38
125	0,1500	-0,46	0,493	-0,42	0,930	-0,71
146	0,1870	1,89	0,516	0,02	0,981	-0,20
150	0,1700	0,81	0,624	2,12 BE	1,128	1,27
179	0,1548	-0,15	0,511	-0,07	1,052	0,51
211	0,1330	-1,54	0,521	0,12	0,958	-0,43
230	0,1640	0,43	0,540	0,49	1,035	0,34
232	0,1665	0,59	0,484	-0,61	0,921	-0,80
271	0,1520	-0,33	0,524	0,18	1,036	0,35
283	0,1580	0,05	0,558	0,84	1,040	0,39
-	-	--	-	--	-	--
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	0,1572		0,515		1,001	
Vergleich-Stdabw.	0,0132		0,022		0,063	
Rel. Vergleich-Stdabw.:	8,39 %		4,21 %		6,29 %	
Referenzwert:	0,1510		0,493		0,980	
Soll-Stdabw.	0,0157		0,051		0,100	
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,1258		0,412		0,801	
ob. Toleranzgr.	0,1887		0,618		1,201	
Anzahl B-Ausreißer			1			

Labor	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)	13		12		13	
Erläuterung der Ausreißertypen						
A: Einzelausreißer		Grubbs				
B: abw. Labor:mittelwert		Grubbs				
C: überh. Labor-Stdabw.		Cochran				
D: manuell entfernt						
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich						
F: $ Z\text{-Score} > 3,5$						

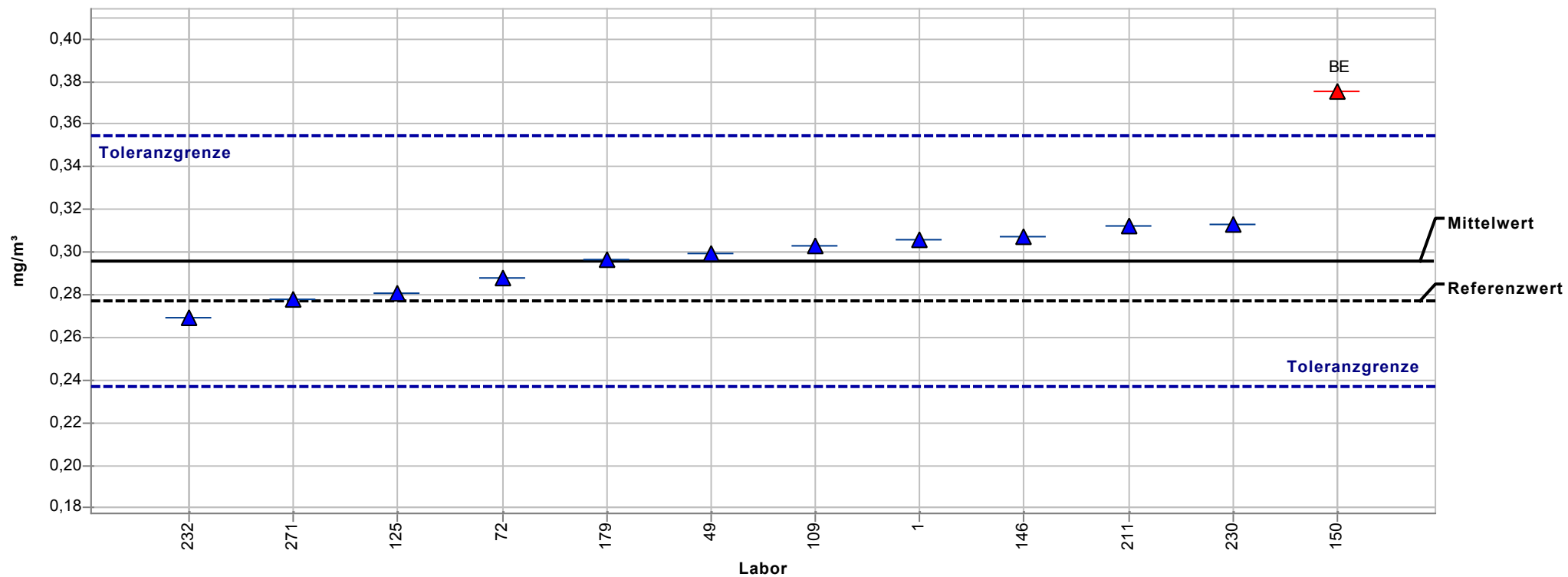
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,0936 mg/m ³
Merkmal:	Formaldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,0096 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	10,27%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,0900 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,0749 - 0,1124 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



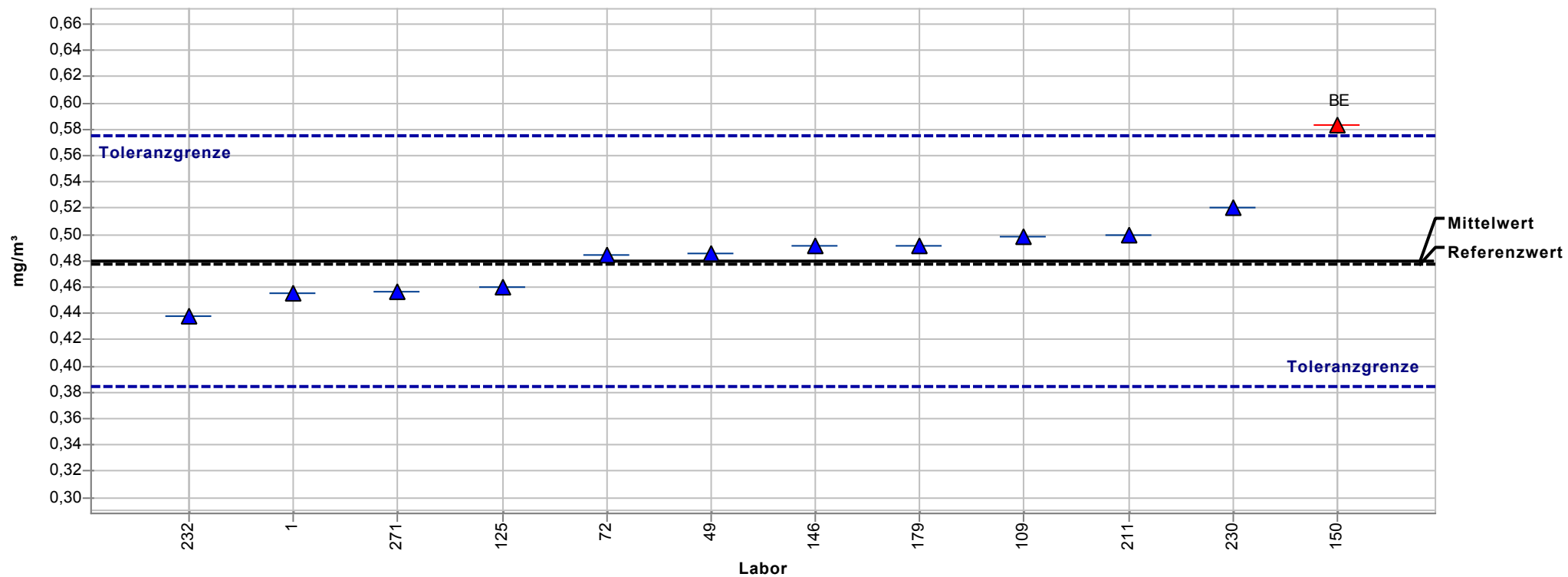
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,296 mg/m ³
Merkmal:	Acetaldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,015 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,96%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,277 mg/m ³
Anzahl Labore:	11	Toleranzbereich:	0,237 - 0,355 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



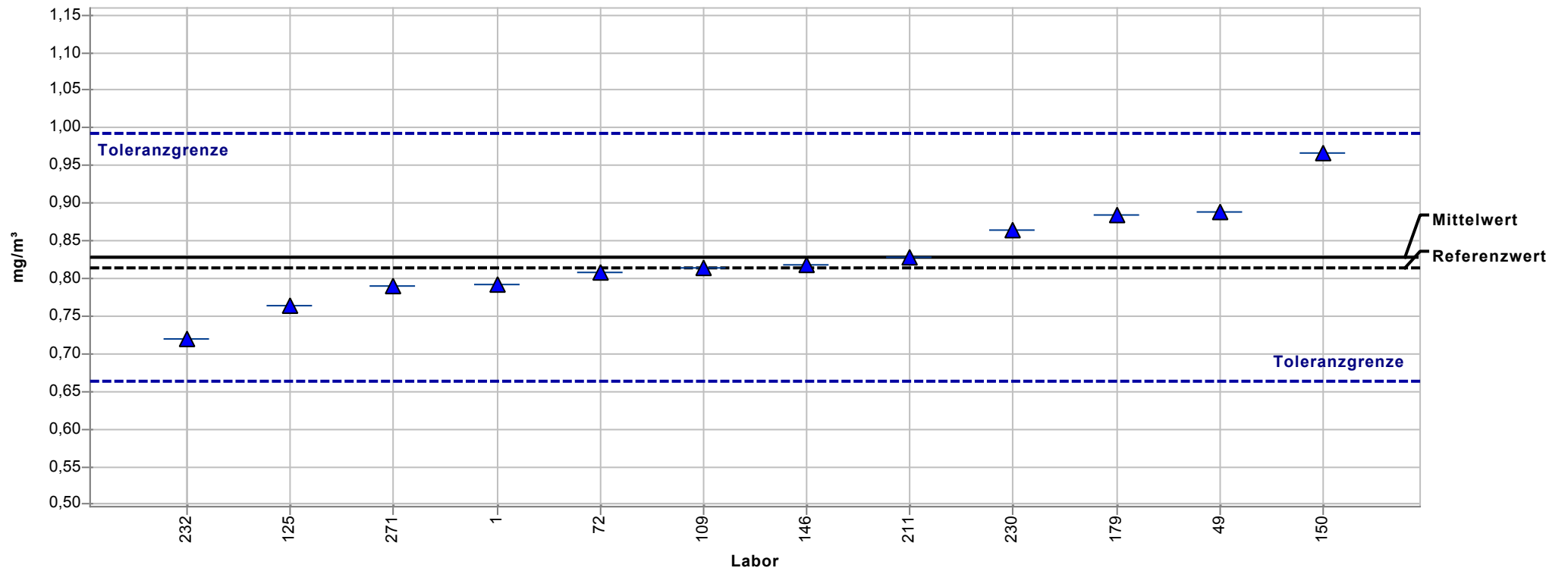
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,480 mg/m ³
Merkmal:	Propionaldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,024 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,07%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,477 mg/m ³
Anzahl Labore:	11	Toleranzbereich:	0,384 - 0,576 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



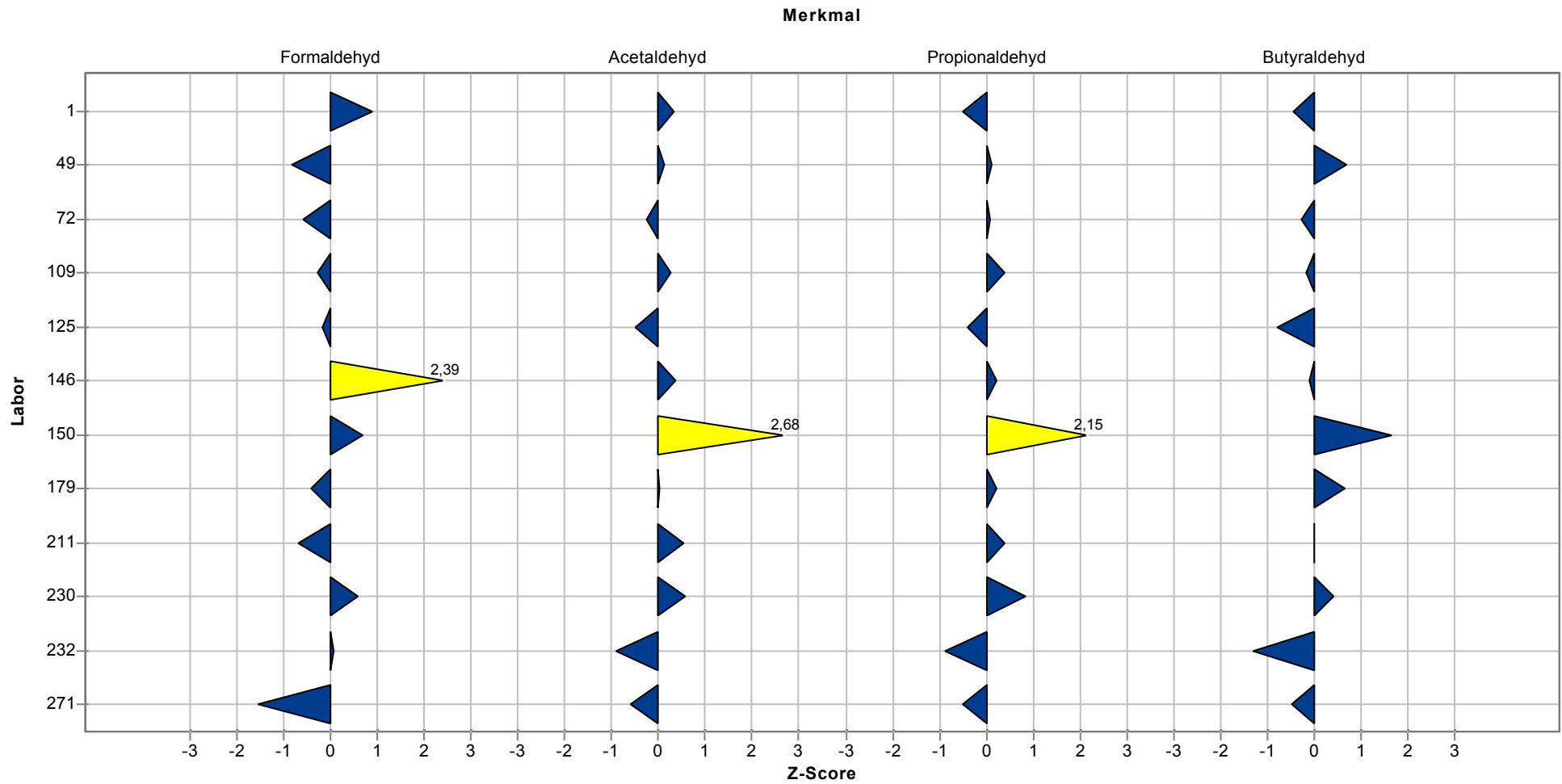
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,828 mg/m ³
Merkmal:	Butyraldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,065 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,85%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,814 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,662 - 0,994 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



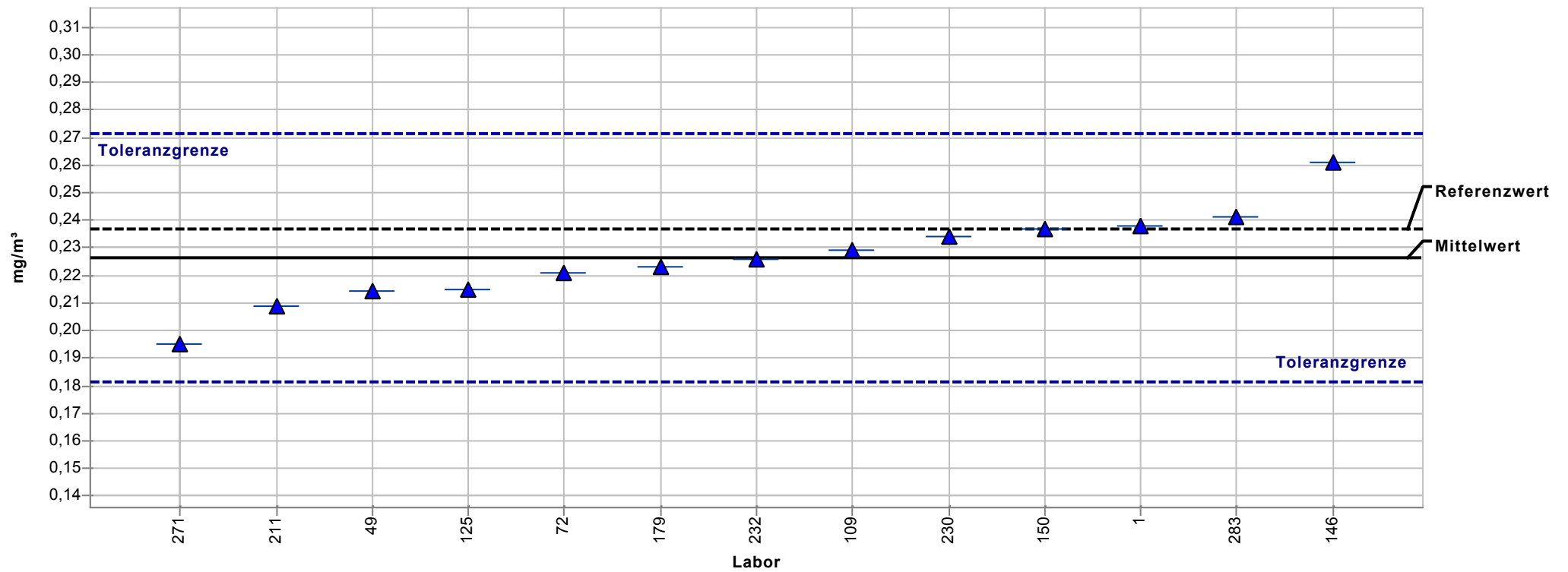
Übersicht Z-Scores

Probe: 1



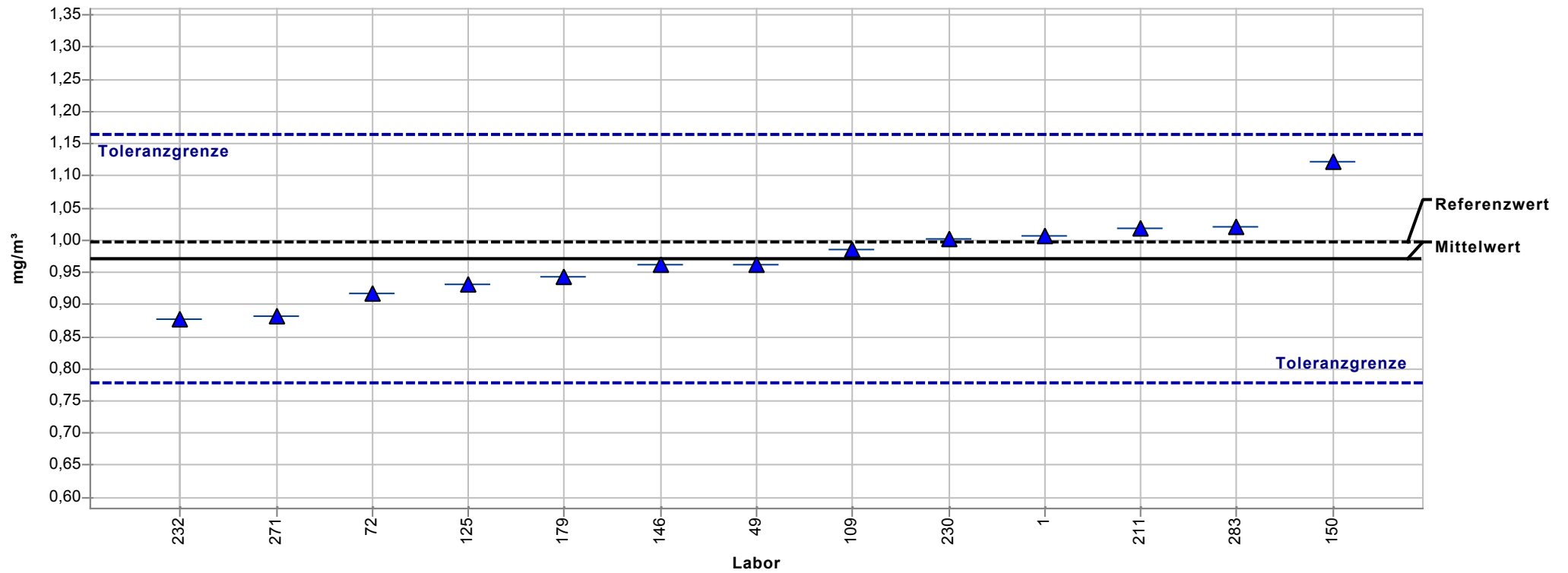
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,2264 mg/m ³
Merkmal:	Formaldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,0167 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,36%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,2370 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,1811 - 0,2717 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



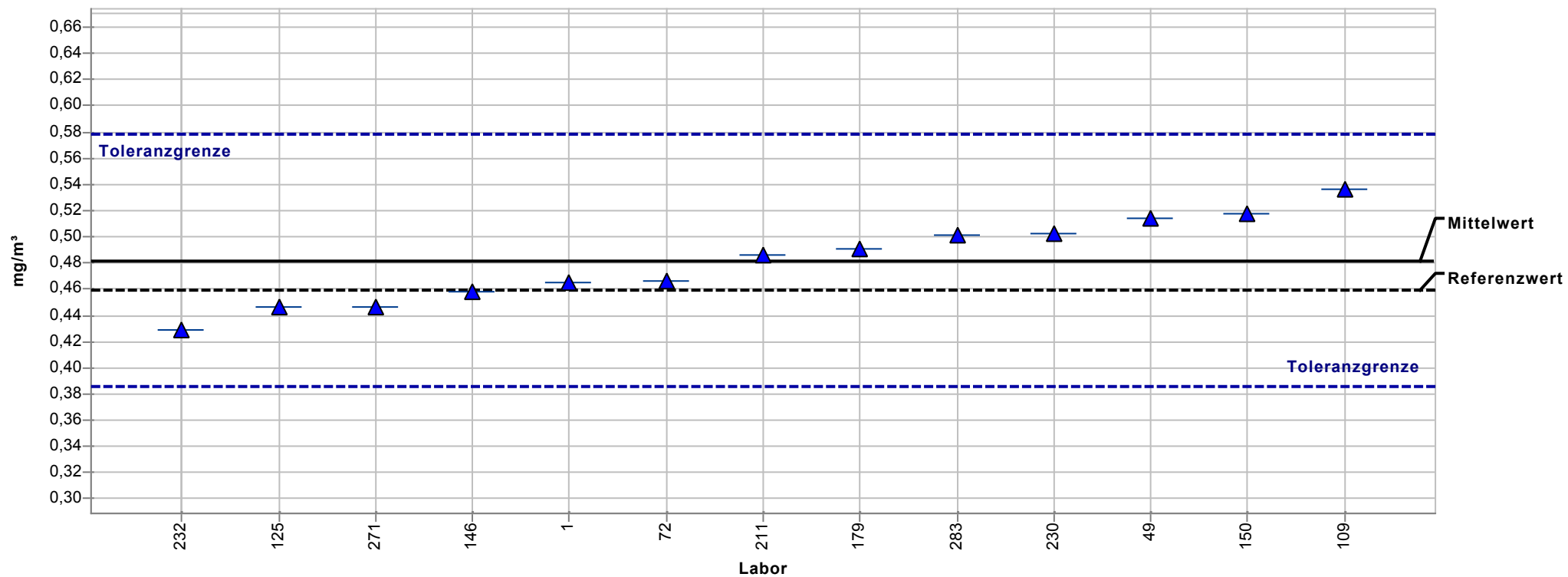
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,971 mg/m ³
Merkmal:	Acetaldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,066 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,77%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,997 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,777 - 1,166 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



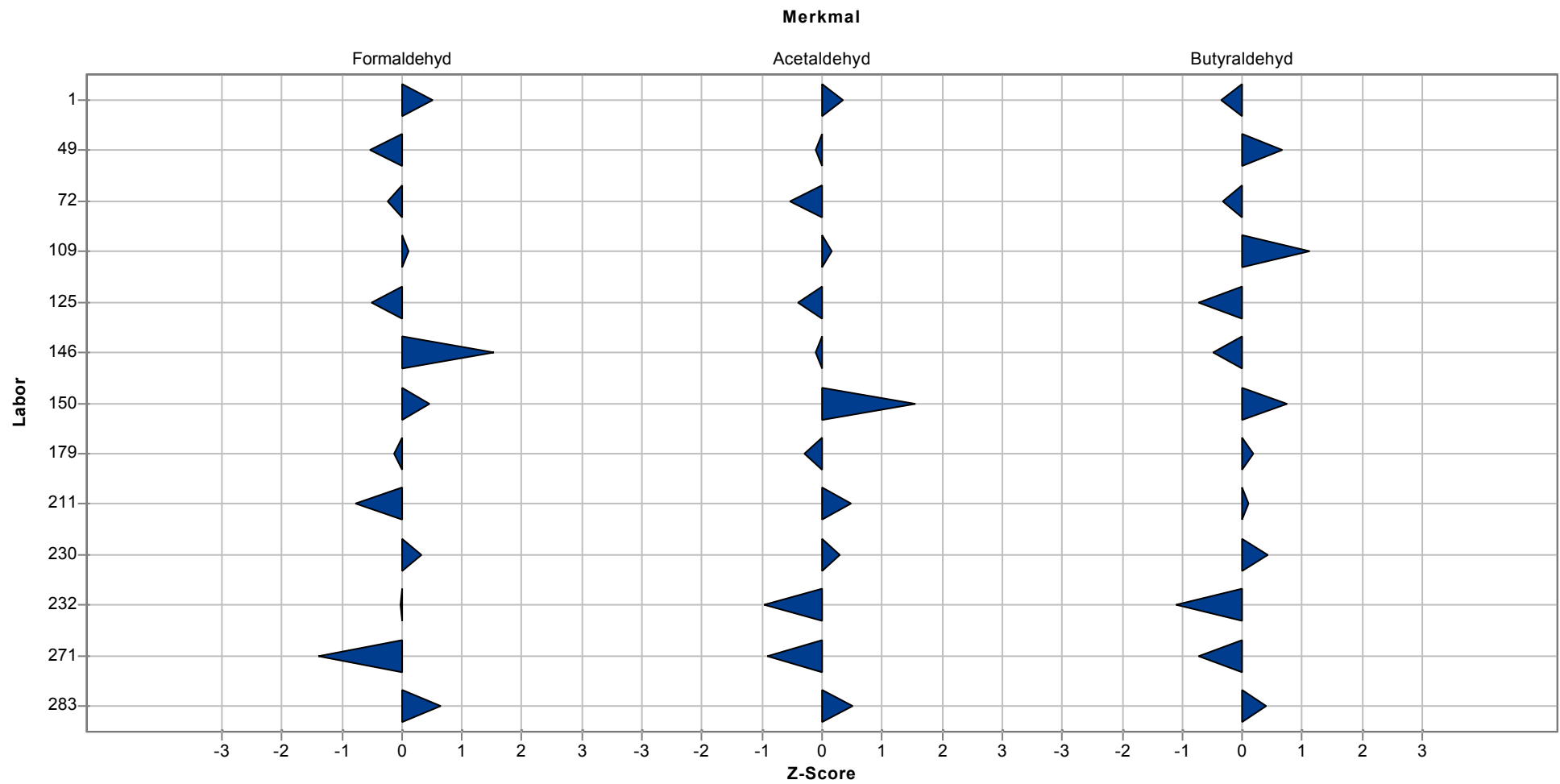
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,481 mg/m ³
Merkmal:	Butyraldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,032 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,70%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,459 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,385 - 0,578 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



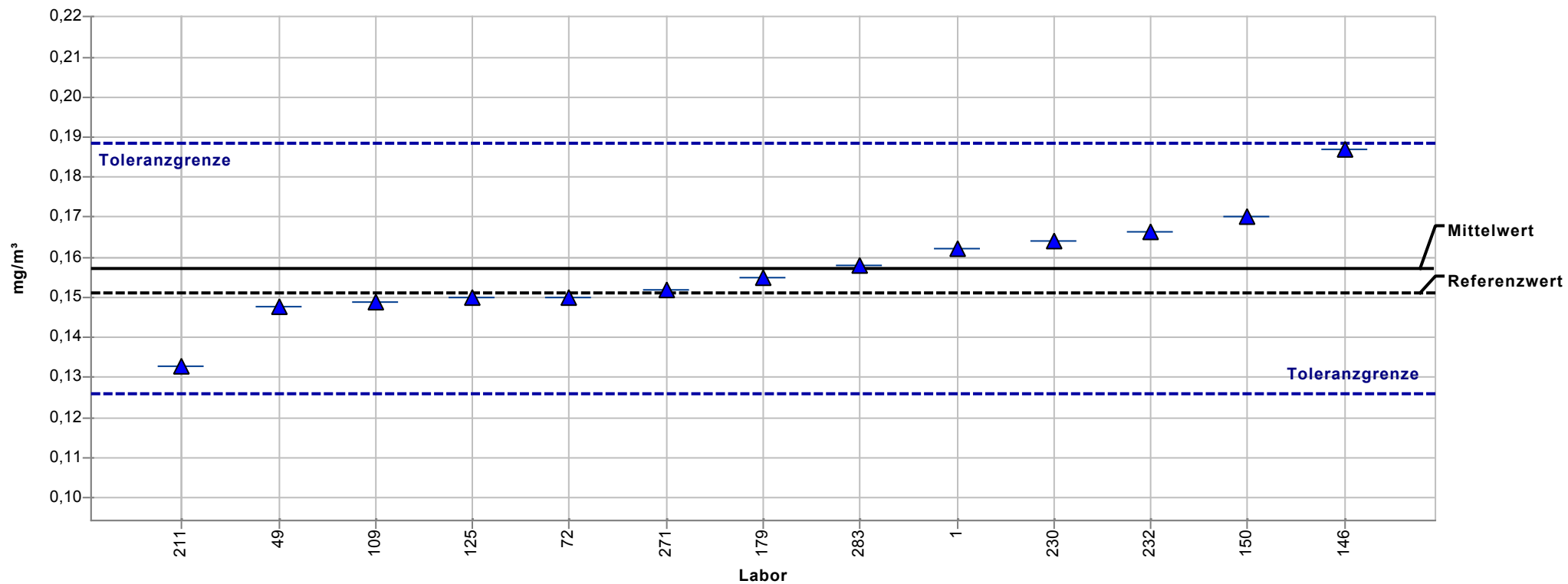
Übersicht Z-Scores

Probe: 2



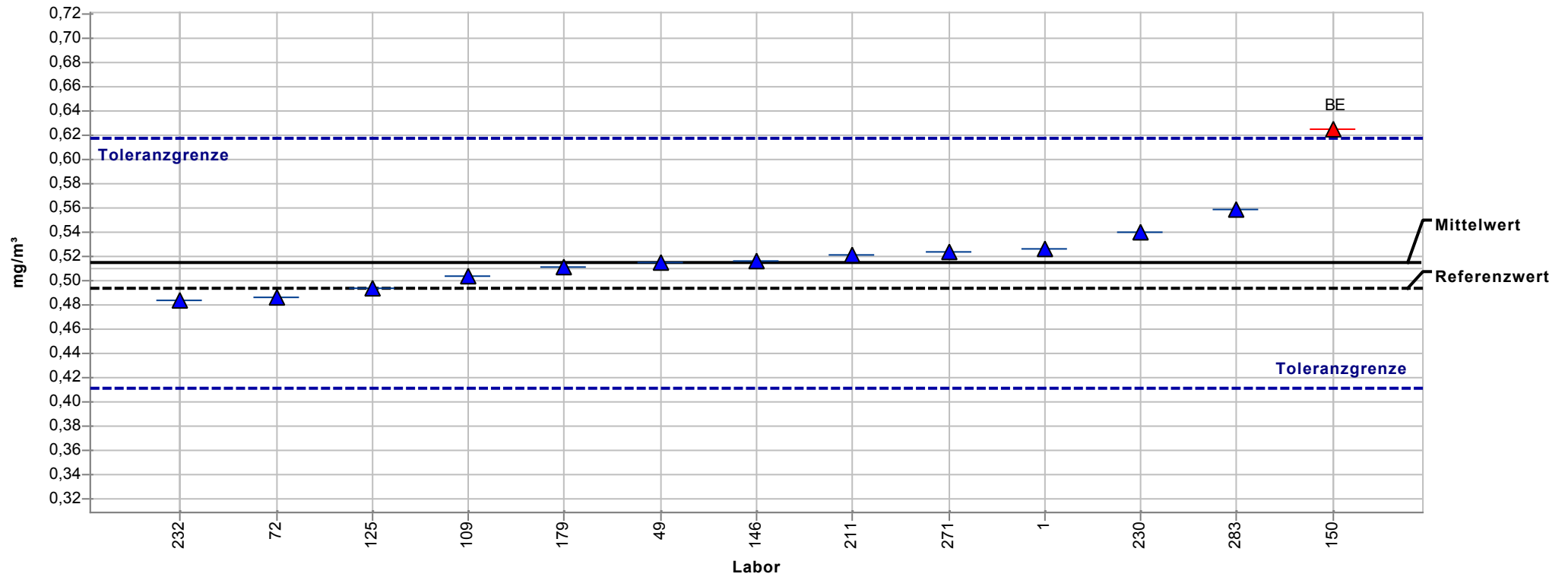
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	0,1572 mg/m ³
Merkmal:	Formaldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,0132 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	8,39%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,1510 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,1258 - 0,1887 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



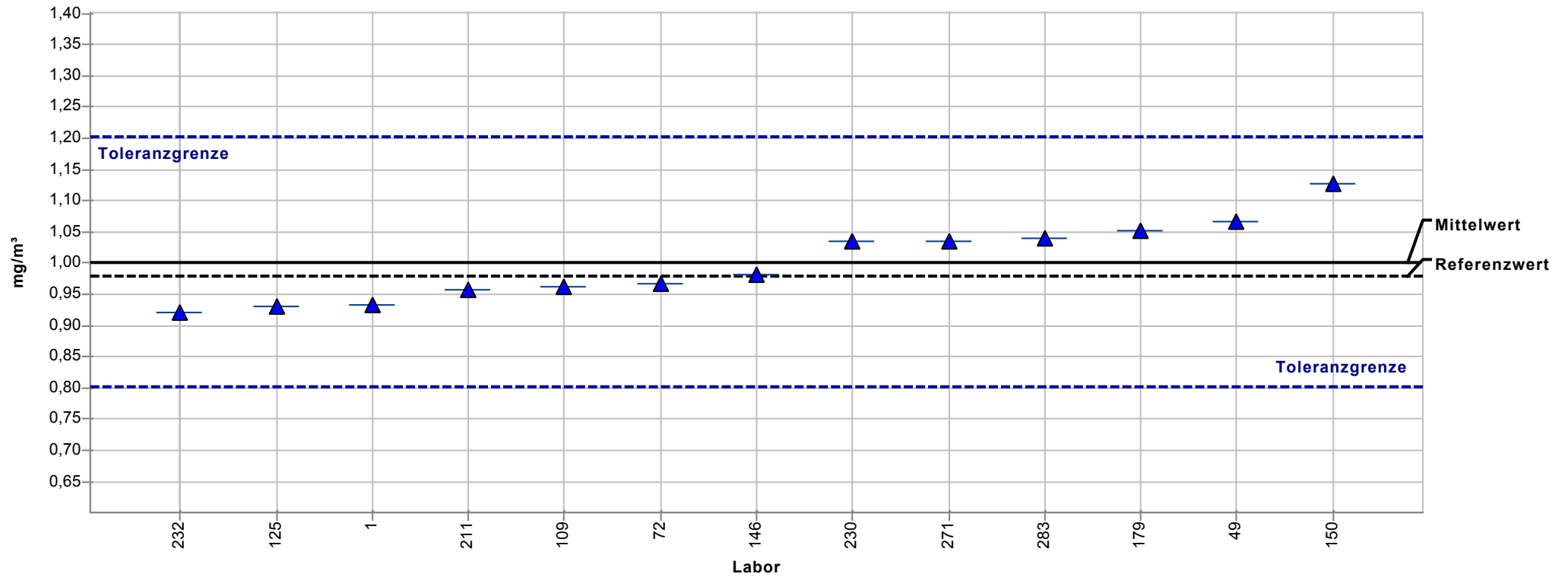
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	0,515 mg/m ³
Merkmal:	Acetaldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,022 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,21%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,493 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,412 - 0,618 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



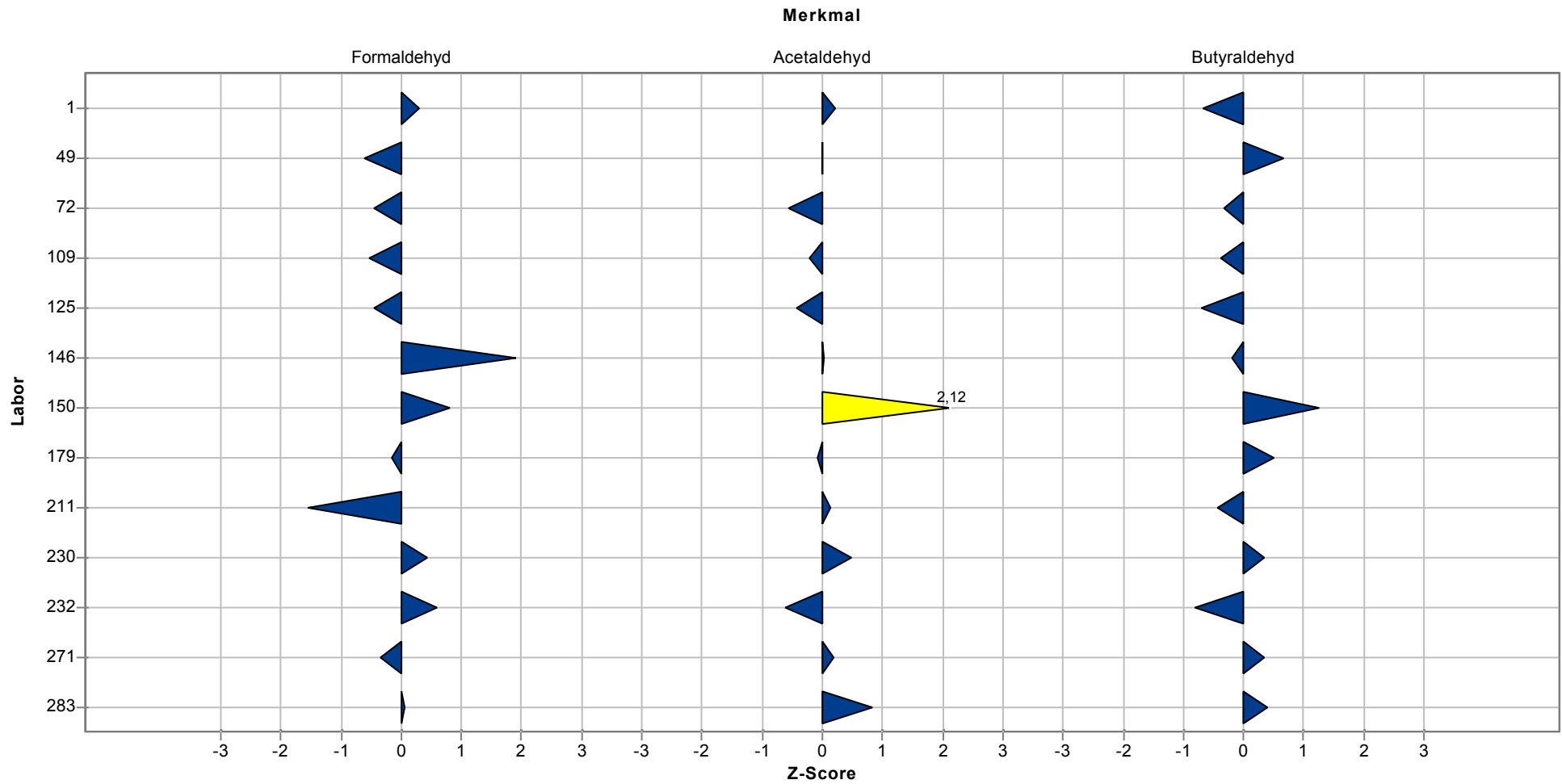
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	1,001 mg/m ³
Merkmal:	Butyraldehyd	Vgl.-Stdabw.:	0,063 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,29%
Rel.Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,980 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,801 - 1,201 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe
1	Röhrchen: ORBO-555 LPDNPH SILICA GEL (20/40), Kartusche: LPDNPH S10	Personal Air Sampler 224-PCMTX8 (SKC)
49	Supelco LpDNPH S10 Cartridge	DuPont S2500
72	DNPH Kartuschen XPosure Aldehyde Sampler, Fa. Waters	SG350
109	Supelco LpDNPH S10	Gillian Gilair Plus
125	DNPH Kartuschen	GilAir +
146	Silicagel DNPH Röhrchen von SKC 226-119	GilAir5
150	Exposure DNPH Kartusche Waters	GSA SG4000
179	Supelco DNPH	BiVOC
211	DNPH-Kartuschen von Supelco (505361-U)	VWR Vakuum Gas Pump Typ PM20405-86
230	DNPH, SEP-PAK XPosur, Fa. Waters	Holbach, BiVOC 2
271	Waters Sep-Pak	GSA SG 350
283	DNPH-Silicagel	GSA SG 4000 PAS24

Teilnehmer	Volumenstrom	Volumenstrommessung	Probenahmedauer
1	Röhrchen: 0,33 l/min, Kartusche: 1 l/min	Massflow meter Modell 4166 TSI	2 h, 1 h, 30 min, 15 min
49	1,4 l/min und 1,2 l/min	Vögtlin MassFlow	14 - 28 Min.
72	333 ml/min	Defender	60 min
109	0,35 L/Min	Schw ebekörper Durchflussmesser	114 Minuten
125	0,33 l/min	DryCal	1,00/1,30/2,00
146	500 ml/min	Gilibrator Seifenblasenzähler	30/45/45 Minuten
150	1,0l/Min	Dry Cal	30 und 60 Minuten
179	1.2 Liter/min	BiVOC (BIOS)	30 min
211	150 ml/min	Massendurchflussmesser von Analyt MTC Typ 35810	unterschiedliche Zeiten
230	1l/min	TSI 4100	30 Minuten
271	0,33 l/min	DryCal DC Lite	2 h
283	0,6 bzw . 1,0 l/min	Massenflussmesser SKC, 0-10 Liter	120 Minuten

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung
------------	-----------------	-------------------------

Aldehyde mit Probenahme 2/2017

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung
1	BGIA 6045	04.10.2017
49		28.09.2017
72	AA_GQL-B_87_2	28.09.2017
109	Hausmethode in Anlehnung an IFA Arbeitsmappe 6045	04.10.2017
125	VDI3862 Bl.3 / BGIA 6045	28.09.2017
146	IFA 6045	
150	Hausmethode BGN AA 5.4-1-1 Nr. 2	02.10.2017
179	Aldehyde/Ketone: DIN-ISO-16000-3-001	29.09.2017
211	Interne PV 250	29.09.17
230	DIN EN ISO 16000-3	04.10.2017
271	IFA 6045	29.09.2017
283	DIN ISO 16000-3/IFA 6045	10.10.2017

Teilnehmer	Lagerzeit nach Aufarbeitung	Datum der Analyse
1	Sofort gemessen, Lagerung nach Messung im Kühlschrank	04.10.-05.10.17
49	nein	28.0.2017
72	nein	28.09.2017
109	2 Tage im Kühlschrank, 6 °C	06.10.2017
125	1 - 7 Tage (in Braunglas-Bördelgläschen, bei 4°C im Kühlschrank)	28.09.17 / 25.10.17
146		18.10.2017
150	2-3 Tage bei RT	04.+05.10.2017
179	nein	29.09.2017
211	nein	29.09.17
230	nein	04.10. und 05.10.2017
271	5 Tage im Kühlschrank	04.10.2017
283	Kühlschrank	18.10.2017

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
1	Acetonitril	Kartusche: 2 ml / Röhrchen: 1 ml je Zone
49	Acetonitril	3 ml

Aldehyde mit Probenahme 2/2017

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
72	Acetonitril	Es wurde mit 4ml eluiert und dann auf 5ml aufgefüllt
109	Acetonitril	10ml
125	Acetonitril	0,010
146	ACN	Externes Labor ?
150	DNPH-Lösung (2,5mg/ml) in Acetonitril mit Phosphorsäure versetzt	5
179	Acetonitril	5ml
211	Acetonitril	10
230	Acetonitril	10 ml
271	Acetonitril	10 ml
283	Acetonitril	5 ml

Teilnehmer	HPLC-Anlage
1	Dionex U-3000 HPLC
49	Agilent Series 1200, Pumpe G1311A, Säulenofen G1316A, Detektor G13150
72	Fa. Shimadzu, Nexera XR LC 20AD (Pumpen) Nexera XR SIL 20A (Autosampler) CTO 20A (Ofen) Nexera X2 SPD M30A(Detektor) CBM 20A (Controller)
109	Pumpe : Shimadzu LC20-AD, Detektor : SPD-M20A, Autosampler : SIL-20A
125	Shimadzu HPLC Prominence-i, LC2030C 3D
146	Externes Labor ?
150	Agilent 1200
179	Vanquish UPLC (VH-P10-A, VH-D10-A, VH-A10-A)
230	Fa. Agilent
271	HP1050
283	Merck-Hitachi Pumpe Typ Lichrograph L-6200 A, Autosampler Typ AS 2000 A, UV/VIS-Detektor Typ L-4250

Teilnehmer	Autosampler	Trennsäule
1	Nein, Raumtemperatur	Restek Allure AK 5 µm
49	Autosampler G1329A	Phenomenex Kinetex C18; 150x4,6 mm; 5 µm
72	nein (Raumtemperatur)	Phenomenex, Kinetex, C18 100A, 2,6µ, 150 x 4,6 mm
109	ohne Kühlung	Kinetex RP18 5µm 100Å 250*4,6mm
125	ja, 20°C	Machery & Nagel, Nucleodur C18 HTEC 5µm 250/4

Aldehyde mit Probenahme 2/2017

Teilnehmer	Autosampler	Trennsäule
146	Externes Labor ?	Externes Labor ?
150	nein	Merck Purospher STAR RP 18e 3µm 250x3mm
179	Nein	Grom-Sil 120 ODS-5, 200 x 3 mm, 3 mm
211	Ja, der AS ist auf 10°C eingestellt	Acclaim Carbonyl C18
230	nein	MZ PAH C18, 5 µm
271	Ja; Raumtemperatur	SEPSERV UltraSep ES PAH, 250mm*3,0mm ID; Vorsäule, SEPSERV UltraSep ES PAH, 10mm*3,0mm ID
283	nein	LiChrospher R 100, RP-18 endcapped (5 µm) LichroCart R 250-4,6, Fa. Merck

Teilnehmer	Laufmittel
1	Acetonitril:Wasser - 60:40 (Multi-Step Gradient)
49	Solent A: Wasser; Solvent B: Acetonitril
72	ACN - Wasser / THF (15% Volumen)
109	Acetonitril/Wasser (75:25)
125	Acetonitril/Wasser 50:50
146	Externes Labor ?
150	Acetonitril/Wasser/Ameisensäure
179	Acetonitril:Wasser Gradient
211	Acetonitril /Wasser
230	dest. Wasser/Acetonitril, Gradientenprogramm
271	Wasser und Acetonitril, HPLCL Qualität
283	Gradient: A = Acetonitril : Deionat : Tetrahydrofuran 30:60:10; B=Acetonitril : Deionat : Tetrahydrofuran 80:15:5; Beginn mit A=100 %, Ende mit B= 100 %

Teilnehmer	Flussrate HPLC	Messwellenlänge
1	1,5 ml/min	360 nm
49	0,8 ml/min	370 nm
72	1,0 ml/min	250-410 nm, extracted channel 365 nm
109	1 ml/min	365 nm
125	0.6 ml/min	360 nm
146	Externes Labor ?	Externes Labor ?
150	0,4ml/min	360nm

Aldehyde mit Probenahme 2/2017

Teilnehmer	Flussrate HPLC	Messwellenlänge
179	0.5 ml/min	360 nm
211	0,6 ml/min	
230	0,5 ml/min	362
271	0,7 ml/min	365 nm
283	1,0 ml/min	360 nm

Teilnehmer	Säulentemperatur
1	30 °C
49	Säulenofen 30°C
72	Säulentemp. 30°C
109	40 °C
125	33 °C
146	Externes Labor ?
150	50°C
179	40° C
230	40°C
271	Temperatur: 40°C; Gradient: 0 min, 60 % Wasser + 40 % Acetonitril; 13 min, 20 % Wasser + 80 % Acetonitril; 15 min; 5 % Wasser + 95 % Acetonitril; 23 min 5% Wasser + 95% Acetonitril
283	22 °C

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
1	Nein
49	nein
72	nein
109	nein
125	nein
146	Externes Labor ?
150	ja
179	nein
211	Nein

Aldehyde mit Probenahme 2/2017

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

230	nein
-----	------

271	95-98%
-----	--------

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