

# 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 <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
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-Score >3,5								

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 2

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
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

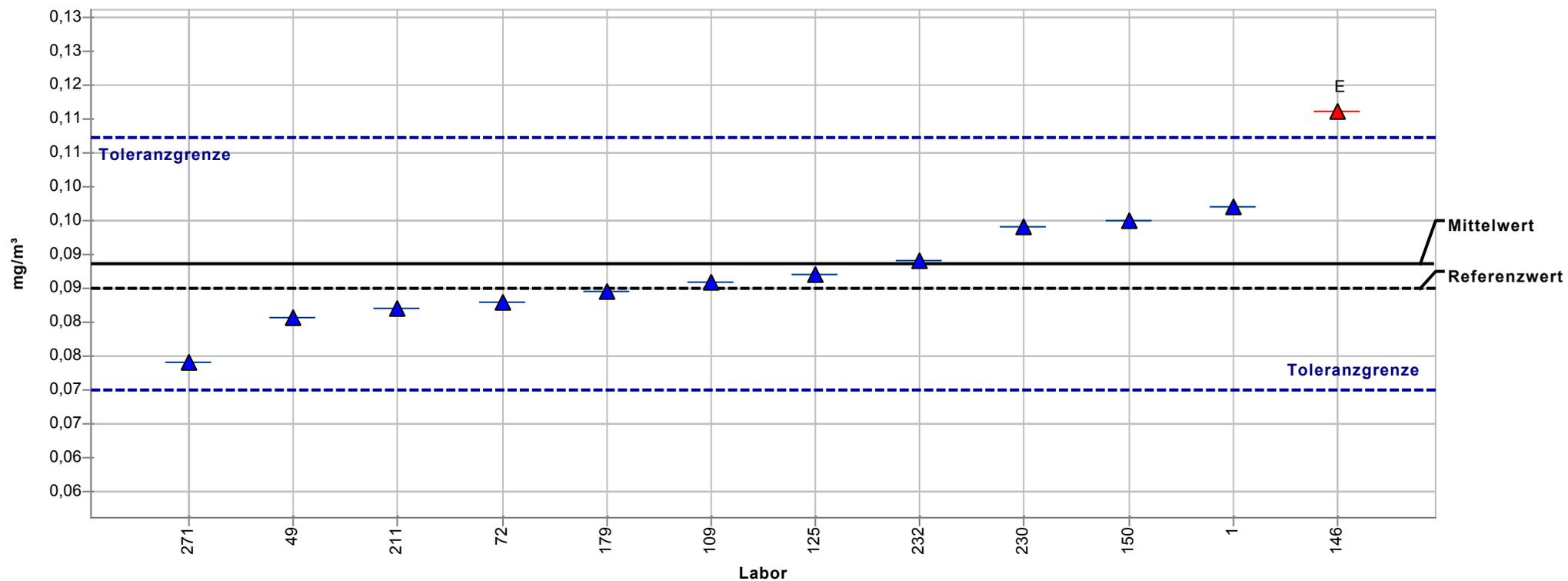
Probe 3

Labor	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
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$						

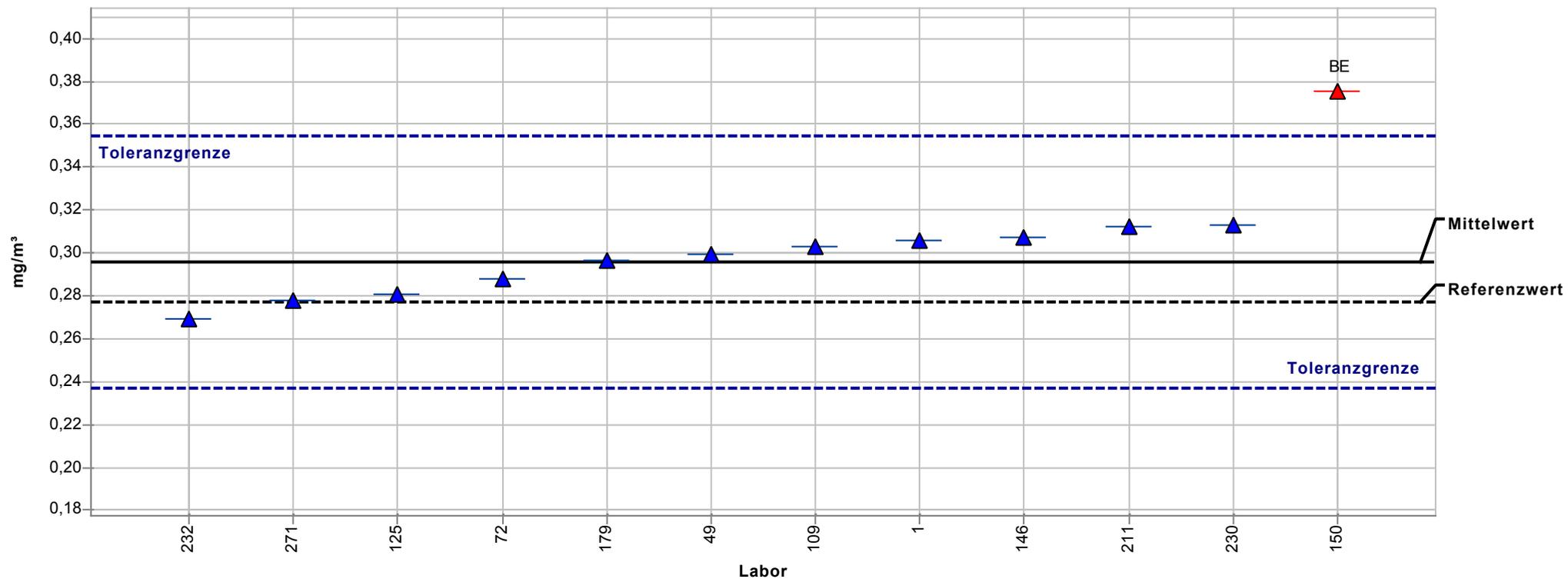
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



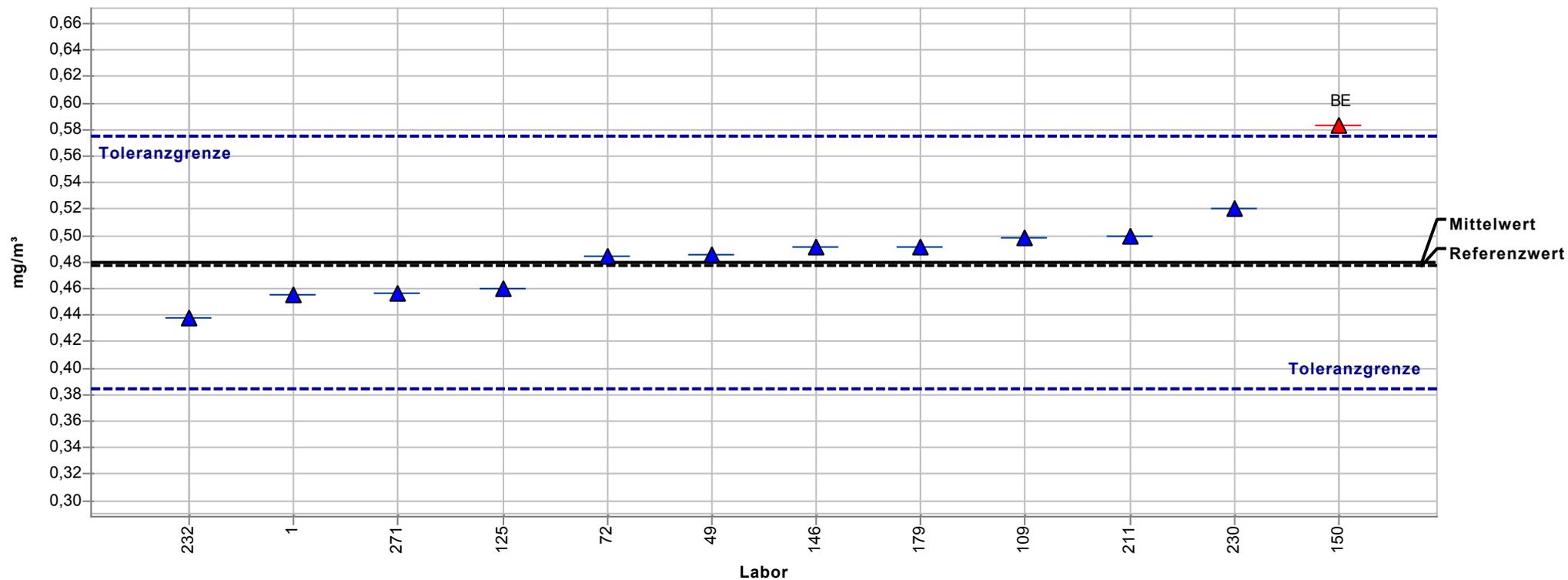
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



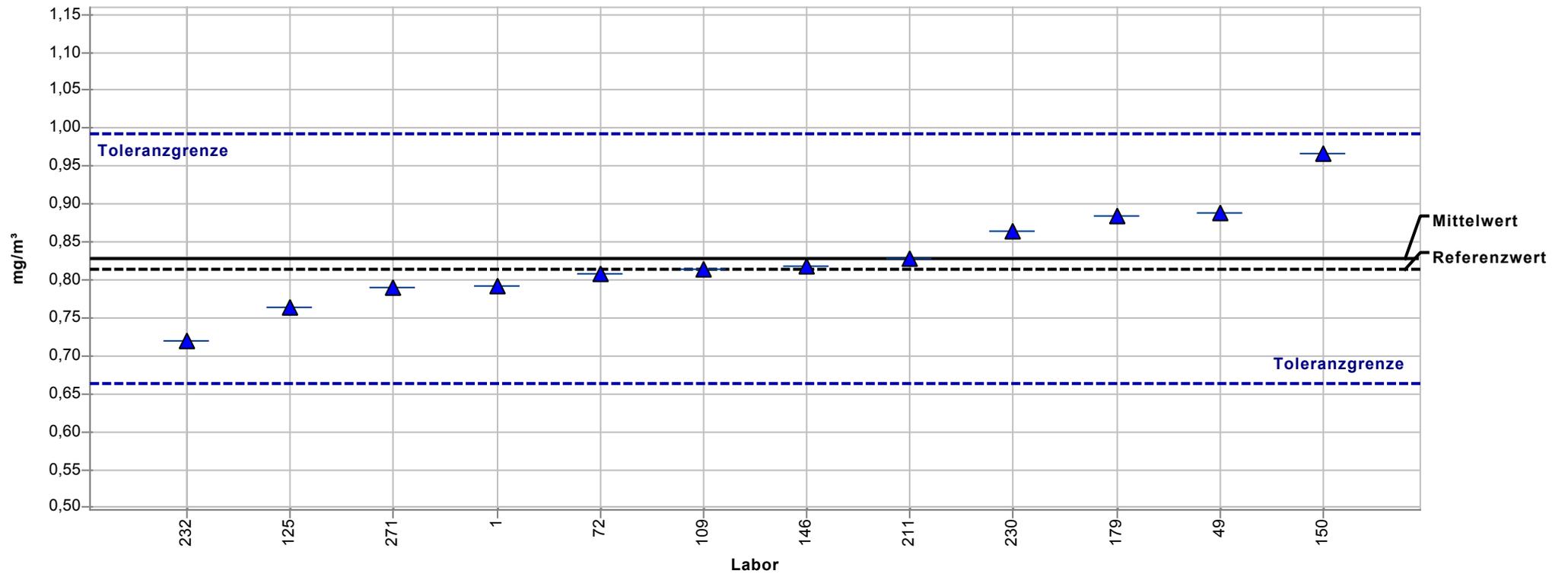
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



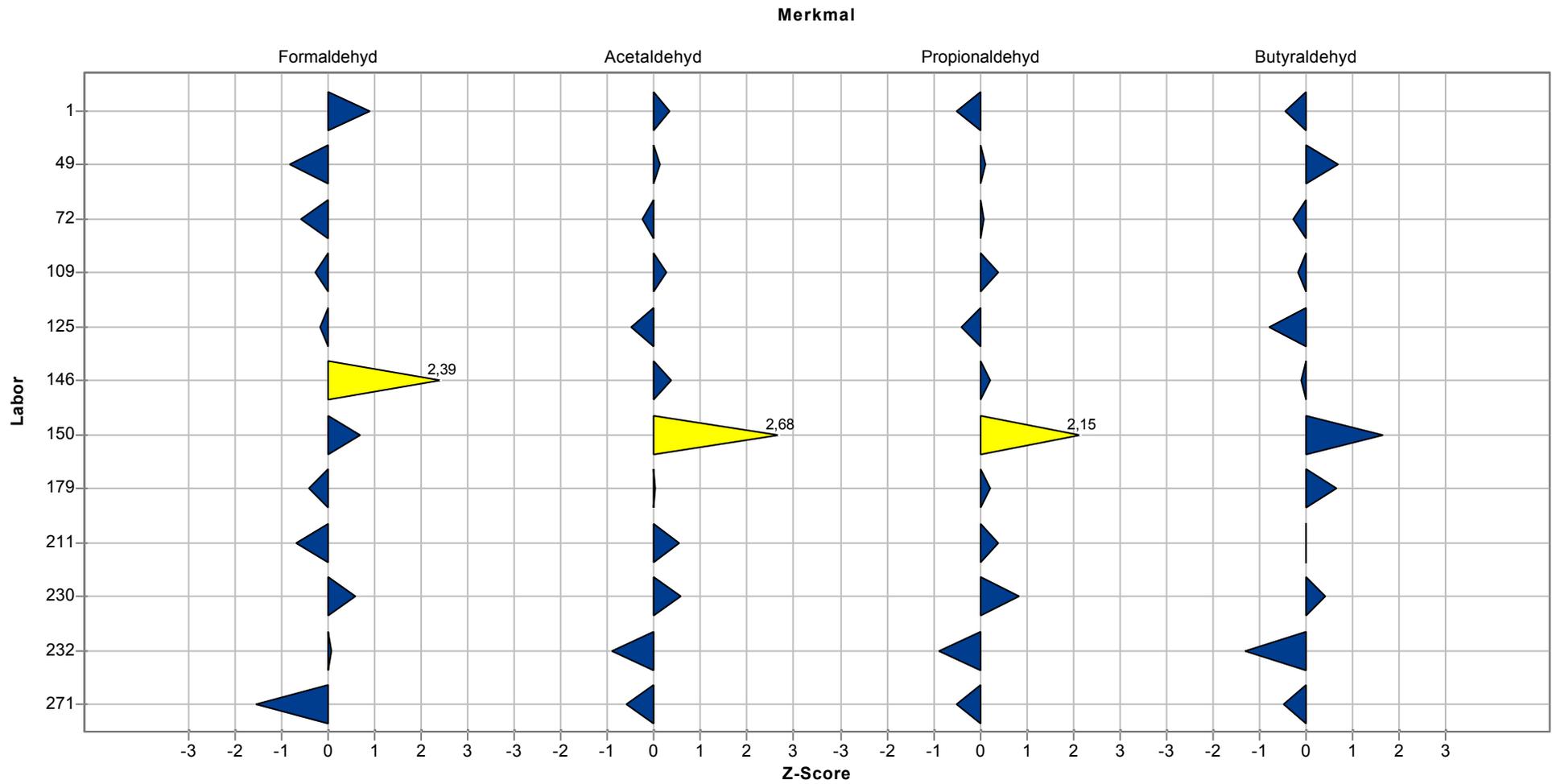
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



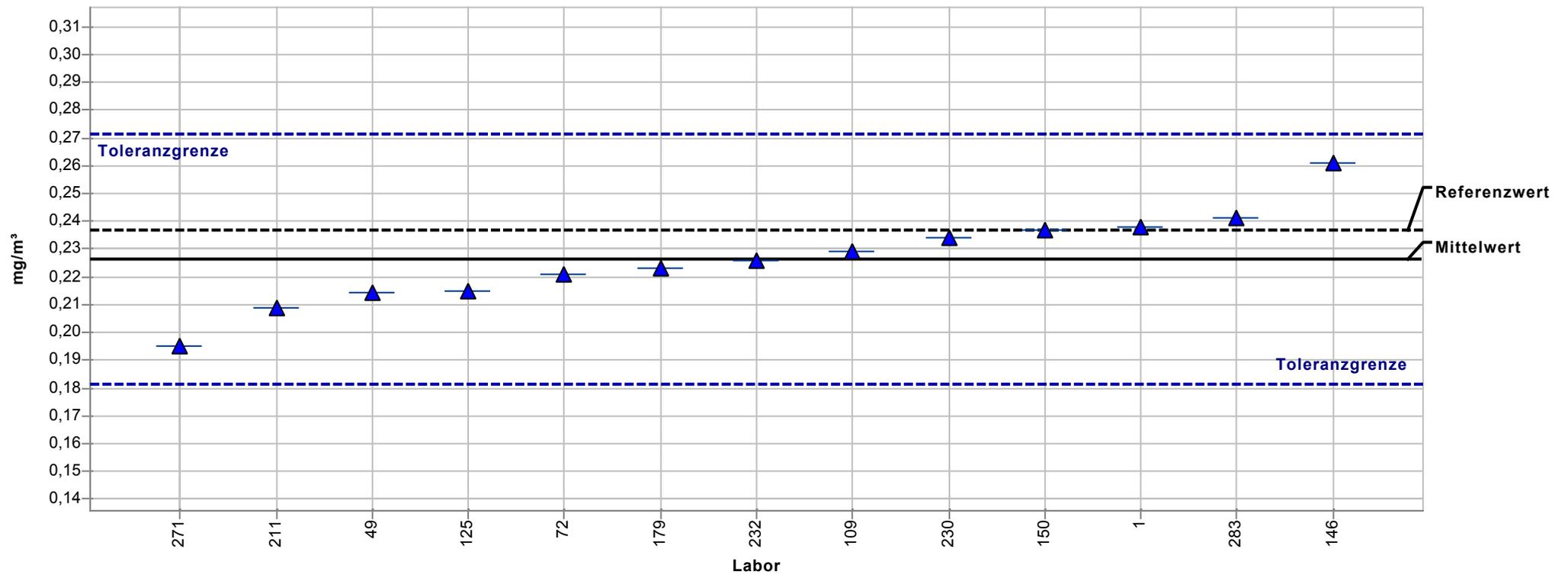
# Übersicht Z-Scores

Probe: 1



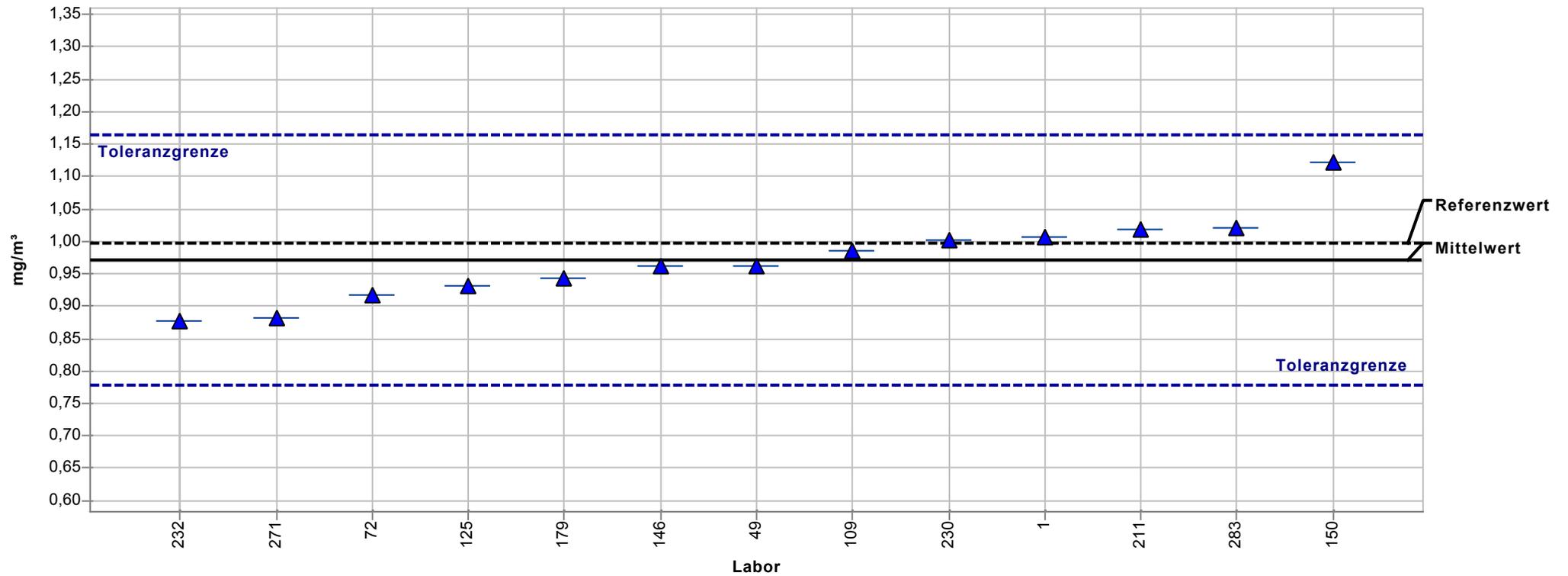
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



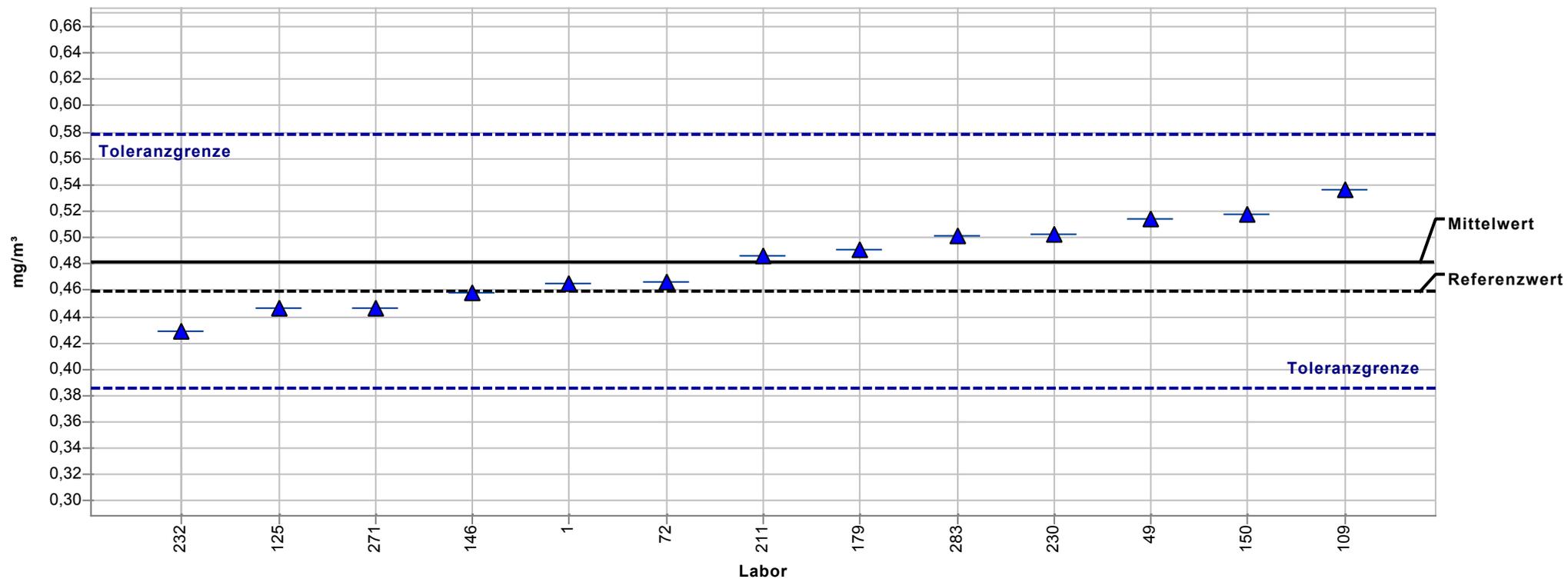
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



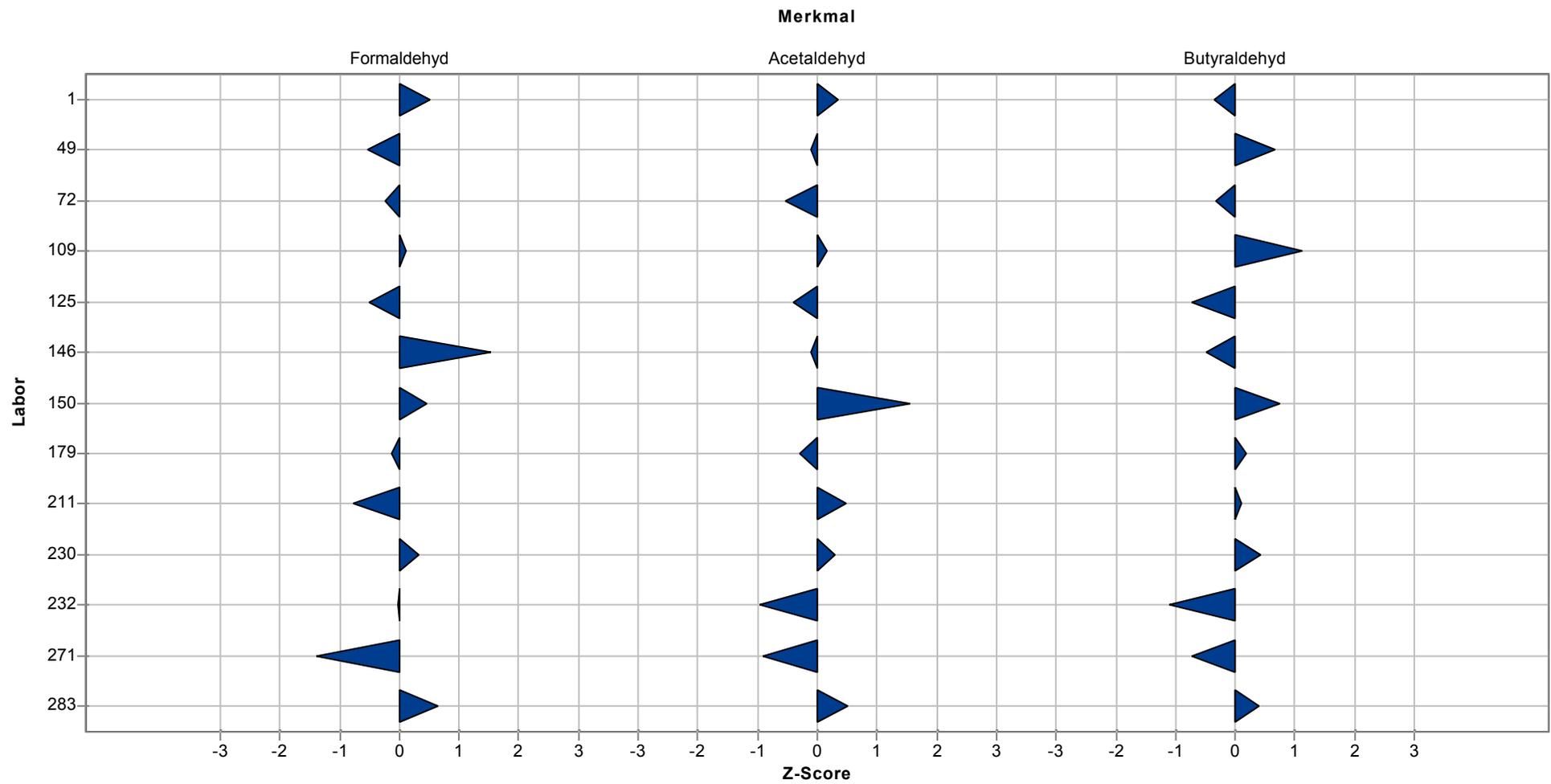
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



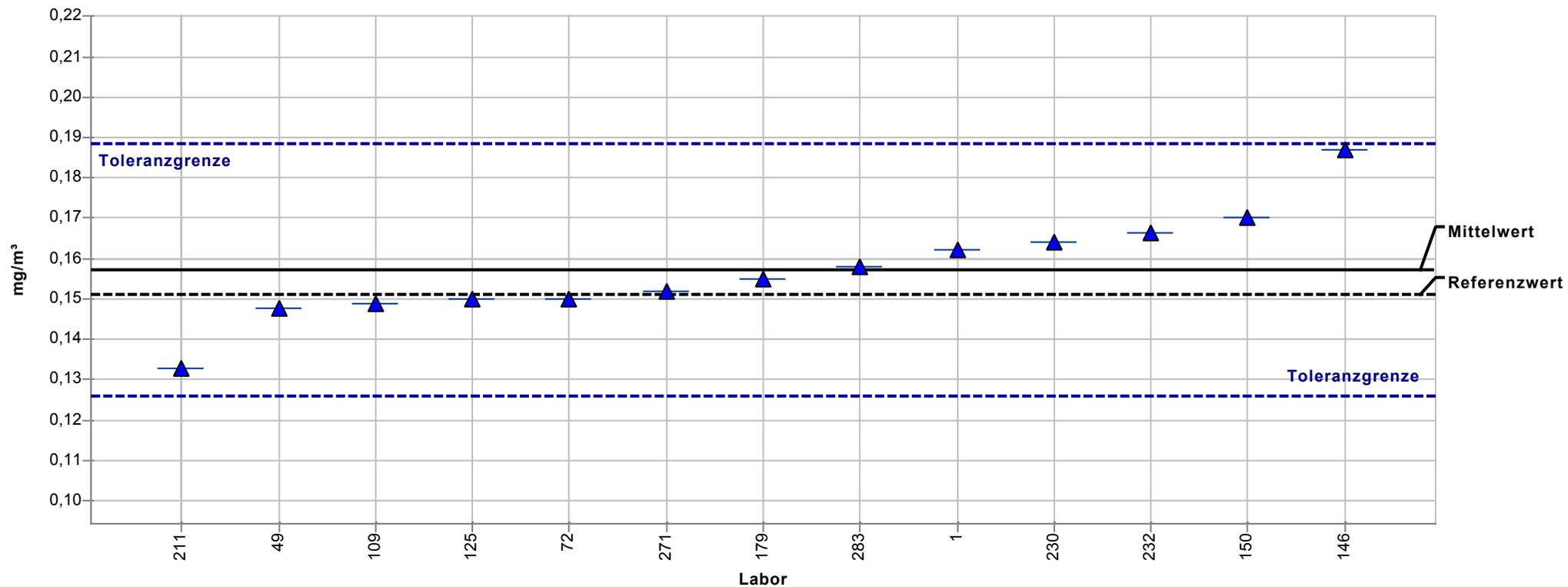
# Übersicht Z-Scores

Probe: 2



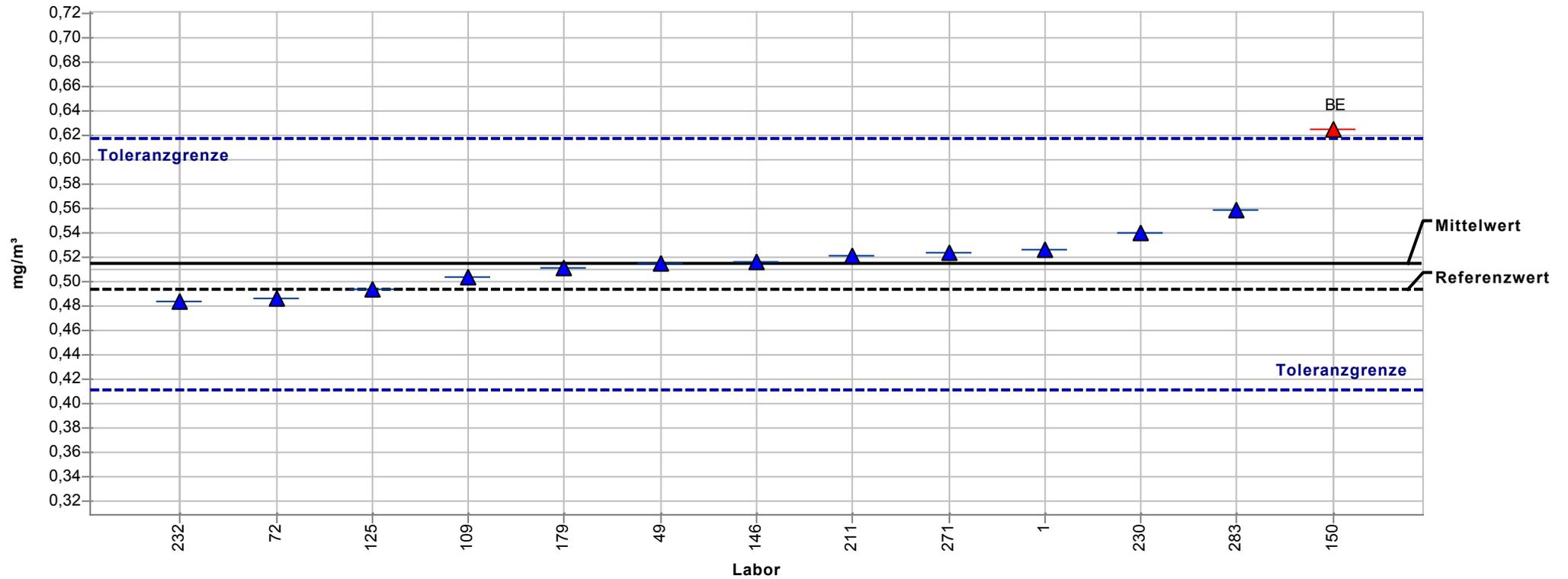
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



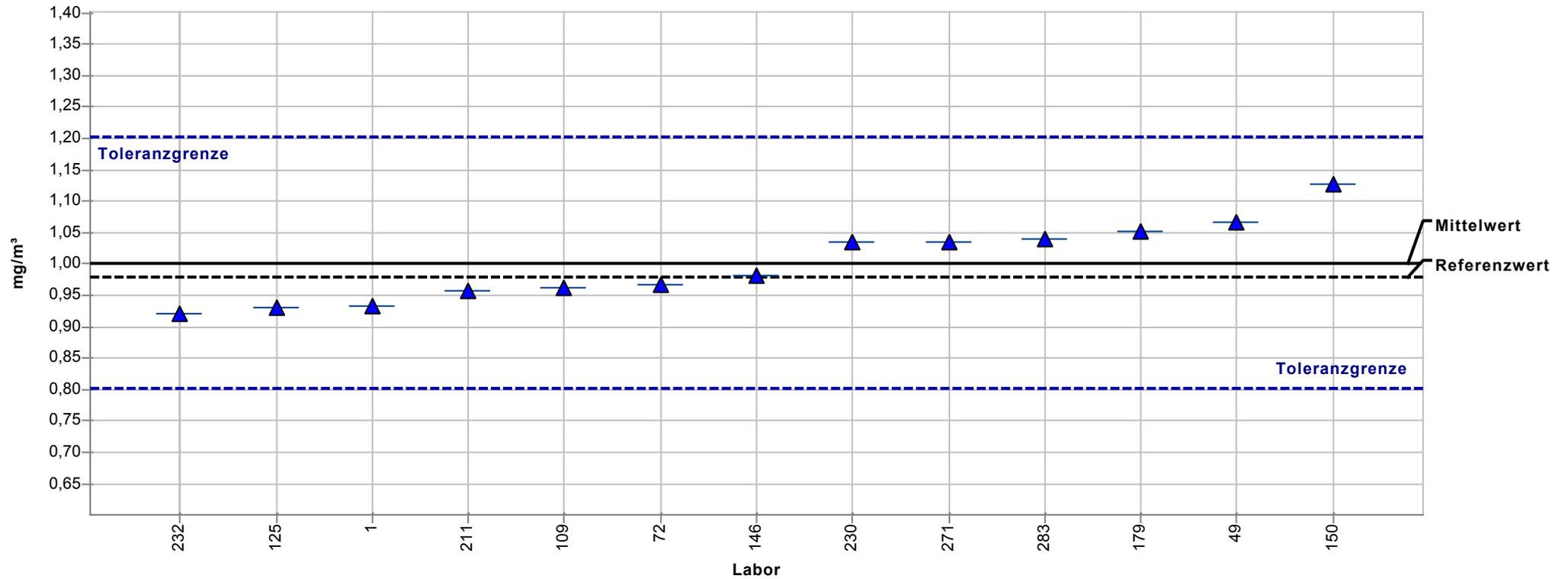
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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



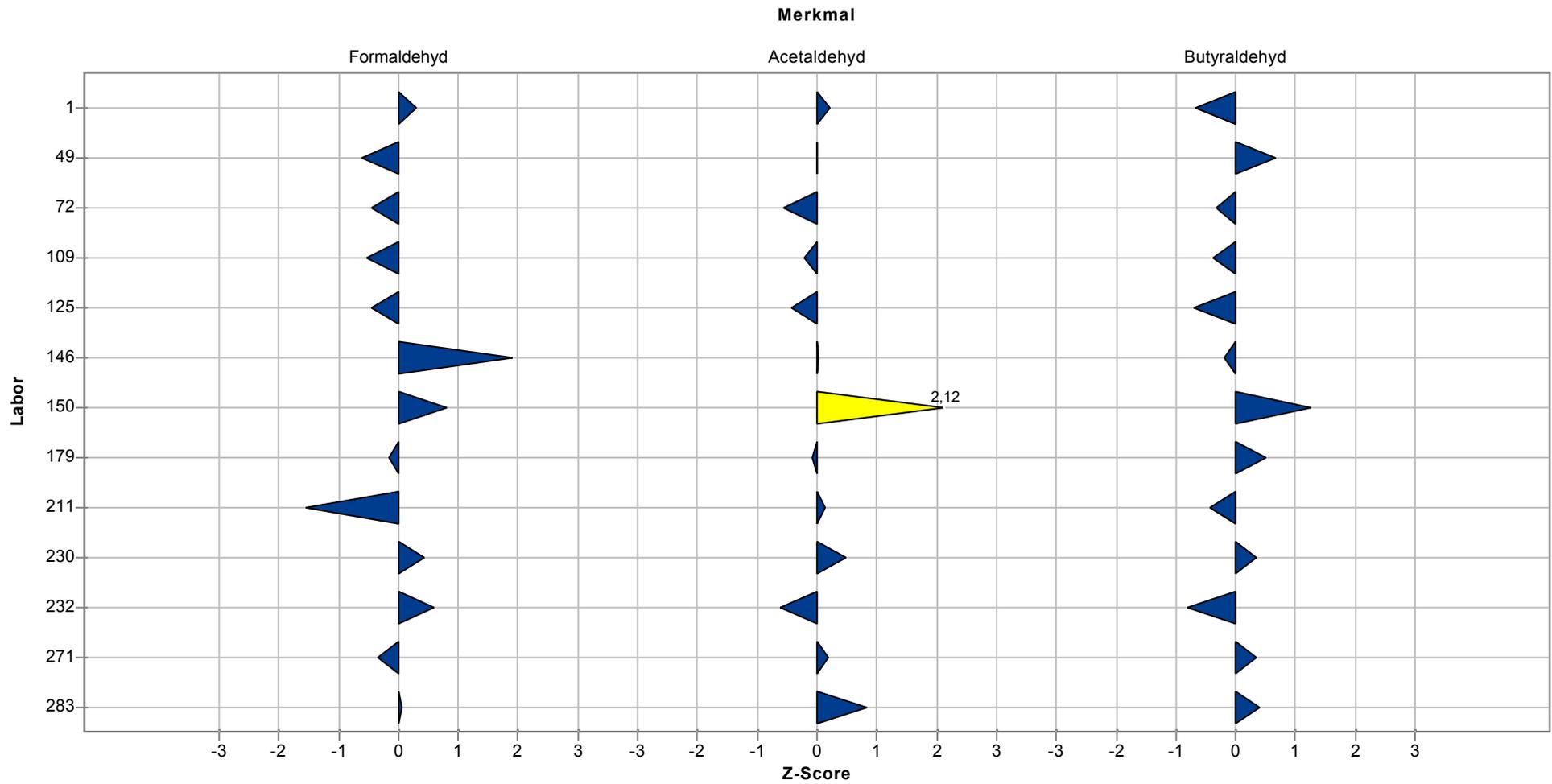
## Einzeldarstellung Mittelwerte

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

---

<b>Teilnehmer</b>	<b>Wiederfindungsraten</b>
230	nein
271	95-98%
283	nein