

Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

B. Maybaum, K. Gusbeth, Dr. D. Breuer
Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin
Ringversuche@dguv.de, +49 2241 231 2549

Ergebnismitteilung

Ringversuch Aldehyde

mit Probenahme

am 09./10.09.2014

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 1

	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	
24	0,138	-0,47	0,473	-0,41	0,504	-0,21	0,584	-0,26
26	0,137	-0,51	0,469	-0,50	0,477	-0,73	0,617	0,28
35	0,137	-0,51	0,396	-1,98	0,481	-0,65	0,518	-1,37
40	0,140	-0,30	0,488	-0,12	0,531	0,32	0,604	0,07
46	0,138	-0,44	0,485	-0,18	0,497	-0,34	0,579	-0,35
107	0,162	1,22	0,570	1,55	0,586	1,39	0,656	0,93
111	0,150	0,39	0,510	0,33	0,530	0,30	0,590	-0,17
197	0,211	4,61 BE	0,674	3,65 BE	0,762	4,81 BE	0,751	2,52 E
221	0,165	1,43	0,574	1,63	0,588	1,43	0,674	1,23
236	0,140	-0,30	0,510	0,33	0,560	0,88	0,580	-0,33
263	0,144	-0,03	0,487	-0,14	0,509	-0,11	0,564	-0,60
271	0,142	-0,16	0,482	-0,24	0,462	-1,02	0,583	-0,28
272	0,140	-0,30	0,480	-0,28	0,450	-1,25	0,500	-1,67
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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	
Mittelwert	0,144		0,494		0,515		0,600	
Vergleich-Stdabw.	0,010		0,047		0,046		0,065	
Rel.Vergleich-Stdabw.	6,69 %		9,43 %		8,88 %		10,89 %	
Referenzwert	0,134		0,464		0,514		0,598	
Soll-Stdabw.	0,014		0,049		0,051		0,060	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,116		0,395		0,412		0,480	
ob. Toleranzgr.	0,173		0,592		0,617		0,720	
Anzahl B-Ausreißer	1		1		1		0	
Anzahl F-Ausreißer	0		0		0		0	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse	13		13		13		13	

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
vorgelegt haben								
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)		12		12		12		13
Erläuterung der Ausreißertypen								
A: Einzelausreißer		Grubbs						
B: abw. Labormittelwert		Grubbs						
C: überh. Labor-Stdabw.		Cochran						
D: manuell entfernt								
E: Score außerhalb Tol.-Bereich								
F: Score >3,5								

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 2

	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
24	0,044	0,34	0,230	-0,66	0,335	-0,58
26	0,042	-0,14	0,232	-0,57	0,371	0,45
35	0,039	-0,84	0,228	-0,73	0,308	-1,33
40	0,042	-0,14	0,254	0,33	0,366	0,31
46	0,038	-1,08	0,237	-0,36	0,349	-0,17
107	0,048	1,27	0,287	1,67	0,401	1,29
111	0,040	-0,61	0,260	0,57	0,360	0,14
197	0,081	9,02 BE	0,450	8,30 BE	0,578	6,28 BE
221	0,049	1,51	0,268	0,90	0,415	1,69
236	0,040	-0,61	0,290	1,79	0,370	0,42
263	0,043	0,10	0,242	-0,16	0,340	-0,42
271	0,046	0,80	0,223	-0,93	0,356	0,03
272	0,040	-0,61	0,200	-1,87	0,290	-1,83
-	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Bewertung	Z ≤2,00		Z ≤2,00		Z ≤2,00	
Mittelwert	0,043		0,246		0,355	
Vergleich-Stdabw.	0,004		0,027		0,035	
Rel.Vergleich-Stdabw.	8,35 %		10,89 %		9,85 %	
Referenzwert	0,039		0,250		0,367	
Soll-Stdabw.	0,004		0,025		0,036	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,034		0,197		0,284	
ob. Toleranzgr.	0,051		0,295		0,426	
Anzahl B-Ausreißer	1		1		1	
Anzahl F-Ausreißer	0		0		0	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse	13		13		13	

	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
vorgelegt haben						
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	12		12		12	
Erläuterung der Ausreißertypen						
A: Einzelausreißer		Grubbs				
B: abw. Labormittelwert		Grubbs				
C: überh. Labor-Stdabw.		Cochran				
D: manuell entfernt						
E: Score außerhalb Tol.-Bereich						
F: Score >3,5						

Zusammenfassung Labormittelwerte

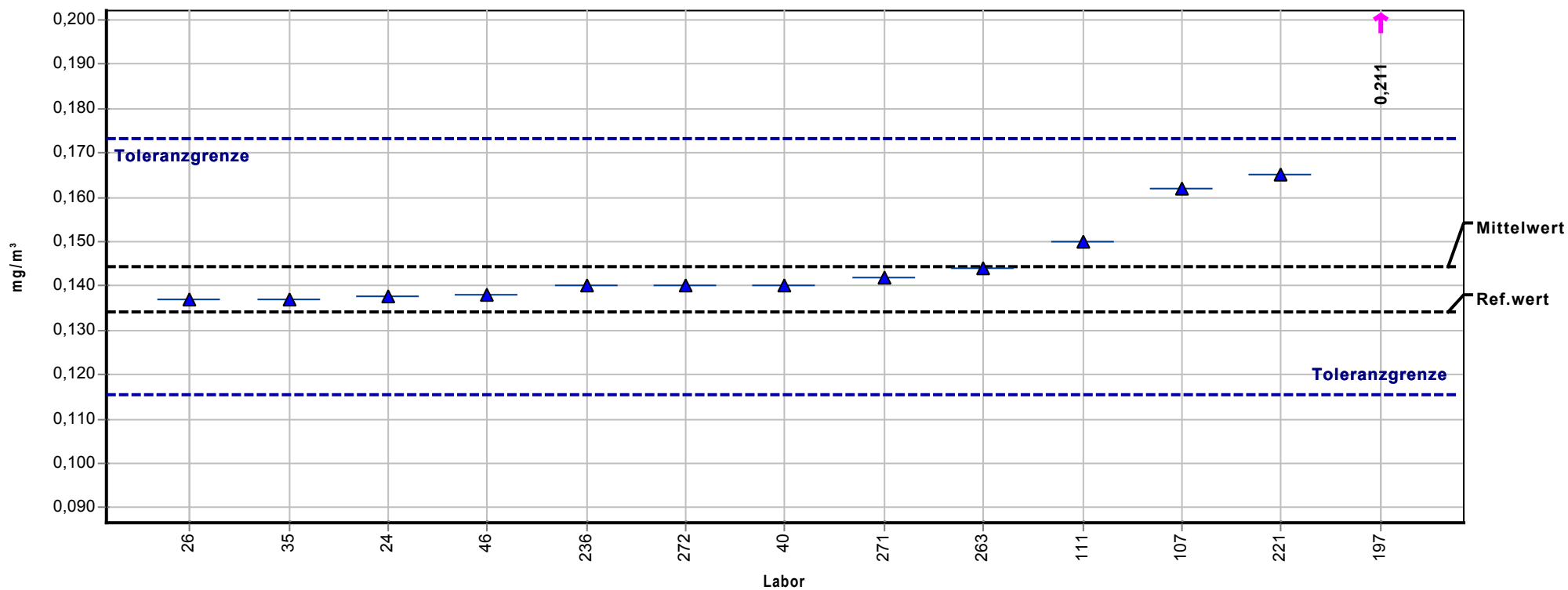
Probe 3

	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
24	0,100	-0,37	0,965	-0,65	0,968	-0,83
26	0,102	-0,13	1,010	-0,21	1,070	0,14
35	0,099	-0,42	0,984	-0,47	0,929	-1,19
40	0,100	-0,33	1,071	0,38	1,051	-0,04
46	0,097	-0,62	1,019	-0,13	1,017	-0,36
107	0,118	1,41	1,210	1,72	1,159	0,99
111	0,110	0,64	1,080	0,46	1,030	-0,24
197	0,161	5,57 BE	1,590	5,41 BE	1,350	2,80 E
221	0,119	1,51	1,162	1,26	1,210	1,47
236	0,100	-0,33	1,090	0,56	1,040	-0,14
263	0,101	-0,23	0,927	-1,02	0,983	-0,68
271	0,105	0,16	0,947	-0,82	1,029	-0,25
272	0,090	-1,29	0,920	-1,09	0,880	-1,66
-	-	--	-	--	-	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Bewertung	Z ≤2,00		Z ≤2,00		Z ≤2,00	
Mittelwert	0,103		1,032		1,055	
Vergleich-Stdabw.	0,008		0,092		0,124	
Rel.Vergleich-Stdabw.	8,19 %		8,96 %		11,75 %	
Referenzwert	0,098		1,070		1,070	
Soll-Stdabw.	0,010		0,103		0,106	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,083		0,826		0,844	
ob. Toleranzgr.	0,124		1,238		1,266	
Anzahl B-Ausreißer	1		1		0	
Anzahl F-Ausreißer	0		0		0	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse	13		13		13	

	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
vorgelegt haben						
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)		12		12		13
Erläuterung der Ausreißertypen						
A: Einzelausreißer		Grubbs				
B: abw. Labormittelwert		Grubbs				
C: überh. Labor-Stdabw.		Cochran				
D: manuell entfernt						
E: Score außerhalb Tol.-Bereich						
F: Score >3,5						

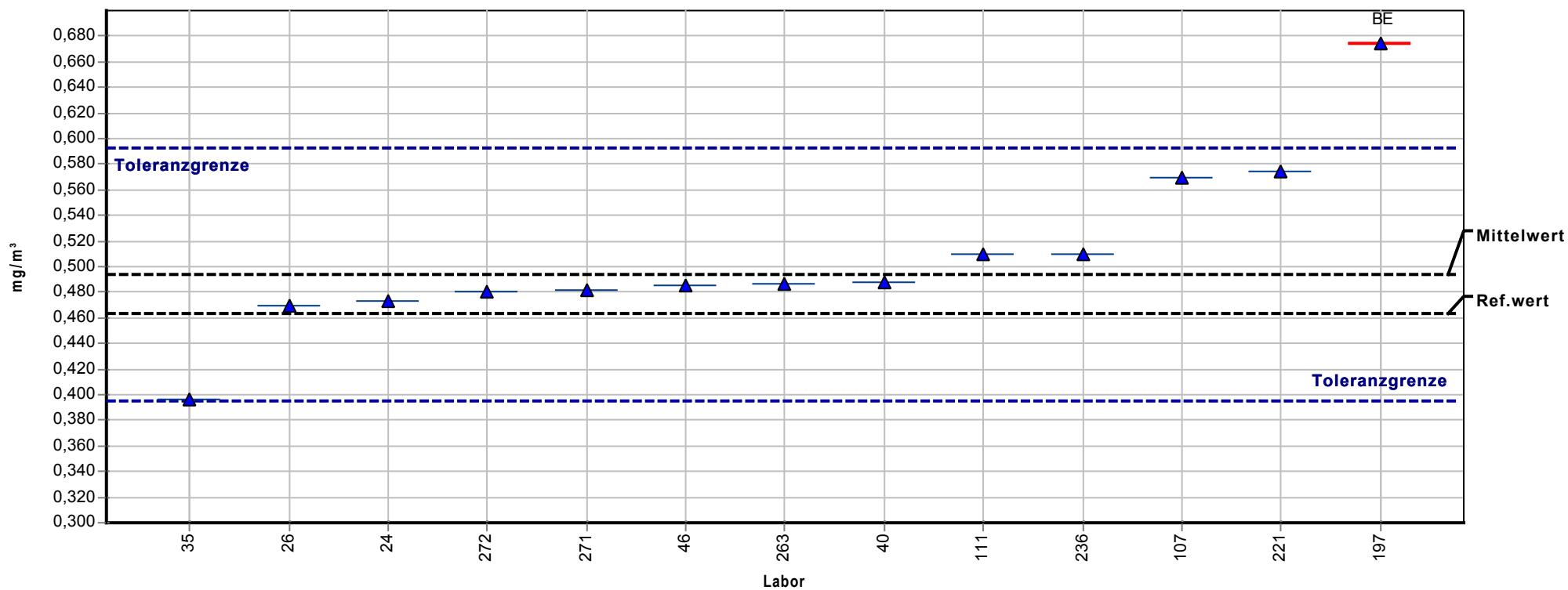
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,144 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,010 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	6,69%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,134 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,116 - 0,173 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



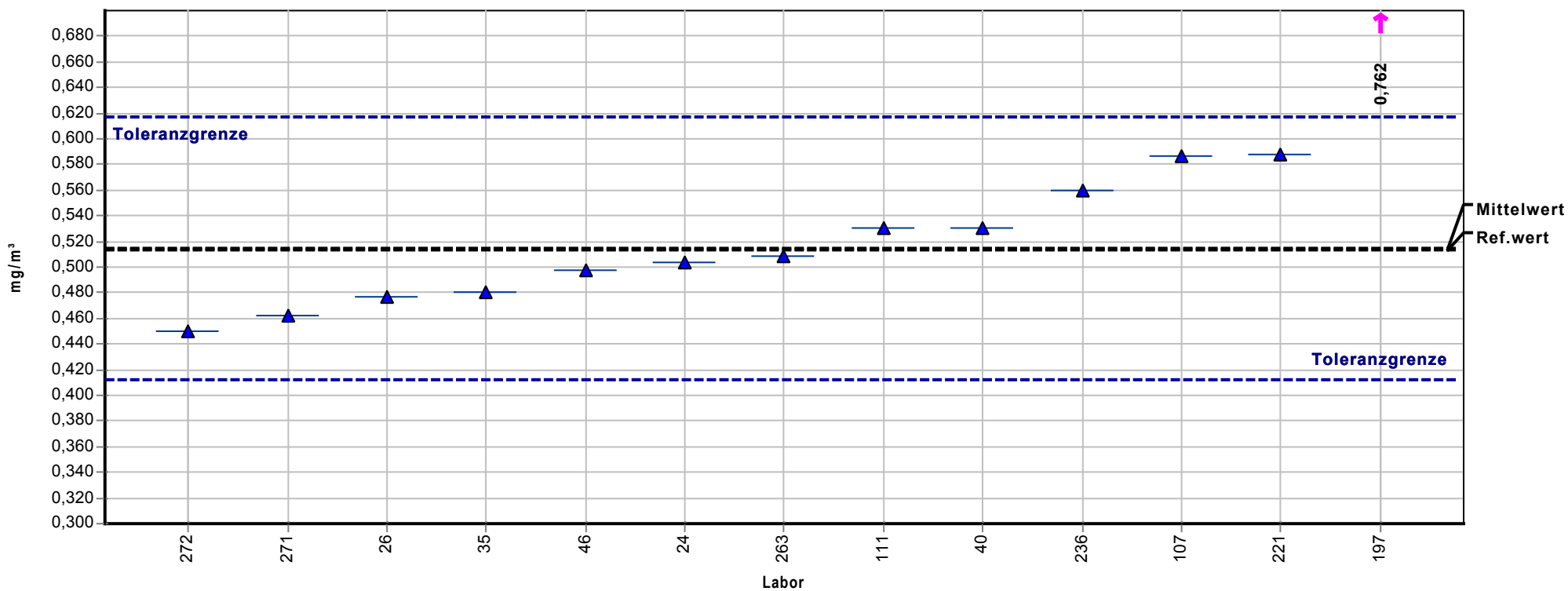
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,494 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,047 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,43%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,464 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,395 - 0,592 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



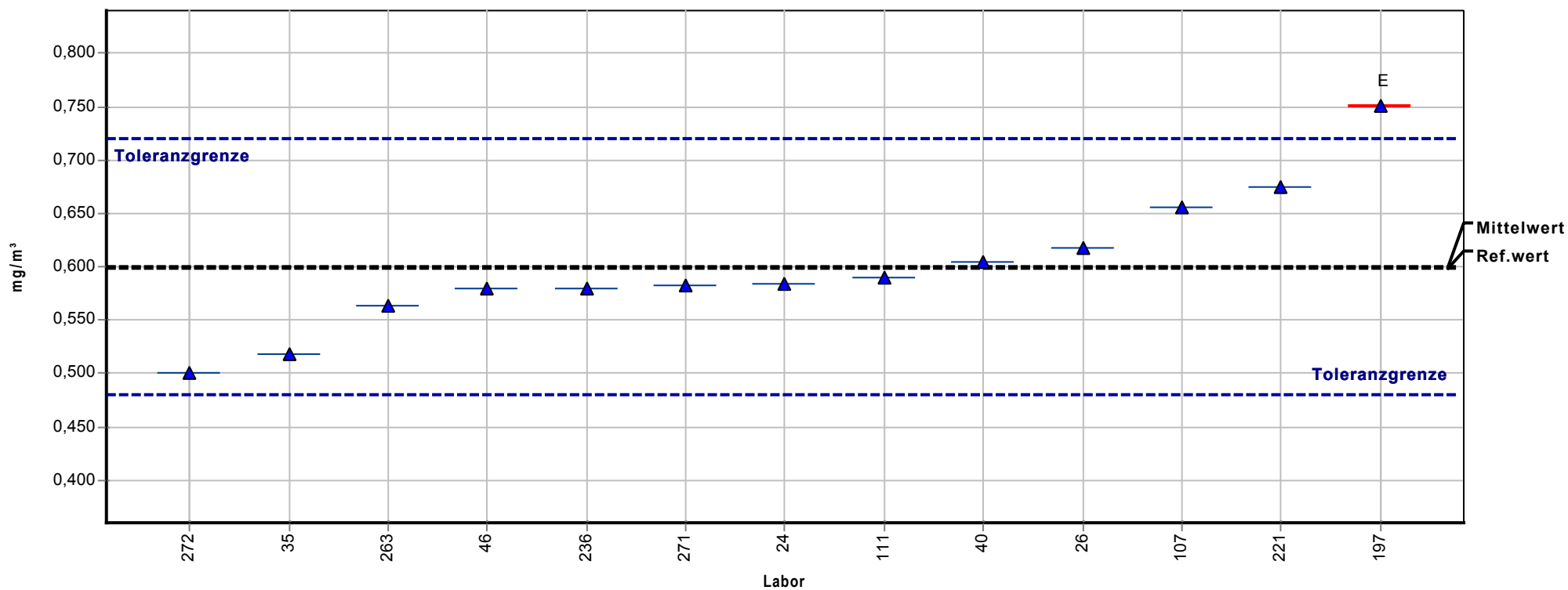
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,515 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,046 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	8,88%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,514 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,412 - 0,617 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



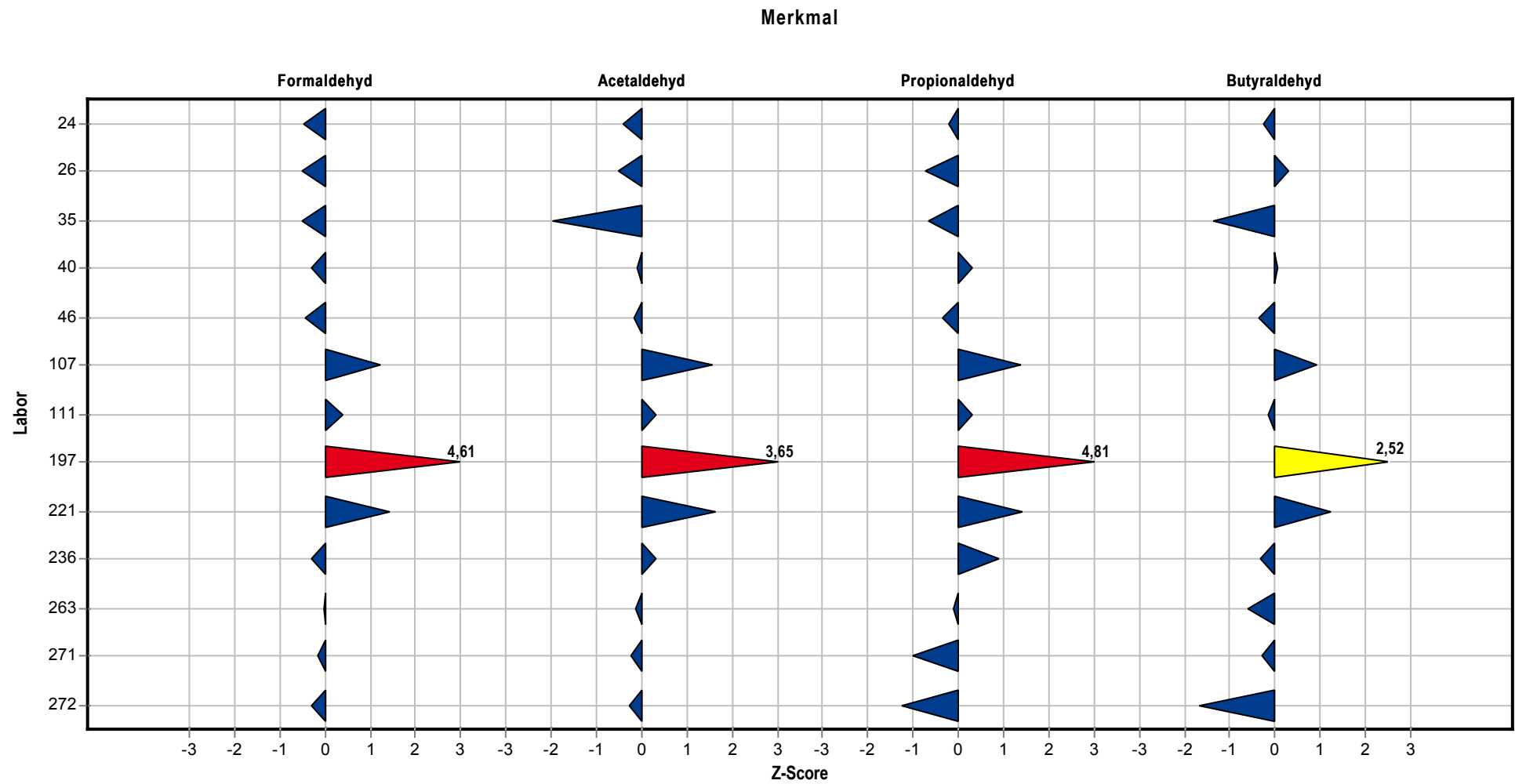
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,600 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,065 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	10,89%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,598 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,480 - 0,720 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



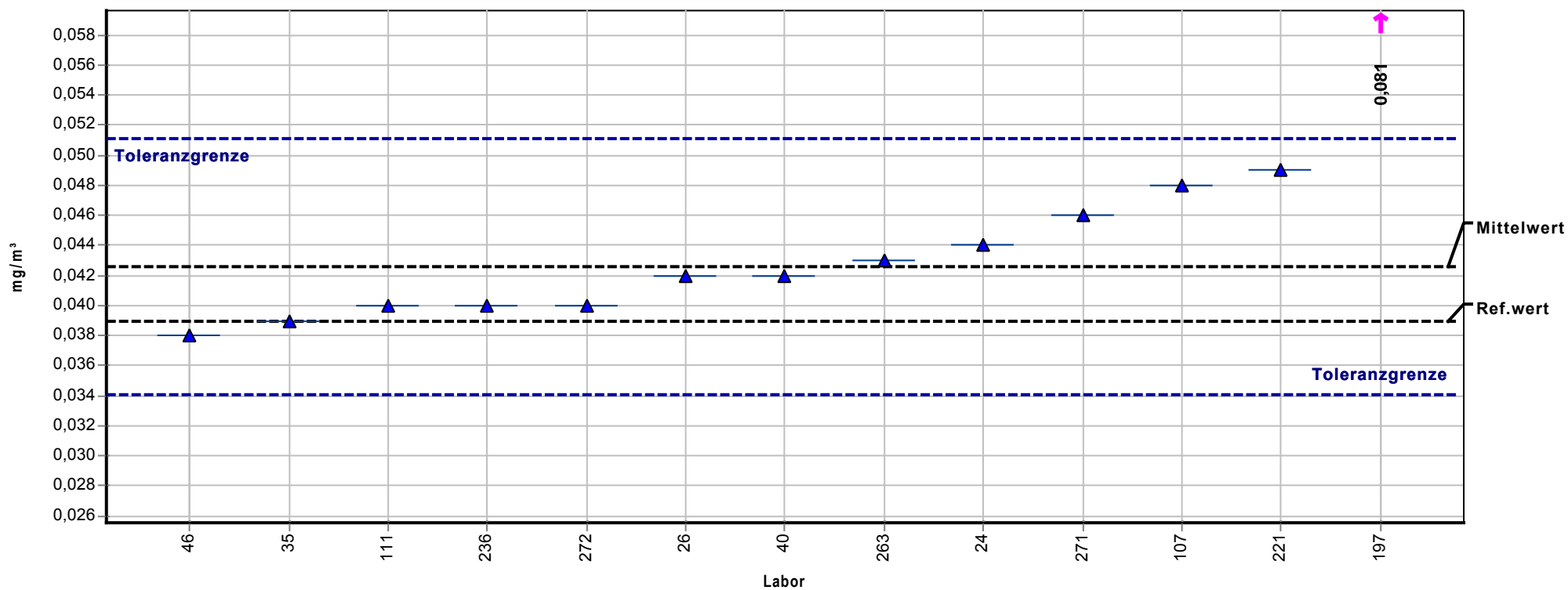
Übersicht Z-Scores

Probe: 1



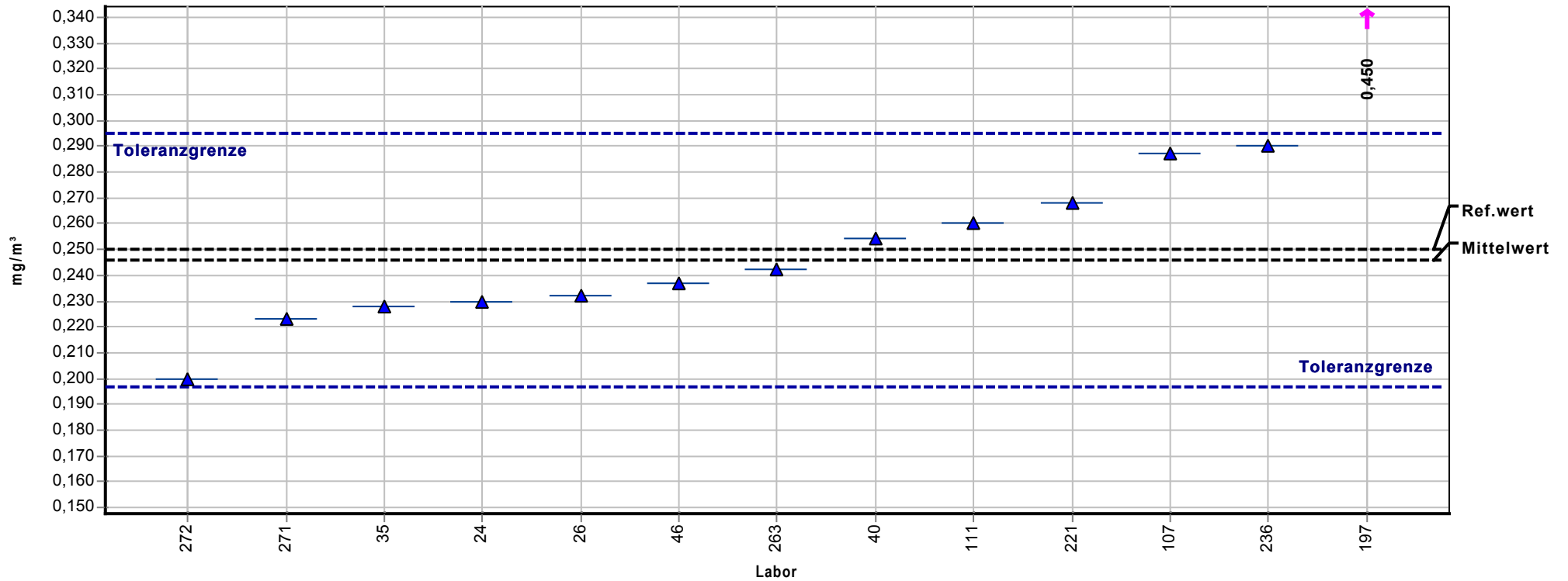
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,043 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,004 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	8,35%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,039 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,034 - 0,051 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



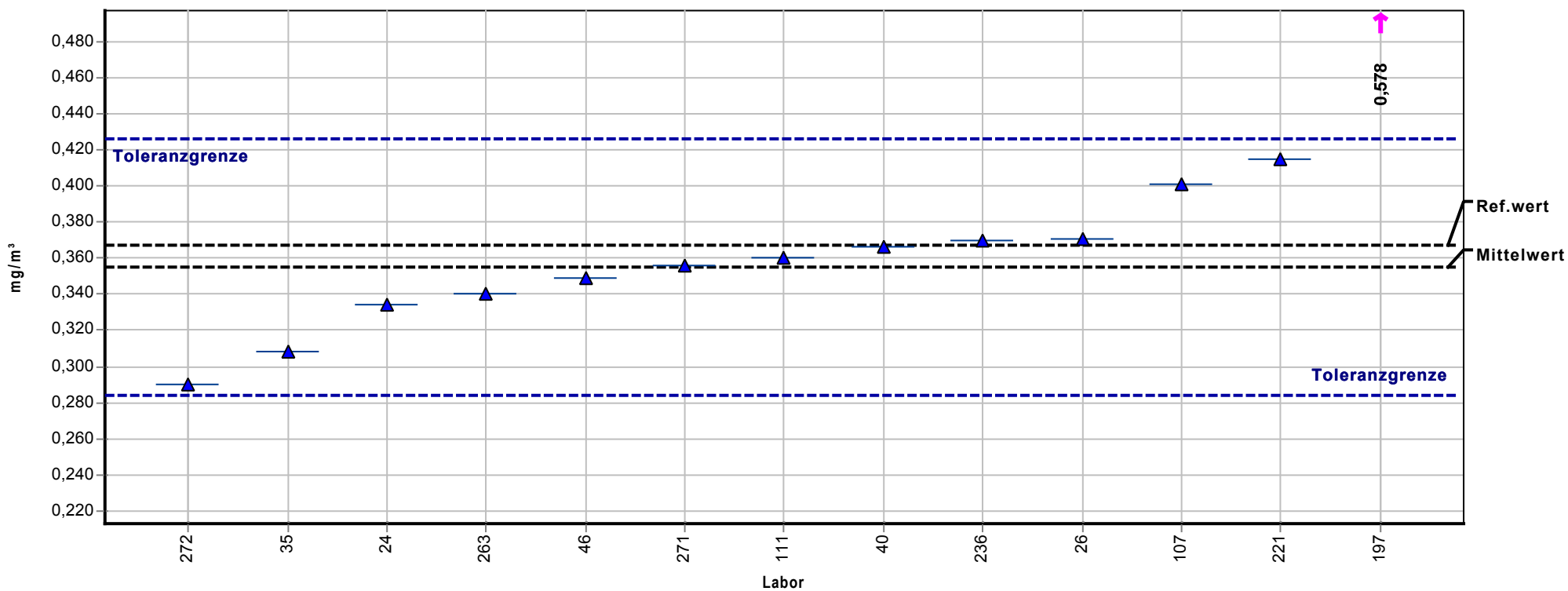
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,246 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,027 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	10,89%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,250 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,197 - 0,295 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



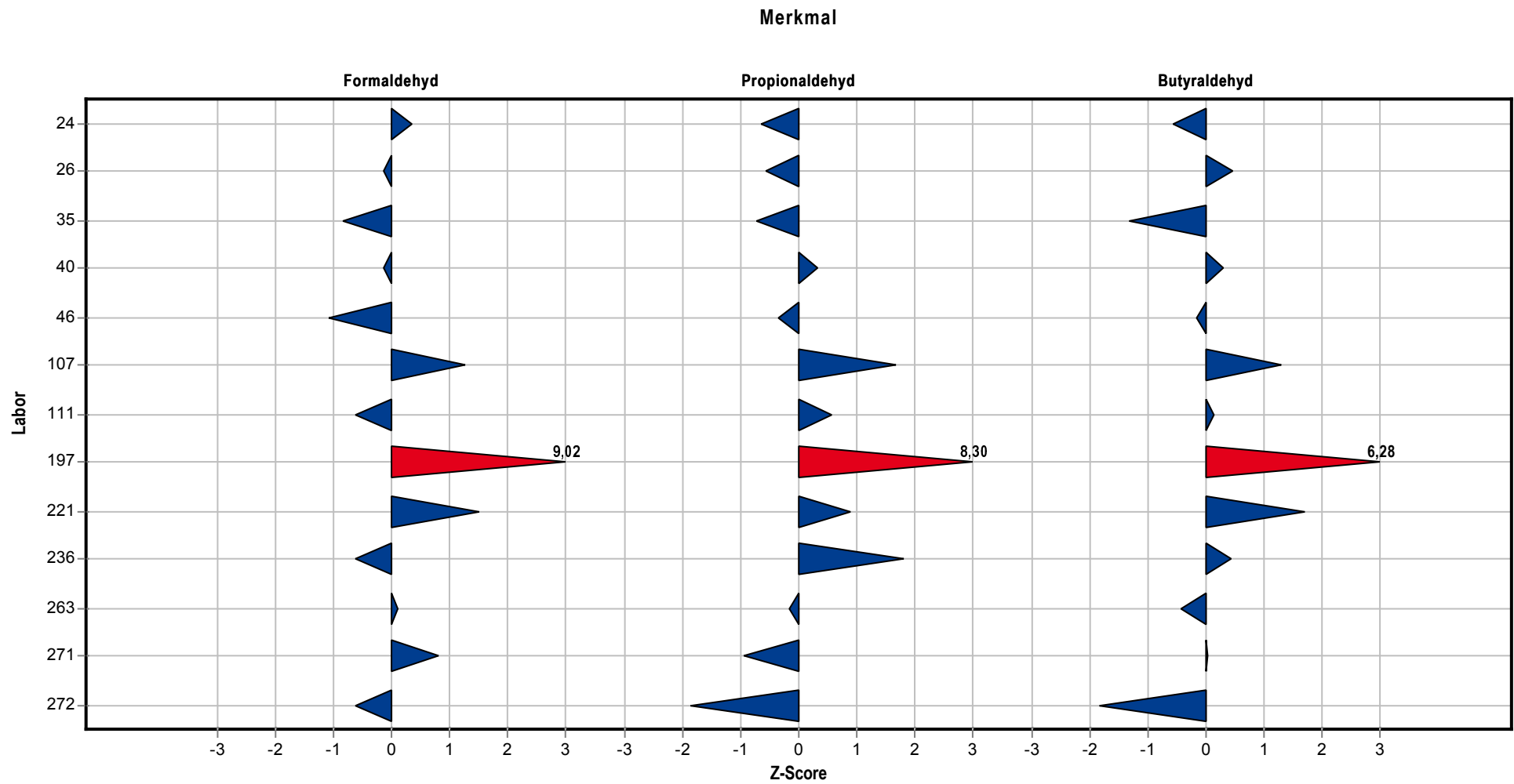
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,355 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,035 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,85%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,367 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,284 - 0,426 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



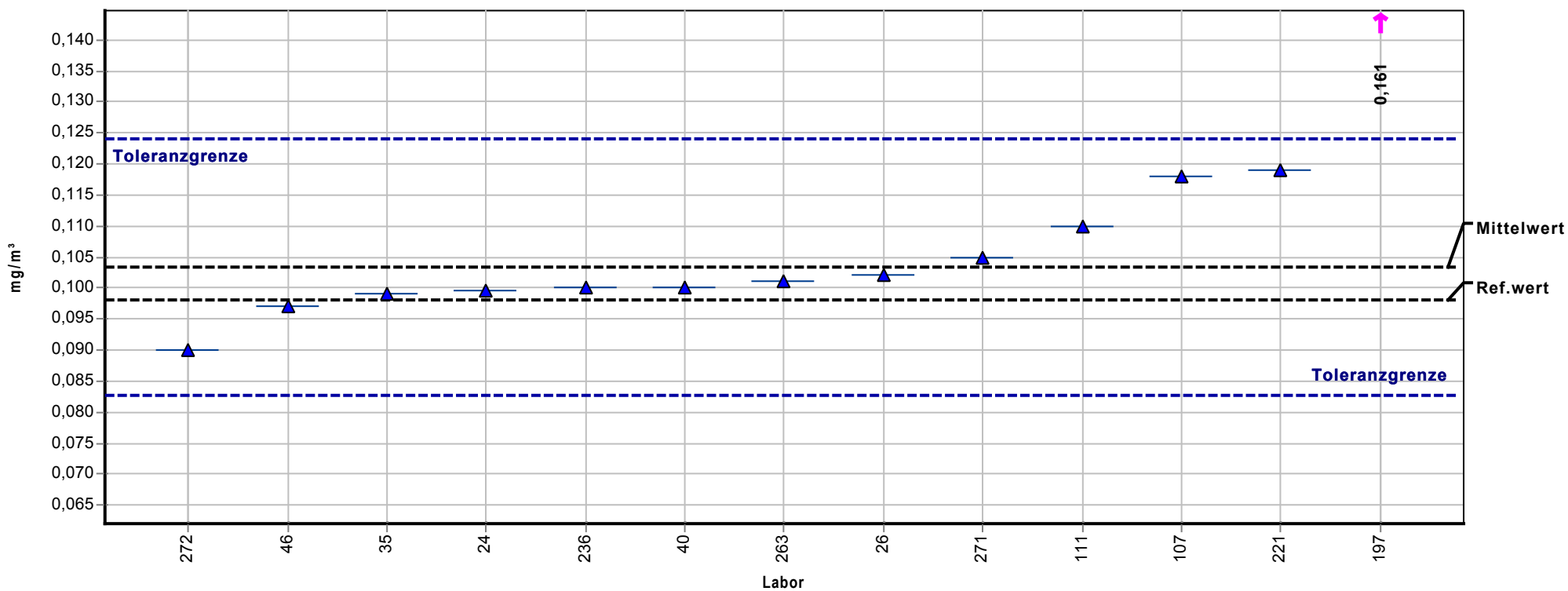
Übersicht Z-Scores

Probe: 2



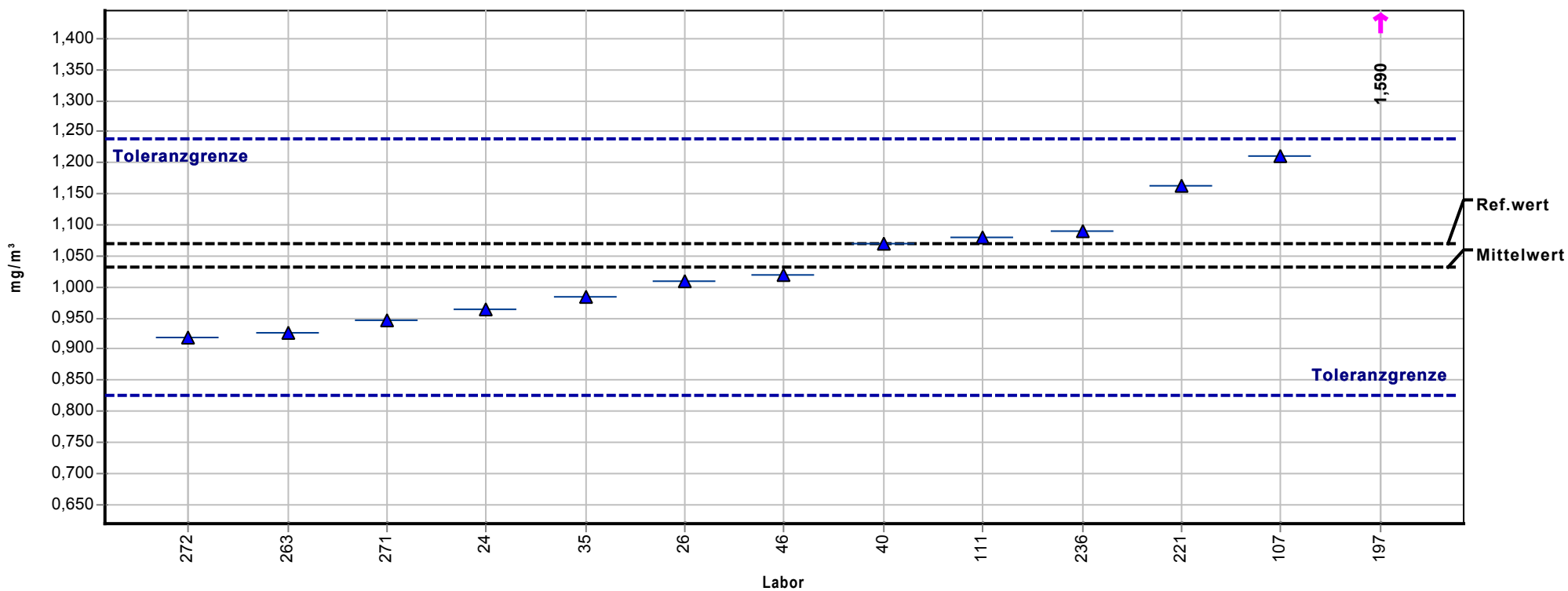
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,103 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,008 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	8,19%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,098 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,083 - 0,124 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



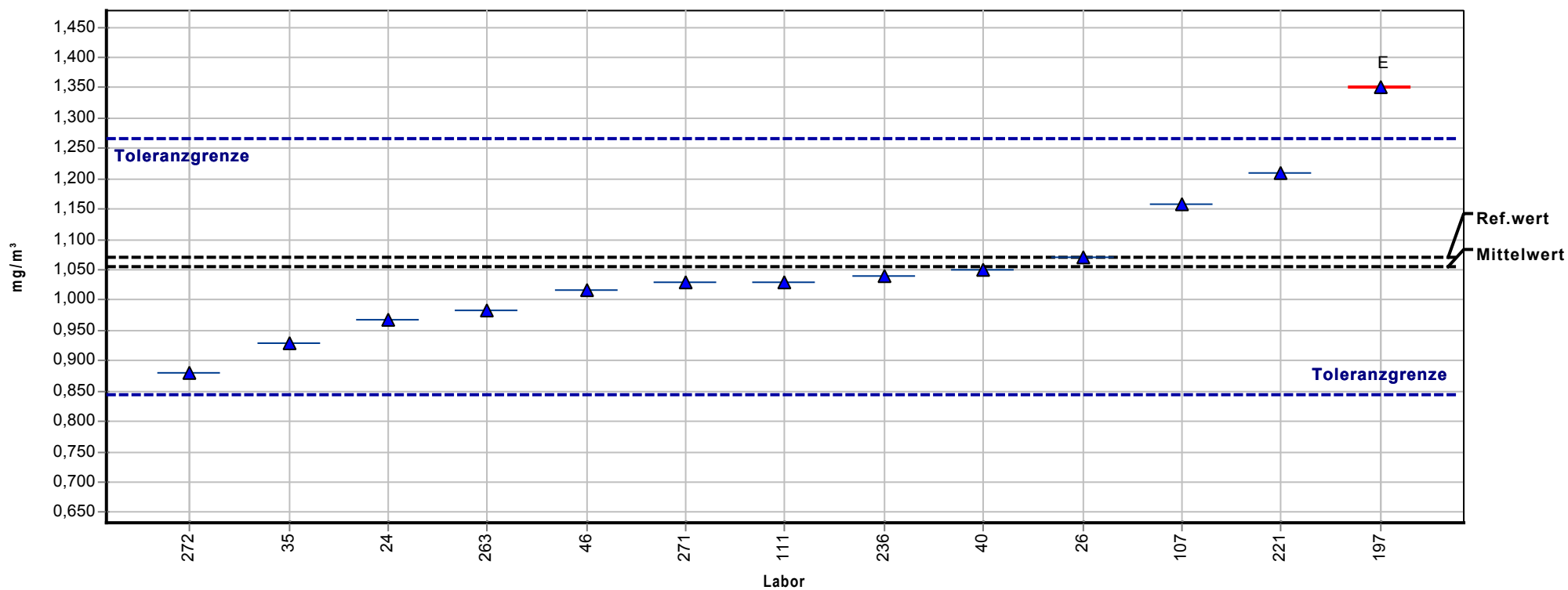
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	1,032 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,092 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	8,96%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	1,070 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,826 - 1,238 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



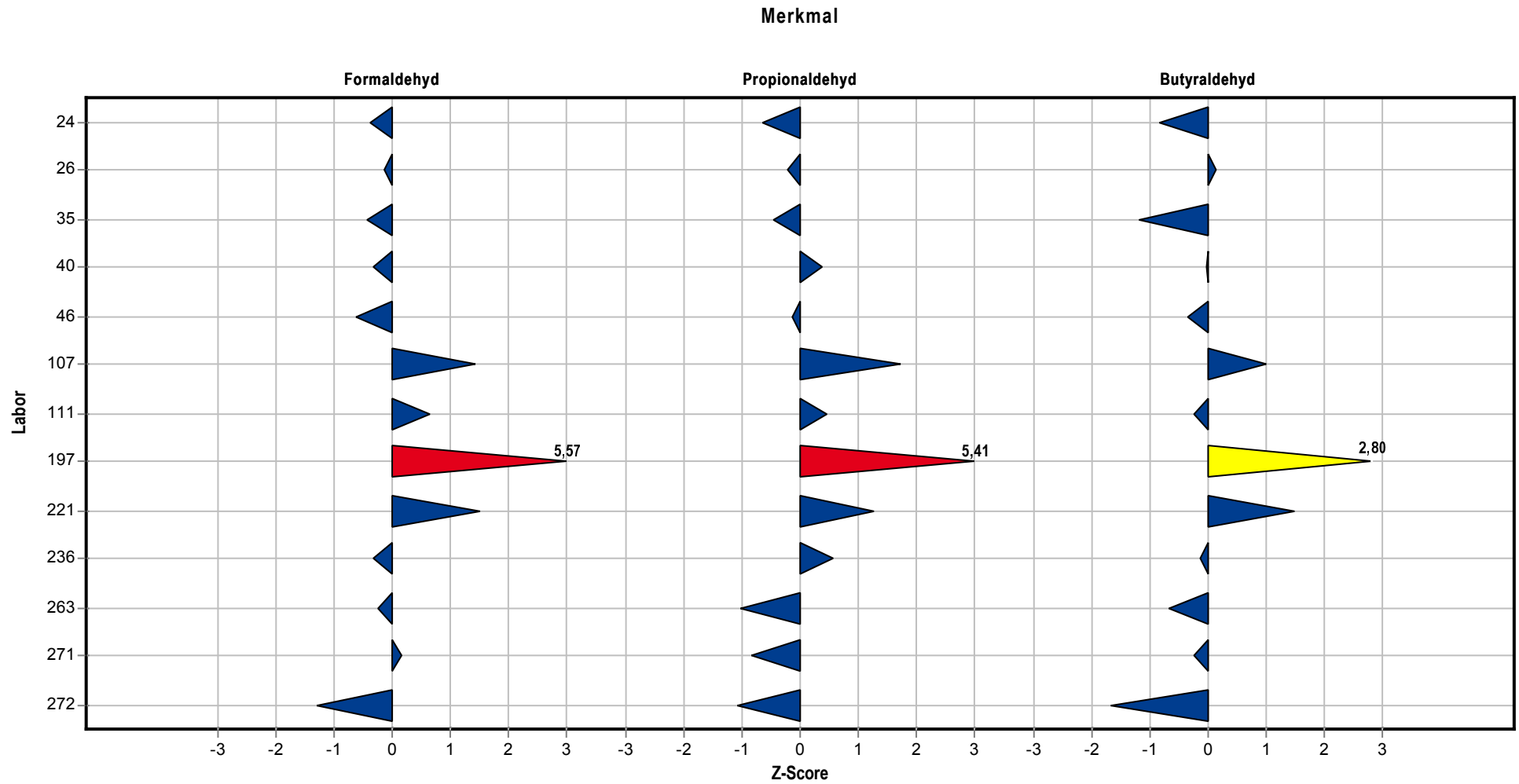
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	1,055 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,124 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	11,75%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	1,070 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,844 - 1,266 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
24	DNPH/Silicagel	Desaga GS 301	1,0 L/min
26	DNPH-Kartusche	GilAir 5	0,33 l/min
35	Waters XPosure DNPH Kartusche	Desaga GS301	1,0 NL
40	Waters-Sep-Pak Plus Short Body (360 mg)	Gilian LFS-113DC Low Flow Sampler	ca. 200 ml/Minute
46	DNPH Silica Shortbody von Fa. Waters	Desaga GS 312	1L/min
107	LpDNPH H10 Kartuschen von Supelco	GSA SG4000 / Gilian LFS 113 DC	0,3 l / min ; 0,5 l / min
111	Supelco, LpDNPH S10 Kartusche	GSA SG 4000	0,7 bis 1,0 l/min
197	DNPH-Silicagel (SKC)	PAS Typ SG4000	ca. 0,5 l/min
221	Lp DNPH S10	Honold G S 2	1 L/min
236	SKC-Röhrchen Silicagel 226-119, mit DNPH beschichtet (300/150 mg)	S205	100 ml/min
263	Lp DNPH S10 Cartidge, Supelco	GilAir plus, Sensidyne	ca. 0,3 l/min
271	Waters Sep-Pak	GSA SG 350	0,33 l/min
272	Sep-Pak	GSA SG2500	ca. 0,4 l/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer
24	entfällt	5-50min
26	Drycal	120 Minuten
35	Pumpenintern	30 und 60 min
40	DryCal DC-Lite Messbereich 1 bis 500 ml/Minute	Prüfgas 1) 100 Min Prüfgas 2) 98 Min Prüfgas 3) 92 Minuten
46	nicht notw endig (Pumpe mit Massenflussmesser)	20min bis 40 min
107		60 min
111	Bios Defender	50 bis 120 min
197	Massendurchflussmesser Typ SKC	ca. 120 min
221	Honold G S 2	30 min
236	erfolgte vor und nach jeder Probenahme	120 Minuten
263	Gilibrator 2, Sensidyne	60 bzw . 120 min
271	ANALYT-MTC Serie 358	2 h
272	DryCal	120 min

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung	Lagerzeit nach der Probenahme	Datum der Analyse
------------	-----------------	-------------------------	-------------------------------	-------------------

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2014

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung	Lagerzeit nach der Probenahme	Datum der Analyse
24	DIN ISO 16000-3	12.09.2014	keine	12.09.2014
26	BIA 6045	13.09.2014	Ja, im Kühlraum bei 4°C	16.09.2014
35	DIN ISO 16000-3	2014-10-08	28d im Kühlschrank	2014-10-09
40	HPLC Methode	11.09.2014	max. 48 h	11.09.2014
46	ISO 16000-3	11.9.14	1 Tag	13.9.14 und 15.9.14
107	Hausmethode in Anlehnung IFA Methode 6045	15.09.2014	4- 5 Tage	15.09.2014
111	VD 3862 Bl. 3	12.09.2014	1-2 Tage	16.09. bis 08.10.2014
197	BGIA 6045	19.9.2014	10 Tage	20.9.2014
221	ISO 16000-3	15.09.2014	1 Tag im Kühlschrank	15.09.2014
236	interne SOP 81.40 nach NIOSH-Methode Nr. 2016	11.09.14	1-2 Tage	11.09.14
263	BGIA 6045	24.09.2014	14 Tage	24.09.2014
271	IFA 6045	11.09.2014	6 Tage im Kühlschrank	17.09.2014
272	DFG Methode Nr. 2, Aldehyde (März 1995)	15.09.2014	5 bzw . 6 Tage	15.09.14 bis 16.09.14

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
24	Acetonitril	5mL
26	Acetonitril	1 ml
35	Acetonitril	3 ml
40	Acetonitril	2 ml
46	Acetonitril	2mL
107	Acetonitril	5 ml
111	Acetonitril	5 ml
197	Acetonitril	2 ml
221	Acetonitril	5 ml
236	Acetonitril	3,0 ml
263	Acetonitril	5 mL
271	Acetonitril	10 ml
272	Acetonitril	5 mL

Teilnehmer	HPLC-Anlage
24	Hersteller: Merck Hitachi, Typ: LaChrom
26	Agilent Binäre Pumpe / Infinity DAD / Hochleistungsprobegeber 1260
35	Agilent 1100; MWD

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2014

Teilnehmer	HPLC-Anlage
40	HP 1200 Agilent
46	Quaternäres Pumpensystem Hew lett Packard 1100, Dioden-Array-Detektor
107	Dionex Ultimate 3000
111	HPLC Thermo/Thermo PDA DAD-3000
197	Agilent 1100
221	1050 Agilent
236	Agilent Technologies 1260 Infinity
263	Thermo Fischer LPG-3400SD
271	Dionex Summit
272	Dionex Anlage bestehend aus: Pumpe: P 680, Sampler: ASI 100, Detektor: DAD-3000, Säulenofen TCC100

Teilnehmer	Trennsäule
24	Chromasil 100C C-18-5µm / 250 x 4mm
26	Nucleosil C 18 3 µm
35	Pronto Sil 120 C18 ace-EPS 5µm
40	Merck, Superspher, 100 RP 18 endcapped, 150 mm * 4 mm / 5 µm
46	C18- Silica Trennsäule (z.B. Nova Pak C18HPLC Cartridge von Waters, 150mm x 3,9 mm, Füllmaterial C18 Silica, Korngröße 4 µm sphärisch, Porengröße 2nm
107	Fa. Supelco; Supelcosil LC 18, 25 cm x 4,6 cm x 5µm
111	C12, Phenominex, Max RP808 250 mmx4, 6µ
197	Luna 5µm C18 100A
221	Nucleosil 100-10 C18, 250x4 (MN)
236	Varian Pursuit 3µ C18 100x2,0 mm
263	Ascentis RP-Amide
271	SEPSERV UltraSep ES PAH, 250 mm*3,0 mm ID; Vorsäule, SEPSERV UltraSep ES PAH, 10 mm*3,0 mm ID
272	ULTRASEP ES ALD;125 mm x 3 mm ID; 5 µm

Teilnehmer	Laufmittel
24	Acetonitril / Wasser / Tetrahydrofuran (60/30/10)
26	Acetonitril / Wasser
35	Acetonitril / Wasser / Tetrahydrofuran
40	Acetonitril / Wasser
46	Ternärer Laufmittelgradient (Wasser, ACN und THF)
107	Acetonitril / Wasser

Ringversuch Aldehyd mit Probenahme 2014

Teilnehmer	Laufmittel
111	ACN/H ₂ O 65/35
197	Acetonitril/Wasser 40/60%
221	ACN/Wasser
236	Wasser/Acetonitril 40/60 (v/v)
263	Acetonitril / Wasser
271	Wasser und Acetonitril HPCL Qualität
272	Wasser (A) Acetonitril (B)

Teilnehmer	Gradient/Temp.-Programm
24	35/50/15 -->100/0/0; 34min; 30°C isotherm
26	Gradient 70/30, dann bis auf 95/5; Temperatur 30°C konstant
35	Gradient
40	Von 40 % Acetonitril auf 80 % Acetonitril in 15 Minuten
46	0-2min konstant Wasser/ACN/THF 60/30/10; 2 bis 31min linear bis Wasser/ACN/THF 40/60/0; 31bis 34 min linear bis Wasser/ACN/THF 0/100/0; 34 bis 39min konstant ACN
107	Gradient 50% ACN- 100% ACN
111	isokratisch, 20°C
197	ACN 40 /20 min 70%/ 25 min 100%/ 27 min 40% /30°C
221	0 min 60 % ACN, 15 min 100 % ACN
236	8 min 100%
263	
271	Temperatur: 40°C; Gradient: 0 min, 60 % Wasser + 40 % Acetonitril; 14 min, 20% Wasser + 80% Acetonitril; 15 min, 5% Wasser + 95% Acetonitril; 23 min, 5% Wasser + 95% Actonitril; 24 min, 60% Wasser + 40%Acetonitril; 30 min, 60% Wasser + 40% Acetonitril
272	Temperatur Säulenofen: 28 °C/ Gradient: -5,50 min (A) 68,0% (B) 32,0 %// '0,00 min (A) 68,0% (B) 32,0 %// 11,00 min (A) 65,0% (B) 35,0%//18,00 min (A)15,0% (B) 85,0%// 24,00 min (A)15,0% (B) 85,0%

Teilnehmer	Flussrate	Messwellenlänge
24	1mL/min	360nm
26	0,5	365 nm
35	1ml/min	365 nm
40	0,9 ml/Minute	365 nm
46	1,0 mL/min	Wellenbereich 310 - 600 nm / Quantifizierung bei 365 nm, Bandbreite 4 nm
107	0,6 ml /min	365 nm
111	0,8 ml/min	365 nm

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2014

Teilnehmer	Flussrate	Messwellenlänge
197	1,5 ml/min	DAD 365 nm
221	0,7 ml/min	365 nm
236	0,2 ml/min	360 nm
263	1 mL/min	360 nm
271	0,7 ml/min	365 nm
272	0,9 ml/min	360 nm

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
24	Formaldehyd: 100,98%, Acetaldehyd: 100,36%, Propionaldehyd: 99,81%, Butyraldehyd: 97,00%
26	nein
35	-
40	97 % bis 100 %
46	nein
107	92-102% , wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.
111	
197	110%
221	
236	
263	100 %
271	95-98%
272	Formaldehyd: 94 %, Acetaldehyd: 99 %, Propionaldehyd: 102 %, Butyraldehyd: 104 %