

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

Lösungsmittel 2015

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 1

	Ethylacetat	Z-Score	n-Heptan	Z-Score	Toluol	Z-Score	m-Xylol	Z-Score
Einheit	mg/Röhrchen		mg/Röhrchen		mg/Röhrchen		mg/Röhrchen	
6	0,275	-0,71	0,793	8,83 BE	0,438	0,40	0,126	0,19
10	0,288	-0,27	0,446	0,59	0,437	0,37	0,147	1,88
31	0,287	-0,30	0,364	-1,36	0,395	-0,62	0,114	-0,78
68	0,266	-1,01	0,393	-0,67	0,390	-0,74	0,114	-0,78
79			0,417	-0,10	0,431	0,22	0,127	0,23
82	0,322	0,88	0,448	0,64	0,414	-0,17	0,115	-0,70
85					0,440	0,45	0,140	1,32
100	0,301	0,17	0,394	-0,65	0,409	-0,29	0,122	-0,14
108	0,298	0,07	0,416	-0,12	0,423	0,04	0,130	0,51
114	0,325	0,98	0,442	0,49	0,457	0,85	0,131	0,59
118	0,304	0,27	0,393	-0,67	0,402	-0,46	0,120	-0,30
138	0,140	-5,27 BE	0,360	-1,45	0,280	-3,35 BE	0,180	4,55 BE
156	0,306	0,34	0,409	-0,29	0,421	-0,01	0,133	0,75
162	0,266	-1,01	0,408	-0,31	0,395	-0,62	0,114	-0,78
167	0,335	1,32	0,463	0,99	0,415	-0,15	0,120	-0,30
190	0,260	-1,21	0,350	-1,69	0,370	-1,22	0,101	-1,83
195	0,299	0,10	0,518	2,30 E	0,491	1,66	0,138	1,16
197					0,462	0,97	0,142	1,48
199	0,298	0,07	0,455	0,80	0,473	1,23	0,117	-0,54
208	0,304	0,27	0,407	-0,34	0,404	-0,41	0,122	-0,14
224	0,297	0,04	0,498	1,82	0,388	-0,79	0,115	-0,70
278					0,391	-0,72	0,110	-1,11
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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	18		19		22		22	
Mittelwert	0,296		0,421		0,421		0,124	

	Ethylacetat	Z-Score	n-Heptan	Z-Score	Toluol	Z-Score	m-Xylol	Z-Score
Vergleich-Stdabw.	0,021		0,045		0,031		0,012	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,06 %		10,76 %		7,39 %		9,49 %	
Sollwert	0,296		0,421		0,421		0,124	
Referenzwert	0,301		0,411		0,420		0,123	
Soll-Stdabw.	0,030		0,042		0,042		0,012	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,237		0,337		0,337		0,099	
ob. Toleranzgr.	0,355		0,505		0,505		0,148	
Anzahl B-Ausreißer	1		1		1		1	
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	1		2		1		1	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	17		18		21		21	
Erläuterung der Ausreißertypen								
A: Einzelausreißer	Grubbs							
B: abw. Labormittelwert	Grubbs							
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran							
D: manuell entfernt								
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich								
F: Score >3,5								

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe 2

	i-Butylacetat	Z-Score	n-Butylacetat	Z-Score	o-Xylol	Z-Score
Einheit	mg/Röhrchen		mg/Röhrchen		mg/Röhrchen	
6	0,357	-0,19	0,106	5,17 BE	0,084	0,59
10	0,434	1,93 B	0,081	1,65	0,086	0,84
31	0,372	0,22	0,068	-0,27	0,072	-0,93
68	0,362	-0,05	0,066	-0,55	0,077	-0,30
79					0,084	0,61
82	0,387	0,63	0,068	-0,27	0,072	-0,93
85					0,090	1,34
100	0,363	-0,03	0,077	1,02	0,081	0,21
108	0,372	0,22	0,079	1,23	0,080	0,09
114	0,355	-0,25	0,064	-0,84	0,076	-0,42
118	0,400	0,99	0,078	1,16	0,081	0,21
138	0,260	-2,86 BE	0,090	2,88 E	0,120	5,12 BE
156	0,378	0,39	0,071	0,16	0,082	0,33
162	0,351	-0,36	0,064	-0,84	0,072	-0,93
167	0,379	0,41	0,072	0,30	0,082	0,33
190	0,340	-0,66	0,057	-1,84	0,063	-2,06 E
195	0,357	-0,19	0,054	-2,27 E	0,093	1,72
197					0,090	1,34
199	0,328	-0,99	0,063	-0,98	0,078	-0,17
208	0,371	0,19	0,072	0,30	0,080	0,08
224	0,351	-0,36	0,064	-0,84	0,073	-0,80
278					0,070	-1,18
-	-	--	-	--	-	--
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	18		18		22	
Mittelwert	0,364		0,070		0,079	

	i-Butylacetat	Z-Score	n-Butylacetat	Z-Score	o-Xylol	Z-Score
Vergleich-Stdabw.	0,018		0,009		0,007	
Rel.Vergleich-Stdabw.	4,92 %		13,05 %		9,34 %	
Sollwert	0,364		0,070		0,079	
Referenzwert	0,377		0,071		0,081	
Soll-Stdabw.	0,036		0,007		0,008	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,291		0,056		0,063	
ob. Toleranzgr.	0,437		0,084		0,095	
Anzahl B-Ausreißer	2		1		1	
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	1		3		2	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	16		17		21	
Erläuterung der Ausreißertypen						
A: Einzelausreißer	Grubbs					
B: abw. Labormittelwert	Grubbs					
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran					
D: manuell entfernt						
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich						
F: Score >3,5						

Zusammenfassung Labormittelwerte

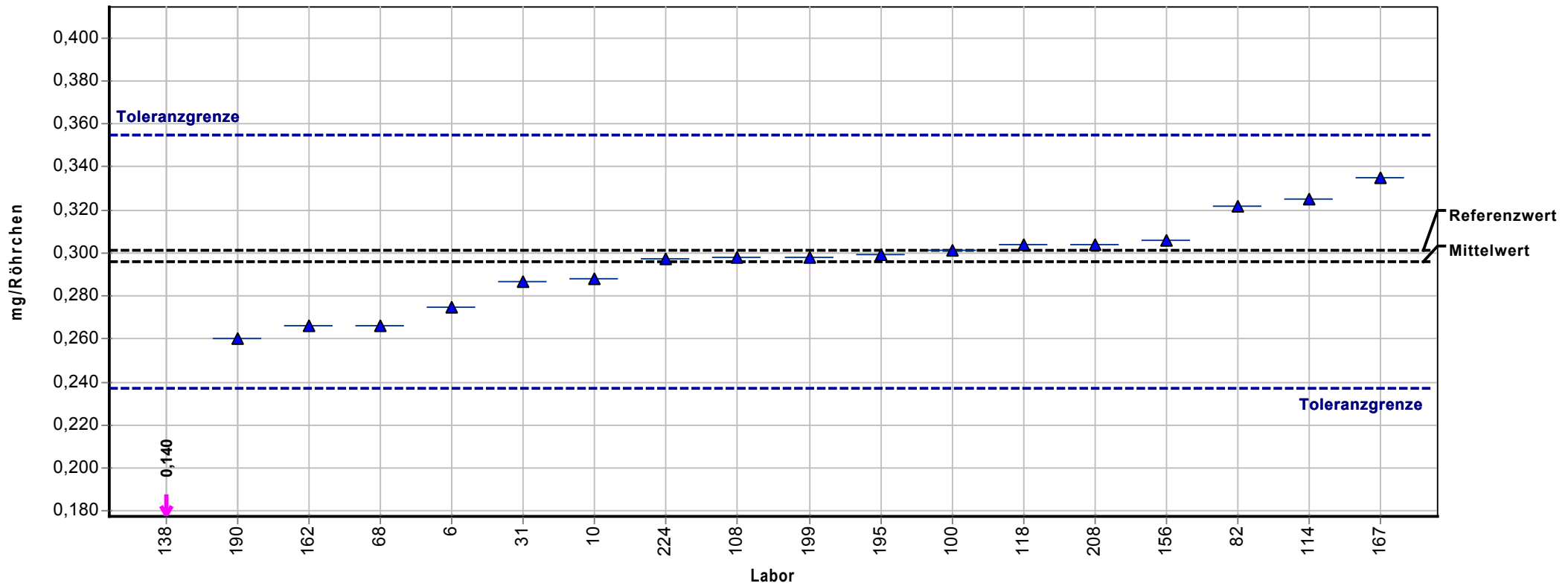
Probe 3

Einheit	n-Heptan		n-Hexan		n-Octan	
	mg/Röhrchen	Z-Score	mg/Röhrchen	Z-Score	mg/Röhrchen	Z-Score
6	1,311	24,58 BE	0,704	0,36	0,642	8,20 BE
10	0,417	1,00	0,733	0,79	0,379	0,74
31	0,349	-0,80	0,616	-0,93	0,308	-1,27
68	0,356	-0,61	0,622	-0,85	0,336	-0,48
79	0,376	-0,09	0,586	-1,38	0,371	0,53
82	0,391	0,31	0,716	0,54	0,347	-0,16
85			0,580	-1,46		
100	0,358	-0,56	0,632	-0,70	0,339	-0,39
108	0,361	-0,48	0,689	0,14	0,345	-0,22
114	0,372	-0,19	0,698	0,27	0,341	-0,33
118	0,360	-0,50	0,637	-0,62	0,340	-0,36
138	0,290	-2,35 E	0,780	1,48	0,140	-6,03 BE
156	0,363	-0,43	0,632	-0,70	0,347	-0,16
162	0,365	-0,37	0,638	-0,61	0,342	-0,31
167	0,416	0,97	0,676	-0,05	0,345	-0,22
190	0,310	-1,82	0,540	-2,05 E	0,290	-1,78
195	0,487	2,84 E	0,876	2,89 E	0,418	1,85
199	0,439	1,58	0,849	2,50 E	0,383	0,86
208	0,363	-0,43	0,637	-0,62	0,336	-0,48
224	0,452	1,92	0,748	1,01	0,430	2,19 E
-	-	--	-	--	-	--
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	19		20		19	
Mittelwert	0,379		0,679		0,353	
Vergleich-Stdabw.	0,048		0,087		0,035	
Rel.Vergleich-Stdabw.	12,72 %		12,76 %		9,89 %	

	n-Heptan	Z-Score	n-Hexan	Z-Score	n-Octan	Z-Score
Sollwert	0,379		0,679		0,353	
Referenzwert	0,359		0,630		0,339	
Soll-Stdabw.	0,038		0,068		0,035	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,303		0,544		0,282	
ob. Toleranzgr.	0,455		0,815		0,423	
Anzahl B-Ausreißer	1				2	
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	3		3		3	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	18		20		17	
Erläuterung der Ausreißertypen						
A: Einzelausreißer	Grubbs					
B: abw. Labormittelwert	Grubbs					
C: überh. Labor-Stdabw.	Cochran					
D: manuell entfernt						
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich						
F: Score >3,5						

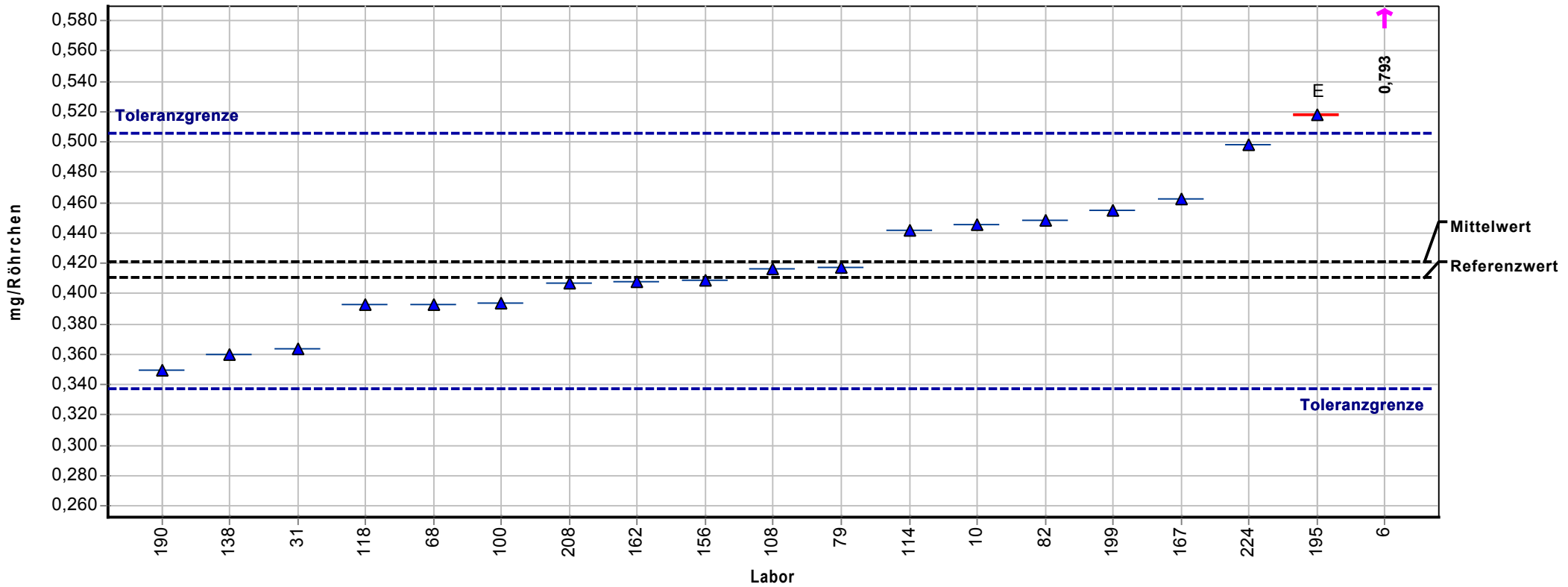
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Ethylacetat	Mittelwert:	0,296 mg/Röhrchen
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,021 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	7,06%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,301 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	17	Toleranzbereich:	0,237 - 0,355 mg/Röhrchen (Z-Score <= 2,00)



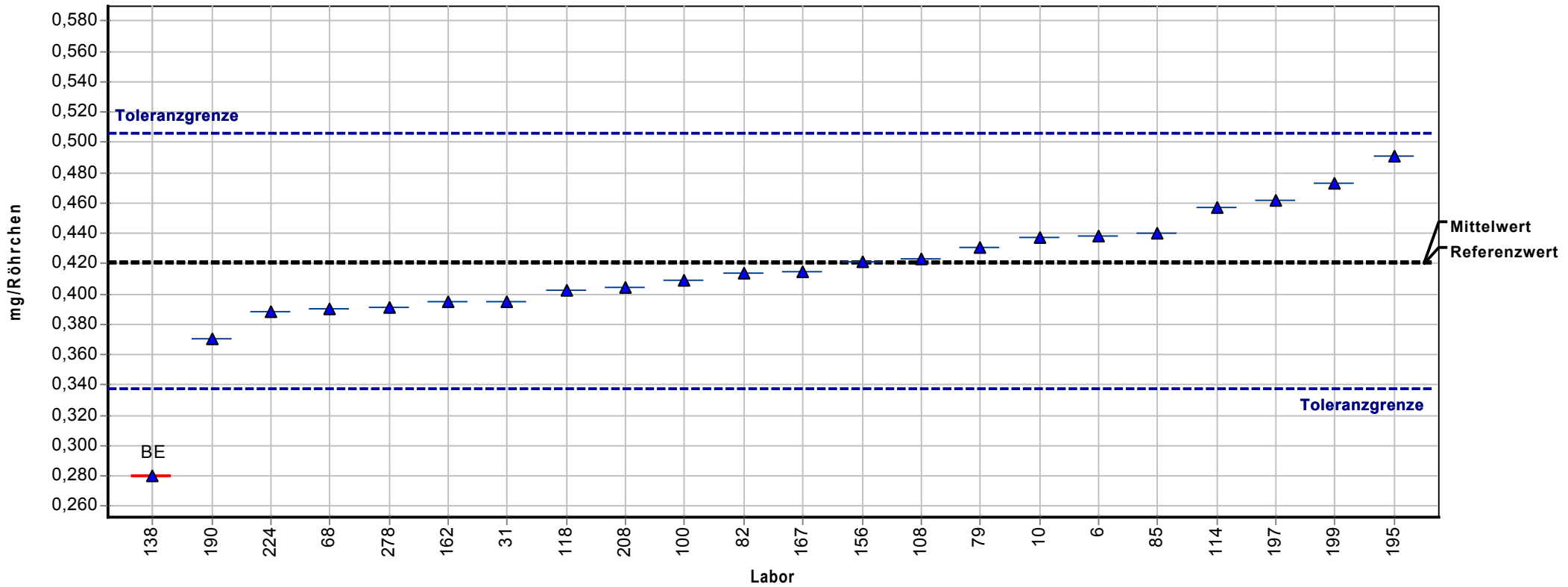
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Heptan	Mittelwert:	0,421 mg/Röhrchen
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,045 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	10,76%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,411 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	18	Toleranzbereich:	0,337 - 0,505 mg/Röhrchen ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



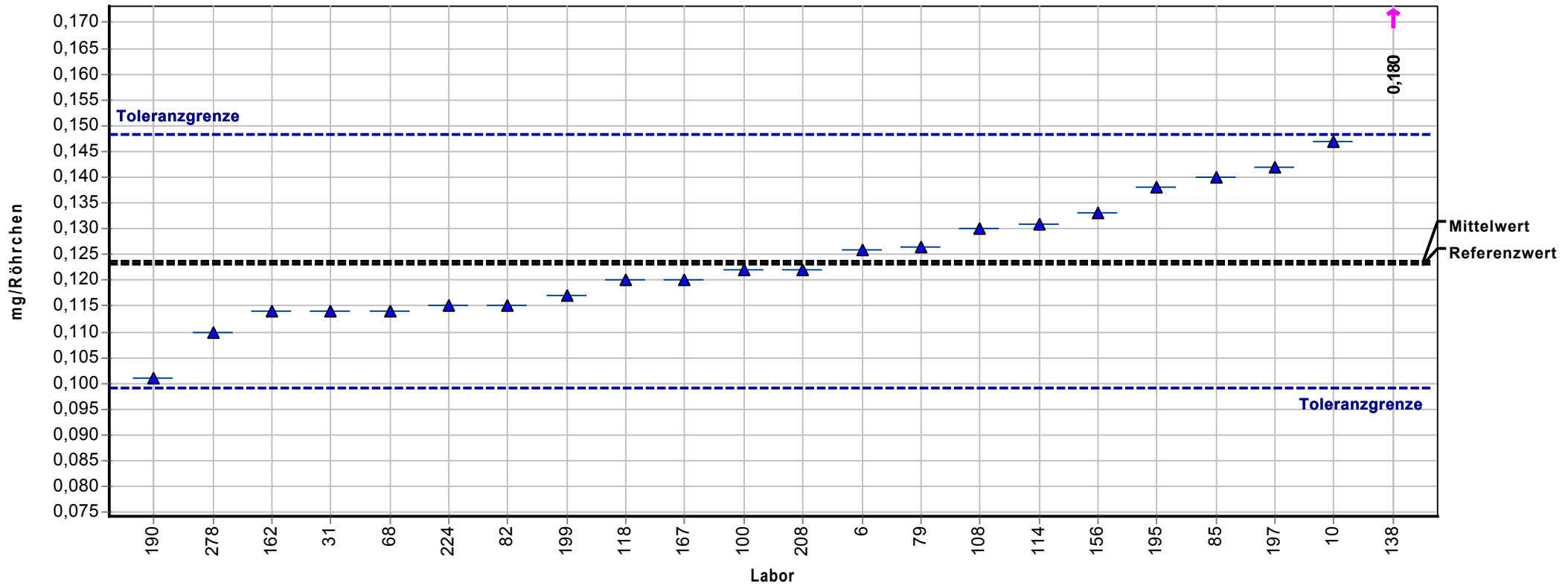
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Toluol	Mittelwert:	0,421 mg/Röhrchen
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,031 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	7,39%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,420 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	21	Toleranzbereich:	0,337 - 0,505 mg/Röhrchen ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



Einzeldarstellung Mittelwerte

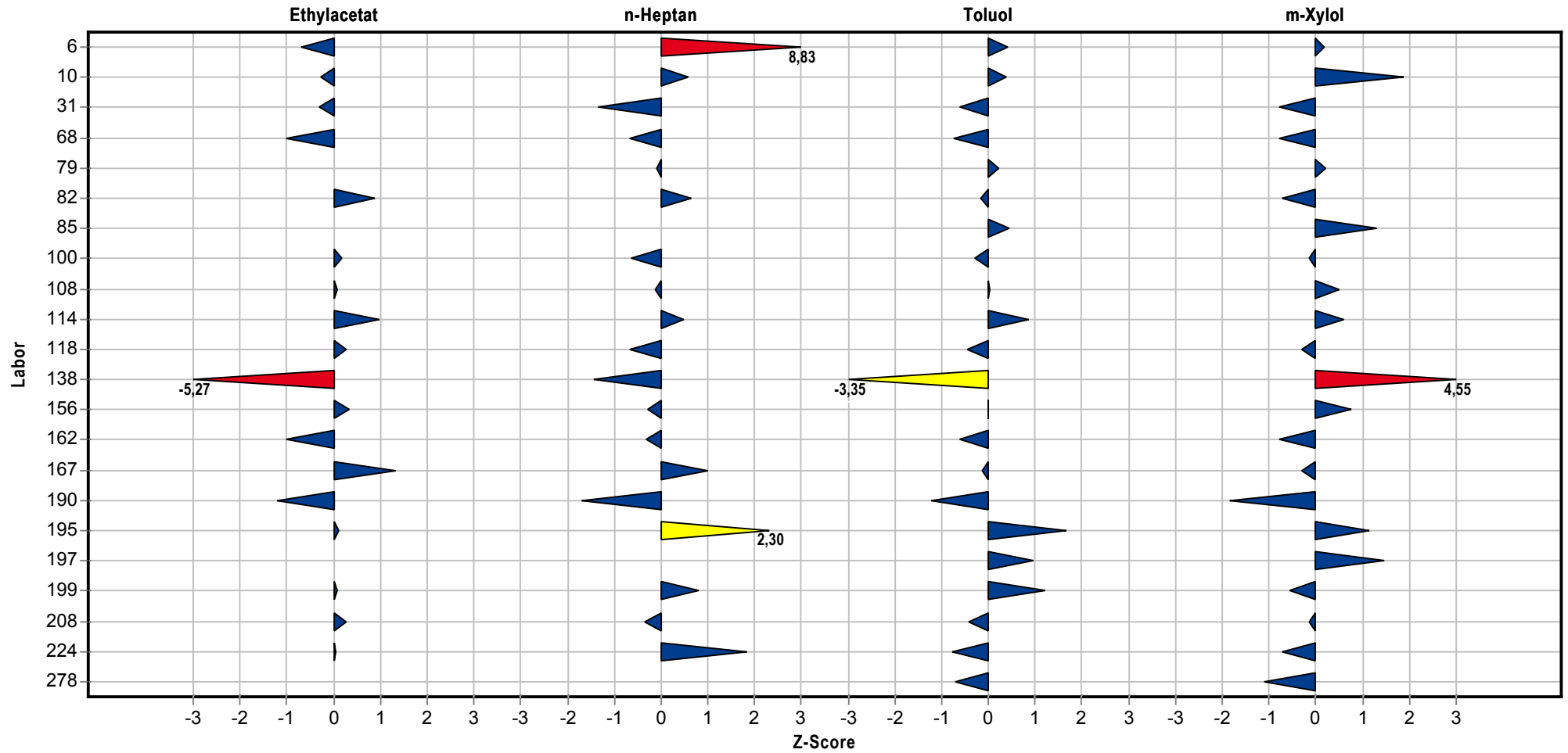
Merkmal:	m-Xylol	Mittelwert:	0,124 mg/Röhrchen
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,012 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,49%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,123 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	21	Toleranzbereich:	0,099 - 0,148 mg/Röhrchen ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



Übersicht Z-Scores

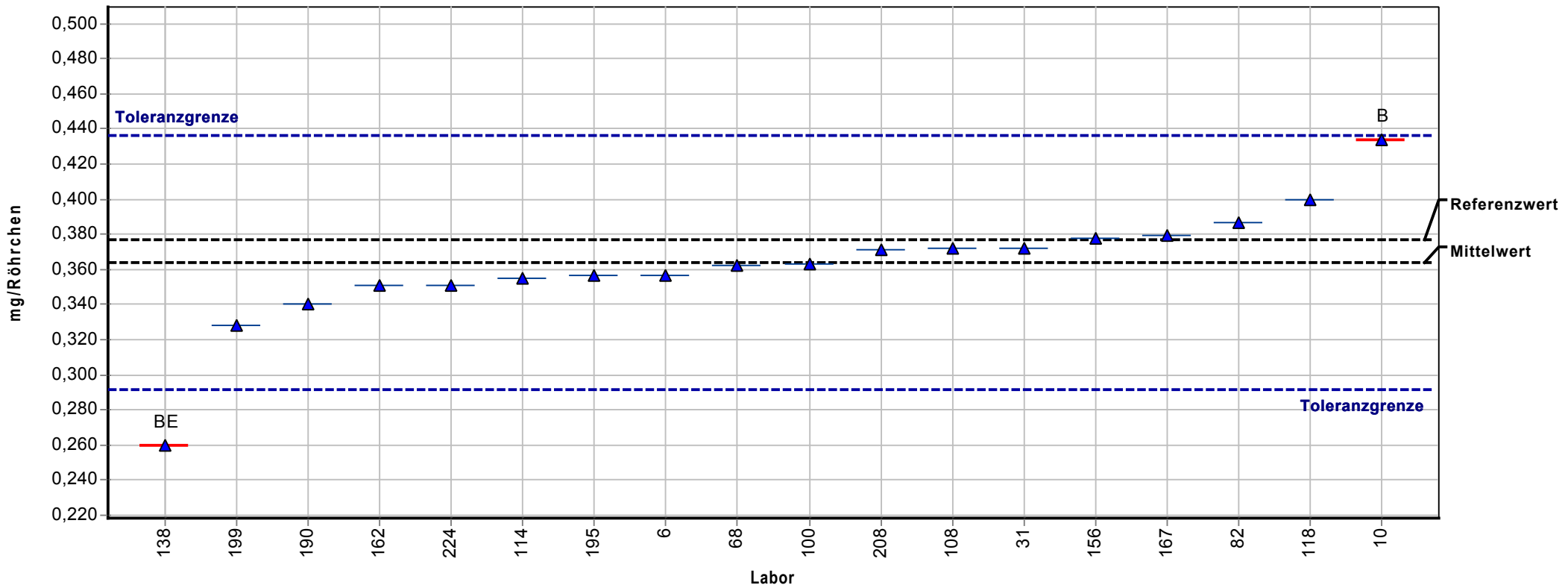
Probe 1

Merkmal



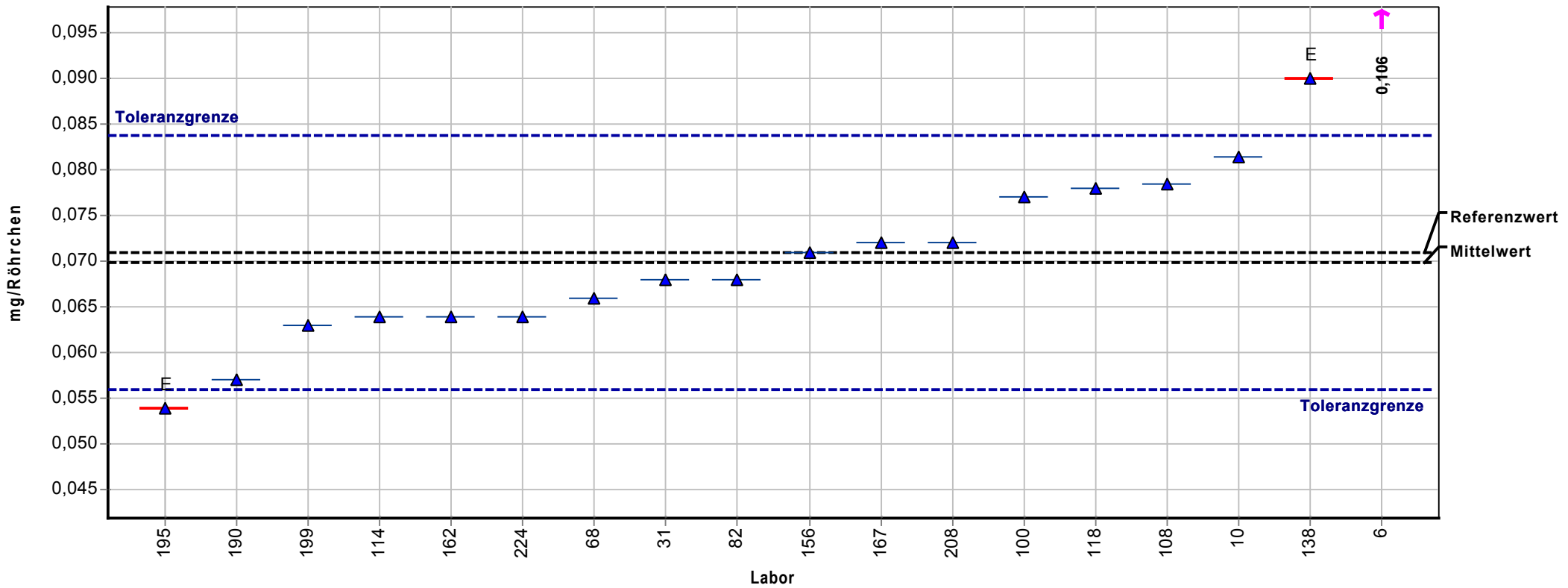
Einzelarstellung Mittelwerte

Merkmal:	i-Butylacetat	Mittelwert:	0,364 mg/Röhrchen
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,018 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	4,92%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,377 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	16	Toleranzbereich:	0,291 - 0,437 mg/Röhrchen (Z-Score <= 2,00)



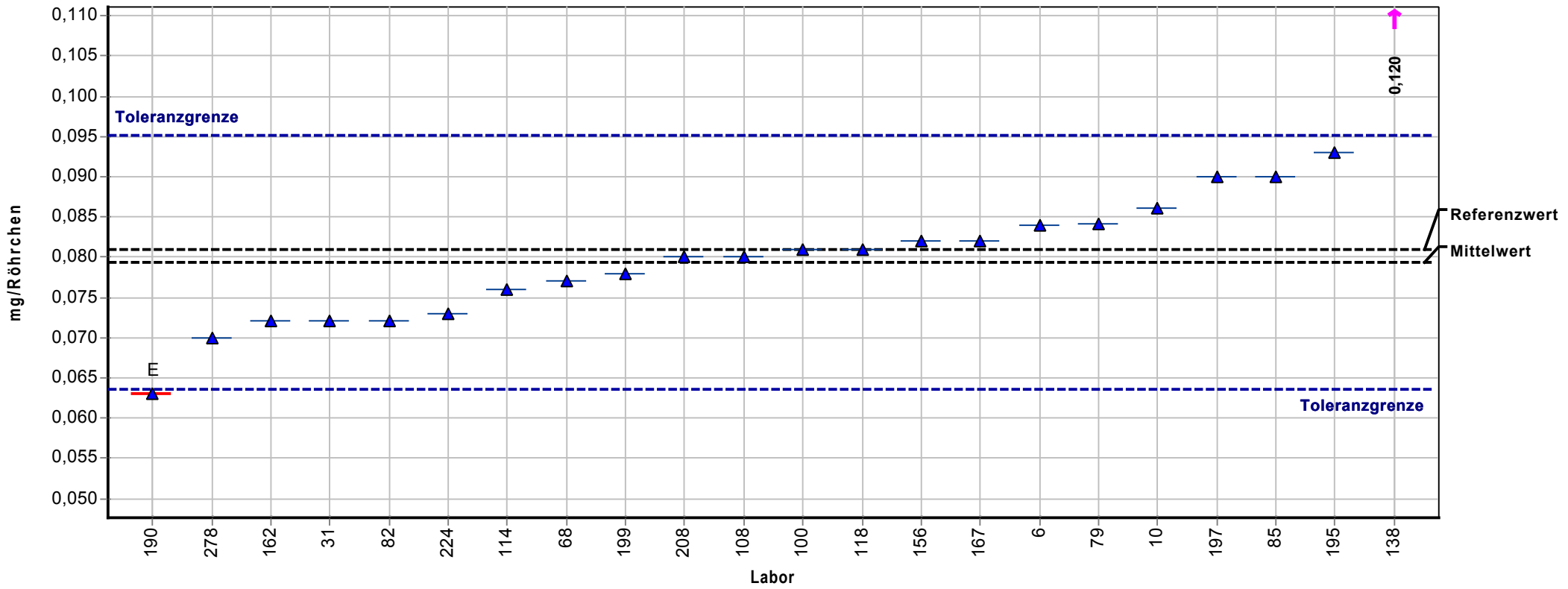
Einzelarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Butylacetat	Mittelwert:	0,070 mg/Röhrchen
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,009 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	13,05%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,071 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	17	Toleranzbereich:	0,056 - 0,084 mg/Röhrchen (Z-Score <= 2,00)



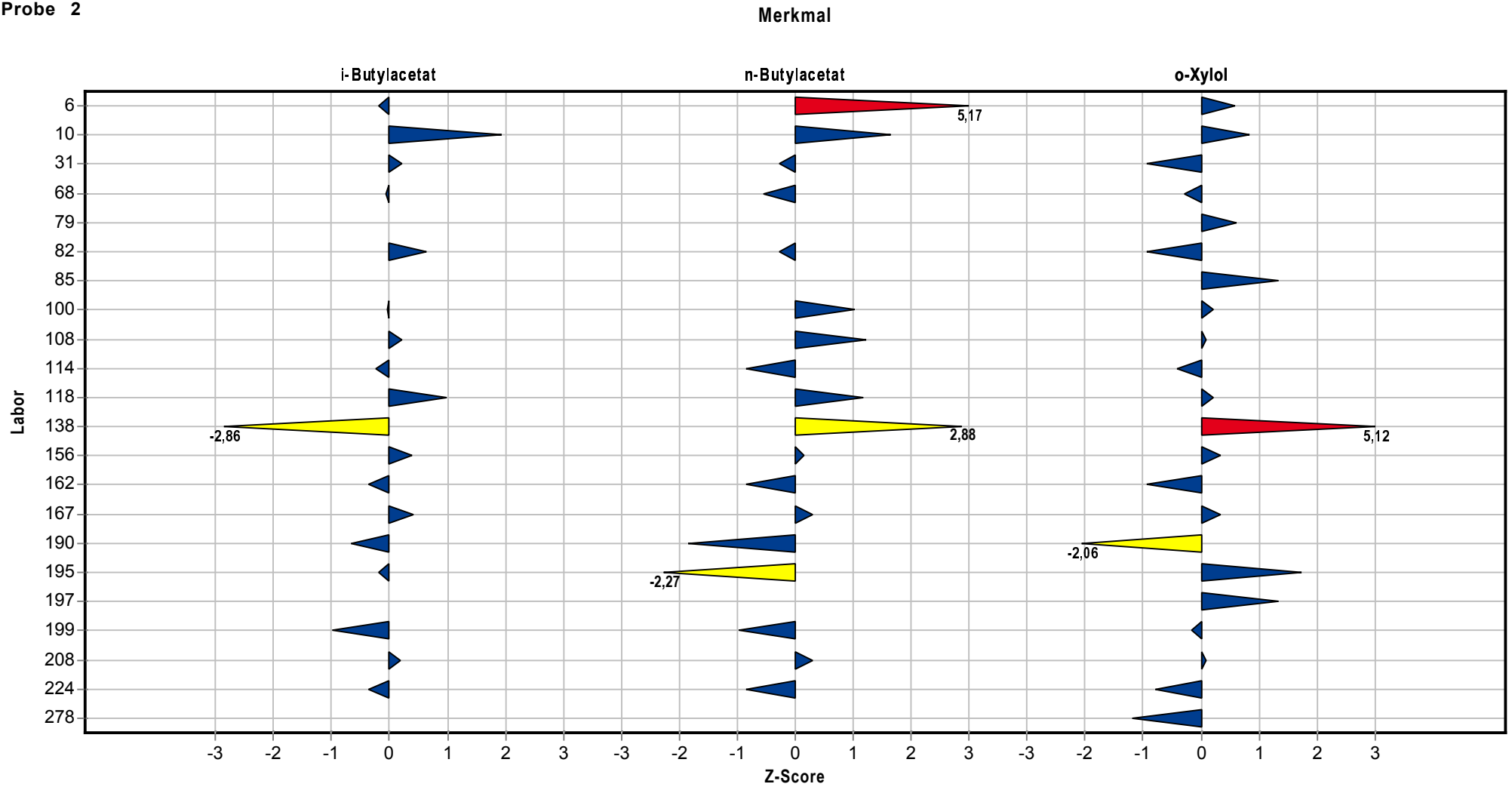
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: o-Xylol Mittelwert: 0,079 mg/Röhrchen
Probe: 2 Vgl.-Stdabw.: 0,007 mg/Röhrchen
Methode: ISO 5725-2 Rel.Vergleich-STD: 9,34%
Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited) Referenzwert: 0,081 mg/Röhrchen
Anzahl Labore: 21 Toleranzbereich: 0,063 - 0,095 mg/Röhrchen (|Z-Score| <= 2,00)



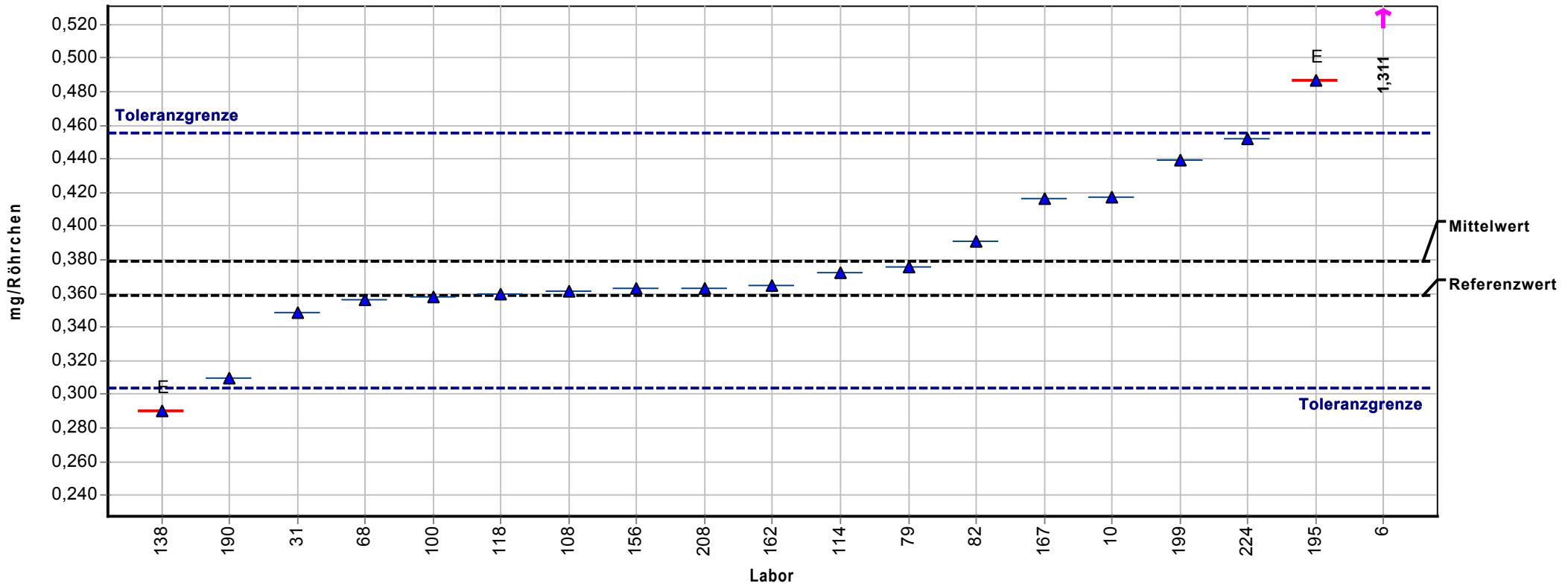
Übersicht Z-Scores

Probe 2



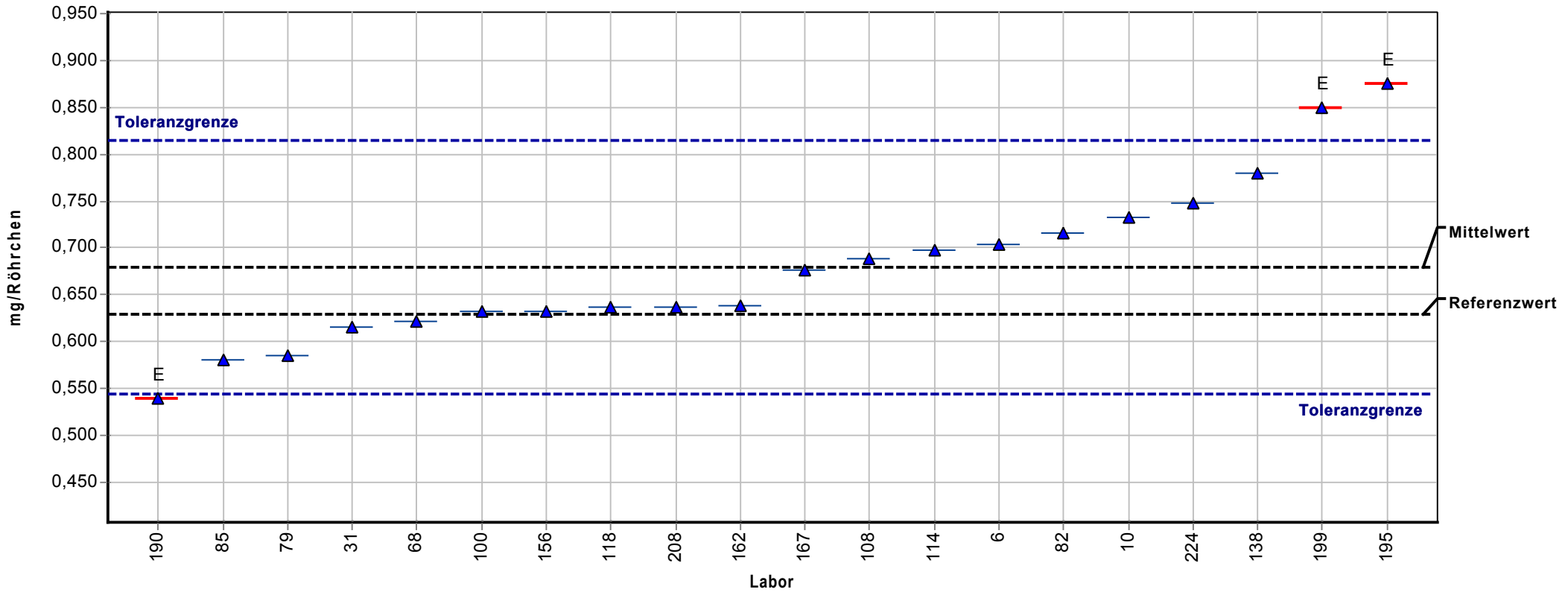
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Heptan	Mittelwert:	0,379 mg/Röhrchen
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,048 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	12,72%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,359 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	18	Toleranzbereich:	0,303 - 0,455 mg/Röhrchen ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



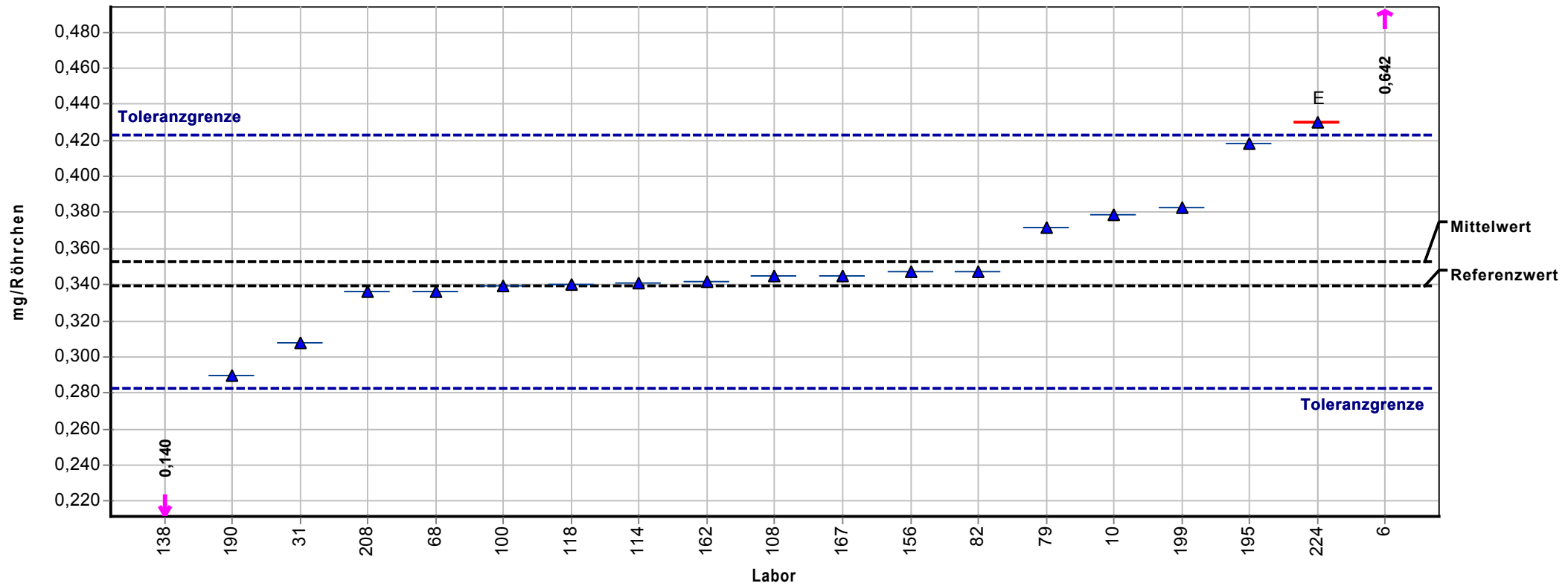
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Hexan	Mittelwert:	0,679 mg/Röhrchen
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,087 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	12,76%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,630 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	20	Toleranzbereich:	0,544 - 0,815 mg/Röhrchen ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



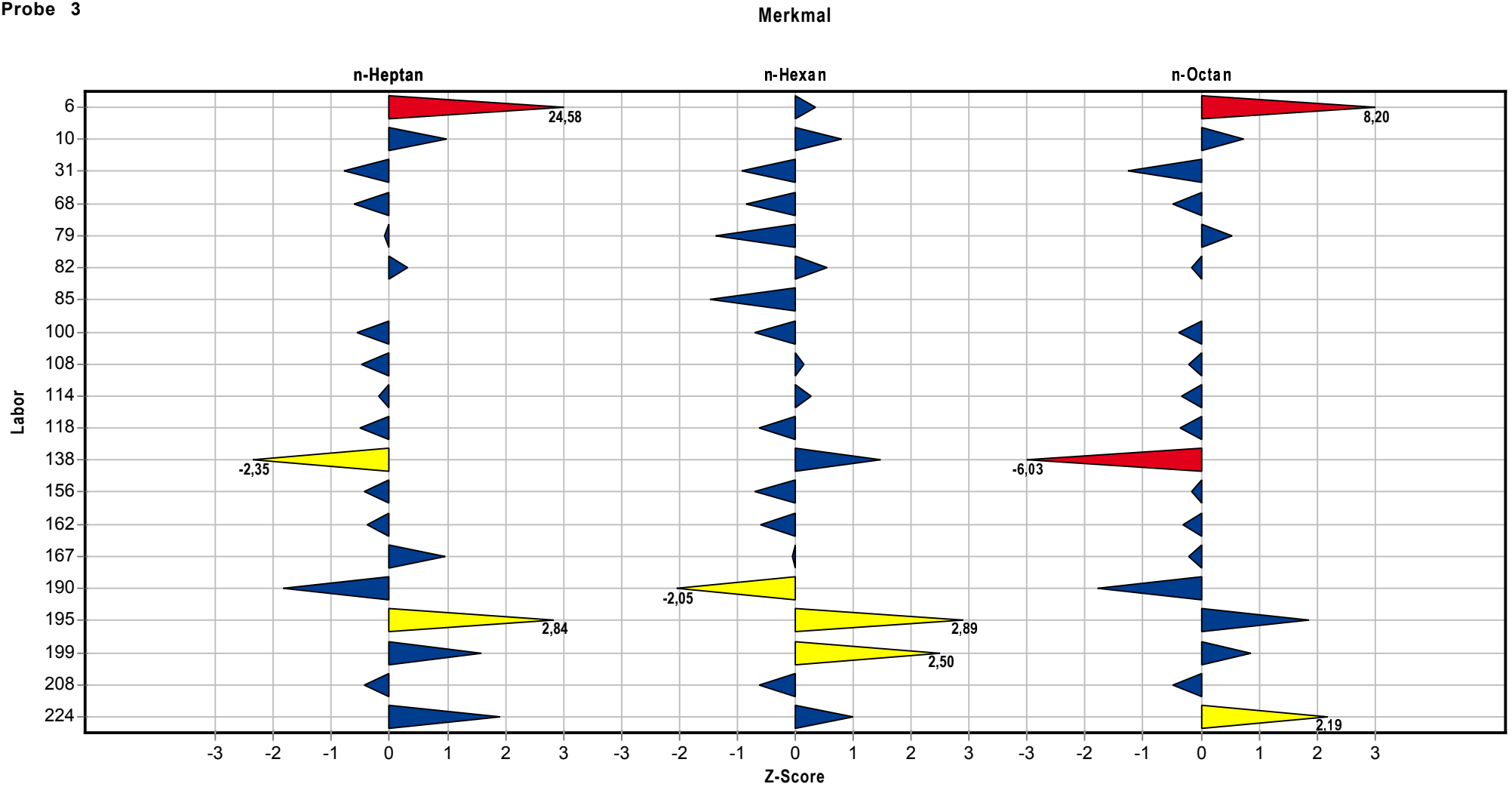
Einzelarstellung Mittelwerte

Merkmal:	n-Octan	Mittelwert:	0,353 mg/Röhrchen
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,035 mg/Röhrchen
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	9,89%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	0,339 mg/Röhrchen
Anzahl Labore:	17	Toleranzbereich:	0,282 - 0,423 mg/Röhrchen ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



Übersicht Z-Scores

Probe 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Analysenmethode
6	7733 / 7732 / 7322
10	NFX43-267
31	IFA-Arbeitsmappe
68	Weder DFG noch IFA-Arbeitsmappe
79	BIA 6265
82	Hausmethode, angelehnt an DFG, Nr.: 3
85	interne Standard-Methode
100	X-43-267, Metropol/niosh
108	IFA 7732
114	According to the NF X 43-267; GC method: 40 to 300°C in 30min; injector temp: 220°C; MS method: 35 to 375
118	in Anlehnung an die VDI 2100 Blatt 2
138	BGIA- Verfahren
156	Laboreigene Methode
162	Hausmethode mit ISTD i-Oktan
167	Capillary Gas Chromatography
190	7732, 7733, 7322
195	Internal
197	DIN EN 14662-2
199	Extraktion mit Lösemittel inclusive internem Standard und Schwefelkohlenstoff, anschließend Messung am GC/MS
208	Own, based on NIOSH and OSHA methods
224	inhouse method
278	Hausmethode (AA4/1 C-063)

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen	Trägergas	Injektion
6	ternäres Gemisch	10 ml	Helium	split
10	CS2	1/1	helium	split
31	CH2Cl2:CS2:Methanol 60:35:5	2,5 mL	He	1 µL
68	CS2	1 ml	Helium	split
79	CS2	0,5 ml	Wasserstoff	split

Ringversuch Lösungsmittel NIOSH 2015

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen	Trärgas	Injektion
82	CS2/Isopropanol 80/20	1 mL	Stickstoff	Split
85	CS2	1 mL	Stickstoff	splitless
100	CS2	2	helium	split
108	Schwefelkohlenstoff	10 ml	Helium	split
114	CS2	3mL	Helium	1µL
118	CS2	2mL	Stickstoff	on-column
138	ternäres Gemisch			
156	Schwefelkohlenstoff	2 ml	Helium	split
162	CS2	1ml	Wasserstoff	Split
167	Carbon disulphide	1,5 mL	Helium	1,0 µl splitless, 250 °C
190	Ternäres Gemisch (CH ₂ Cl ₂ : CS ₂ : MeOH) = 60 : 35 : 5	5 mL	Helium	1 µL
195	carbon disulphide + n-propylbenecen as internal standard	1mL	He	Split
197	Kohlenstoffdisulfid	10 mL	Helium 4.6	split
199	Dichlormethan	3 Milliliter	Helium	splitless
208	2% DMF in carbon disulfide	1,5 ml	Helium	Split
224	carbon disulfide	2 ml	He	split
278	Benzylalkohol	4 ml	Helium	1 ml Gasphase

Teilnehmer	Trennsäule	Detektor
6	DB-5 / DB-624	FID
10	Supelcowax 10 - SPB5	FID
31	60m VF-5 MS und 60m HP-Innowax	FID
68	Vocol von Supelco	FID
79	CP Sil 5CB	FID
82	Agilent HP-5, 30 m x 0,32 mm; 0,25 µm	FID
85	DB-5 / DB-WAX	FID
100	DB624	MS
108	ZB-5, 60m, 0,25mm, 1µm	Massendetektor
114	DB 5MS 60m*0.25mm*1µm (5% phenyl . methylpolysiloxane)	MS
118	CP Sil 5 CB / CB-Wax 57 CB	FID
138		FID

Ringversuch Lösungsmittel NIOSH 2015

Teilnehmer	Trennsäule	Detektor
156	HP 5 / CP-Wax	FID
162	J&W Scientific (Agilent) 50m X 0.2mm X 0,5µm PONA	FID
167	Zebtron Guardian ZB-5MS, 30 m, 0,25 mm id, 0,25 µm film thickness	FID, 310 C
190	Rxi-5ms 30m x 0.25mm ID x 1.00µm df	FID/MS
195	Elite-5 60 m x 0.25 mm id x 1.5 um	FID
197	HP-VOC 60m, ID 0,2mm, Filmdicke 1,12 µm	MSD
199	DB-5.625MS	5975C GC-MS-Triple-Axis
208	Agilent HP-5, HP-InnoWax	FID
224	BPX5 60m x 0.25 mm x 1.0 µm	MS
278	DB 624- 30 m, 0,25 mm, 1,4 µm	MSD

Teilnehmer	Auswertung	Wiederfindungsraten	Datum der Analyse
6	interner Standard	nein	11. KW 2015
10	external	no	04/03/2015
31	interne Standardmethode	nein	03.03.2015
68	interner Standard	Nein	4.3.2015
79	interner Standard		13. KW 2015
82	interner Standard	Nein	03.03.2015
85	interner Standard	ja	04.03.2015
100	internal standard	yes	12mars2015
108	interner Standard	ja	02.03.2015
114	TurboMass		19/03/2015
118	interner Standard		09.03.2015
138		67 - 84 %	24.03.2015
156	ESTD	81,9 - 104,1	08.03.2015
162	Interner Standard	ja	01.03.2015
167	Internal standard *chloro benzene(Yes	10.03.15
190	über den internen Standard	nein	26.03.2015
195	Internal standard	yes	09/03/2015
197	Interner Standard	ja	16.03.2015
199	; Identifizierung: GC-MS + Standards der einzelnen Verbindungen	nein	20.03.2015

Ringversuch Lösungsmittel NIOSH 2015

Teilnehmer	Auswertung	Wiederfindungsraten	Datum der Analyse
208	External standard		27/02/2015
224	internal standard	no	17/3/2015
278	Chemstation, Peakfläche	102 bis 103 %	23.03.2015
