

Ringversuche für Gefahrstoffmessenstellen

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

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

Ergebnismitteilung

Ringversuch Metalle - Stäube

Juli/August 2015

Zusammenfassung Labormittelwerte

	Chrom	Z-Score	Kupfer	Z-Score	Mangan	Z-Score	Nickel	Z-Score	Zink	Z-Score
Einheit	%		%		%		%		%	
5	6,903	-0,11	0,4663	0,28	22,38	0,29	3,288	-0,17	0,2227	-0,30
6	6,811	-0,24	0,4602	0,14	21,62	-0,06	3,381	0,11	0,2282	-0,06
33	6,670	-0,45	0,4413	-0,27	21,67	-0,03	3,170	-0,52	0,2207	-0,39
38	5,983	-1,43	0,4200	-0,74	20,01	-0,80	2,997	-1,04	0,2033	-1,14
48	7,755	1,11	0,4300	-0,52	23,39	0,76	3,740	1,18	0,3050	3,29 BE
57	6,975	-0,01	0,4657	0,26	21,26	-0,22	2,967	-1,13	0,2233	-0,27
66	6,500	-0,69	0,4303	-0,51	19,71	-0,94	3,190	-0,46	0,2367	0,31
68	5,987	-1,42	0,4263	-0,60	21,73	0,00	2,953	-1,17	0,2457	0,70
70	8,222	1,78	0,4423	-0,25	21,95	0,09	3,617	0,82	0,2321	0,11
71	6,880	-0,14	0,4485	-0,11	21,65	-0,04	3,293	-0,15	0,2255	-0,18
74	6,730	-0,36	0,4400	-0,30	20,22	-0,70	3,100	-0,73	0,2100	-0,85
82	7,833	1,22	0,5267	1,61	23,70	0,90	4,100	2,26 E	0,3233	4,09 CE
84	6,657	-0,46	0,4587	0,11	20,61	-0,52	3,343	0,00	0,2293	-0,01
91	7,020	0,06	0,4850	0,69	21,92	0,08	3,300	-0,13	0,2250	-0,20
111	7,070	0,13	0,4833	0,65	22,77	0,47	3,427	0,25	0,2433	0,60
113	5,247	-2,48 E	0,3827	-1,56	19,64	-0,97	2,823	-1,56	0,1907	-1,69
114	9,350	3,39 E	0,5300	1,68	25,00	1,50	4,050	2,11 E	0,2700	1,76
116	5,790	-1,71	0,4300	-0,52	24,81	1,41	2,870	-1,42	0,1900	-1,72
129	7,156	0,25	0,4367	-0,37	20,33	-0,65	3,136	-0,62	0,2293	-0,01
161	7,860	1,26	0,5700	2,56 BE	30,18	3,88 BE	3,973	1,88	0,2767	2,05 E
177	6,500	-0,69	0,4667	0,29	22,77	0,47	3,450	0,31	0,2333	0,17
188	7,050	0,10	0,4503	-0,07	21,35	-0,18	3,367	0,07	0,2267	-0,12
195	7,823	1,21	0,4433	-0,23	19,80	-0,89	3,437	0,27	0,2433	0,60
197	6,597	-0,55	0,4277	-0,57	21,83	0,04	3,143	-0,60	0,2153	-0,62
248	9,117	3,06 E	0,5033	1,10	22,78	0,48	4,063	2,15 E	0,2367	0,31
252	6,920	-0,09	0,4500	-0,08	23,69	0,90	3,320	-0,07	0,2300	0,02

	Chrom	Z-Score	Kupfer	Z-Score	Mangan	Z-Score	Nickel	Z-Score	Zink	Z-Score
255	6,650	-0,47	0,4640	0,23	21,50	-0,11	3,200	-0,43	0,2290	-0,02
272	6,816	-0,24	0,4597	0,13	23,53	0,82	3,297	-0,14	0,2293	-0,01
279	5,545	-2,06 E	0,4470	-0,15	20,70	-0,48	2,960	-1,15	0,2350	0,24
282	6,403	-0,83	0,4366	-0,38	21,50	-0,11	3,130	-0,64	0,2210	-0,37
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Methode	ISO 5725-2		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		Z ≤2,00	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	30		30		30		30		30	
Mittelwert	6,981		0,4536		21,74		3,345		0,2295	
Vergleich-Stdabw.	0,917		0,0325		1,40		0,363		0,0193	
Rel.Vergleich-Stdabw.	13,13 %		7,17 %		6,42 %		10,85 %		8,41 %	
Referenzwert	6,494		0,4317		22,08		3,089		0,2187	
Soll-Stdabw.	0,698		0,0454		2,17		0,334		0,0230	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	5,585		0,3629		17,39		2,676		0,1836	
ob. Toleranzgr.	8,377		0,5444		26,09		4,014		0,2754	
Anzahl B-Ausreißer			1		1				1	
Anzahl Labore mit Einzelwert(en) außerhalb der Toleranzgrenzen	4		2		1		4		4	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	30		29		29		30		28	
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-Score >3,5										

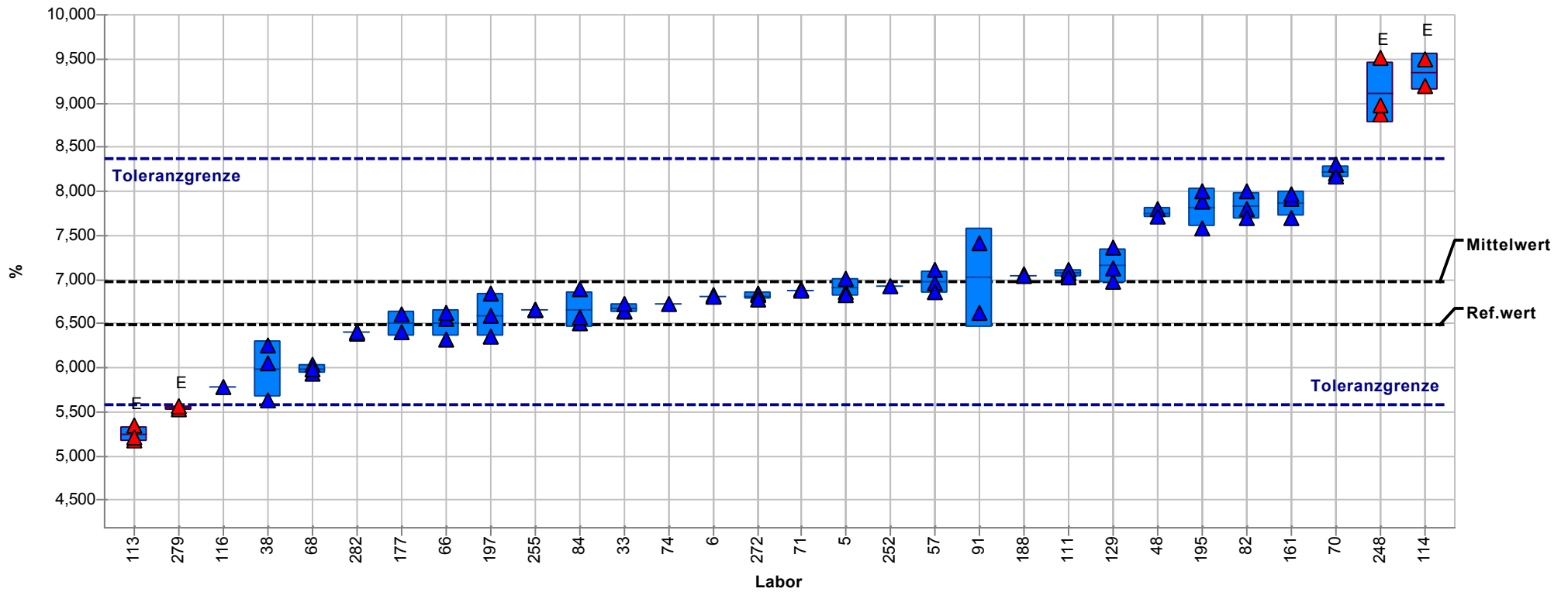
	Chrom	Z-Score	Kupfer	Z-Score	Mangan	Z-Score	Nickel	Z-Score	Zink	Z-Score
	Eisen	Z-Score								
Einheit	%									
5	26,41	-0,10								
6	26,35	-0,13								
33	25,83	-0,32								
38	22,82	-1,45								
48	34,68	2,99 E								
57	25,22	-0,55								
66	22,83	-1,45								
68	24,80	-0,71								
70	29,05	0,89								
71	26,30	-0,15								
74	25,46	-0,46								
82	30,57	1,45								
84	24,61	-0,78								
91	25,31	-0,51								
111	27,73	0,39								
113	19,89	-2,55 E								
114	32,50	2,18 E								
116	26,58	-0,04								
129	24,86	-0,68								
161	32,39	2,14 E								
177	27,07	0,14								
188	26,49	-0,07								
195	25,68	-0,38								
197	25,87	-0,31								
248	29,94	1,22								
252	27,49	0,30								
255	27,50	0,30								
272	27,85	0,43								
282	25,54	-0,43								

Eisen Z-Score

–	–	--
Methode	ISO 5725-2	
Bewertung	$ Z \leq 2,00$	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	29	
Mittelwert	26,69	
Vergleich-Stdabw.	3,08	
Rel.Vergleich-Stdabw.	11,54 %	
Referenzwert	25,25	
Soll-Stdabw.	2,67	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %	
unt. Toleranzgr.	21,35	
ob. Toleranzgr.	32,03	
Anzahl Labore mit Einzelwert(en) außerhalb der Toleranzgrenzen	4	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	29	

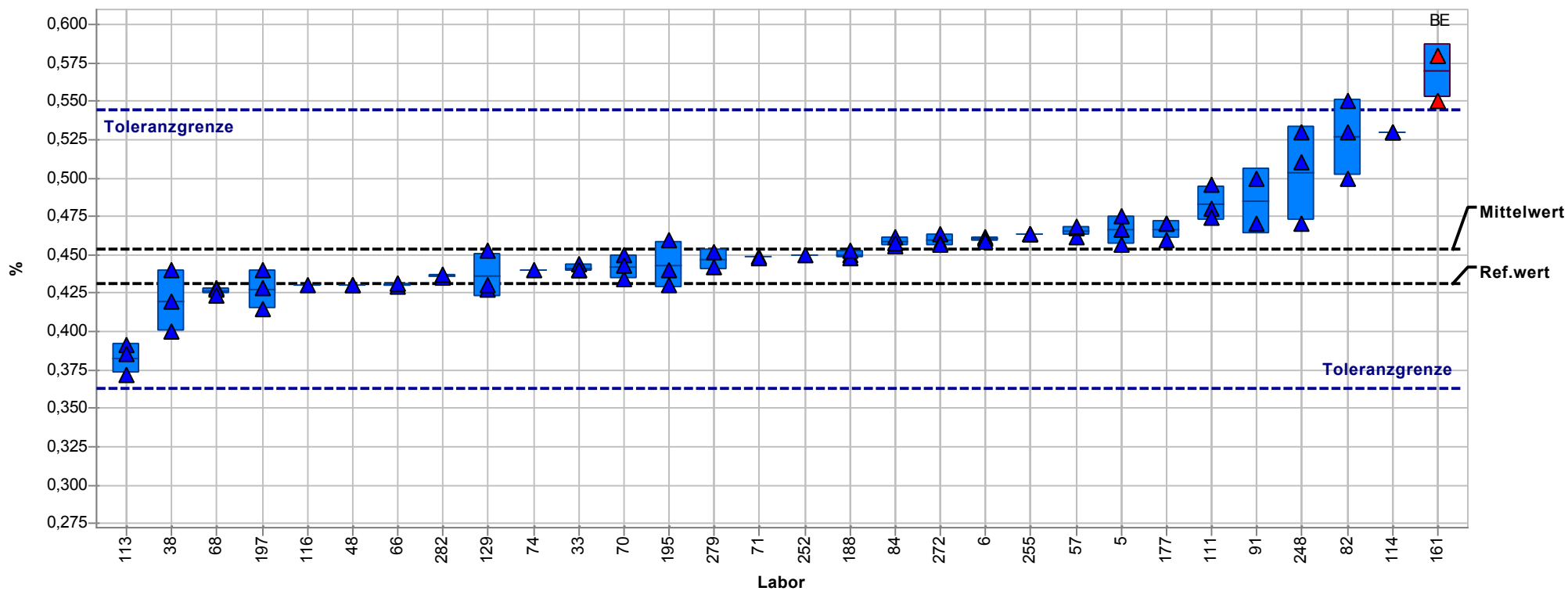
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal	Chrom	Mittelwert	6,9811 %
Probe	1	Vgl.-Stdabw.	0,9165 %
Methode	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD	13,13%
Rel.Soll-STD	10,00% (Limited)	Ref.wert	6,4940 %
Anzahl Labore:	30	Toleranzbereich:	5,5849 - 8,3774 % (Z-Score <= 2,00)



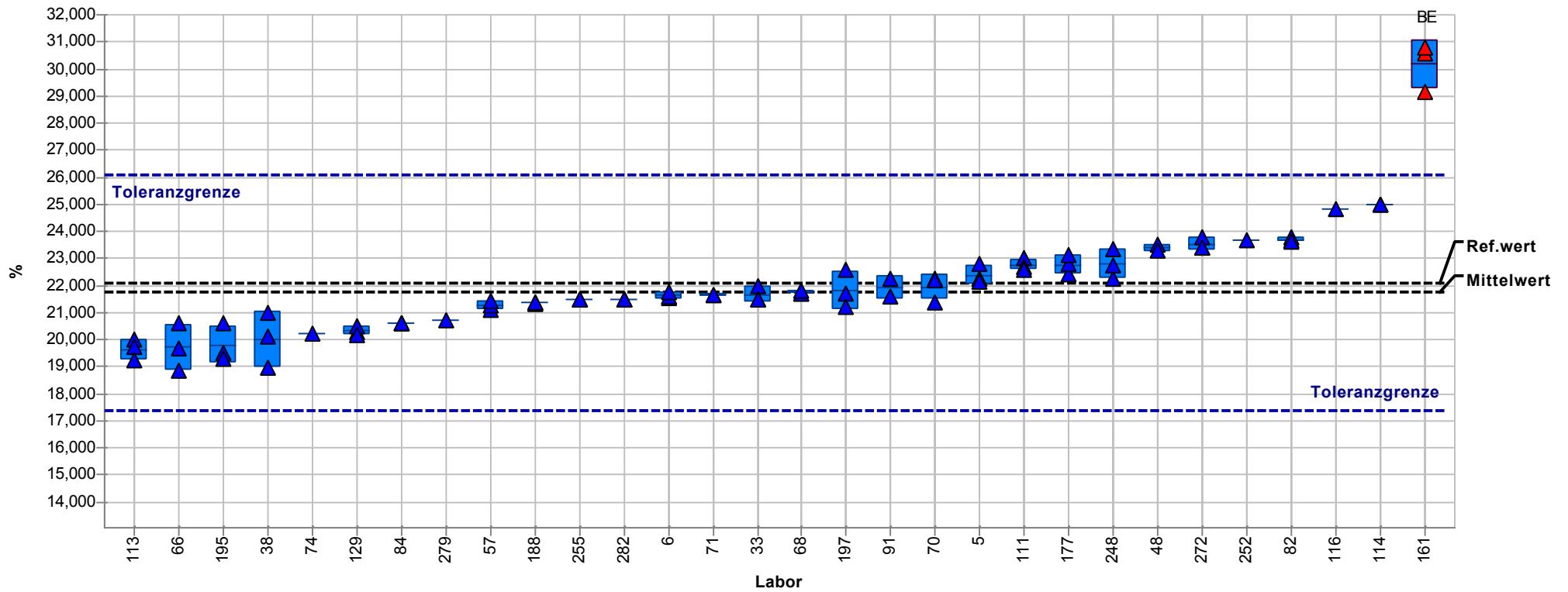
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal	Kupfer	Mittelwert	0,4536 %
Probe	1	Vgl.-Stdabw.	0,0325 %
Methode	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD	7,17%
Rel.Soll-STD	10,00% (Limited)	Ref.wert	0,4317 %
Anzahl Labore:	29	Toleranzbereich:	0,3629 - 0,5444 % (Z-Score <= 2,00)



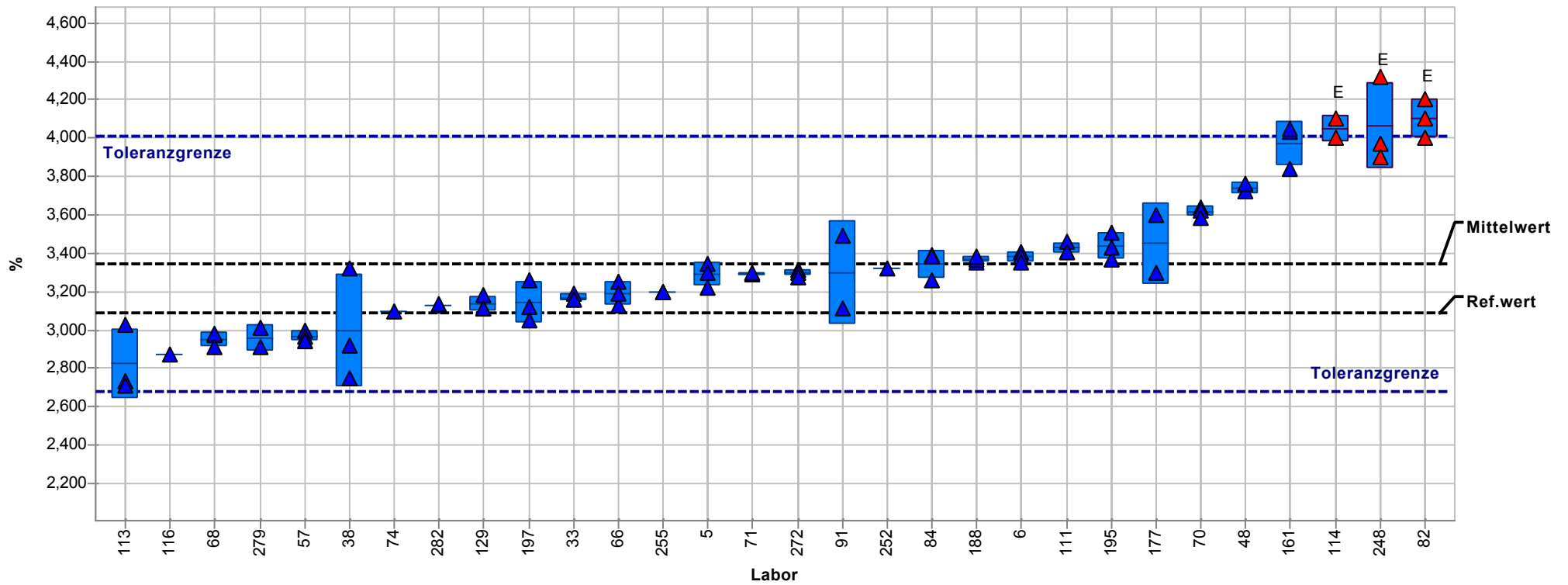
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal	Mangan	Mittelwert	21,74 %
Probe	1	Vgl.-Stdabw.	1,40 %
Methode	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD	6,42%
Rel.Soll-STD	10,00% (Limited)	Ref.wert	22,08 %
Anzahl Labore: 29		Toleranzbereich:	17,39 - 26,09 % (Z-Score <= 2,00)



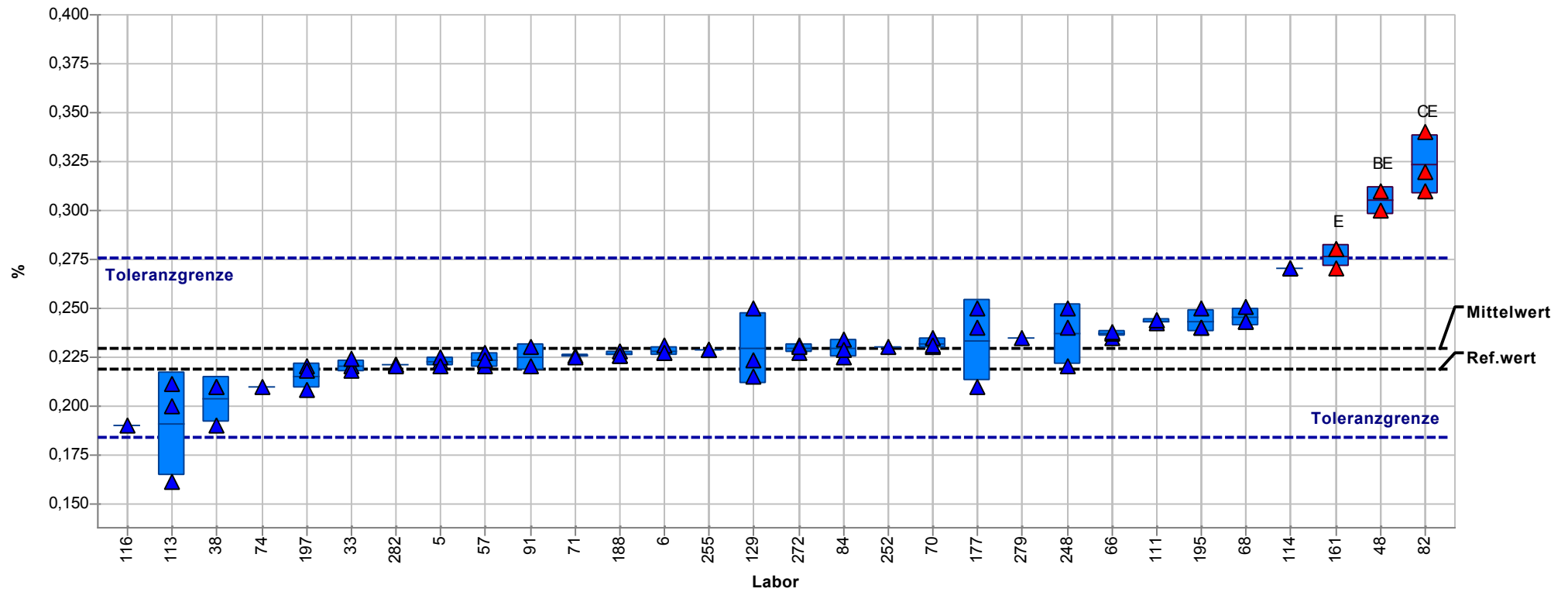
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal	Nickel	Mittelwert	3,345 %
Probe	1	Vgl.-Stdabw.	0,363 %
Methode	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD	10,85%
Rel.Soll-STD	10,00% (Limited)	Ref.wert	3,089 %
Anzahl Labore: 30		Toleranzbereich:	2,676 - 4,014 % (Z-Score <= 2,00)



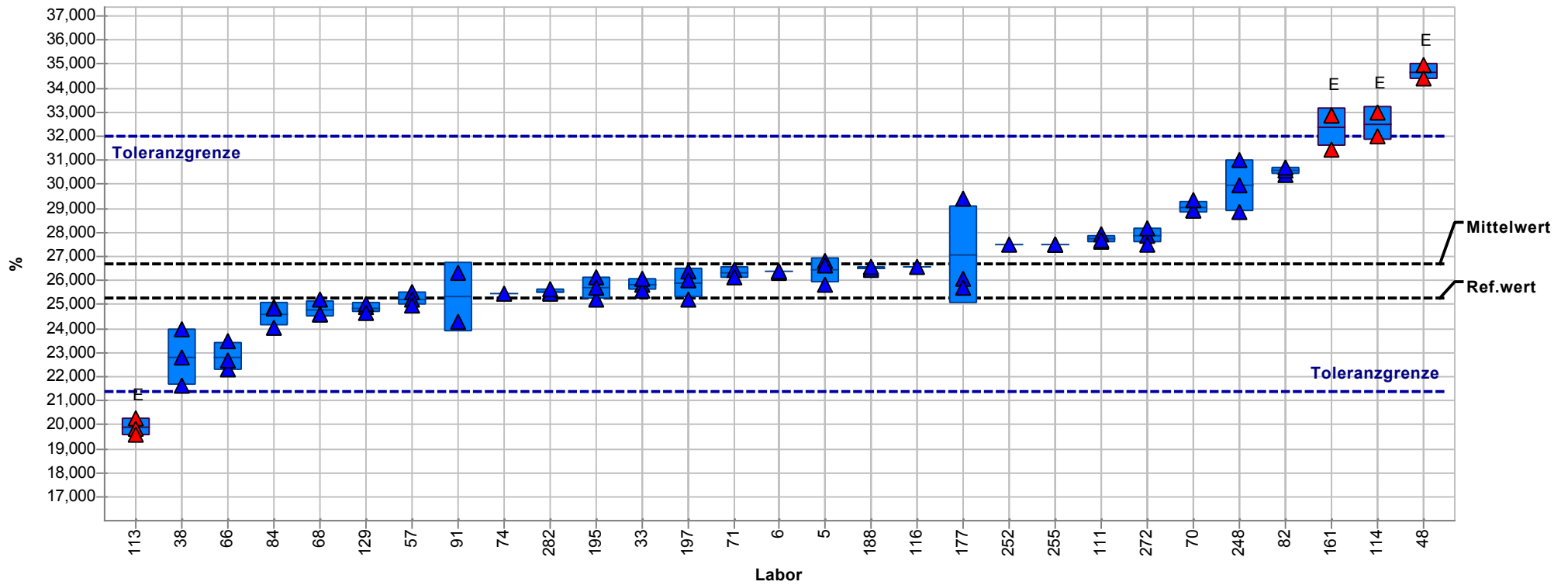
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal	Zink	Mittelwert	0,2295 %
Probe	1	Vgl.-Stdabw.	0,0193 %
Methode	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD	8,41%
Rel.Soll-STD	10,00% (Limited)	Ref.wert	0,2187 %
Anzahl Labore:	28	Toleranzbereich:	0,1836 - 0,2754 % (Z-Score <= 2,00)



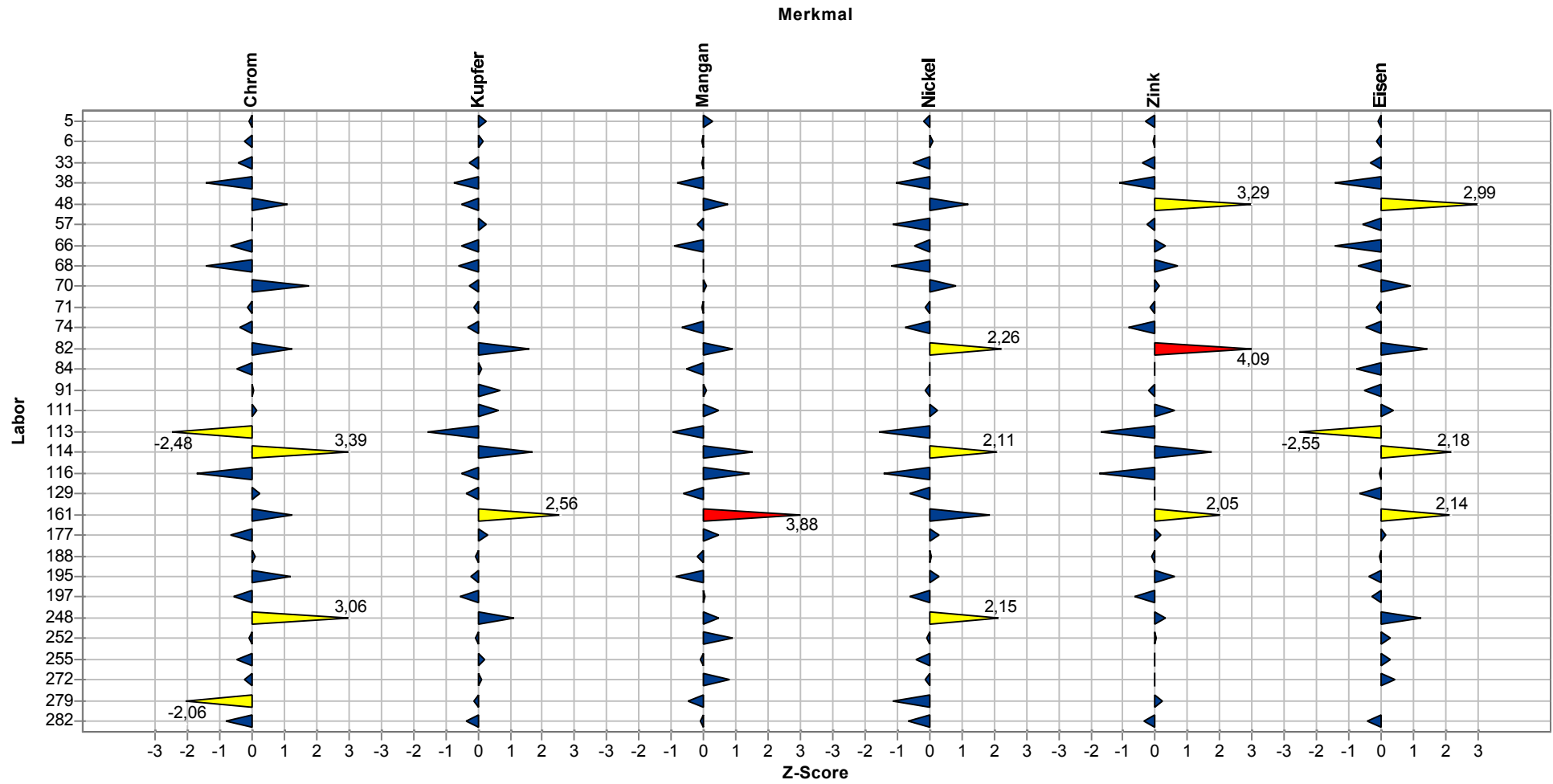
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal	Eisen	Mittelwert	26,6890 %
Probe	1	Vgl.-Stdabw.	3,0803 %
Methode	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD	11,54%
Rel.Soll-STD	10,00% (Limited)	Ref.wert	25,2500 %
Anzahl Labore: 29		Toleranzbereich:	21,3512 - 32,0267 % (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 1



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Aufschlussmethode	Säurekonzentration
5	Blatt 6015	
6	IFA-Arbeitsmappe Blatt 6015	HNO3 65% HCl 25%
33	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	Salpetersäure (65%) ; Salzsäure (25%)
38	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HNO3 69%, HCl 30%
48	IFA-working folder, sheet 6015	%65 HNO3 , %30 HCl
57	Standardaufschluss nach IFA	HNO3 65 %, HCl 25 %
66	ja	Salpetersäure 65 %, Salzsäure 37 %
68	IFA-Arbeitsmappe	HNO3 65% und HCl 37%
70	Königswasseraufschluss	65%ige Salpetersäure, 30%ige Salzsäure
71	IFA-Arbeitsmappe, blatt 6015	HNO3 65%ig , HCl 30%ig
74	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	Salpetersäure 65%, Salzsäure 25%
82	IFA Blatt 6015	HNO3 65% HCl 30%
84	ja	HCl 37%, HNO3 65%
91	IFA Arbeitsmappe, Blatt6015	IFA Arbeitsmappe, Blatt6015
111	IFA 6015	65% HNO3, 25% HCl
113	IFA Blatt 6015	HCL 32% und HNO3 65%
114	According to IFA-working folder (sheet 6015) but with light modification, microwave digestion method	HNO3 69% and HCl 30%
116		HNO3 65%, HCl 30%
129	IFA- Arbeitsmappe, Blatt 6015	HCL: 30% ; HNO3: 65%
161	IFA-Arbeitsblatt	65% Salpetersäure und 25% Salzsäure
177	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HNO3 (65%) HCl (25%)
188	IFA, Arbeitsmappe 6015	HCl suprapur 30%ig, HNO3 suprapur 65%ig
195	internal method based on NIOSH n° 7300 "Elements by ICP" Rev. 2	2,5 mL Nitric acid (69%):2,5 mL hydrogen peroxide
197	nach Beilage zum RV	65%HNO3/25% HCl
248	ifa 6015	HNO3 65 %, HCl 30%
252	IFA 6015	IFA 6015
255	IFA 6015	HNO3 (65 %) / HCl (25 %)
272	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HNO3 65% v/v, HCl 25% v/v
279	Aufschlußmethode: IFA-Arbeitsmappe Blatt 6015	HNO3: 65 %ig HCl: 25 %ig
282	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HNO3 65%; HCl 25%

Ringversuch Metalle 2015

Teilnehmer	Mischungsverhältnis	Staubeinwaage	Aufschlussdauer	Druckaufschluss
6	2:1	10	2	Nein
33	2 Volumenteile Salpetersäure; 1 Volumenteil Salzsäure	30	2	Nein
38	6 ml HNO ₃ , 3 ml HCl	20	2	nein
48	2:1	10 mg	2	no
57	2 : 1	20	2	Nein
66	2:1	20 - 25 mg	2	nein
68	2:1	ca. 20 mg	2 Std.	Nein
70	8 ml Salpetersäure : 4 ml Salzsäure	ca. genau 20 mg	2 h	nein
71	13 mL HNO ₃ : 6,5 mL HCl	50,01 mg	2 h	nein
74	2 Volumenteile HNO ₃ , 1 Volumenteil HCl	ca. 20	2	Nein
82	2:1	~20 mg	2h	Nein
84	1:2	10-20 mg	2h	Nein
91	IFA Arbeitsmappe, Blatt6015	IFA Arbeitsmappe, Blatt6015	2	nein
111	2:1	20	2	nein
113	2 : 1	ca. 15 - 26mg	2	Nein
114	2/1	22.4	45 mins	yes
116	2/1	20	2	Nein
129	HCL:HNO ₃ : 1:2	20mg	2	Nein
161	2:1	ca. 50 mg	120 min	Nein
177	2:1 (HNO ₃ : HCl)	Je ca. 20 mg	2h unter Rückfluß	Nein
188	gem. Vorgabe	20mg gem. Vorgabe	2	nein
195	1:1	50 mg aprox.	0.58	NO
197	2:1	20,6/20,7/21,2	2	
248	2:1	ca. 20 mg	1,5	Ja
252	IFA 6015	100	2	Nein
255	2:1	ca. 20 mg	2 h	nein
272	HNO ₃ : HCl = 2:1	ca. 20	2	Nein
279	HNO ₃ : HCl = 2 : 1	50 mg und 90 mg	ca. 2- 3 Stunden	nein
282	2:1	50 mg	2 h	nein

Teilnehmer	Reagentienmenge	Apparatur	Methode für Chrom	Methode für Kupfer
5			ICP-OES	ICP-OES

Ringversuch Metalle 2015

Teilnehmer	Reagentienmenge	Apparatur	Methode für Chrom	Methode für Kupfer
6	100	offen	ICP/OES	ICP/OES
33	100	offen	DIN EN ISO 17294-2	DIN EN ISO 17294-2
38	50	geschlossen	ICP-MS	ICP-MS
48	10 mL	open	ICP/MS	ICP/MS
57	50	offen	ICP-OES	ICP-OES
66	50	geschlossen	AAS/Flamme	AAS/Flamme
68	50 ml	geschlossen	ICP-OES	ICP-OES
70	20 ml	offen	ICP/OES	ICP/OES
71	50 mL	offen	ICP-OES	ICP-OES
74	50	geschlossene Rückflussdestillation	ICP/OES	ICP/OES
82	20 ml	offen		
84	50 ml	unter Rückfluss	DIN EN ISO 17294-2(E29) ICP-MS	DIN EN ISO 17294-2(E29) ICP-MS
91	20	offen	ICP/MS	ICP/MS
111	20	offen	ICP/MS	ICP/MS
113	50	offen	ICP-OES	ICP-OES
114	6	closed	ICPMS	ICPMS
116	20	Digiprep	ICP OES	ICP OES
129	25	keine Angabe	AAS/Flamme	AAS/Flamme
161	20 ml	offen	ICP-OES	ICP-OES
177	100 mL	offen	ICP-OES	ICP-OES
188	100 ml	offen	ICP	ICP
195	4	MW digestion	ICP-OES	ICP-OES
197	17		ICp-MS	ICp-MS
248	Ca. 80 ml	geschlossen	ICP-OES	ICP-OES
252	Aufgefüllt auf 100 ml, dann 1 auf 10 verdünnt	offen	ICP-OES	ICP-OES
255	25 ml bzw. 100 ml	Rückflusskühler	AAS	AAS
272	100	offener Aufschluß unter Rückfluß	ICP-OES	ICP-OES
279	50 ml	offener Aufschluß	AAS-Flamme	AAS-Flamme
282	50 ml	geschlossen	ICP-OES	ICP-OES

Teilnehmer	Methode für Nickel	Methode für Mangan	Methode für Zink	Methode für Eisen
5	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES

Ringversuch Metalle 2015

Teilnehmer	Methode für Nickel	Methode für Mangan	Methode für Zink	Methode für Eisen
6	ICP/OES	ICP/OES	AAS/Flamme	ICP/OES
33	DIN EN ISO 17294-2	DIN EN ISO 17294-2	DIN EN ISO 17294-2	DIN EN ISO 17294-2
38	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
48	ICPMS	ICPMS	ICPMS	ICPMS
57	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
66	AAS/Flamme	AAS/Flamme	AAS/Flamme	AAS/Flamme
68	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
70	ICP/OES	ICP/OES	ICP/OES	ICP/OES
71	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
74	ICP/OES	ICP/OES	ICP/OES	ICP/OES
84	DIN EN ISO 17294-2(E29) ICP-MS	DIN EN ISO 17294-2(E29) ICP-MS	DIN EN ISO 17294-2(E29) ICP-MS	DIN EN ISO 17294-2(E29) ICP-MS
91	ICPMS	ICPMS	ICPMS	ICPMS
111	ICPMS	ICPMS	ICPMS	ICPMS
113	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
114	ICPMS	ICPMS	ICPMS	ICPMS
116	ICP OES	ICP OES	ICP OES	ICP OES
129	AAS/Flamme	AAS/Flamme	AAS/Flamme	AAS/Flamme
161	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
177	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
188	ICP	ICP	ICP	ICP
195	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
197	ICp-MS	ICp-MS	ICp-MS	ICP-OES
248	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
252	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
255	AAS	AAS	AAS	AAS
272	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
279	AAS-Flamme	AAS-Flamme	AAS-Flamme	keine Bestimmung durchgeführt
282	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES