

# Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme

**18./19. Oktober 2016**

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 1

	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>	
24	0,138	0,10	1,292	-0,30	0,272	0,14
39	0,135	-0,10	1,367	0,26	0,278	0,38
40	0,145	0,67	1,414	0,61	0,297	1,10
66	0,114	-1,64	1,091	-1,81	0,210	-2,16 E
95	0,166	2,17 E	1,674	2,56 E	0,310	1,58
107	0,140	0,26	1,443	0,83	0,287	0,72
109	0,140	0,26	1,369	0,27	0,245	-0,85
126	0,130	-0,47	1,130	-1,52		
135	0,136	-0,03	1,336	0,03	0,278	0,38
160	0,130	-0,47	1,408	0,57	0,240	-1,04
215	0,151	1,07	1,405	0,54	0,300	1,21
230	0,133	-0,25	1,230	-0,77	0,257	-0,40
231	0,115	-1,57	1,164	-1,26	0,239	-1,07
-	-	--	-	--	-	--
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		12	
Mittelwert	0,136		1,333		0,268	
Vergleich-Stdabw.	0,014		0,155		0,030	
Rel.Vergleich-Stdabw.	10,05 %		11,64 %		11,18 %	
Referenzwert	0,136		1,410		0,283	
Soll-Stdabw.	0,014		0,133		0,027	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,109		1,066		0,214	
ob. Toleranzgr.	0,164		1,599		0,321	

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	1		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)	13		13		12	
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\text{-Score}  > 3,5$						

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 2

	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>	
24	0,053	-0,27	0,432	-0,28	0,377	-0,08	0,797	0,22
39	0,053	-0,36	0,459	0,33	0,394	0,38	0,818	0,49
40	0,056	0,20	0,444	-0,02	0,397	0,46	0,821	0,53
66	0,045	-1,73	0,355	-2,02 E	0,305	-1,96	0,596	-2,36 E
95	0,068	2,36 E	0,527	1,86	0,429	1,30	0,866	1,10
107	0,058	0,54	0,471	0,60	0,402	0,59	0,823	0,55
109	0,052	-0,55	0,446	0,04	0,383	0,09	0,738	-0,54
126	0,050	-0,91	0,420	-0,55				
135	0,062	1,27	0,445	0,01	0,383	0,09	0,813	0,42
160	0,051	-0,73	0,480	0,80	0,338	-1,10	0,692	-1,13
215	0,060	0,91	0,463	0,42	0,433	1,41	0,881	1,30
230	0,053	-0,36	0,398	-1,04	0,378	-0,04	0,725	-0,70
231	0,053	-0,36	0,438	-0,14	0,336	-1,15	0,789	0,12
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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	13		13		12		12	
Mittelwert	0,055		0,444		0,380		0,780	
Vergleich-Stdabw.	0,006		0,041		0,038		0,080	
Rel.Vergleich-Stdabw.	10,60 %		9,26 %		9,89 %		10,27 %	
Referenzwert	0,051		0,431		0,344		0,818	
Soll-Stdabw.	0,006		0,044		0,038		0,078	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,044		0,356		0,304		0,624	
ob. Toleranzgr.	0,066		0,533		0,456		0,936	

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	1		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)	13		13		12		12	
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\text{-Score}  > 3,5$								

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 3

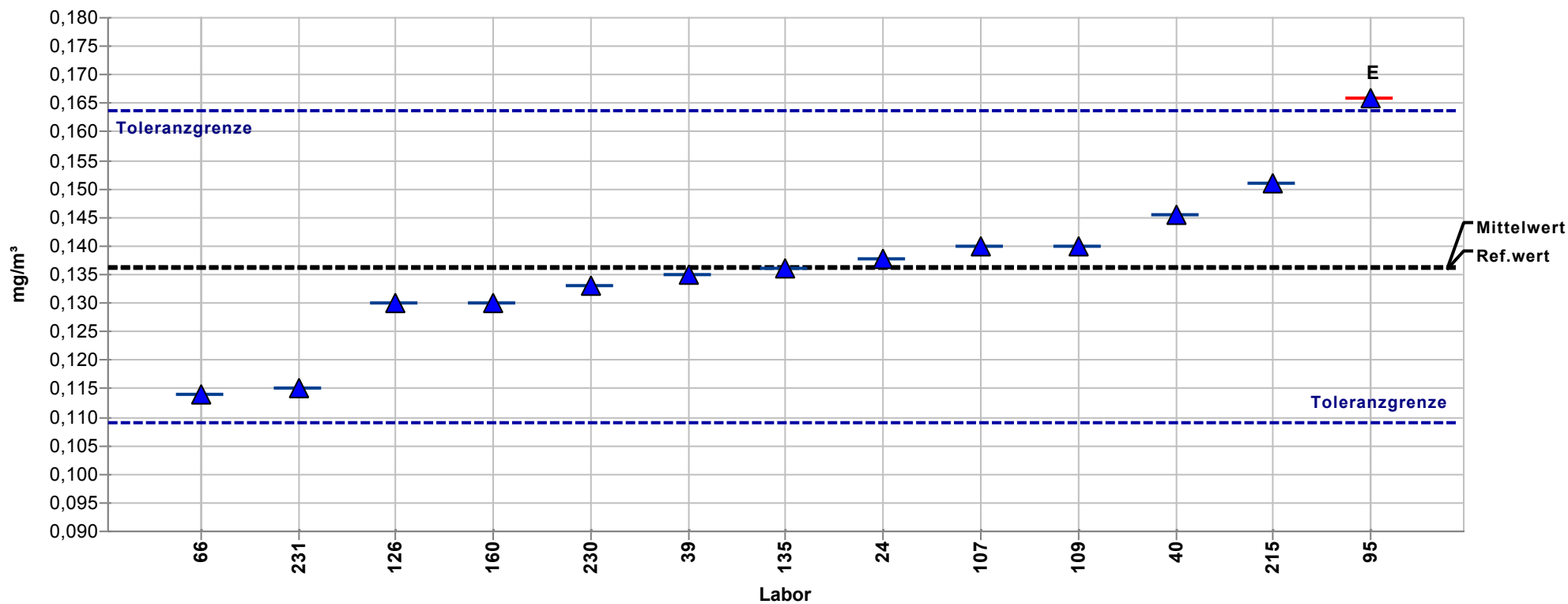
	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
24	0,059	-0,49	0,951	-0,48	0,971	-0,11
39	0,061	-0,20	1,035	0,35	1,033	0,52
40	0,066	0,54	1,032	0,32	1,058	0,77
66	0,054	-1,25	0,822	-1,78	0,782	-2,03 E
95	0,079	2,69 E	1,236	2,37 E	1,140	1,61
107	0,062	-0,04	1,017	0,17	0,983	0,01
109	0,046	-2,61 E	0,827	-1,73	0,787	-1,99
126	0,060	-0,36	1,000	0,00		
135	0,069	1,08	1,050	0,51	1,079	0,99
160	0,061	-0,20	1,089	0,90	0,911	-0,72
215	0,070	1,24	1,032	0,32	1,101	1,21
230	0,059	-0,52	0,899	-1,01	0,904	-0,80
231	0,063	0,12	1,004	0,04	1,037	0,56
-	-	--	-	--	-	--
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		12	
Mittelwert	0,062		1,000		0,982	
Vergleich-Stdabw.	0,008		0,110		0,116	
Rel.Vergleich-Stdabw.	12,70 %		10,96 %		11,85 %	
Referenzwert	0,061		1,040		1,090	
Soll-Stdabw.	0,006		0,100		0,098	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,050		0,800		0,786	
ob. Toleranzgr.	0,075		1,199		1,179	

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	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)	13		13		12	
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\text{-Score}  > 3,5$						

## Einzeldarstellung Mittelwerte

**Merkmal:** Formaldehyd  
**Probe:** 1  
**Methode:** ISO 5725-2  
**Rel.Soll-STD:** 10,00% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 13

**Mittelwert:** 0,136 mg/m<sup>3</sup>  
**Vgl.-Stdabw.:** 0,014 mg/m<sup>3</sup>  
**Rel.Vergleich-STD:** 10,05%  
**Ref.wert:** 0,136 mg/m<sup>3</sup>  
**Toleranzbereich:** 0,109 - 0,164 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )

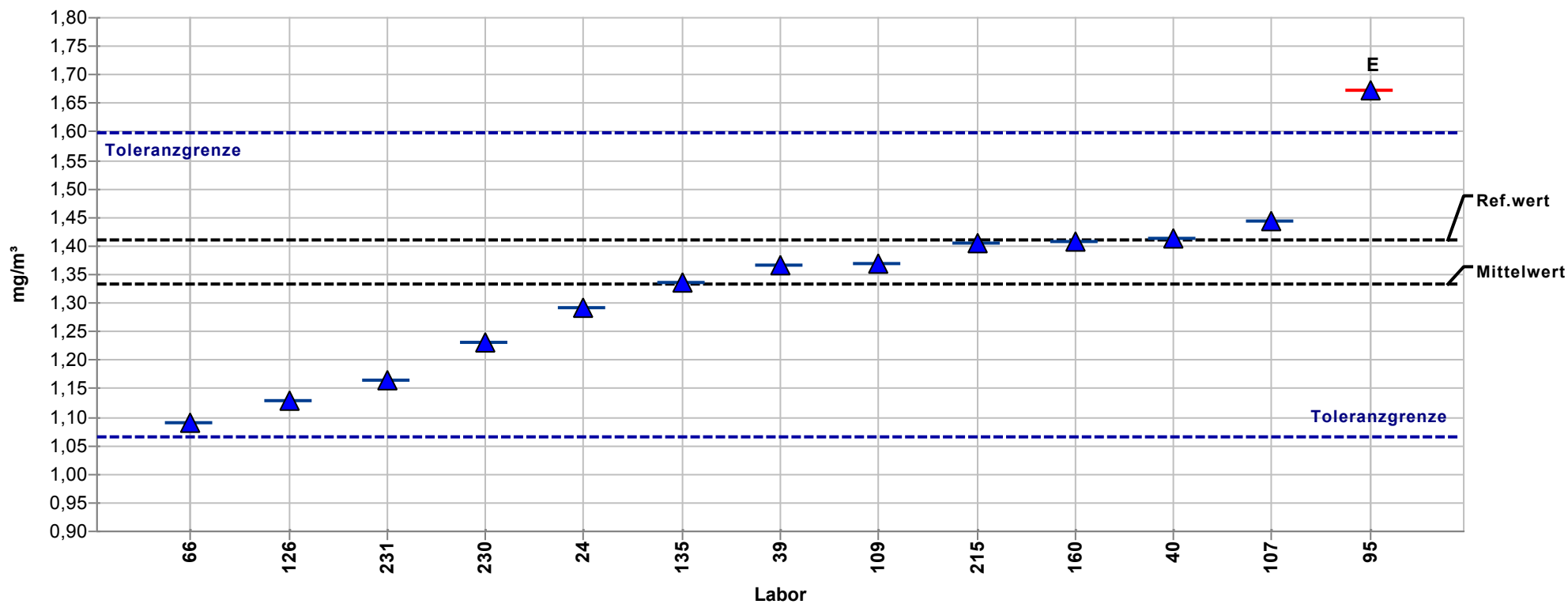




## Einzeldarstellung Mittelwerte

**Merkmal:** Acetaldehyd  
**Probe:** 1  
**Methode:** ISO 5725-2  
**Rel.Soll-STD:** 10,00% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 13

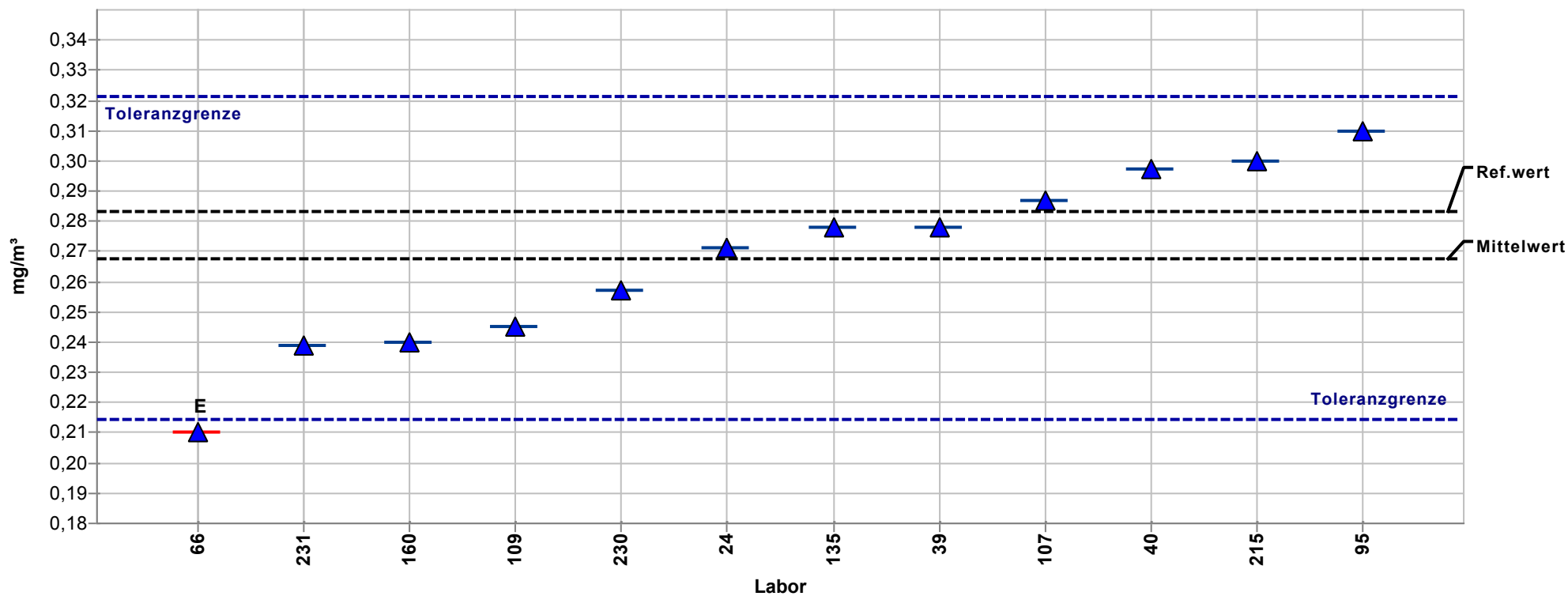
**Mittelwert:** 1,333 mg/m<sup>3</sup>  
**Vgl.-Stdabw.:** 0,155 mg/m<sup>3</sup>  
**Rel.Vergleich-STD:** 11,64%  
**Ref.wert:** 1,410 mg/m<sup>3</sup>  
**Toleranzbereich:** 1,066 - 1,599 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



## Einzeldarstellung Mittelwerte

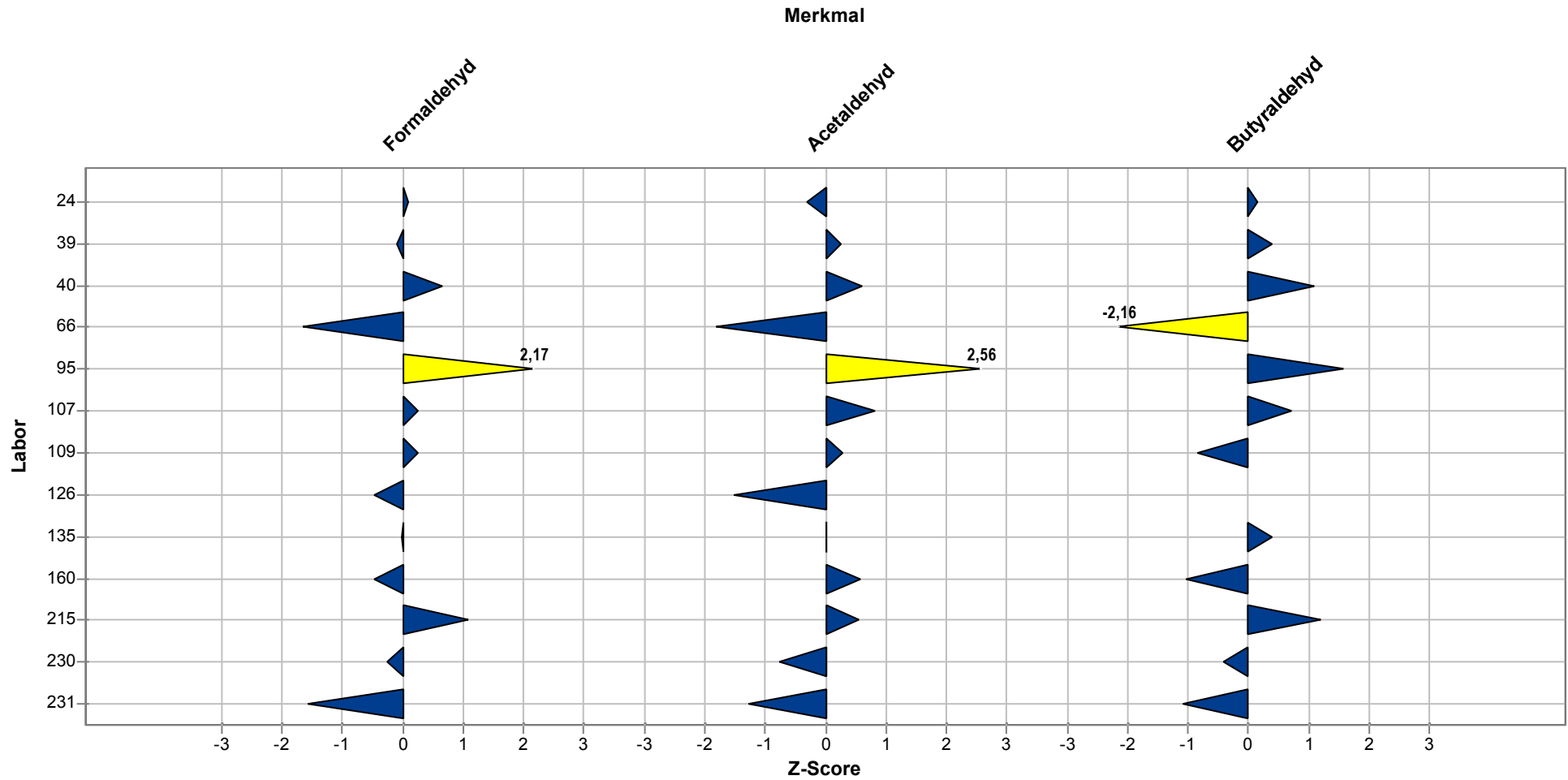
Merkmal: Butyraldehyd  
 Probe: 1  
 Methode: ISO 5725-2  
 Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)  
 Anzahl Labore: 12

Mittelwert: 0,268 mg/m<sup>3</sup>  
 Vgl.-Stdabw.: 0,030 mg/m<sup>3</sup>  
 Rel.Vergleich-STD: 11,18%  
 Ref.wert: 0,283 mg/m<sup>3</sup>  
 Toleranzbereich: 0,214 - 0,321 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



# Übersicht Z-Scores

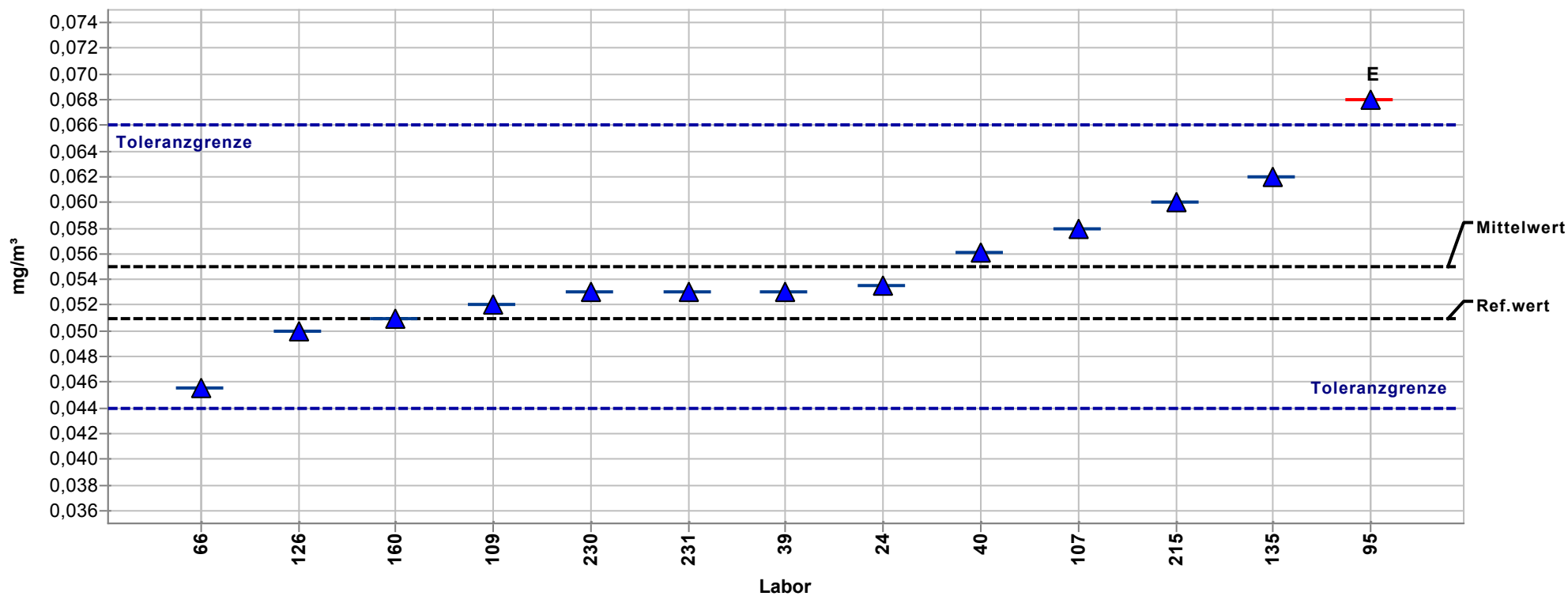
Probe: 1



## Einzeldarstellung Mittelwerte

**Merkmal:** Formaldehyd  
**Probe:** 2  
**Methode:** ISO 5725-2  
**Rel.Soll-STD:** 10,00% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 13

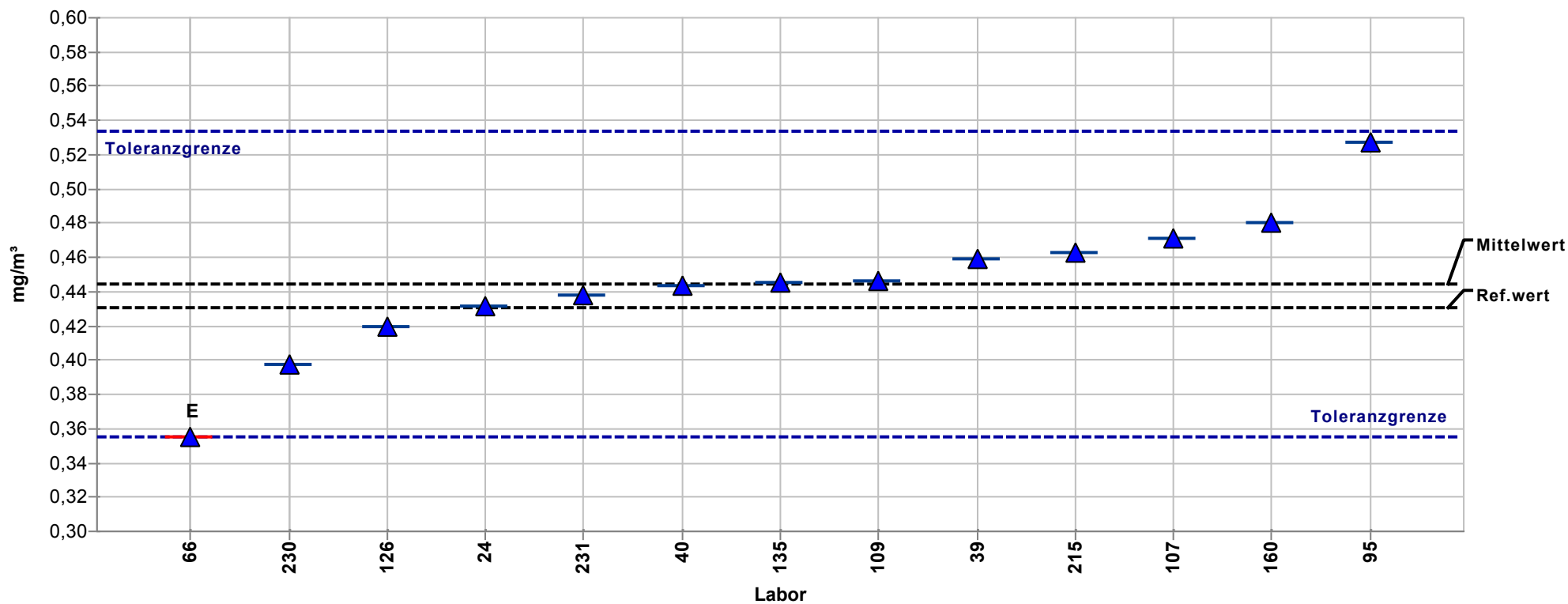
**Mittelwert:** 0,055 mg/m<sup>3</sup>  
**Vgl.-Stdabw.:** 0,006 mg/m<sup>3</sup>  
**Rel.Vergleich-STD:** 10,60%  
**Ref.wert:** 0,051 mg/m<sup>3</sup>  
**Toleranzbereich:** 0,044 - 0,066 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



## Einzeldarstellung Mittelwerte

**Merkmal:** Acetaldehyd  
**Probe:** 2  
**Methode:** ISO 5725-2  
**Rel.Soll-STD:** 10,00% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 13

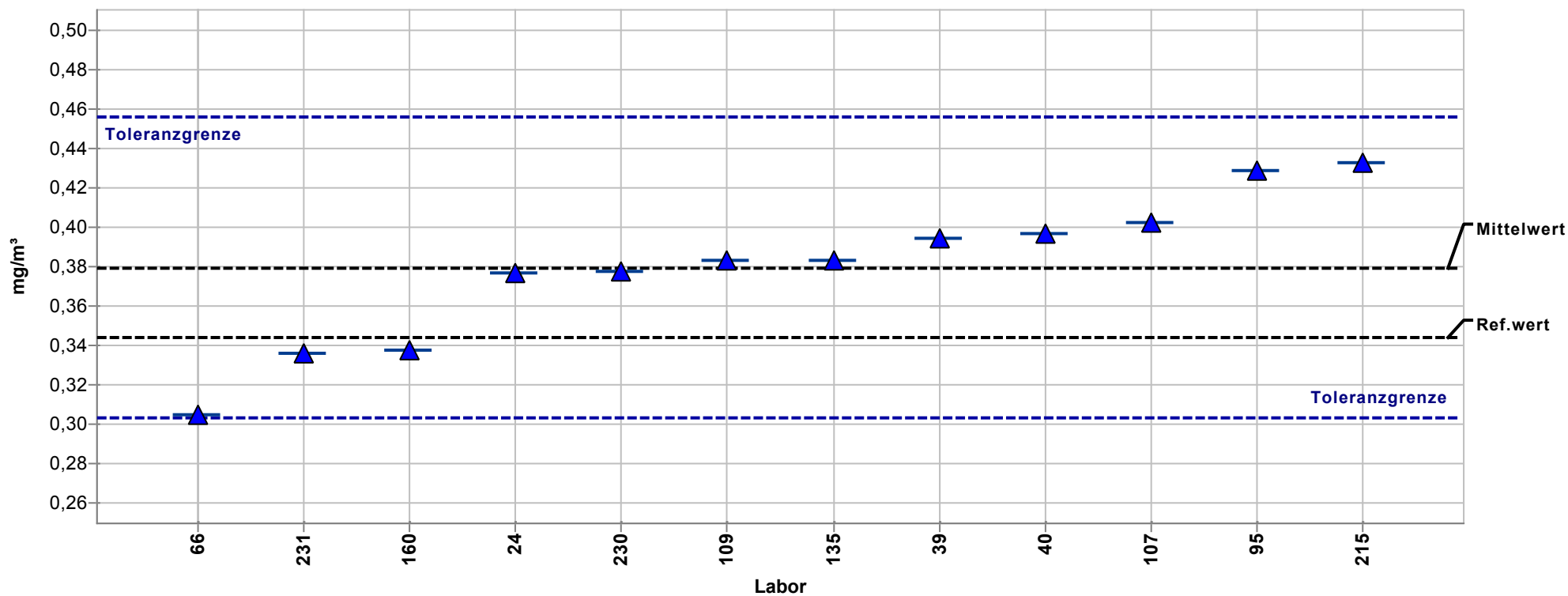
**Mittelwert:** 0,444 mg/m<sup>3</sup>  
**Vgl.-Stdabw.:** 0,041 mg/m<sup>3</sup>  
**Rel.Vergleich-STD:** 9,26%  
**Ref.wert:** 0,431 mg/m<sup>3</sup>  
**Toleranzbereich:** 0,356 - 0,533 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: Propionaldehyd  
Probe: 2  
Methode: ISO 5725-2  
Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)  
Anzahl Labore: 12

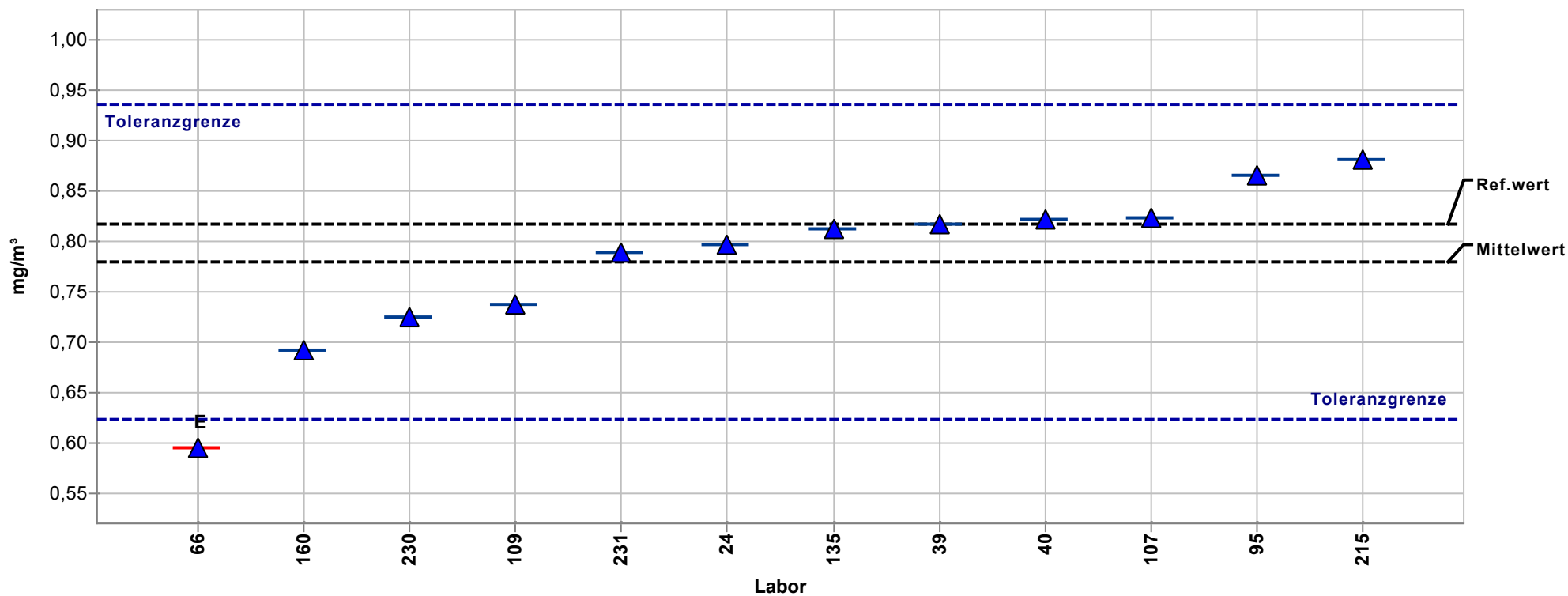
Mittelwert: 0,380 mg/m<sup>3</sup>  
Vgl.-Stdabw.: 0,038 mg/m<sup>3</sup>  
Rel.Vergleich-STD: 9,89%  
Ref.wert: 0,344 mg/m<sup>3</sup>  
Toleranzbereich: 0,304 - 0,456 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



## Einzeldarstellung Mittelwerte

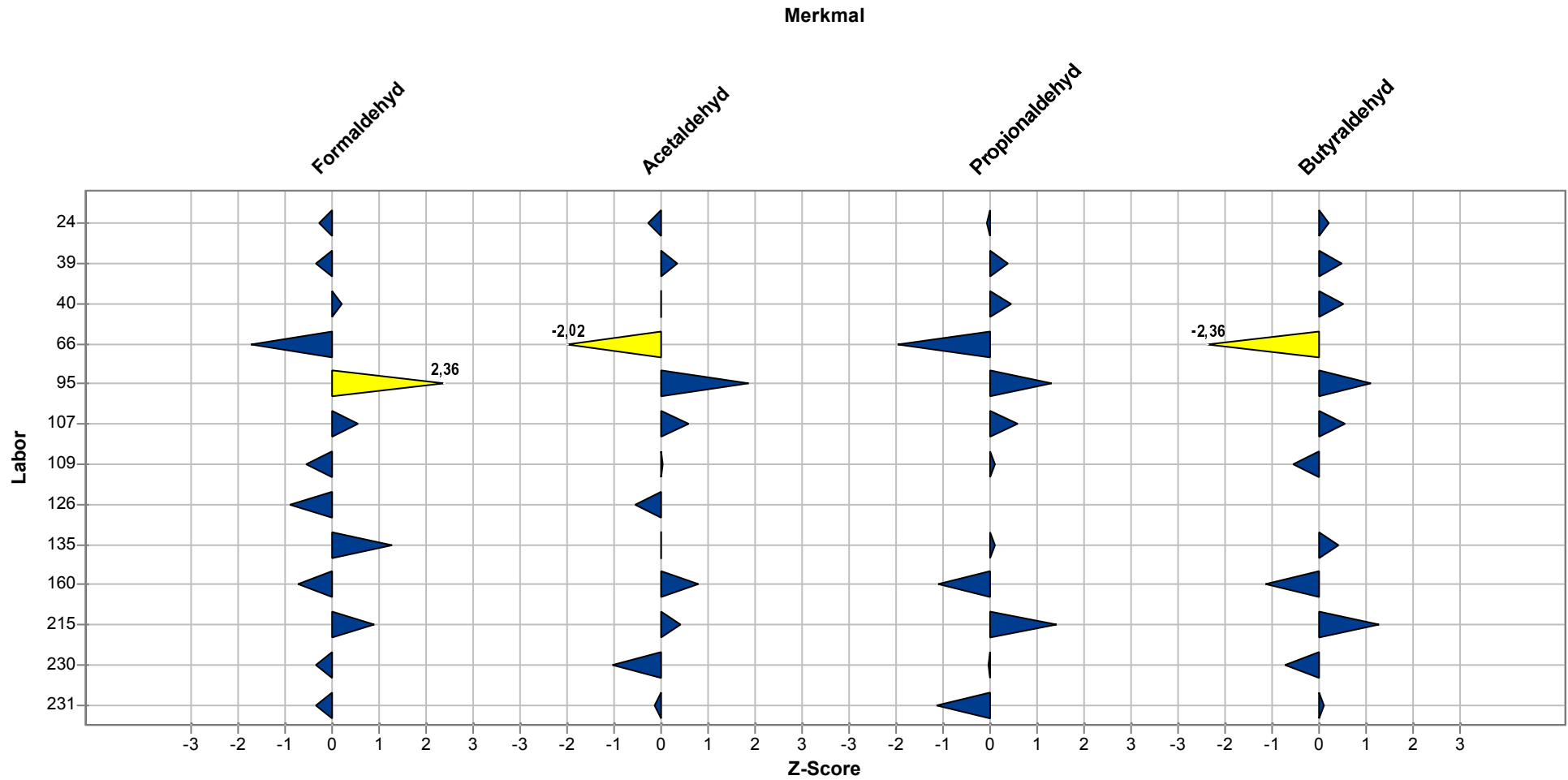
**Merkmal:** Butyraldehyd  
**Probe:** 2  
**Methode:** ISO 5725-2  
**Rel.Soll-STD:** 10,00% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 12

**Mittelwert:** 0,780 mg/m<sup>3</sup>  
**Vgl.-Stdabw.:** 0,080 mg/m<sup>3</sup>  
**Rel.Vergleich-STD:** 10,27%  
**Ref.wert:** 0,818 mg/m<sup>3</sup>  
**Toleranzbereich:** 0,624 - 0,936 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



# Übersicht Z-Scores

Probe: 2

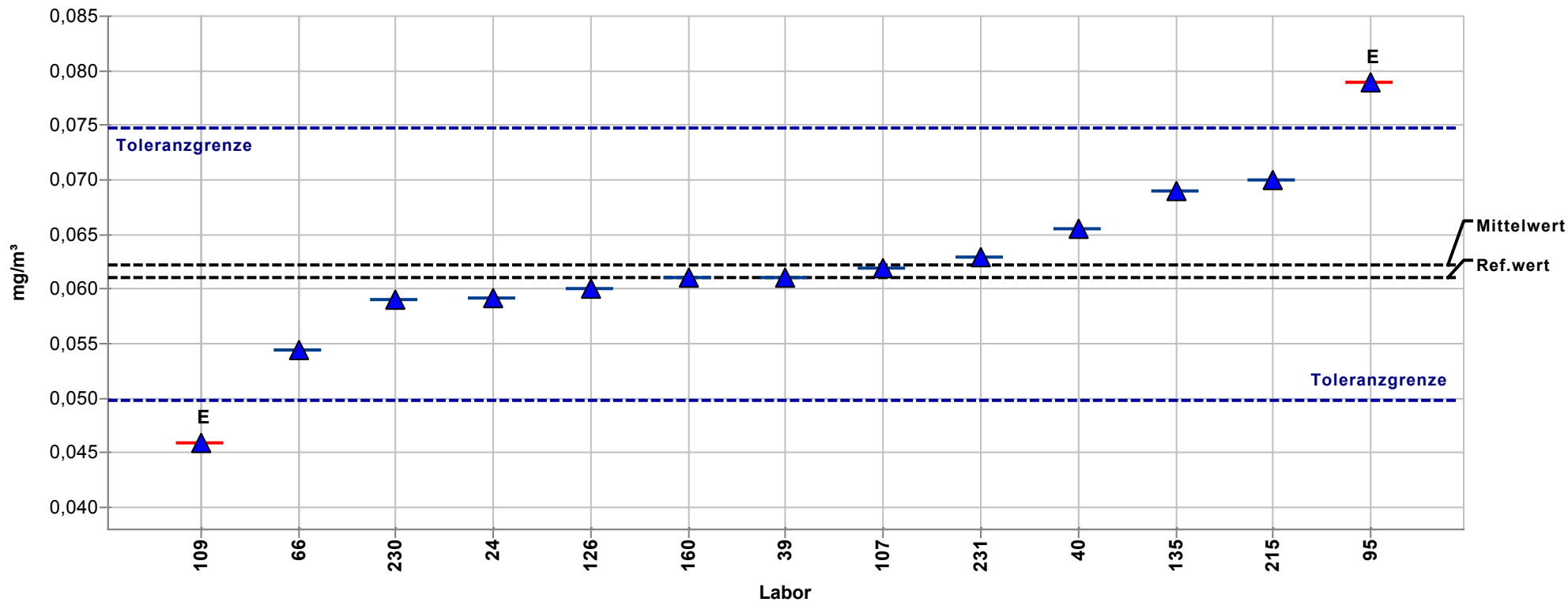




## Einzeldarstellung Mittelwerte

**Merkmal:** Formaldehyd  
**Probe:** 3  
**Methode:** ISO 5725-2  
**Rel.Soll-STD:** 10,00% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 13

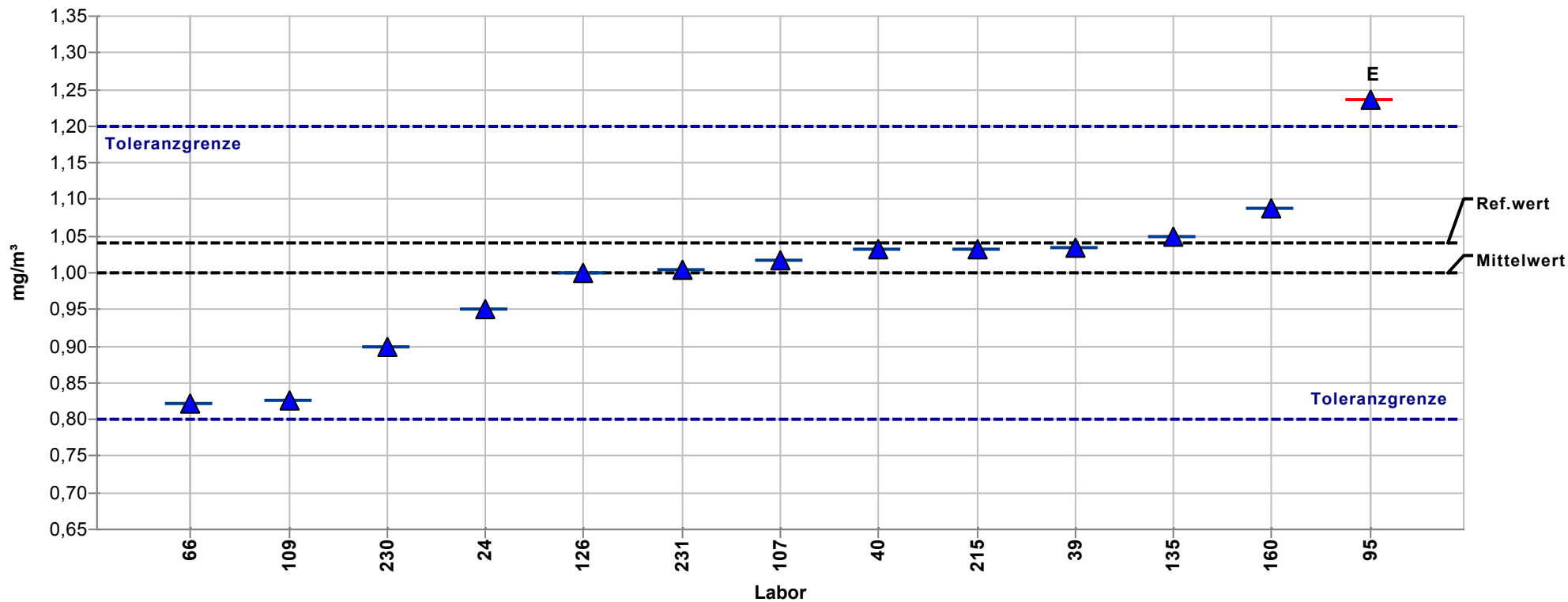
**Mittelwert:** 0,062 mg/m<sup>3</sup>  
**Vgl.-Stdabw.:** 0,008 mg/m<sup>3</sup>  
**Rel.Vergleich-STD:** 12,70%  
**Ref.wert:** 0,061 mg/m<sup>3</sup>  
**Toleranzbereich:** 0,050 - 0,075 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: Acetaldehyd  
 Probe: 3  
 Methode: ISO 5725-2  
 Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)  
 Anzahl Labore: 13

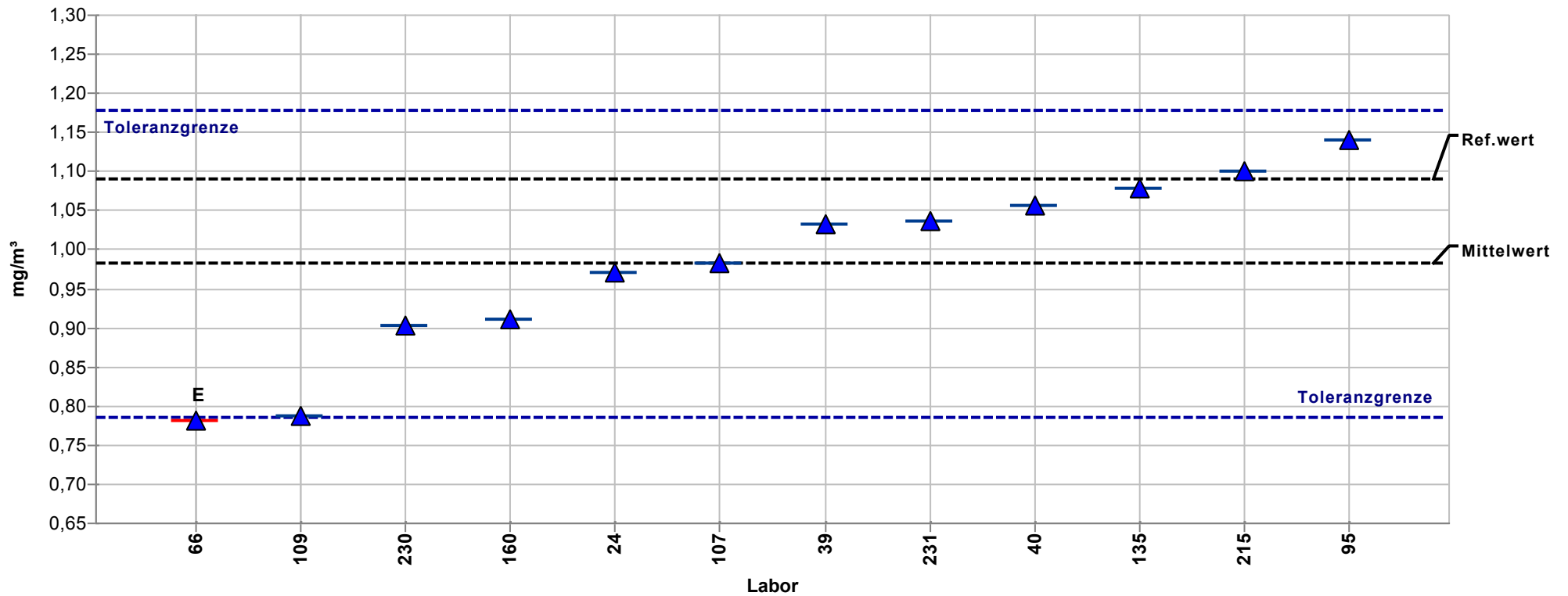
Mittelwert: 1,000 mg/m<sup>3</sup>  
 Vgl.-Stdabw.: 0,110 mg/m<sup>3</sup>  
 Rel.Vergleich-STD: 10,96%  
 Ref.wert: 1,040 mg/m<sup>3</sup>  
 Toleranzbereich: 0,800 - 1,199 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



## Einzeldarstellung Mittelwerte

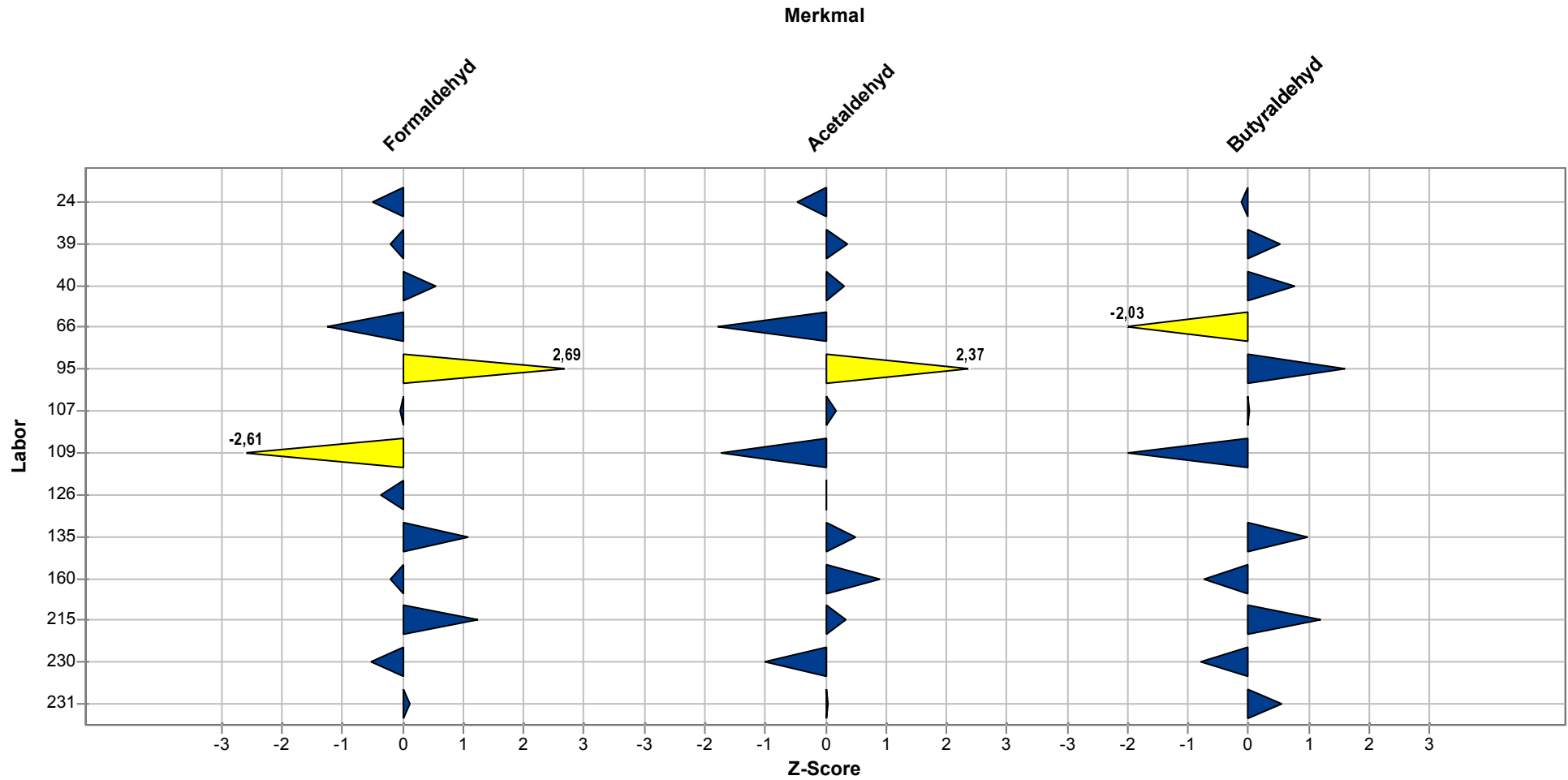
**Merkmal:** Butyraldehyd  
**Probe:** 3  
**Methode:** ISO 5725-2  
**Rel.Soll-STD:** 10,00% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 12

**Mittelwert:** 0,982 mg/m<sup>3</sup>  
**Vgl.-Stdabw.:** 0,116 mg/m<sup>3</sup>  
**Rel.Vergleich-STD:** 11,85%  
**Ref.wert:** 1,090 mg/m<sup>3</sup>  
**Toleranzbereich:** 0,786 - 1,179 mg/m<sup>3</sup> ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0000$ )



# Übersicht Z-Scores

Probe: 3



## Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
24	DNP/Silicagel	Desaga GS 301	1,0 L/min
39	Water Sep Pak DNP-Silica	GSA 5100	ca. 1 Liter/min
40	Sep-Pak DNP-Silica Kartusche Fa. Waters WAT037500	Gilian LFS-113DC	200 ml/min
95	LpDNP S10 Cartridge 3ml, 350 mg SPE Tube von Supelco	GSA SG 4000	0,6 l/min
107	LpDNP H10 Supelco	GilAir Plus	0,350 l/min
109	Supelco LpDNP S 10	Gillian Gilair Plus	0,35 L/Minute
126	DNP Kartuschen Supelco LpDNP S10	GilAirPlus	1,5 l/min
135	SUPELCO Lp DNP S10	GSA SG4000ex	1,0 l/min
160	Waters XPOsure	GSA SG-350	0,3 L/min
215	DNP-Kartuschen	Desaga 312	1 l/min
230	DNP, SEP-PAK Xposure, Fa. Waters	DuPont 2500	1l/min
231	Waters Sep-Pak Xposure	GilAir Plus	0,4-1,0

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer
24	entfällt	5-50 min
39	Defender 530-M	ca. 56 Minuten
40	Bios Defender 510	2 Stunden
95	BIOS DryCal DC-2	30min und 60min
107	Definer 220 Mesa Labs	60, 90, 120 min
109	Defender 530	114 Minuten
126	Defender 510 m	60/90 min
135	Sensidyne Gilibrator 2	10 - 75 min
160	Bios DryCal DC-lite	2 h
215	Pumpe mit integrierten Massenflussmesser	10 - 40 min
230	TSI 4100	30 Minuten
231	TSI 4100	90-120 min

## Aldehyde mit Probenahme 1/2016

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung
24	DIN ISO 16000-3	21.10.2016
39	DIN ISO 16000-3	24.10.2016
40	HPLC	20.10.2016
95	Bestimmung von DNPH-Derivaten von Aldehyden und Ketonen mittels LC-DAD	24.10.2016
107	Hausmethode in Anlehnung an IFA Methode 6045	27/28.10.2016
109	eigene Methode in Anlehnung an IFA Arbeitsmappe 6045	24.10.2016
126	DIN ISO 16000-3	20.10.2016
135	DIN ISO 16000-3	24.10.2016
160	Hausmethode auf Basis von DIN ISO 16000-3	20.10.2016, 8 Uhr
215	DIN ISO 16000-3	21.10.2016
230	DIN EN ISO 16000-3	24.10.2016
231	BGIA 6045	20.10.2016

Teilnehmer	Lagerzeit nach Aufarbeitung	Datum der Analyse	Desorptionslösung
24	keine	21.10.2016	Acetonitril
39	2 Tage im Kühlschrank	26.10.2016	Acetonitril
40	Nein	20.10.2016	Acetonitril
95	über Nacht im Kühlschrank	25.10.2016	Acetonitril
107	Gefrierschrank , 7 Tage	03/04.11.2016	Acetonitril
109	1 Tag im Kühlschrank 6°C	25.10.16	Acetonitril
126	zwischen ein und sechs Tage (Wiederholmessungen)im Kühlschrank	21. bzw . 26.10.2016	Acetonitril
135	nein	24.10.2016	Acetonitril
160	ja, Kühlschrank bis zum 24.10.2016	24.10.2016	Acetonitril
215	5 Tage bei RT	26.10.2016	Acetonitril
230	nein	24.10.16	Acetonitril
231	vier Tage Kühlschranktemperatur,	24.10.2016	Acetonitril

Teilnehmer	Desorptionsvolumen
24	5 mL

## Aldehyde mit Probenahme 1/2016

Teilnehmer	Desorptionsvolumen
39	3 ml
40	2 ml
95	5 ml
107	5ml (w eiter 1:2 bzw . 1:4 mit Wasser verdünnt)
109	10
126	10 ml
135	2 ml
160	3,5
215	2
230	10 ml
231	10

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Autosampler
24	Hersteller: Merck Hitachi, Typ: LaChrom	ungekühlt, Betrieb bei RT
39	HP 1100 / MWD	nein
40	Hew lett Packard HP1200	Keine Kühlung
95	Acquity Ultra Performance (Waters) mit einem PDA Detektor	ja, auf 7 Grad Celsius
107	Dionex Ultimate 3000	nein
109	Shimadzu: Pumpe LC-20AD, Detektor SPD-M20A, Autosampler SIL-20A	nein
126	Dionex Ultimate 3000 pump, Dionex Ultimate 3000 autosampler, Dionex ultimate 3000 variable Wavelength detector	nein, RT
135	Agilent 1290 Series	10 °C
160	Agilent 1100	nein
215	quaternäre Pumpe, DAD, ALs	nein
230	Fa. Agilent	nein
231	HP 1050	nein

Teilnehmer	Trennsäule
24	Chromasil 100C C-18-5µm / 250 x 4 mm
39	Pronto Sil 120 C18 ace-EPS 5µm

## Aldehyde mit Probenahme 1/2016

Teilnehmer	Trennsäule
40	Lichrospher 100 RP 18 e, 125 mm * 4 mm, 5 µm, Fa. Merck
95	Accucore C18 100x2,1mm (Thermo Scientific)
107	Supelcosil LC18; 25 x 4,6 cm x 5µm
109	Kinetex RP18 5µm 100Å 250*4,6mm
126	dionex C18, acclaim 120, 3x150 mm
135	M&N EC 250/4.6 Nucleodur 100-5 C18ec
160	Acclaim Carbonyl C18, 3 µm, 3 mm x 250 mm
215	ODS C18 Silica
230	MZ PAH C 18, 5 µm
231	SEPSERV UltraSep ES PAH, 250*3,0 mm

Teilnehmer	Laufmittel
24	Acetonitril / Wasser / Tetrahydrofuran (60/30/10)
39	Wasser/Acetonitril/Tetrahydrofuran
40	Acetonitril / Wasser (Gradient)
95	A:) Acetonitril/Wasser/THF B:) Acetonitril/Wasser
107	Acetonitril / Wasser
109	Acetonitril/Wasser (25:75)
126	Acetonitril/Wasser 60/40
135	Acetonitril - THF - Wasser
160	Acetonitril/Wasser Gradient
215	H2O, ACN, THF
230	dest. Wasser /Acetonitril, Gradientenprogramm
231	Gradient: Wasser(A) Acetonitril(B), Start mit 60 Vol-% (A) und 40 Vol-% (B), in 14 Minuten auf 20 Vol-% (A) und 80 Vol-% (B)

Teilnehmer	Flussrate HPLC	Messwellenlänge	Säulentemperatur
24	1 mL/min	360 nm	35 °C
39	1 ml/min	365 nm	40°C
40	1 ml/min	365	40



## Aldehyde mit Probenahme 1/2016

Teilnehmer	Flussrate HPLC	Messwellenlänge	Säulentemperatur
95	0,6 ml/min	360 nm	40 Grad Celsius
107	0,6 ml/min	365	30° C
109	1	365nm	40
126	0,5 ml/min	365 nm	50 °C
135	2,25 ml/min	365 nm	45 °C
160	0,5	360 nm	28 °C
215	1	365 nm	40 °C
230	0,5 ml/min	362 nm	40°C
231	0,70	365	40 °C

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
24	Formaldehyd: 97,60 %, Acetaldehyd: 98,77 %, Propionaldehyd: 97,91 %, Butyraldehyd: 97,60 %
39	nein
40	Ja
95	---
107	nein
109	nein
135	nein
160	nein
215	nein
230	nein
231	nein