

Round-robin tests for in-house measuring laboratories

**Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)
Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance**

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

Results and Evaluation

Round-robin test Metals- dust 2014

Summary of laboratory means

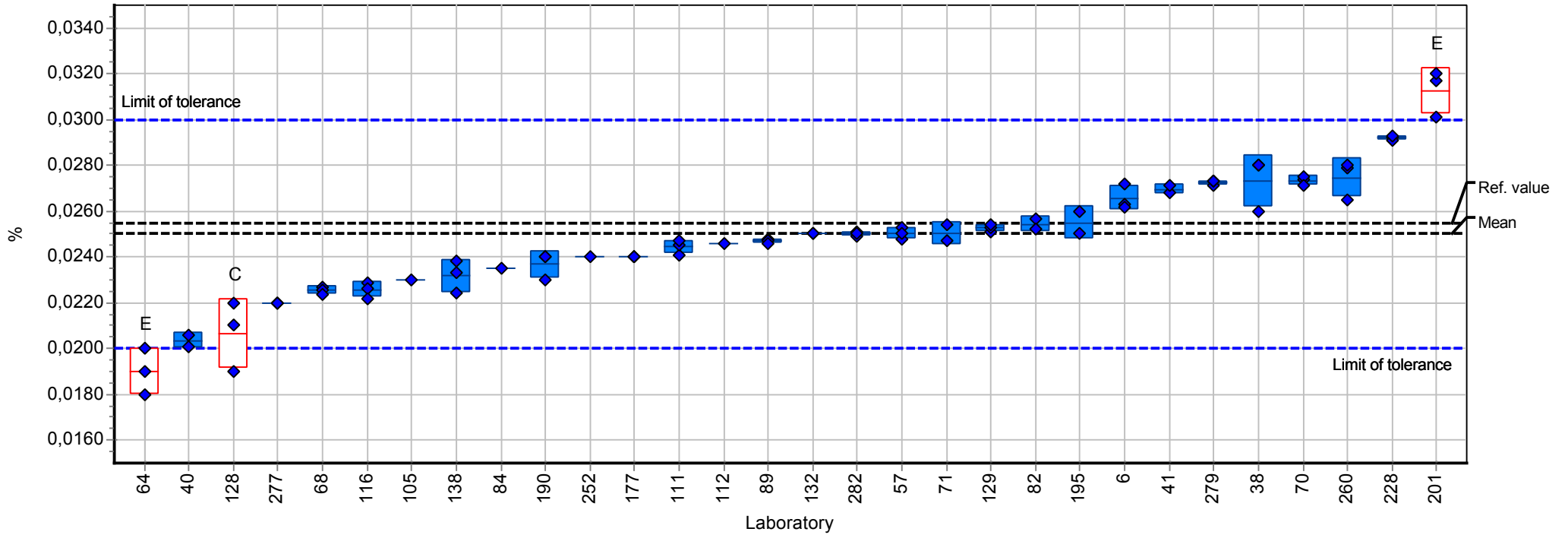
Sample 1

Unit	chromium		copper		manganese		nickel		zinc	
	%	Z score	%	Z score	%	Z score	%	Z score	%	Z score
6	0,0266	0,63	0,0126	1,51	0,309	0,20	0,0460	1,49	0,0159	1,23
38	0,0273	0,93	0,0117	0,69	0,332	0,95	0,0440	0,99	0,0120	-1,51
40	0,0204	-1,86	0,0085	-2,22 E	0,291	-0,39	0,0323	-1,94	0,0109	-2,28 E
41	0,0270	0,78	0,0124	1,36 C	0,296	-0,25	0,0449	1,20	0,0159	1,29 C
57	0,0250	0,01	0,0117	0,72	0,295	-0,28	0,0396	-0,11	0,0141	0,00
64	0,0190	-2,40 E	0,0103	-0,54	0,336	1,06	0,0363	-0,92	0,0130	-0,80
68	0,0225	-0,98	0,0082	-2,48 E	0,262	-1,36	0,0392	-0,20	0,0123	-1,32
70	0,0273	0,93	0,0115	0,50	0,310	0,22	0,0446	1,14	0,0118	-1,65 A
71	0,0250	0,02	0,0104	-0,47	0,311	0,25	0,0389	-0,27	0,0210	4,90 FE
82	0,0254	0,18	0,0106	-0,31	0,305	0,04	0,0420	0,48	0,0144	0,17
84	0,0235	-0,60	0,0136	2,46 E	0,310	0,22	0,0415	0,37	0,0237	6,78 FE
89	0,0247	-0,12	0,0119	0,86	0,290	-0,43	0,0398	-0,07	0,0147	0,39
105	0,0230	-0,80	0,0130	1,91	0,280	-0,77	0,0390	-0,26	0,0200	4,16 FE
111	0,0244	-0,23	0,0102	-0,63	0,302	-0,06	0,0383	-0,42	0,0111	-2,17 E
112	0,0246	-0,16	0,0122	1,17	0,307	0,12	0,0435	0,87	0,0162	1,47
116	0,0226	-0,97	0,0256	13,42 BE	0,308	0,14	0,0395	-0,12	0,0093	-3,42 FE
128	0,0207	-1,73 C	0,0143	3,13 E	0,259	-1,48 C	0,0423	0,58 C	0,0180	2,74 AE
129	0,0253	0,11	0,0113	0,38	0,293	-0,34	0,0435	0,87	0,0170	2,03 E
132	0,0250	0,00	0,0110	0,07	0,305	0,07	0,0415	0,37	0,0140	-0,09
138	0,0232	-0,73	0,0115	0,50	0,257	-1,53	0,0327	-1,82	0,0121	-1,44
177	0,0240	-0,40	0,0390	25,72 BE	0,327	0,78	0,0430	0,74	0,0160	1,33
190	0,0237	-0,53	0,0073	-3,28 E	0,365	2,04 E	0,0423	0,58	0,0133	-0,56
195	0,0255	0,20	0,0100	-0,84	0,240	-2,09 E	0,0340	-1,51	0,0185	3,09 E
201	0,0313	2,51 E	0,0116	0,59	0,313	0,32	0,0441	1,01	0,0141	-0,02
217			0,0112	0,26	0,384	2,65 E	0,0440	0,99	0,0141	-0,02
228	0,0292	1,68	0,0121	1,08	0,434	4,29 BE	0,0414	0,34	0,0121	-1,44
252	0,0240	-0,40	0,0100	-0,84	0,303	-0,01	0,0410	0,24	0,0140	-0,09
260	0,0275	0,99	0,0166	5,23 BE	0,532	7,53 BE	0,0364	-0,91	0,0149	0,57
277	0,0220	-1,20	0,0090	-1,76	0,262	-1,38	0,0337	-1,59	0,0074	-4,79 CE

	chromium	Z score	copper	Z score	manganese	Z score	nickel	Z score	zinc	Z score
279	0,0272	0,89	0,0112	0,29	0,328	0,82	0,0376	-0,61	0,0168	1,87
282	0,0250	0,00	0,0103	-0,60	0,294	-0,30	0,0394	-0,17	0,0147	0,40 C
-	-	--	-	--	-	--	-	--	-	--
Method	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Assessment	Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00		Z <=2,00	
Mean	0,0250		0,0109		0,303		0,0400		0,0141	
Reproducibility s.d.	0,0027		0,0016		0,029		0,0038		0,0021	
Rel. reproducibility s.d.	10,73 %		14,72 %		9,61 %		9,55 %		14,96 %	
Reference value	0,0255		0,0109		0,313		0,0400		0,0141	
Target s.d.	0,0025		0,0011		0,030		0,0040		0,0014	
Rel. target s.d.:	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
Lower limit of tolerance	0,0200		0,0087		0,243		0,0320		0,0113	
Upper limit of tolerance	0,0300		0,0131		0,364		0,0480		0,0170	
Type B outliers	0		3		2		0		0	
Type F outliers	0		0		0		0		4	
No. of laboratories that submitted results	30		31		31		31		31	
No. of laboratories after elimination of outliers type A-D and F (without laboratories that only gave states but no measured values)	29		27		28		30		24	
Explanation of outlier types										
A: Single outlier	Grubbs									
B: Differing laboratory mean	Grubbs									
C: Excessive laboratory s.d.	Cochran									
D: Excluded manually										
E: score outside tolerance limits										
F: Score >3,5										

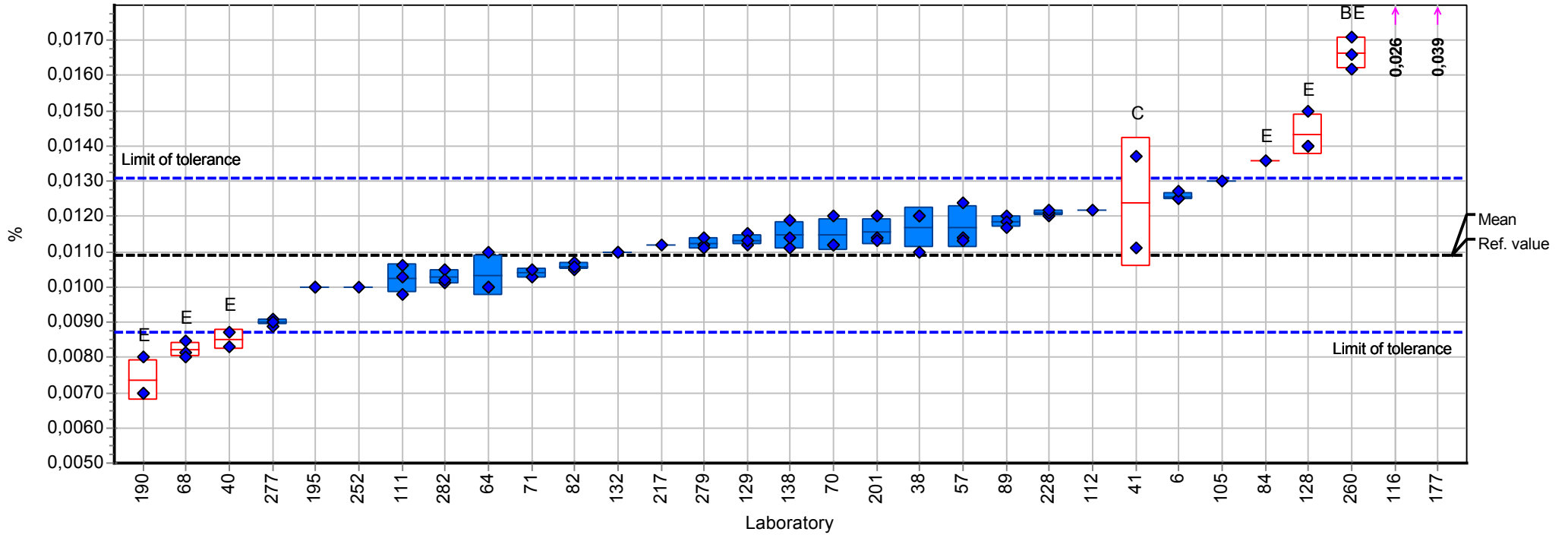
Summary results

Measurand:	chromium	Mean:	0,0250 %
Sample:	1	Reproducibility s.d.:	0,0027 %
Method:	ISO 5725-2	Relative reproducibility s.d.:	10,73%
No. of laboratories:	29	Reference value:	0,0255 %
Relative target s.d.:	10,00% (Limited)	Range of tolerance:	0,0200 - 0,0300 % ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



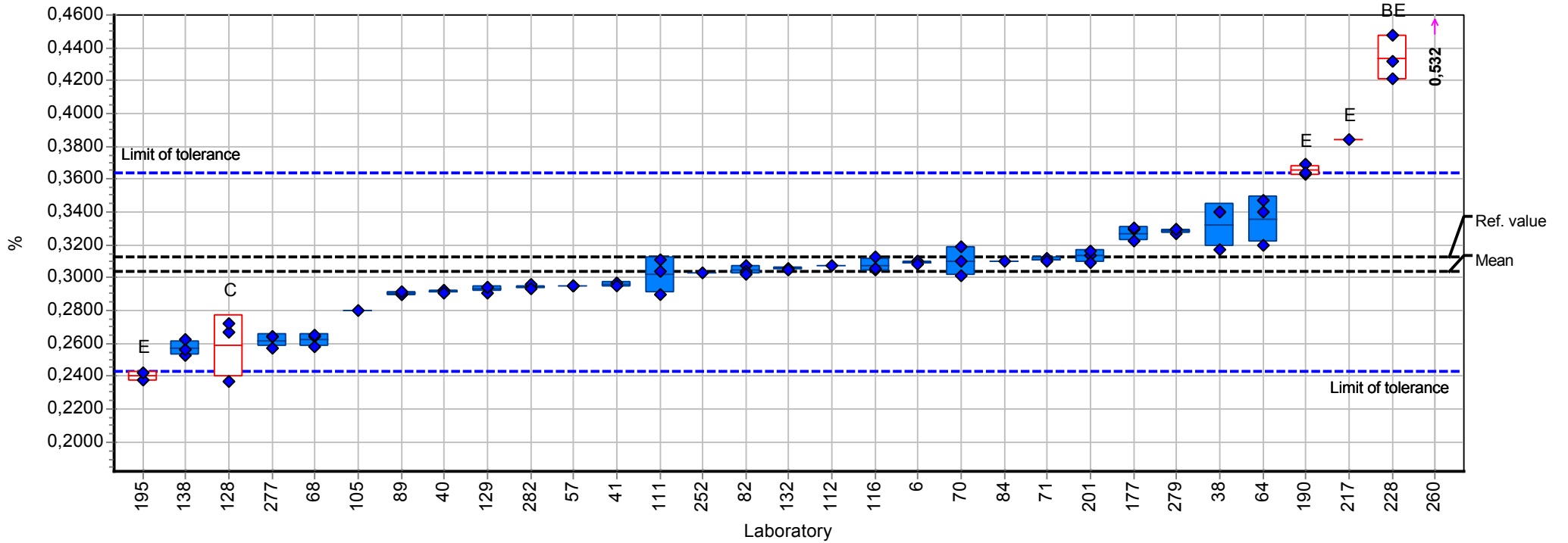
Summary results

Measurand:	copper	Mean:	0,011 %
Sample:	1	Reproducibility s.d.:	0,002 %
Method:	ISO 5725-2	Relative reproducibility s.d.:	14,72%
No. of laboratories:	27	Reference value:	0,011 %
Relative target s.d.:	10,00% (Limited)	Range of tolerance:	0,009 - 0,013 % (Z-Score <= 2,00)



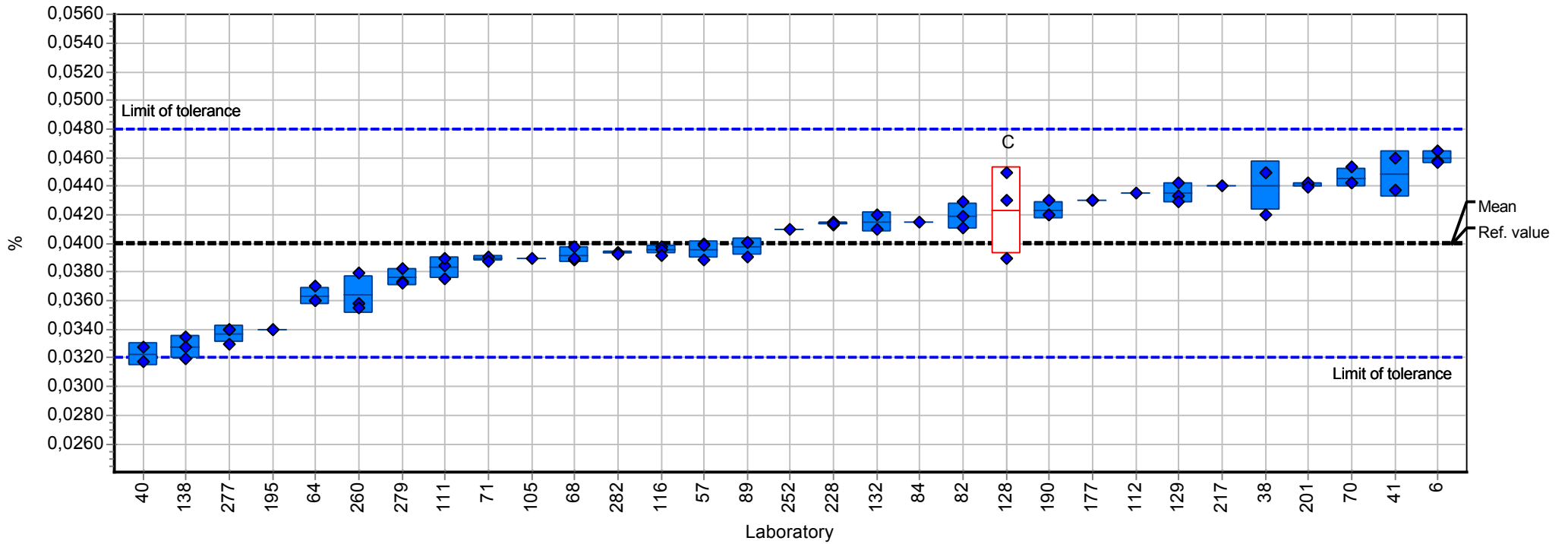
Summary results

Measurand:	manganese	Mean:	0,303 %
Sample:	1	Reproducibility s.d.:	0,029 %
Method:	ISO 5725-2	Relative reproducibility s.d.:	9,61%
No. of laboratories:	28	Reference value:	0,313 %
Relative target s.d.:	10,00% (Limited)	Range of tolerance:	0,243 - 0,364 % (Z-Score <= 2,00)



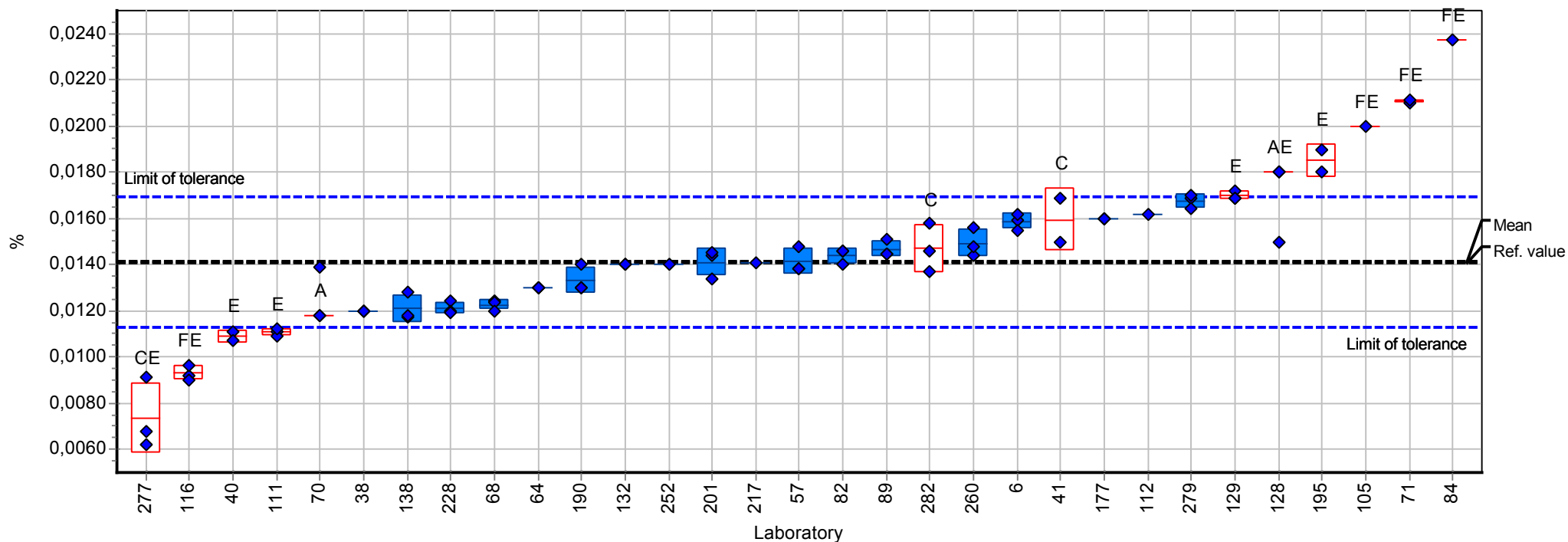
Summary results

Measurand:	nickel	Mean:	0,0400 %
Sample:	1	Reproducibility s.d.:	0,0038 %
Method:	ISO 5725-2	Relative reproducibility s.d.:	9,55%
No. of laboratories:	30	Reference value:	0,0400 %
Relative target s.d.:	10,00% (Limited)	Range of tolerance:	0,0320 - 0,0480 % ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



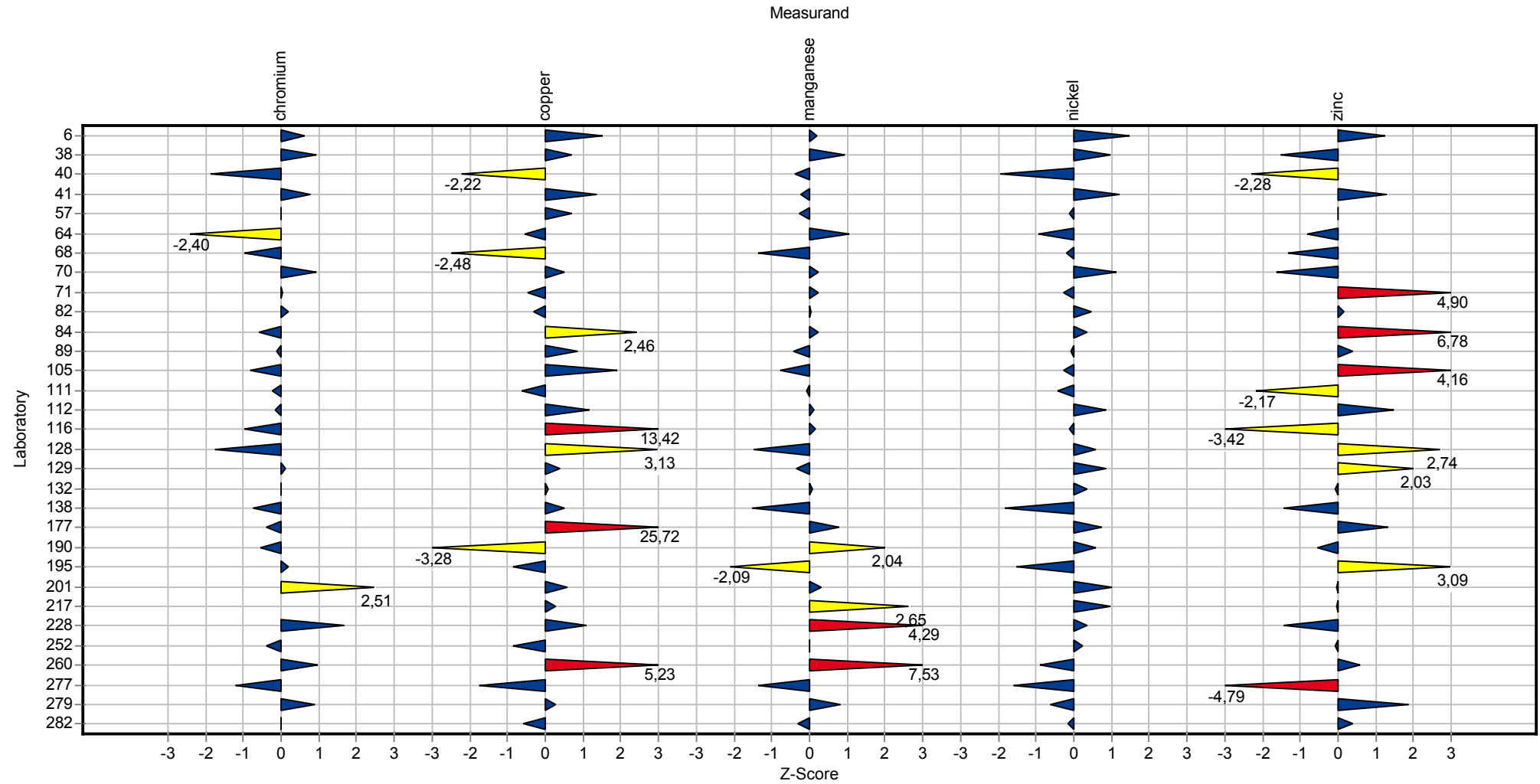
Summary results

Measurand:	zinc	Mean:	0,0141 %
Sample:	1	Reproducibility s.d.:	0,0021 %
Method:	ISO 5725-2	Relative reproducibility s.d.:	14,96%
No. of laboratories:	24	Reference value:	0,0141 %
Relative target s.d.:	10,00% (Limited)	Range of tolerance:	0,0113 - 0,0170 % ($ Z\text{-Score} \leq 2,00$)



Sample chart of Z-Scores

Sample 1



Questions and Answers

Participant	pulping method	acid concentration	mixing ratio
6	IFA-Arbeitsmappe , Blatt 6015	HNO3 65% HCL 25%	2:1
38	Gemäß IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015		
40	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HCl 25%ig, HNO3 65%ig	26 ml HNO3 + 13 ml HCl
41	IFA-Arbeitsmappe (Blatt 6015)	HNO3 65% / HCL 30 %	26 ml HNO3 / 13 ml HCL
57	Standardaufschluss	HNO3 65%, HCl 33%	2 : 1
64	Standardaufschluss nach IFA Arbeitsmappe 6015	25 % HCl 65 % HNO3	HNO3 : HCL 2:1
68	IFA-Arbeitsmappe	HNO3 65% + HCl 37%	2:1
70	Königswasseraufschluss	HNO3 65%ig, HCl 30%ig	26 ml HNO3, 13 ml HCl
71	IFA- Arbeitsmappe	Salpetersäure 65 %ig ; Salzsäure 30%ig	2 : 1
82	Standard aufschluss nach IFA-Arbeitsmappe (Blatt 6015)	Salpetersäure 65% + Salzsäure 30%	26mL HNO3+ 11mL HCl
84	IFA Arbeitsmappe 6015	65% HNO3, 25 %HCl	2:1
89	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	30% HCl, 65% HNO3	HCl/HNO3 = 1/2
105	Rückfluss	Konzentriert	1 HCl : 2 HNO3
111	IFA 6015	HNO3 65%, HCl 30%	2,6:1
112	Standardaufschluss nach IFA-Arbeitsmappe (Blatt 6015)	HNO3 65% und HCl 25%	26ml - 13ml (2:1)
116	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HNO3: 65% HCl: 30%	HNO3:HCl 2:1
128	IFA working folder	HNO3 65% HCl 25 %	2:1
129	IFA- Arbeitsmappe, Blatt 6015	65% HNO3 / 30% HCL	2 Teile HNO3 : 1 Teil HCL
132	Königswasser unter Rückfluss kochen	25% HCl 65% HNO3	13mL HCl 26mL HNO3
177	Standardaufschluss nach IFA-Arbeitsmappe (Blatt 6015)	HNO3 65% (26mL), HCl 25% (13mL)	2:1 (HNO3 : HCl)
190	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	Salpetersäure 65 %, Salzsäure 25 %	2 Volumenteile Salpetersäure, 1 Volumenteil Salzsäure
195	HNO3 + H2O2 in High Pressure Asher	HNO3 69%	1:1
201	IFA 6015	HNO3 65 %, HCl 25 %	HNO3 26 ml, HCl 13 ml
217	microwave digestion	65% HNO3 + 25% HCl	26 mL 65% HNO3 : 13 mL 25% HCl
228	IFA Blatt 6015	Salpetersäure 65%, Salzsäure 25%	26 ml HNO3 / 13 ml HCL
252	Standardaufschluss nach IFA	vgl. 1	vgl. 1
260	Voir "Comments"	HF 40% - HNO3 concentré	3ml - 2ml
277	IFA	HNO3 65 % + HCl 37%	26 ml HNO3 + 9 ml HCl
279	Ja, IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HNO3: 65% HCl: 25%	HNO3 : HCl = 2 : 1
282	IFA-Arbeitsmappe, Blatt 6015	HNO3 65 %; HCL 25 %	2:1

Round-robin test Metals 2014

Participant	dust weight	time of pulping	reagent volume	pressure pulping
6	100	2	100	Nein
38				
40	ca. 100 mg	2 Stunden	39 ml	nein
41	ca. 100 mg	2 Stunden	100	Nein
57	100 mg	2 h	100 ml	nein
64	100 mg	120 min	26 ml HNO ₃ 13 ml HCl	nein
68	ca. 100 mg	2 Std.	50 ml	Nein
70	ca. 100 mg	2 h	100 ml	nein
71	500,7	2 h	100 ml	Nein
82	99,5 -110,1 mg / 100 mL	2 Stunden	Aufschluss auf 100 mL aufgefüllt	nein
84	20 bis 100 mg	2h	100 ml	Nein
89	100mg	2h	19,5	
105	101,8	2	100	Nein
111	100	2	50	nein
112	100mg	2h	100ml Aufschlussgemisch	nein
116	50 mg	2 h	50 mL	Nein
128	100	8	100	
129	302,0 mg	2	100	Nein
132	100mg	2h	100mL	Nein
177	100,7 mg 100,2 mg 100,2 mg	2h unter Rückfluss	100 mL	Nein
190	ca. 100 mg	2 Stunden	100 mL	Nein
195	100 mg	60 min.	3 mL	100 bar
201	100	2 h	100	nein
217	10 mg	1 h	5 mL	90 bar
228	0,100 g	2 h unter Rückfluss		nein
252	0,117 g	2 h	vgl. 1	nein
260	10 à 30 mg	1	25	/
277	100 mg	2 h	100	no
279	100,0 mg	2 - 4 Stunden	Mn: 100 ml; Zn, Cu, Ni und Cr: 50 ml	
282	100 mg	2 h	100 mL	???

Participant	equipment	method for chromium	method for copper
6	offen, mit Rückfluß	ICP/OES, ICP/SMS	ICP/OES, ICP/SFMS
38			

Round-robin test Metals 2014

Participant	equipment	method for chromium	method for copper
40	offen , unter Rückfluß	ICP-MS	ICP-MS
41	offen	ICP-OES Ext. Standard	ICP-OES Ext. Standard
57	offen	ICP-OES	ICP-OES
64	offener Aufschluß, Kochen unter Rückfluß	FlammenAAS	FlammenAAS
68	geschlossen	ICP-OES	ICP-OES
70	offene Rückflussapparatur aus Glas	ICP-OES	ICP-OES
71	offen	ICP-OES	ICP-OES
82	offener Aufschluss mit Rückflusskühler	ICP-OES	ICP-OES
84	geschlossen unter Rückfluss	ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2)	ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2)
89		ICP-OES	ICP-OES
105		ICP-OES	ICP-OES
111	Rückfluss offen	ICP/MS	ICP/MS
112	Rückflusskühler	ICP-OES	ICP-OES
116	DigiPREP	ICP-OES	ICP-OES
128	no comment	ICP/OES	ICP/OES
129	keine Angaben	AAS/Flamme	AAS/Flamme
132	offen	ICP OES	ICP OES
177	offener Aufschluss mit Rückfluss	ICP-OES	ICP-OES
190	Aufschlussgefäße mit Normschliff, aufgesetzte Kühler, Heizblock, offen	ICP-OES	ICP-OES
195	High Pressure Asher		
201	geschlossen	AAS/Flamme	AAS/Graphit
217	high pressure microwave digestion system		ICP-MS
228	Gerhardt	ICP-OES	ICP-OES
252	Rückfluss	ICP-OES	ICP-OES
260	/	ICP AES	ICP AES
277	à reflux	ICP MS	ICP MS
279	offener Aufschluss, am Rückfluss gekocht	AAS-Flammentechnik	AAS-Flammentechnik
282	geschlossen	ICP-OES	ICP-OES

Participant	method for nickel	method for mangan	method for zinc
6	ICP/OES, ICP/SFMS	ICP/OES	ICP/OES, ICP/SFMS
38			
40	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
41	ICP-OES Ext. Standard	ICP-OES Ext. Standard	ICP-OES Ext. Standard

Round-robin test Metals 2014

Participant	method for nickel	method for mangan	method for zinc
57	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
64	FlammenAAS	FlammenAAS	FlammenAAS
68	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
70	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
71	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
82	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
84	ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2)	ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2)	ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2)
89	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
105	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
111	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS
112	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
116	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
128	ICP/OES	ICP/OES	ICP/OES
129	AAS/Flamme	AAS/Flamme	AAS/Flamme
132	ICP OES	ICP OES	ICP OES
177	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
190	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
195			
201	AAS/Flamme	AAS/Flamme	AAS/Flamme
217	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
228	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
252	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
260	ICP AES	ICP AES	ICP AES
277	ICP MS	ICP AES	ICP AES
279	AAS-Flammentechnik	AAS-Flammentechnik	AAS-Flammentechnik
282	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES