

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
Aldehyde mit Probenahme
am 15./16.09.2015

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

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	
2	0,0510	-0,27	0,324	-0,17	0,266	0,23	0,311	-0,01
7	0,0560	0,69	0,330	0,01	0,276	0,62	0,297	-0,46
16	0,0430	-1,80	0,290	-1,20	0,189	-2,73 E	0,284	-0,87
24	0,0540	0,30	0,328	-0,05	0,266	0,23	0,315	0,12
72	0,0610	1,64	0,353	0,71	0,265	0,19	0,307	-0,13
84	0,0499	-0,48	0,341	0,35	0,268	0,32	0,310	-0,03
102	0,0500	-0,46	0,330	0,01	0,270	0,39	0,370	1,89
109	0,0310	-4,08 FE	0,233	-2,93 BE	0,215	-1,73	0,234	-2,48 E
116	0,0580	1,07	0,351	0,65	0,272	0,46	0,320	0,28
158	0,0540	0,30	0,328	-0,05	0,274	0,54	0,347	1,15
159	0,0440	-1,60	0,304	-0,78	0,235	-0,96	0,262	-1,58
201	0,0600	1,45	0,340	0,32	0,280	0,77	0,350	1,25
248	0,0480	-0,84	0,336	0,19	0,303	1,66	0,338	0,86
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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		13		13	
Mittelwert	0,0524		0,330		0,260		0,311	
Vergleich-Stdabw.	0,0058		0,018		0,030		0,037	
Rel.Vergleich-Stdabw.	11,12 %		5,45 %		11,54 %		11,88 %	
Referenzwert	0,0480		0,329		0,270		0,312	
Soll-Stdabw.	0,0052		0,033		0,026		0,031	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,0419		0,264		0,208		0,249	
ob. Toleranzgr.	0,0629		0,396		0,312		0,373	

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Anzahl B-Ausreißer			1					
Anzahl F-Ausreißer	1							
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		13	
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 ³		mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
2	0,1010	0,09	0,502	-0,09	0,440	0,44	0,444	0,10
7	0,1090	0,89	0,529	0,45	0,470	1,15	0,439	-0,02
16	0,0830	-1,70	0,461	-0,90	0,314	-2,55 E	0,402	-0,86
24	0,1000	0,00	0,496	-0,20	0,430	0,20	0,437	-0,06
72	0,1000	0,00	0,509	0,05	0,440	0,44	0,437	-0,06
84	0,1006	0,05	0,528	0,43	0,436	0,34	0,434	-0,13
102	0,1000	0,00	0,510	0,07	0,450	0,68	0,530	2,05 E
109	0,0670	-3,30 BE	0,354	-3,01 BE	0,335	-2,05 E	0,320	-2,72 E
116	0,1080	0,79	0,536	0,59	0,443	0,51	0,450	0,23
158	0,1070	0,69	0,503	-0,07	0,446	0,58	0,487	1,07
159	0,0870	-1,30	0,478	-0,56	0,342	-1,89	0,383	-1,29
201	0,1100	0,99	0,520	0,27	0,450	0,68	0,490	1,14
248	0,0950	-0,50	0,504	-0,05	0,483	1,46	0,464	0,55
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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		13		13	
Mittelwert	0,1001		0,506		0,421		0,440	
Vergleich-Stdabw.	0,0084		0,021		0,054		0,052	
Rel.Vergleich-Stdabw.	8,41 %		4,24 %		12,84 %		11,86 %	
Referenzwert	0,0930		0,495		0,439		0,436	
Soll-Stdabw.	0,0100		0,051		0,042		0,044	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,0800		0,405		0,337		0,352	
ob. Toleranzgr.	0,1201		0,608		0,506		0,528	

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Anzahl B-Ausreißer		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)		12		12		13		13
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

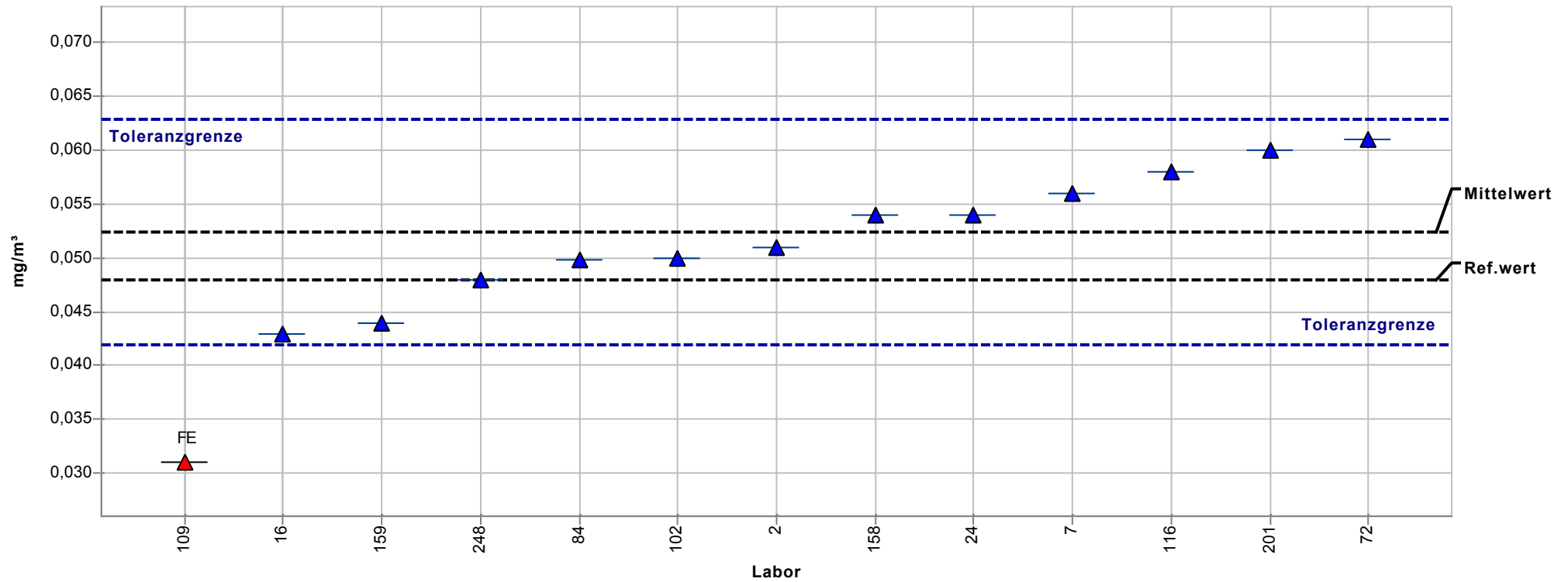
Probe 3

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
2	0,1620	-0,04	0,776	-0,19	0,635	0,00
7	0,1740	0,70	0,813	0,28	0,629	-0,10
16	0,1400	-1,39	0,725	-0,83	0,602	-0,52
24	0,1680	0,33	0,802	0,14	0,659	0,37
72	0,1670	0,26	0,805	0,18	0,644	0,14
84	0,1683	0,34	0,844	0,67	0,656	0,33
102	0,1600	-0,17	0,810	0,24	0,770	2,12 E
109	0,1110	-3,18 BE	0,550	-3,04 BE	0,453	-2,87 E
116	0,1720	0,57	0,825	0,43	0,645	0,15
158	0,1800	1,06	0,803	0,15	0,724	1,40
159	0,1380	-1,52	0,710	-1,02	0,502	-2,10 E
201	0,1700	0,45	0,800	0,12	0,670	0,55
248	0,1530	-0,60	0,776	-0,19	0,669	0,53
-	-	--	-	--	-	--
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		13	
Mittelwert	0,1627		0,791		0,635	
Vergleich-Stdabw.	0,0130		0,039		0,083	
Rel.Vergleich-Stdabw.	8,02 %		4,93 %		12,99 %	
Referenzwert	0,1540		0,783		0,645	
Soll-Stdabw.	0,0163		0,079		0,064	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,1302		0,633		0,508	
ob. Toleranzgr.	0,1952		0,949		0,762	

	Formaldehyd	Z-Score	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score
Anzahl B-Ausreißer		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)		12		12		13
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$						

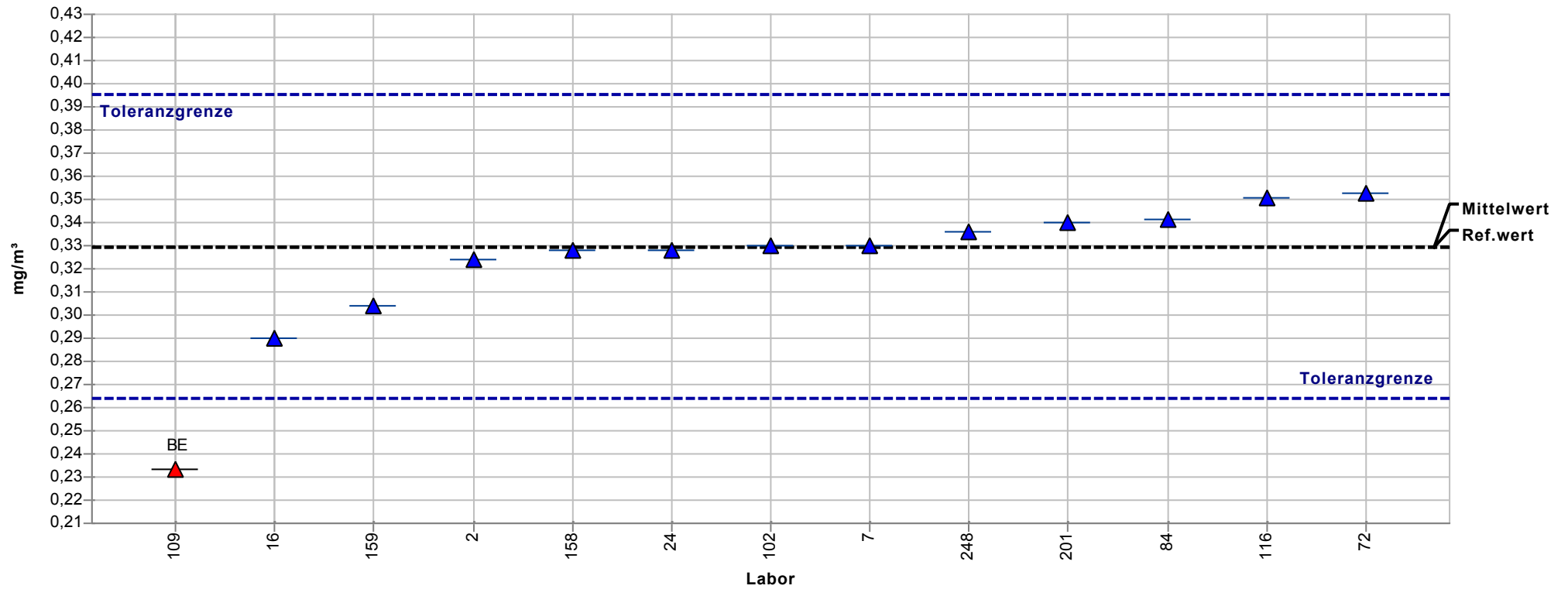
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,0524 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,0058 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	11,12%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,0480 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,0419 - 0,0629 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



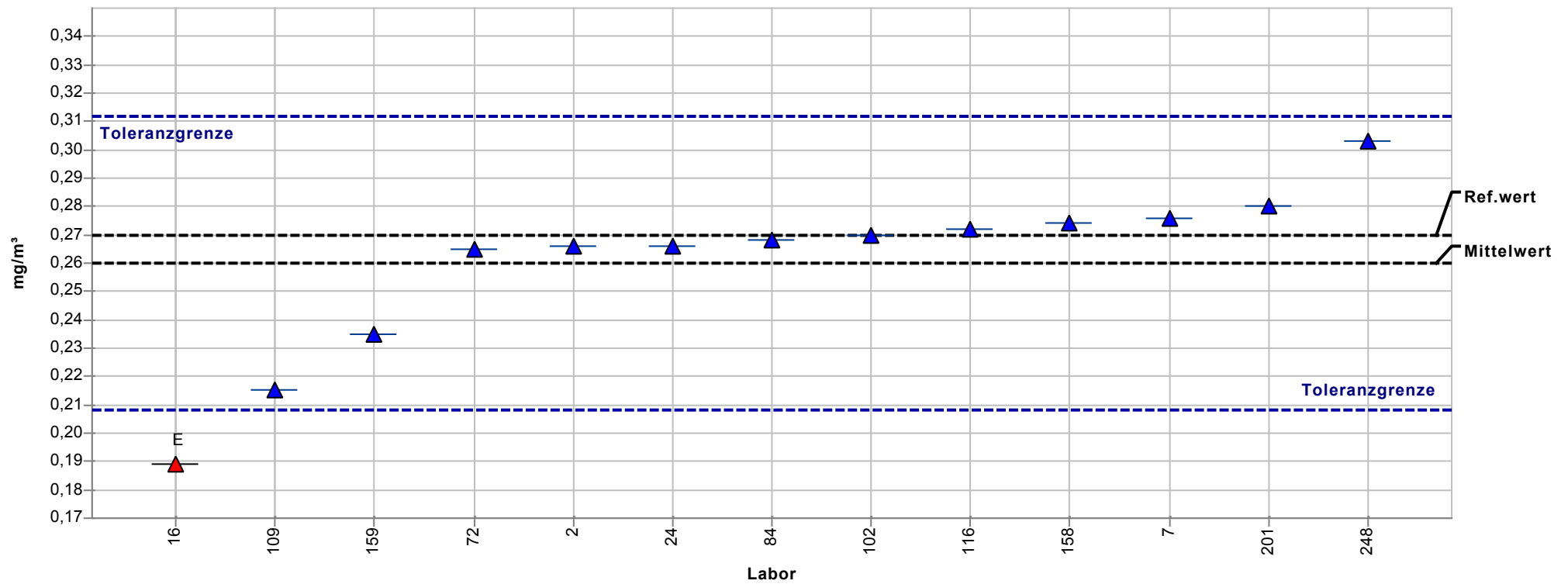
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,330 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,018 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	5,45%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,329 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,264 - 0,396 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



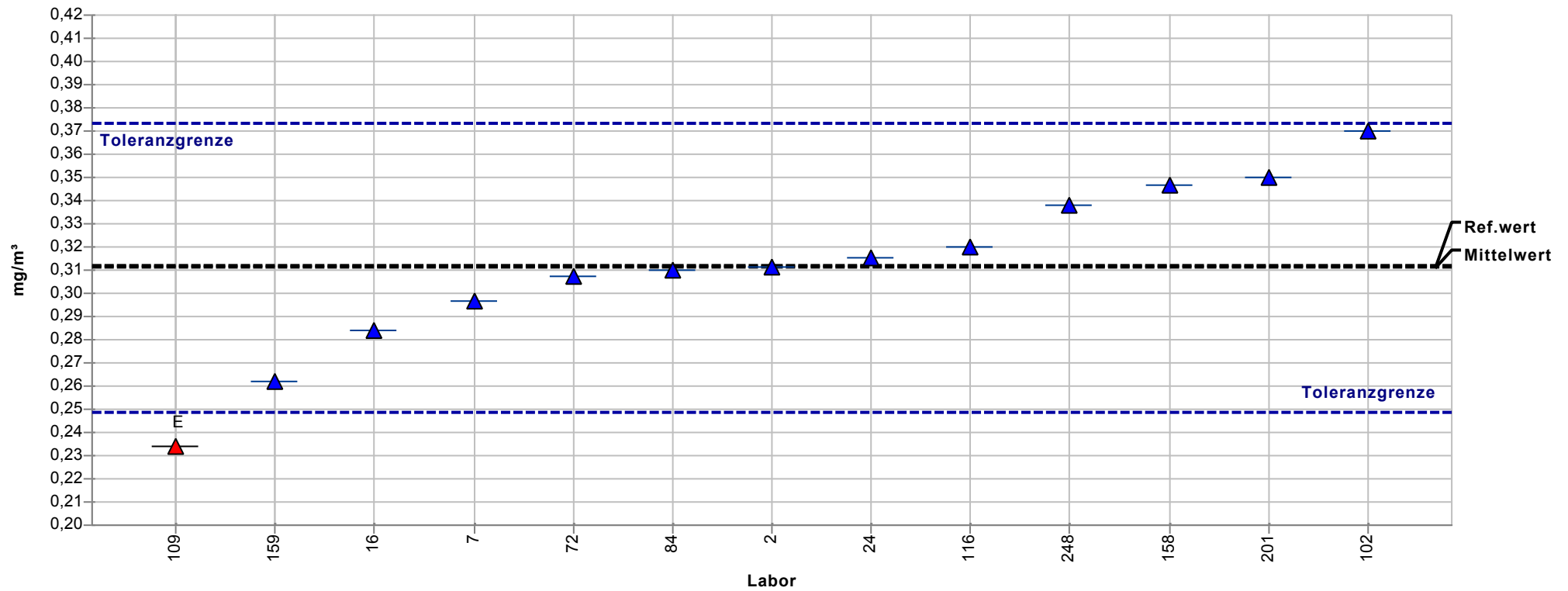
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,260 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,030 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	11,54%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,270 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,208 - 0,312 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



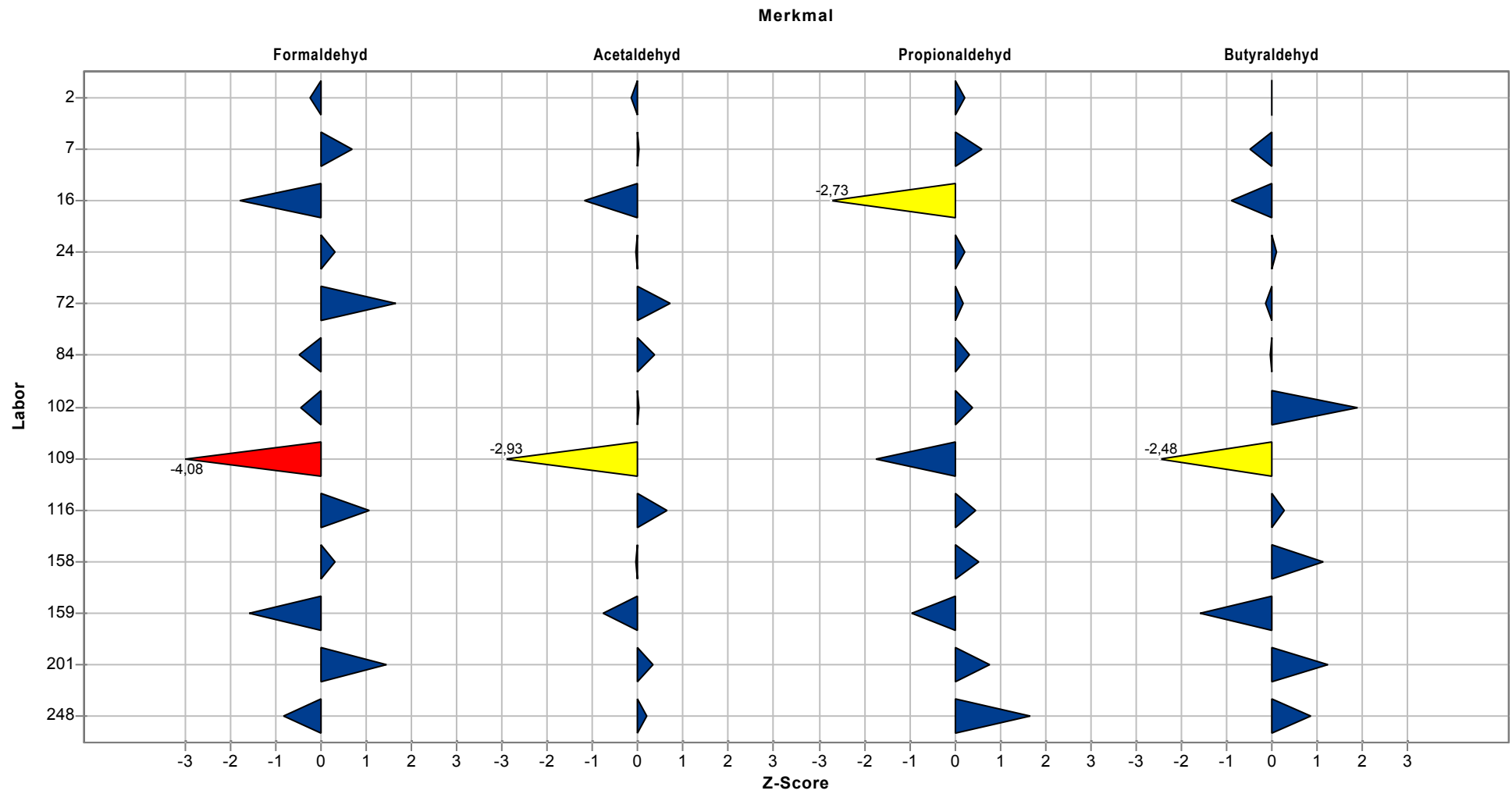
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,311 mg/m ³
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,037 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	11,88%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,312 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,249 - 0,373 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 1



Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal: Formaldehyd

Mittelwert: 0,1001 mg/m³

Probe: 2

Vgl.-Stdabw.: 0,0084 mg/m³

Methode: ISO 5725-2

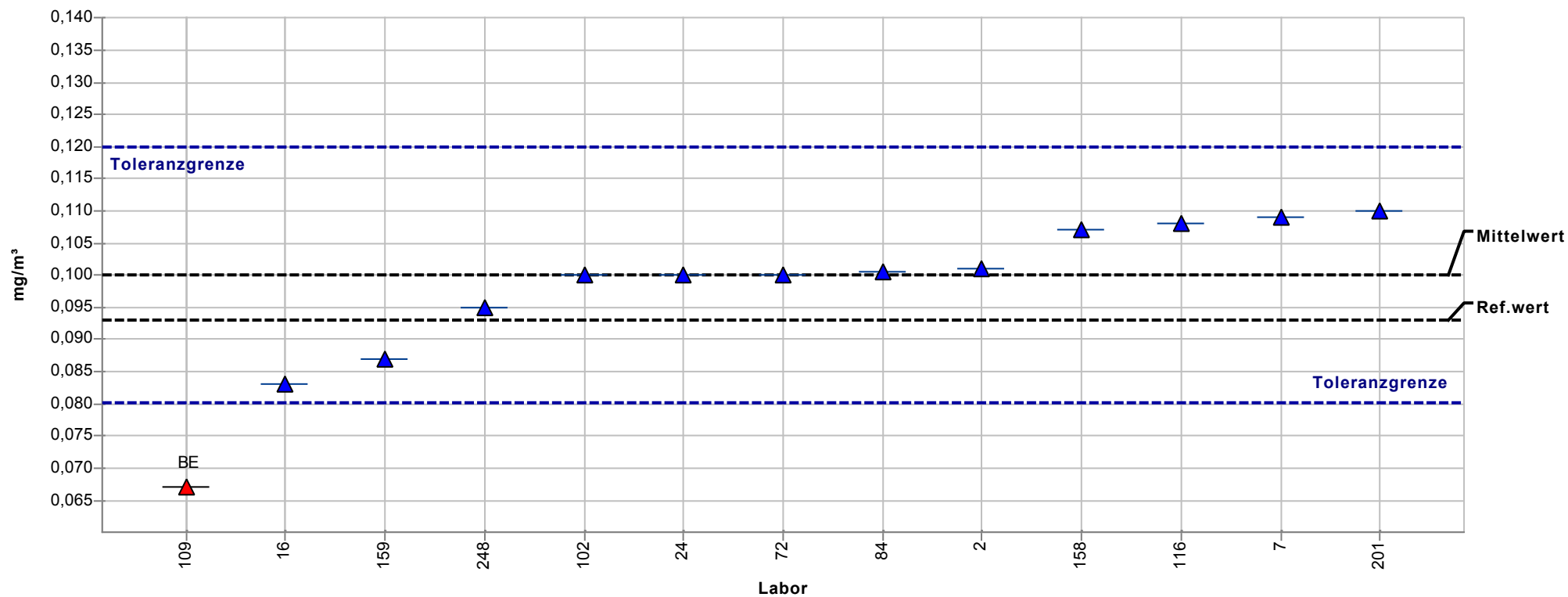
Rel.Vergleich-STD: 8,41%

Rel.Soll-STD: 10,00% (Limited)

Ref.wert: 0,0930 mg/m³

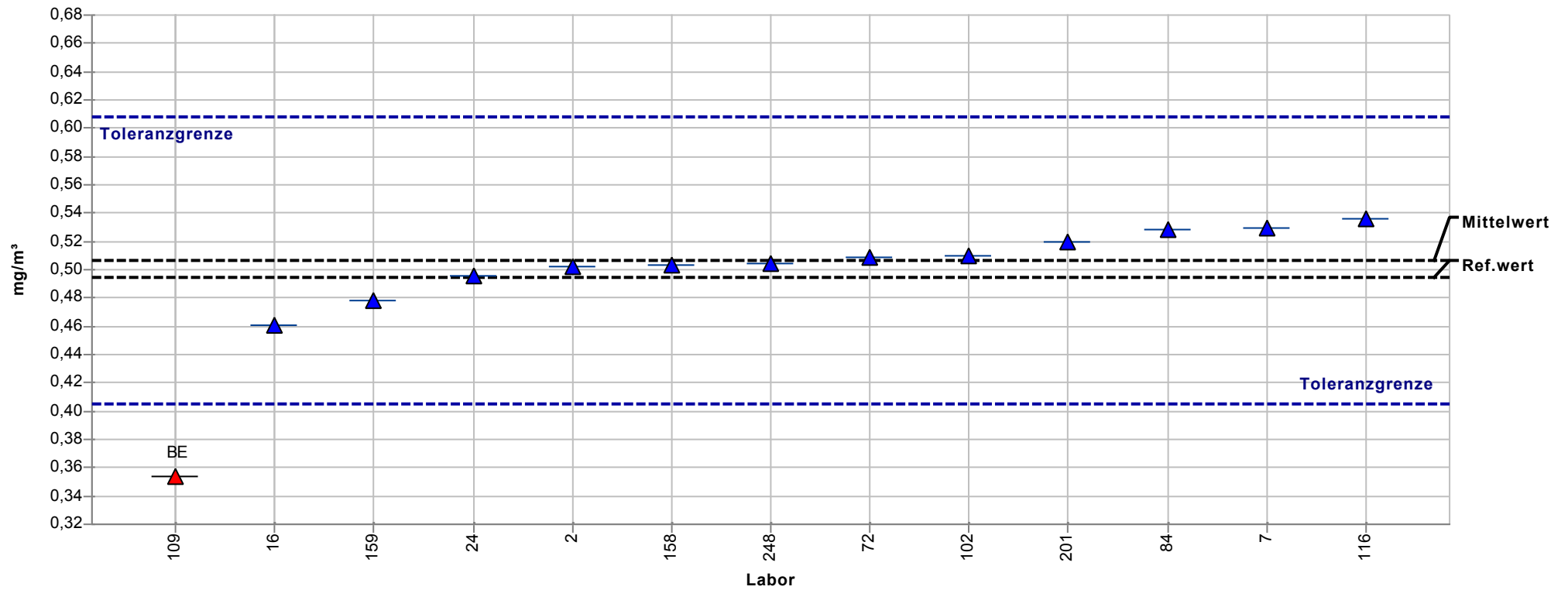
Anzahl Labore: 12

Toleranzbereich: 0,0800 - 0,1201 mg/m³ ($|Z\text{-Score}| \leq 2,00$)



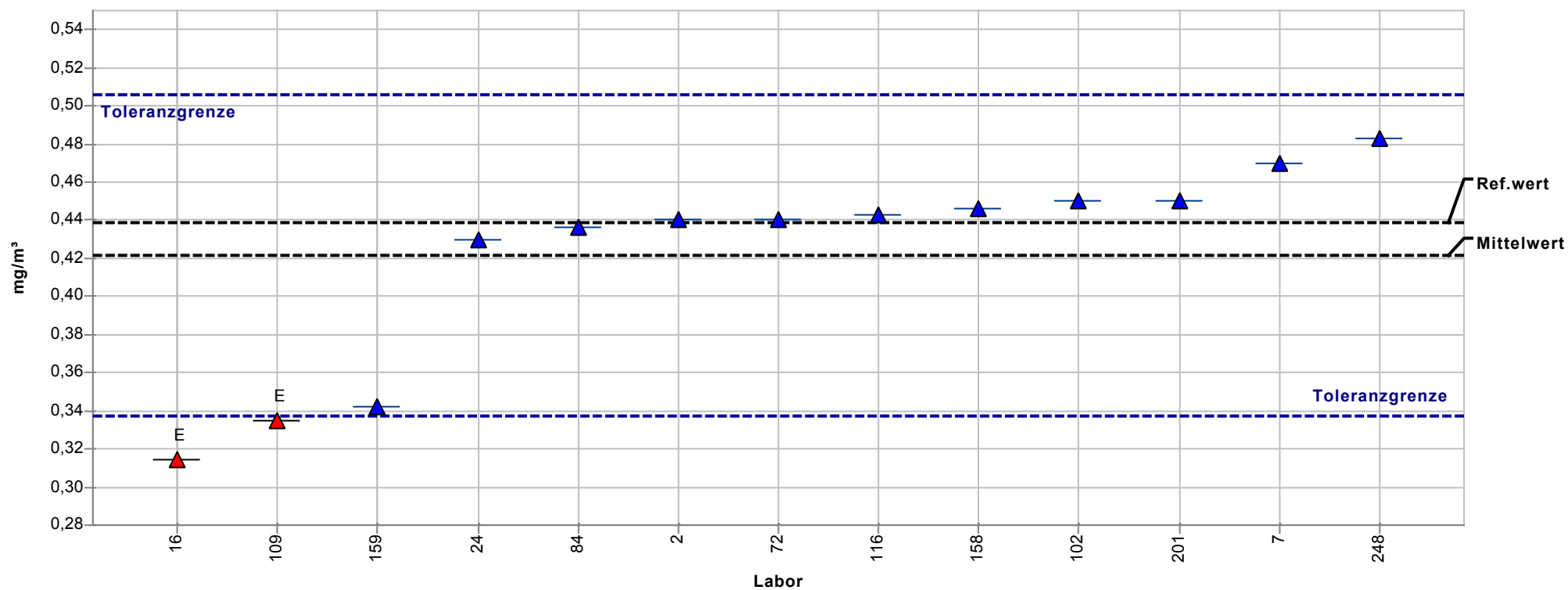
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,506 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,021 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	4,24%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,495 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,405 - 0,608 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



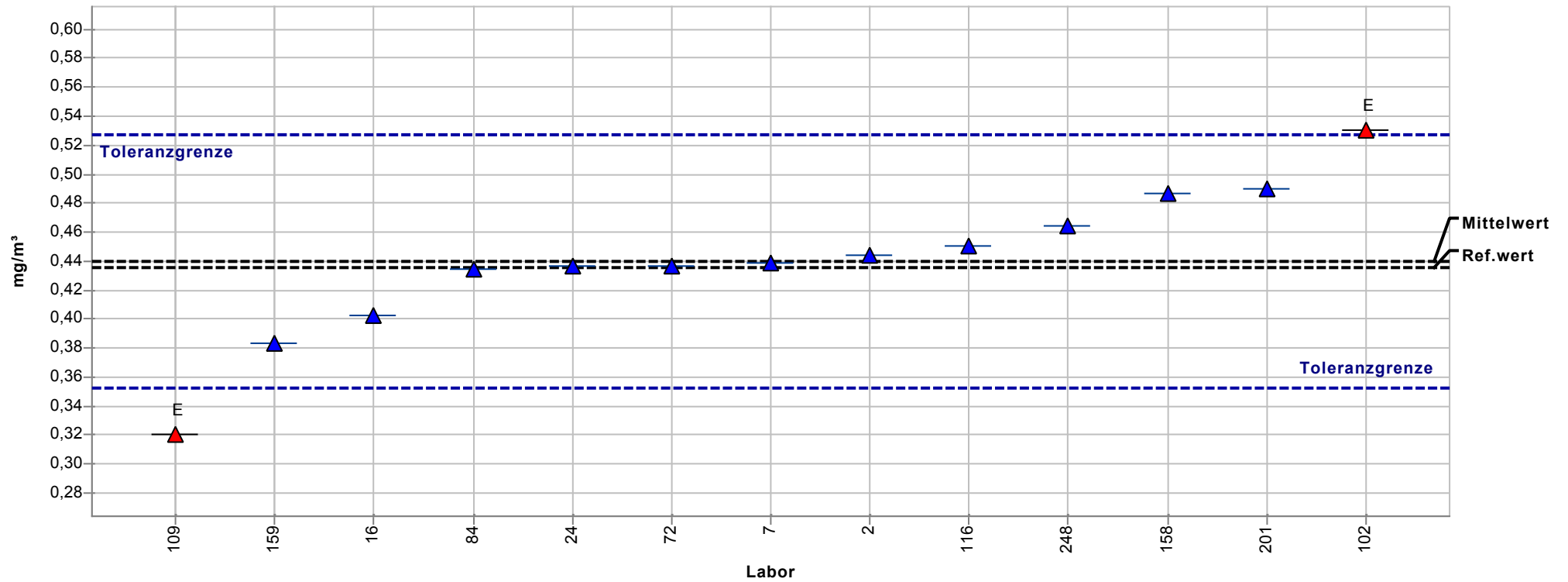
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,421 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,054 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	12,84%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,439 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,337 - 0,506 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



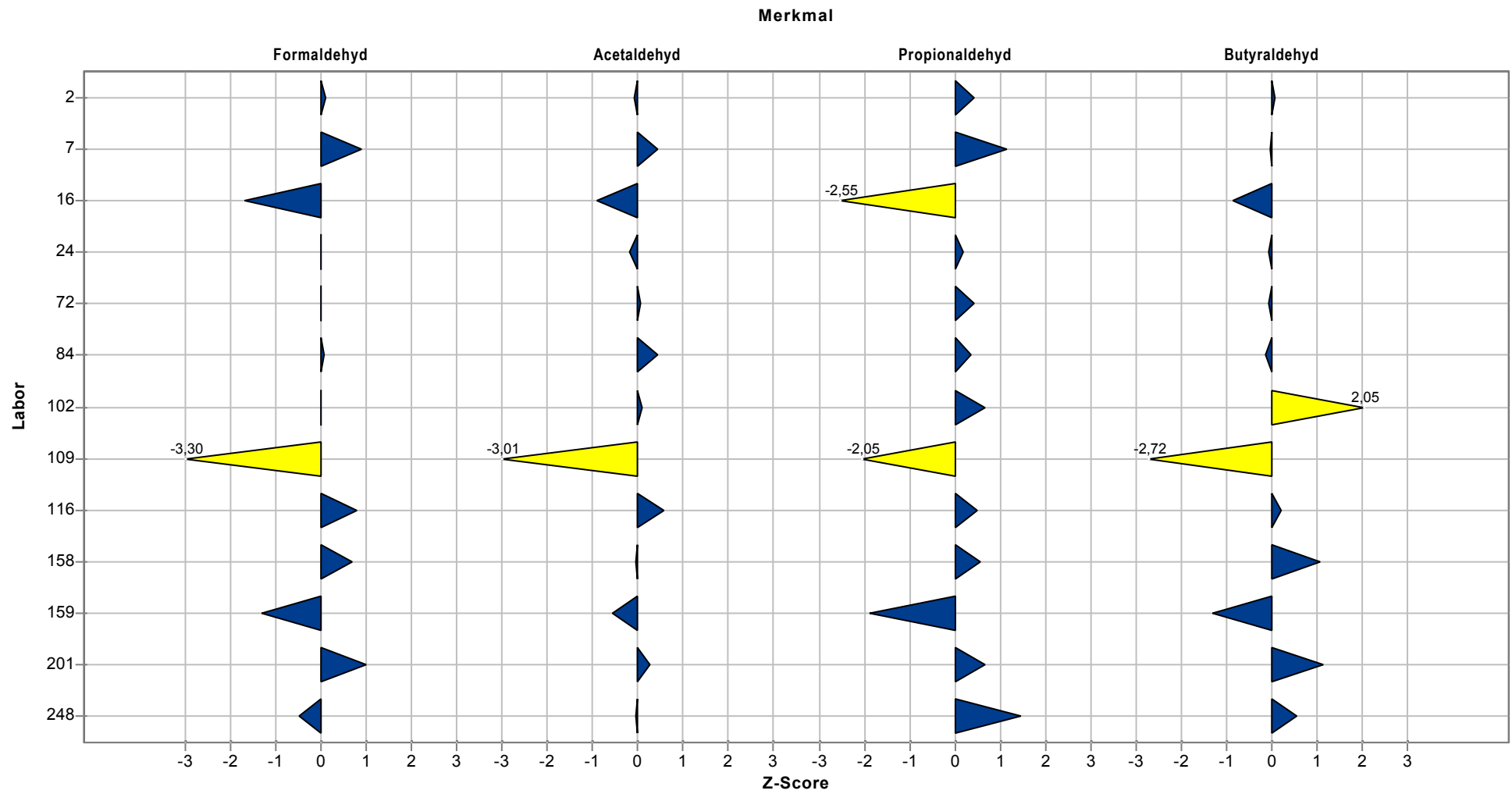
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,440 mg/m ³
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,052 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	11,86%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,436 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,352 - 0,528 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



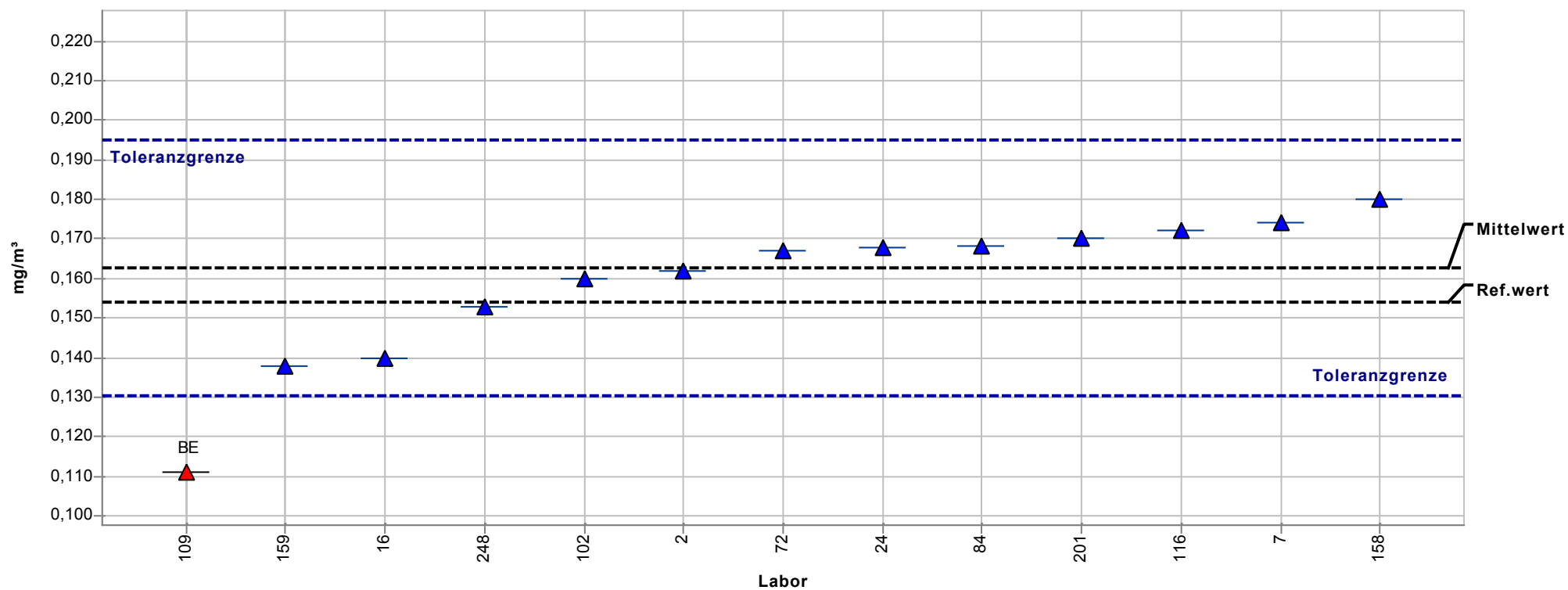
Übersicht Z-Scores

Probe: 2



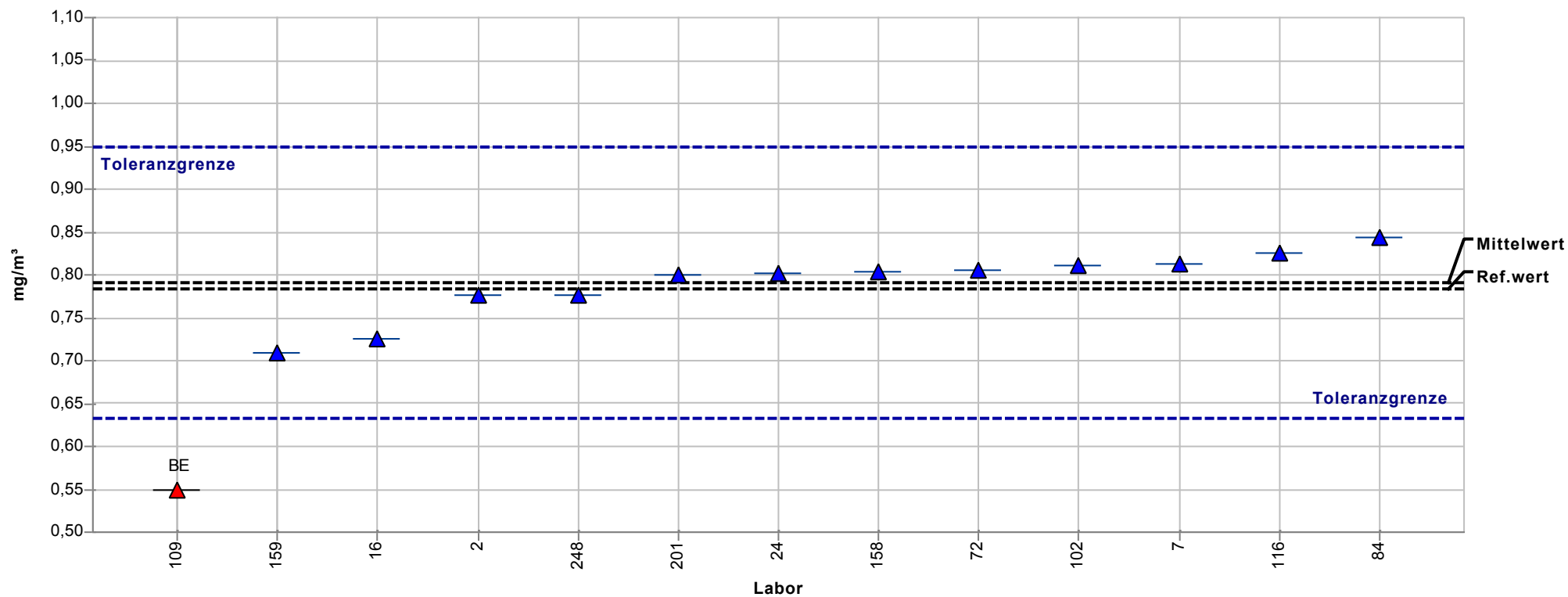
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,1627 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,0130 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	8,02%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,1540 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,1302 - 0,1952 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



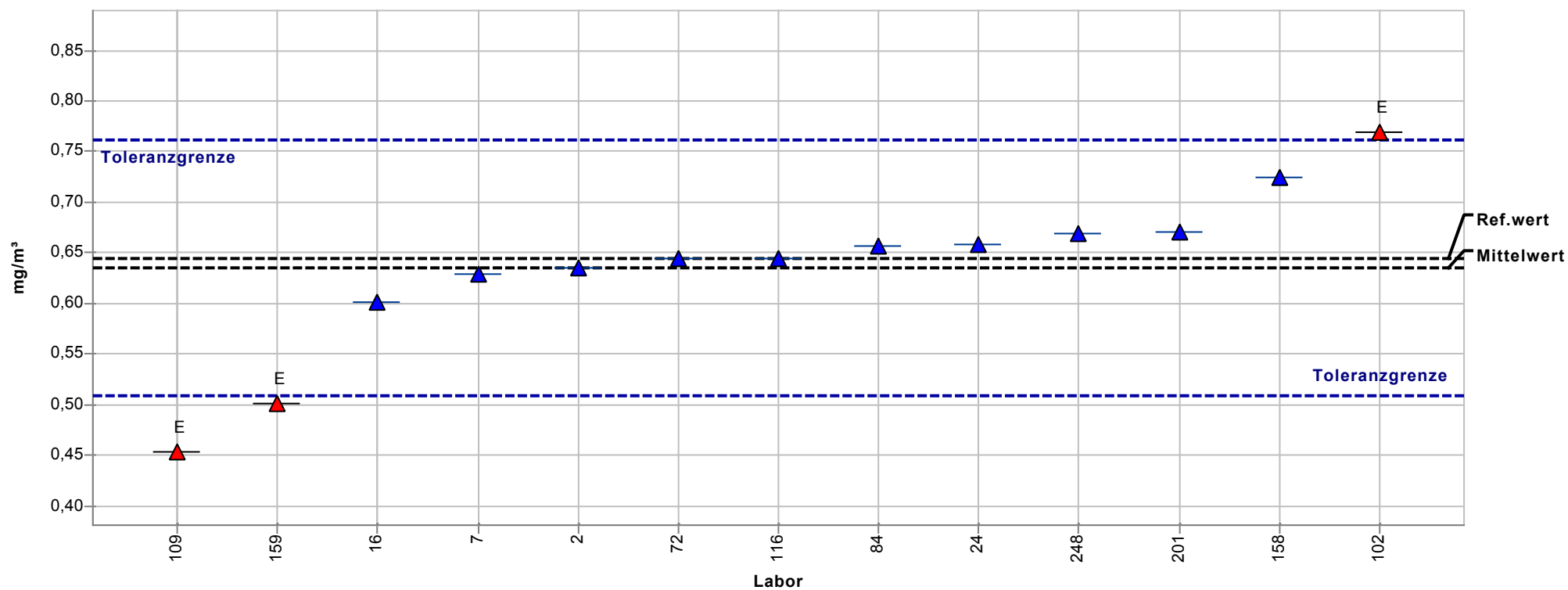
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,791 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,039 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	4,93%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,783 mg/m ³
Anzahl Labore:	12	Toleranzbereich:	0,633 - 0,949 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



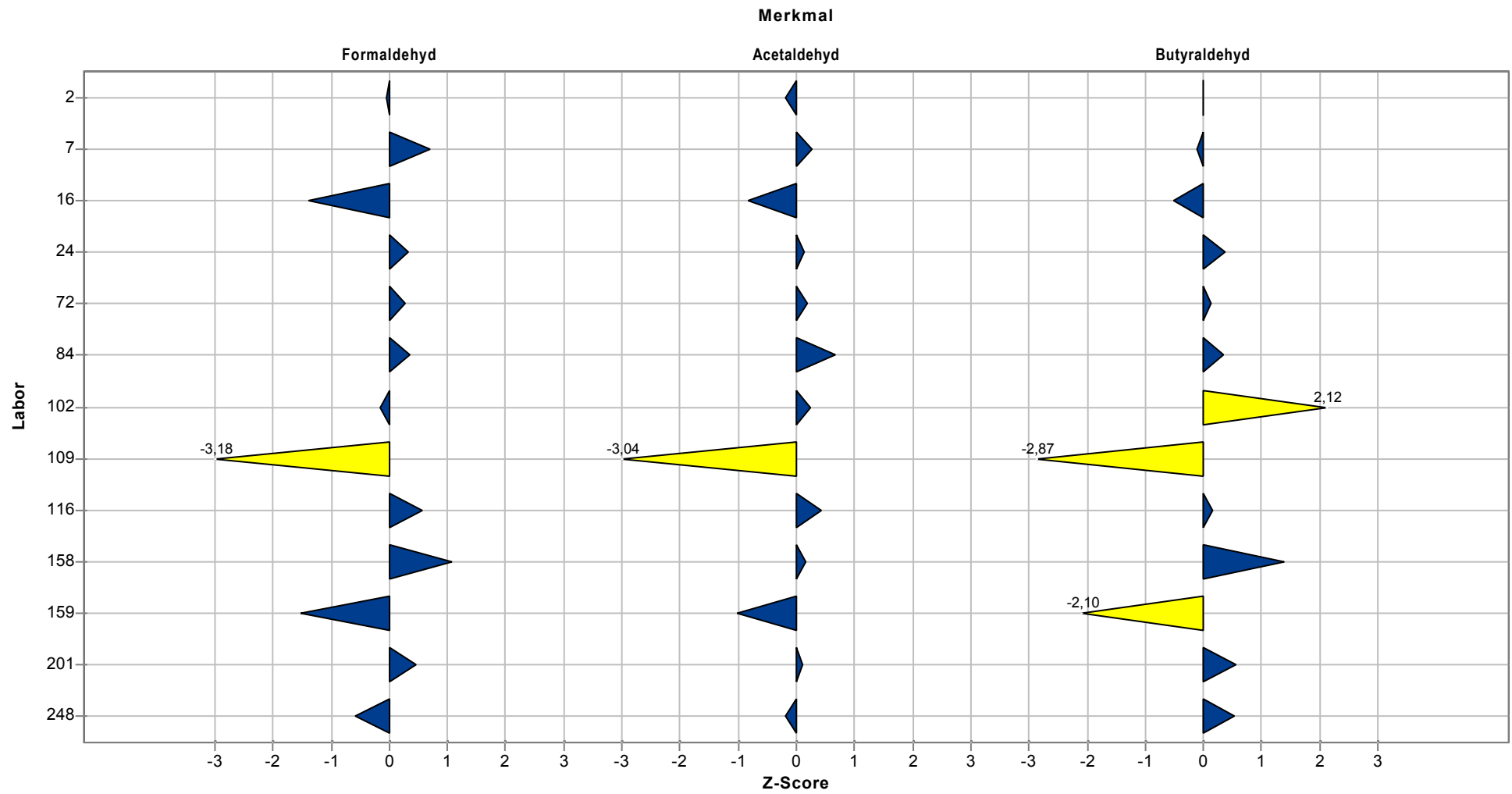
Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,635 mg/m ³
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,083 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD:	12,99%
Rel.Soll-STD:	10,00% (Limited)	Ref.wert:	0,645 mg/m ³
Anzahl Labore:	13	Toleranzbereich:	0,508 - 0,762 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
2	LpDNPH S10, Fa. Supelco No. 21014	Aircheck	1 L/min
16	SUPELCO IpDNPH S10L Cartridge	GSA SG4000	1,5 l/min
24	DNPH/Silicagel	Desaga GS 301	1,0 L/min
72	DNPH Kartuschen XPosure Aldehyde Sampler, Fa. Waters	SG350	333 ml/min
84	DNPH Röhrchen (Fa. Supelco Lp DNPH H10)	GSA SG-4000ex	ca. 0,5/1 L/min
102	DNPH-Waters	SG4000/SG350	0,333 ml/min
109	Water und Supelco	Gillian Gilair Plus	0,35 L/Minute
158	Supelco LpDNPH S10	Gilian LFS-113DC	0,5 L/min
159	Waters Sep-Pak XPOsure Aldehyde Sampler	GSA 4000ex, Gilian PP5-ex	1,0 Liter/min
201	Sep-Pak DNPH-Silica Cartridges Plus Short Body (360 mg) (Fa. Waters)	GSA SG 5100 ex	0,2 - 0,5 l/min
248	Waters Sep-Pak DNPH-Silica-Sampler	GSA SG 350	ca. 200 ml/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer
2	Defender 530-H	10 min und 20 min
16	TSI 4146 Massflow meter	20 - 40 Minuten
24	entfällt	5-50 min
72	Defender	60 min
84	Bios Definer 220 M	60/120 min
102	Buck Calibrator, (Seifenblasen)	120 Min
109	Schw ebekörper Durchflussmesser Rotameter	114 Minuten
158	BIOS Defender 510	30 min und 60 min
159	DryCal	30 min und 60 min
201	Defender 510-M	1 / 2 h
248	Defender 520-M	60 Minuten

Teilnehmer	Analysenmethode
2	IFA-Arbeitsmappe Kennzahl 6045
16	DFG-Methode

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2015

Teilnehmer	Analysenmethode
24	DIN ISO 16000-3
72	AAEZM/I.09
84	BGIA 6045 /VDI 3862 Blatt 3
102	interne AV
109	?
158	Bestimmung als Derivate von 2,4- Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNPH) mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatografie (HPLC) und UV-Absorption
159	BGN-Methode 2014-12 2P; HPLC, PN mit DNPH
201	IFA-Verfahren 6045
248	HPLC

Teilnehmer	Beginn der Aufarbeitung	Lagerzeit nach d. Aufarbeitung	Datum der Analyse
2	21.09.2015 und 28.09.2015	ja für 2 Tage im Kühlschrank bei 4°C	23.09.2015 und 30.09.2015
16	23.09.2015	im Kühlschrank, ca. 2 Wochen	im Zeitraum vom 28.09. bis 13.10.2015
24	21.09.2015	keine	21.09.2015
72	17. / 18.09.2015	nein	17. / 18.09.2015
84	18.09.2015	5 Tage Braunglas-Bördelgläschen bei 4°C im Kühlschrank	23.09.2015
102	18.09.15	Nach Desorption im Kühlschrank	08.10.2015
109	17.09.15	Ja, 3 Tage im Kühlschrank	21.09.15
158	17.09.2015	Nein	17. und 18.09.2015
159	29.09.2015	48 Stunden bei RT	02.10.2015 und 14.10.2015
201	17.09.2015	keine Lagerung	17.09.2015
248	08.10.2015	22 d, gekühlt gelagert	08. und 09.10.2015

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
2	Acetonitril und 85% Phosphorsäure	5 mL Acetonitril und 25 µL Phosphorsäure
16	Acetonitril	5
24	Acetonitril	5 mL
72	Acetonitril	5,0 ml
84	Acetonitril	5 mL
102	Acetonitril	3 ml
109	Acetonitril	10

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2015

Teilnehmer	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
158	Acetonitril	2 x 2 ml und auf 5 aufgefüllt
159	Acetonitril mit DNPH u. H3PO4 (in 200 ml ACN: 250mg DNPH + 2ml H3PO4)	5 ml
201	Acetonitril, ultra gradient grade	2,5 ml
248	Acetonitril	5 ml

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Trennsäule
2	Agilent 1200 SL	Ascentis Express RP-Amide
16	L6200 A Merck-Hitachi, L4250 UV-VIS Merck-Hitachi, AS-2000A Merck-Hitachi	LiChroCart 125-4 RP18 (5 µm)
24	Hersteller: Merck Hitachi, Typ: LaChrom	Chromasil 100C C-18-5µm / 250 x 4mm
72	Alliance 2695, Fa. Waters	Phenomenex, Kinetex, C18 100A, 2,6µ, 150 x 4,6 mm
84	Shimadzu HPLC Prominence-I LC 2030 3D. Detektor DAD	Macherey-Nagel CC250mal4 Nucleosil 120-3 C18 4mmx250mm
102	Agilent 1260	Chromasil C18 5µm 250*4
109	Shimadzu LC20AD, CBM 20A, SIL 20A	Nucleosil 100-5 C18
158	Agilent HPLC mit DAD-UV Detektor	Hypersil ODS 4.0 x 250mm 5 Micron
159	Tern. Gradientenpumpe, DAD (HP 1100/1200 Serie Agilent)	ODS Hypersil 250x4.0mm; 5µm von Agilent mit Vorsäule
201	HP 1100, Quartärnäre Pumpe G1311A, Diode Array Detector G1315B, Autosampler G1329A	Eclipse XDB C18 250+4,6mm; 5µm
248	Chromaster	Purospher Star RP-18, 5 µm

Teilnehmer	Laufmittel
2	Wasser / Acetonitril
16	Laufmittel A: 30 % Acetonitril, 60 % Wasser, 10 % Tetrahydrofuran Laufmittel B: 80 % Acetonitril, 15 % Wasser, 5 % Tetrahydrofuran
24	Acetonitril / Wasser / Tetrahydrofuran (60/30/10)
72	ACN - Wasser - THF
84	Acetonitril/Wasser 50:50
102	(H2O/ACN/MeOH 43/34/26) 80% / ACN20%
109	Acetonitril/Wasser - 60/40
158	Von 60% Acetonitril bis 100% Acetonitril in 30 min
159	Methanol / Wasser / Acetonitril
201	Acetonitril / Wasser
248	Acetonitril, Wasser, THF

Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 1/2015

Teilnehmer	Gradient/Temp.-Programm
2	0 min 60 % H ₂ O/ 40 % ACN; 6,5 min 50 % H ₂ O / 50 % ACN
16	Time 0 Eluent A 100 % Time 2,0 min Eluent A 100 % Time 12,5 min Eluent A 60 %, Eluent B 40 % Time 22 min Eluent B 100 % Time 25 min Eluent A 100 % Time 29 min Eluent A 100 %
24	35/50/15 -->100/0/0; 34 min; 30°C isotherm
72	5 min 35% ACN, 55% Wasser, 10% THF; nach 11 min 50% ACN, 50% Wasser; nach 21 min 100% ACN; Säulentemp. 30°C
84	a) 50% Acetonitril für 12 min b) in 4 min auf 65% Acetonitril c) 2 min auf 95% Acetonitril d) 95% Acetonitril für 5 min
102	--
109	35°C
158	Säulentemperatur: 30°C von 60% Acetonitril bis 100% Acetonitril in 30 min
159	0-8,99 min: M52%/W31%/A17%; 9-28 min: M52%/W15%/A33%; 28+3 min: M52%/W31%/A17%
201	Gradient: 40% ACN/60% H ₂ O nach 16 min auf 100% ACN; Temperatur: 65 °C
248	Gradient

Teilnehmer	Flussrate	Messwellenlänge	Wiederfindungsraten
2	0,6 mL/min	360 nm bzw . 370 nm	nein
16	1 ml/min	350 nm	nein
24	1 mL/min	360 nm	Formaldehyd: 97,44 %, Acetaldehyd: 100,24 %, Propionaldehyd: 96,60 %, Butyraldehyd: 99,00 %
72	1,0 ml/min	210-500 nm, extracted channel 365 nm	-
84	0,6 mL/min	360 nm	100%
102	1	365	nein
109	1	365	nein
158	1,000 ml/min	360nm	Es w urde ein unabhängiger Kontrollstandard verw endet
159	0,8 ml/min	365 nm; 4nm BW	ja
201	1,3 ml/min	360/390nm	nein
248	0,65 ml/min	360 nm	-