

# Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

## Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 26./27. Oktober 2022

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 1

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
26	0,924	0,85	0,467	0,58	0,074	0,41
39	0,778	-0,86	0,394	-1,08	0,080	1,19
40	0,791	-0,70	0,438	-0,09	0,068	-0,54
109	0,889	0,44	0,546	2,36 E	0,068	-0,48
111	0,869	0,21	0,442	0,01	0,072	0,07
121	0,957	1,24	0,442	0,01	0,073	0,16
138	0,910	0,69	0,500	1,32	0,074	0,35
172	0,874	0,27	0,429	-0,29	0,074	0,35
221	0,834	-0,20	0,403	-0,88	0,065	-0,90
243	0,828	-0,27	0,410	-0,72	0,070	-0,21
265	0,840	-0,13	0,409	-0,74	0,070	-0,21
294	0,720	-1,54	0,420	-0,49	0,070	-0,21
–	–	--	–	--	–	--
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	12		12		12	
Mittelwert	0,851		0,442		0,071	
Vgl.-Stdabw.	0,067		0,044		0,004	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,87 %		9,99 %		5,52 %	
Referenzwert	0,779		0,425		0,064	
Soll-Stdabw.	0,085		0,044		0,007	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,681		0,353		0,057	
ob. Toleranzgr.	1,021		0,530		0,086	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben)	12		12		12	

---

Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
-------------	---------	--------------	---------	-------------	---------

---

haben)

Erläuterung der Ausreißertypen

A: Einzelausreißer Grubbs

B: abw. Labormittelwert Grubbs

C: überh. Labor-Stdabw. Cochran

D: manuell entfernt

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

F:  $|Z\text{-Score}| > 3,50$

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 2

	Acetaldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
26	0,538	0,41	0,105	-0,06	0,710	0,70
39	0,478	-0,75	0,109	0,37	0,599	-0,97
40	0,479	-0,74	0,100	-0,45	0,658	-0,08
109	0,539	0,43	0,104	-0,11	0,772	1,63
111	0,527	0,20	0,109	0,37	0,680	0,25
121	0,588	1,38	0,101	-0,40	0,584	-1,20
138	0,560	0,84	0,110	0,46	0,760	1,45
172	0,541	0,47	0,113	0,75	0,723	0,90
221	0,501	-0,30	0,098	-0,68	0,580	-1,26
243	0,512	-0,09	0,108	0,27	0,660	-0,05
265	0,507	-0,19	0,105	-0,02	0,636	-0,42
294	0,430	-1,68	0,100	-0,49	0,600	-0,96
–	–	--	–	--	–	--
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	12		12		12	
Mittelwert	0,517		0,105		0,664	
Vgl.-Stdabw.	0,042		0,005		0,067	
Rel.Vergleich-Stdabw.	8,13 %		4,46 %		10,09 %	
Referenzwert	0,474		0,096		0,632	
Soll-Stdabw.	0,052		0,011		0,066	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,413		0,084		0,531	
ob. Toleranzgr.	0,620		0,126		0,796	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben)	12		12		12	

---

Acetaldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
-------------	---------	-------------	---------	----------------	---------

---

haben)

Erläuterung der Ausreißertypen

A: Einzelausreißer Grubbs

B: abw. Labormittelwert Grubbs

C: überh. Labor-Stdabw. Cochran

D: manuell entfernt

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

F:  $|Z\text{-Score}| > 3,50$

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 3

	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m³		mg/m³		mg/m³		mg/m³	
26	0,486	0,64	0,626	0,52	0,156	0,08	0,312	0,91
39	0,428	-0,63	0,541	-0,92	0,158	0,22	0,246	-1,38
40	0,423	-0,74	0,611	0,26	0,146	-0,54	0,272	-0,49
109	0,482	0,55	0,743	2,48 E	0,162	0,48	0,350	2,26 E
111	0,471	0,31	0,594	-0,03	0,159	0,29	0,296	0,37
121	0,503	1,01	0,576	-0,33	0,148	-0,43	0,245	-1,42
138	0,500	0,95	0,660	1,08	0,160	0,35	0,330	1,56
172	0,465	0,18	0,582	-0,23	0,165	0,67	0,300	0,51
221	0,437	-0,43	0,536	-1,00	0,146	-0,56	0,252	-1,17
243	0,456	-0,02	0,578	-0,29	0,162	0,48	0,288	0,09
265	0,450	-0,15	0,549	-0,78	0,153	-0,10	0,275	-0,37
294	0,380	-1,68	0,550	-0,76	0,140	-0,94	0,260	-0,89
–	–	--	–	--	–	--	–	--
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	12		12		12		12	
Mittelwert	0,457		0,596		0,155		0,285	
Vgl.-Stdabw.	0,036		0,059		0,008		0,034	
Rel.Vergleich-Stdabw.	7,83 %		9,96 %		5,09 %		11,77 %	
Referenzwert	0,425		0,589		0,137		0,276	
Soll-Stdabw.	0,046		0,060		0,015		0,029	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,365		0,476		0,124		0,228	
ob. Toleranzgr.	0,548		0,715		0,186		0,343	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben)	12		12		12		12	

---

Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
-------------	---------	--------------	---------	-------------	---------	----------------	---------

---

haben)

Erläuterung der Ausreißertypen

A: Einzelausreißer Grubbs

B: abw. Labormittelwert Grubbs

C: überh. Labor-Stdabw. Cochran

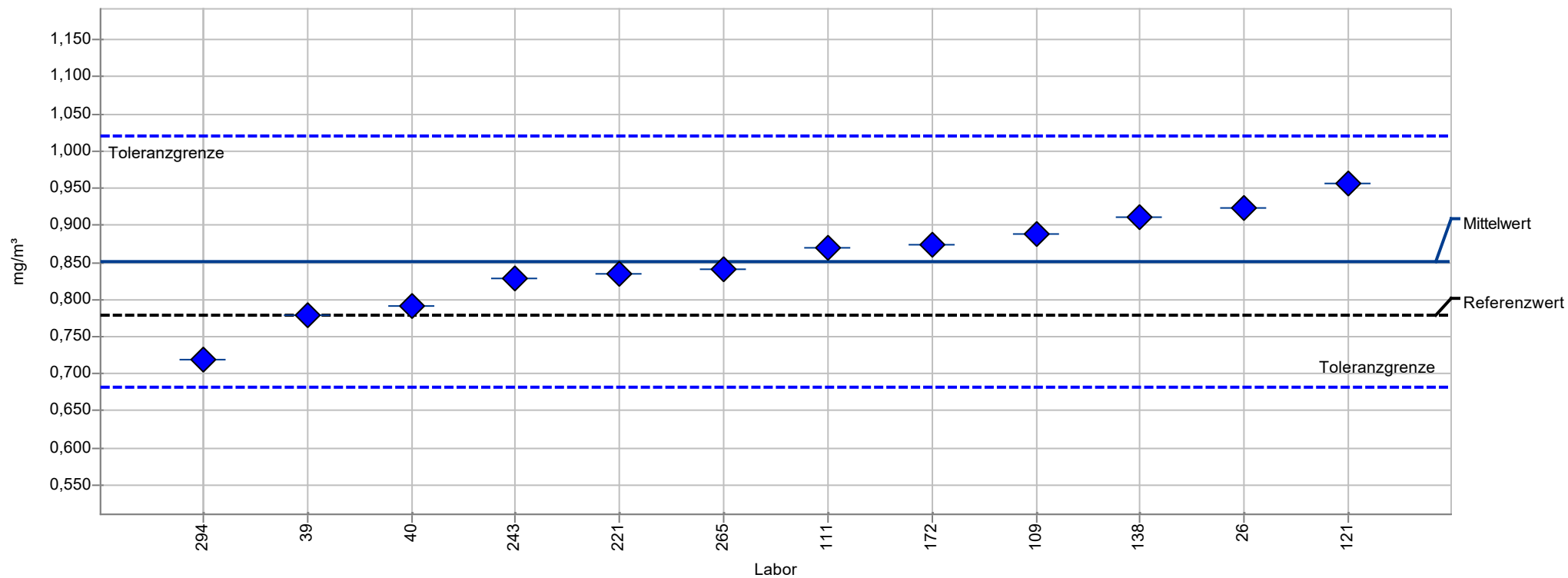
D: manuell entfernt

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

F:  $|Z\text{-Score}| > 3,50$

## Einzeldarstellung Mittelwerte

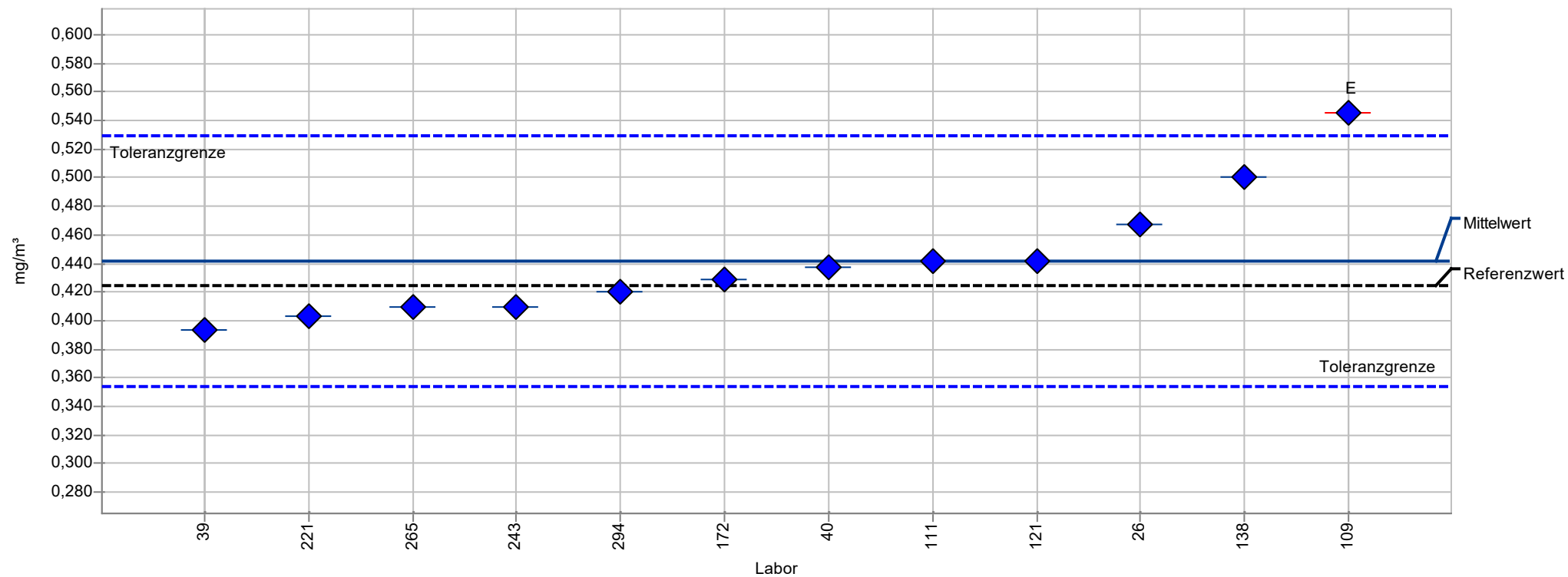
Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,851 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,067 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,87%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,779 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,681 - 1,021 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)





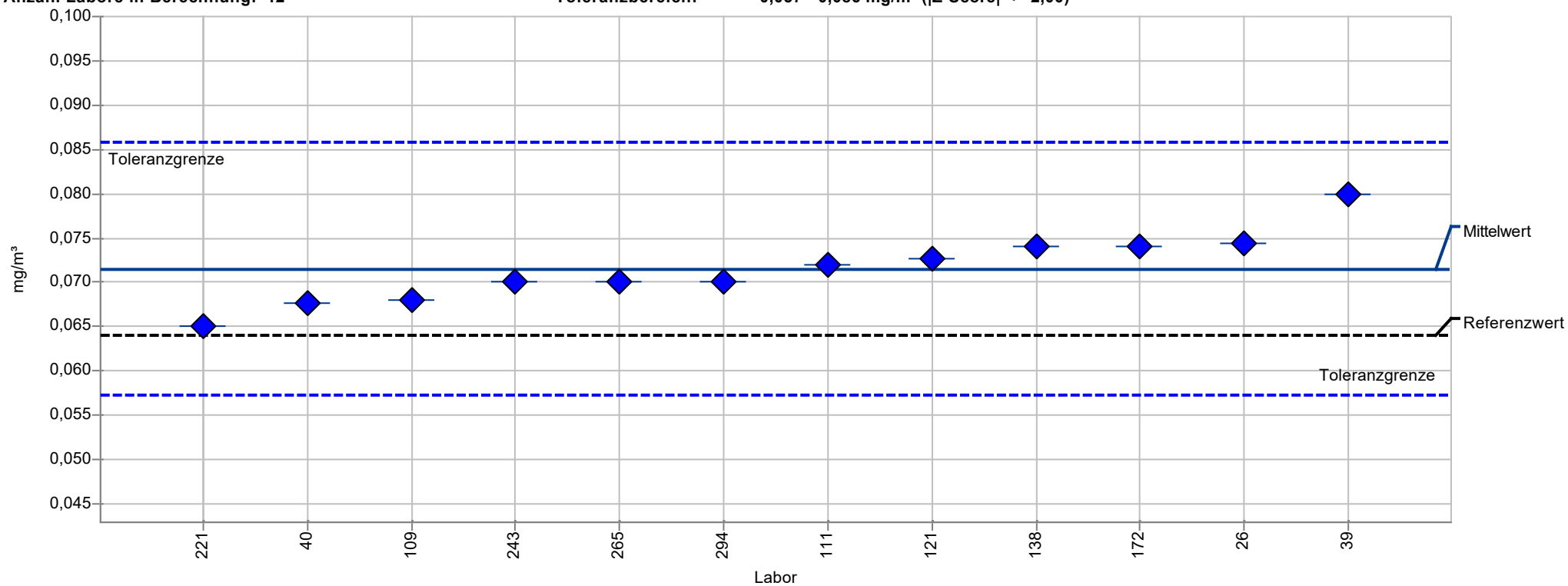
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,442 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	1	Vgl.-Stdabw.:	0,044 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	9,99%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,425 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,353 - 0,530 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  ≤ 2,00)



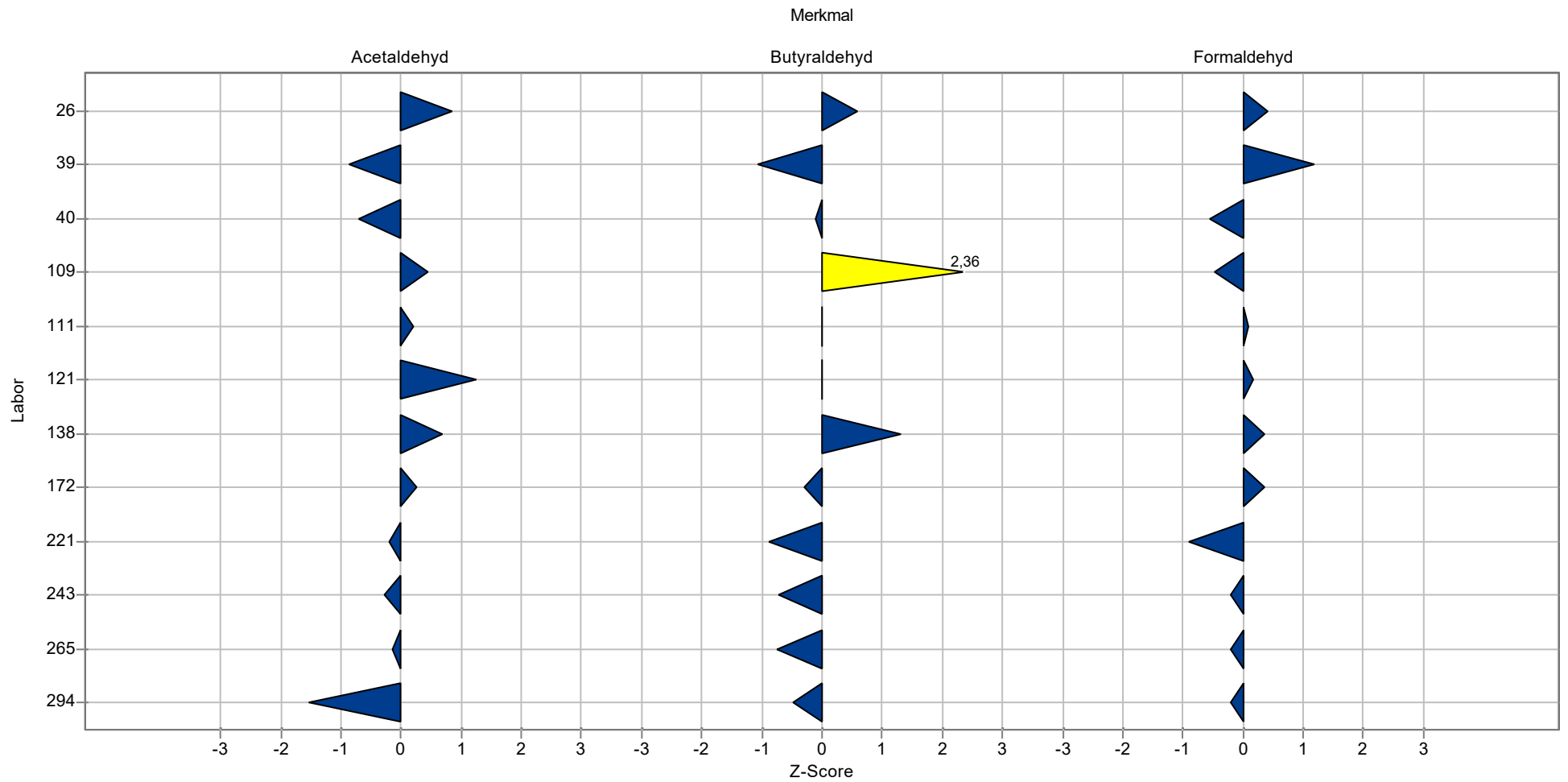
## Einzeldarstellung Mittelwerte

<b>Merkmal:</b>	Formaldehyd	<b>Mittelwert:</b>	0,071 mg/m <sup>3</sup>
<b>Probe:</b>	1	<b>Vgl.-Stdabw.:</b>	0,004 mg/m <sup>3</sup>
<b>Methode:</b>	ISO 5725-2	<b>Rel. Vergleich-Stdabw.:</b>	5,52%
<b>Rel. Soll-Stdabw.:</b>	10,00%	<b>Referenzwert:</b>	0,064 mg/m <sup>3</sup>
<b>Anzahl Labore in Berechnung:</b>	12	<b>Toleranzbereich:</b>	0,057 - 0,086 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  ≤ 2,00)



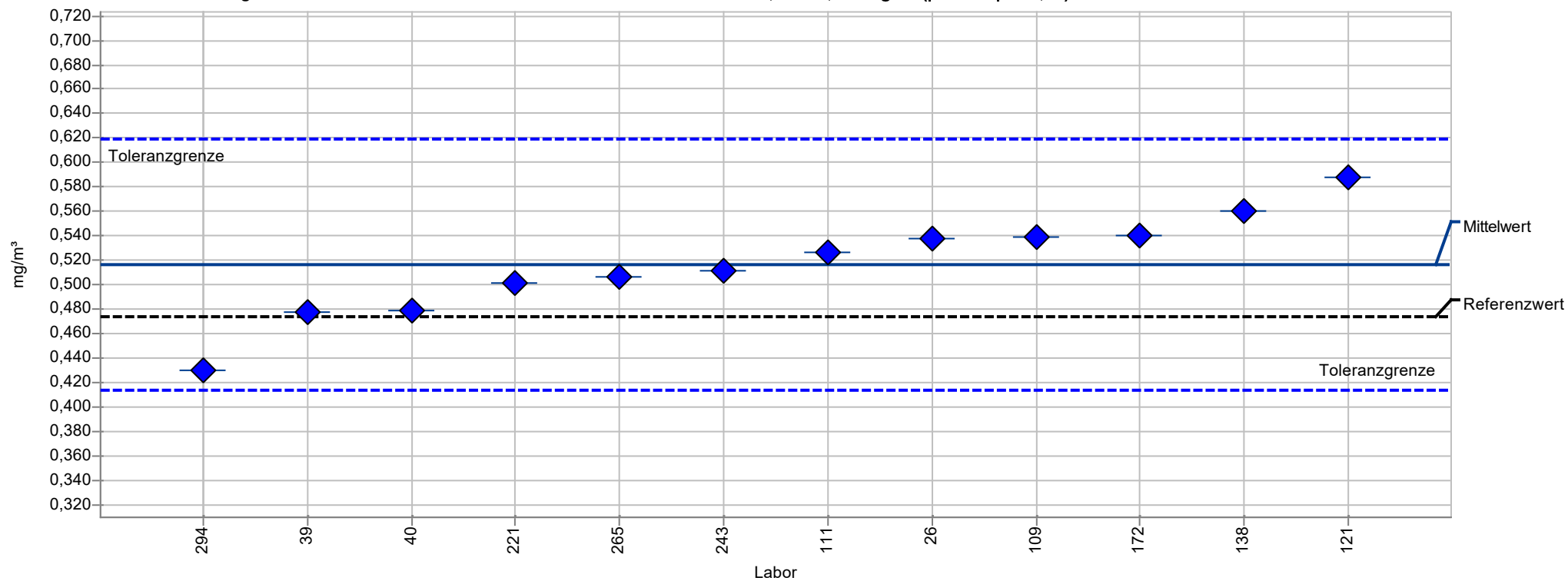
# Übersicht Z-Scores

Probe: 1



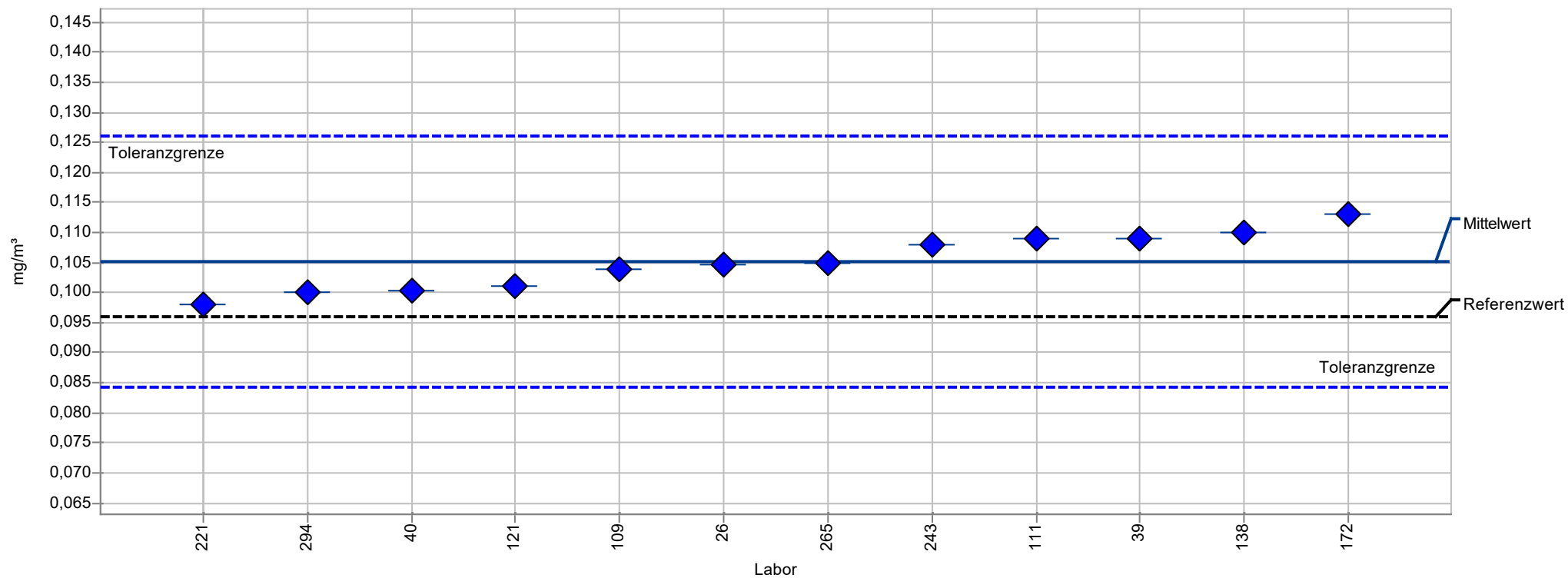
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,517 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,042 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	8,13%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,474 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,413 - 0,620 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



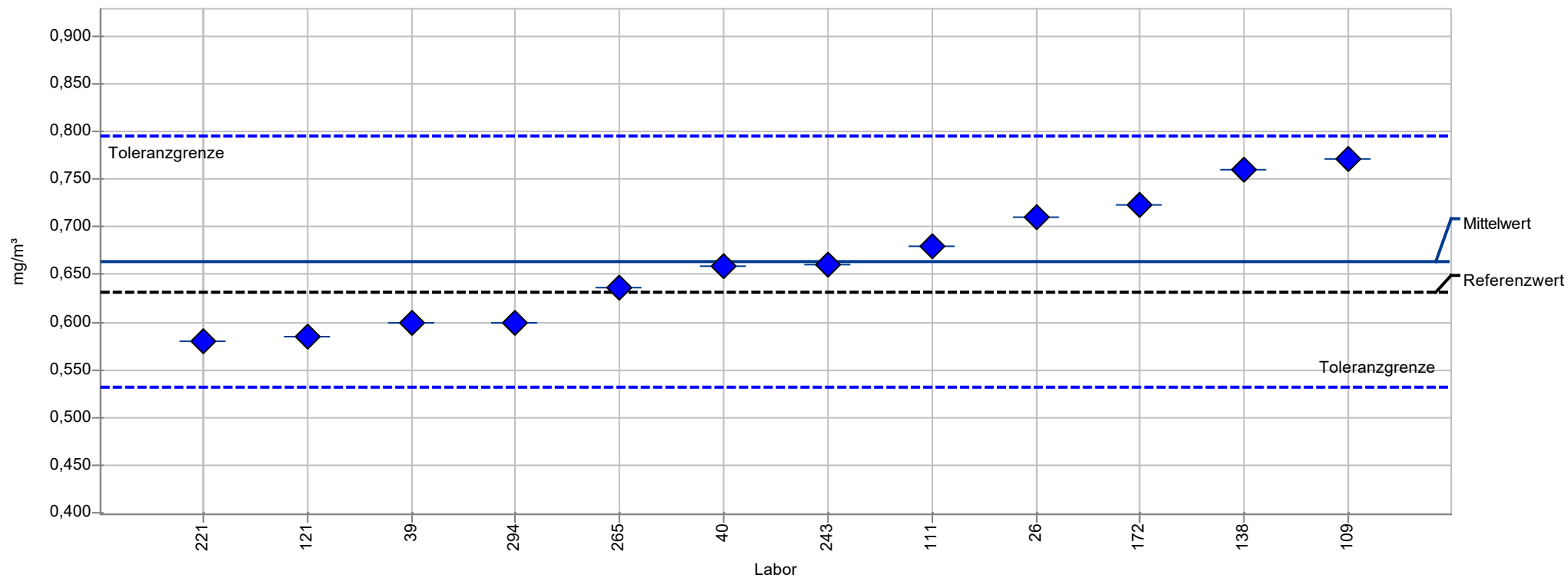
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,105 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,005 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,46%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,096 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,084 - 0,126 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  ≤ 2,00)



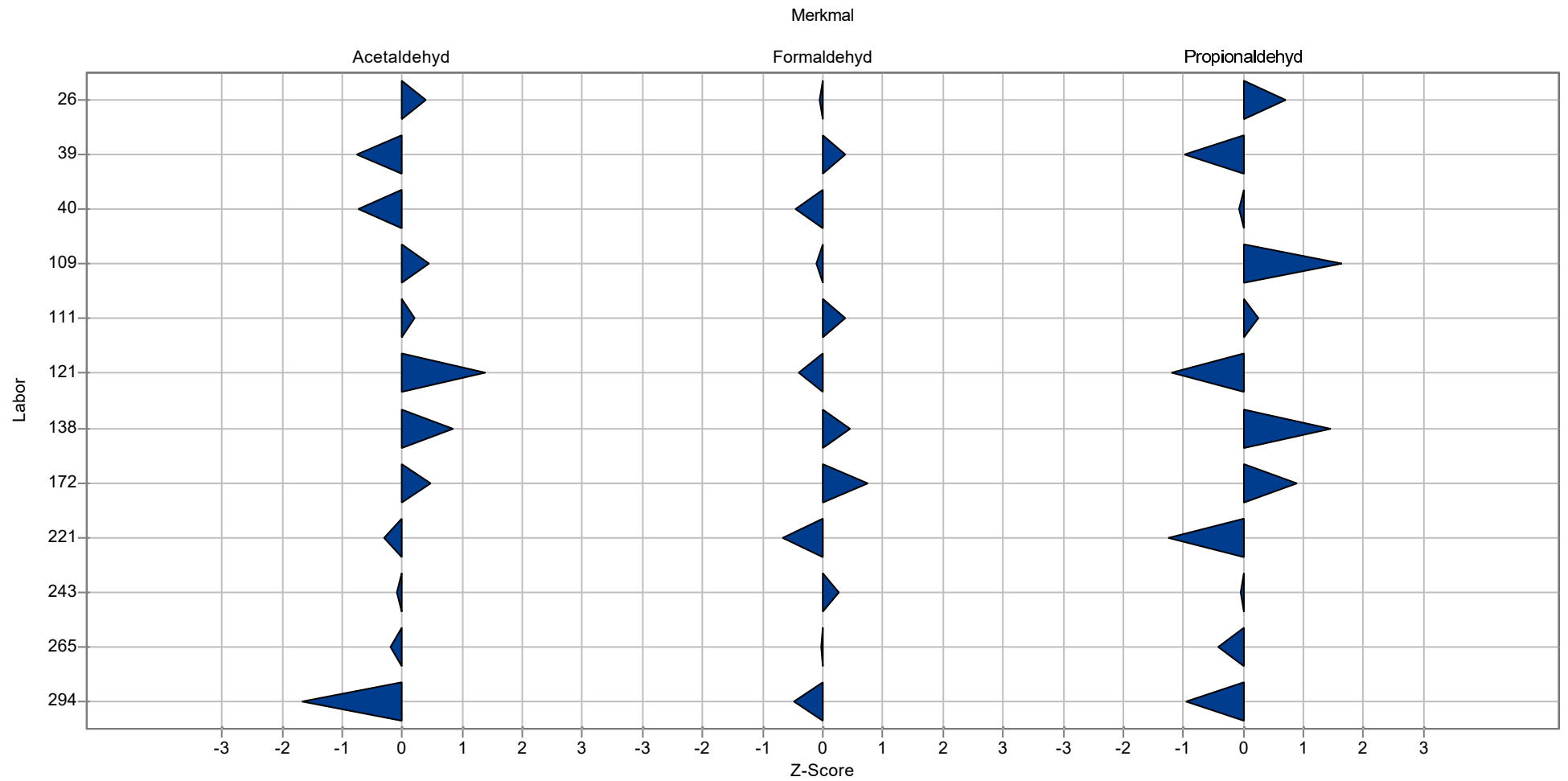
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,664 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	2	Vgl.-Stdabw.:	0,067 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	10,09%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,632 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,531 - 0,796 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



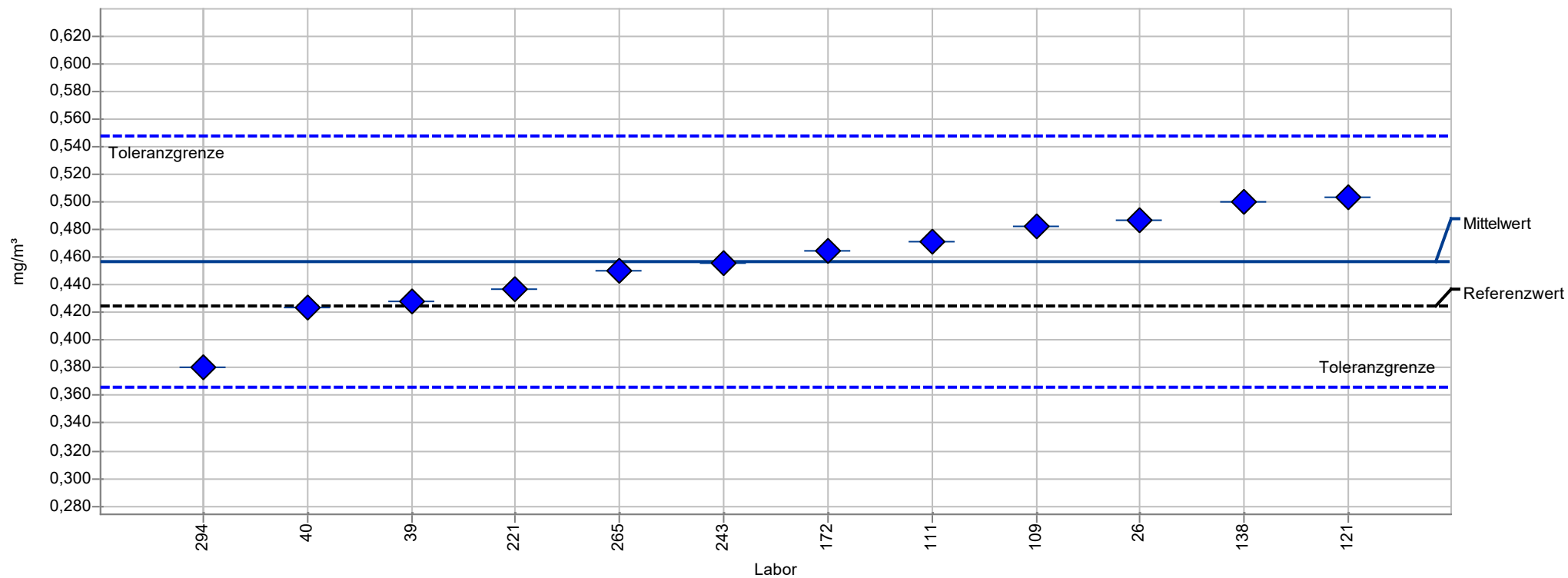
# Übersicht Z-Scores

Probe: 2



## Einzeldarstellung Mittelwerte

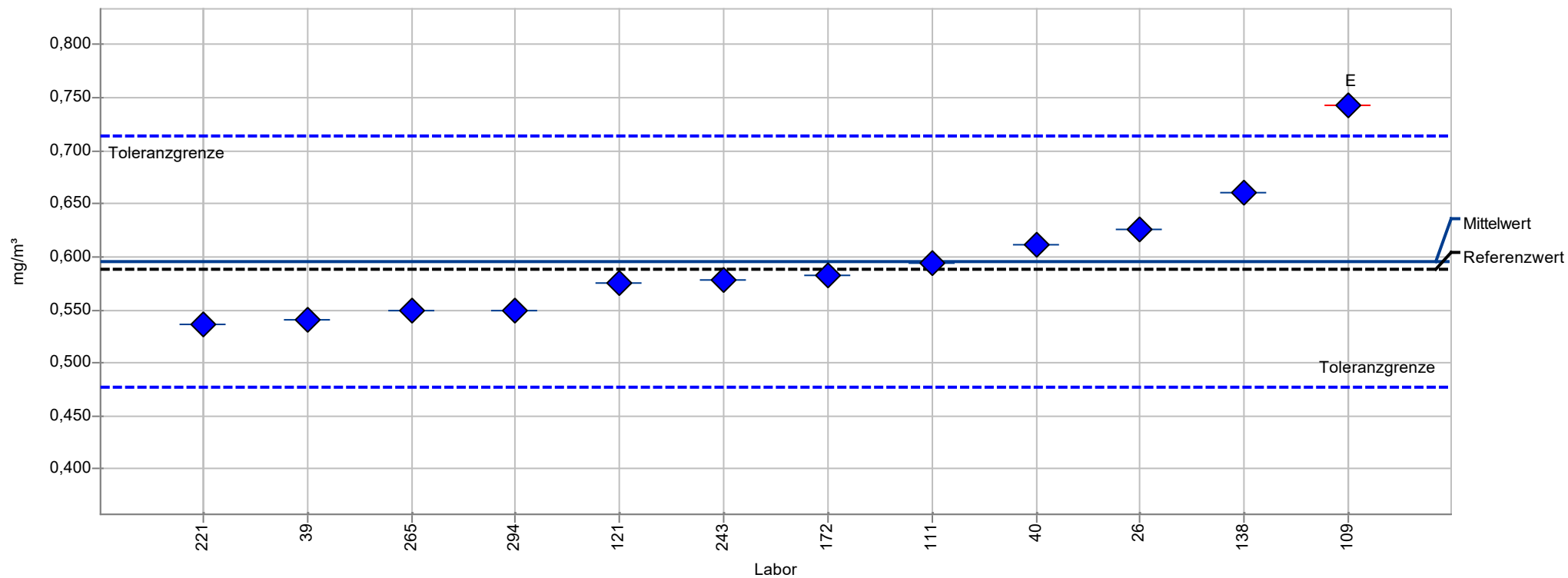
Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,457 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,036 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,83%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,425 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,365 - 0,548 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)





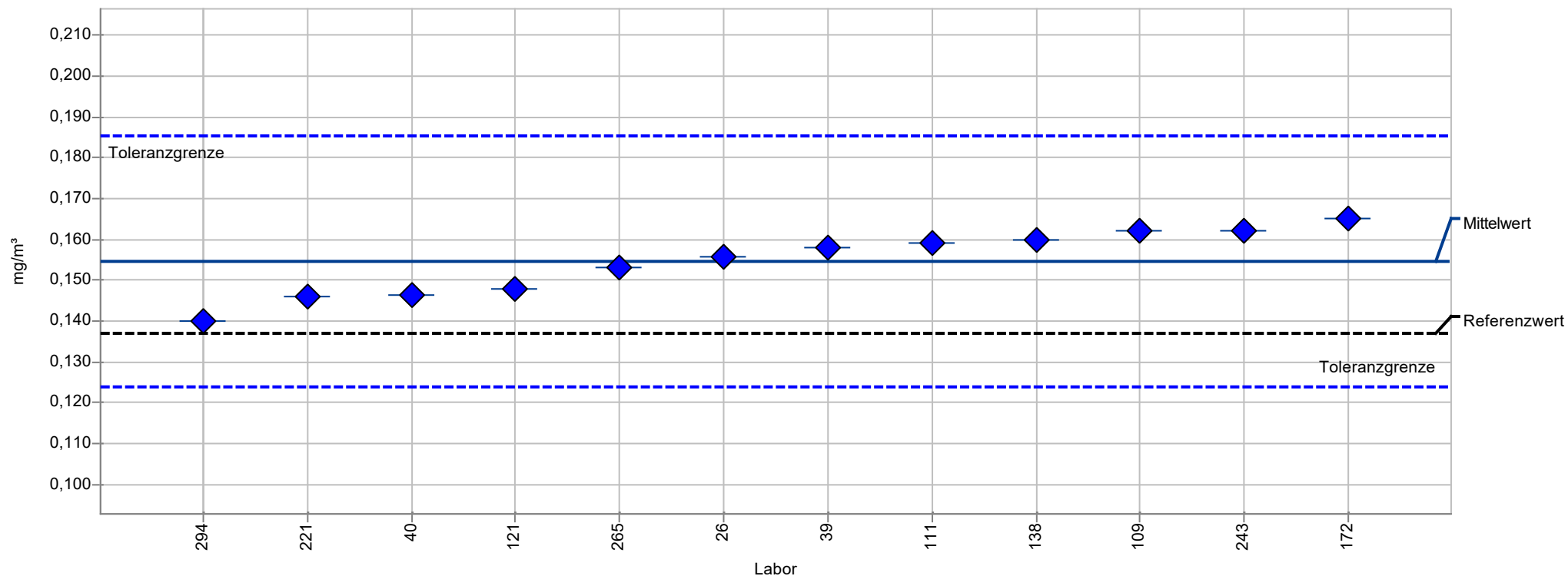
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,596 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,059 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	9,96%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,589 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,476 - 0,715 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



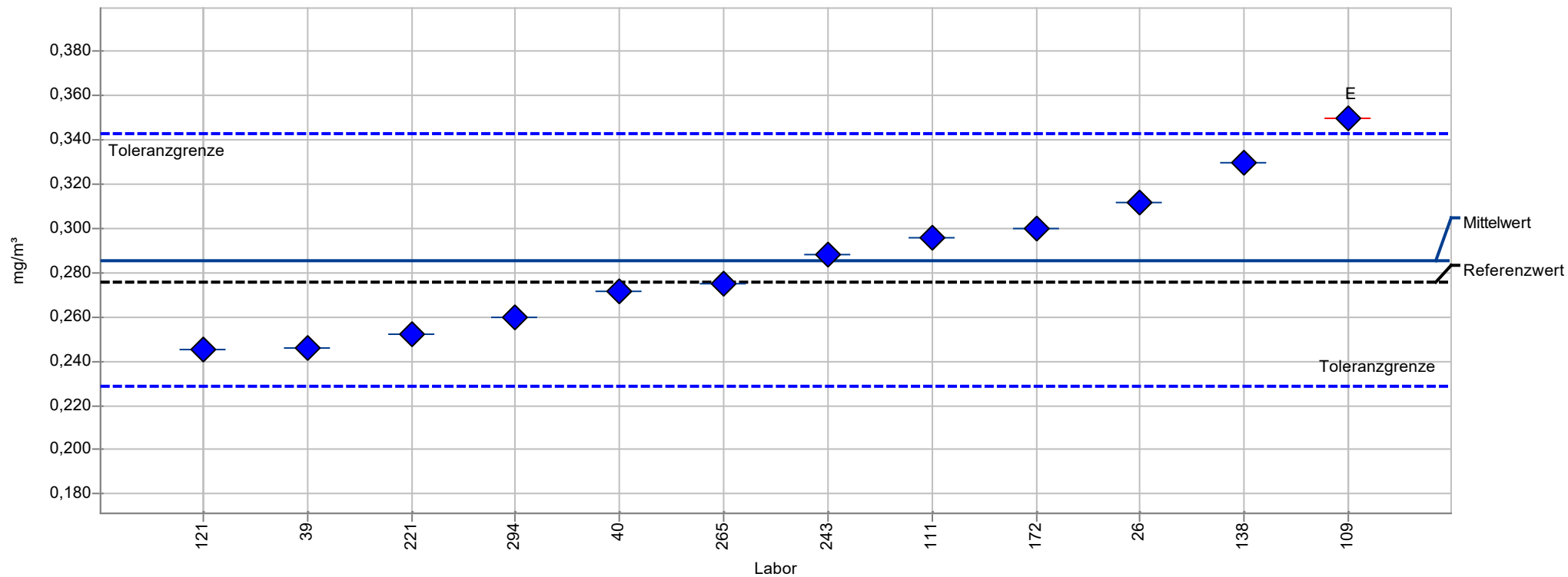
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,155 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,008 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,09%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,137 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,124 - 0,186 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



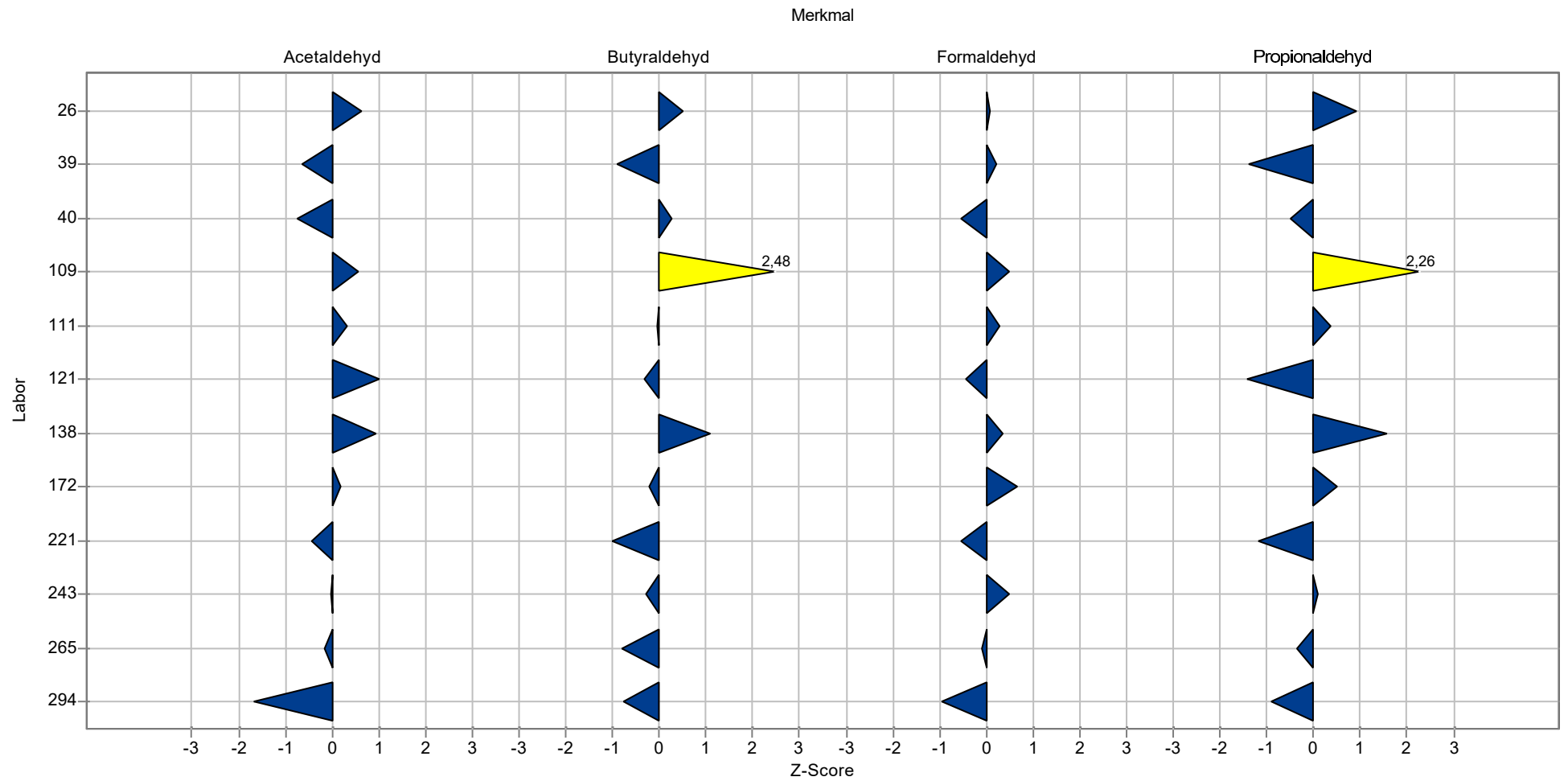
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,285 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	3	Vgl.-Stdabw.:	0,034 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	11,77%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,276 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,228 - 0,343 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  ≤ 2,00)



# Übersicht Z-Scores

Probe: 3



## Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
26	Sep-Pak DNPH-Silica Plus Long Cartridge, 800 mg Sorbent	Gilien Gil AIRplus	0,33 l/min
39	DNPH-Silica Adsorptionsröhrchen (Waters SEP-PAK)	Gilair plus	250 ml/min
40	SEP-Pak DNPH-Silica Cartridges Plus -Short Body (350 mg) von Waters	Gilian Probenahmepumpen	200 bis 250 ml/Minute
109	Supelco LpDNPH S10	Gillian Gilair Plus	0,4 Liter/Minute
111	LpDNPH S10L Kartusche, Supelco	GilAir Plus	1,00 l/min
121	Supelco LpDNPH S10	Gilian LFS-113 DC	0,15 L/min
138	SKC, 226-119 (mit DNPH beschichtetes Silicagel)	SKC, PCXR-8	0,35 - 0,50 l/min
172	DNPH-Silicagel i.A. DIN ISO 16000-3	BiVoc, Fa. Hoilbach	2 Liter/min
221	Supelco LpDNPH S10	Honold Gasprobennehmer G110	1,5 L/min.
243	Silicagelkartusche	GilAir Plus	0,335 L/min
265	Waters DNPH Kartuschen Shortbody	BiVOC2(V2)	1,0 L/min
294	DNPH	GilAir +	ca. 300 ml/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Probenahmedauer
26	DryCal DC Lite	120 Min
39	Gilibrator 3	2 Stunden
40	Drycal	120 Minuten (Probe 1 und Probe 2), 60 Minuten (Probe3)
109	MesaLab Defender 530	113 Minuten
111	Defender	76 min bis 122 min,
121	Defender 530-L	60-120 min
138	Massendurchflussmesser Analyt	120 Minuten
172	Im Probenahmegerät (vorher kalibriert in der Messstelle)	30 Minuten
221	-	20 Minuten
243	TSI 4100 Serie	120 Min
265	Gilian Gilibrator	10 min
294	TSI Flow meter	60 min, 115 min, 75 min

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn Aufarbeitung
26	BGIA 6045 (2009-11)	02.11.2022
39	Hausmethode: K 1110 ABUE in Anlehnung an ISO 16000-3	02.11.2022
40	HPLC	28.10.2022

## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2022

Teilnehmer	Analysenmethode	Beginn Aufarbeitung
109	Hausmethode in Anlehnung an IFA Arbeitsmappe 6045	02.11.2022
111	IFA 6045	03.11.2022
121	IFA 6045	28.10.2022
138	BGIA 6045	14.11.2022
172	HPLC/DAD gemäß DIN ISO 16000-3	29.10.2022
221	DIN ISO 16000-3	08.11.2022
243	SOP AY-001749, Norm-Verfahren IFA 6045	31.10.2022
265	DIN ISO 16000-3	03.11.2022
294	Messung nach Aldehyde/Ketone DNPH (MS-46232 bzw . DIN ISO 16000-3)	Aufarbeitung der Kartuschen am 04.11.22

Teilnehmer	Lagerzeit nach der Probenahme
26	nein
39	5 Tage im Kühlschrank
40	nein
109	1Tag im Kühlschrank
111	Kühlschrank, bis zu 29 Tage für Nachmessungen
121	Kühlschrank 1 Tag
138	Kühlschrank
172	Kühlschrank 4 °C
221	-
243	ja, Raumtemperatur und Kühlschrank
265	Ja, -20 °C, 7 Tage
294	Keine weitere Lagerung - restliches Eluat und die verwendeten Kartuschen liegen derzeit noch bei RT und warten auf die Entsorgung

Teilnehmer	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
26	02.11.2022	Acetonitril	1 ml
39	07.11.2022	Acetonitril	3
40	28.10.2022	Acetonitril	2 ml
109	03.11.2022	Acetonitril	10ml
111	05.11.-02.12.2022, mit Unterbrechungen, wegen Gerätestörungen	Acetonitril	5 ml
121	02.11.2022	Acetonitril	5
138	15.11.2022	Acetonitril	10 ml
172	03.11.2022	k.A. Fremdlabor	k.A. Fremdlabor

## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2022

Teilnehmer	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
221	08.11.2022	Acetonitril	5
243	03.11.2022	./.	10 ml
265	03.11.2022	Acetonitril	2
294	Messdatum 04.11.22	Es w urde mit Acetonitril eluiert	5 ml

Teilnehmer	HPLC-Anlage
26	Pumpe: 1200 Bin Pump SL, Agilent Technologies / Detektor: 1200 DAD SL, Agilent Technologies, Autosampler: 12000 HIP-ALS Agilent
39	G1311A / G1365A / G1313A (Hew lett-Packard)
40	Agilent Technologies 1200 Serie
109	Pumpe: Shimadzu LC20-AD, Detektor: SPD-M20A
111	HPLC Thermo UltiMate 3000/Photodiodearraydetektor Thermo DAD-3000
121	Quad. Pump G7104 A, DAD, Agilent G7167B
138	ThermoFisher
172	k.A. Fremdlabor
243	HPLC-System mit HPLC-Pumpe, UV-Detektor und Auswerteinheit, Hew lett-Packard HP 1100 mit Open Lab
265	Shimadzu LC 20
294	HPLC-DAD von Agilent ? Agilent 1100, Detector 1290 Infinity

Teilnehmer	Gekühlter Autosampler	Trennsäule
26	nein	Nucleodur C18 Isis 3 µm, Macherey & Nagel
39	Nein	
40	nein	Merck, Superspher 100 RP 18 endcapped 125 mm * 4 mm
109	Raumtemperatur	Kinetex RP18 5µm 100Å 250*4,6mm
111	nein	Phenomenex Sybergy Max-PR80A 250x4,6 mm 4 µm
121	nein	Prontosil C18
172	k.A. Fremdlabor	k.A. Fremdlabor
221	-	CC250/4 Nucleosil 100-10 C18
243	./.	
265	ja, 15 °C	Agilent Zorbax RRHD Eclipse Plus C18 2,1x150 mm, 1,8 µm
294	Ungekühlter Sampler ? Messung bei RT	Trennsäule Phenomenex Gemini C18

## Ringversuch Aldehyde mit Probenahme 2/2022

Teilnehmer	Laufmittel	Flussrate HPLC	Messwellenlänge	Säulentemperatur
26	Acetonitril / Wasser	0,5 ml/min	365	30 °C
39	Wasser / Acetonitril / Tetrahydrofuran	1	365 nm	40°C
40	Acetonitril / Hochreines Wasser	1	365 nm	40
109	Acetonitril/Wasser (60/40)	1ml/min	365nm	40°C
111	Isokratisch 65% Acetonitril, 35 % Wasser	0,8 ml/min	365 nm	20 °C
121	Acetonitril-Wasser	1,5	354	25
172	k.A. Fremdlabor	k.A. Fremdlabor	k.A. Fremdlabor	k.A. Fremdlabor
221	30/70 (Wasser/Acetonitril)	0,7	365 nm	30 °C
243		0,4 ml/min	UV bei 360 nm	Raumtemperatur
265	Acetonitril / Wasser 45:55	0,25	356 nm	45 °C
294	Laufmittel: H2O/THF (90/10) und Acetonitril/Methanol (95/5)	Flussrate: 0,9mL/min		45°C

Teilnehmer	Kalibrierstandard	Wiederfindungsraten
26	Standard Mix von Accu Standard	nein
39	fertiger Mix (SigmaAldrich)	Nein
40	Herstellung aus Einzelstandards Fa. Supelco	ja
109	Einzelstandards Sigma Aldrich	nein
111	Beides, Fa Merck/Sigma Aldrich, Fa Supelco	nein
121	Mix Fa. Restek	ja
172	k.A. Fremdlabor	nein
221	Einzelstandards: Agilent, Supelco, LGC, NeoChema	ja
243	fertiger Mix (T 011 / IP 6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix, Supelco)	Nein
265	Zugekaufter Standard von Restek	nein
294	Mix Standard (Carb Method 1004 DNPH Mix 1) von Sigma Aldrich	ja