

# Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

## Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme

**25./26. Oktober 2023**

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

### Probe 1

Labor	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>		mg/m <sup>3</sup>	
23	0,257	0,26	0,658	-1,00	0,101	0,09	0,540	0,10
33	0,254	0,16	0,694	-0,51	0,104	0,36	0,573	0,72
36	0,252	0,06	0,752	0,29	0,099	-0,11	0,541	0,12
61	0,240	-0,42	0,790	0,81	0,096	-0,38	0,490	-0,83
134	0,258	0,30	0,806	1,03	0,106	0,59	0,576	0,78
158	0,249	-0,06	0,709	-0,30	0,098	-0,21	0,528	-0,12
222	0,251	0,02	0,746	0,21	0,100	-0,01	0,527	-0,14
236	0,230	-0,82	0,690	-0,56	0,080	-2,01 BE	0,510	-0,46
267	0,256	0,22	0,759	0,39	0,096	-0,37	0,537	0,04
297	0,258	0,28	0,704	-0,37	0,100	0,02	0,523	-0,21
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	10		10		10		10	
Mittelwert	0,250		0,731		0,100		0,534	
Vgl.-Stdabw.	0,009		0,047		0,003		0,026	
Rel.Vergleich-Stdabw.	3,59 %		6,48 %		3,21 %		4,87 %	
Referenzwert	0,223		0,655		0,086		0,488	
Soll-Stdabw.	0,025		0,073		0,010		0,053	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,200		0,585		0,080		0,428	
ob. Toleranzgr.	0,301		0,877		0,120		0,641	
Anzahl B-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)	10		10		9		10	

---

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

---

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

Labor	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>	
23	0,088	0,00	0,189	0,24	0,368	0,08
33	0,091	0,37	0,184	-0,03	0,369	0,12
36	0,087	-0,11	0,188	0,18	0,374	0,24
61	0,087	-0,15	0,177	-0,43	0,347	-0,50
134	0,089	0,12	0,196	0,61	0,392	0,74
158	0,088	0,00	0,184	-0,03	0,364	-0,03
222	0,084	-0,45	0,180	-0,25	0,359	-0,17
236	0,070	-2,04 BE	0,150	-1,88 B	0,350	-0,41
267	0,088	-0,01	0,178	-0,36	0,364	-0,02
297	0,090	0,23	0,186	0,07	0,363	-0,05
—	—	—	—	—	—	—
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	10		10		10	
Mittelwert	0,088		0,185		0,365	
Vgl.-Stdabw.	0,002		0,006		0,013	
Rel.Vergleich-Stdabw.	2,36 %		3,26 %		3,46 %	
Referenzwert	0,080		0,162		0,338	
Soll-Stdabw.	0,009		0,018		0,037	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,070		0,148		0,292	
ob. Toleranzgr.	0,106		0,222		0,438	
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)	9		9		10	

---

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

---

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

Labor	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>	
23	0,154	0,19	0,953	-0,90	0,250	0,51
33	0,150	-0,08	0,994	-0,51	0,238	0,01
36	0,150	-0,07	1,089	0,40	0,248	0,43
61	0,140	-0,73 B	1,100	0,50	0,220	-0,75
134	0,154	0,19	1,165	1,12	0,260	0,93
158	0,150	-0,07	1,023	-0,23	0,242	0,18
222	0,149	-0,14	1,070	0,21	0,240	0,09
236	0,130	-1,40 B	1,020	-0,26	0,200	-1,59
267	0,149	-0,13	1,051	0,03	0,236	-0,09
297	0,153	0,11	1,011	-0,35	0,244	0,27
–	–	--	–	--	–	--
Methode	ISO 5725-2		ISO 5725-2		ISO 5725-2	
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	10		10		10	
Mittelwert	0,151		1,048		0,238	
Vgl.-Stdabw.	0,002		0,061		0,017	
Rel.Vergleich-Stdabw.	1,41 %		5,81 %		7,09 %	
Referenzwert	0,137		0,941		0,205	
Soll-Stdabw.	0,015		0,105		0,024	
Rel.Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,121		0,838		0,190	
ob. Toleranzgr.	0,181		1,257		0,285	
Anzahl B-Ausreißer	2					
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	8		10		10	

---

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

---

Erläuterung der Ausreißertypen

A: Einzelausreißer

Grubbs

B: abw. Labormittelwert

Grubbs

C: überh. Labor-Stdabw.

Cochran

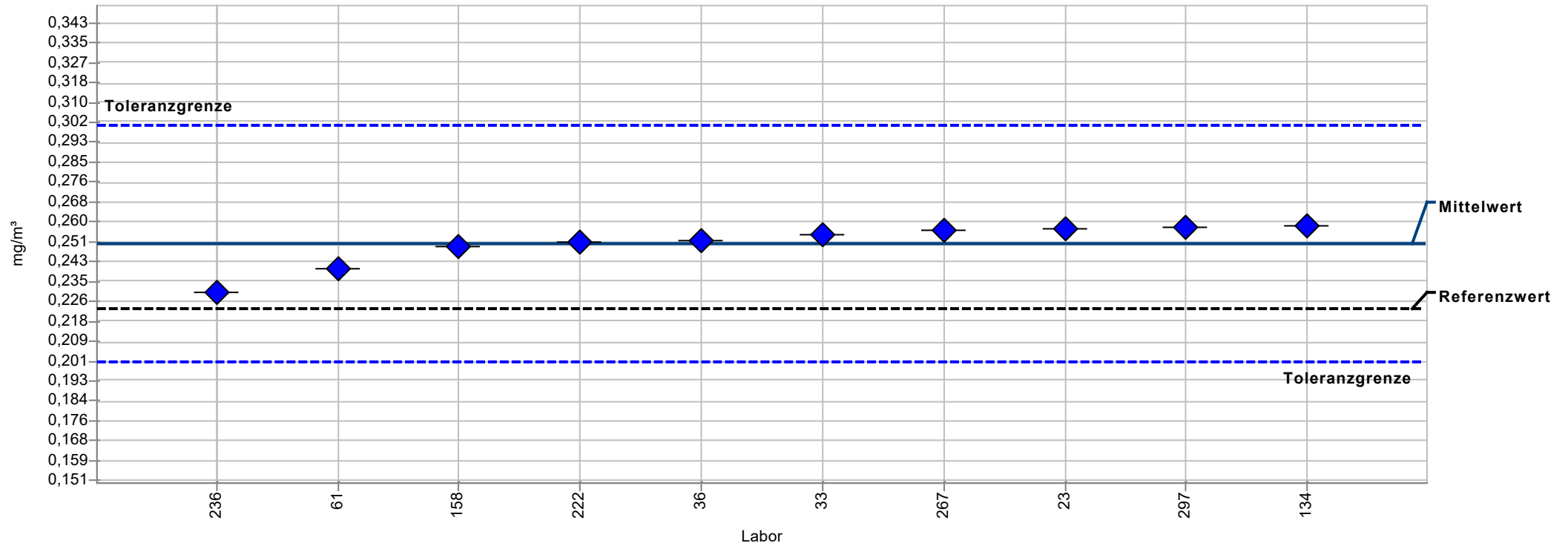
D: manuell entfernt

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

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

## Einzeldarstellung Mittelwerte

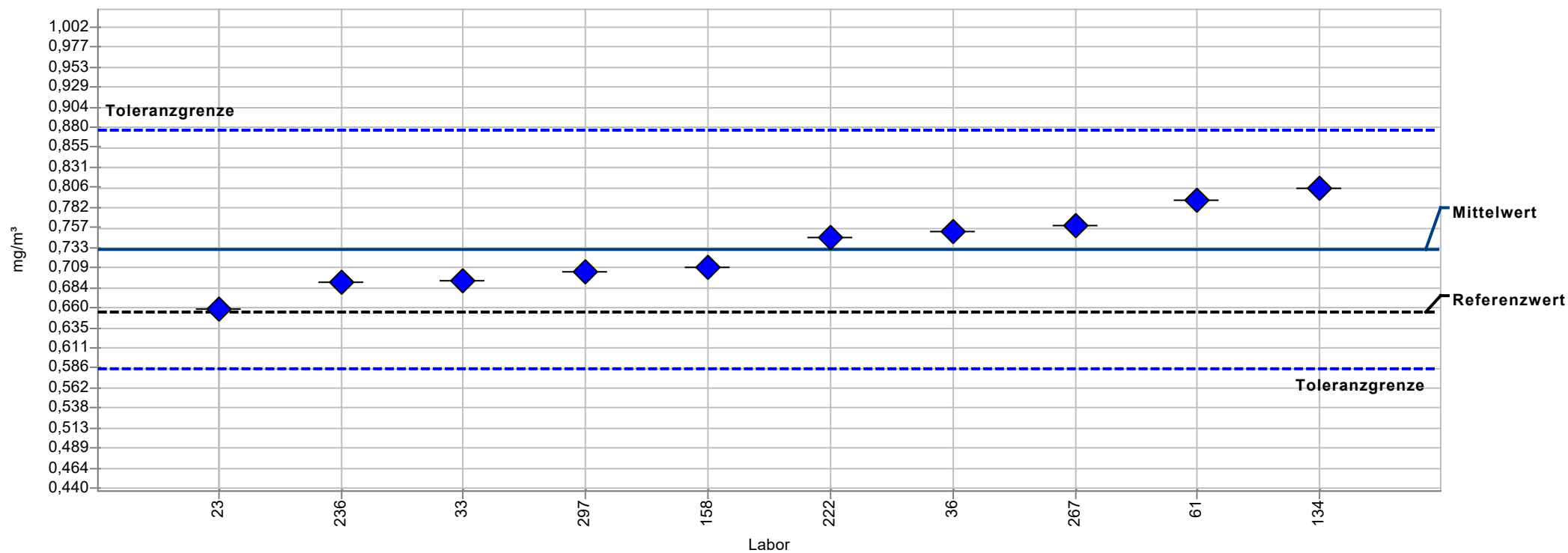
Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,250 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 1	Vgl.-Stdabw.:	0,009 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	3,59%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,223 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,200 - 0,301 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)





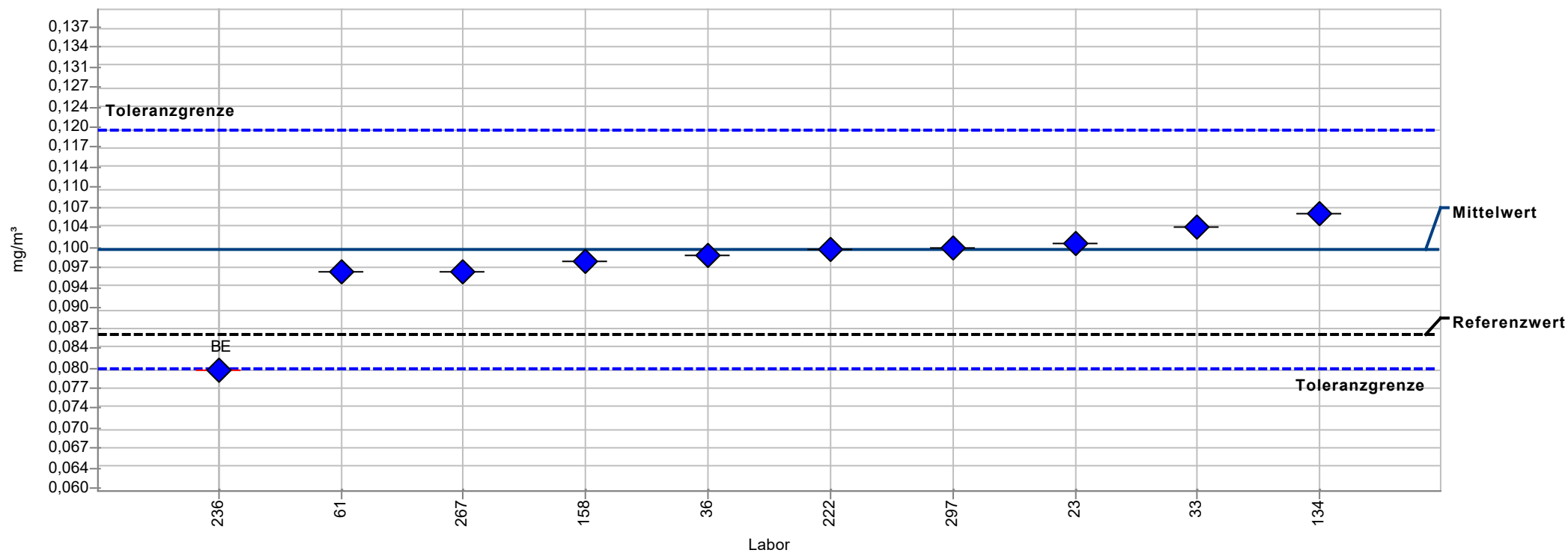
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Butyraldehyd	Mittelwert:	0,731 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 1	Vgl.-Stdabw.:	0,047 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,48%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,655 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,585 - 0,877 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



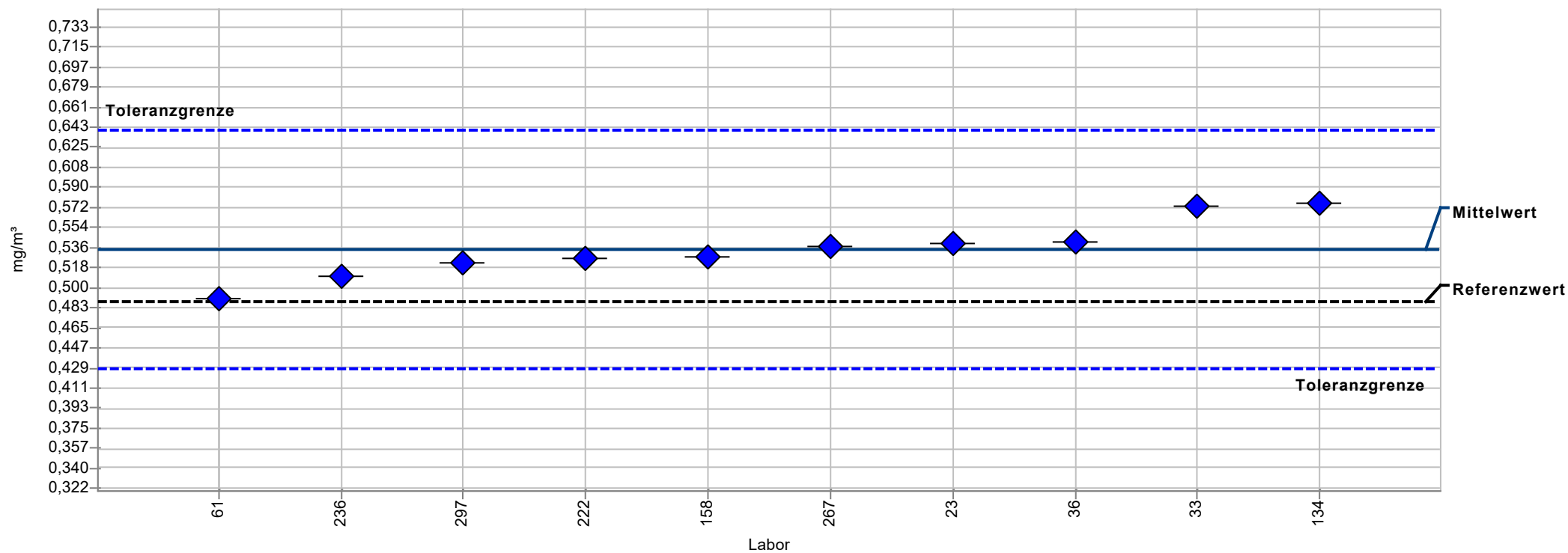
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,100 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 1	Vgl.-Stdabw.:	0,003 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	3,21%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,086 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,080 - 0,120 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



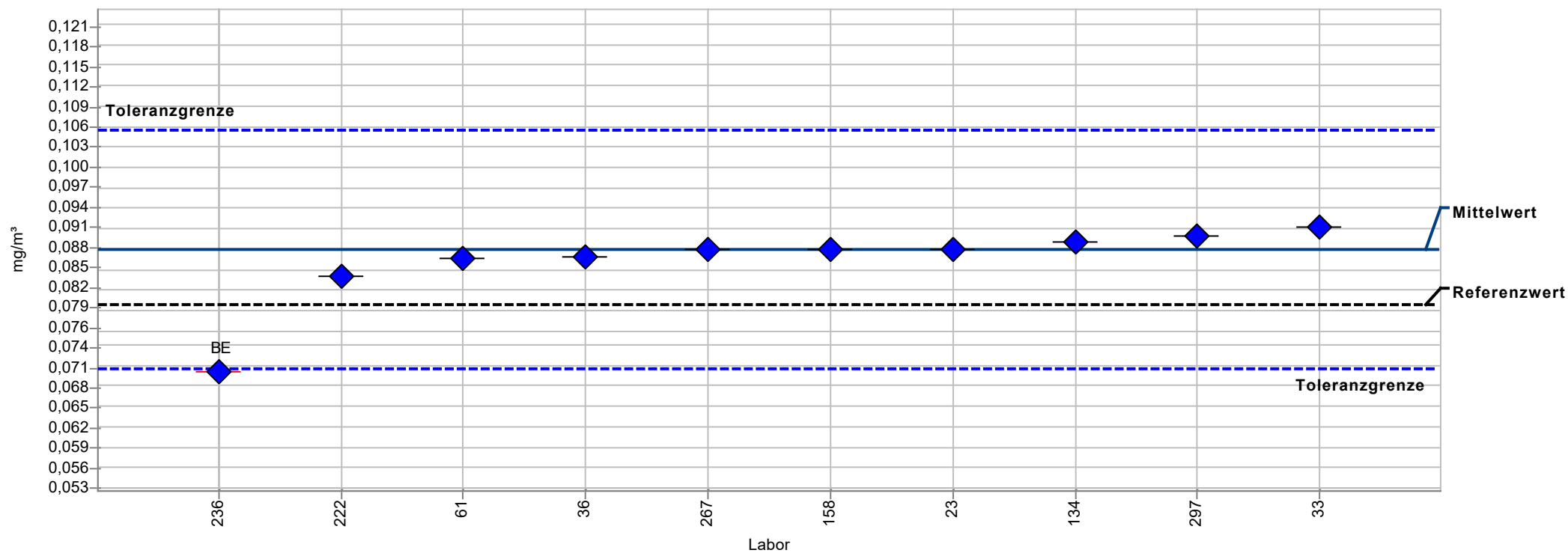
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,534 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 1	Vgl.-Stdabw.:	0,026 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,87%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,488 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,428 - 0,641 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



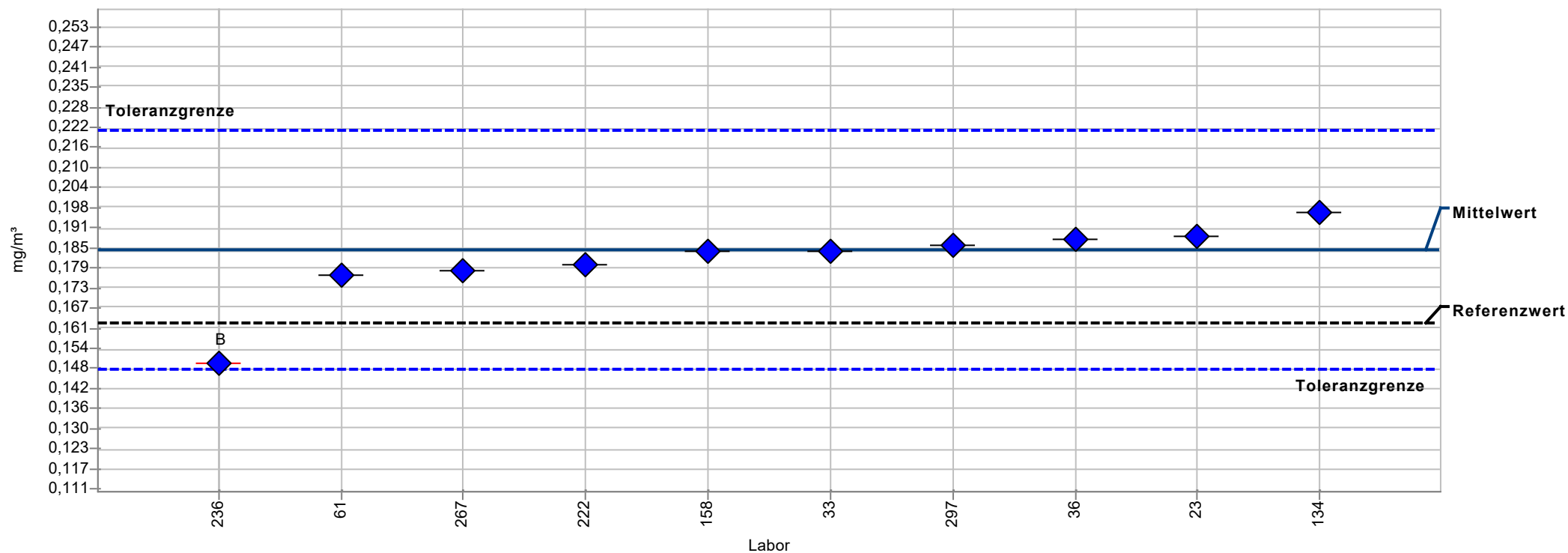
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,088 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 2	Vgl.-Stdabw.:	0,002 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	2,36%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,080 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,070 - 0,106 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



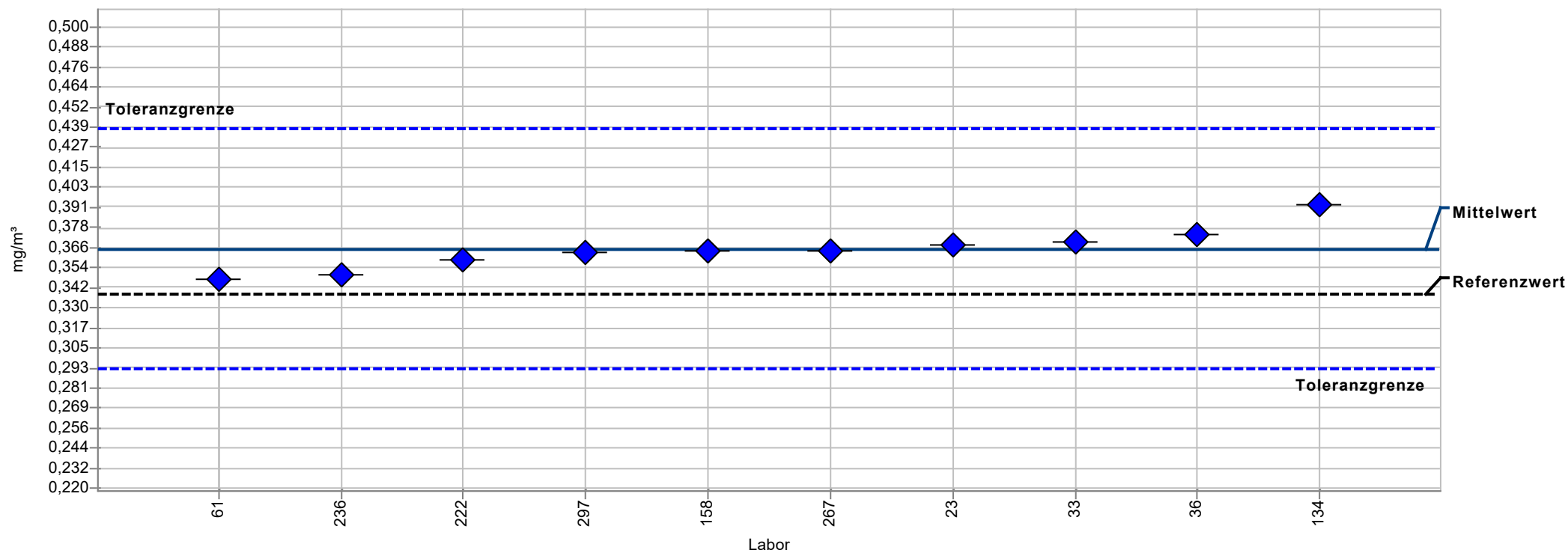
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,185 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 2	Vgl.-Stdabw.:	0,006 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	3,26%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,162 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,148 - 0,222 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



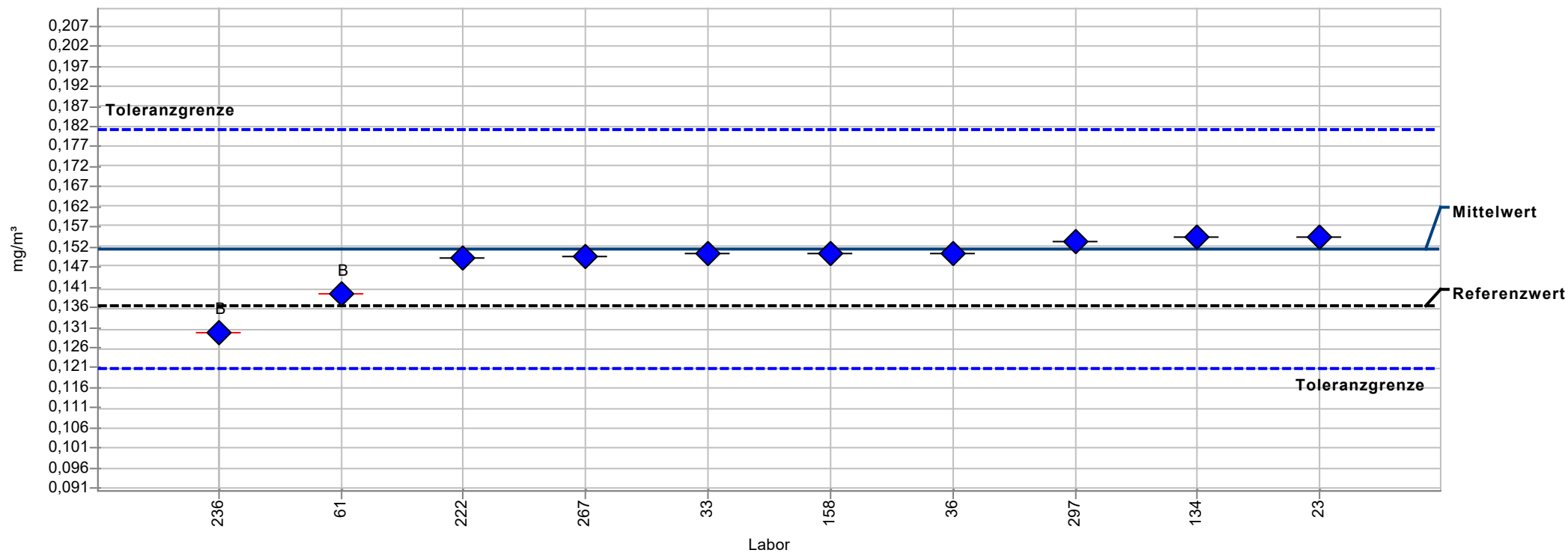
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Propionaldehyd	Mittelwert:	0,365 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 2	Vgl.-Stdabw.:	0,013 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	3,46%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,338 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,292 - 0,438 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



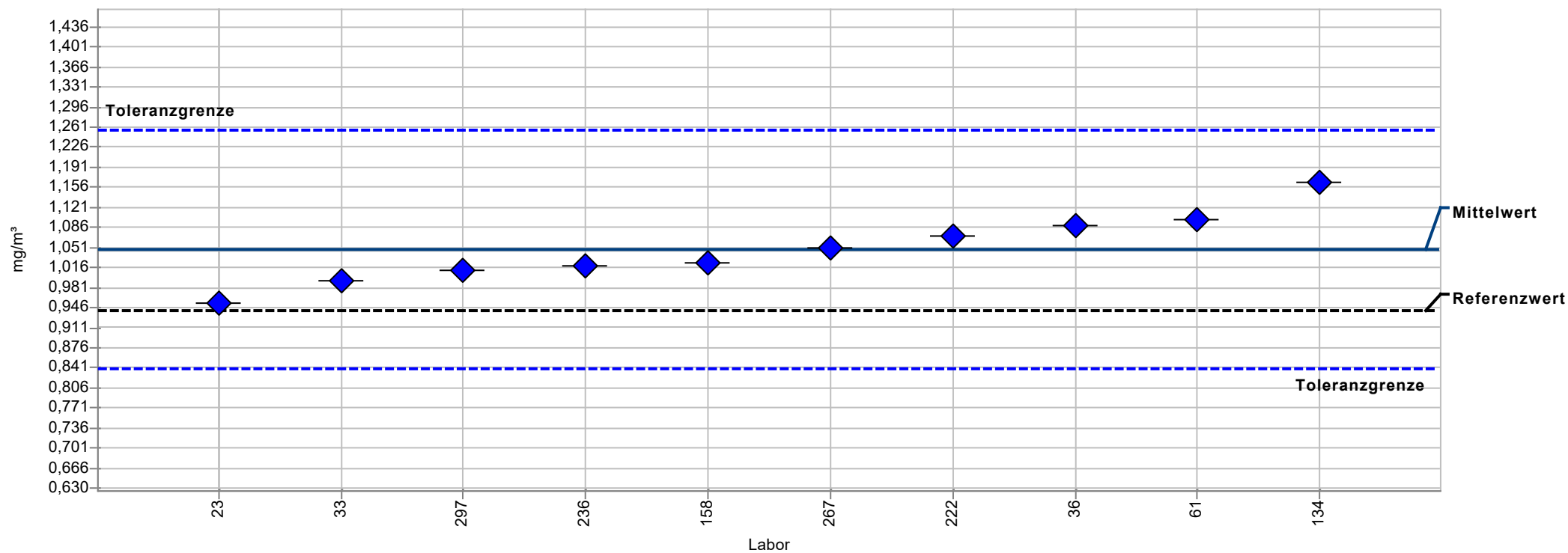
# Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Acetaldehyd	Mittelwert:	0,151 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 3	Vgl.-Stdabw.:	0,002 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	1,41%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,137 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,121 - 0,181 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



## Einzeldarstellung Mittelwerte

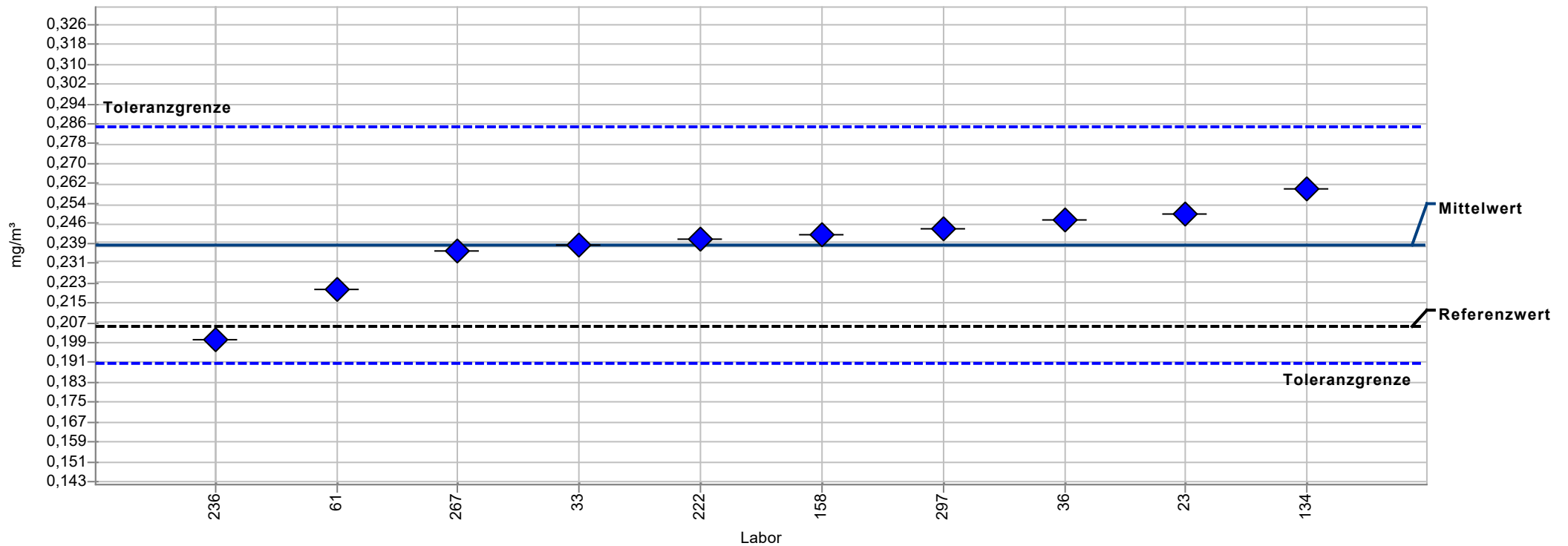
<b>Merkmal:</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Mittelwert:</b>	<b>1,048 mg/m<sup>3</sup></b>
<b>Probe:</b>	<b>Probe 3</b>	<b>Vgl.-Stdabw.:</b>	<b>0,061 mg/m<sup>3</sup></b>
<b>Methode:</b>	<b>ISO 5725-2</b>	<b>Rel. Vergleich-Stdabw.:</b>	<b>5,81%</b>
<b>Rel. Soll-Stdabw.:</b>	<b>10,00%</b>	<b>Referenzwert:</b>	<b>0,941 mg/m<sup>3</sup></b>
<b>Anzahl Labore in Berechnung:</b>	<b>10</b>	<b>Toleranzbereich:</b>	<b>0,838 - 1,257 mg/m<sup>3</sup> ( Z-Score  &lt;= 2,00)</b>





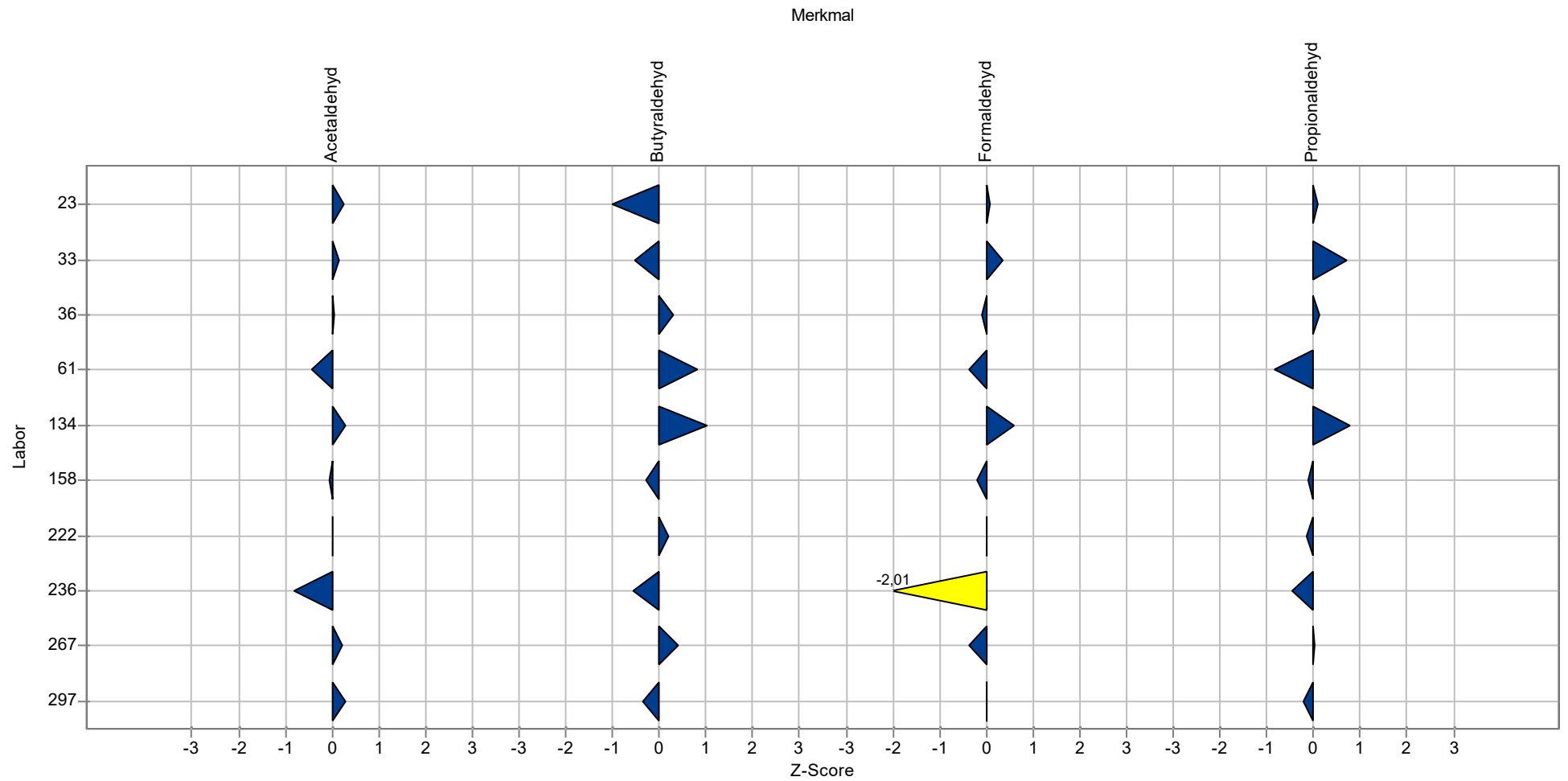
## Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal:	Formaldehyd	Mittelwert:	0,238 mg/m <sup>3</sup>
Probe:	Probe 3	Vgl.-Stdabw.:	0,017 mg/m <sup>3</sup>
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,09%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,205 mg/m <sup>3</sup>
Anzahl Labore in Berechnung:	10	Toleranzbereich:	0,190 - 0,285 mg/m <sup>3</sup> ( Z-Score  <= 2,00)



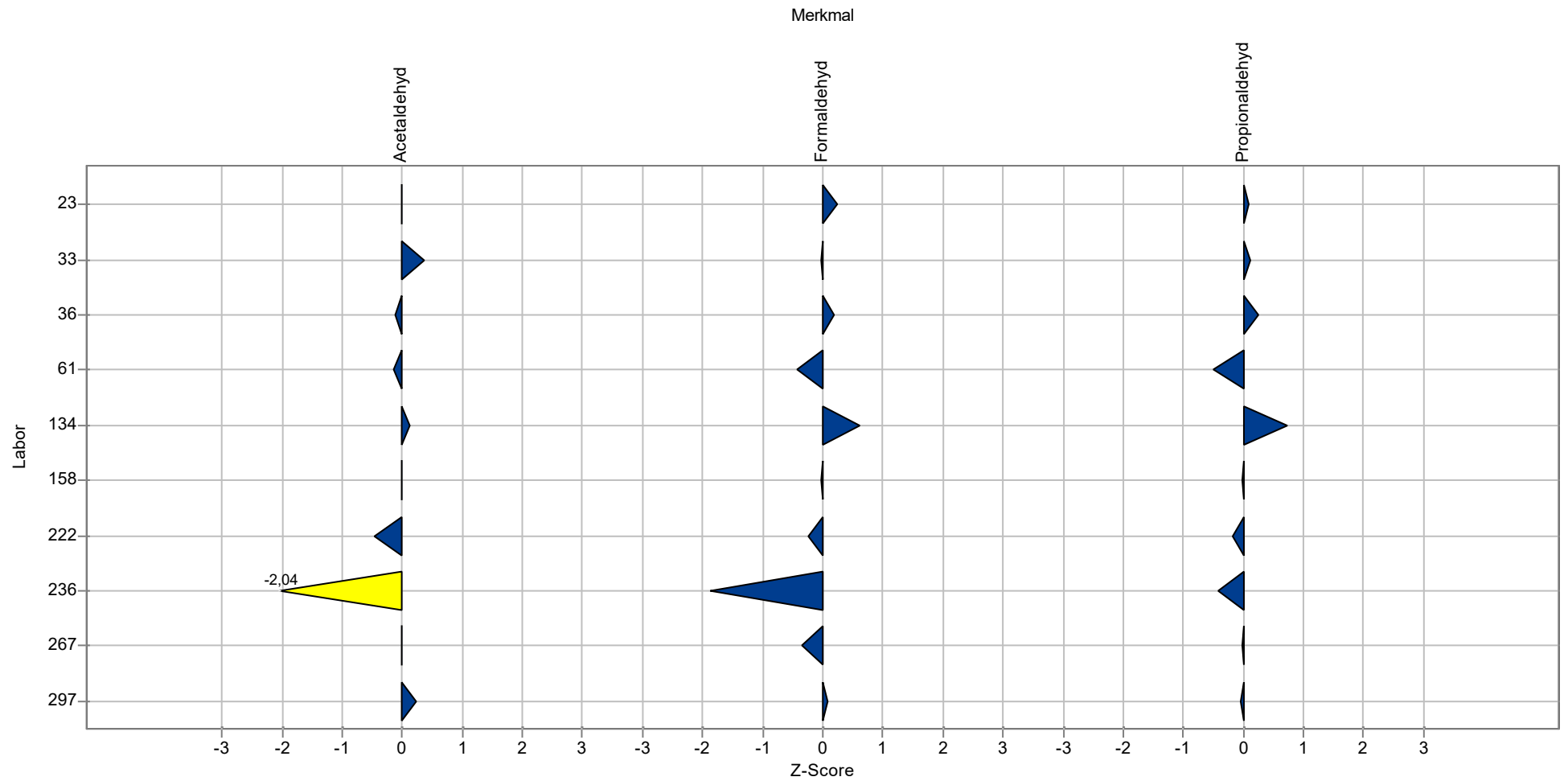
# Übersicht Z-Scores

Probe: Probe 1



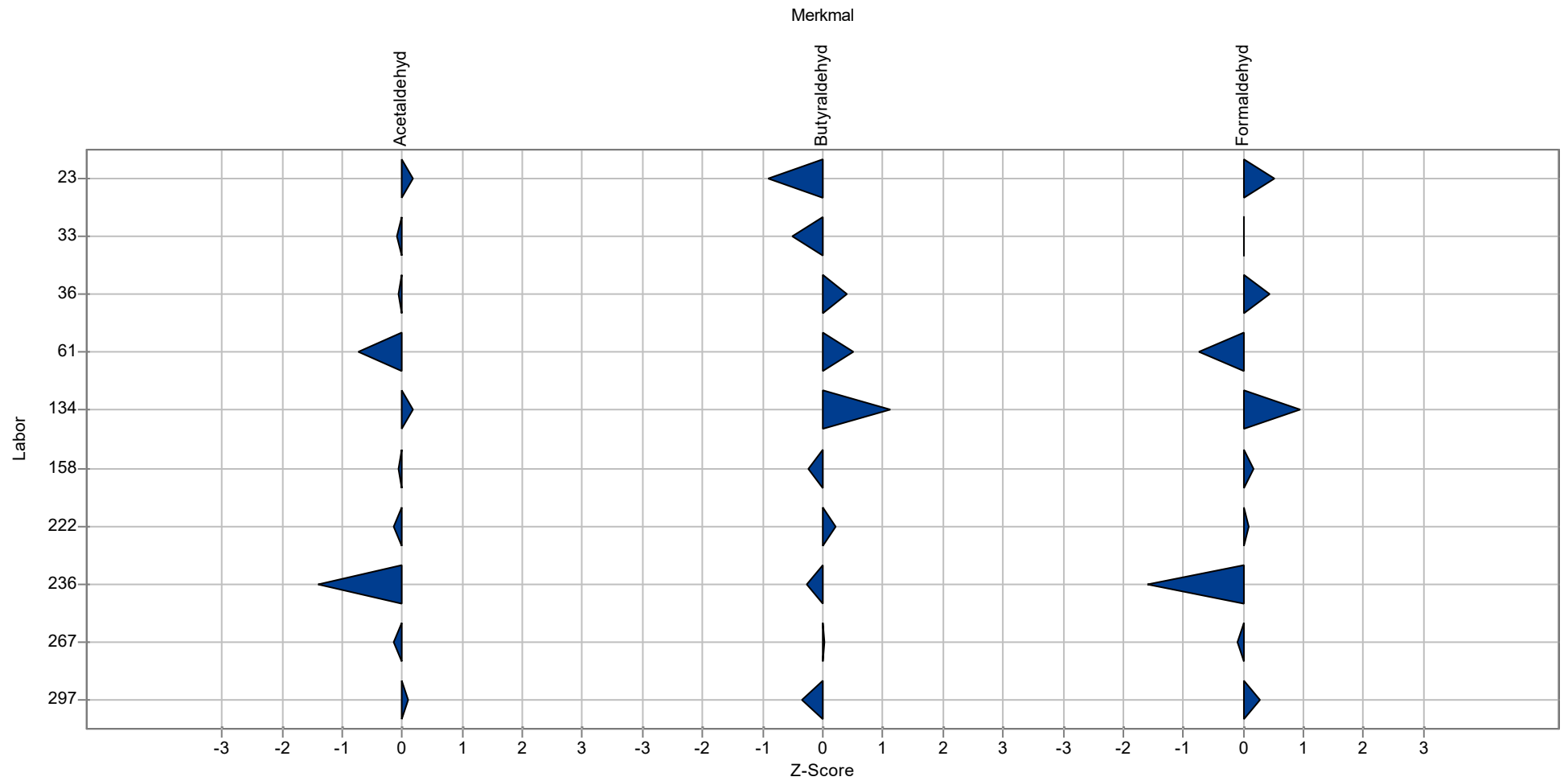
# Übersicht Z-Scores

Probe: Probe 2



# Übersicht Z-Scores

Probe: Probe 3



## Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom	Volumenstrommessung
23	Supelco DNPH Kartuschen	Bivoc	800ml/min	BIOS Definer 220
33	Waters DNPH Siicagel WAT 039550	SKC Personal Air Sampler 224PCMTX8	0,1; 0,15; 0,2 L/min	BIOS Defender 510
36	SupelClean LPD DNPH Adsorbent Cartridge	Hohlbach BiVOC2 B2	1.2 l/min	Bios Definer 220
61	LpDNPH S10x, 350 mg SPe Tube von Supelco	Bivoc 2	1.2 L/min	Bivoc 2
134	Supelco LpDNPH S10	SKC 224 PC XR8	0,7-0,8 l/min	Flow meter 35810MLW Analyt MTC
158	Supelco LpDNPH S10	Gilian LFS-113DC	0,5 L/min	BIOS Defender 510
222	SKC Silicagel Typ DNPH	Sensidyne Gil Air Plus	0,500 l/min.	Mesa Labs Defender 530-L
236	Silicagel (2,4-DNPH)	Sensidyne LFS113	100 mL/min	MesaLabs DryCal Definer 220
267	DNPH cartridge réf. 21014, Supelco	Gilian GilAir Plus	1L/min	Gilibrator 3 (GilAir)
297	DNPH-Kartusche	BIVOC2	0,16 L/min	Rückgeführt durch MesaLabs Defender 520M

Teilnehmer	Probenahmedauer
23	125 min
33	120 Minuten
36	30:00 min
61	33.33 min
134	40-60min
158	20 min, 30 min und 40 min
222	45 Minuten
236	60 Minuten
267	25 min
297	125min

Teilnehmer	Analysenmethode
23	i.A. nach ISO 16000-3 (Aldehyde Ketone)
33	IFA 6045 (XI/09)
36	ISO 16000-3
61	Die Sorption erfolgte an Dinitrophenylhydrazin (DNPH)-Kartuschen mit anschließender HPLC-Auswertung der Hydrazonderivate.
134	DIN ISO 16000-3
158	Bestimmung als Derivate von 2,4- Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNPH) mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatografie (HPLC) und UV-Absorption
222	IFA 7520 2007

## Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 2/2023

Teilnehmer	Analysenmethode
236	ca. IFA 6045:2007
267	ISO 16000-3
297	DIN ISO 16000-3

Teilnehmer	Beginn der Aufarbeitung
23	30.10.2023
33	30.10.2023
36	04.12.2023
61	30.10.2023
134	07.11.2023
158	27.10.2023
236	31.10.23
267	30/10/2023
297	08.11.2023

Teilnehmer	Lagerzeit nach der Probenahme
23	nein
33	24 h im Kühlschrank
36	4°C, die Probenlösungen bleiben bis zu 4 Wochen nach Abschluss des Auftrags im Kühlschrank gelagert. Die Proben werden nach Eingang bis zur Entsorgung in einem Kühlschrank gelagert.
61	1 Tag im Kühlschrank bei 4°C
134	nein
158	Nein
236	im KS für 5 d
267	Analyse direkt nach der Desorption, Analyse der Verdünnungen 15 Tage später (Lagerung der Extrakte im Kühlschrank)
297	Raumtemperatur, ca. 22°C

Teilnehmer	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
23	30.10.2023	Acetonitril HPLC	5 ml
33	31.10.23 - 01.11.2023	Acetonitril	5 ml
36	04.12.2023 - 05-12.2023	Acetonitril	5 mL bzw . +1mL auf 10 mL für die hohen Konzentrationen
61	Untersuchungsende 15.11.2023	Acetonitril eluent, verdünnt mit DNPH-Lösung	1 mL
134	08.11.2023	Acetonitril	2ml

## Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 2/2023

Teilnehmer	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
158	27. und 28.10.2023	Acetonitril	2 x 2 ml und auf 5 aufgefüllt
222		Acetonitril	
236	31.10.23	Acetonitril	3 mL
267	30/10/2023 (dilutions on 15/11/2023)	Acetonitril	5 mL
297	09.11.2023		2,6

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Gekühlter Autosampler
23	HPLC/DAD 20A Shimadzu System	nein
33	HPLC-Anlage von Agilent, System 1100, BinPumpe G1312A, ALS G1313A, DAD G1315A	nein
36	Binäre Pumpe, PDA Detektor , Thermo Vanquish Horizon Autosampler (mit Kühlfunktion)	Ja, 10°C
61	binäre Pumpe, DAD, Hip-sampler alles von Agilent	nein
134	HPLC System Dionex Ultimate 3000	nein
158	Agilent HPLC mit DAD-UV Detektor	Nein
222	HPLC mit UV-Detektion	
236	quaternäre Pumpe, DAD-Detektor, Standard-ALS	nein
267	Agilent HPLC-DAD 1260	Nein, Raumtemperatur

Teilnehmer	Trennsäule	Laufmittel
23	Synergie 4µm Hydro-RP 80A LC Column 250x4,6mm	A: Wasser; B: Acetonitril mit 5% Wasser (V/V)
33	Multospher 120 RP 18 AQ-3, 125 * 4 mm, 3 µm	Acetonitril/Wasser
36	Dr.Maisch Grace Grom-Sil ods-5, GromSil 120, 200mm, 3.0mm, 3.0Å, GSOD50312s2002	Acetonitril: Wasser 6:4, Acetonitril: Wasser 95:5, gradient
61	Nucleodur C18 Isis 3 mum	ACN : H2O = 70 : 30; Gradient 95 : 5
134	Allure AK 5µm 200x4,6mm Restek	Acetonitril/ Wasser Gradient
158	Hypersil ODS 4.0 x 250mm 5 Micron	Von 60% Acetonitril bis 100% Acetonitril in 30 min
236	Pursuit 3 C18 100x2.0 mm	Wasser/Acetonitril
267	Waters Symmetry C18, 250 mm x 4.6 mm x 5 µm	Acetonitril/Wasser

Teilnehmer	Flussrate HPLC	Messwellenlänge	Säulentemperatur
23	1ml/min	360nm	25 Grad
33	1,2 ml/min	365 nm	Raumtemperatur
36	0.5 mL/min	360 nm, + DAD Array	40°C
61	0.5 mL/min	sig = 365.4; Ref =590.10	30 °C

## Ringversuch Aldehyde mit eigener Probenahme 2/2023

Teilnehmer	Flussrate HPLC	Messwellenlänge	Säulentemperatur
134	1,5 ml/min	360nm	30°C
158	1,000 ml/min	360 nm	30°C
236	0,2 mL/min	360 nm	33 °C
267	1.5 mL/min	365 nm	25 °C

Teilnehmer	Kalibrierstandard
23	fertiger Mix Standard Neochema
33	gekaufte Einzelstandards, Fa. Neochema
36	Merck Supelco Standard Mix, zertifiziertes Referenzmaterial
61	fertiger Mix, Kalibration Accu Standard, Ktr. supelco
134	Fertiger Mix , Hersteller Supelco
158	Der Standard wurde aus Reinsubstanzen folgender Firmen hergestellt: Supelco, Restek, Dr. Ehrensdorfer, Sigma-Aldrich
236	Einzelstandards; Supelco
267	Fertigmischung von Supelco

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
23	nein
33	nein
36	Nein. Es wurden QC Standard mitgeführt um die Stabilität der Chromatografie sicher zu stellen. Mittels Blindwertbestimmung werden mögliche Kontaminationsquellen im Labor überwacht.
61	Nein
134	nein
158	Es wurde ein unabhängiger Kontrollstandard verwendet
236	ja
267	Nein