

Ringversuche für Gefahrstoffmessstellen – Ergebnismitteilung

Ringversuch Aldehyde 2024 mit eigener Probenahme 2

13. - 14. November 2024

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 1

Labor	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
66	0,816	-0,69	0,127	-1,08	0,568	-0,26	0,148	0,00
77					0,586	0,04		
122	0,822	-0,62	0,125	-1,22	0,566	-0,30	0,141	-0,47
159	0,916	0,45	0,154	0,81	0,598	0,25	0,133	-1,01
170	0,493	-4,38 BE	0,110	-2,28 E	0,532	-0,88	0,102	-3,11 E
231	0,857	-0,22	0,137	-0,38	0,564	-0,33	0,147	-0,07
250	0,962	0,97	0,180	2,61 E	0,696	1,93 B	0,177	1,97
259	0,798	-0,89	0,138	-0,33	0,574	-0,15	0,144	-0,27
267	0,880	0,04	0,131	-0,82	0,608	0,43	0,161	0,87
284	0,913	0,41	0,154	0,81	0,592	0,15	0,162	0,95
285	0,907	0,35	0,164	1,51	0,621	0,65	0,171	1,55
298	0,880	0,04	0,145	0,18	0,630	0,80	0,135	-0,88
517	0,892	0,17	0,145	0,18	0,561	-0,38	0,155	0,47
-	-	--	-	--	-	--	-	--
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		13		12	
Mittelwert	0,877		0,142		0,583		0,148	
Vergleich-Stdabw.	0,050		0,019		0,028		0,020	
Rel. Vergleich-Stdabw.	5,65 %		13,24 %		4,81 %		13,47 %	
Referenzwert	0,855		0,145		0,553		0,157	
Soll-Stdabw.	0,088		0,014		0,058		0,015	
Rel. Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %		10,00 %	
untere Toleranzgrenze	0,701		0,114		0,467		0,118	
obere Toleranzgrenze	1,052		0,171		0,700		0,178	
Anzahl B-Ausreißer	1				1			

Labor	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	1		2				1	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	11		12		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} > 3,50$								

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Probe 2

Labor	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
66	0,911	-0,87	0,333	-1,65	0,170	0,97
77					0,149	-0,39
122	0,933	-0,65	0,347	-1,30	0,144	-0,71
159	1,087	0,90	0,408	0,23	0,149	-0,39
170	0,923	-0,75	0,375	-0,60	0,142	-0,84
231	0,966	-0,31	0,383	-0,40	0,139	-1,03
250	1,076	0,79	0,472	1,83	0,173	1,18
259	0,923	-0,74	0,374	-0,64	0,150	-0,31
267	1,000	0,03	0,360	-0,97	0,162	0,47
284	1,028	0,31	0,426	0,68	0,153	-0,13
285	1,050	0,53	0,455	1,40	0,165	0,65
298	1,050	0,53	0,370	-0,73	0,170	0,97
517	1,021	0,24	0,485	2,16 E	0,148	-0,45
-	-	--	-	--	-	--
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		13	
Mittelwert	0,997		0,399		0,155	
Vergleich-Stdabw.	0,064		0,050		0,012	
Rel. Vergleich-Stdabw.	6,40 %		12,55 %		7,51 %	
Referenzwert	0,982		0,397		0,145	
Soll-Stdabw.	0,100		0,040		0,015	
Rel. Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
untere Toleranzgrenze	0,798		0,319		0,124	
obere Toleranzgrenze	1,197		0,479		0,186	
Anzahl Einzelwerte außerhalb der			1			

Labor	Acetaldehyd	Z-Score	Butyraldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score
Toleranzgrenzen						
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} > 3,50$						

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

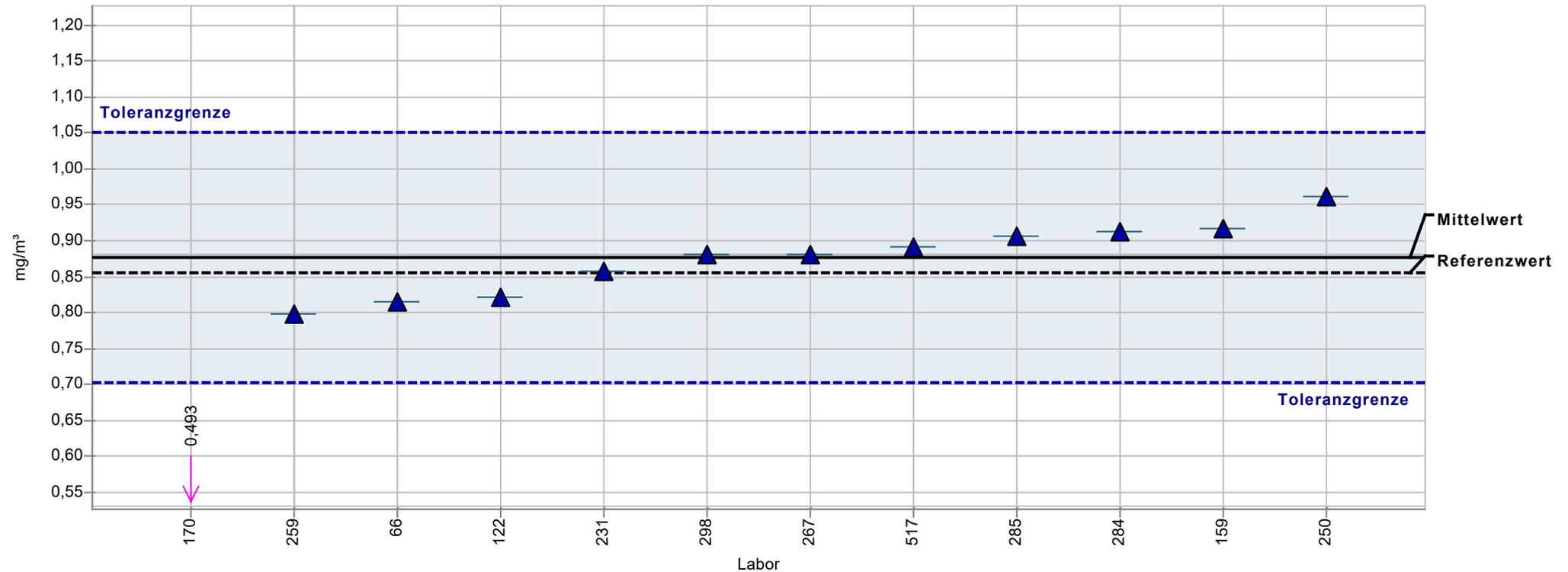
Probe 3

Labor	Acetaldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
66	0,355	-0,51	0,408	-0,15	0,94	-1,27
77			0,428	0,35		
122	0,349	-0,67	0,397	-0,41	1,04	-0,37
159	0,376	0,05	0,399	-0,37	1,00	-0,76
170	0,220	-4,12 BE	0,390	-0,58	0,83	-2,33 E
231	0,364	-0,27	0,395	-0,46	1,12	0,34
250	0,398	0,64	0,460	1,11	1,22	1,28
259	0,339	-0,95	0,400	-0,35	1,05	-0,33
267	0,381	0,18	0,426	0,28	1,17	0,78
284	0,395	0,56	0,417	0,07	1,20	1,06
285	0,387	0,34	0,432	0,43	1,24	1,45
298	0,390	0,42	0,450	0,87	1,06	-0,21
517	0,382	0,21	0,382	-0,78	1,12	0,34
–	–	--	–	--	–	--
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		13		12	
Mittelwert	0,374		0,414		1,08	
Vergleich-Stdabw.	0,020		0,024		0,12	
Rel. Vergleich-Stdabw.	5,27 %		5,75 %		11,13 %	
Referenzwert	0,364		0,384		1,13	
Soll-Stdabw.	0,037		0,041		0,11	
Rel. Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
untere Toleranzgrenze	0,299		0,331		0,87	
obere Toleranzgrenze	0,449		0,497		1,30	
Anzahl B-Ausreißer	1					

Labor	Acetaldehyd	Z-Score	Formaldehyd	Z-Score	Propionaldehyd	Z-Score
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	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)	11		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} > 3,50$						

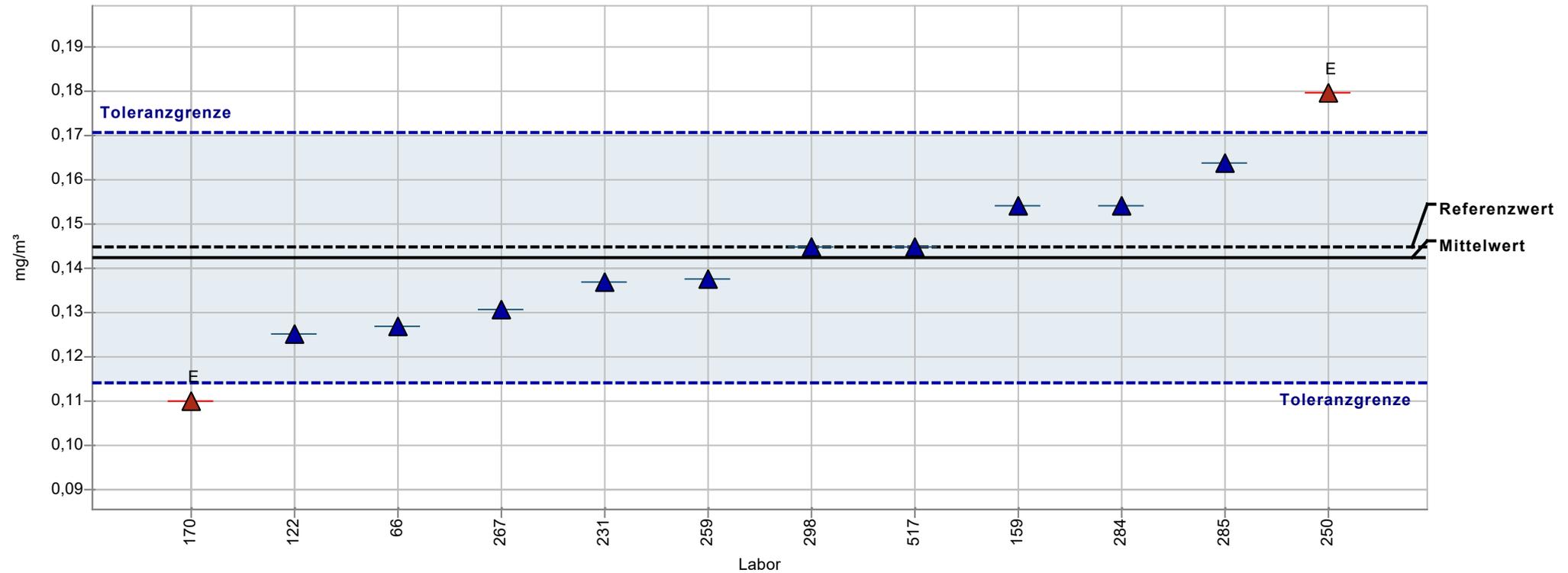
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,877 mg/m ³
Merkmal:	Acetaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,050 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,65%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,855 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	12	Toleranzbereich:	0,701 - 1,052 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



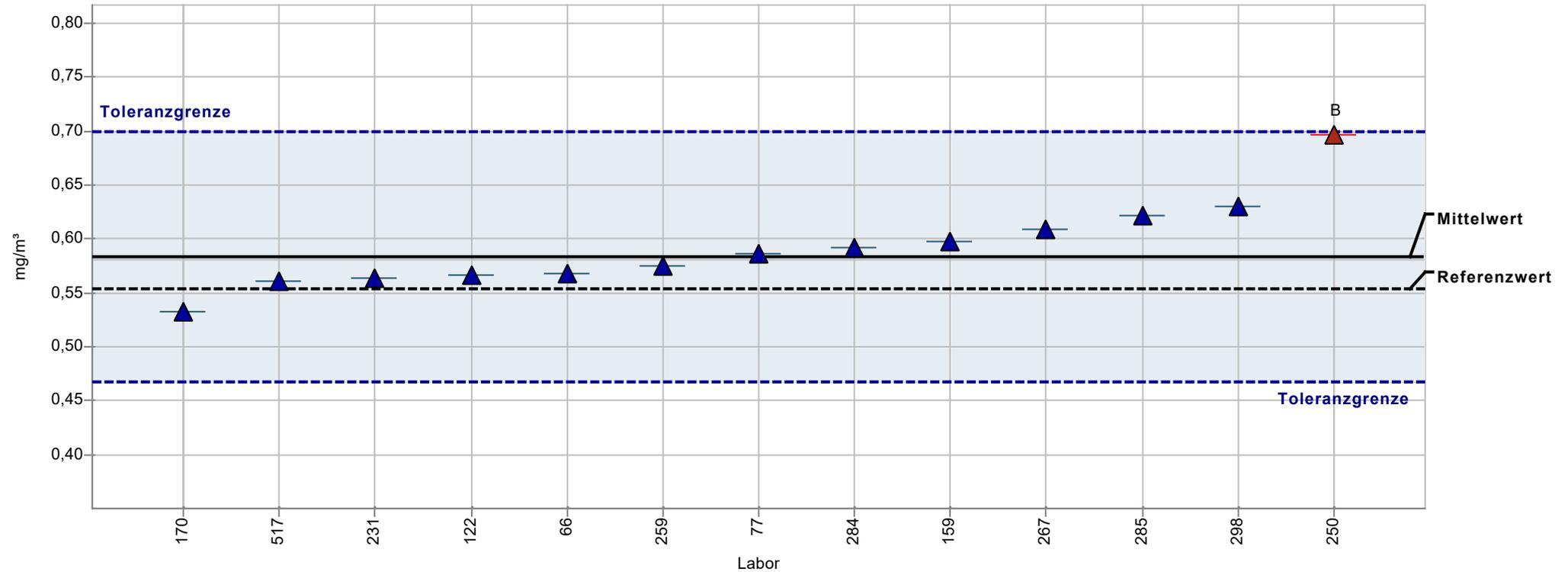
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,142 mg/m ³
Merkmal:	Butyraldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,019 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	13,24%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,145 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	12	Toleranzbereich:	0,114 - 0,171 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



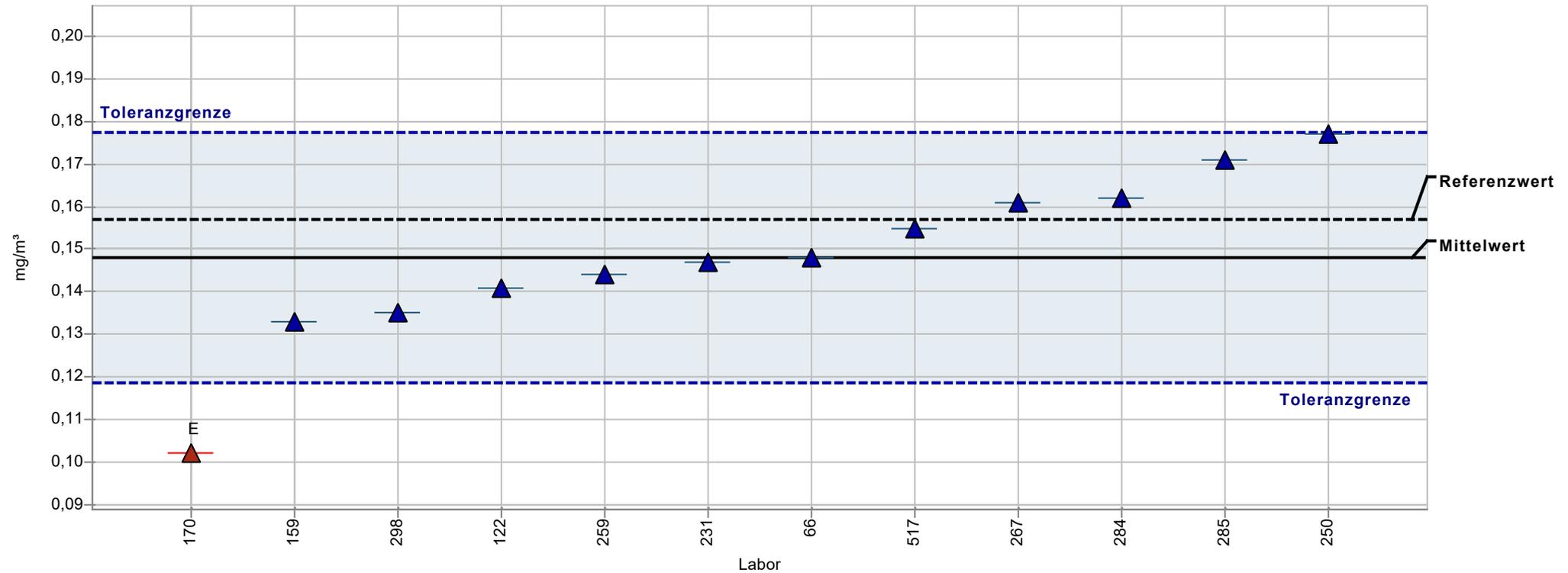
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,583 mg/m ³
Merkmal:	Formaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,028 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	4,81%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,553 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	13	Toleranzbereich:	0,467 - 0,700 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



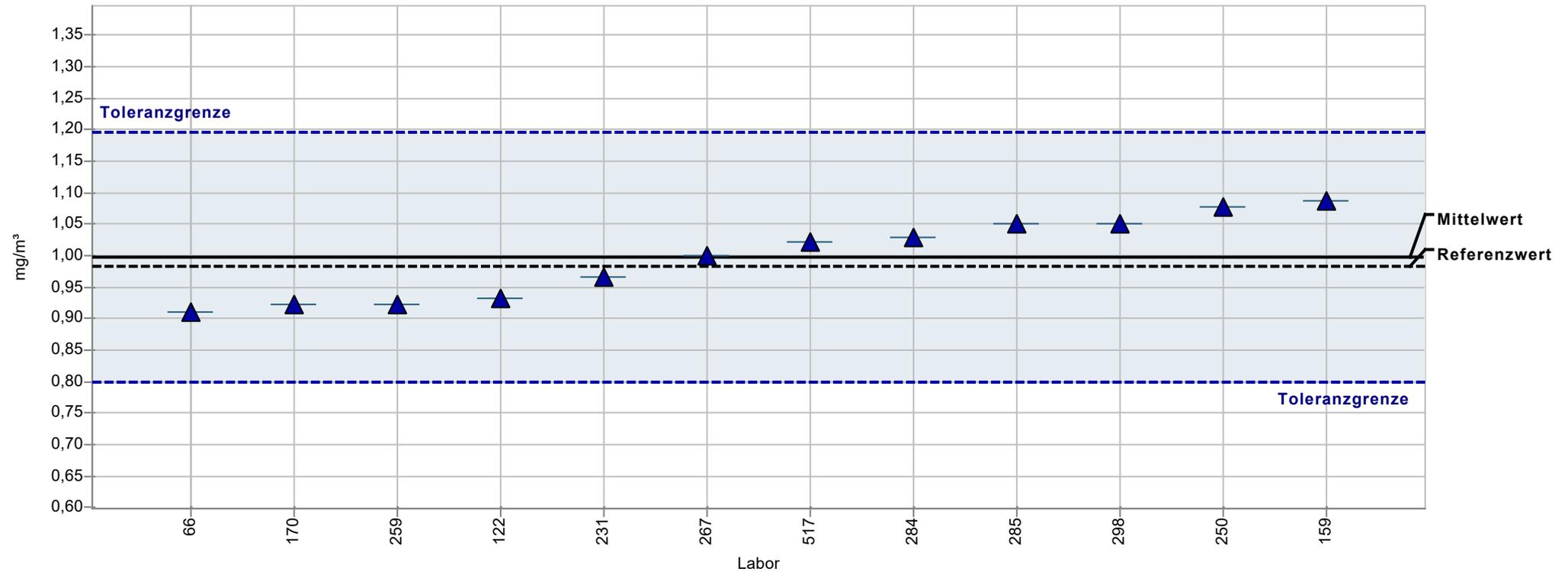
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,148 mg/m ³
Merkmal:	Propionaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,020 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	13,47%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,157 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	12	Toleranzbereich:	0,118 - 0,178 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



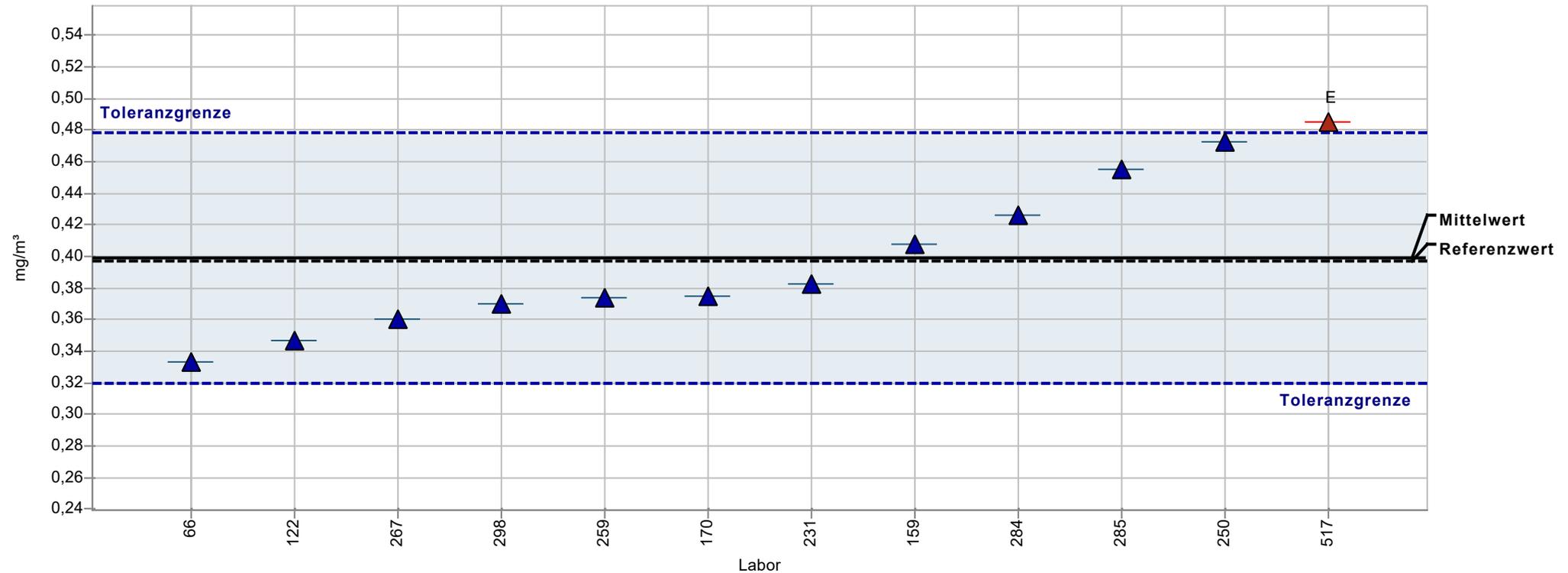
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,997 mg/m ³
Merkmal:	Acetaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,064 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	6,40%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,982 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	12	Toleranzbereich:	0,798 - 1,197 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



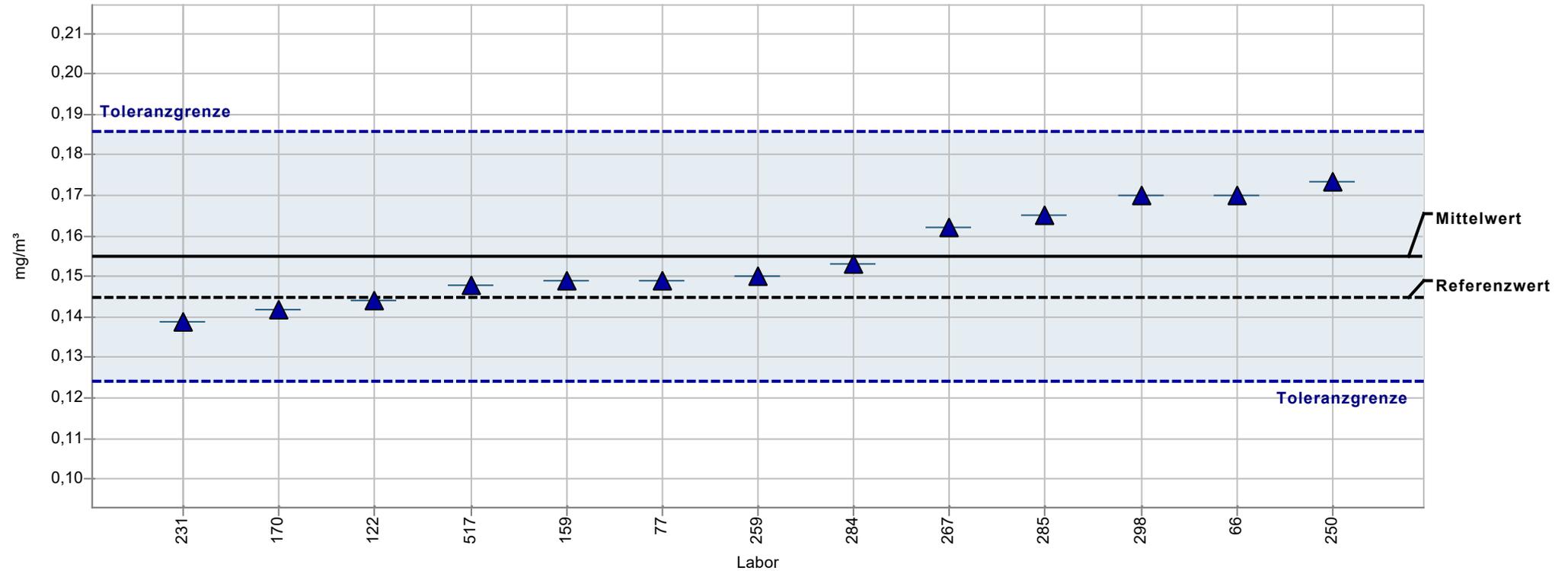
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,399 mg/m ³
Merkmal:	Butyraldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,050 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	12,55%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,397 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	12	Toleranzbereich:	0,319 - 0,479 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



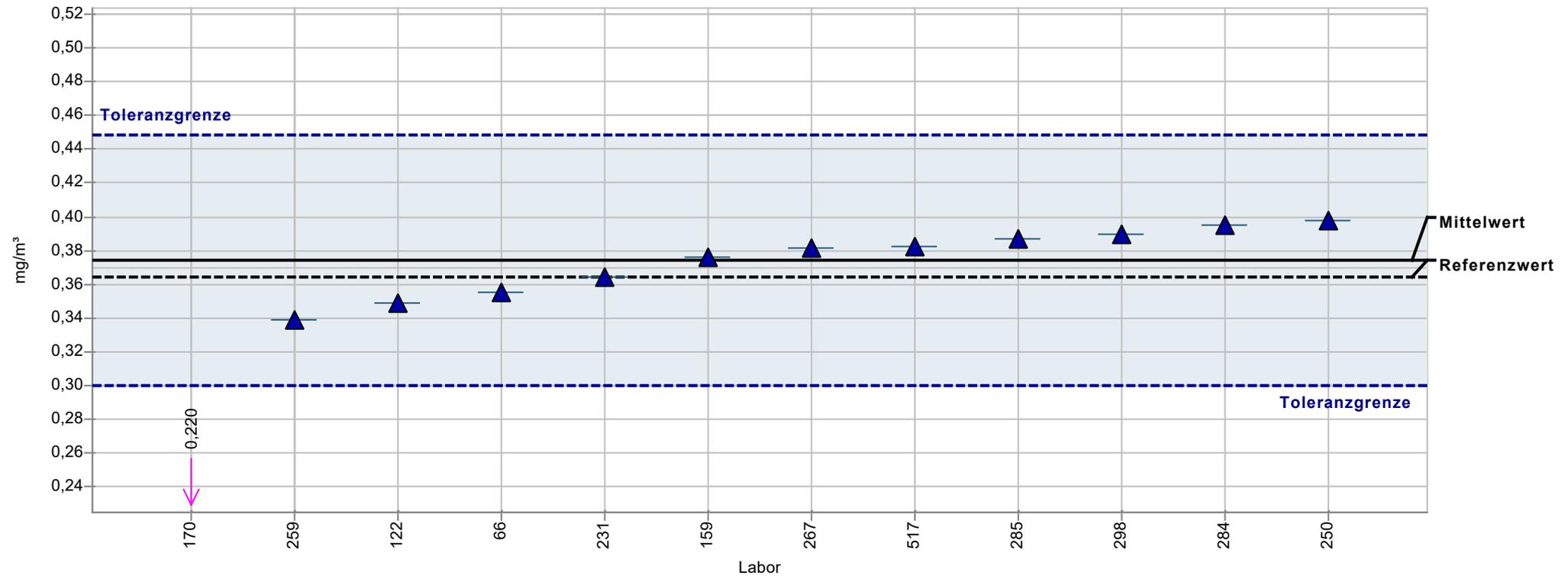
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	2	Mittelwert:	0,155 mg/m ³
Merkmal:	Formaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,012 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	7,51%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,145 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	13	Toleranzbereich:	0,124 - 0,186 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



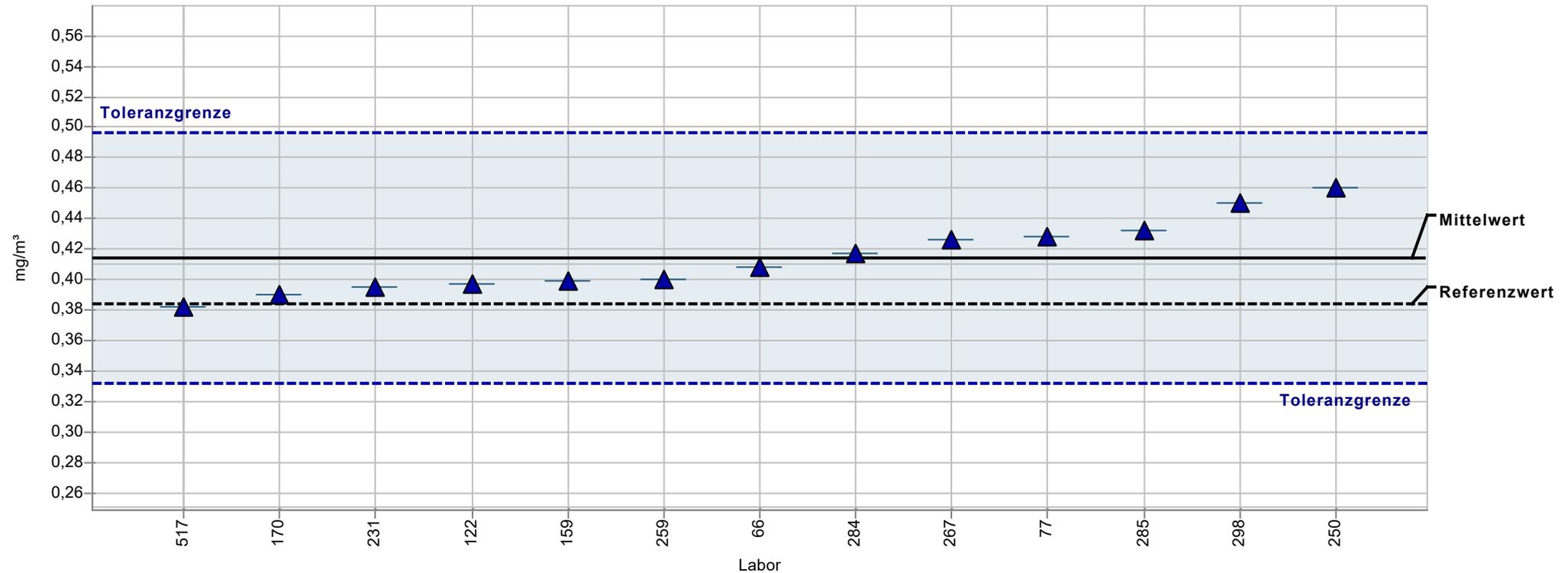
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	0,374 mg/m ³
Merkmal:	Acetaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,020 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,27%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,364 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	12	Toleranzbereich:	0,299 - 0,449 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



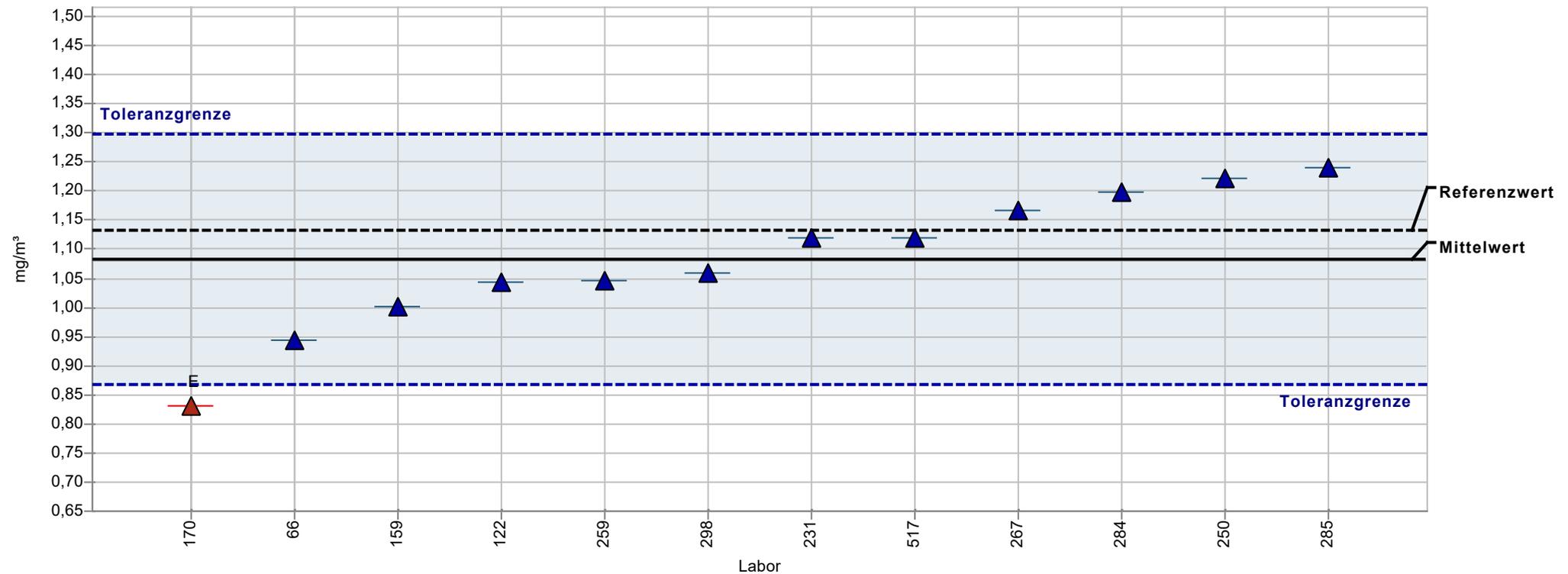
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	0,414 mg/m ³
Merkmal:	Formaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,024 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	5,75%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	0,384 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	13	Toleranzbereich:	0,331 - 0,497 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



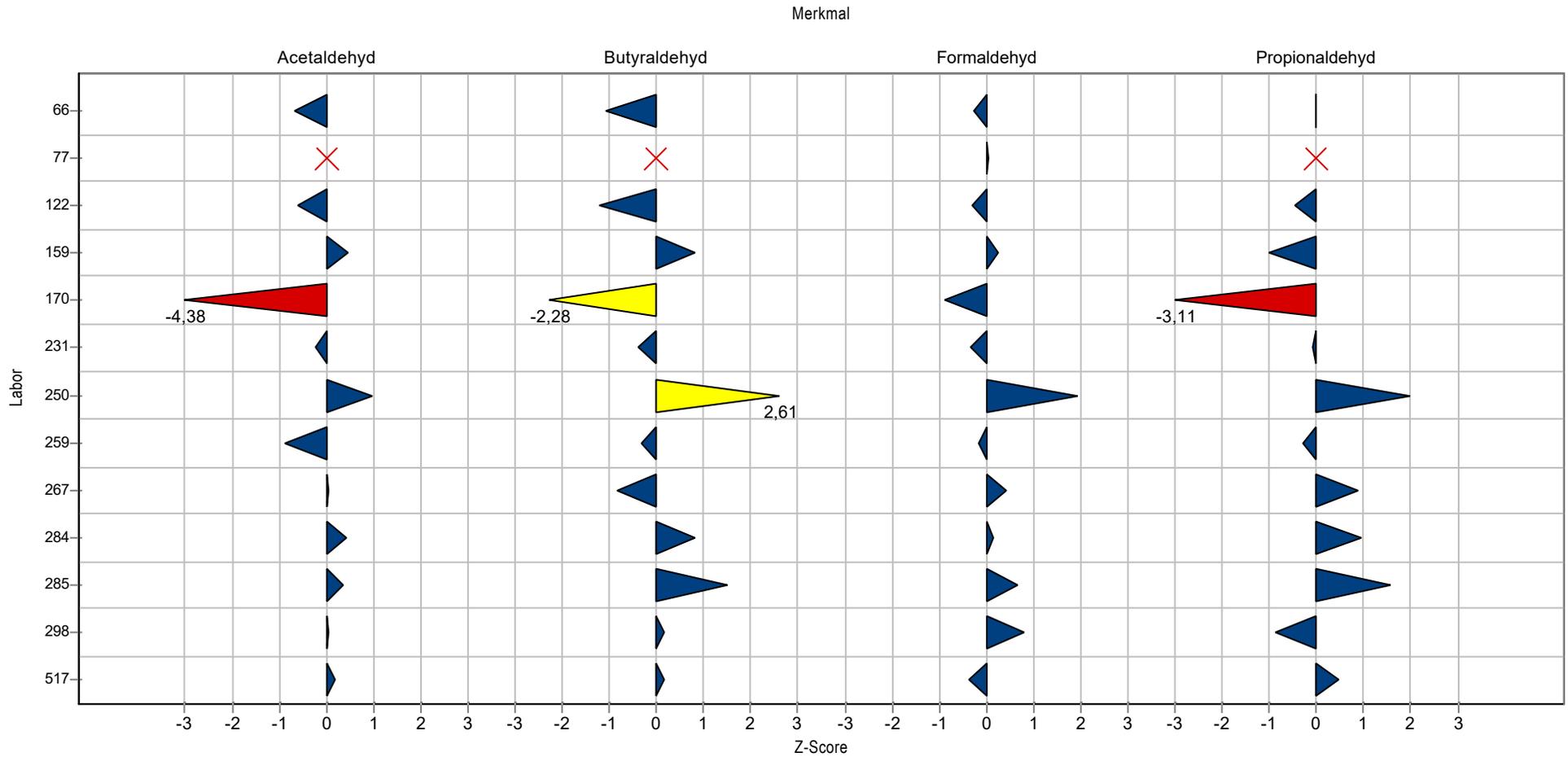
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	1,08 mg/m ³
Merkmal:	Propionaldehyd	Vergleich-Stdabw.:	0,12 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	11,13%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00%	Referenzwert:	1,13 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer:	12	Toleranzbereich:	0,87 - 1,30 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



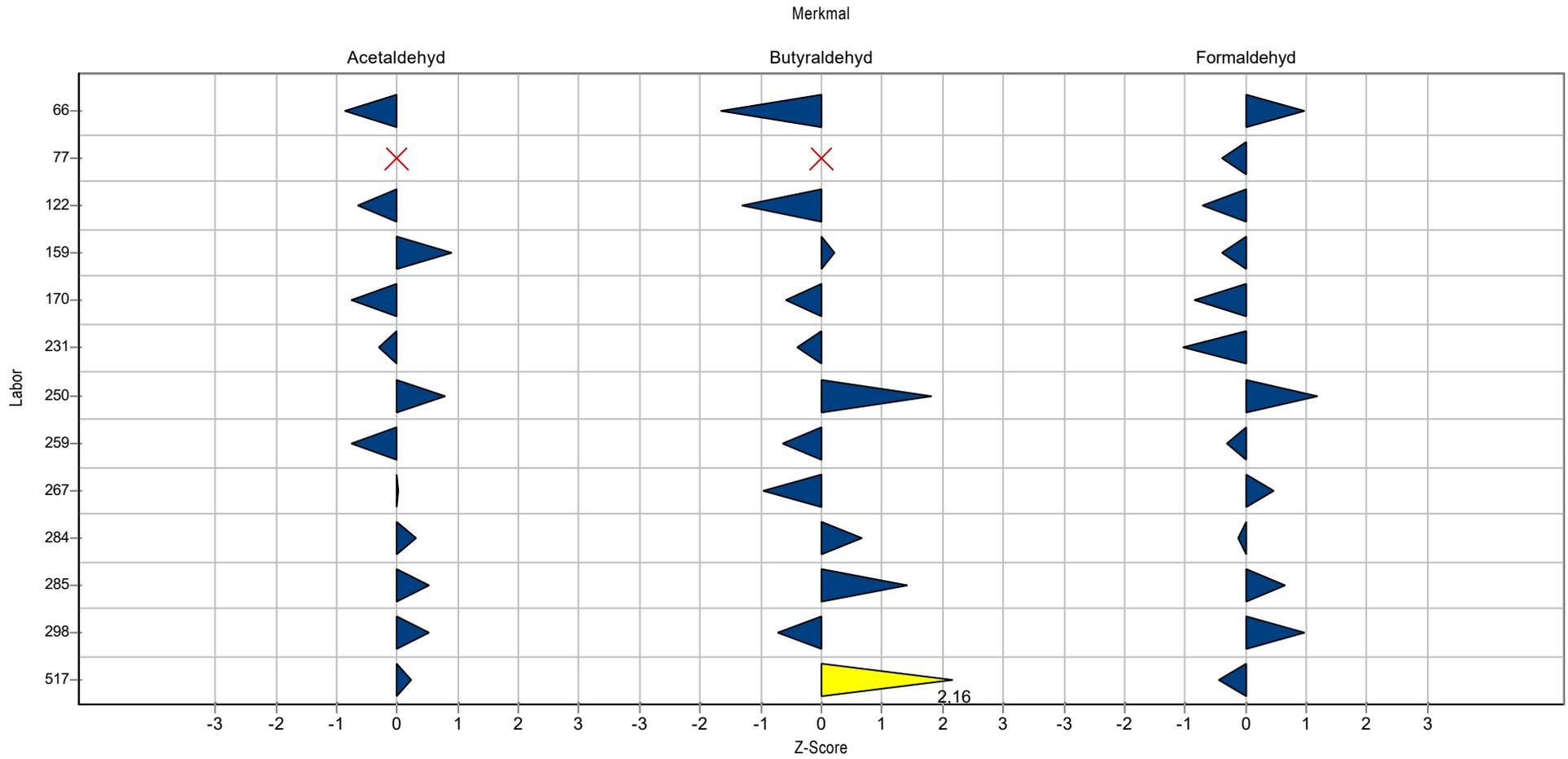
Übersicht Z-Scores

Probe: 1



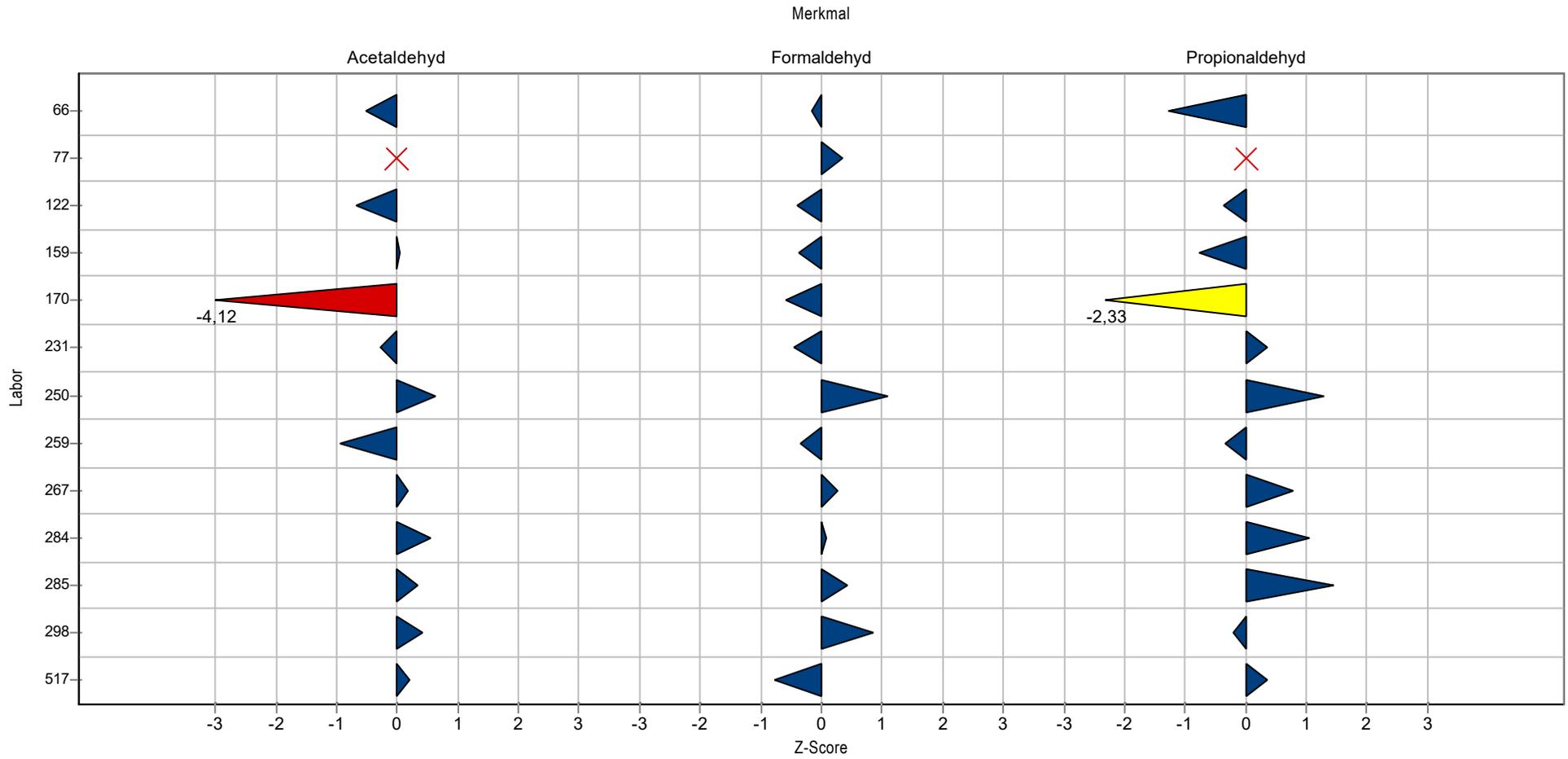
Übersicht Z-Scores

Probe: 2



Übersicht Z-Scores

Probe: 3



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträgertyp	Probenahmepumpe	Volumenstrom
66	DNPH-Röhrchen	GSA SG 350	330 - 345 m ³ /min
77	LpDNPH S10	Gilian GilAir Plus	1000 ml/min
122	DNPH	Gil Air 2 Plus	1200 ml/min
159	Sep-Pak-XPoSure-Kartusche	GSA SG4000	1,0 l/min
170	LpDNPH S10L Cartrige	GilAir Plus	1000ml/min
231	Waters XPosure	GilAir Plus von Sensidyne	0,33 l/min
250	Supelco Lp-DNPH-Kartuschen	Holbach BIVOC 2 (Umw eltanalytik Holbach GmbH)	1 L/min
259	Supelco S10 21026-U	Gilian 5000, Gilian GilAir Plus	0,33 l/min; 1,00 l/min; 1,33 l/min
267	DNPH cartridge, Supelco	Gilian GilAir Plus	1L/min
284	Supelco LpDNPH S10	Desaga GS 312	1,0 L/Min
285	DNPH Probenträger	SKC Universal-Probenpumpe 224-PCXR8	0,5 bis 0,6 L/min
298	Supelco LpDNPH S10L	SKC Sampler, Model 224-PCXR8	1 l/min
517	DNPH-Kartusche	GilAir plus	323-341 ml/min

Teilnehmer	Volumenstrommessung
66	Strömungsmesser Analyt-MTC
77	TSI 4146F
122	Defender 520 Medium Flow APMC-370 GPT
159	Kolbenhubmessgerät Defender 510-H
170	BIOS-Defender
231	TSI 4100
250	Automatische Volumenstromregelung der Pumpe. Rückführung erfolgt mit Hilfe von DAkKS-kalibrierten Durchflussmessgeräten.
259	Primärkalibrator 4146 des Herstellers TSI (Thermischer Massflussensor)
267	Gilibrator 3 (GilAir)
284	keines
285	Mesalab Defender 510M
298	DryCal
517	Durchflussmesser Analyt-MTC

Aldehyde 2024 mit eigener Probenahme 2

Teilnehmer	Probenahmedauer	Analysenmethode	Beginn der Aufarbeitung
66	120 Minuten	HPLC-DAD nach Derivatisierung und Desorption	19.11.2024
77	60 min	DIN ISO 16000-3	
122	60 min	DIN EN ISO 16000-3:2023-12	unmittelbar nach der jeweiligen Probenahme (13.11 bzw . 14.11)
159	2h, 1h, 30min	interne-Methode	18.11.2024
170	120 min	DIN ISO 16000-3	21.11.2024
231	120 Minuten	IFA Arbeitsmappe 6045 (12/2023)	15.11.2024
250	50 min	DIN ISO 16000-3 (2023-12)	18.11.2024
259	120 min; 60 min; 15 min	DIN ISO 16000-3:2013	21.11.2024
267	25 min	ISO 16000-3	18.11.2024
284	30 Minuten	DIN ISO 16000-3	13.11.24 (Probe 1); 14.11.2024 (Proben 2 und 3)
285	60, 80 und 90 Minuten	DIN EN 16000-3 (2023-12)	26.11.2024
298	100 Minuten	IFA 6045	
517	120 Minuten	HPLC/DAD	19.11.2024

Teilnehmer	Lagerzeit nach Aufarbeitung
66	Kühlschrank
122	Kühlschrank bis Versand an das Labor am 18.11.
159	48h bei RT
170	2h Kühlschrank
231	3 Tage im Kühlschrank
250	k.A.
259	Kühlschrank
267	Analyse direkt nach der Desorption, Analyse der Verdünnungen 15 Tage später (Lagerung der Extrakte im Kühlschrank)
284	DNPH-Kartuschen aus Probe 1: 4 Tage im Kühlschrank, 1 Tag in Kühlbox (Transport), 1 Tag ungekühlt (Versand an Labor); DNPH-Kartuschen aus Proben 2 und 3: 3 Tage im Kühlschrank, 1 Tag in Kühlbox (Transport), 1 Tag ungekühlt (Versand an Labor)
285	nein
517	Kühlschrank

Teilnehmer	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
122	19.11.24 - 02.12.2024	Acetonitril	

Aldehyde 2024 mit eigener Probenahme 2

Teilnehmer	Datum der Analyse	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
159	20.11. bis 02.12.2024	2,4-DNPH-Lösung	5ml
170	21.11.2024	Acetonitril	5
231	18.11.2024 und 19.11.2024	Acetonitril	10 ml
250	k.A.	k.A.	k.A.
259	21.11. und 22.11.2024	Acetonitril	2 ml
267	18.11.2024	Acetonitril	5 mL
284	26.11.2024	Acetonitril	25 ml
285	26.11.2024	Acetonitirl	2 mL
517	28.11.2024		

Teilnehmer	HPLC-Anlage	Flussrate HPLC
159	Agilent 1100 und 1200	0,8ml/min
170	Shimadzu Nexera LD-20 , DAD	0,8ml/min
231	HPLC Dionex Ultimate 3000/UV	0,70 ml/min
250	k.A.	k.A.
259	LC 2050 (Shimadzu) mit PDA	0,9 ml/min
267	Agilent HPLC-DAD 1260	1,5 mL/min
284	Thermo Fisher Scientific, Vanquish Horizon UPLC mit UV-Detektor	0,500 ml/min
285	Dionex 43000 - Pumpe LPG 3400SD - Detektor DAD-3000 - Sampler WPS-300	1,5 mL/min

Teilnehmer	Laufmittel	Gekühlter Autosampler
159	Methanol/Wasser/Acetonitril	nein
170	Acetonitril / Wasser	20°C
231	Acetonitril	nein
250	k.A.	k.A.
259	A: ACN B: 15% THF in Wasser	15 °C
267	Acetonitril/Wasser	Nein, Raumtemperatur
284	A: 60 % Acetonitril / 40 % Wasser (v/v) B: 95 % Acetonitril / 5 % Wasser (v/v)	Ja, 10°C
285	Gradient ACN:H2O 60:40 --> 100:0	nein

Aldehyde 2024 mit eigener Probenahme 2

Teilnehmer	Trennsäule	Säulentemperatur	Messwellenlänge
159	ODS- Hypersil 250x 4mm, 5µm der Fa. Hew lett Packard (Agilent)	26°C	365nm
170	Restek Allure AK 5 µm 200 * 4,6 mm	30°C	365nm
231	SEPSERV UltraSep ES PAH	40°C	365 nm
250	k.A.	k.A.	k.A.
259	Nucleosil C18 AB 250 mm x 4 mm; 5 µm	42 °C	365 nm
267	Waters Symmetry C18, 250 mm x 4,6 mm x 5 µm	25 °C	365 nm
284	Dr.Maisch Grace Grom-Sil ods-5 (200 x 3,0 mm, 3,0 µm) Art. GSOD50312s2003	40 °C	360 nm
285	Restek Allure AK 5µm 200x4,6 mm	30 °C	360 nm

Teilnehmer	Kalibrierstandard
159	Carbonyl—DNPH Mix 2 Fa. Supelco
170	Fertiger Mix, Sigma-Aldrich, Art. CRM47285
231	Mischstandard von AccuStandard; Kontrollstandard von Neochema
250	k.A.
259	DNPH-Mix 4 Neochema, c = 10 ng/µl für Formaldehyd und Acetaldehyd. Für Propanal und Butanal w urden selbst hergestellte Einzelstandards verw endet: c = 100 ng/µl
267	Fertigmischung von Supelco
284	Fertiger Mix, Sigma-Aldrich, Art. CRM47285
285	Kal: Supelco CRM 47651; Kontrolle: SUpelco CRM 47671; Restek Carb1004 Aldehyde/Ketone (33093)

Teilnehmer	Wiederfindungsraten
159	ja
170	ja
231	Nein
250	k.A.
259	Die Kartuschen w aren nach der Elution farblos (w eiß), d.h. die Wiederfindungsrate beträgt 100 %.
267	Nein
284	Nicht anw endbar, da keine Wiederfindungsproben möglich über Kartuschen.
285	nein