

Ringversuche für Gefahrstoffmessenstellen – Ergebnismitteilung

Ringversuch Anorganische Säuren mit eigener Probenahme, 22. – 23.03.2022

- **Flüchtige anorganische Säuren:
Salzsäure, HCl und Salpetersäure, HNO₃**

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Merkmal Salzsäure

Labor	Probe 1	Z-Score Ausreißertyp	Probe 2	Z-Score Ausreißertyp	Probe 3	Z-Score Ausreißertyp
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
4	1,740	-0,29	0,769	0,17	3,250	-0,27
5	1,791	-0,01	0,815	0,78	3,424	0,25
26	1,818	0,14	0,815	0,78	3,660	0,95
39	1,340	-2,52 E	0,580	-2,33 E	2,630	-2,13 E
40	1,970	0,99	0,686	-0,93		
64	2,100	1,72	0,900	1,90	4,100	2,27 E
130	1,660	-0,74	0,770	0,18	3,280	-0,18
154	1,872	0,44	0,839	1,10	3,627	0,86
201	1,980	1,05	0,810	0,71	3,200	-0,42
234	2,069	1,54	0,842	1,14	3,640	0,89
242	1,740	-0,29	0,694	-0,82	3,149	-0,58
245	1,582	-1,17	0,657	-1,31	3,055	-0,86
271	1,641	-0,85	0,652	-1,38	3,080	-0,78
-	-	--	-	--	-	--
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		12	
Mittelwert	1,793		0,756		3,341	
Vergleich-Stdabw.	0,212		0,094		0,379	
Rel. Vergleich-Stdabw.	11,83 %		12,41 %		11,34 %	
Referenzwert	1,784		0,806		3,495	
Soll-Stdabw.	0,179		0,076		0,334	
Rel. Soll-Stdabw.	10,00 %		10,00 %		10,00 %	
unt. Toleranzgr.	1,434		0,605		2,673	
ob. Toleranzgr.	2,151		0,907		4,010	

Labor	Probe 1	Z-Score Ausreißertyp	Probe 2	Z-Score Ausreißertyp	Probe 3	Z-Score Ausreißertyp
Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)	13		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} > 3,5$						

Zusammenfassung der Labormessergebnisse

Merkmal Salpetersäure

Labor	Probe 1	Z-Score Ausreißertyp	Probe 2	Z-Score Ausreißertyp	Probe 3	Z-Score Ausreißertyp
Einheit	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
4	0,511	-1,71	0,813	-1,88	1,020	-1,58
5	0,733	0,44	1,263	0,78	1,630	1,47
26	0,731	0,42	1,234	0,61	1,401	0,32
39	0,430	-2,50 E	0,790	-2,01 E	1,240	-0,48
40	0,831	1,39	1,159	0,16		
64	0,890	1,97	1,400	1,58	1,700	1,82
130	0,550	-1,33	1,050	-0,48	1,240	-0,48
154	0,754	0,65	1,220	0,52	1,288	-0,24
201	0,770	0,80	1,260	0,76	1,320	-0,08
234	0,732	0,43	1,254	0,72	1,406	0,35
245	0,646	-0,40	1,025	-0,63	1,314	-0,11
271	0,669	-0,18	1,107	-0,14	1,139	-0,98
–	–	--	–	--	–	--
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		11	
Mittelwert	0,687		1,131		1,336	
Vergleich-Stdabw.	0,134		0,185		0,197	
Rel. Vergleich-Stdabw.	19,48 %		16,36 %		14,75 %	
Referenzwert	0,739		1,304		1,677	
Soll-Stdabw.	0,103		0,170		0,200	
Rel. Soll-Stdabw.	15,00 %		15,00 %		15,00 %	
unt. Toleranzgr.	0,481		0,792		0,935	
ob. Toleranzgr.	0,893		1,471		1,737	
Anzahl teilnehmender Labore, nach der	12		12		11	

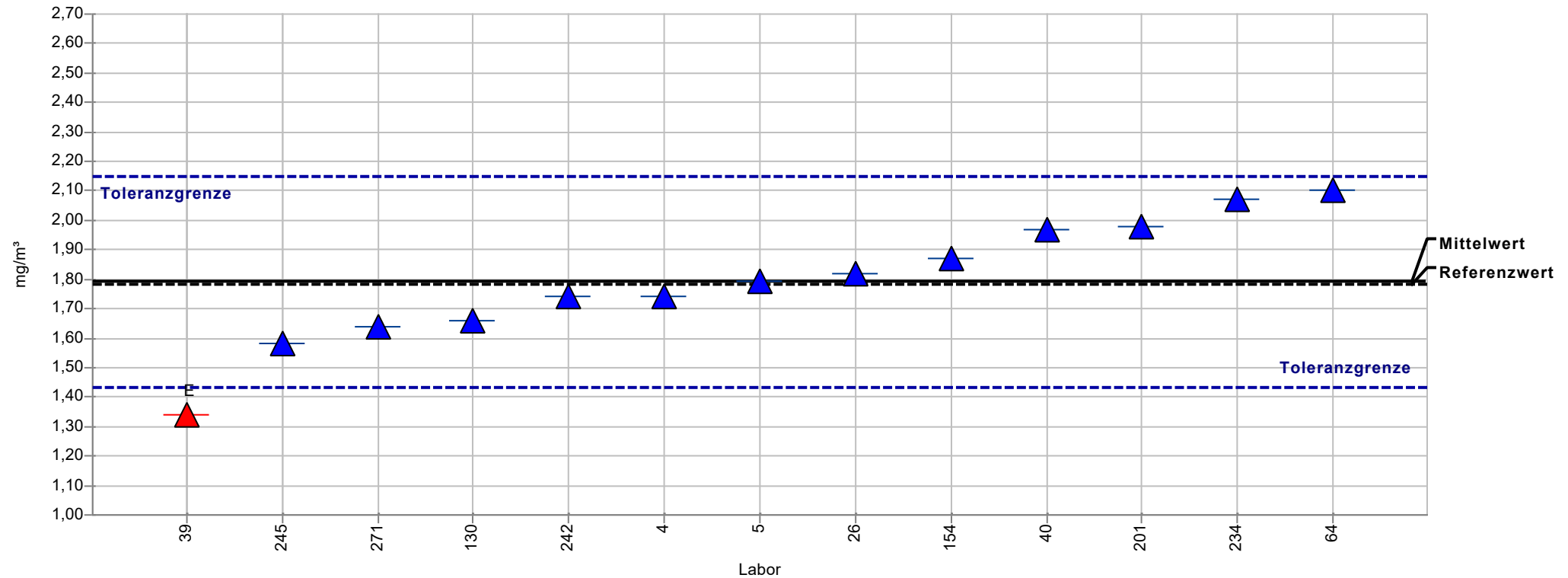
Labor	Probe 1	Z-Score Ausreißertyp	Probe 2	Z-Score Ausreißertyp	Probe 3	Z-Score Ausreißertyp
Eliminierung der Ausreißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben)						
Erläuterung der Ausreißertypen						
A: Einzelausreißer		Grubbs				
B: abw. Labormittelwert		Grubbs				
C: überh. Labor-Stdabw.		Cochran				
D: manuell entfernt						
E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich						
F: $ Z\text{-Score} > 3,5$						

Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe: 1
Merkmal: Salzsäure
Methode: ISO 5725-2
Rel. Soll-Stdabw.: 10,00% (Limited)

Mittelwert: 1,793 mg/m³
Vergleich-Stdabw.: 0,212 mg/m³
Rel. Vergleich-Stdabw.: 11,83%
Referenzwert: 1,784 mg/m³
Toleranzbereich: 1,434 - 2,151 mg/m³ ($|Z\text{-Score}| \leq 2,00$)

Anzahl Labore in Berechnung: 13

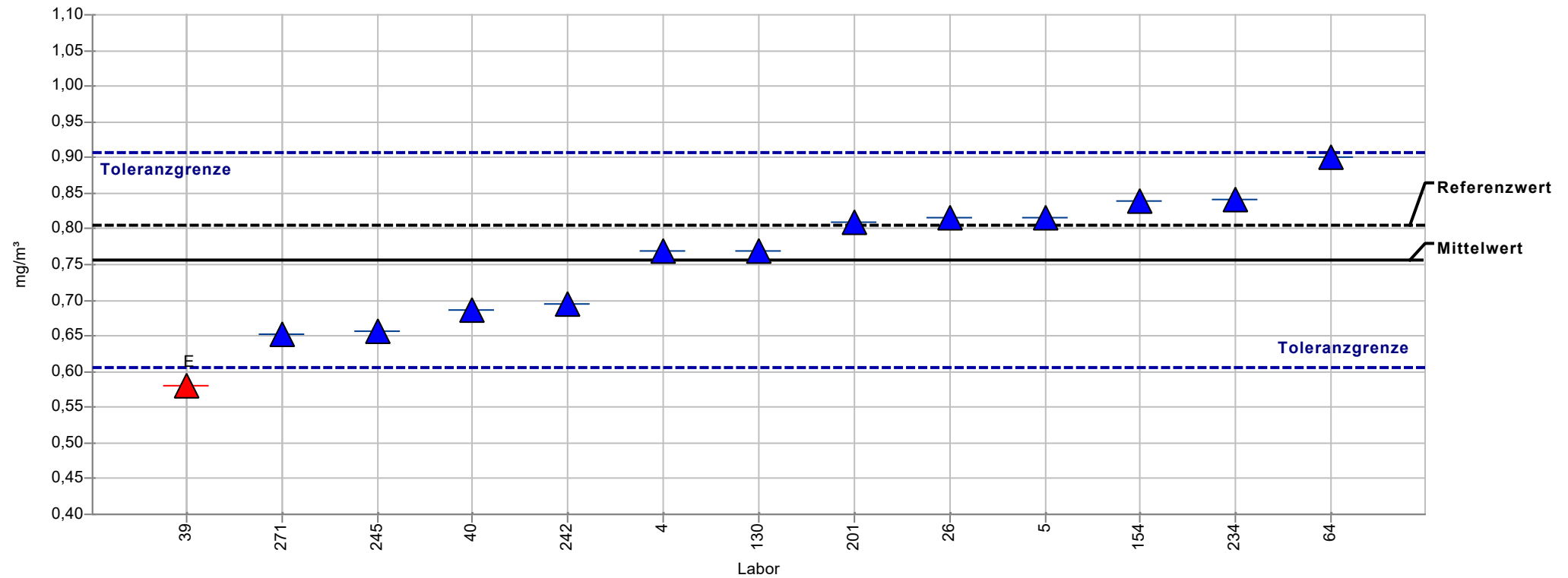


Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe: 2
 Merkmal: Salzsäure
 Methode: ISO 5725-2
 Rel. Soll-Stdabw.: 10,00% (Limited)

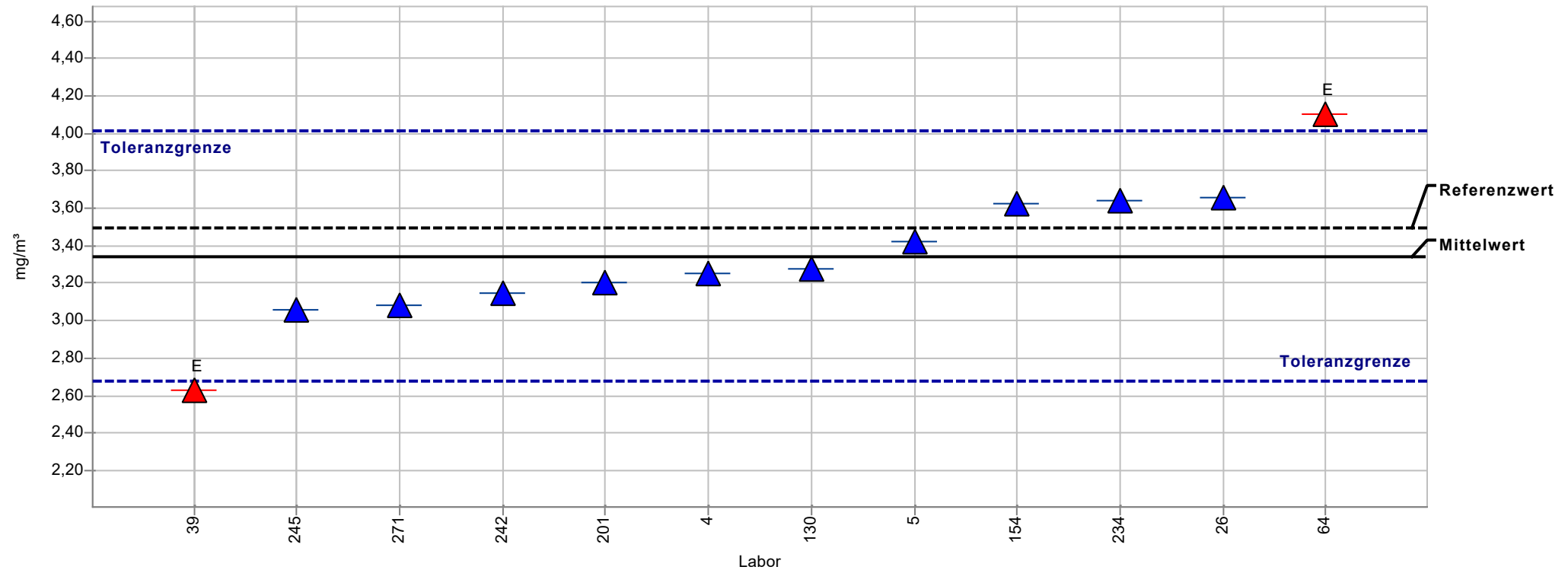
Mittelwert: 0,756 mg/m³
 Vergleich-Stdabw.: 0,094 mg/m³
 Rel. Vergleich-Stdabw.: 12,41%
 Referenzwert: 0,806 mg/m³
 Toleranzbereich: 0,605 - 0,907 mg/m³ (|Z-Score| <= 2,00)

Anzahl Labore in Berechnung: 13



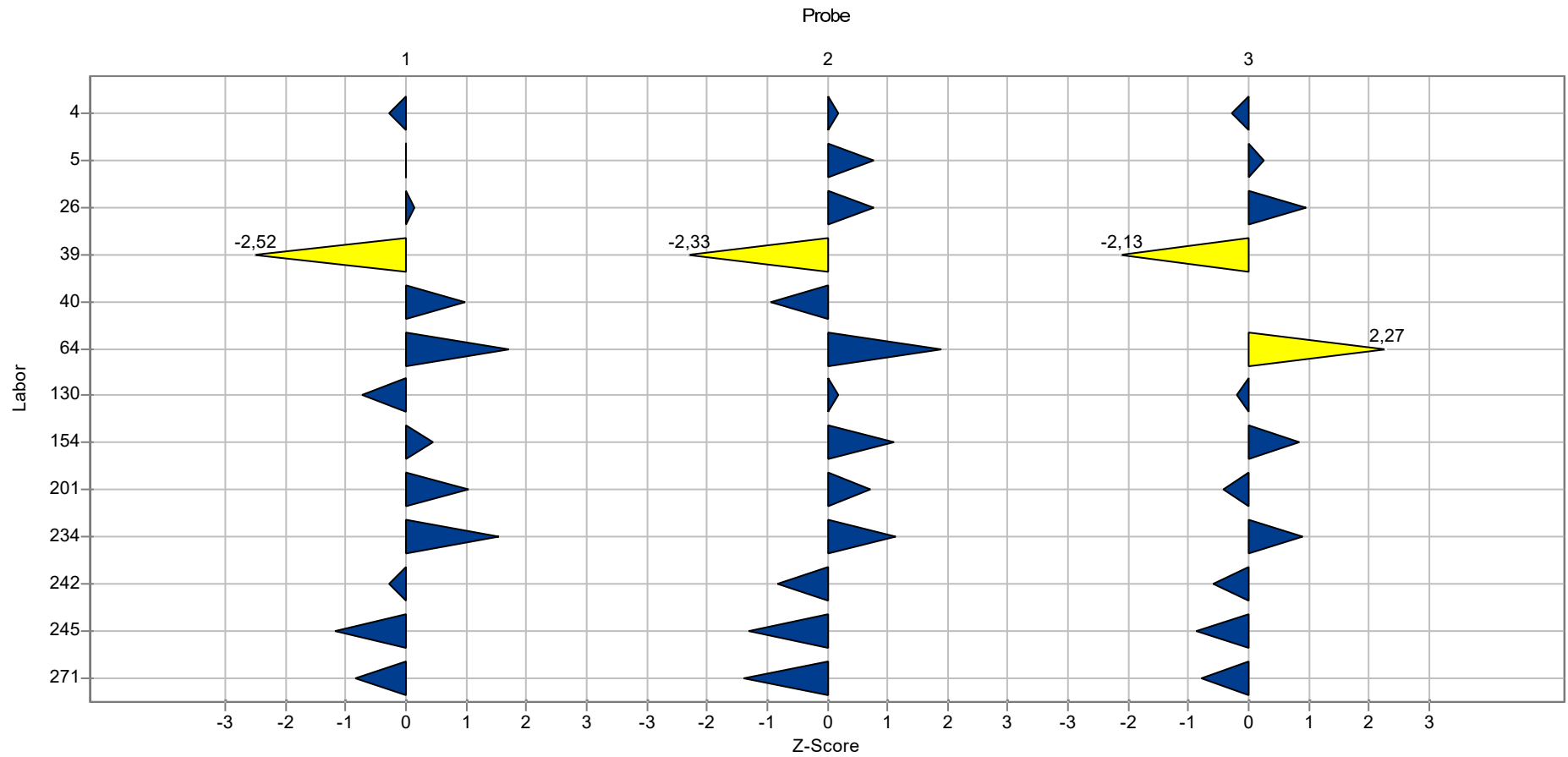
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	3	Mittelwert:	3,341 mg/m ³
Merkmal:	Salzsäure	Vergleich-Stdabw.:	0,379 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	11,34%
Rel. Soll-Stdabw.:	10,00% (Limited)	Referenzwert:	3,495 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	2,673 - 4,010 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



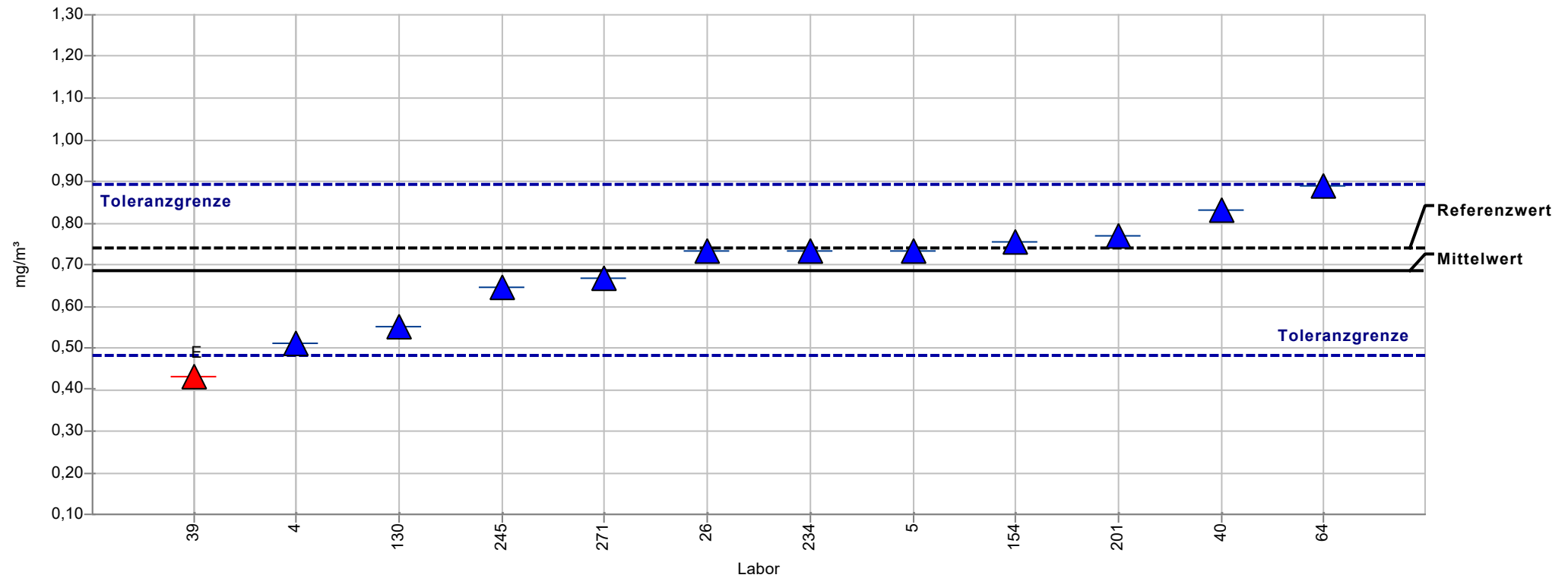
Übersicht Z-Scores

Merkmal: Salzsäure



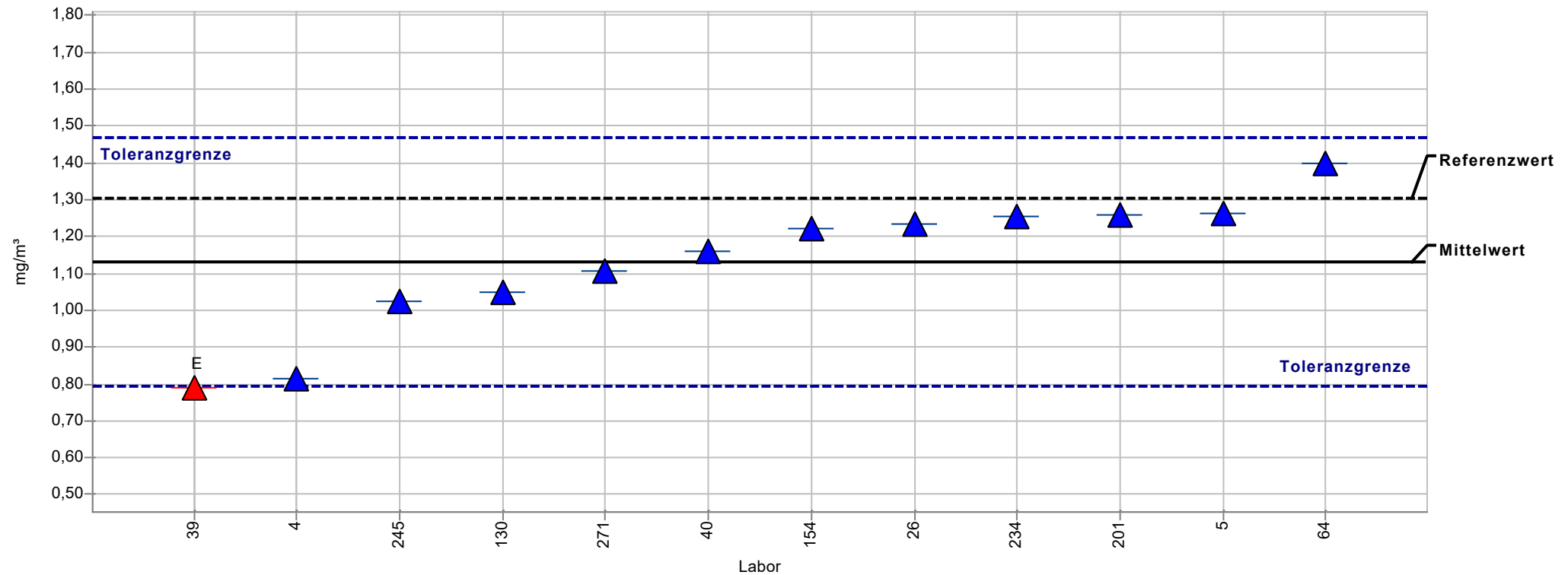
Einzeldarstellung Mittelwerte

Probe:	1	Mittelwert:	0,687 mg/m ³
Merkmal:	Salpetersäure	Vergleich-Stdabw.:	0,134 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	19,48%
Rel. Soll-Stdabw.:	15,00% (Limited)	Referenzwert:	0,739 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,481 - 0,893 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Einzeldarstellung Mittelwerte

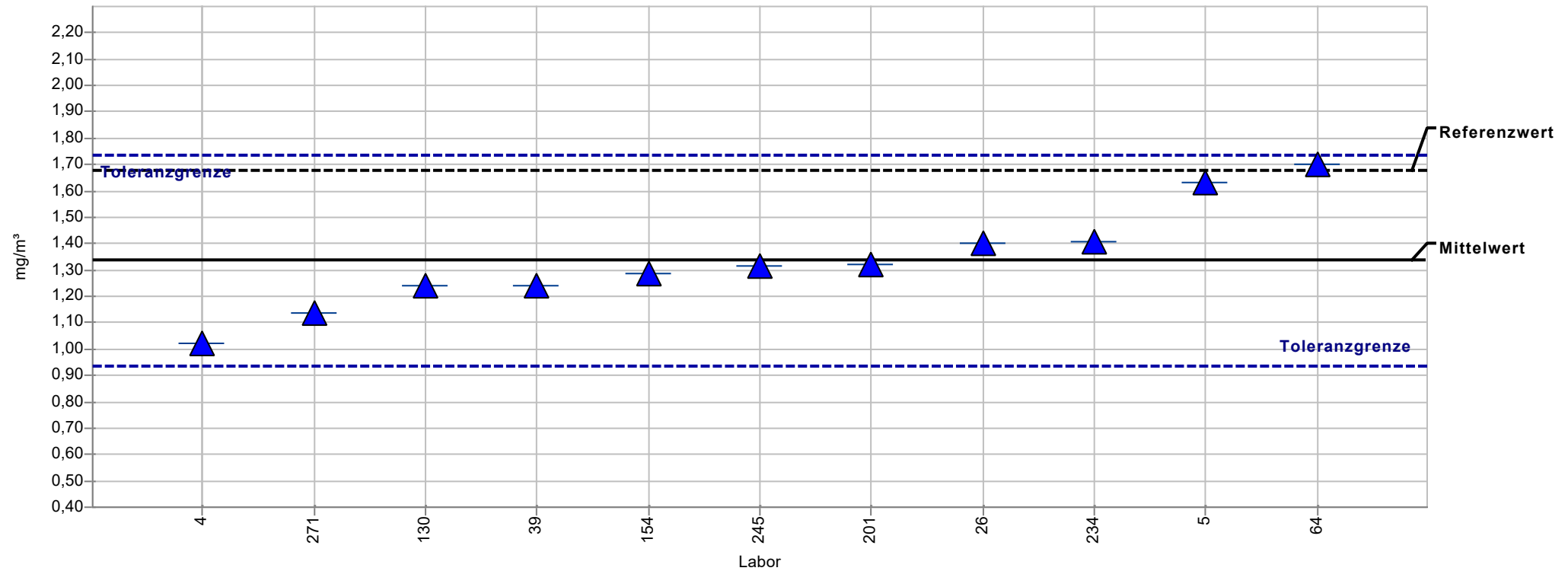
Probe:	2	Mittelwert:	1,131 mg/m ³
Merkmal:	Salpetersäure	Vergleich-Stdabw.:	0,185 mg/m ³
Methode:	ISO 5725-2	Rel. Vergleich-Stdabw.:	16,36%
Rel. Soll-Stdabw.:	15,00% (Limited)	Referenzwert:	1,304 mg/m ³
Anzahl Labore in Berechnung:	12	Toleranzbereich:	0,792 - 1,471 mg/m ³ (Z-Score <= 2,00)



Einzeldarstellung Mittelwerte

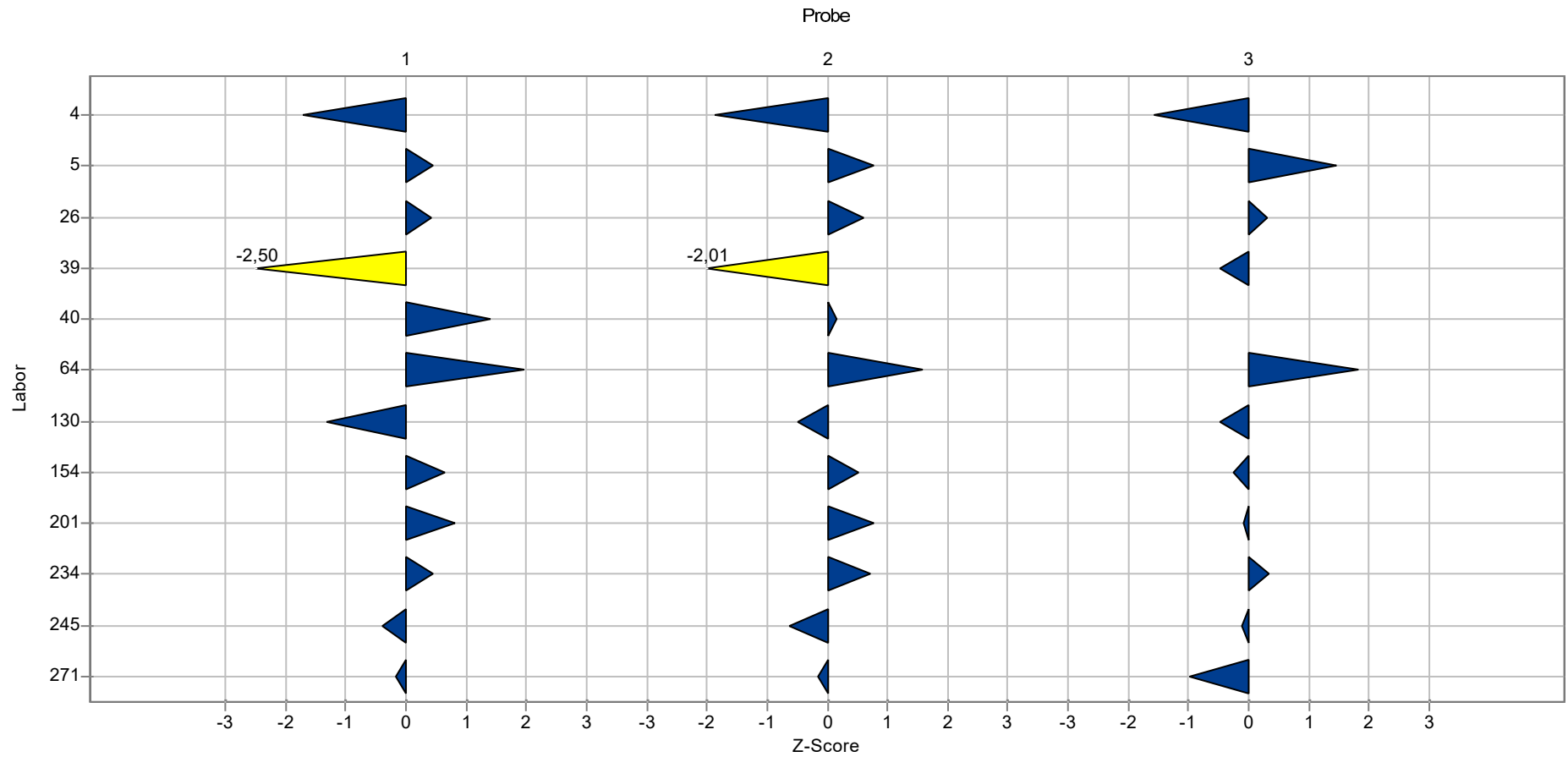
Probe: 3
Merkmal: Salpetersäure
Methode: ISO 5725-2
Rel. Soll-Stdabw.: 15,00% (Limited)
Anzahl Labore in Berechnung: 11

Mittelwert: 1,336 mg/m³
Vergleich-Stdabw.: 0,197 mg/m³
Rel. Vergleich-Stdabw.: 14,75%
Referenzwert: 1,677 mg/m³
Toleranzbereich: 0,935 - 1,737 mg/m³ ($|Z\text{-Score}| \leq 2,00$)



Übersicht Z-Scores

Merkmal: Salpetersäure



Fragen und Antworten

Teilnehmer	Probenträger	Vorfilter Chloride/Nitrate	Probenahmepumpe
4		yes	personal-air-sampler SKC
5	Planfilter imprägniert	Ja	Fa. SKC, 224-PCMT-X8
26	Quarzfaser-Doppelfiltersystem mit 2 imprägnierten Filter. 2. Filter zur Überprüfung eines evtl. Durchbruchs	nein	Gilair Plus
39	Imprägnierter Quarzfaserfilter	Ja	Gilian Gilair Plus
40	Milliporefilterhalter mit imprägnierten Filtern (Natriumcarbonat)	nein	Gilian Probenahmepumpen
64	Quarzfaserfilter 37 mm, imprägniert mit 0,75 mol/l Natriumcarbonatlösung	nein	GSA SG 5100
130	mit Natriumcarbonat imprägnierte Quarzplanfilter	nein	Model PCXR8 der Firma SKC Inc.
154	37 mm Quarzfaserfilter, imprägniert mit Na ₂ CO ₃ -Lösung	nein	GilAir 5 mit 2 l/min
201	Quarzfaserfilter imprägniert	Ja	SG 5100, Fa. GSA
234	Quarzglasfilter	ja	GSA 4000 ex und GSA 5100
242	Quarzfaserfilter, gecoatet	Ja	GilAir5
245	Doppelfilterkombination aus einem imprägnierten und einem nicht imprägnierten Planfilter	Nein	GilAir Plus
271	Quarzfaserfilter, imprägniert mit 500 µl Natriumcarbonatlösung (1 mol/l)	Ja	GSA SG 5100

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Analysenmethode	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
4	Defender H3	ion chromatography	dest. Water	10 ml
5	Defender	IFA 6172	-	-
26	Drycal / Gilibrator	BGIA 6172 (2007-04)	Reinstwasser	30 ml
39	Defender 530 M	CAM-0655902-19D Verfahren B	Reinstwasser	10 mL
40	Bios Defender-510-M		Milli-Q-Wasser mit Internem Standard (Oxalsäure)	10 ml
64	TSI 4100 Series	IFA-Arbeitsmappe 6172	Reinstwasser	10 ml
130	Gilibrator	IFA-Arbeitsmappe Nr. 6172, Stand 04/2007	Wasser	10 ml
154	Seifenblasenzähler Gilibrator 2	6172 (2007-04): Anorganische Säuren, flüchtig	Reinstwasser	30 ml
201	Defender 510, Fa. Bios	IFA 6172	Wasser	10 ml
234	TSI 4140	IFA6172	Infos liegen nicht vor	Infos liegen nicht vor
242	Defender 510-M	IFA 6172	Reinstwasser	10 mL
245	TSI Model 4146	IFA 6172	Reinstwasser	10 ml

Anorganische Säuren mit eigener Probenahme 2022

Teilnehmer	Volumenstrommessung	Analysenmethode	Desorptionslösung	Desorptionsvolumen
271	DryCal DC Lite	IFA 6172	Reinstwasser	10 ml Reinstwasser

Teilnehmer	Desorptionszeit	IC-Anlage
4	15 minutes	conductivity cell DS 6
5	-	-
26	15 Minuten im Ultraschallbad	Leitfähigkeitsdetektor, 858 Professional Sample Processor, 930 IC Compact IC Flex, Deutsche Metrohm
39	15 min Ultraschallbad, 30 min Ruhe-/Standzeit	Hochdruckpumpe, Leitfähigkeitsdetektor, 889 IC Sample Center
40	15 Minuten im Ultraschallbad	Thermo ScientificICS 5000 +
64	15 min Ultraschallbad, 30 min stehen lassen	Dionex ICS 1100, Leitfähigkeitsdetektor, kein Autosampler
130	30 min, ja	Thermofischer Aquion
154	15 Minuten Ultraschallbad	Leitfähigkeitsdetektor, 858 Professional Sample Processor, 930 IC Compact IC Flex (alles Deutsche Metrohm)
201	in Summe 45 Minuten, Ultraschall: ja	interne Pumpe, Leitfähigkeitsdetektor, Autosampler: ja
234	Infos liegen nicht vor	Infos liegen nicht vor
242	15 min Ultraschallbad, 30 min stehen lassen	Hochdruckpumpe, LFD, 889 IC Autosampler Fa. Metrohm
245	15 min US-Bad	Thermo Fisher Autosampler AS-AP, IC Aquion, Leitfähigkeitsdetektor
271	15 min im Ultraschallbad, 30 min Ruhezeit	

Teilnehmer	Trennsäule	Laufmittel
4		NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃
5	-	-
26	ASupp 5 / 150, Deutsche Metrohm	3 mmol NaCO ₃ / 1 mmol NaHCO ₃
39	Trennsäule Metrosep A Supp 5 150/4.0, Vorsäule Metrosep A Supp Guard/4.0	4,6 mM Carbonat, 1,3 mM Hydrogencarbonat, 20 % Aceton
40	Dionex AS11-HC 2 mm * 250 mm	KOH - 1,5 mM
64	Dionex IonPac AS14A	8.0 mM Na ₂ CO ₃ / 1 mM NaHCO ₃
130	AG 22 4mm / AS 22 4 mm von Dionex	4,5 mM Na ₂ CO ₃ und 1,4 mM NaHCO ₃
154	ASupp 5/150 (Deutsche Metrohm)	3 mmol Na ₂ CO ₃ / 1 mmol NaHCO ₃
201	Dionex Ionpac AS22	
234	Infos liegen nicht vor	Infos liegen nicht vor

Anorganische Säuren mit eigener Probenahme 2022

Teilnehmer	Trennsäule	Laufmittel
242	Metrosep A Supp5 250/4,0 Fa. Metrohm	4 mM Na ₂ CO ₃
245	AG 22 4mm / AS 22 250/4mm von Dionex	4,5 mM Na ₂ CO ₃ , 1,4 mM NaHCO ₃
271	Vorsäule: IonPac AS 22 fast, 30mm x 4mm, Thermo Fisher Scientific. Säule: IonPac AS22 250 mm x 4 mm, Thermo Fisher Scientific	1,4 mM Natriumhydrogencarbonat, 4,5 mM Natriumcarbonat

Teilnehmer	Flussrate IC	Wiederfindungsraten	Datum der Analyse
4	1,3	no	21.04.2022
5	-	nein	12.04.2022
26	0,7	nein	01. - 04.04.2022
39	0,7	Nein.	2022-04-15
40	0,33 ml/Minute	ja, 99 % bei HCL, 97% bei HNO ₃ - ermittelte Wiederfindungen aus Methodvalidierung	25.03.2022
64	1,0 ml/min	nein	29.03.2022
130	1	nein, aber Kontrollkarten	06.04.2022
154	0,7	nein	01.04. - 04.04.2022
201	0,3	Nein	07.4.-11.04.2022
234	Infos liegen nicht vor	Infos liegen nicht vor	07.04.2022
242	0,7	nein	04.04.2022
245	1 ml/min.	Nein	01.04.2022
271	1,2 ml/min	nein	29.03.2022