

**Untersuchungen zur Verbesserung der Messung
von flüchtigen organischen Verbindungen
aus Fußbodenbelägen
im Rahmen der gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten**

von

Dr. Olaf Wilke, Dr. Wolfgang Horn, Dr. Katharina Wiegner, Dr. Oliver Jann,
Dr. Wolfram Bremser*, Doris Brödner, Sabine Kalus, Ria Juritsch, Carola Till

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
IV.2, Arbeitsgruppe „Emission aus Materialien“,
* I.4, Arbeitsgruppe „Gasanalytik; Metrologie“



Institutsleiter
Prof. Dr. M. Hennecke

Im Auftrag
des DIBt

Förderungsnummer: ZP 52-5-20.49.1-1251/07

März 2009

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Aufgabenstellung	3
2.	Ringversuch Schritt 1	4
2.1.	Auswahl der Substanzen Schritt 1	5
2.2.	Experimentelle Durchführung.....	5
2.3.	Qualitätssicherung Schritt 1	6
2.4.	Ergebnisse Schritt 1	7
2.4.1.	<i>Ergebnisse für die Lösungen</i>	7
2.4.2.	<i>Auswertung nach Youden</i>	10
2.5.	z-Score Schritt 1	17
2.6.	Messunsicherheit Schritt 1	24
2.7.	Erkenntnisse Schritt 1	32
3.	Ringversuch Schritt 2	37
3.1.	Experimentelle Durchführung Schritt 2	37
3.2.	Qualitätssicherung Schritt 2	38
3.3.	Ergebnisse Schritt 2.....	39
3.4.	z-Scores Schritt 2.....	40
3.5.	Messunsicherheit Schritt 2.....	42
3.6.	Erkenntnisse	45
4.	Ringversuch Schritt 3	50
4.1.	Voruntersuchungen Schritt 3.....	50
4.2.	Experimentelle Durchführung Schritt 3	53
4.3.	Qualitätssicherung Schritt 3	53
4.3.1.	<i>Homogenität</i>	53
4.3.2.	<i>Kontrollrohre für Kammermessung</i>	55
4.4.	Ergebnisse Schritt 3.....	56
4.4.1.	<i>Ergebnisse der Prüfkammermessungen</i>	56
4.4.2.	<i>Auswertung nach Youden</i>	59
4.5.	z-Scores Schritt 3.....	62
4.6.	Messunsicherheit Schritt 3	66
4.7.	Erkenntnisse Schritt 3	69
5.	Zusammenfassung	78
5.1.	Überprüfung der Emissionskammermessung	78
5.2.	Kriterien für Zulassung als Prüfinstitut	81
6.	Literatur	87
7	Anhang	A-0
7.1.	Tabellenverzeichnis Anhang.....	A-1

7.2.	Abbildungsverzeichnis Anhang.....	A-1
7.3.	Teilnehmerliste ILS.....	A-4
7.4.	Übersicht Auswertungen Schritt 1, 2 und 3 (Details)	A-7
7.4.1.	<i>Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 1</i>	A-8
7.4.1.1.	<i>Lösung A1</i>	A-8
7.4.1.2.	<i>Lösung A2</i>	A-14
7.4.1.3.	<i>Lösung B1</i>	A-20
7.4.1.4.	<i>Lösung B1</i>	A-26
7.4.2.	<i>Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 2</i>	A-32
7.4.3.	<i>Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 3</i>	A-40
7.5.	Abschlussveranstaltung 09.04.2008.....	A-45
7.6.	Fragebögen zu den Schritten 1, 2 und 3.....	A-85
7.6.1.	<i>Fragebogen zu Schritt 1</i>	A-85
7.6.2.	<i>Fragebogen zu Schritt 2</i>	A-80
7.6.3.	<i>Fragebogen zu Schritt 3</i>	A-94
7.7.	Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge	A-100

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Auswahl von 4 Lösungen (rote Punkte) aus jeder der vier Gesamtabfüllungen der Proben für den Versand, gleichmäßig verteilt über alle Fläschchen.	6
Abbildung 2:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Methylisobutylketon	11
Abbildung 3:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Styrol.....	12
Abbildung 4:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Dichlorpropanol.....	13
Abbildung 5:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, 1,2,3-Trimethylbenzol	13
Abbildung 6:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Ethylhexanol	14
Abbildung 7:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Butyldiglykol.....	14
Abbildung 8:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Dodekan.....	15
Abbildung 9:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Benzothiazol	15
Abbildung 10:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Caprolactam.....	16
Abbildung 11:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Longifolen	16
Abbildung 12:	Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, BHT.....	17
Abbildung 13:	z-Scores der Ergebnisse für Lösung A1 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption	20
Abbildung 14:	z-Scores der Ergebnisse für Lösung A2 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption	21
Abbildung 15:	z-Scores der Ergebnisse für Lösung B1 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption	22
Abbildung 16:	z-Scores der Ergebnisse für Lösung B2 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption	23
Abbildung 17:	Ergebnisse der Teilnehmer für Butyldiglykol in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule). rote Linie: Gesamt-Mittelwert, gestrichelte bzw. durchgezogene Linie 1, bzw. 2 Sigma (Standardabweichung des Mittelwertes).....	32
Abbildung 18:	Ergebnisse der Teilnehmer für Styrol in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule) rote Linie: Gesamt-Mittelwert, gestrichelte bzw. durchgezogene Linie 1, bzw. 2 Sigma (Standardabweichung des Mittelwertes).....	33

Abbildung 19: Übersicht über die Ergebnisse der Teilnehmer in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule); die Werte sind normiert auf den Referenzwert. ...	34
Abbildung 20: Standardabweichung der Teilnehmerergebnisse in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule).	34
Abbildung 21: Übersicht über die verwendeten Thermodesorptionsgeräte in Relation zu den auf den Mittelwert bezogenen normierten Gehalten.	35
Abbildung 22: Übersicht über die verwendeten Thermodesorptionsgeräte in Relation zu den auf den Referenzwert bezogenen normierten Gehalten.	36
Abbildung 23: Probenahme mit 6 Rohren parallel an einer 1-m ³ -Kammer.....	37
Abbildung 24: Sortierung der Probenahmerohre vor bzw. nach der Probenahme....	37
Abbildung 25: Verlauf der Konzentrationen gemessen über den 4-tägigen Probenahmezeitraum parallel zur Probenahme für die Teilnehmer. ...	38
Abbildung 26: z-Scores der Ergebnisse für Schritt 2, Standardabweichung maximal 30 %	41
Abbildung 27: Abhängigkeit des Messwertes vom Probenahmefluss	45
Abbildung 28: Abhängigkeit des normierten Messwertes vom Volumenstrom bei der Probenahme	46
Abbildung 29: Abhängigkeit des Messwertes vom Probenahmefluss.....	46
Abbildung 30: Abhängigkeit des Messwertes vom gesamten gezogenen Volumen bei der Probenahme (Werte normiert auf den Mittelwert).	47
Abbildung 31: Abhängigkeit der relativen Standardabweichungen der Messwerte vom gesamten gezogenen Probenahmefluss.....	47
Abbildung 32: Übersicht über die normierten Ergebnisse von Schritt 2 der Teilnehmer in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule).	48
Abbildung 33: Abhängigkeit der relativen Standardabweichungen der Messwerte von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule).	48
Abbildung 34: μ -Chamber für die Einbringung von Kreissegmenten des Bodenbelags	50
Abbildung 35: Vier Emissionszellen auf den Bodenbelag aufgesetzt, um Inhomogenitäten innerhalb einer Probe zu untersuchen.....	50
Abbildung 36: 21 Messungen von drei verschiedenen Emittenten 22 h nach Beladung der μ -Chamber von 15 Plattenmustern aus 14 Verpackungseinheiten, jedes Ergebnis basiert auf einer Doppelbestimmung.	51
Abbildung 37: 21 Messungen von Terpenemissionen 22 h nach Beladung der μ -Chamber von 15 Plattenmustern aus 14 Verpackungseinheiten, jedes Ergebnis basiert auf einer Doppelbestimmung.....	51
Abbildung 38: Emission dreier verschiedener Komponenten in 12 Kammermessungen nach jeweils 7 Tagen beprobt.	52

Abbildung 39: Zwei verschiedene Komponenten von zwei Vierfachmessungen durch Aufsetzen von 4 Emissionszellen (Messstelle 1 bis 4) auf jeweils eine Bodenplatte, die Messung erfolgte nach 7 Tagen.	52
Abbildung 40: 12-Fach Messung der Dichtmasse in 2 x 6 parallelen Prüfkammernach jeweils 7 Tagen.....	54
Abbildung 41: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Butanol.....	59
Abbildung 42: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Ethandiol.....	60
Abbildung 43: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Essigsäurebutylester.....	60
Abbildung 44: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Acrylsäurebutylester.....	61
Abbildung 45: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, n-Butylether.....	61
Abbildung 46: z-Scores für Schritt 3 (Kammer 1, fünf Hauptsubstanzen), Standardabweichung maximal 30 %.....	63
Abbildung 47: z-Scores für Schritt 3 (Kammer 2, fünf Hauptsubstanzen), Standardabweichung maximal 30 %.....	64
Abbildung 48: z-Scores für Schritt 3 (Kammer 1+2, sieben Substanzen), Standardabweichung maximal 30 %.....	65
Abbildung 49: Abhängigkeit der Messwerte (normiert) von dem jeweils eingesetzten Säulentyp für die Säulen vom Typ DB-1 oder DB-5.....	71
Abbildung 50: Unterschiede der relativen Standardabweichung in % von dem jeweils eingesetzten Säulentyp für die Säulen vom Typ DB-1 oder DB-5.....	71
Abbildung 51: Abhängigkeit der Messwerte von der Prüfkammergröße (Volumen zwischen 0,02 m ³ und 1,0 m ³).....	72
Abbildung 52: Abhängigkeit der Messwerte (normiert) von der jeweiligen Kammergröße, die für die Untersuchungen verwendet wurde.....	73
Abbildung 53: Unterschiede der relativen Standardabweichung in % in Abhängigkeit der jeweiligen Kammergröße.....	73
Abbildung 54: Abhängigkeit der Messwerte (normiert) von dem jeweils auf Tenax gesaugten Volumen.....	74
Abbildung 55: Unterschiede der relativen Standardabweichung in % in Abhängigkeit von dem jeweils auf Tenax gesaugten Volumen.....	75
Abbildung 56: Vergleich der Ergebnisse von Butanol zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3 ...	75
Abbildung 57: Vergleich der Ergebnisse von Ethandiol zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3.....	76
Abbildung 58: Vergleich der Ergebnisse von Essigsäurebutylester zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3.....	76
Abbildung 59: Vergleich der Ergebnisse von Butylether zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3.....	77
Abbildung 60: Vergleich der Ergebnisse von Acrylsäurebutylether zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3.....	77

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eingewogene Konzentrationen der 4 unterschiedlichen Lösungen in $\mu\text{g/ml}$	5
Tabelle 2:	Homogenität der Lösungen (Messungen BAM).....	6
Tabelle 3:	Ergebnisse für Lösung A1 (Thermodesorption).....	7
Tabelle 4:	Ergebnisse für Lösung A1 (nach Ausreißerbereinigung).....	7
Tabelle 5:	Ergebnisse für Lösung A2.	8
Tabelle 6:	Ergebnisse für Lösung A2 (nach Ausreißerbereinigung).....	8
Tabelle 7:	Ergebnisse für Lösung B1.	9
Tabelle 8:	Ergebnisse für Lösung B1 (nach Ausreißerbereinigung).....	9
Tabelle 9:	Ergebnisse für Lösung B2.	10
Tabelle 10:	Ergebnisse für Lösung B2 (nach Ausreißerbereinigung).....	10
Tabelle 11:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labores alle Substanzen Schritt 1 ohne Ausreißer	28
Tabelle 12:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labores alle Substanzen Schritt 1 mit Ausreißern	29
Tabelle 13:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 1	30
Tabelle 14:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für jeweils eine Substanz im Schritt 1	31
Tabelle 15:	Mittelwerte und Standardabweichungen der Mittelwerte der BAM-Kontrollmessungen für Schritt 2 im Verlauf der vier Messtage.	38
Tabelle 16:	Ergebnisse für Schritt 2; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.....	39
Tabelle 17:	Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 2; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.	39
Tabelle 18:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit jedes Labors für alle Substanzen im Schritt 2 bezogen auf Mittelwert ohne Ausreißer	42
Tabelle 19:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit jedes Labors für alle Substanzen im Schritt 2 bezogen auf Mittelwert mit Ausreißern	43
Tabelle 20:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für jeweils eine Substanz im Schritt 2	44
Tabelle 21:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 2	44
Tabelle 22:	Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung der Mittelwerte der 12 Prüfkammermessungen für die Dichtmasse	54
Tabelle 23:	Relative Inhomogenitätsbeiträge u_{bb} , gewonnen aus der Homogenitätsuntersuchung unter Wiederholbedingungen, sowie u_{inhom} , gewonnen aus dem Ringversuch.....	55

Tabelle 24:	Ergebnisse für die Kontrollrohre der BAM (Messung an den Prüfkammern der Teilnehmer) Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.....	55
Tabelle 25:	Ergebnisse für Schritt 3, 1. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.	56
Tabelle 26:	Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, 1. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.....	56
Tabelle 27:	Ergebnisse für Schritt 3, 2. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.	57
Tabelle 28:	Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, 2. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.....	57
Tabelle 29:	Ergebnisse für Schritt 3, beide Kammermessungen; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.	58
Tabelle 30:	Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, beide Kammermessungen; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.....	58
Tabelle 31:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen im Schritt 3 bezogen auf den Mittelwert mit Ausreißern	66
Tabelle 32:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen im Schritt 3 bezogen auf den Mittelwert ohne Ausreißer.....	67
Tabelle 33:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für eine Substanz im Schritt 3.....	67
Tabelle 34:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 3	68
Tabelle 35:	Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 3 ohne Labor Nr. 9	68
Tabelle 36:	Übersicht über Analysengeräte und Kapillarsäulen der Teilnehmer in Schritt (Nennung nicht sortiert nach Teilnehmernummer) 3	69
Tabelle 37:	Kammerparameter der Teilnehmer für Schritt 3 (Nennung nicht sortiert nach Teilnehmernummer).....	70
Tabelle 38:	Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 1; Mittelwert und Standardabweichungen der Mittelwerte der 4 Lösungen.....	79
Tabelle 39:	Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 2; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.	79
Tabelle 40:	Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, beide Kammermessungen; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.....	80

Tabelle 41:	z-Scoreauswertung für Schritt 1 mit den Referenzwerten (BAM Einwaage) als Basis (alle 4 Lösungen).....	83
Tabelle 42:	z-Scoreauswertung für Schritt 2 mit den Mittelwerten als Basis und einer maximalen Standardabweichung von 30 %.....	84
Tabelle 43:	z-Scoreauswertung für Schritt 3 mit den Mittelwerten als Basis und einer maximalen Standardabweichung von 30 %.....	85
Tabelle 44:	z-Scoreauswertung für Schritt 1, 2 und 3 mit der Wichtung 25 %, 25 % und 50 %	86

Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
CAS-Nr.	Chemical Abstracts Service Nummer
CEN	Europäisches Center für Normung
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik
DIN	Deutsches Institut für Normung
GC	Gaschromatograph
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
h	Stunde
ILS	Laborvergleichsstudie (interlaboratory study)
ISO	Internationale Standardisierungs-Organisation
Lsg	Lösung
m	Meter
MBO	Musterbauordnung
MIBK	Methylisobutylketon
min	Minute
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometer
MW	Mittelwert
ng	Nanogramm
n.t.	nicht teilgenommen
RF	Referenzwert
SVOC	Semi volatile organic compounds (schwerflüchtige organische Verbindungen)
Stabw.	Standardabweichung
TENAX	Polymer des 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxids
TDS	Thermodesorptions-System
TVOC	Total volatile organic compounds (gesamt flüchtige organische Verbindungen)
VOC	Volatile organic compounds (flüchtige organische Verbindungen)
µg	Mikrogramm
µl	Mikroliter

1. Einleitung

In den Grundsätzen des DIBt zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen ist das Bewertungsschema des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB-Schema) als wesentliche Grundlage enthalten¹. Dieses Schema bewertet die mit Hilfe einer Prüfkammermessung bestimmten Emissionen von flüchtigen und schwer flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC). Die Prüfkammer dient dabei der Einhaltung standardisierter Klimabedingungen (Temperatur 23°C, relative Luftfeuchtigkeit 50 %) sowie der Einstellung bestimmter Prüfparameter wie Luftwechselrate und Beladungsfaktor. Die Anforderungen an eine Prüfkammer sind in DIN EN ISO 16000-9 beschrieben. Die Analytik und Quantifizierung der VOC geschieht mittels Tenax-Thermodesorption und nachfolgender Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie und ist in DIN ISO 16000-6 beschrieben.

Probenahmen werden am 3. und 28. Tag der Prüfkammermessung durchgeführt. Am dritten Tag erfolgt eine Bewertung der Emissionen aus dem Bauprodukt anhand des TVOC-Wertes und der Summe der detektierten cancerogenen Stoffe (nach 67/548/EWG, Einstufung als cancerogen der Kategorie 1 und 2). Ein Produkt erfüllt die Kriterien, wenn der TVOC-Wert nach 3 Tagen nicht größer als 10 mg/m³ ist und die Summe der Cancerogene 10 µg/m³ nicht übersteigt. Am 28. Tag wird zusätzlich zum TVOC-Wert und den Cancerogenen die Emission von SVOCs berücksichtigt und eine Einzelstoffbewertung anhand von NIK-Werten vorgenommen. Der TVOC-Wert nach 28 Tagen darf nicht größer als 1 mg/m³ sein, die Summe der Cancerogenen nicht größer als 1 µg/m³. Die Summe an SVOCs darf eine Konzentration von 0,1 mg/m³ nicht überschreiten. Der sogenannte R-Wert, die Summe aller Quotienten aus Einzelstoffkonzentration und dem NIK-Wert des Einzelstoffes, darf einen Wert von 1 nicht übersteigen. Außerdem darf die Summe von Substanzen, die keinen NIK-Wert besitzen, nicht größer als 0,1 mg/m³ sein.

Der Ringversuch, der im Rahmen der Untersuchungen zur Verbesserung der Prüfkammermessungen durchgeführt wurde, hatte vor allem den Zweck, den Einfluss unterschiedlicher Methodenparameter bei der Prüfkammermessung in unterschiedlichen Prüflaboratorien zu erfassen. Anhand der Ergebnisse sollte eine Ursachenforschung für die großen Abweichungen der bisher durchgeführten Ringversuche erfolgen. Durch die drei aufeinander aufbauenden Schritte sollte der Einfluss der Analytik, der Probenahme und der Prüfkammer geklärt werden.

Der Ringversuch diente nicht der Anerkennung der teilnehmenden Prüflaboratorien im Bereich der Bauproduktenprüfung für eine DIBt-Zulassung.

Ausgehend von den Prüflaboratorien, die in der Projektgruppe „Prüf- und Messverfahren zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten“ des DIBt mitarbeiteten, wurde der Kreis auf europäische Prüflaboratorien erweitert, die sich ebenfalls mit Prüfkammermessungen an Bauprodukten beschäftigen. Dazu erging ein Einladungsschreiben an alle von vorangegangenen Ringversuchen bekannten Teilnehmer. Insgesamt ergab sich ein Teilnehmerkreis von 29 Instituten, davon 16 aus Deutschland, jeweils zwei aus Österreich, Belgien, Schweden, Dänemark und jeweils eins aus Finnland, Großbritannien, Frankreich, Italien und Portugal. Vor Beginn des Ringversuches waren davon 11 im Zulassungsbereich tätig.

¹ http://www.dibt.de/de/kompetenzen_abteilung_II.html

Zur wissenschaftlichen Begleitung wurde durch das DIBt ein Betreuerremium einberufen. In zwei Sitzungen (April und November 2007) wurden die aktuellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert sowie die weitere Vorgehensweise besprochen. Eine Abschlussveranstaltung nach der Auswertung des dritten Schrittes des Ringversuches fand im April 2008 im DIBt statt. Dazu waren alle Teilnehmer eingeladen.

Für die Emissionsmessung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Materialien mit Hilfe von Emissionsprüfkammern sind bisher nur wenige Ringversuche durchgeführt worden (De Bortoli et al. 1999; Jann et al. 2000; Hansen et al. 2000; Oppl and Winkels 2002; Windhövel and Oppl 2005; Kirchner 2007; Oppl 2008). Dabei zeigten sich meist große Streuungen der Ergebnisse.

Ein großes Problem für die Durchführung solcher Ringversuche ist das Fehlen von Referenzmaterialien mit bekannter Emissionsrate von Zielsubstanzen. Deshalb orientiert man sich für die Auswertung solcher Ringversuche am Mittelwert aller Ergebnisse. Dafür ist die Homogenität des Testmaterials von größter Bedeutung. Diese wurde in früheren Ringversuchen nicht wirklich sichergestellt.

Im hier beschriebenen Forschungsprojekt wurde auf die Homogenität des Probenmaterials besonderen Wert gelegt.

Der gesamte Ringversuch wurde in drei Schritte unterteilt. Die einzelnen Schritte wurden dabei von Schritt zu Schritt immer komplexer. Im ersten Schritt erfolgte die Analyse von flüssigen Lösungen, im zweiten die Bestimmung von VOCs in Prüfkammerluft und im dritten Schritt erfolgte eine komplette Emissionsprüfkammermessung bei den Teilnehmern.

1.1. Aufgabenstellung

Für die Erteilung allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassungen ist es erforderlich, zuverlässige Messverfahren zu besitzen.

Durch das Forschungsvorhaben soll das bestehende Messverfahren zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten bezüglich der Verfahrensstandardabweichung verbessert werden. Hierbei sind im Hinblick auf die zukünftige europäische Harmonisierung von Prüfmethoden im Rahmen der Bauproduktenrichtlinie auch Prüfinstitute anderer europäischer Länder mit einzubeziehen.

Die durchzuführenden Untersuchungen können gleichzeitig als Grundlage für die nach dem europäischen Mandat M/366 geforderte Validierung der harmonisierten Prüfmethode, die zurzeit bei CEN erarbeitet wird, dienen. Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben sind deshalb auch für die entsprechenden Gremien bei CEN von Wichtigkeit.

Ein weiteres Ziel ist die Erstellung eines Kriterienkatalogs für die Feststellung der Fachkompetenz von Prüfstellen für Emissionsprüfungen von Bodenbelägen im Zulassungsbereich. Das DIBt kann in jedem einzelnen Zulassungsfall eine sachverständige Stelle nach § 18 der MBO vorschreiben.

Der Ringversuch hatte auch zum Ziel, den Stand der Technik im Bereich der Prüfkammermessung zu ermitteln. Hierfür wurden zu jedem der einzelnen Schritte Fragebögen an die Teilnehmer verschickt, um eine möglichst genaue Beschreibung der Prüfkammerparameter und der Analysenmethode zu erhalten. Anhand der Fragebögen sollten auch die Ursachen für eventuelle größere Abweichungen der Ergebnisse herausgefunden werden.

2. Ringversuch Schritt 1

Der hier beschriebene Ringversuch wurde in Anlehnung an DIN ISO 5725-2 (2002) mit Hilfe des Ringversuchsauswertungsprogramms „ProLab“² durchgeführt. Dabei werden 3 verschiedene Ausreißertypen routinemäßig bestimmt (Funk et al., 2005):

- laborinterne Ausreißer (Typ A) „auf Basis des Grubbs-Tests“
- Ausreißer bei den Mittelwerten (Typ B) „auf Basis des Grubbs-Tests“
- Ausreißer bei der Laborpräzision (Typ C) „auf Basis des Cochran-Tests“

Da eines der wesentlichen Ziele dieser Studie die Verbesserung der Analytik von Emissionskammer-Untersuchungen mit Hilfe der Tenax-Probenahme und der anschließenden Thermodesorption dieser Probenahmerohre dienen sollte, ist die Eliminierung von Ausreißern legitim, da der mittlere Leistungsstandard der Labore abgebildet werden soll (für die Berechnung nach Grubbs oder Cochran siehe auch Kemmlein 2005).

In diesem Teil des Ringversuchs wurde zunächst das eigentliche analytische Prozedere (GC-MS mit Thermodesorption) überprüft. Dazu wurden Lösungen, von denen ein kleines Volumen in die Tenax-Rohre injiziert werden sollte, an die Teilnehmer versandt. In Anlehnung an DIN ISO 5725-2, in der Ringversuche zur Verfahrensstandardisierung beschrieben werden, wurden 4 Lösungen unterschiedlicher Konzentration verschickt: A1, A2, B1, B2. Die Lösung B1 enthielt die geringste Konzentration (ca. 15 ng/µl) und B2 die höchste Konzentration (ca. 90 ng/µl). Die beiden A-Lösungen hatten sehr ähnliche Konzentrationen (A1 ca. 55 ng/µl; A2 ca. 60 ng/µl), die entsprechend gewählt wurden, um die Ergebnisse mit Hilfe von Youdenplots auszuwerten. Für einen sinnvollen Einsatz von Youdenplots sollten die verwendeten Lösungen eine weitgehend vergleichbare Konzentration besitzen. Durch Verwendung dieser Auswertung kann ohne großen Aufwand eine Aussage über Präzision und systematische Fehler von Analysenergebnissen getroffen werden. Mit dieser Methode lässt sich sowohl die Richtigkeit (beim Vorliegen eines Referenzwertes und darauf normierten Werten) und die Präzision einzelner Labore erkennen, als auch die Verfahrensgüte der Meßmethode ableiten. Im Folgenden werden kurz die wesentlichen Parameter Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision definiert (Eurolab 2006).

Genauigkeit: Ausmaß der Übereinstimmung eines Messergebnisses mit einem anerkannten Bezugswert der Messgröße.

Richtigkeit: Ausmaß der Übereinstimmung des Mittelwertes der Ergebnisse einer großen Anzahl unabhängiger Messungen mit einem anerkannten Bezugswert der Messgröße.

Präzision: Ausmaß der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen unabhängiger Messungen bei vorgegebenen Bedingungen.

² <http://www.quodata.de>

2.1. Auswahl der Substanzen Schritt 1

Im Rahmen der Zulassungsgrundsätze des DIBt sind zunächst Fußbodenbeläge für die Überprüfung der Emission flüchtiger organischer Komponenten aufgenommen worden. Dabei handelt es sich insbesondere um textile und elastische Bodenbeläge, Beschichtungen, sowie Parkette und Laminatbodenbeläge. Da Kautschukbodenbeläge eine gute Homogenität erwarten lassen und charakteristisches Emissionsprofil besitzen, wurde dieser Typ Bodenbelag zunächst für die Vergleichsuntersuchungen gewählt. Diese Überlegung bestimmte im Wesentlichen die Wahl der im Schritt 1 einzusetzenden Lösungen. Folgende typische Substanzen wurden daher eingesetzt: Styrol, Benzothiazol, BHT und Longifolen.

Weiterhin wurden aufgrund von hohen Standardabweichungen in einem früheren Ringversuch (Kirchner 2007) die Substanzen 1,3-Dichlor-2-propanol, 1,2,3-Trimethylbenzol und Caprolactam zusätzlich aufgenommen. Um das Emissionsspektrum noch um typische VOC zu erweitern, kamen noch Dodecan, 2-Ethyl-1-hexanol, Diethylenglykolmono-butylether (Butyldiglykol) und Methylisobutylketon hinzu.

Tabelle 1: Eingewogene Konzentrationen der 4 unterschiedlichen Lösungen in $\mu\text{g/ml}$

Substanz	CAS Nr.:	Lsg A1	Lsg A2	Lsg B1	Lsg B2
Methylisobutylketon (MIBK)	108-10-1	53,7	58,6	14,7	88,4
Styrol	100-42-5	52,1	56,9	15,4	92,1
1,3-Dichlor-2-propanol	96-23-1	64,2	70,1	15,3	91,7
1,2,3-Trimethylbenzol	526-73-8	54,8	59,8	14,5	86,7
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	53,9	58,8	14,7	88,2
Butyldiglykol	112-34-5	54,6	59,5	15,1	90,7
Dodecan	112-40-3	57,0	62,2	15,2	91,3
Benzothiazol	95-16-9	55,2	60,2	14,1	84,9
Caprolactam	105-60-2	54,3	59,3	14,7	88,0
Longifolen	475-20-7	54,6	59,5	15,2	91,0
BHT	128-37-0	55,4	60,5	15,2	94,1

2.2. Experimentelle Durchführung

Für Schritt 1 wurden jeweils 1 bis 10 μl der Lösungen mittels einer μl -Spritze durch die Teilnehmer auf die Tenax-Rohre aufgegeben. Die übliche Menge war 1 μl der Lösung, falls dies aber für eine Quantifizierung nicht ausreichte, wurden von einzelnen Teilnehmern auch bis zu 10 μl in die Tenax-Rohre injiziert. Das Lösemittel Methanol wurde dann mit einem Inertgasstrom (z. B. Stickstoff oder Helium mit einem Volumenstrom von 100 ml/min) über 10 Minuten abgeblasen. Danach erfolgte die Thermodesorption der aufgegebenen Substanzen.

2.3. Qualitätssicherung Schritt 1

Homogenitätsuntersuchungen der Lösungen für Schritt 1:

Von jeder Abfüllung der 4 verschiedenen Lösungen (A1, A2, B1, B2) wurden von den 33 Fläschchen jeweils 4 Lösungen jeder Abfüllung von der BAM ausgewählt. Die Systematik der Auswahl ist in Abbildung 1 zu erkennen. Beginnend links oben wurde jedes achte Fläschchen entnommen und jeweils dreifach vermessen. In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Auswertungen zusammengefasst. Für die meisten Verbindungen liegen die relativen Standardabweichungen unter oder um 2 %. Dies belegt, dass es kaum Unterschiede in den Lösungen gibt. Die Komponenten, die höhere Abweichungen (bis max. 7,4 %) aufweisen, sind analytisch anspruchsvolle Verbindungen, wie Dichlorpropanol. Die höheren Standardabweichungen sind bei diesen auf analytische Schwankungen zurückzuführen.

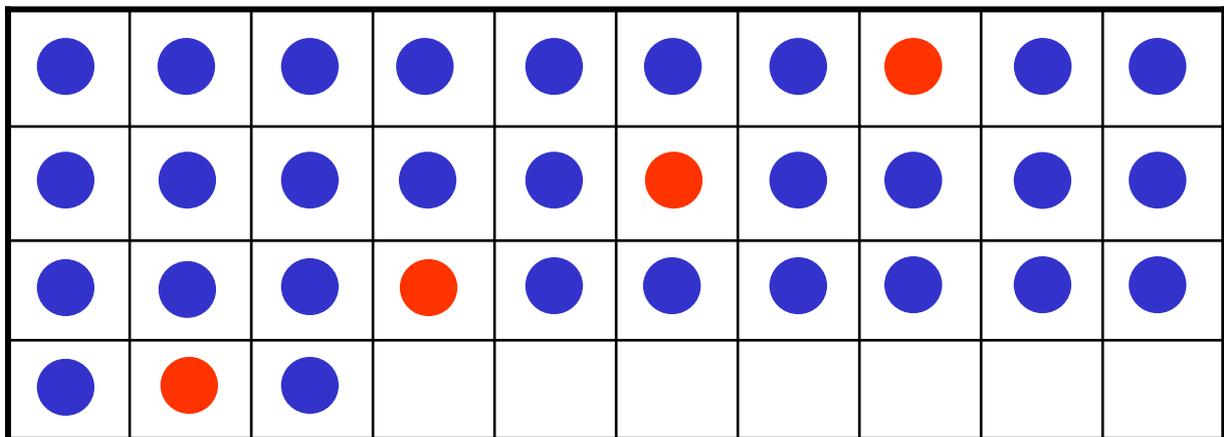


Abbildung 1: Auswahl von 4 Lösungen (rote Punkte) aus jeder der vier Gesamt-abfüllungen der Proben für den Versand, gleichmäßig verteilt über alle Fläschchen.

Tabelle 2: Homogenität der Lösungen (Messungen BAM)

Lösung	A1		A2		B1		B2	
	MW	StAb%	MW	StAb%	MW	StAb%	MW	StAb%
Methylisobutylketon	54,3	2,3	60,4	1,9	16,0	2,0	85,0	1,5
Styrol	49,6	2,0	56,4	1,7	16,1	1,8	87,1	1,4
1,3 Dichlorpropanol	72,2	5,8	83,6	3,4	19,7	7,4	96,7	3,5
1,2,3 Trimethylbenzol	52,5	2,2	59,8	3,1	15,5	1,7	82,1	1,3
2-Ethyl-1hexanol	56,2	2,4	61,8	4,2	18,9	2,4	84,7	1,8
Butyldiglykol	58,4	1,8	64,5	1,6	13,4	5,4	88,0	1,2
Dodekan	57,6	2,2	64,5	3,5	15,9	2,1	86,3	2,1
Benzothiazol	54,3	3,7	62,3	3,3	16,1	2,6	79,1	1,3
Caprolactam	55,2	1,5	62,1	1,0	15,5	5,2	80,7	2,1
Longifolen	50,3	3,7	58,0	4,1	17,1	1,2	83,7	1,2
BHT	52,4	1,9	59,8	1,7	16,5	1,6	87,5	1,1

2.4. Ergebnisse Schritt 1

2.4.1. Ergebnisse für die Lösungen

In den folgenden Tabellen 3 bis 10 sind Referenzwert (Sollwert), Mittelwert, Standardabweichungen der Mittelwerte, Median und Teilnehmeranzahl, bzw. die für die Auswertung berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer für die einzelnen Substanzen der Lösungen A1, A2, B1 und B2 nach der Aufgabe auf die Thermodesorptionsröhrchen und anschließende Analyse aufgeführt. Hierbei wurden alle abgegebenen Ergebnisse der Teilnehmer berücksichtigt; diese Werte in der jeweils ersten Tabelle für die Lösungen sind somit nicht ausreißerbereinigt. Die jeweils zweiten Tabellen der Lösungen sind ausreißerbereinigt (Grubbs und Cochran).

Tabelle 3: Ergebnisse für Lösung A1 (Thermodesorption).

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	54	45	6	14	46	29
Styrol	52	49	6	12	51	29
1,3-Dichlorpropanol	64	62	13	20	62	28
1,2,3-Trimethylbenzol	55	51	6	12	51	29
2-Ethyl-1-hexanol	54	54	8	14	53	28
Butyldiglykol	55	52	19	36	50	28
Dodekan	56	56	8	14	57	29
Benzothiazol	55	51	8	16	52	29
Caprolactam	54	55	20	36	52	27
Longifolen	55	50	8	15	52	29
BHT	55	54	9	16	54	29

Tabelle 4: Ergebnisse für Lösung A1 (nach Ausreißerbereinigung).

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	54	45	5	11	46	27
Styrol	52	50	6	11	51	27
1,3-Dichlorpropanol	64	60	13	22	61	25
1,2,3-Trimethylbenzol	55	51	7	13	51	28
2-Ethyl-1-hexanol	54	53	8	14	53	26
Butyldiglykol	55	49	11	23	50	27
Dodekan	56	56	8	15	56	26
Benzothiazol	55	53	5	10	53	26
Caprolactam	54	52	10	18	52	26
Longifolen	55	52	6	11	52	26
BHT	55	55	9	17	54	26

Für die nicht ausreißerbereinigten Ergebnisse der Lösungen A1, A2 und B2 liegen die Standardabweichungen für alle Substanzen mit Ausnahme von Dichlorpropanol (20-24%), Caprolactam (32-36 %) und Butyldiglykol (33-36 %) unter 20 %. Lösung B1 zeigt etwas höhere Standardabweichungen, was mit den niedrigen Konzentrationen der Substanzen zu erklären ist. Für die ausreißerbereinigten Daten wurden sowohl die Grubbs als auch die Cochran-Ausreißer entfernt. Dies kann in Einzelfällen dazu führen, dass die Standardabweichungen der ausreißerbereinigten Daten sich im Vergleich zu den nicht bereinigten Datensätzen nicht verbessern. Werden die ausreißerbereinigten Daten herangezogen (Tabellen 4, 6, 8 und 10) können für die drei zuvor genannten Komponenten Standardabweichungen unterhalb von 26 % festgestellt werden. Für alle Messungen ist auch der Median angegeben. Je näher dieser am Mittelwert liegt, desto eher ist davon auszugehen, dass die vorliegenden Daten eingipflig symmetrisch, also weitgehend normalverteilt sind. Als letzte Spalte in den Tabellen ist die Anzahl der jeweils vorliegenden Messwerte angegeben. Durch den Vergleich der Anzahl in beiden Tabellen für je eine Lösung ist dann auch leicht die Anzahl der Ausreißer zu erkennen.

Tabelle 5: Ergebnisse für Lösung A2.

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	59	50	8	15	51	29
Styrol	57	56	6	10	57	29
1,3-Dichlorpropanol	70	68	15	22	68	28
1,2,3-Trimethylbenzol	60	57	7	12	57	29
2-Ethyl-1-hexanol	62	61	7	12	61	28
Butyldiglykol	60	58	19	33	55	28
Dodekan	59	64	9	14	65	29
Benzothiazol	60	59	10	17	58	29
Caprolactam	59	61	20	32	59	27
Longifolen	60	58	9	15	59	29
BHT	60	60	9	14	60	29

Tabelle 6: Ergebnisse für Lösung A2 (nach Ausreißerbereinigung).

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	59	51	7	13	51	28
Styrol	57	56	6	11	57	28
1,3-Dichlorpropanol	70	68	15	23	68	26
1,2,3-Trimethylbenzol	60	56	7	13	56	27
2-Ethyl-1-hexanol	62	61	8	13	61	27
Butyldiglykol	60	56	12	21	55	26
Dodekan	59	63	9	14	64	27
Benzothiazol	60	58	7	12	57	26
Caprolactam	59	59	7	11	58	25
Longifolen	60	58	7	11	59	26
BHT	60	60	10	16	60	29

Tabelle 7: Ergebnisse für Lösung B1.

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	15	13	3	21	12	29
Styrol	14	14	2	12	14	29
1,3-Dichlorpropanol	16	14	3	24	13	25
1,2,3-Trimethylbenzol	15	14	2	11	14	29
2-Ethyl-1-hexanol	15	14	3	24	14	27
Butyldiglykol	14	15	6	40	15	26
Dodekan	15	15	3	20	15	29
Benzothiazol	15	14	4	26	14	29
Caprolactam	15	15	7	46	15	23
Longifolen	15	13	3	19	14	29
BHT	15	14	3	18	14	29

Tabelle 8: Ergebnisse für Lösung B1 (nach Ausreißerbereinigung).

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	15	12	2	16	12	28
Styrol	14	14	2	12	14	27
1,3-Dichlorpropanol	16	14	2	25	13	24
1,2,3-Trimethylbenzol	15	14	4	11	14	27
2-Ethyl-1-hexanol	15	15	2	14	14	26
Butyldiglykol	14	15	5	33	15	24
Dodekan	15	15	2	14	15	24
Benzothiazol	15	14	4	27	14	29
Caprolactam	15	14	5	34	15	21
Longifolen	15	13	3	20	14	29
BHT	15	14	3	20	14	29

Die Konzentrationen in der Lösung B1 sind mit ca. 15 ng/µl pro Verbindung schon relativ nah an dem Bereich, der für einige Komponenten die Bestimmungsgrenze darstellen kann. Die resultierenden Standardabweichungen sind daher auch leicht erhöht im Vergleich zu den Werten der höher konzentrierten Lösungen. So konnte z.B. Butyldiglykol nicht von allen Laboren in dieser Konzentration bestimmt werden. Einige Teilnehmer haben für diese Lösung mehrere µl der Lösung auf die Rohre injiziert, um die Nachweisbarkeit zu verbessern.

Tabelle 9: Ergebnisse für Lösung B2.

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	88	74	9	13	74	29
Styrol	92	86	9	11	87	29
1,3-Dichlorpropanol	92	84	18	22	87	27
1,2,3-Trimethylbenzol	87	85	10	12	85	29
2-Ethyl-1-hexanol	88	85	9	11	84	28
Butyldiglykol	90	87	28	33	81	28
Dodekan	91	87	19	22	87	29
Benzothiazol	85	79	14	17	81	29
Caprolactam	88	85	31	36	84	27
Longifolen	91	82	12	15	86	29
BHT	94	88	13	15	90	29

Tabelle 10: Ergebnisse für Lösung B2 (nach Ausreißerbereinigung).

Komponente	Sollwert	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	ng/µl	ng/µl	ng/µl	%	ng/µl	n
Methylisobutylketon	88	75	8	10	74	26
Styrol	92	85	7	8	87	26
1,3-Dichlorpropanol	92	83	20	24	85	21
1,2,3-Trimethylbenzol	87	84	10	12	85	28
2-Ethyl-1-hexanol	88	83	8	9	83	24
Butyldiglykol	90	83	15	19	81	26
Dodekan	91	85	16	19	87	24
Benzothiazol	85	79	15	19	81	22
Caprolactam	88	83	11	13	84	24
Longifolen	91	83	9	11	86	26
BHT	94	88	15	17	90	29

Generell ist festzustellen, dass die Soll- und Mittelwerte relativ gut zueinander passen, die Abweichung beträgt für die meisten Komponenten um die 5 %. Lediglich die Komponente MIBK für alle 4 Lösungen 15 % Minderbefund. Die Qualität der Standardverbindungen wurde nachträglich über einige Standardlösungen mit Reinstoffen anderer Hersteller kontrolliert. Bei dieser Überprüfung wurden Abweichungen im Bereich der jeweiligen Standardabweichungen der Komponenten ermittelt, wie sie aus den üblichen intralaboratorischen Abweichungen bei der Vermessung von Standardlösungen gefunden werden. Ein signifikanter Unterschied war deshalb nicht feststellbar. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Herstellung der Lösung mit hoher Genauigkeit stattgefunden hat.

2.4.2. Auswertung nach Youden

In diesem Abschnitt werden die normierten Ergebnisse (jeweilige Messwerte eines Institutes in Relation zum Referenzwert) der beiden Lösungen A1 und A2 in Form eines Youdenplots dargestellt (Funk et al., 2005). Dabei werden die Ergebnisse für die Lösung A1 gegen die der Lösung A2 in einem Koordinatensystem aufgetragen

und ein bivariater Vertrauensbereich mit den Grenzen von 3 Sigma berechnet. In den hier dargestellten Graphiken ist die Kreisform teilweise nicht exakt eingehalten, da sich die Standardabweichungen für die Lösungen A1 und A2 für einige Komponenten unterschieden. Labore, deren Ergebnisse weit von der Winkelhalbierenden entfernt und außerhalb des Kreises (der Ellipse) liegen, weisen systematische Fehler auf. Der orthogonale Abstand von der Winkelhalbierenden entspricht der Unpräzision, d. h. das Labor findet für fast Gleiches Verschiedenes. Der Abstand entlang der Winkelhalbierenden vom Punkt (1,1) entspricht der Unrichtigkeit (Bias). Ergebnisse außerhalb des Kreises bedeuten wesentlich schlechtere Werte als der Durchschnitt der Teilnehmer. Je mehr sich die Ergebnisse der Winkelhalbierenden annähern, desto präziser arbeitet ein Labor. Liegen die Werte nahe am Punkt (1,1) sind die untersuchten Komponenten präzise und richtig bestimmt worden. Ist die Verteilung zufälliger und weichen die Wertepaare deutlicher von der Winkelhalbierenden ab, weist dies auf eine analytisch schwierigere Komponente hin.

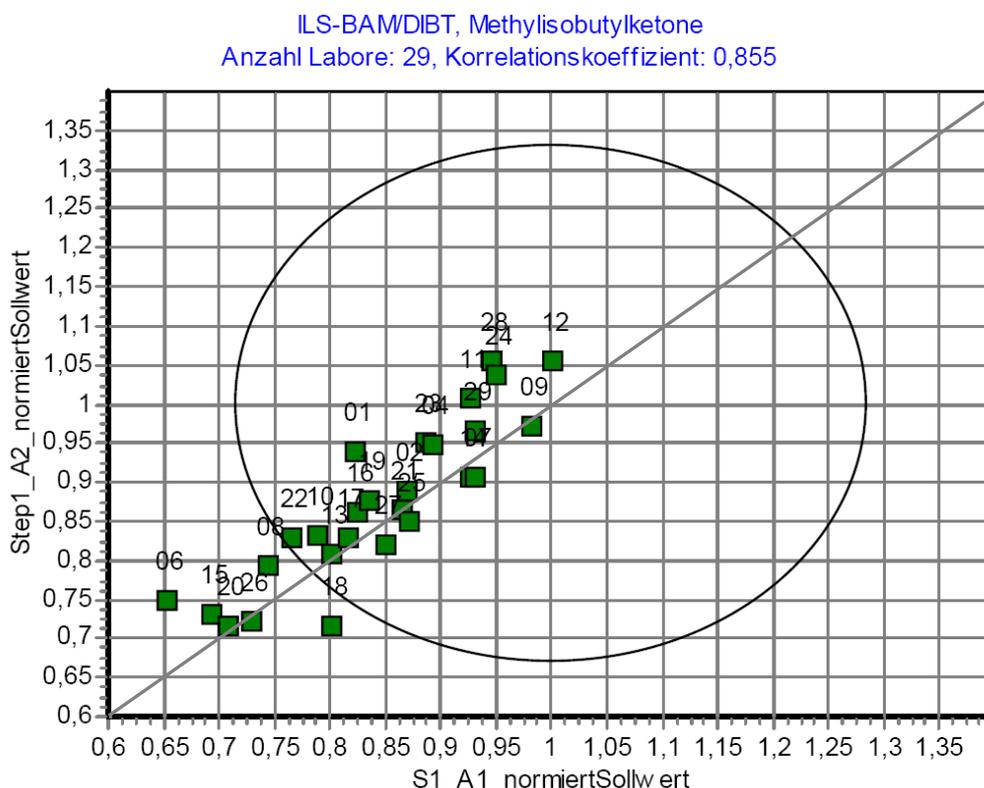


Abbildung 2: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Methylisobutylketon

Die Abbildungen 2 bis 12 stellen die Ergebnisse für jede einzelne Komponente dar. Dieser Darstellung liegen normierte Werte zugrunde, die sich aus dem Quotienten des jeweiligen Messwertes durch den für die Komponente existierenden Sollwert ergeben, somit liegt der Schnittpunkt der beiden Achsen bei (1,1) (die Winkelhalbierende ist in grau eingezeichnet). Weiterhin basieren die Grenzwerte für den 3 Sigma-Kreis auf den ausreißerbereinigten Werten für die jeweiligen Komponenten. Für die Komponente MIBK (Abbildung 2) ist eine recht gute Verteilung entlang der Winkelhalbierenden zu erkennen, allerdings ist der Wert 1/1 (Treffen des jeweiligen Referenzwertes) stark nach rechts verschoben. Dies ist möglicherweise

auf die Leichtflüchtigkeit der Komponente und daraus resultierenden Verlusten zurückzuführen.

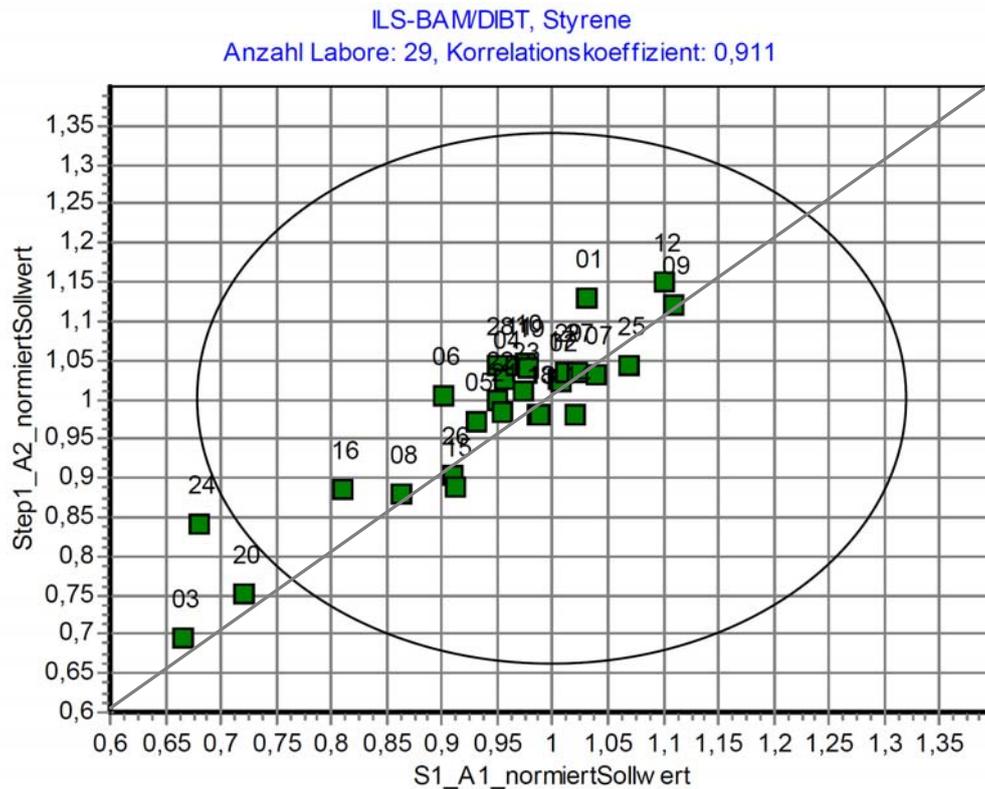


Abbildung 3: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Styrol

In Abbildung 3 sind die Ergebnisse für die Komponente Styrol dargestellt. Es ist ebenfalls eine leichte Tendenz zu eher kleineren Werten zu erkennen, auch wenn generell der Mittelwert dieser Komponente dem gewählten Referenzwert eher nahe kommt (Tabellen 3 und 10). Diese analytisch relativ einfache Komponente wurde von den meisten Teilnehmern mit hoher Genauigkeit bestimmt. Ein Blick auf die Achsenskalierung zeigt, dass die Grenzen des 3-Sigma-Kreises bei $1 \pm 0,3$ liegen. Gleiches gilt z. B. auch für Trimethylbenzol (Abbildung 5), welches ein sehr ähnliches Verhalten aufzeigt wie Styrol. Die Komponente Dichlorpropanol (Abbildung 4) oder Butyldiglykol (Abbildung 7) weisen hingegen eine wesentlich breitere Streuung der Werte auf und der 3-Sigma-Kreis befindet sich zwischen Werten von $1 \pm 0,6$. Je größer die Standardabweichung der Ergebnisse ist, desto größer ist folglich auch der Radius des „Kreises“. Damit ergibt sich, dass in einem solchen Fall immer mehr Labore auch innerhalb der Grenzen des Kreises liegen, auch wenn sich die beiden vom Labor abgegebenen Werte deutlicher unterscheiden.

ILS-BAM/DIBT, 1,3-Dichlor-2-propanol
Anzahl Labore: 29, Korrelationskoeffizient: 0,865

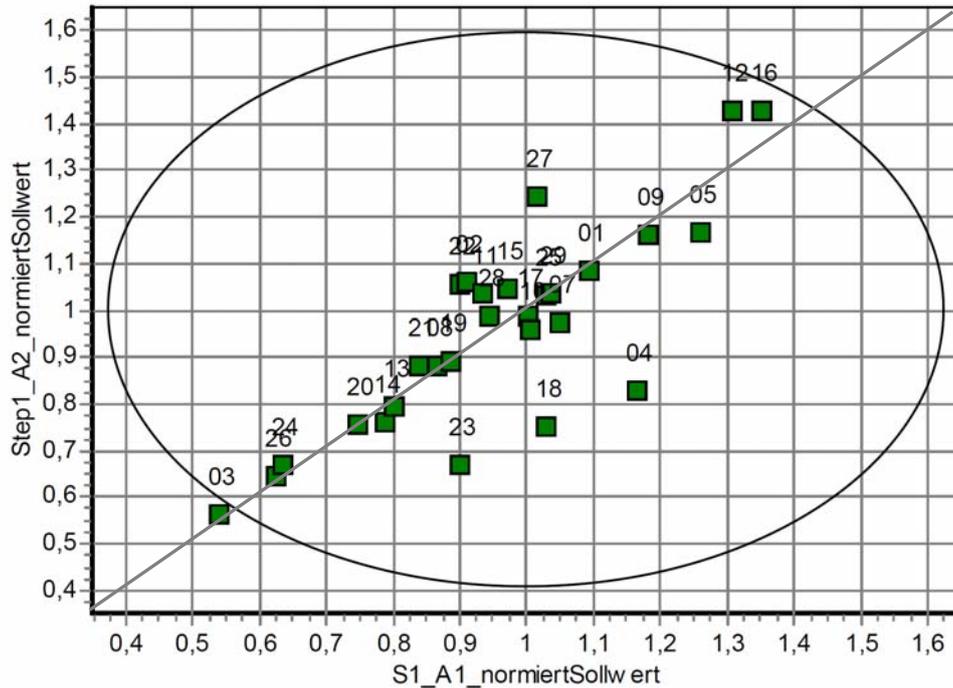


Abbildung 4: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Dichlorpropanol

ILS-BAM/DIBT, Trimethylbenzene
Anzahl Labore: 29, Korrelationskoeffizient: 0,804

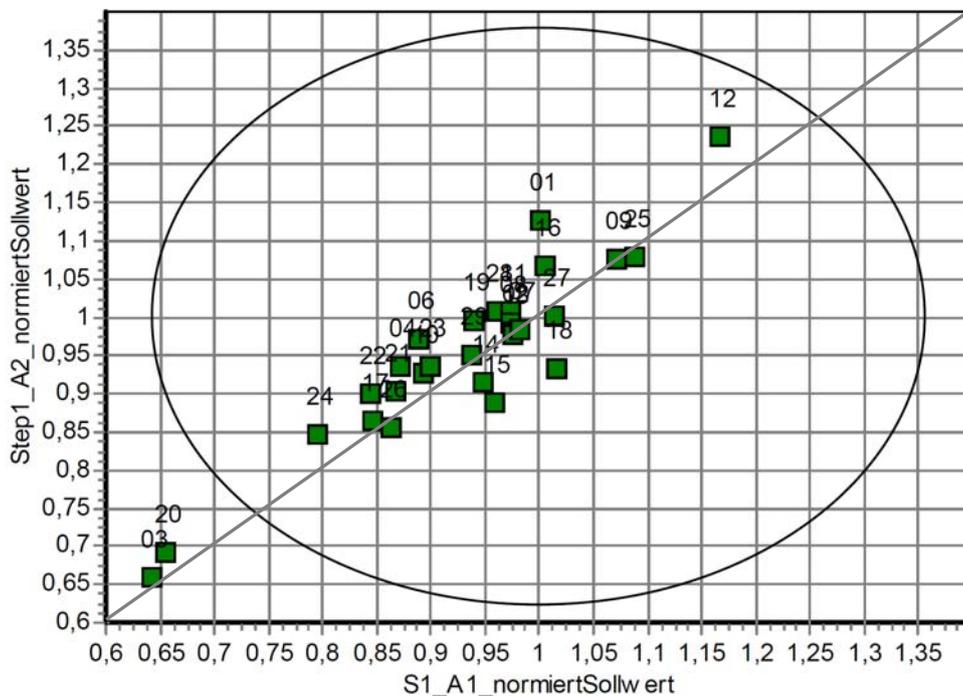


Abbildung 5: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, 1,2,3-Trimethylbenzol

ILS-BAMWDIBT, 2-Ethyl-1-hexanol
 Anzahl Labore: 28, Korrelationskoeffizient: 0,599

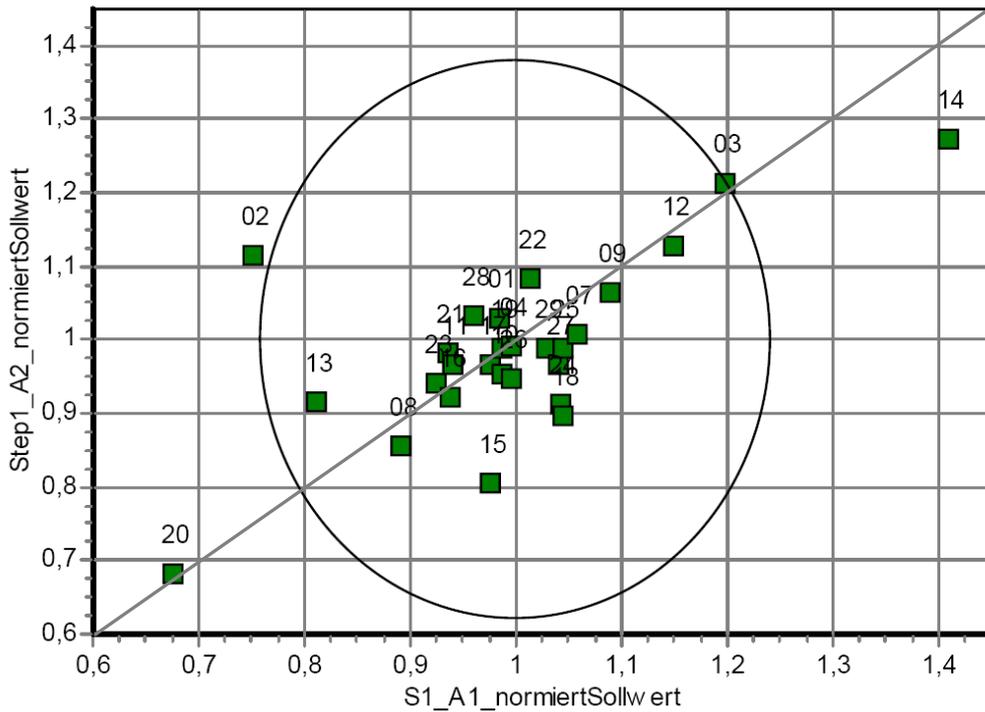


Abbildung 6: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Ethylhexanol

ILS-BAMWDIBT, Diethylmonoglykolmonobutylether
 Anzahl Labore: 28, Korrelationskoeffizient: 0,766

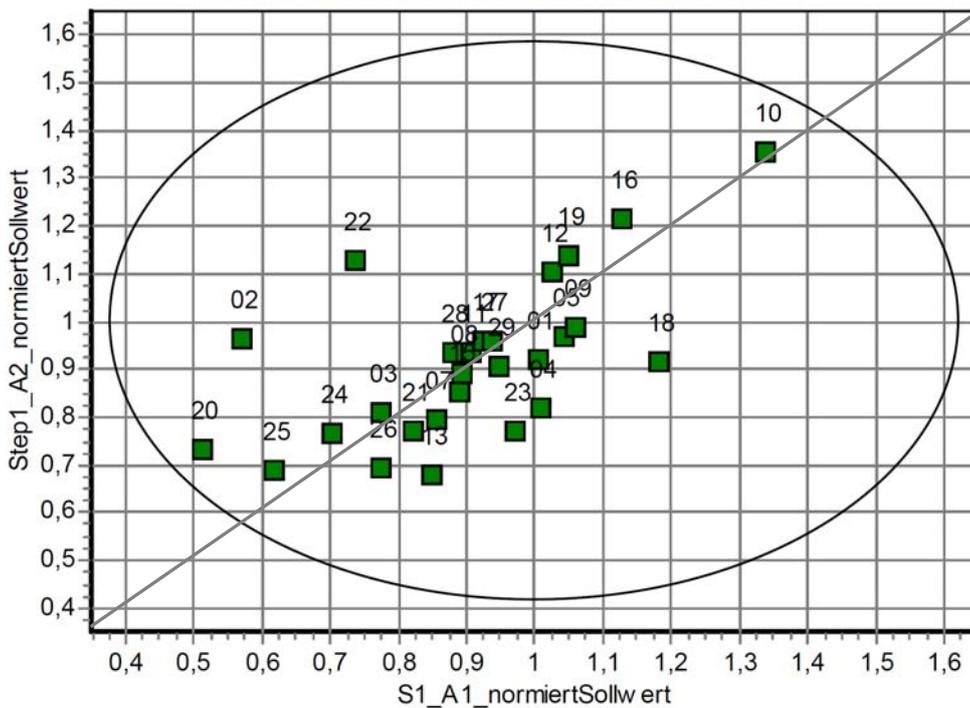


Abbildung 7: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Butyldiglykol

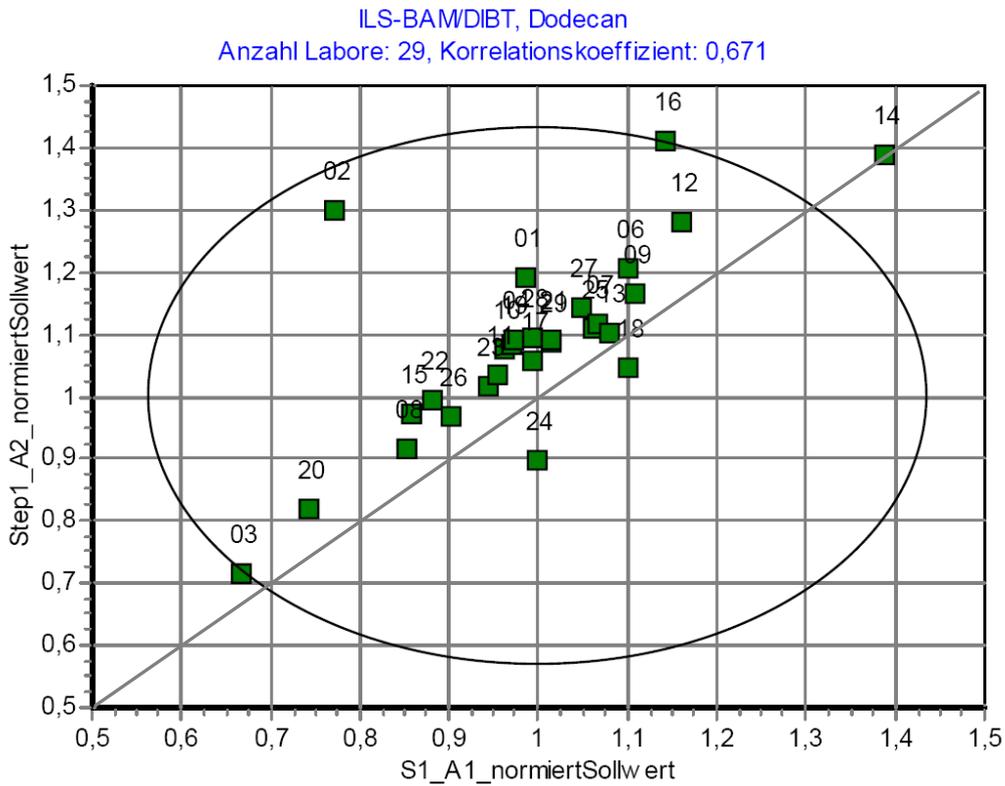


Abbildung 8: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Dodekan

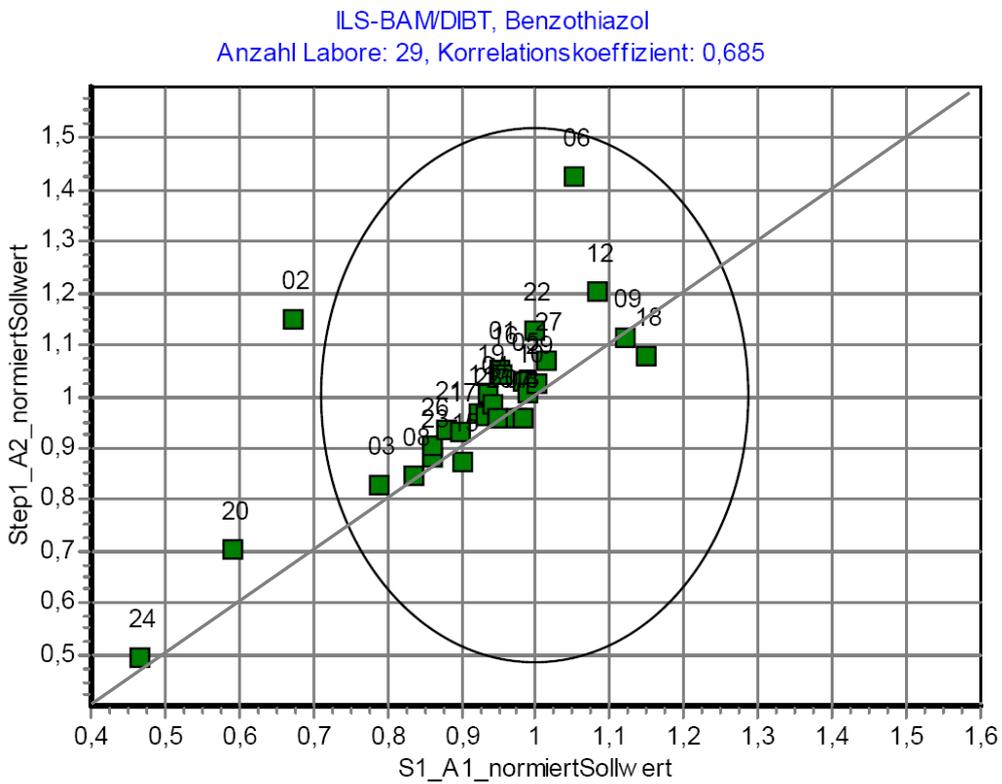


Abbildung 9: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Benzothiazol

ILS-BAM/DIBT, Caprolactam
Anzahl Labore: 27, Korrelationskoeffizient: 0,758

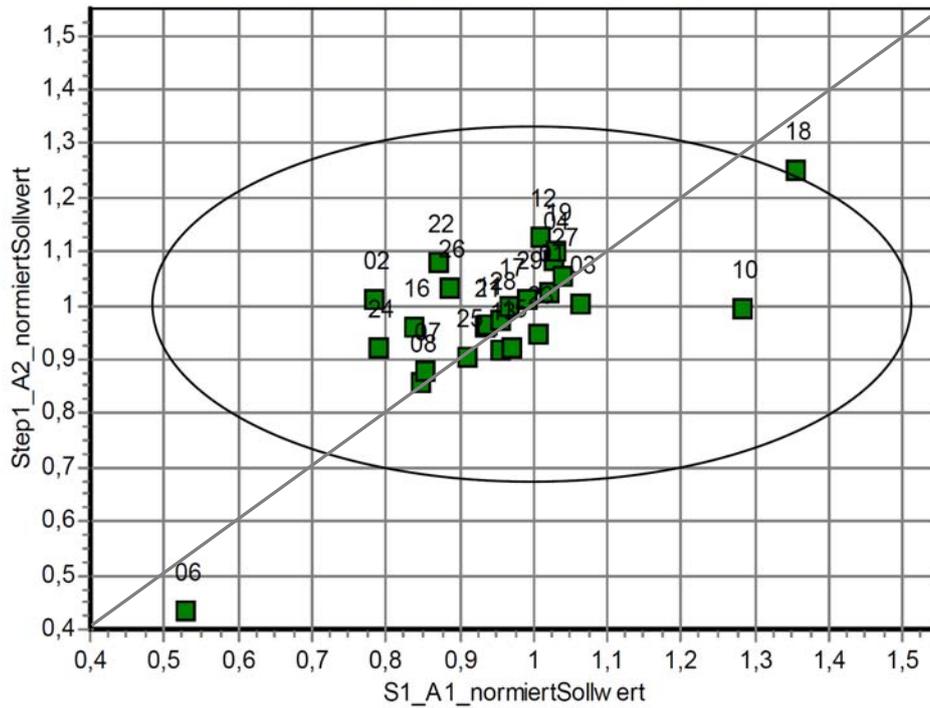


Abbildung 10: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Caprolactam

ILS-BAM/DIBT, Longifolene
Anzahl Labore: 29, Korrelationskoeffizient: 0,808

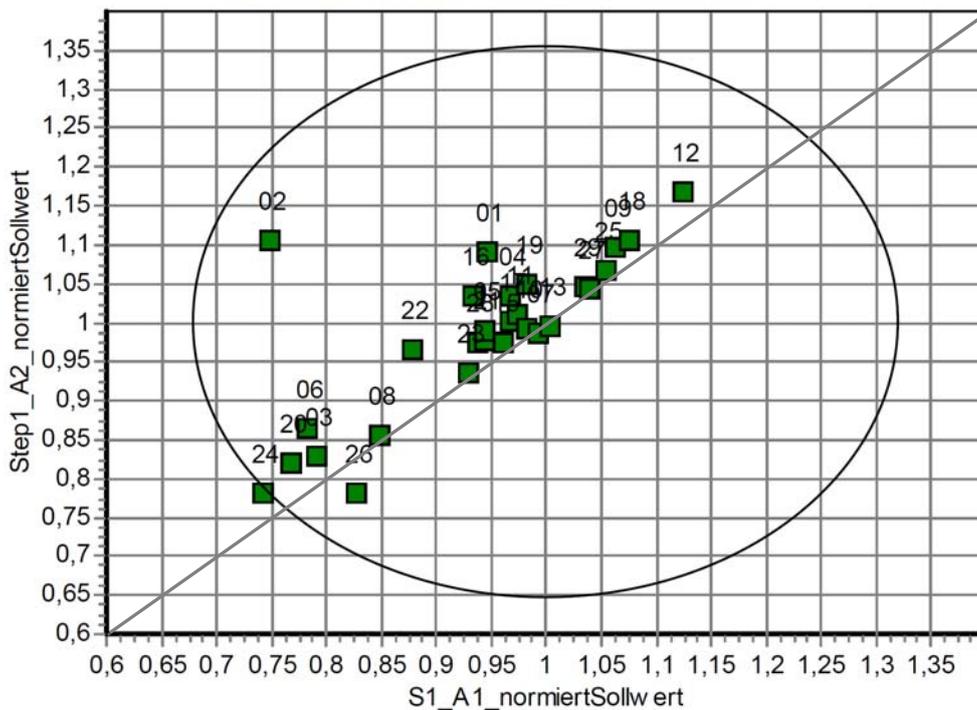


Abbildung 11: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, Longifolene

ILS-BAM/DIBT, BHT
Anzahl Labore: 29, Korrelationskoeffizient: 0,854

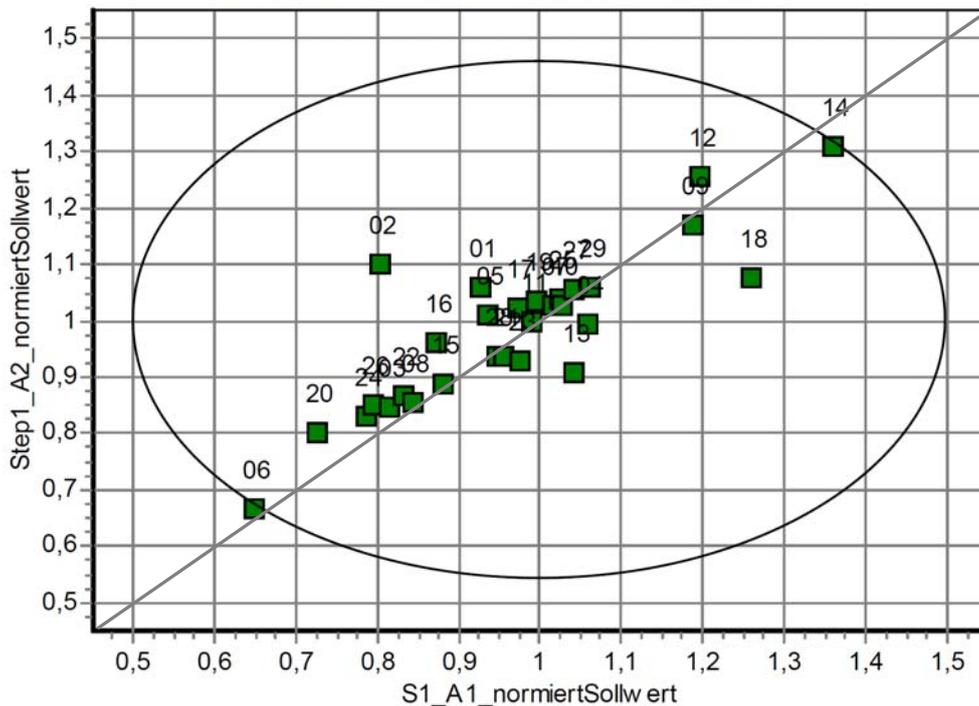


Abbildung 12: Youdenplot, normiert und bezogen auf den Sollwert, Lösung A1 gegen Lösung A2, BHT

2.5. z-Score Schritt 1

Eines der Basiselemente aller Ringversuche ist der Einsatz von Erfolgsindikatoren, um die analytische Leistung aller Teilnehmer des Ringversuches bewerten zu können. Eine Auswertung von Ringversuchen kann durch die Berechnung von z-Scores erfolgen. Der Aufbau des durchgeführten Ringversuches entspricht allerdings einem Ringversuch zur Methodvalidierung nach ISO 5725. Für die Verwendung von z-Scores hätte der Ringversuch z. B. wie in der ISO 13528 beschrieben durchgeführt werden müssen. Da die Erstellung eines Kriterienkataloges aus den Ergebnissen des Ringversuches resultieren sollte, wurde dennoch eine z-Score-Auswertung durchgeführt.

Der z-Score wird aus der Standardabweichung und den Ergebnisangaben der einzelnen Labore für jeden Analyten nach folgender Formel berechnet:

$$z = \frac{x - x_R}{s_R}$$

Formel 1

x: Labormittelwert

x_R : Mittelwert aller Labore (oder Referenzwert)

s_R : Standardabweichung der Mittelwerte aller Labore (oder Unsicherheit des Referenzwertes)

s_R ist die „Standardabweichung für die Eignungsbewertung“. Wie in DIN ISO 13528 beschrieben, kann s_R auf vielerlei Arten bestimmt werden:

- i. durch eine zweckorientierte Zielvorgabe, bestimmt durch Expertenbewertung oder ein behördliches Mandat bestimmt;
- ii. durch eine Schätzung basierend auf vorherigen Eignungsprüfungsrounds oder Erwartungen, die auf Erfahrung beruhen;
- iii. durch eine Schätzung aus einem statistischen Modell;
- iv. durch eine klassische oder robuste Standardabweichung.

Die berechneten z-Scores werden in drei Gruppen eingeteilt: $|z| \leq 2$, $2 < |z| \leq 3$ und $|z| > 3$. Wenn ein Ringversuchsteilnehmer einen z-Score kleiner als zwei erhält ($|z| \leq 2$) werden seine Daten als glaubwürdig bewertet. Bei z-Scores zwischen zwei und drei ($2 < |z| \leq 3$) werden die Daten als fragwürdig eingestuft und bei z-Scores über drei ($|z| > 3$) werden die dazugehörigen Daten als unglaubwürdig beurteilt.

Der Vorteil der z-Scores-Bestimmung liegt in der Möglichkeit des Vergleiches der Ergebnisse innerhalb eines Ringversuches. Ein Vergleich der z-Scores zwischen unterschiedlichen Ringversuchen ist unabhängig von der Konzentration des Analyten möglich, aber es ist besonders darauf zu achten, welche Standardabweichung, d.h. welcher s_R -Wert zur Berechnung der z-Scores eingesetzt wurde.

Die üblicherweise zur z-Score-Berechnung eingesetzte Standardabweichung ist die Standardabweichung nach der Entfernung der Ausreißer. Alternativ werden bei Anwendung robuster Statistik alle Werte in die Betrachtung einbezogen. Bei Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien kann statt des Mittelwertes der reale Wert des Referenzmaterials, der zuvor in den Analysen zur Charakterisierung des Referenzmaterials ermittelt wurde, eingesetzt werden. Die klassische Eliminierung von Ausreißern durch statistische Tests ist in DIN 38402, Teil 41 und 42 und der DIN ISO 5725-2 für die Berechnung von z-Scores von normal verteilten Daten beschrieben. Bei Ringversuchsdaten, die nicht normal verteilt sind, d.h. bei der robusten Berechnung, wird der korrigierte arithmetische Mittelwert eingesetzt.

Im Folgenden sind die z-Scores für den Schritt 1 des Ringversuches graphisch dargestellt, wobei die Auswertung unter Berücksichtigung des Referenzwertes erfolgte, da in diesem Schritt des Laborvergleichs direkt eingewogene Konzentrationen verglichen wurden.

In der Grafik sind Werte im Bereich zwischen -2 und 2 mit blauen Fähnchen dargestellt, Werte bis 3 bzw. -3 mit gelben Fähnchen und größere Werte mit roten Fähnchen. Aus der Grafik kann somit einfach abgelesen werden, wie häufig die Ergebnisse eines Labors den Bereich zwischen 2 und -2 verlassen. In Abschnitt 5 ist eine entsprechende Bewertung zu finden.

Bei der Berechnung der z-Scores wurde der Wert s_R auf maximal 30 % begrenzt. Diese Begrenzung ist aus der von Horwitz (Horwitz, 1982 und 2006) anhand von zahlreichen Ringversuchen ermittelten maximal akzeptierten/erwarteten Streuung in Abhängigkeit von der Analytkonzentration abgeleitet. Die erwartete/übliche relative Standardabweichung unter Vergleichsbedingungen ist für bestimmte Analytkonzentrationen in einer Tabelle angegeben (Kromidas, 1999). Bei einer Analytkonzentration von 10 ppb beträgt diese 31,34 % (bei 100 ppb beträgt sie 22,39 %, bei 1 ppb 44,78 %).

Im Schritt 1 wurde lediglich für die Lösung B1 zur z-Score-Berechnung die relative Standardabweichung von Caprolactam und Butyldiglykol auf 30 % gesetzt, weil die berechnete Standardabweichung höher war. Die Mittelwerte, Standardabweichungen

und die relative Standardabweichungen sind für Schritt 1 in den Tabellen 4, 6, 8 und 10 dargestellt. Zur z-Score-Berechnung werden die Mittelwerte und die relative Standardabweichung nach der Entfernung der Ausreißer herangezogen (DIN ISO 5725-2). Aus diesem Grunde mussten zur z-Score-Ermittlung für die Lösungen A1, A2 und B2 keine relativen Standardabweichungen auf 30 % begrenzt werden, weil diese Werte für alle Substanzen niedriger waren. Lediglich für Butyldiglykol und Caprolactam in Lösung B1 wurden die relativen Standardabweichungen von 31,7 % und 32,8 % auf 30,0 % gesetzt.

Die z-Scores der Teilnehmer dieses Ringversuches sind in den Abbildungen 13 bis 16 für die vier Lösungen A1, A2, B1 und B2 des ersten Schrittes dargestellt. Die in blau abgebildeten Ergebnissen sind mit einem z-Score kleiner 2 glaubwürdig, die in gelb dargestellten Ergebnisse sind fragwürdig ($2 < z < 3$) und die in rot dargestellten Ergebnisse sind unglaubwürdig mit $z > 3$.

Bei der Lösung A1 hatten 3 von 29 Laboren Probleme mit der Quantifizierung von Benzothiazol. Weiterhin hat jeweils immer nur ein Labor von 29 BHT, MIBK, Butyldiglykol, Caprolactam und Longifolen unglaubwürdig quantifiziert. Insgesamt haben fast alle Labore glaubwürdige Ergebnisse geliefert. Eine Ausnahme ist das Labor mit der Nummer 14. Dieses Labor hatte für insgesamt vier von elf Substanzen unglaubwürdige Ergebnisse abgegeben.

Bei der Lösung A2 haben zwei verschiedene Labore Benzothiazol und Caprolactam z-Scores, die größer als drei sind. Jeweils ein Labor hatte Schwierigkeiten mit der Quantifizierung von MIBK, Butyldiglykol und Longifolen. Das Labor mit der Nummer 14 hatte für drei Substanzen z-Scores größer als drei und das mit der Nummer 6 hatte für zwei Substanzen unglaubwürdige Ergebnisse angegeben.

Drei Labore haben unglaubwürdige Ergebnisse für Dodekan in Lösung B1 geliefert. Jeweils ein Labor hat für Caprolactam, Butyldiglykol und MIBK z-Scores, die größer als drei sind. Das Labor mit der Nummer 14 hat zwei z-Scores, die über drei liegen.

In der Lösung B2 wurden für Dodekan und Caprolactam von zwei Laboren jeweils zwei über drei liegende z-Scores berechnet. Für Styrol, MIBK, Ethylhexanol, Butyldiglykol oder Longifolen haben fünf Labore jeweils einen z-Score über drei.

Die Konzentrationen der Substanzen betragen in Lösung A1 im Schnitt 56 ng/µl, A2 60 ng/µl, B1 15 ng/µl und B2 90 ng/µl. Auffällig ist, dass die meisten unglaubwürdigen Ergebnisse bei Lösung B2, derjenigen mit der höchsten Konzentration, aufgetreten sind. Dies kann vermutlich auf die geringere Streuung der einzelnen Ergebnisse der Labore und somit geringere Standardabweichung, die bei der Berechnung der z-Scores eine große Rolle spielt (siehe Formel 1) zurückgeführt werden. Für die Lösung B1 mit der geringsten Konzentration (ca. 15 ng/µl) wurden die wenigsten unglaubwürdigen Ergebnisse geliefert, da hierbei die Standardabweichung am größten war.

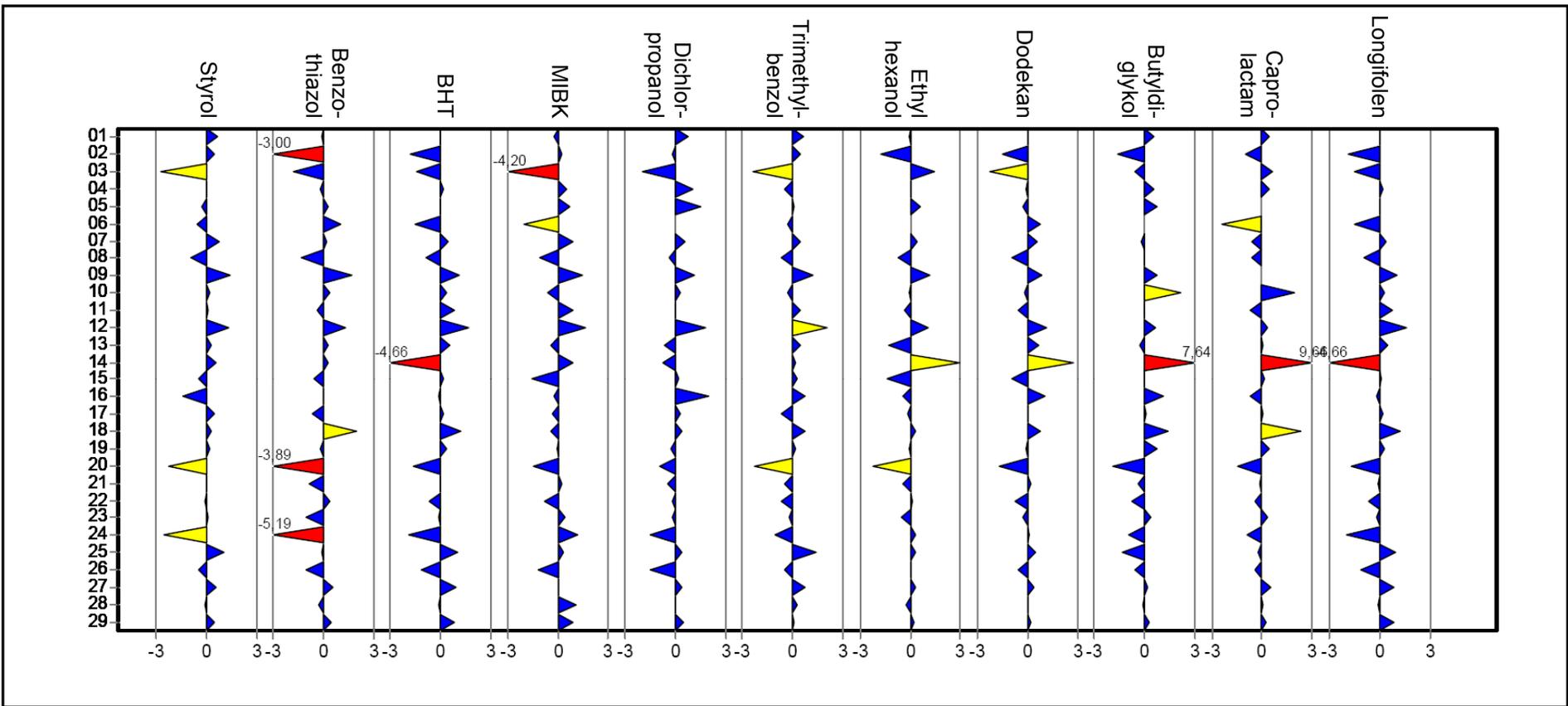


Abbildung 13: z-Scores der Ergebnisse für Lösung A1 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption

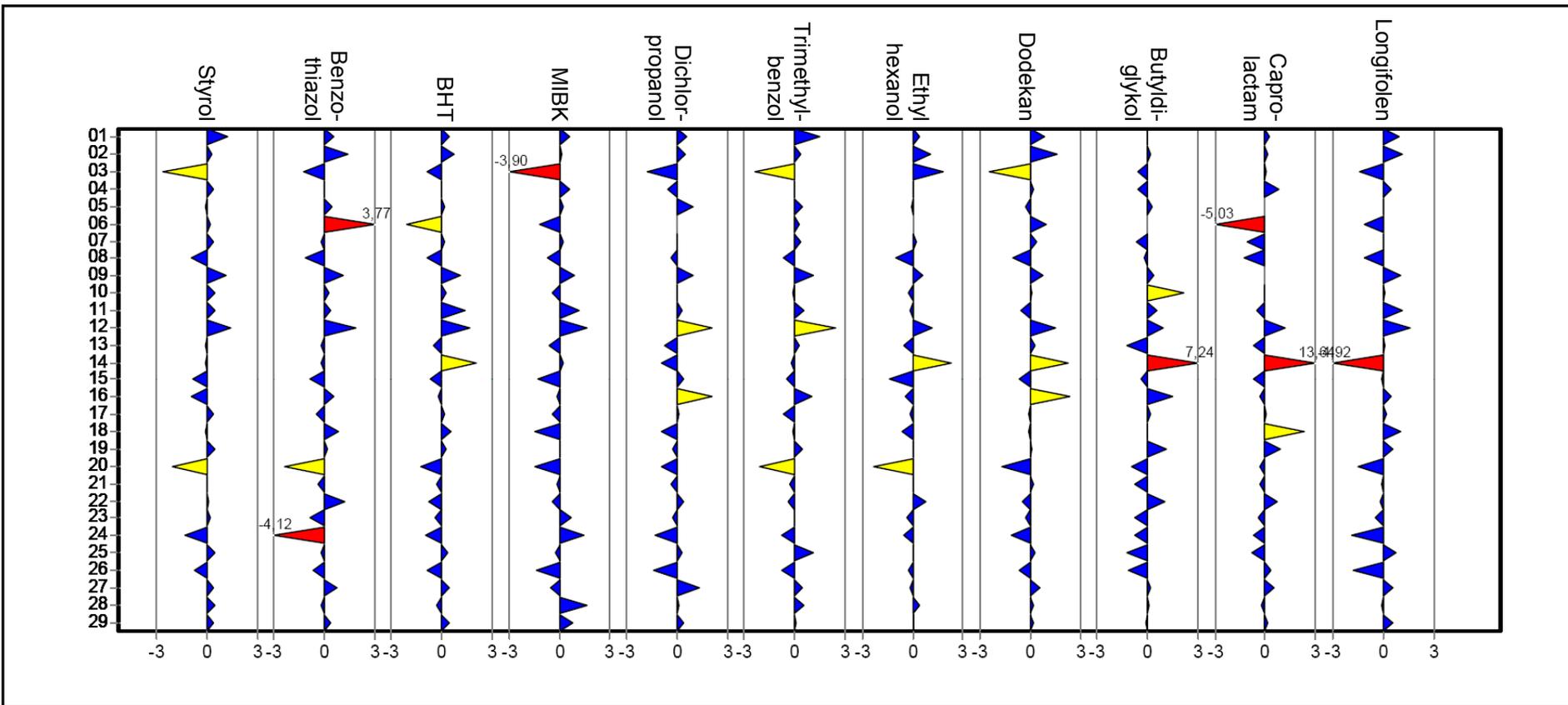


Abbildung 14: z-Scores der Ergebnisse für Lösung A2 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption

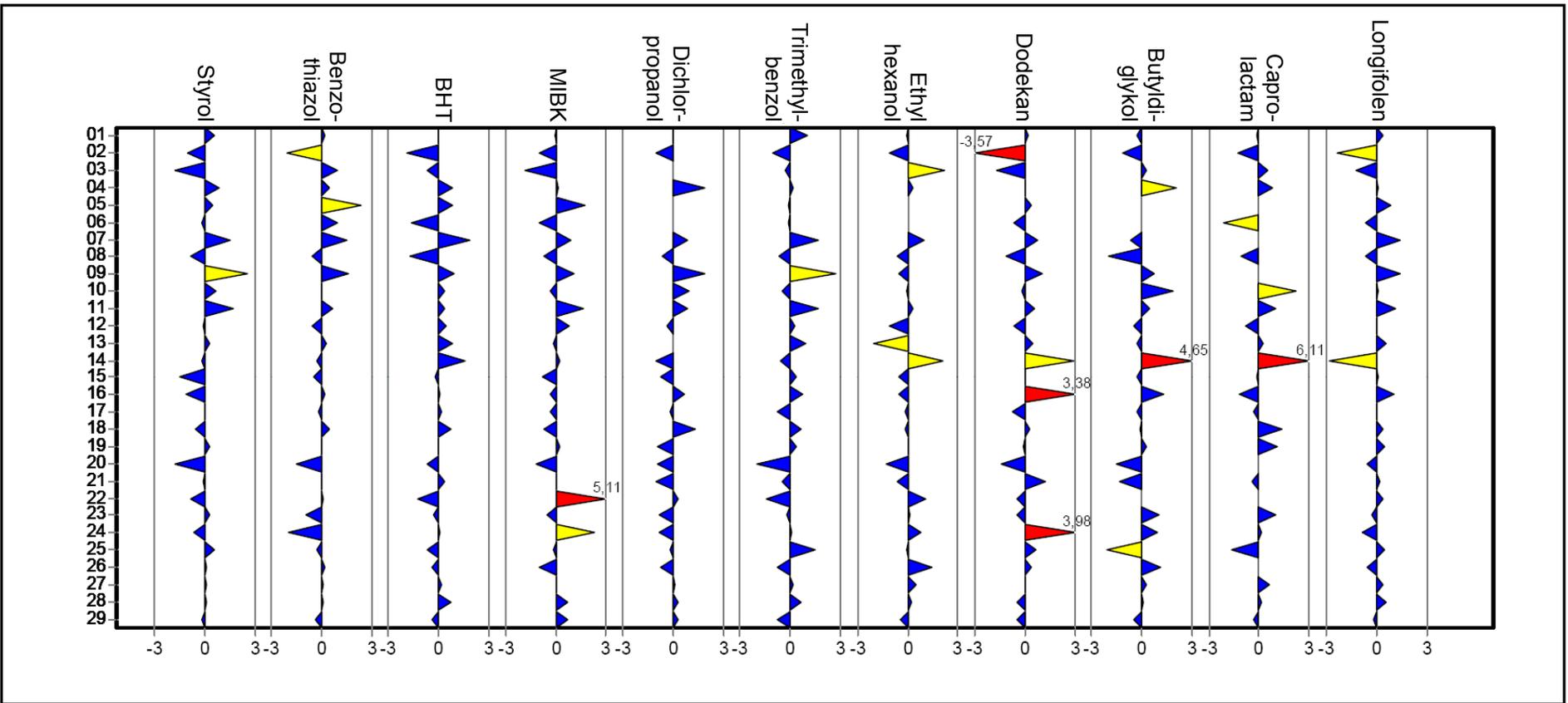


Abbildung 15: z-Scores der Ergebnisse für Lösung B1 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption

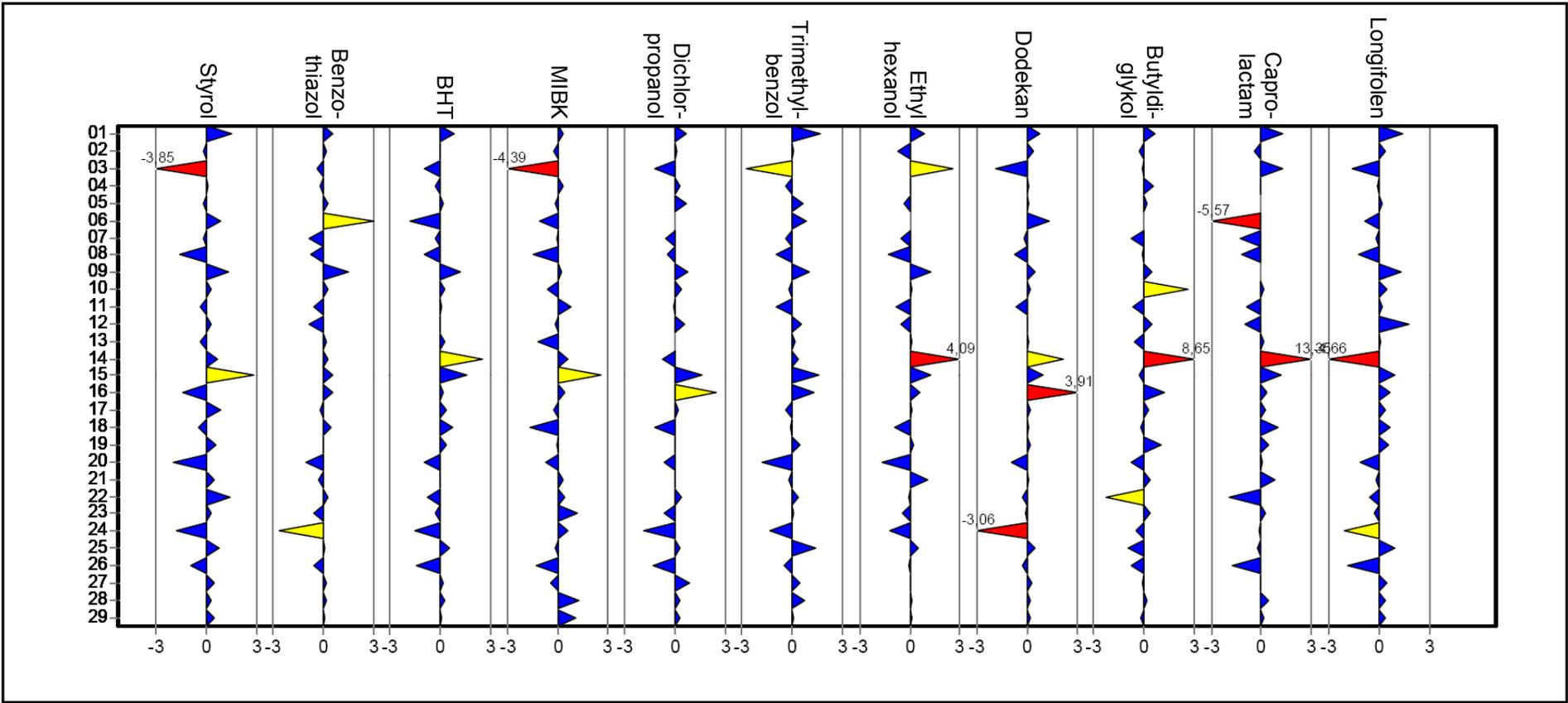


Abbildung 16: z-Scores der Ergebnisse für Lösung B2 nach Injektion auf Tenax und nachfolgender Thermodesorption

2.6. Messunsicherheit Schritt 1

Die Messunsicherheit kennzeichnet die Streuung der Größenwerte einer Meßgröße. Sie kann im einfachsten Falle eine Standardabweichung (oder ein bestimmtes Vielfaches davon) oder die halbe Weite eines Intervalls mit einer angegebenen Überdeckungswahrscheinlichkeit sein.

Bei verfahrensspezifischen Ringversuchen, die nach DIN ISO 5725-2 ausgewertet werden, kann die Vergleichsstandardabweichung unter geeigneten Bedingungen direkt als Schätzwert der Messunsicherheit verwendet werden. Sie beinhaltet sowohl zufällige als auch systematische Einflüsse, wenn diese auf unterschiedliche Arbeitsweisen der beteiligten Laboratorien zurückzuführen sind und nicht auf systematische Abweichungen, die durch das Verfahren bedingt sind. Steht nur die Standardabweichung der Mittelwerte aller Teilnehmer zur Verfügung, so kann diese mit der im Labor ermittelten Standardabweichung unter laborinternen Vergleichsbedingungen kombiniert werden.

Die genauen Bedingungen unter denen ein Laboratorium die Vergleichsstandardabweichung s_R als Schätzwert für die Messunsicherheit der mit dem festgelegten Verfahren erhaltenen Messergebnisse verwenden kann, sind in der ISO/DIS 21748 "Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation" vom Januar 2009 festgelegt. Im Wesentlichen muss das Labor nachweisen,

- a) dass es normkonform arbeitet,
- b) dass die Messbedingungen und Messobjekte mit denen im Ringversuch übereinstimmen,
- c) dass für seine Implementierung des Messverfahrens die Richtigkeit und die Präzision mit den Ringversuchsdaten verträglich sind.

In diesem Ringversuch wird die Meßunsicherheit eines Labors bei der Bestimmung eines Analyten als mittlere systematische Abweichung δ_S' mit Hilfe der folgenden Formeln geschätzt.

$$\delta_S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{MW})^2}{n}} \quad \text{Formel 2}$$

(δ_S' : mittlere systematische Abweichung = Messunsicherheit eines Labores; \bar{x}_{MW} : arithmetischer Mittelwert aller Werte aller Labore; x_i : Wert der i-ten Messung (einzelner Messwert, kein Labormittelwert); n: Zahl der Messungen, $n > 1$)

Die relative mittlere systematische Abweichung wird nach Formel 3 berechnet.

$$\delta_S = \delta_S' \times 100\% \quad \text{Formel 3}$$

Der Mittelwert der Mittelwerte aller Labore für jeweils eine Substanz \bar{x}_{MW} wird nach folgender Formel berechnet:

$$\bar{x}_{MW} = \frac{1}{m} \sum_{p=1}^m x_p \quad \text{Formel 4}$$

(\bar{x}_{MW} : arithmetischer Mittelwert der Mittelwerte aller Labore; x_p : Wert des p-ten Mittelwertes; m: Zahl der Mittelwerte der Labore, $m > 1$)

Eine Wiederholstandardabweichung (keine Vergleichsstandardabweichung), die im Ringversuch (s_r) oder laborintern unter möglichst identischen Bedingungen ermittelt wurde, ist allein in der Regel kein geeigneter Schätzwert für eine Messunsicherheit, weil sie wesentliche Unsicherheitsbeiträge nicht erfasst.

Die Ergebnisse der Berechnung der mittleren systematischen Abweichung δ_s für die einzelnen Laboratorien (die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen \bar{S}_{Lab}), für die im Ringversuch eingesetzten Substanzen (die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für eine Substanz \bar{S}_{sub}) und relative mittlere Methodenstandardabweichung (die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen \bar{S}'_{Sub}) im Schritt 1 sind in Tabelle 11, Tabelle 12, Tabelle 13 und Tabelle 14 dargestellt.

Zur Berechnung der Messunsicherheit der am Ringversuch teilnehmenden Laboratorien, wurde die mittlere systematische Abweichung δ_s aus den bis zu vier Einzelwerten des jeweilige Labors für jede Substanz bzw. Komponente (jeden Analyten) in den vier einzelnen Schritten (A1, A2, B1 und B2) nach den Formeln 2 und 3 berechnet und angegeben. Aus diesen Einzelwerten jedes Labors wurde auf der einen Seite die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen \bar{S}_{Lab} für das jeweilige Labor (nach Formel 6) und auf der anderen Seite die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für eine Substanz \bar{S}_{sub} der einzelnen untersuchten Substanzen aus allen jeweiligen Labormessunsicherheiten (nach Formel 5) errechnet und angegeben.

$$\bar{S}_{sub} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_s^2}{n}} \quad \text{Formel 5}$$

(die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für eine Substanz \bar{S}_{sub})

$$\bar{S}_{Lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^K \delta_s^2}{K}} \quad \text{Formel 6}$$

(die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen \bar{S}_{Lab})

Zur Berechnung der mittleren systematischen Abweichung (δ_s) wurde zuerst der Mittelwert bzw. Referenzwert ermittelt. Da lediglich im ersten Schritt Referenzwerte verfügbar sind, wurde zur Berechnung der Messunsicherheit der Mittelwert (für Schritt 1 auch der Referenzwert) wegen der Vergleichbarkeit der Messunsicherheit der einzelnen Schritte herangezogen. Für jede Substanz wurde ein Gesamtmittelwert berechnet (\bar{x}_{MW} bzw. \bar{x}_{RF} : Referenzwert), der ausreißerbereinigt (Cochran-, Grubbs-Test) ist und zur Berechnung der mittleren systematischen Abweichung (δ_s) herangezogen wird.

Weiterhin wurde für jedes Labor ein Mittelwert (aus den bis zu vier Laborwerten) und die dazugehörige relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen (\bar{S}_{Lab}) bestimmt. Diese beiden Werte (Labormittelwert und die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen (\bar{S}_{Lab})) sind ausreißerbereinigt (s. Tabelle 11) und nicht ausreißerbereinigt (s. Tabelle 12). So erhält jedes Labor für jede Substanz einen Mittelwert mit relativen Standardabweichungen.

Für Schritt 1 sind die relativen mittleren systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten eines Labors für alle Substanzen für die am Ringversuch teilnehmenden einzelnen Laboratorien aus 11 Substanzen (MIBK, Styrol, Dichlorpropanol, Trimethylbenzol, Ethylhexanol, Dodekan, Butyldiglykol, Benzothiazol, Caprolactam, Longifolen, BHT) nach Formel 6 jeweils für die Lösungen A1, A2, B1 und B2 berechnet worden und in Tabelle 11 abgebildet. Die relativen mittleren systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten eines Labors für alle Substanzen der Laboratorien liegen zwischen 5 und 30 %. Ein Labor ist mit einer relativen mittleren systematischen Abweichung oder Messunsicherheit von bis zu 65 % (B1; Labor Nummer 9) und ein anderes mit 60 % (B1; Labor Nummer 21) vertreten, was jedoch Ausnahmen sind.

Wie schon beschrieben, konnte im Schritt 1 zur Berechnung der relativen mittleren systematischen Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen sowohl der Mittelwert als auch der Referenzwert herangezogen werden. Bei dem Referenzwert handelt es sich um die Menge, die direkt eingewogen wurde. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse beider Berechnungen für die vier Lösungen (A1, A2, B1 und B2) dargestellt. Die Unterschiede zwischen den relativen mittleren systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten bei denen der Mittelwert oder der Referenzwert zur Berechnung herangezogen wurden, der einzelnen Teilnehmer sind erkennbar. Diese Unterschiede zwischen den eingewogenen Mengen (Referenzwert) und den tatsächlich gemessenen Werten (Mittelwert) beruhen vermutlich auf den hohen Flüchtigkeiten der Analyten. Weiterhin können weitere Werte als Ausreißer beim Referenzwert erkannt werden, die zur Berechnung des Mittelwertes für die Messunsicherheit nicht herangezogen werden.

Bei der weiteren Betrachtung (in Schritt 2 und Schritt 3) wird nur der Mittelwert zur Berechnung der systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten herangezogen.

Die Standardabweichung und somit die Messunsicherheit sind von der Analysenmethode, dem Analyten und von seiner Konzentration abhängig. Die Messunsicherheit steigt mit der Abnahme der Konzentrationen des Analyten. Eine Angabe der Messunsicherheit ist somit auf die quantifizierte Substanz (Analyt und seine Konzentration) bezogen (DIN EN ISO/IEC 17043).

Für die Einschätzung der Methode ist es wichtig die mittlere relative Methodenstandardabweichung (relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen $\bar{S}'_{Sub,Lab}$) zu kennen. Diese erlaubt einen Vergleich zwischen den einzelnen Schritten 1 bis 3 und somit auch eine Betrachtung der Zunahme des analytischen Schwierigkeitsgrades von Schritt 1 nach Schritt 3. Die Analyten wurden in den drei Schritten so ausgewählt, dass sowohl „einfach“ als auch „schwierig“ zu analysierende Substanzen enthalten sind. Die Konzentrationen liegen dabei zwischen 5 und 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Somit ist sichergestellt, dass die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen (berechnet nach Formel 7) auch die Abschätzung der mittleren relativen Standardabweichung der einzelnen Schritte widerspiegelt. Diese Werte sind für Schritt 1 in der Tabelle 13 dargestellt.

$$\bar{S}'_{Sub,Lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \bar{S}_{Lab}^2}{n}} \quad \text{Formel 7}$$

(die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen $\bar{S}'_{Sub,Lab}$, d.h. die relative mittlere Messunsicherheit der Methode)

Die in Tabelle 14 dargestellten relativen mittleren systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten aller Labore für eine Substanz sind für die einzelnen untersuchten Substanzen laborübergreifend berechnet worden (berechnet nach Formel 5). Die dort berechneten relativen mittleren systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten aller Labore für eine Substanz sind sowohl von der Konzentration (A1, A2, B1 und B2) als auch von der Substanz abhängig. Die höchsten relativen mittleren systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten aller Labore für eine Substanz wurden bei den niedrigen Konzentrationen (B1, ca. 15 $\mu\text{g}/\text{ml}$) ermittelt. Die größten Unterschiede zwischen den systematischen Abweichungen oder Messunsicherheiten, die auf den Mittelwert oder den Referenzwert bezogen sind, konnten für MIBK festgestellt werden, was vermutlich auf die Flüchtigkeit dieser Verbindung zurückzuführen ist.

Die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen, d.h. die Gesamtstandardabweichung der Methode für Schritt 1 ist in Tabelle 13 gezeigt und beträgt abhängig von den Konzentrationen der Analyten 15 % bis 31 %. Für Schritt 1 ergibt sich damit eine relative mittlere Messunsicherheit von 21 %, bezogen auf alle Analyten und Laboratorien. Hierbei handelt es sich um die Standardabweichung bzw. Messunsicherheit für die Flüssigaufgabe der Substanzen von vier Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen, aber den gleichen Analyten.

Tabelle 11: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labores alle Substanzen Schritt 1 ohne Ausreißer

Labor	bezogen auf Mittelwert								bezogen auf Referenzwert							
	Schritt_1_A1		Schritt_1_A2		Schritt_1_B1		Schritt_1_B2		Schritt_1_A1		Schritt_1_A2		Schritt_1_B1		Schritt_1_B2	
	ca. 50 ng/µl		ca. 60 ng/µl		ca. 15 ng/µl		ca. 80 ng/µl		ca. 50 ng/µl		ca. 60 ng/µl		ca. 15 ng/µl		ca. 80 ng/µl	
	11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen	
\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	
1	11	11	16	11	15	11	19	11	18	11	14	11	16	11	15	11
2	25	10	15	11	35	10	17	11	31	10	18	11	39	10	18	11
3	26	10	34	10	25	10	23	9	32	9	26	10	26	9	24	8
4	15	11	30	11	27	11	12	11	19	11	24	11	23	11	13	11
5		0	10	10	27	7	7	10		0	7	10	23	7	8	10
6	23	8	11	6	27	8	25	7	29	7	20	6	32	8	25	7
7	12	11	8	11	27	10	13	11	18	11	11	11	20	10	17	11
8	10	11	11	11	26	11	13	11	20	11	14	11	30	11	19	10
9	19	10	14	10	65	10	15	10	18	10	12	10	62	10	9	10
10	19	11	7	11	42	11	16	11	20	11	13	11	40	11	14	11
11	11	11	15	11	20	11	13	11	17	11	14	11	12	11	13	11
12	23	11	30	11	15	11	11	11	20	11	24	11	17	11	11	11
13	11	11	10	11	19	10	10	10	17	11	16	11	20	10	14	10
14	24	7	20	8	54	9	24	7	23	7	23	8	26	8	17	7
15	10	11	13	11	38	11	21	11	16	10	22	11	40	11	14	11
16	19	11	30	11	26	11	22	10	20	11	27	11	22	10	17	10
17	5	11	5	11	7	11	7	11	14	11	8	11	12	11	9	11
18	22	11	17	11	20	11	13	11	20	11	19	11	18	11	14	10
19	7	11	6	11	13	11	7	11	12	11	8	11	14	11	7	11
20	29	10	24	11	30	10	16	11	34	8	25	11	34	10	22	11
21	7	11	6	11	60	11	6	11	15	11	11	11	61	11	8	11
22	10	11	8	11	19	8	17	11	18	11	12	11	19	8	20	11
23	9	11	26	11	19	11	9	11	13	11	21	11	21	11	12	11
24	25	11	18	10	45	10	25	10	25	10	18	10	44	10	25	10
25	14	11	10	11	26	11	10	11	17	11	14	11	27	11	11	11
26	14	11	17	11	22	10	18	11	21	11	20	11	23	10	23	10
27	11	11	18	11	13	11	11	11	12	11	14	11	13	11	11	11
28	7	11	11	11	9	11	7	11	11	11	8	11	6	11	5	11
29	8	11	6	11	10	11	5	11	9	11	5	11	14	11	6	11

Tabelle 12: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labores alle Substanzen Schritt 1 mit Ausreißern

Labor	bezogen auf Mittelwert								bezogen auf Referenzwert							
	Schritt 1 A1		Schritt 1 A2		Schritt 1 B1		Schritt 1 B2		Schritt 1 A1		Schritt 1 A2		Schritt 1 B1		Schritt 1 B2	
	ca. 50 ng/µl		ca. 60 ng/µl		ca. 15 ng/µl		ca. 80 ng/µl		ca. 50 ng/µl		ca. 60 ng/µl		ca. 15 ng/µl		ca. 80 ng/µl	
	11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen		11 Substanzen	
\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor)	Anzahl	
1	11	11	16	11	15	11	19	11	18	11	14	11	16	11	15	11
2	25	10	15	11	35	10	17	11	31	10	18	11	39	10	18	11
3	26	10	34	10	25	10	23	9	32	9	26	10	26	9	24	8
4	15	11	30	11	27	11	12	11	19	11	24	11	23	11	13	11
5		0	10	10	27	7	7	10		0	7	10	23	7	8	10
6	23	8	11	6	27	8	25	7	29	7	20	6	32	8	25	7
7	12	11	8	11	27	10	13	11	18	11	11	11	20	10	17	11
8	10	11	11	11	26	11	13	11	20	11	14	11	30	11	19	10
9	19	10	14	10	65	10	15	10	18	10	12	10	62	10	9	10
10	19	11	7	11	42	11	16	11	20	11	13	11	40	11	14	11
11	11	11	15	11	20	11	13	11	17	11	14	11	12	11	13	11
12	23	11	30	11	15	11	11	11	20	11	24	11	17	11	11	11
13	11	11	10	11	19	10	10	10	17	11	16	11	20	10	14	10
14	24	7	20	8	54	9	24	7	23	7	23	8	26	8	17	7
15	10	11	13	11	38	11	21	11	16	10	22	11	40	11	14	11
16	19	11	30	11	26	11	22	10	20	11	27	11	22	10	17	10
17	5	11	5	11	7	11	7	11	14	11	8	11	12	11	9	11
18	22	11	17	11	20	11	13	11	20	11	19	11	18	11	14	10
19	7	11	6	11	13	11	7	11	12	11	8	11	14	11	7	11
20	29	10	24	11	30	10	16	11	34	8	25	11	34	10	22	11
21	7	11	6	11	60	11	6	11	15	11	11	11	61	11	8	11
22	10	11	8	11	19	8	17	11	18	11	12	11	19	8	20	11
23	9	11	26	11	19	11	9	11	13	11	21	11	21	11	12	11
24	25	11	18	10	45	10	25	10	25	10	18	10	44	10	25	10
25	14	11	10	11	26	11	10	11	17	11	14	11	27	11	11	11
26	14	11	17	11	22	10	18	11	21	11	20	11	23	10	23	10
27	11	11	18	11	13	11	11	11	12	11	14	11	13	11	11	11
28	7	11	11	11	9	11	7	11	11	11	8	11	6	11	5	11
29	8	11	6	11	10	11	5	11	9	11	5	11	14	11	6	11

Tabelle 13: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 1

	$\bar{S}_{Sub,Lab}$ bezogen auf Mittelwert				$\bar{S}_{Sub,Lab}$ bezogen auf Referenzwert				Gesamt- MW	Gesamt- RF
	Schritt 1 A1	Schritt 1 A2	Schritt 1 B1	Schritt 1 B2	Schritt 1 A1	Schritt 1 A2	Schritt1 B1	Schritt 1 B2	Schritt 1	Schritt 1
Standardabweichung in %:	17	17	31	15	20	17	29	16	21	21
Anzahl der Ergebnisse:	297	299	291	296	291	307	296	300	1183	1194

Tabelle 14: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für jeweils eine Substanz im Schritt 1

Lösung:	Substanz:	bezogen auf Mittelwert			bezogen auf Referenzwert		
		MW:	Stabw.:	\bar{S}_{sub} rel. Stabw.:	MW:	Stabw.:	\bar{S}_{sub} rel. Stabw.:
A1	MIBK	45,5	5,2	11	46,5	8,5	16
	Styrol	49,4	6,3	13	49,9	6,1	12
	Dichlorpropanol	61,5	13,8	23	61,5	14,2	22
	Trimethylbenzol	50,7	6,4	13	50,7	7,6	14
	Ethylhexanol	53,5	8,4	16	53,5	8,4	16
	Dodekan	56,3	8,9	16	56,3	8,9	16
	Butyldiglykol	49,3	11,2	23	49,3	12,5	23
	Benzothiazol	51,3	8,3	16	53,0	5,7	10
	Caprolactam	51,3	9,5	18	51,3	9,8	18
	Longifolen	51,1	6,5	13	51,1	7,3	13
	BHT	52,7	8,7	17	52,7	22,1	40
A2	MIBK	51,2	6,4	12	51,2	9,7	17
	Styrol	55,8	6,4	12	55,8	6,5	11
	Dichlorpropanol	67,4	19,3	29	67,4	19,6	28
	Trimethylbenzol	56,8	7,4	13	56,8	8,0	13
	Ethylhexanol	61,1	8,2	13	61,1	8,3	13
	Dodekan	64,2	11,6	18	64,2	12,5	21
	Butyldiglykol	50,3	8,0	16	55,0	14,7	24
	Benzothiazol	56,1	6,5	12	58,5	7,5	13
	Caprolactam	67,9	19,4	29	59,1	6,4	11
	Longifolen	56,8	7,5	13	58,6	7,1	12
	BHT	61,1	8,2	13	59,4	9,2	15
B1	MIBK	12,3	2,8	22	12,5	3,7	25
	Styrol	14,2	2,8	20	14,2	3,2	21
	Dichlorpropanol	13,9	4,6	31	13,9	5,0	33
	Trimethylbenzol	14,2	2,7	19	14,2	2,8	19
	Ethylhexanol	14,0	4,2	30	14,0	4,3	29
	Dodekan	14,9	3,3	23	14,7	3,2	21
	Butyldiglykol	15,4	8,3	57	14,4	7,6	50
	Benzothiazol	13,6	4,2	31	13,6	4,3	30
	Caprolactam	14,1	5,2	37	14,1	5,3	36
	Longifolen	13,4	3,3	24	13,7	3,5	23
	BHT	14,3	3,6	25	14,3	3,9	25
B2	MIBK	75,0	7,6	10	76,3	13,9	16
	Styrol	86,6	8,3	10	86,6	9,9	11
	Dichlorpropanol	83,9	19,4	23	83,9	20,9	23
	Trimethylbenzol	84,9	10,5	12	85,9	9,1	11
	Ethylhexanol	84,0	8,9	11	84,0	9,8	11
	Dodekan	87,2	12,7	15	87,2	13,2	14
	Butyldiglykol	82,9	15,3	18	82,9	16,9	19
	Benzothiazol	79,4	14,3	18	80,7	13,1	15
	Caprolactam	82,6	11,4	14	82,6	12,7	14
	Longifolen	83,5	10,0	12	83,5	12,5	14
	BHT	88,1	14,4	16	86,8	14,7	16

2.7. Erkenntnisse Schritt 1

Zusätzlich zu den analytischen Ergebnissen wurden von den Teilnehmern auch detaillierte Informationen zur eingesetzten Analysenmethode abgefragt. Hierzu gehörten Angaben zur Kapillartrennsäule (Länge, Polarität), Thermodesorptionsmethode (Temperatur, Gerätehersteller), Kalibrierung und GC-Methode. Die Fragebögen sind im Anhang zu finden. Anhand dieser guten Datenlage wurde versucht, bei Laboren, die z. B. bei der Auswertung nach Youden (2.4.2 Seite 10) außerhalb des Kreises liegen oder deren Ergebnisse häufiger als Ausreißer identifiziert wurden, Gründe für die Abweichungen zu finden. In den folgenden Seiten ist für verschiedene Parameter der Einfluss auf die Ergebnisse dargestellt.

Abbildung 17 zeigt am Beispiel von Butyldiglykol den Vergleich der Ergebnisse beim Einsatz einer unpolaren Säule (Typ DB1) mit einer leicht polaren Säule (Typ DB5). Es zeigt sich, dass die Streuung der Ergebnisse auf der unpolaren Säule deutlich größer ist, und der Mittelwert der Ergebnisse (rote Linie) mit der leicht polaren Säule besser mit dem Referenzwert (54,5 ng) übereinstimmt. Besonders die Polarität der Säule wird zurzeit stark diskutiert. DIN ISO 16000-6 beschreibt zwar den Einsatz einer unpolaren Säule, jedoch werden aus Bauprodukten in den letzten Jahren verstärkt polare Verbindungen (z.B. Glykole) gefunden, die mit einer unpolaren Säule nur schlecht chromatographierbar sind. Aber auch weniger polare Komponenten, wie z. B. Styrol (Abbildung 18) zeigen eine leichte Tendenz, dass mit der etwas polareren Säule der Referenzwert besser erreicht wird.

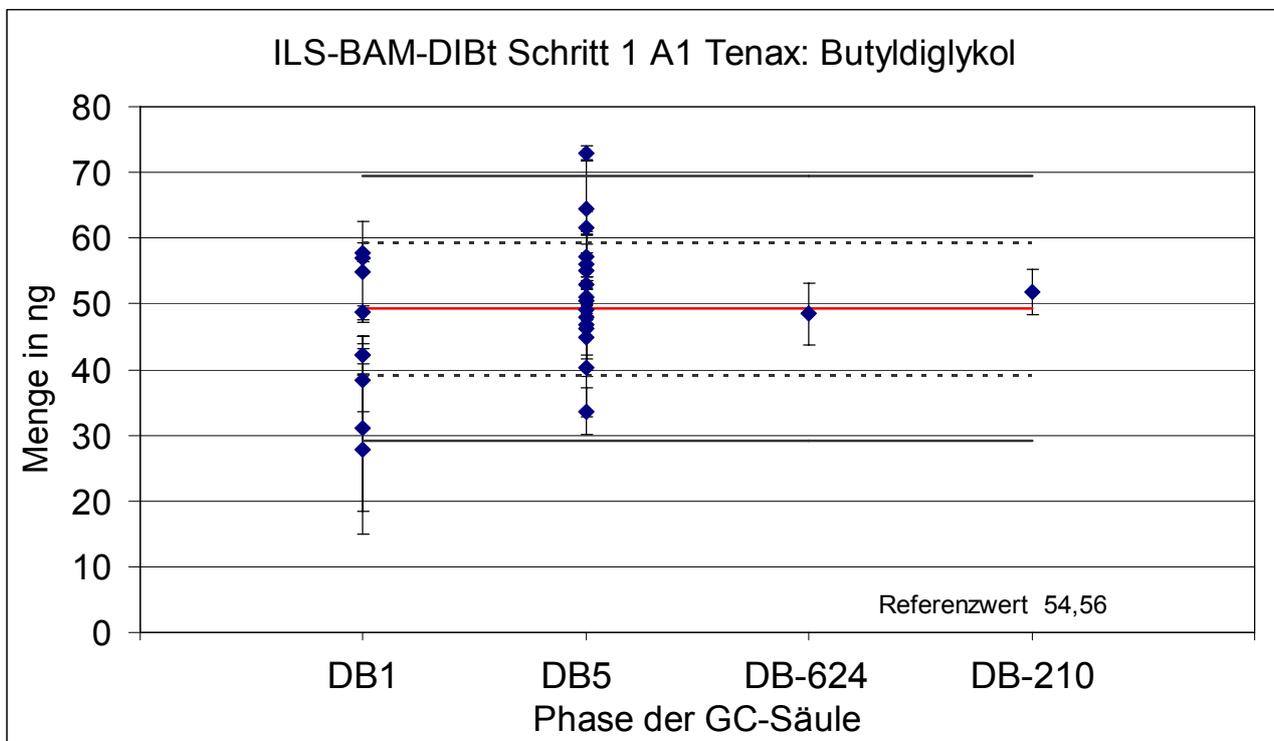


Abbildung 17: Ergebnisse der Teilnehmer für Butyldiglykol in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule). rote Linie: Gesamt-Mittelwert, gestrichelte bzw. durchgezogene Linie 1, bzw. 2 Sigma (Standardabweichung des Mittelwertes).

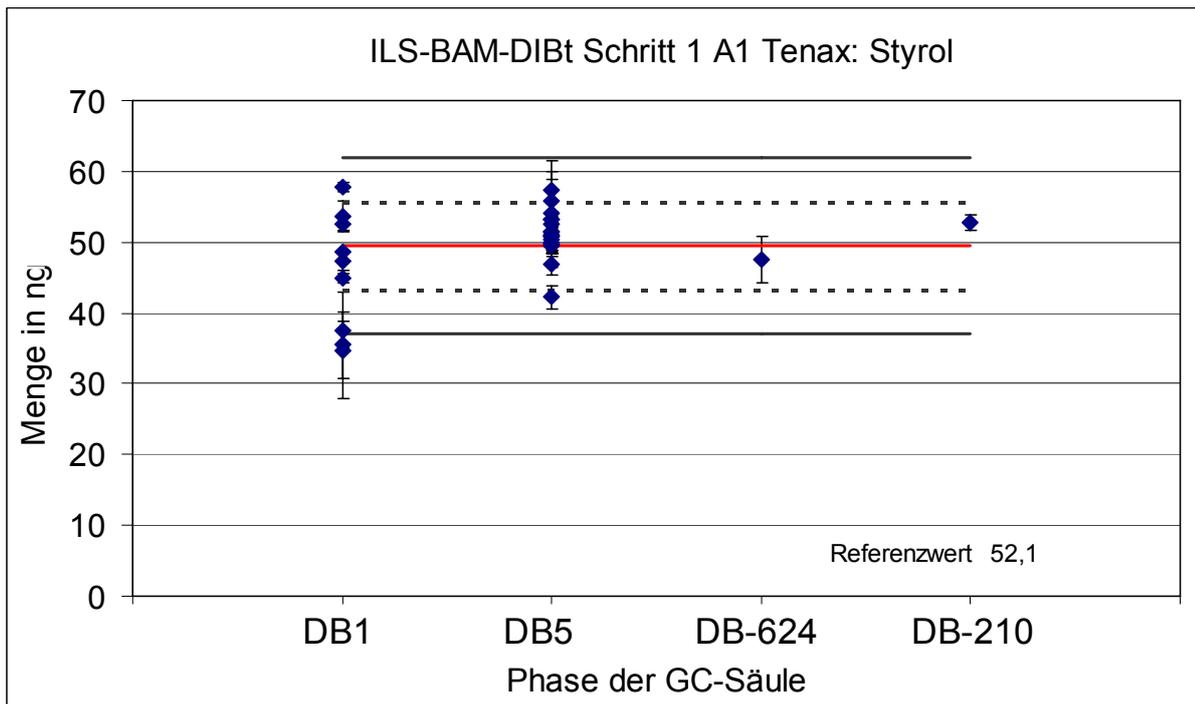


Abbildung 18: Ergebnisse der Teilnehmer für Styrol in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule) rote Linie: Gesamt-Mittelwert, gestrichelte bzw. durchgezogene Linie, bzw. 2 Sigma (Standardabweichung des Mittelwertes).

Die bessere Eignung der leicht polaren Säule ist sehr gut in der Abbildung 19 zu erkennen, die die normierten Werte (Gehalte bezogen auf den jeweiligen Referenzwert) für die beiden wesentlichen Säulentypen enthält. Die mit den pinkfarbigen Quadraten gekennzeichneten Mittelwerte der Ergebnisse der Säulen vom Typ DB-5 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den jeweiligen Referenzwerten und liegen somit fast alle im Bereich von 1. Die Werte mit der unpolaren Säule liegen im Mittel deutlich darunter bei ca. 0,85 und somit deutlich vom Referenzwert entfernt. Ein vergleichbares Bild ergibt sich auch für die relativen Standardabweichungen, die Ergebnisse mit Säulen vom Typ DB-1 zeigen höhere Schwankungen als die mit Typ DB-5 (Abbildung 20). Da 9 Teilnehmer mit den Säulen vom Typ DB-1 gearbeitet haben und 18 mit denen vom Typ DB-5 kann auch von einer relativ hohen statistischen Sicherheit der Aussage ausgegangen werden, wenngleich es Labore gibt, die mit den Säulen vom Typ DB-1 zu Ergebnissen in der Nähe des Referenzwertes kommen. So beeinflussen sicher mehrere Faktoren die Resultate, deren Wirkung sich jedoch aus den Ergebnissen schwierig extrahieren lässt.

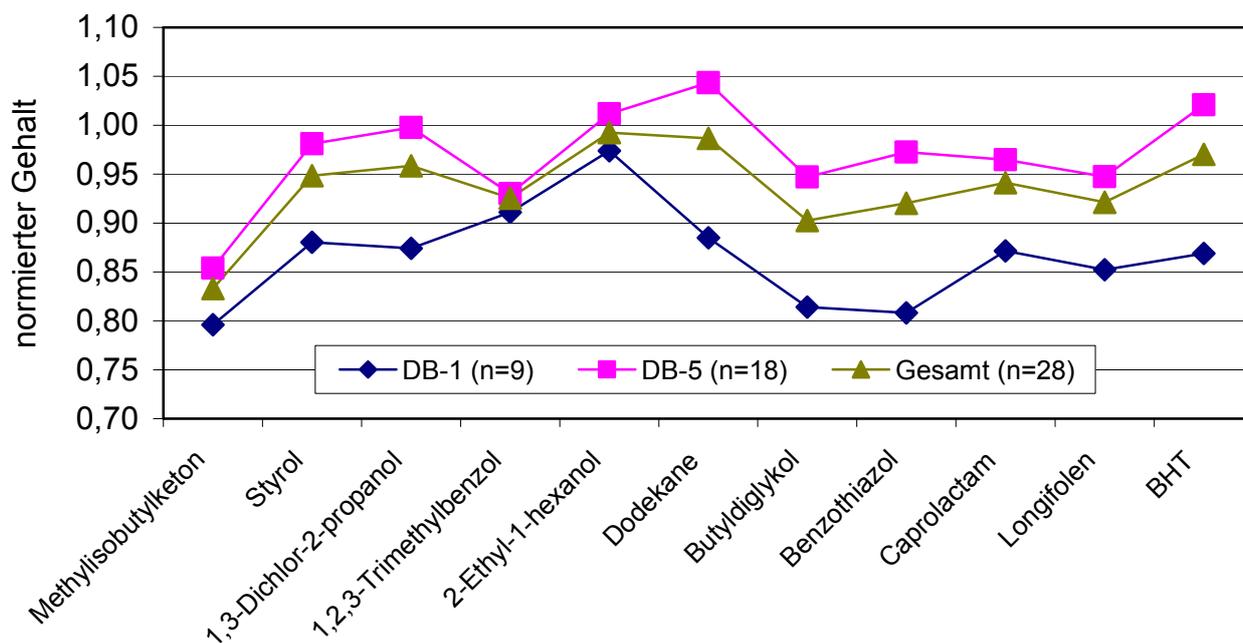


Abbildung 19: Übersicht über die Ergebnisse der Teilnehmer in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule); die Werte sind normiert auf den Referenzwert.

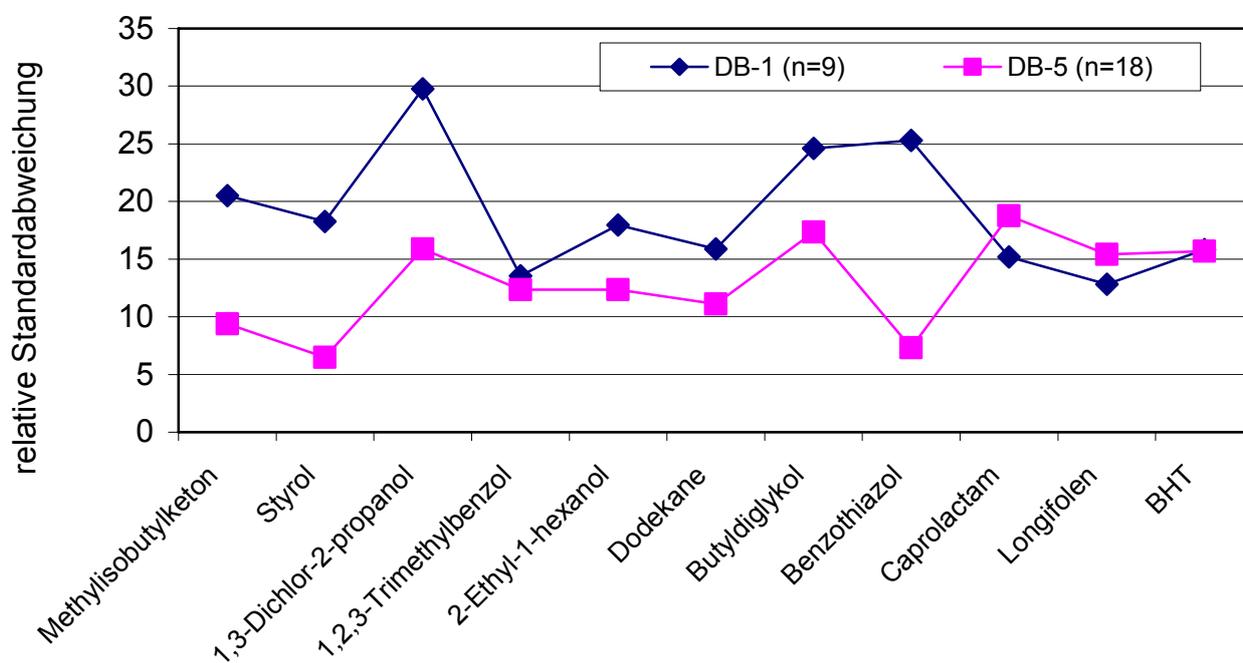


Abbildung 20: Standardabweichung der Teilnehmerergebnisse in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule).

Ein weiterer graphischer Versuch der Datenanalyse in Bezug auf die verschiedenen Thermodesorptionssysteme wird in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt. Diese zeigen

die normierten Gehalte einmal auf den Mittelwert bezogen (Abbildung 21) und einmal auf den Referenzwert (Abbildung 22). Die Darstellung der Mittelwerte zeigt eine gute Annäherung der Ergebnisse mit dem Thermodesorber vom Typ Perkin Elmer, die näher am Mittelwert liegen. Allerdings haben immerhin 18 Teilnehmer mit einem Gerät von Perkin Elmer teilgenommen im Gegensatz zu nur 6 bzw. 4 mit einem von Gerstel oder Markes. Somit erklärt sich natürlich auch leicht, dass der Mittelwert keine hohe Aussagekraft für einen Vorteil eines Gerätetyps darstellt, da dieser zu ca. 60 % von einem Typ bestimmt wird.

Aber auch die auf den Referenzwert normierte Abbildung 22 zeigt keinen eindeutigen Vorteil eines Typs Thermodesorber. Alle Typen schwanken deutlich, vielleicht hat der vom Typ Gerstel eine leichte Tendenz zum besseren Erreichen des Referenzwertes, aber auch diese Aussage ist wegen der stark verschobenen Verteilung zu Gunsten eines Typs Thermodesorber nur von eher geringer Bedeutung. Letztlich lässt sich aus den erhaltenen Ergebnissen für die TDS-Systeme im Vergleich zur Auswertung der verschiedenen Säulentypen kein Typ als der geeignetere herausstellen.

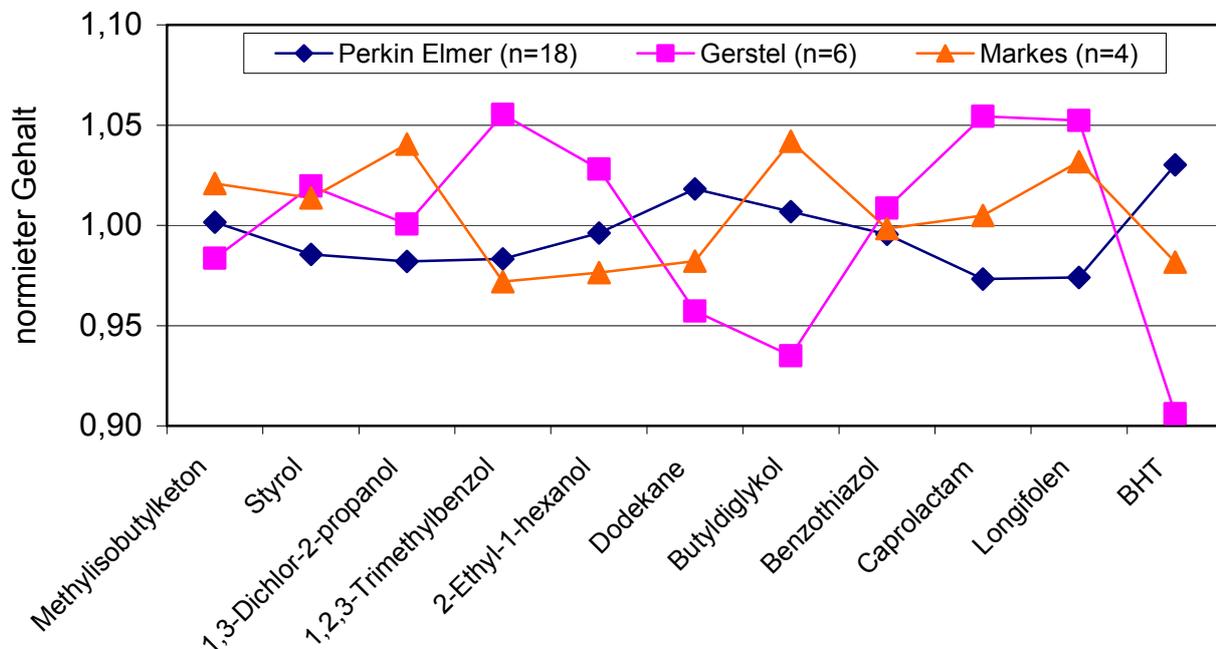


Abbildung 21: Übersicht über die verwendeten Thermodesorptionsgeräte in Relation zu den auf den Mittelwert bezogenen normierten Gehalten.

Neben diesen Auswertungen in Punkto Säulentyp und Thermodesorber wurden auch noch die Parameter Säulendurchmesser oder –länge untersucht. Das Ergebnis des Vergleiches zeigt jedoch genau wie im Fall der Thermodesorber keine Tendenz zu einer speziellen Kombination. Zu den Parametern wie injiziertes Volumen, oder Spritzengröße liegen leider relativ wenige Nennungen vor, so dass dieser Parameter nicht sinnvoll für eine Vergleich eingesetzt werden kann, obwohl er zweifelsohne einen deutlichen Einfluss, z.B. bei der geringeren Konzentration der Lösung B1 zeigen sollte. Es wurde in diesem Zusammenhang versucht mit Hilfe der Clusteranalyse noch andere Einflussfaktoren zu ermitteln. Dazu wurden neben den Säulentypen, auch die verwendeten Thermodesorber, die Thermodesorptionstemperaturen, die Säulenlänge und –durchmesser sowie weitere

Parameter in die Betrachtungen einbezogen. Leider waren Aussagen eindeutiger Qualität mit dieser Methode nicht zu erzielen.

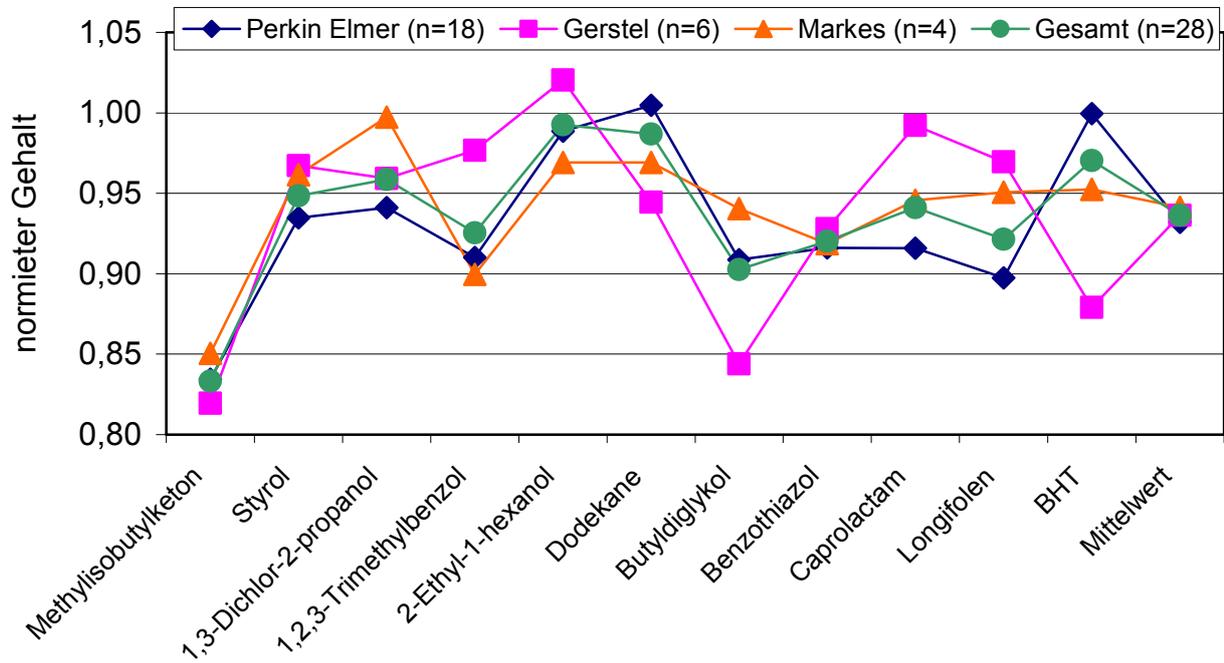


Abbildung 22: Übersicht über die verwendeten Thermodesorptionsgeräte in Relation zu den auf den Referenzwert bezogenen normierten Gehalten.

3. Ringversuch Schritt 2

3.1. Experimentelle Durchführung Schritt 2

Für Schritt 2 des Rundversuchs wurde eine 1 m³-Emissionsprüfkammer der BAM mit einem Kautschuk-Bodenbelag beladen. Der Beladungsfaktor war dabei 1,5 m²/m³ und der Luftwechsel wurde auf 0,5 h⁻¹ eingestellt. Die Temperatur betrug 23°C und die relative Luftfeuchtigkeit 50%.

Die Luftprobenahme durch die BAM für die Teilnehmer begann am 20. Tag nach der Kammerbeladung und erstreckte sich über 4 Tage. Die Luftprobenahme erfolgte dabei mit Pumpen der BAM unter Verwendung der Probenahmeflässe und Probenahmeholumina, wie sie von den einzelnen Teilnehmern gewünscht wurden. Eines der Rohre der Teilnehmer wurde verwendet, um die Einhaltung der Probenahmeparameter der eingesetzten Pumpen zu überprüfen und ein weiteres diente als Transport-Blindwert. In den Abbildungen 23 und 24 sind zum einen die Probenahme an der 1-m³-Kammer und zum anderen die sortierten Probenahmerohre der Teilnehmer zu erkennen.

Zusätzlich wurde in die Prüfkammer ein Permeationsröhrchen der Firma VICI AG international eingebracht, welches deuteriertes Toluol emittierte. Dieses Permeationsröhrchen wurde am Ende des dritten Tages der Probenahme aus der Kammer entfernt. Am vierten Tag erfolgten weitere Probenahmen für zwei Teilnehmer ohne das Permeationsrohr, da diese deuteriertes Toluol als internen Standard bei der Quantifizierung verwenden.

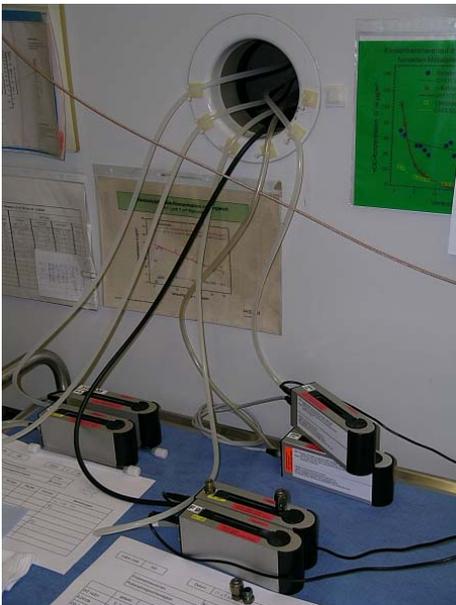


Abbildung 23: Probenahme mit 6 Rohren parallel an einer 1-m³-Kammer



Abbildung 24: Sortierung der Probenahmerohre vor bzw. nach der Probenahme.

3.2. Qualitätssicherung Schritt 2

Um sicherzustellen, dass die Prüfkammerkonzentration für alle Teilnehmer gleich ist, wurden von der BAM morgens, mittags und abends jeweils drei zusätzliche Proben genommen und analysiert. Abbildung 25 zeigt den Verlauf der Konzentrationen für einige der zu bestimmenden Substanzen. Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen im Verlauf der 4 Tage nur eine geringe Abnahme zeigen, deshalb wurde im Folgenden mit dem jeweiligen Mittelwert über den viertägigen Messzeitraum gerechnet (Regression nicht signifikant).

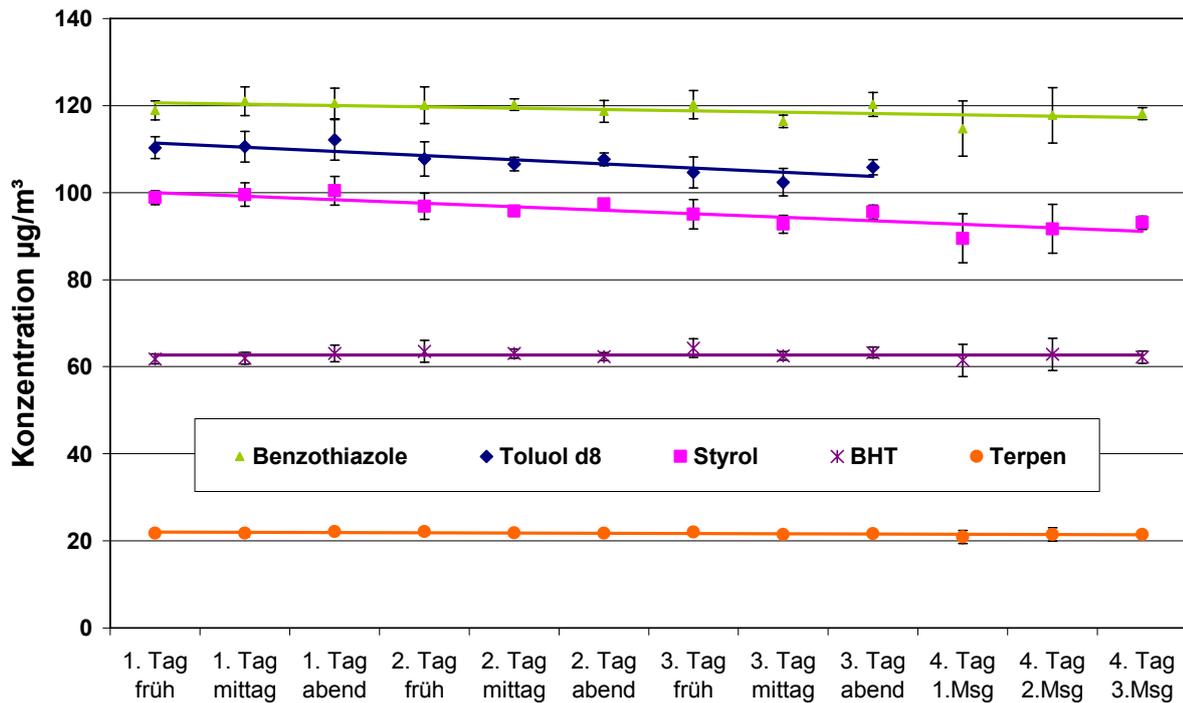


Abbildung 25: Verlauf der Konzentrationen gemessen über den 4-tägigen Probenahmezeitraum parallel zur Probenahme für die Teilnehmer.

Tabelle 15: Mittelwerte und Standardabweichungen der Mittelwerte der BAM-Kontrollmessungen für Schritt 2 im Verlauf der vier Messtage.

Verbindung	Mittelwert	stabw	% stabw
Toluol-d ₈	107,5	4,0	3,7
Styrol	95,4	4,2	4,4
Cyclohexanon	13,6	0,6	4,7
Benzaldehyd	14,2	0,8	5,9
Benzothiazol	118,7	3,7	3,1
BHT	62,5	2,1	3,3

Die Standardabweichungen der Kontrollmessungen für die Hauptsubstanzen zeigen weniger als 6 % Abweichung. Zwar verlaufen die Kurven in Abbildung 25 für zwei Komponenten leicht nach unten, aber im Rahmen der Messgenauigkeit und der Standardabweichungen der Ergebnisse, die in der Abbildung 25 in Form von Fehlerbalken eingetragen sind, kann von einem weitgehend konstanten Wert über den Probenahmezeitraum von vier Tagen ausgegangen werden.

3.3. Ergebnisse Schritt 2

In den folgenden beiden Tabellen 16 und 17 sind die Mittelwerte, Standardabweichungen (der Mittelwerte), Mediane und die Anzahl der berücksichtigten Teilnehmer für die einzelnen Substanzen aus der Prüfkammer aufgeführt, die von den Teilnehmern gemeldet wurden. In der Tabelle 16 sind alle Ergebnisse der Teilnehmer berücksichtigt, die ausreißerbereinigten Werte sind in Tabelle 17 zu finden.

Tabelle 16: Ergebnisse für Schritt 2; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw	rel Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	n
Toluol-d ₈	114	26	23	113	24
Styrol	117	13	11	116	26
Cyclohexanon	14	4	24	14	26
Benzaldehyd	18	4	20	17	26
Benzothiazol	113	37	33	107	26
BHT	57	21	36	56	26
Cyclodekan (dotiert)	22 ng	8	35	22	25

Tabelle 17: Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 2; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	n
Toluol-d ₈	109	15	14	110	22
Styrol	116	13	11	116	24
Cyclohexanon	14	3	23	13	21
Benzaldehyd	17	3	19	17	22
Benzothiazol	106	17	16	107	21
BHT	54	12	22	57	21
Cyclodekan (dotiert)	21 ng	6	30	23	23

Die Abgaberate des Toluol-d₈ wurde gravimetrisch bestimmt. Über den dreiwöchigen Beladungszeitraum veränderte sich die Abgaberate leider kontinuierlich. Für den Zeitraum der Probenahme wurde ein Referenzwert für Toluol-d₈ von 122 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt.

Vor der Probenahme wurden 20,0 ng Cyclodekan auf alle Teilnehmerrohre durch das Personal der BAM flüssig aufgegeben.

3.4. z-Scores Schritt 2

Wie schon für Schritt 1 wurde auch für Schritt 2 eine z-Score Auswertung durchgeführt. Diese ist in Abbildung 26 dargestellt. Hierbei ist anzumerken, dass die Standardabweichung für die Berechnung des z-Scores (siehe Formel 1) auf maximal 30 % begrenzt werden muss (siehe Abschnitt 2.5). Dies ist aber wie aus der Tabelle 17 ersichtlich ist nicht notwendig, weil die relative Standardabweichung nach Entfernung von Ausreißern für alle sieben Substanzen (Toluol d_8 , Styrol, Cyclohexanon, Benzaldehyd, Benzothiazol, BHT, Cyclodekan) weniger als 30 % beträgt.

In Schritt 2 hat das Labor mit der Nummer 26 für insgesamt drei (Benzaldehyd, Benzothiazol und BHT) von sieben Substanzen z-Scores, die größer als drei sind. Ein weiteres Labor hat für Toluol d_8 unglaubliche Werte abgegeben.

Für Styrol, Cyclohexanon, Benzothiazol und Cyclodekan wurden für alle Teilnehmer glaubwürdige bis fragwürdige z-Scores berechnet.

Auffällig ist, dass die z-Scores, die größer als drei sind, nicht abhängig von der Konzentration des Analyten sind, d.h. dass die unglaublichen Werte sowohl bei hohen ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) als auch bei mittleren (50 bis $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und geringen ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) Konzentrationen von den Teilnehmern angegeben wurden.

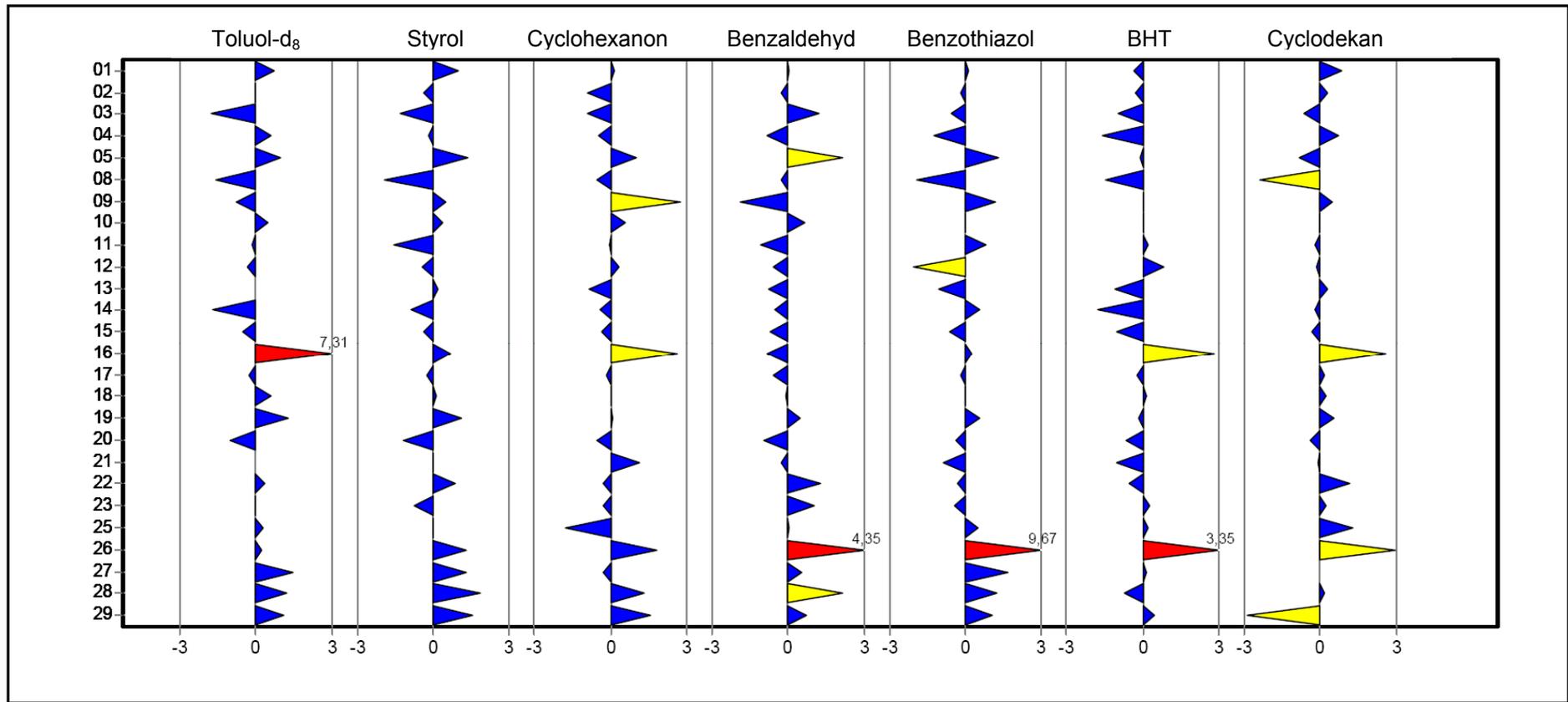


Abbildung 26: z-Scores der Ergebnisse für Schritt 2, Standardabweichung maximal 30 %

3.5. Messunsicherheit Schritt 2

In den Tabelle 18 und Tabelle 19 ist die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen vor und nach der Eliminierung der Ausreißer dargestellt. Es wurden die Messunsicherheiten für die einzelnen Laboratorien berechnet. Die sieben Substanzen sind: Styrol, Cyclohexanon, Benzaldehyd, Benzothiazol, BHT, Cyclodekan und Toluol-d₈.

Tabelle 18: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit jedes Labors für alle Substanzen im Schritt 2 bezogen auf Mittelwert ohne Ausreißer

7 Substanzen		
Labor	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 15 bis 120 µg/m ³	Anzahl
1	16	7
2	11	7
3	22	7
4	30	7
5	32	7
6		0
7		0
8	36	7
9	29	7
10	8	7
11	12	7
12	22	7
13	19	6
14	23	7
15	15	7
16	53	6
17	6	7
18	9	7
19	11	7
20	15	7
21	24	6
22	18	7
23	10	7
24		0
25	22	7
26	59	4
27	16	6
28	29	7
29	37	7

Unterschiede in den mittleren systematische Abweichungen oder Messunsicherheiten aller Labore für alle Substanzen berechnet vor und nach der Eliminierung von Ausreißern sind für fast alle Labore, mit Ausnahme des Labors mit der Nummer 26 nicht bis kaum vorhanden. Diese Ausnahme ist mit ca. 35 % Unterschied (Abnahme von ca. 94 % auf 59 %) hoch. Bei der Messunsicherheit

dieses Labors sind diese Abweichungen auf hohe Standardabweichungen für die Substanzen Benzaldehyd, Benzothiazol, BHT, Cyclodecan zurückzuführen.

Tabelle 19: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit jedes Labors für alle Substanzen im Schritt 2 bezogen auf Mittelwert mit Ausreißern

7 Substanzen		
Labor	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 15 bis 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Anzahl
1	16	7
2	11	7
3	22	7
4	30	7
5	32	7
6		0
7		0
8	36	7
9	29	7
10	8	7
11	12	7
12	22	7
13	19	6
14	23	7
15	15	7
16	62	7
17	6	7
18	9	7
19	11	7
20	15	7
21	24	6
22	18	7
23	10	7
24		0
25	22	7
26	94	7
27	16	6
28	29	7
29	37	7

Die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für eine Substanz und somit die Messunsicherheit der untersuchten Substanzen bzw. Verbindungen ist, wie in Schritt 1, von ihrer Konzentration abhängig und steigt mit Abnahme der Konzentration. Weiterhin ist die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für eine Substanz höher für Substanzen, für die diese bestehende Analysenmethode nicht optimal ist, wie beispielsweise Benzothiazol und BHT. Benzothiazol hat eine relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore von 38 % bei ca. 112 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und BHT von 38 % bei ca. 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabelle 20: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für jeweils eine Substanz im Schritt 2

Substanz:	Mittelwert:	Stabw.:	\bar{S}_{sub} rel. Stabw.:
Styrol	117,0	13,7	12
Cyclohexanon	14,4	3,7	27
Benzaldehyd	18,1	5,3	30
Benzothiazol	112,6	38,0	36
BHT	57,0	22,4	38
Cyclodecan	22,2	8,0	38
Toluol-d ₈	113,9	26,6	24

Wie schon begründet, ist zur Einschätzung der Gesamtmessunsicherheit des Verfahrens die größte relative Standardabweichung eines Analyten zu wählen, weil diese die restlichen einschließt. Dies bedeutet, dass für Schritt 2 die systematische Abweichung oder Messunsicherheit 38 % betragen würde.

Die relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit der Labore und somit die Messunsicherheit der Methode beträgt für alle sieben Substanzen und alle Teilnehmer 26 % (berechnet nach Eliminierung der Ausreißer)..

Tabelle 21: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 2

Schritt 2	7 Substanzen
$\bar{S}_{Sub,Lab}$ Standardabweichung in %:	26
Anzahl der Ergebnisse:	175

3.6. Erkenntnisse

Eine Auswertung der Fragebögen erfolgte für die Probenahme bezüglich der Parameter Probenahmefluss und Probenahmevermögen. Für die meisten Teilnehmer betrug der Probenahmefluss 100 ml/min. Der geringste Probenahmefluss war 40 ml/min, der höchste Probenahmefluss 200 ml/min.

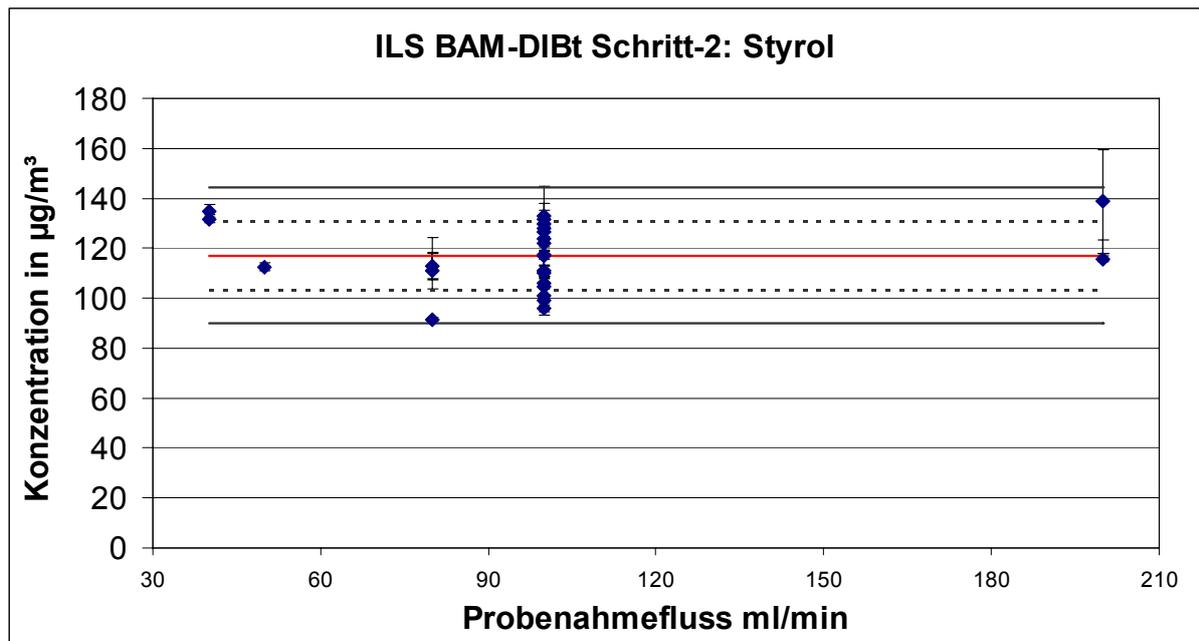


Abbildung 27: Abhängigkeit des Messwertes vom Probenahmefluss

Aus Abbildung 27 ist ein Einfluss des Probenahmeflusses in diesem Bereich nicht zu erkennen. Um die mögliche Abhängigkeit der Flussrate bei der Probenahme für alle beprobten Komponenten darzustellen, ist wie in Kapitel 2.7 verfahren worden. Die entsprechenden Mittelwerte der Konzentrationen sind normiert worden (Quotient aus Gruppenmittelwert des betrachteten Parameters / Gesamtmittelwert). In Abbildung 28 wird der Probenahmefluss vergleichend aufgezeigt. Jedoch gilt auch hier, genau wie in Kapitel 2.3 beim Vergleich für die TDS-Systeme, dass leider eine zu große Zahl mit der gleichen Rate arbeitet. Somit ist die zu gewinnende Aussage, dass eine Probenahmeflüsse von 100 ml/min am dichtesten am Mittelwert liegen, nicht belegbar, da auch hier ca. 55 % der Daten vereint werden und somit eventuelle Streuungen weniger sichtbar sind.

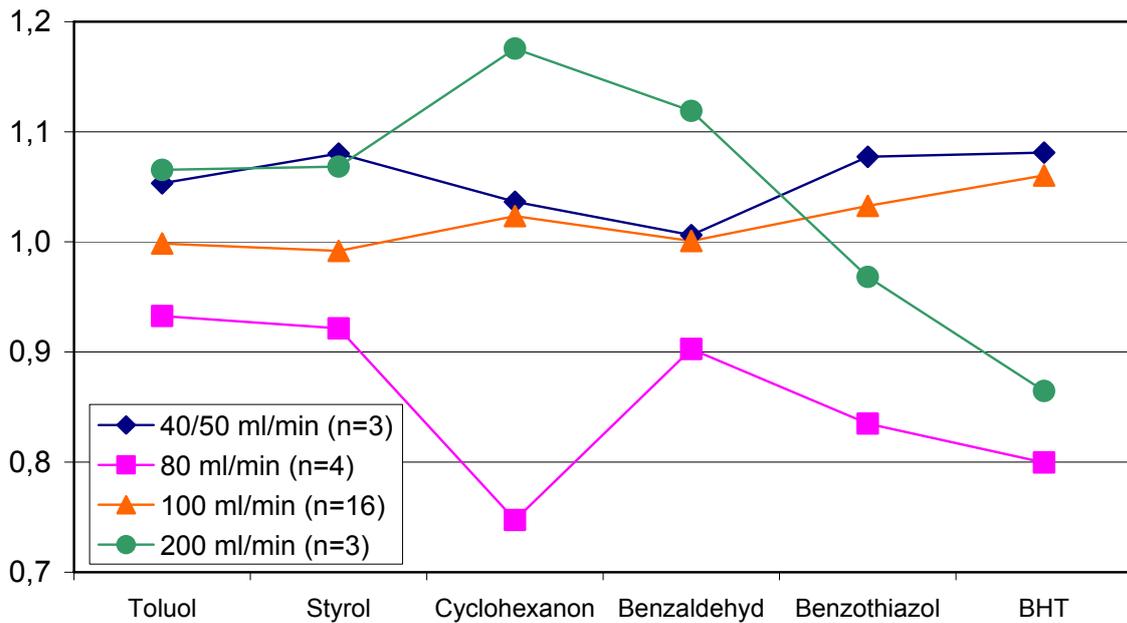


Abbildung 28: Abhängigkeit des normierten Messwertes vom Volumenstrom bei der Probenahme

Bezüglich des gesammelten Probenahmevolumens gab es eine größere Varianz im Bereich zwischen einem und neun Litern. Hierfür ist aus Abbildung 29 ebenfalls keine Tendenz für eine Abhängigkeit des Messwertes vom Probenahmevolumen abzulesen. Anzumerken ist aber, dass der Messwert für das höchste Probenahmevolumen (9 l) am kleinsten war.

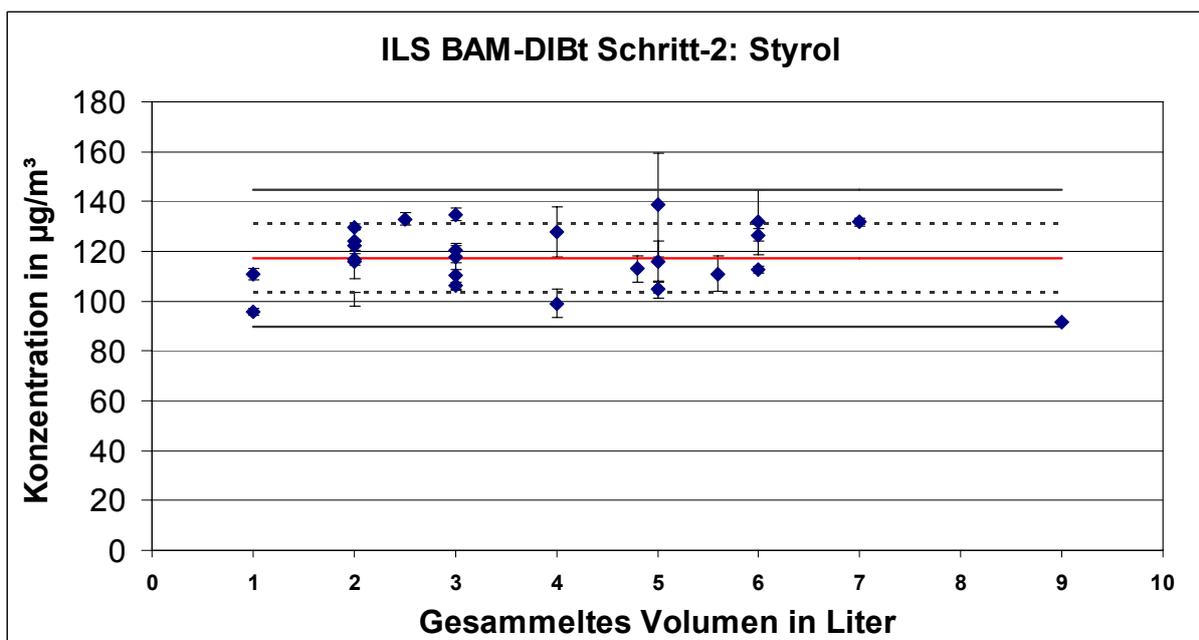


Abbildung 29: Abhängigkeit des Messwertes vom Probenahmevolumen

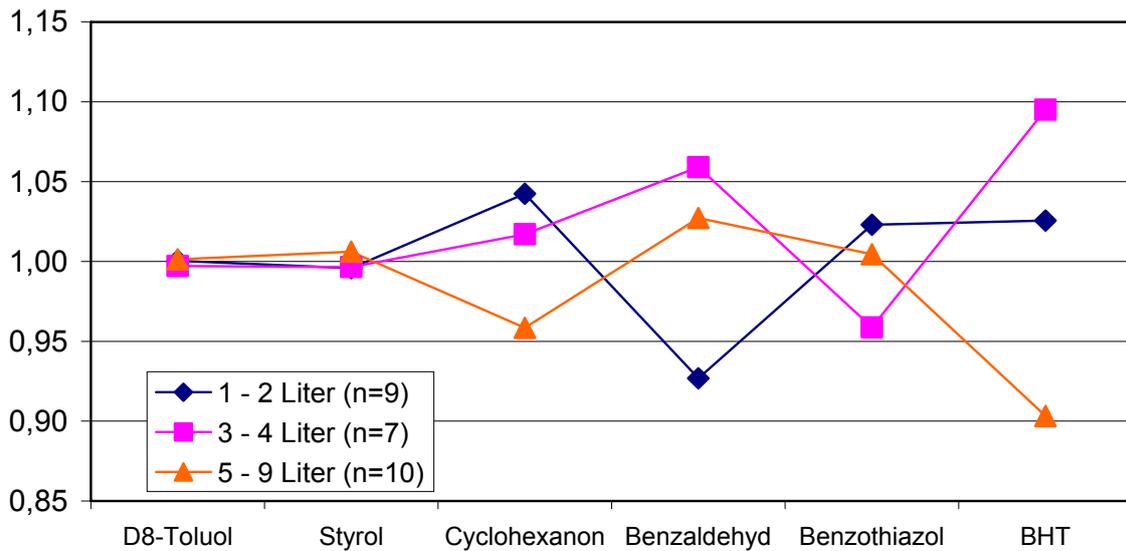


Abbildung 30: Abhängigkeit des Messwertes vom gesamten gezogenen Volumen bei der Probenahme (Werte normiert auf den Mittelwert).

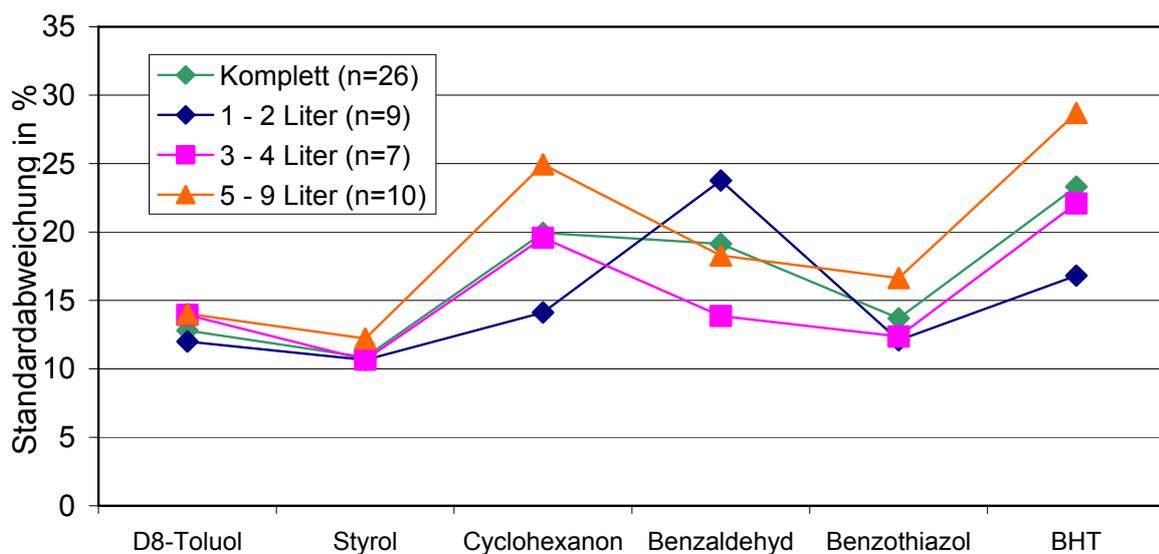


Abbildung 31: Abhängigkeit der relativen Standardabweichungen der Messwerte vom gesamten gezogenen Probenahmenvolumen.

Die Mittelwerte für verschiedene Gruppen des Gesamtprobenahmenvolumens sind in den Abbildungen 30 und 31 zusammengefasst. Es könnte ja immerhin sein, dass leichtflüchtige Komponenten durch ein zu großes Volumen überproportional durchbrechen und somit zu deutlich erniedrigten Werten führen könnten. In Abbildung 30 sind die normierten Konzentrationen für alle wesentlichen Komponenten aufgeführt. Für die leichtflüchtigste Komponente Toluol-d₈ ist jedoch kein derartiger Zusammenhang erkennbar. Aber auch für die anderen Komponenten lässt sich kein Beleg dafür ableiten, dass das hohe oder niedrige Probenahmenvolumen zu größeren Abweichungen führt. Auch die Darstellung der Standardabweichung für diese Gruppe (Abbildung 31) lässt keine Auffälligkeiten

erkennen. Es kann somit geschlossen werden, dass weder die Probenahmegeschwindigkeit noch das Probenahmenvolumen einen messbaren Einfluss auf die Ergebnisse hat, wenn im Rahmen der hier verwendeten Bereiche gearbeitet wird.

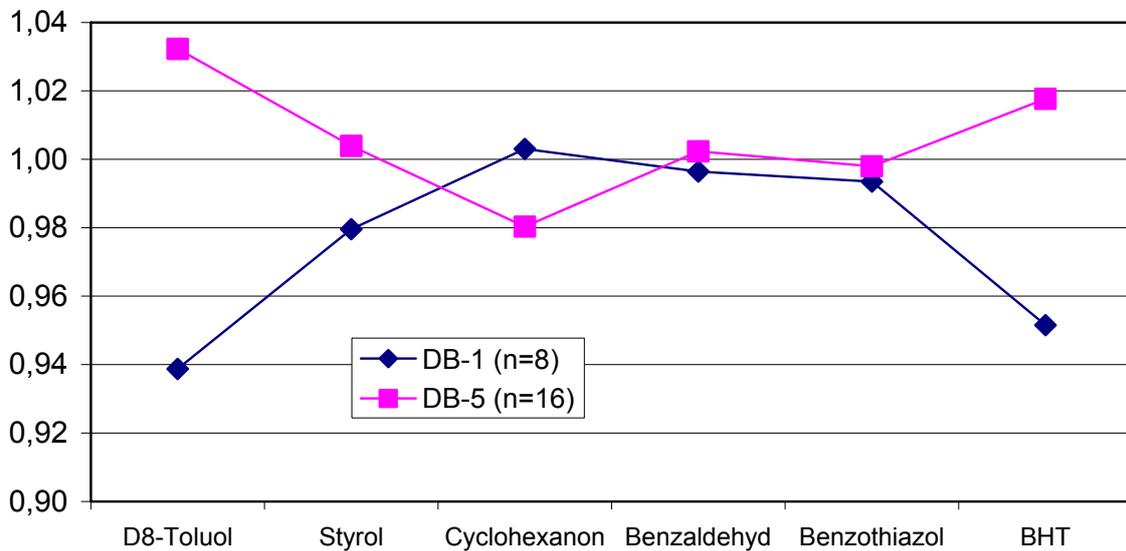


Abbildung 32: Übersicht über die normierten Ergebnisse von Schritt 2 der Teilnehmer in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule).

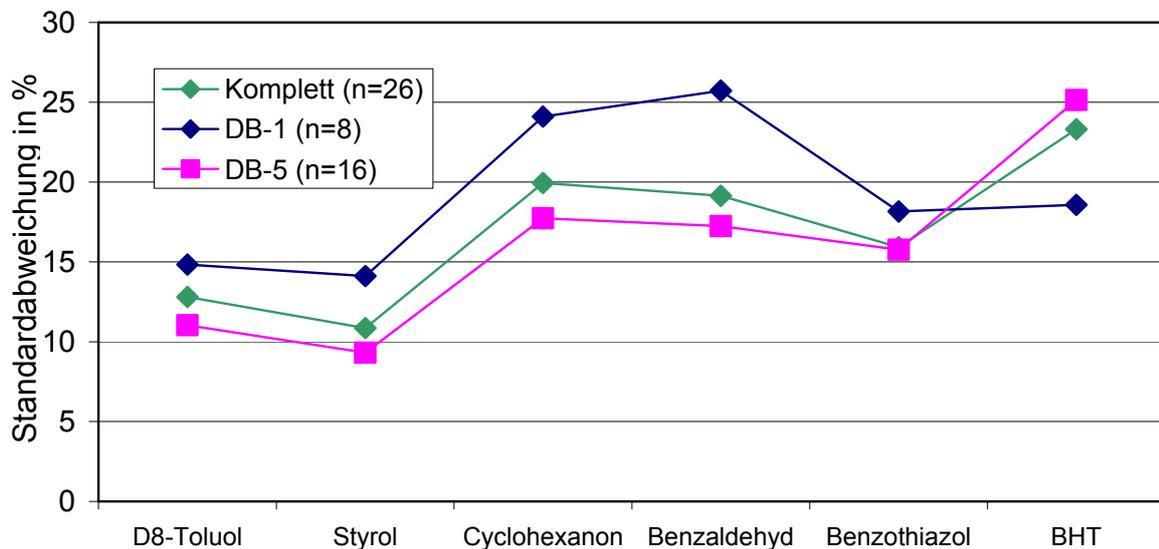


Abbildung 33: Abhängigkeit der relativen Standardabweichungen der Messwerte von der verwendeten GC-Säule (DB1: Typ unpolare Säule, DB5: Typ leicht polare Säule).

Die Abbildungen 32 und 33 zeigen auch für den Schritt 2 die Ergebnisse der Teilnehmer in Abhängigkeit von der verwendeten GC-Säule. In diesem Fall ist der

Unterschied weniger deutlich, als in Schritt 1 (Abschnitt 2.7). Da in diesem Schritt weitere Parameter das Ergebnis beeinflussen (Probenahme, nur 4 beladene Rohre messbar, Transport, Lagerzeit), konnte dies jedoch erwartet werden.

4. Ringversuch Schritt 3

4.1. Voruntersuchungen Schritt 3

Geplant wurde der dritte Schritt dieses Laborvergleiches unter Verwendung eines Kautschuk-Bodenbelages. In den vorangegangenen Schritten wurden die Zielkomponenten wie Benzothiazol, Styrol etc. entsprechend ausgewählt. In der Phase vor dem Versand des Materials an die Teilnehmer wurde an einer größeren Charge Kautschukbodenplatten durch Auswahl von zahlreichen Proben, über alle Pakete der Palette verteilt, die Homogenität des Materials überprüft. Diese Überprüfung wurde auf drei verschiedenen Methoden vorgenommen. Kleine, runde Stücke wurden dem Material entnommen und mit Hilfe einer μ -Chamber der Firma Markes, UK (Abbildung 34) untersucht. Die Proben emittierten kontinuierlich über 22 h Stunden durch Spülung der Kammern mit sauberer Luft. Danach wurden 2 Proben mit ca. 1 Liter Probenahme aus der Luft entnommen. In den beiden Abbildungen 36 und 37 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Über zwei jeweils siebentägige Messzeiträume wurden auf zwei Platten des Bodenbelags 4 Zellen parallel aufgesetzt (Abbildung 35) und mit 12 verschiedenen Platten aus unterschiedlichen Paketen 12 Kammermessungen durchgeführt. Die Probenahme erfolgte parallel nach 7 Tagen in Anlehnung an das für den Ringversuch bei den Teilnehmern festgelegte Prozedere. Bei der Messung nach 7 Tagen ist die Anfangskonzentration bereits deutlich abgeklungen und die Werte sind schon gut reproduzierbar.



Abbildung 34: μ -Chamber für die Einbringung von Kreis-segmenten des Bodenbelags



Abbildung 35: Vier Emissionszellen auf den Bodenbelag aufgesetzt, um Inhomogenitäten innerhalb einer Probe zu untersuchen.

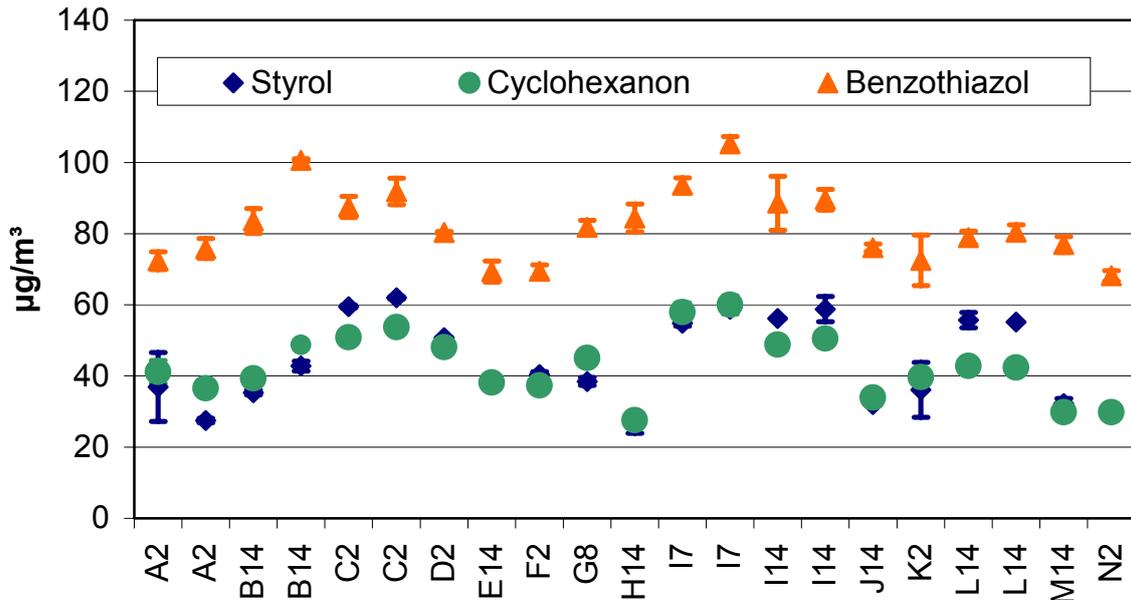


Abbildung 36: 21 Messungen von drei verschiedenen Emittenten 22 h nach Beladung der μ -Chamber von 15 Plattenmustern aus 14 Verpackungseinheiten, jedes Ergebnis basiert auf einer Doppelbestimmung.

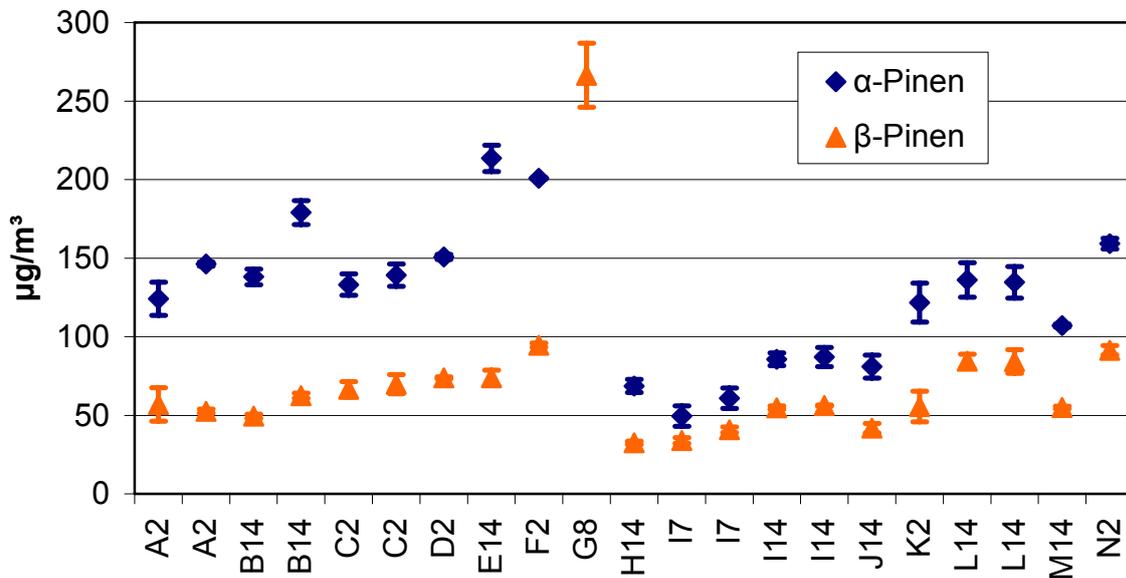


Abbildung 37: 21 Messungen von Terpenemissionen 22 h nach Beladung der μ -Chamber von 15 Plattenmustern aus 14 Verpackungseinheiten, jedes Ergebnis basiert auf einer Doppelbestimmung.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, dargestellt in den Abbildungen 36 bis 39 zeigen eine relativ hohe Schwankung zwischen den Platten. Außerdem gab es nur eine einzige Verbindung, die nach dem geplanten Messzeitraum von 7 Tagen in einer Zielkonzentration von ca. $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Benzothiazol, Abbildung 39) nachzuweisen war.

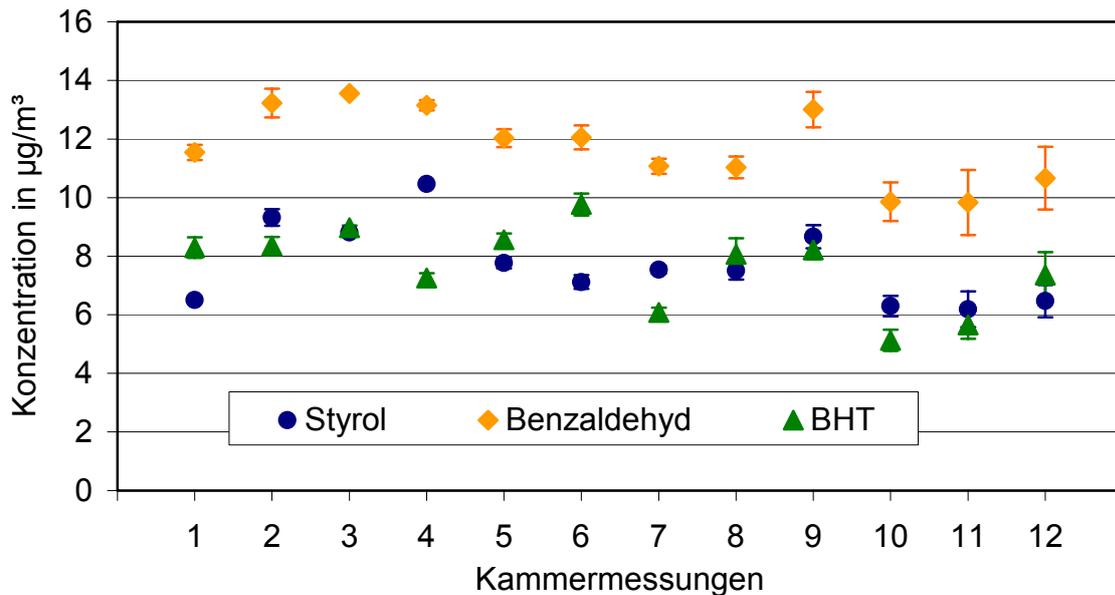


Abbildung 38: Emission dreier verschiedener Komponenten in 12 Kammermessungen nach jeweils 7 Tagen beprobt.

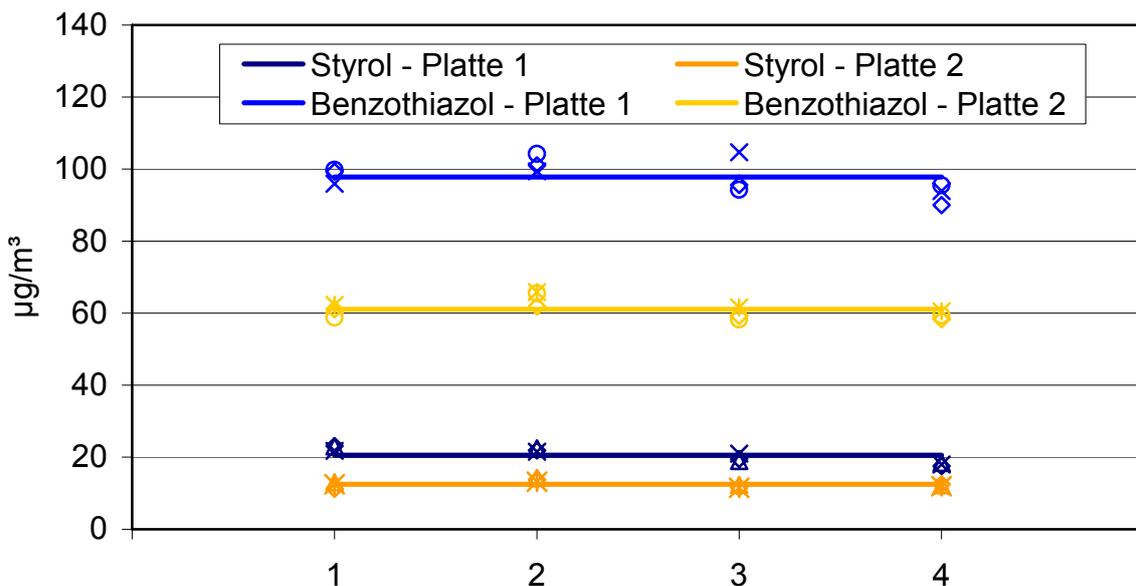


Abbildung 39: Zwei verschiedene Komponenten von zwei Vierfachmessungen durch Aufsetzen von 4 Emissionszellen (Messstelle 1 bis 4) auf jeweils eine Bodenplatte, die Messung erfolgte nach 7 Tagen.

Auch die in der Abbildung 38 gezeigten Komponenten zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Zudem ist zu erkennen, dass alle anderen Emissionen in der Größenordnung von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen, was in etwa im Bereich der Lösung B1 des 1. Schrittes dieses Laborvergleichs ist. Somit ist zu erwarten, dass die Ergebnisse von vornherein mit einer relativ hohen Abweichung belegt sind. In der Abbildung 39 sind die Emissionen von zwei Platten über einen Zeitraum von 7 Tagen gezeigt. Es wurden 4 Zellen parallel auf eine Bodenbelagsprobe aufgelegt. Die 4 Messungen

einer Platte zeigen eine relativ gute Übereinstimmung, d.h. die Platte ist weitgehend homogen. Die beiden Platten (eine Platte hat gelbe die andere blaue Markierungen) weichen jedoch sehr stark von einander ab. Unter Einbeziehung aller dieser Ergebnisse zur Homogenität des Materials musste zusammenfassend festgestellt werden, dass der Kautschukbodenbelag für den Schritt 3 des Ringversuchs nicht geeignet ist. Es wurde kurzfristig auf ein anderes Material umgestellt, welches sich in einem anderen kleinen Ringversuch als sehr konstant erwiesen hat. So wurden verschiedene Acryl-Dichtmassen in 20-L-Kammern vermessen, eine Sorte ausgewählt und in ausreichender Anzahl beschafft.

4.2. Experimentelle Durchführung Schritt 3

Da der für die Durchführung der Prüfkammermessungen vorgesehene Bodenbelag keine ausreichende Homogenität aufwies (siehe 4.1), wurde als Probenmaterial eine Dichtungsmasse ausgewählt. Jeder Teilnehmer erhielt davon zwei Kartuschen und eine ausreichende Länge eines U-Profiles aus Aluminium (6 mm Schenkelhöhe und 10 mm Breite).

Für die Prüfung sollte eine flächenspezifische Luftdurchflussrate von $44 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ eingestellt werden. Es sollten zwei Prüfungen über 7 Tage erfolgen, entweder in derselben Kammer nacheinander oder in baugleichen Kammern parallel. Die Probenahmen erfolgten am 7. Tag als Vierfachbestimmung.

4.3. Qualitätssicherung Schritt 3

4.3.1. Homogenität

Zur Überprüfung der Homogenität des Probenmaterials wurden mehrere Wochen vor dem Versand von der BAM 12 Prüfkammermessungen mit 12 Kartuschen aus der Charge von insgesamt 100 Kartuschen durchgeführt. Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse für drei Hauptkomponenten, Tabelle 22 zeigt die Standardabweichungen der Mittelwerte für alle Komponenten.

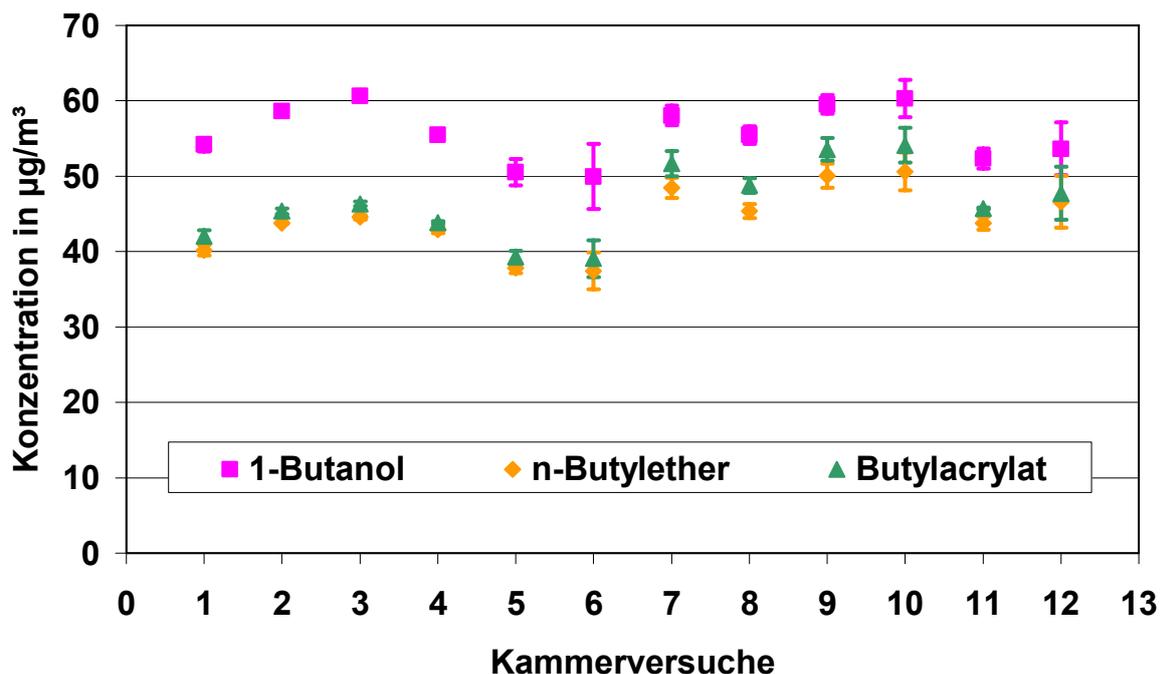


Abbildung 40: 12-Fach Messung der Dichtmasse in 2 x 6 parallelen Prüfkammernmessungen nach jeweils 7 Tagen

Tabelle 22: Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung der Mittelwerte der 12 Prüfkammernmessungen für die Dichtmasse

Konzentrationen in µg/m³	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median
	µg/m³	µg/m³	%	µg/m³
1-Butanol	56,2	3,4	6,1	55,5
1,2-Ethandiol	612,7	52,0	8,5	584,5
Butylacetat	17,7	2,2	12,3	17,6
n-Butylether	44,9	3,9	8,7	44,5
Acrylsäurebutylester	47,1	4,7	9,9	46,3
Propansäurebutylester	9,5	0,8	7,9	9,5
Butansäurebutylester	5,6	0,5	8,5	5,6

Die Ergebnisse wurden mittels Varianzanalyse nach DIN ISO 13528 in einen durch das analytische Verfahren sowie einen durch evtl. Inhomogenitäten zwischen den Proben bedingten Streuungsanteil zerlegt. Aus beiden wurde der Schätzer für den Inhomogenitätsbeitrag u_{bb} gewonnen bzw. nach ISO Guide 35 geschätzt, und zwar in den Fällen, in denen die mittlere Verfahrenstreuung den Streuungsanteil zwischen den Proben überstieg. Die Schätzer für die relativen Inhomogenitätsbeiträge u_{bb} sind in nachfolgender Tabelle für die jeweiligen Analyte aufgeführt.

Tabelle 23: Relative Inhomogenitätsbeiträge u_{bb} , gewonnen aus der Homogenitätsuntersuchung unter Wiederholbedingungen, sowie u_{inhom} , gewonnen aus dem Ringversuch

	1-Butanol	1,2-Ethandiol	Butylacetat	n-Butylester	Acrylsäurebutylester
u_{bb}	0,0535	0,0245	0,0568	0,0511	0,0631
u_{inhom}	0,0535	0,1045	0,0505	0,0641	0,0494

Aus dem Ringversuch selbst wurden (nach sorgfältiger Entfernung nicht vertrauenswürdiger Laborergebnisse) aus den Einzelwerten der Wiederholmessungen Schätzer für die mittlere Wiederholstreuung s_r der Labore sowie aus den Probenmittelwerten Schätzer für die mittlere Zwischenprobenstreuung s_{bw} der Labore ermittelt. Daraus lässt sich auf Basis von Doppelbestimmungen jeder Probe nach

$$u_{inhom}^2 = \frac{2 \cdot s_{bw}^2 - s_r^2}{2}$$

ein post hoc Schätzer für den anzunehmenden Inhomogenitätsbeitrag u_{inhom} gewinnen. Die Werte sind ebenfalls in der Tabelle enthalten und stimmen gut mit den Ergebnissen der Homogenitätsuntersuchung überein (Ausnahme ist 1,2-Ethandiol, bedingt durch die für diesen Analyten außerordentlich große Wiederholstreuung). Im Mittel übersteigt der Unsicherheitsbeitrag durch mögliche Inhomogenität 5-6 % nicht.

Das Kriterium der DIN ISO 13528, dass mögliche Probeninhomogenität nicht mehr als 1/3 der Gesamtunsicherheit ausmachen soll, ist somit erfüllt.

4.3.2. Kontrollrohre für Kammermessung

Zusätzlich zu ihren Rohren beprobten die Teilnehmer zwei Rohre während einer der beiden Kammermessungen. Diese Rohre wurden an die BAM geschickt und durch die BAM analysiert und quantifiziert.

Tabelle 24: Ergebnisse für die Kontrollrohre der BAM (Messung an den Prüfkammern der Teilnehmer) Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1-Butanol	63	11	17	61	27
1,2 Ethandiol	656	182	28	652	27
Butylacetat	20	3	17	20	27
Dibutylether	54	9	16	54	27
Acrylsäurebutylester	53	9	17	51	27
Propansäurebutylester	12	2	17	12	27
Butansäurebutylester	7	1	19	7	27

4.4. Ergebnisse Schritt 3

4.4.1. Ergebnisse der Prüfkammermessungen

In Tabelle 25 sind Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte und Median für die einzelnen Substanzen der Dichtmasse aufgeführt. Hierbei wurden alle abgegebenen Ergebnisse der Teilnehmer berücksichtigt, die Werte sind also nicht ausreißerbereinigt.

Tabelle 25: Ergebnisse für Schritt 3, 1. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1-Butanol	58	10	18	58	28
1,2 Ethandiol	499	324	65	475	27
Butylacetat	17	4	21	18	28
Dibutylether	42	8	18	41	28
Acrylsäurebutylester	41	8	19	40	28
Propansäurebutylester	7	3	47	5	27
Butansäurebutylester	4	2	39	4	25

Tabelle 26: Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, 1. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1-Butanol	58	11	19	58	28
1,2 Ethandiol	429	175	41	452	25
Butylacetat	18	4	22	18	28
Dibutylether	42	8	19	41	28
Acrylsäurebutylester	41	8	19	40	28
Propansäurebutylester	6	3	47	5	26
Butansäurebutylester	4	2	41	4	24

Tabelle 27: Ergebnisse für Schritt 3, 2. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1-Butanol	60	12	20	58	28
1,2 Ethandiol	482	281	58	495	27
Butylacetat	17	3	19	17	28
Dibutylether	43	9	20	42	28
Acrylsäurebutylester	42	8	20	41	28
Propansäurebutylester	6	3	48	5	27
Butansäurebutylester	4	2	44	4	25

Tabelle 28: Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, 2. Kammermessung; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1-Butanol	59	12	20	58	26
1,2 Ethandiol	452	136	30	492	26
Butylacetat	17	3	19	17	26
Dibutylether	43	9	21	42	26
Acrylsäurebutylester	42	8	20	41	26
Propansäurebutylester	6	2	30	5	23
Butansäurebutylester	4	1	30	4	23

Tabelle 29: Ergebnisse für Schritt 3, beide Kammermessungen; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1-Butanol	59	10	17	58	28
1,2 Ethandiol	492	298	61	486	27
Butylacetat	17	3	19	18	28
Dibutylether	42	8	18	43	28
Acrylsäurebutylester	41	8	19	42	28
Propansäurebutylester	6	3	46	5	27
Butansäurebutylester	4	2	43	4	25

Tabelle 30: Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, beide Kammermessungen; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1-Butanol	58	10	18	56	24
1,2 Ethandiol	424	167	39	472	22
Butylacetat	17	4	20	18	26
Dibutylether	40	5	14	41	21
Acrylsäurebutylester	41	8	19	40	25
Propansäurebutylester	6	3	46	5	24
Butansäurebutylester	4	2	39	4	19

Die Prüfkammermessungen zeigen eine geringe Standardabweichung der Mittelwerte für die vier Hauptsubstanzen, die in dem Konzentrationsbereich zwischen $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen. Die relative Standardabweichung für Butanol, Butylacetat, Butylether und Acrylsäurebutylester beträgt zwischen 14 % und 22 %. Dabei gibt es kaum einen Unterschied mit und ohne Ausreißerbereinigung.

Für Ethandiol liegt die relative Standardabweichung der Mittelwerte mit bis zu 65 % erwartungsgemäß höher, da diese Substanz zum einen eine schlechte Peakform bei der Gaschromatographie zeigt und zum anderen auch die Probenahme mittels Tenax für diese polare Substanz nicht optimal ist. Nach Entfernung von Ausreißern liegt die relative Standardabweichung bei 40 %.

Die beiden Substanzen Propan- und Butansäurebutylester mit den niedrigen Konzentrationen zwischen 4 und $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ weisen Standardabweichungen zwischen

39 und 46 % auf. Dies sind Standardabweichungen, mit denen auch laut Kromidas (Abschnitt 2.5) für solche geringen Konzentrationen grundsätzlich zu rechnen ist.

4.4.2. Auswertung nach Youden

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des 3. Schrittes der beiden Prüfkammermessungen jedes Teilnehmers in Form eines Youdenplots dargestellt (Funk et al., 2005). Dabei werden die Ergebnisse für Kammer 1 gegen die der Kammer 2 in einem Koordinatensystem aufgetragen. Die Werte liegen im Allgemeinen an der Winkelhalbierenden, zeigen also eine gute Reproduzierbarkeit der Kammermessungen in einem Labor. Da es hier leider keinen Referenzwert gibt, können die Abweichungen der Labore nur in Relation zu den Ergebnissen aller Teilnehmer betrachtet werden. Die Präzision der Teilnehmer lässt sich leider nicht analog der Auswertung im ersten Schritt bestimmen. Generell kann auch nicht in jedem Fall vorausgesetzt werden, dass in beiden Kammerversuchen exakt das gleiche Material untersucht wurde. Eine hohe Homogenität wurde zwar festgestellt, aber Unterschiede zwischen zwei Dichtmassen bei einem Teilnehmer sind nicht auszuschließen.

Auffällig ist Labor 9, welches bei 4 der 5 Hauptsubstanzen außerhalb der Ellipse (dreifache Standardabweichung) liegt, und somit ein Ausreißer ist.

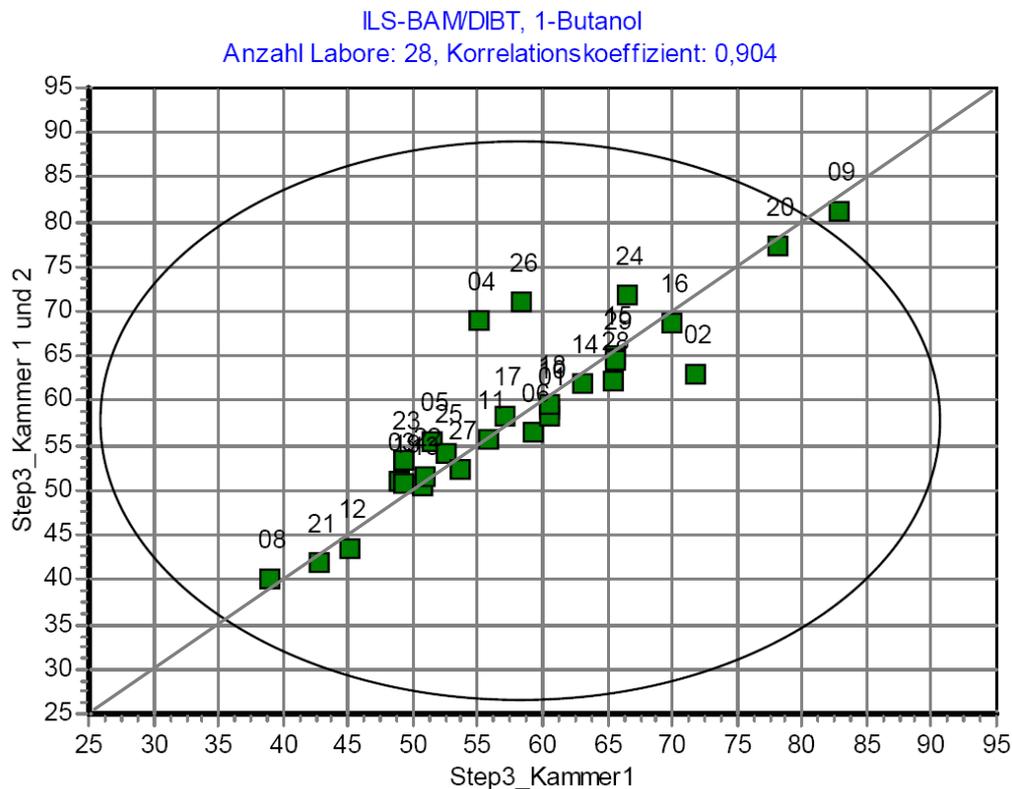


Abbildung 41: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Butanol

In Abbildung 42 sind die gemessenen Konzentrationswerte für die Komponente Ethandiol dargestellt. Die Werte schmiegen sich optisch gut an die Winkel-

halbierende an. Allerdings fällt auf, dass der überstrichene Bereich von 0 bis 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ reicht, womit seitliche Ausreißer weniger auffallen.

ILS-BAM/DIBT, 1,2-Ethandiol
Anzahl Labore: 27, Korrelationskoeffizient: 0,979

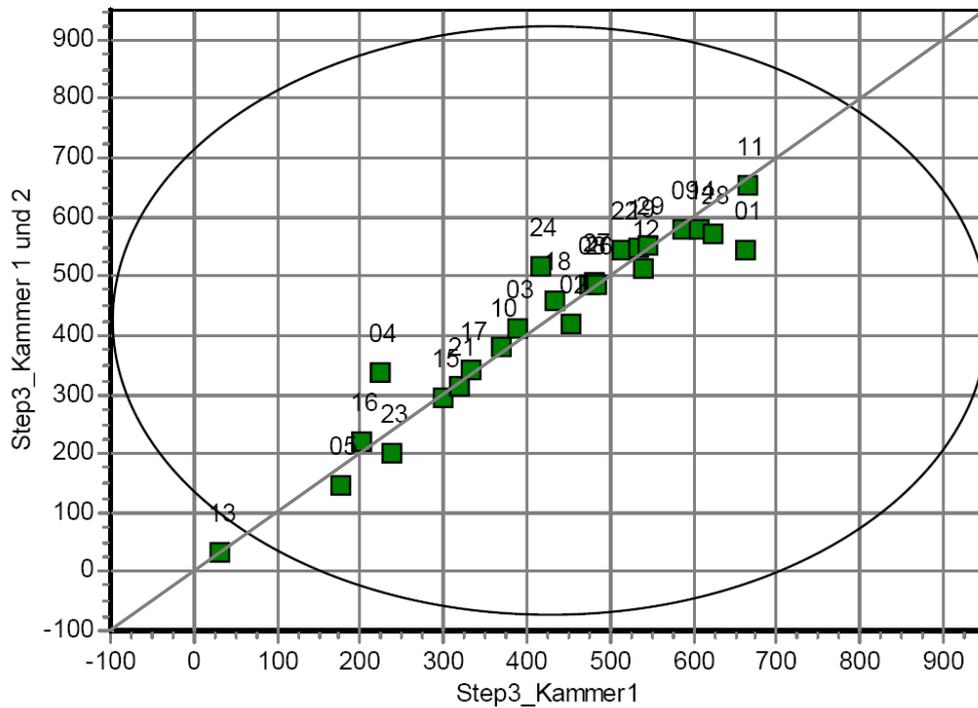


Abbildung 42: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Ethandiol

ILS-BAM/DIBT, Essigsäurebutylester
Anzahl Labore: 28, Korrelationskoeffizient: 0,950

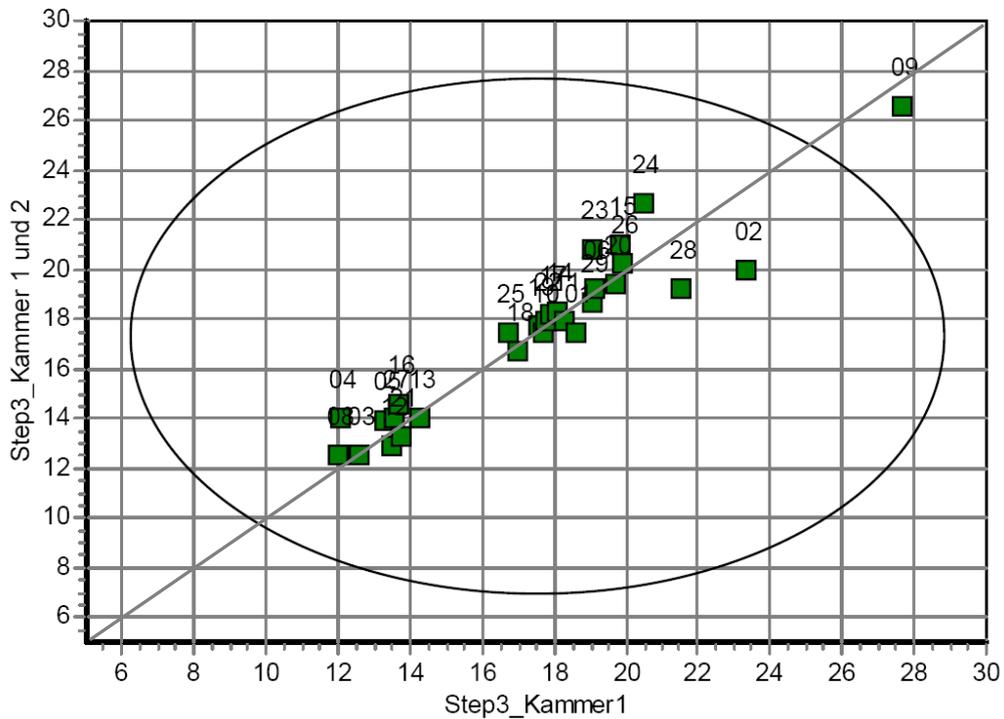


Abbildung 43: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Essigsäurebutylester

ILS-BAM/DIBT, Acrylsäurebutylester
 Anzahl Labore: 28, Korrelationskoeffizient: 0,946

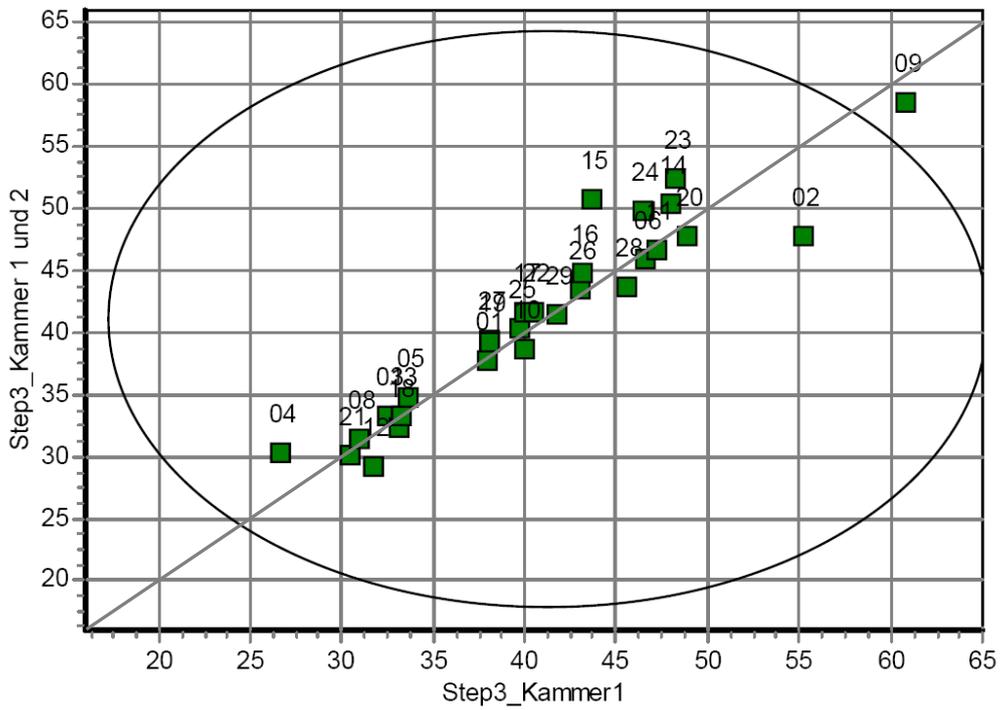


Abbildung 44: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, Acrylsäurebutylester

ILS-BAM/DIBT, n-Butylether
 Anzahl Labore: 28, Korrelationskoeffizient: 0,894

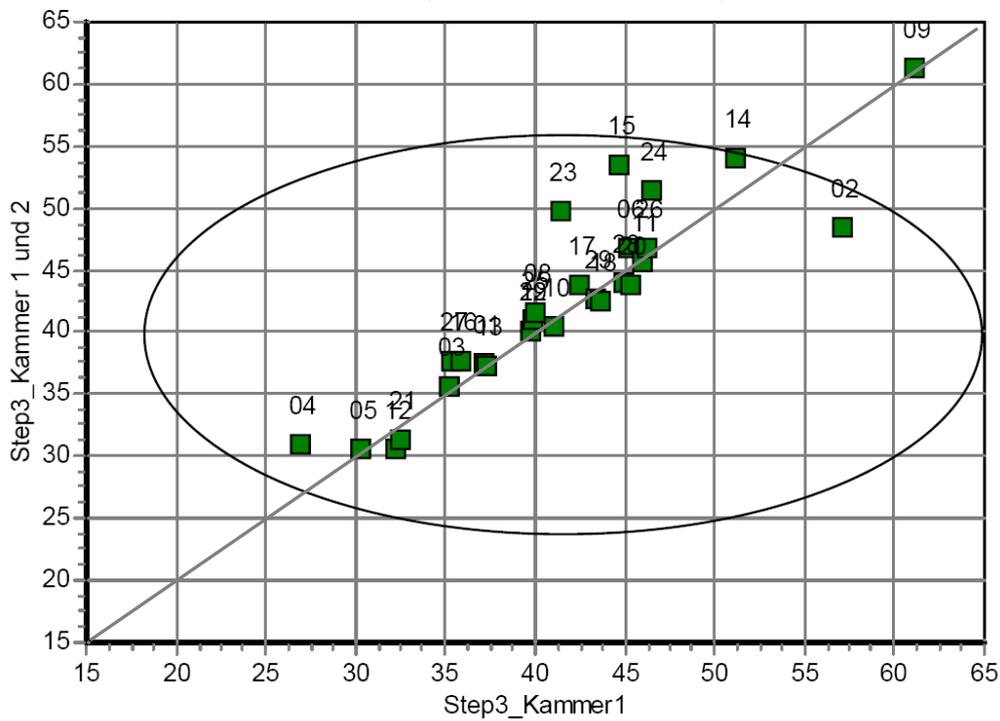


Abbildung 45: Youden-Plot, Kammer 1 gegen 2, n-Butylether

4.5. z-Scores Schritt 3

Wie schon für Schritt 1 und 2 wurden auch für Schritt 3 z-Score Auswertungen durchgeführt. Diese sind in den Abbildungen 46 bis 48 dargestellt. Hierbei ist anzumerken, dass die Standardabweichung für die Berechnung des z-Scores (siehe Formel 1) auf maximal 30 % begrenzt wurde (siehe Abschnitt 2.5) Dies musste für Ethandiol (von 39 auf 30 %), Propionsäurebutylester (von 46 auf 30 %) und Butansäurebutylester (von 39 auf 30 %) durchgeführt werden.

Lediglich drei Labore von 25 haben im Schritt 3 für Kammer 1 und 2 einzeln und für die Summe aus der Kammer 1 und 2 für Ethandiol, das eine „schwierig“ zu quantifizierende Substanz ist (mit der vorgeschriebenen Methode), unglaubliche Werte angegeben. Weiterhin wurde der z-Score von 3 von einem Labor überschritten, aber lediglich bei der Berechnung der z-Scores für die Kammer 1 und 2 insgesamt, was vermutlich auf die Unterschiede in den Ergebnissen zwischen den Kammern zurückzuführen ist. Bei der Betrachtung der z-Scores einzeln für die Kammer 1 und 2 wurden diese nämlich nicht überschritten.

Für Propionsäurebutylester und Butansäurebutylester, die in einem Konzentrationsbereich von ca. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen, erfolgte die Berechnung der z-Scores für Kammer 1 und 2 zusammen (siehe Abbildung 48). Trotz der sehr niedrigen Konzentration und dadurch deutlich schwierigeren Quantifizierung haben lediglich drei Labore für Butansäurebutylester und ein Labor für Propionsäurebutylester von insgesamt 26 unglaubliche Werte angegeben.

Zusammenfassend ist hervorzuheben, dass sich die meisten z-Scores höher als drei bei dem „schwer zu quantifizierenden“ Ethandiol und bei den beiden Substanzen in einem niedrigen Konzentrationsbereich (Butansäurebutylester und Propionsäurebutylester) ergeben.

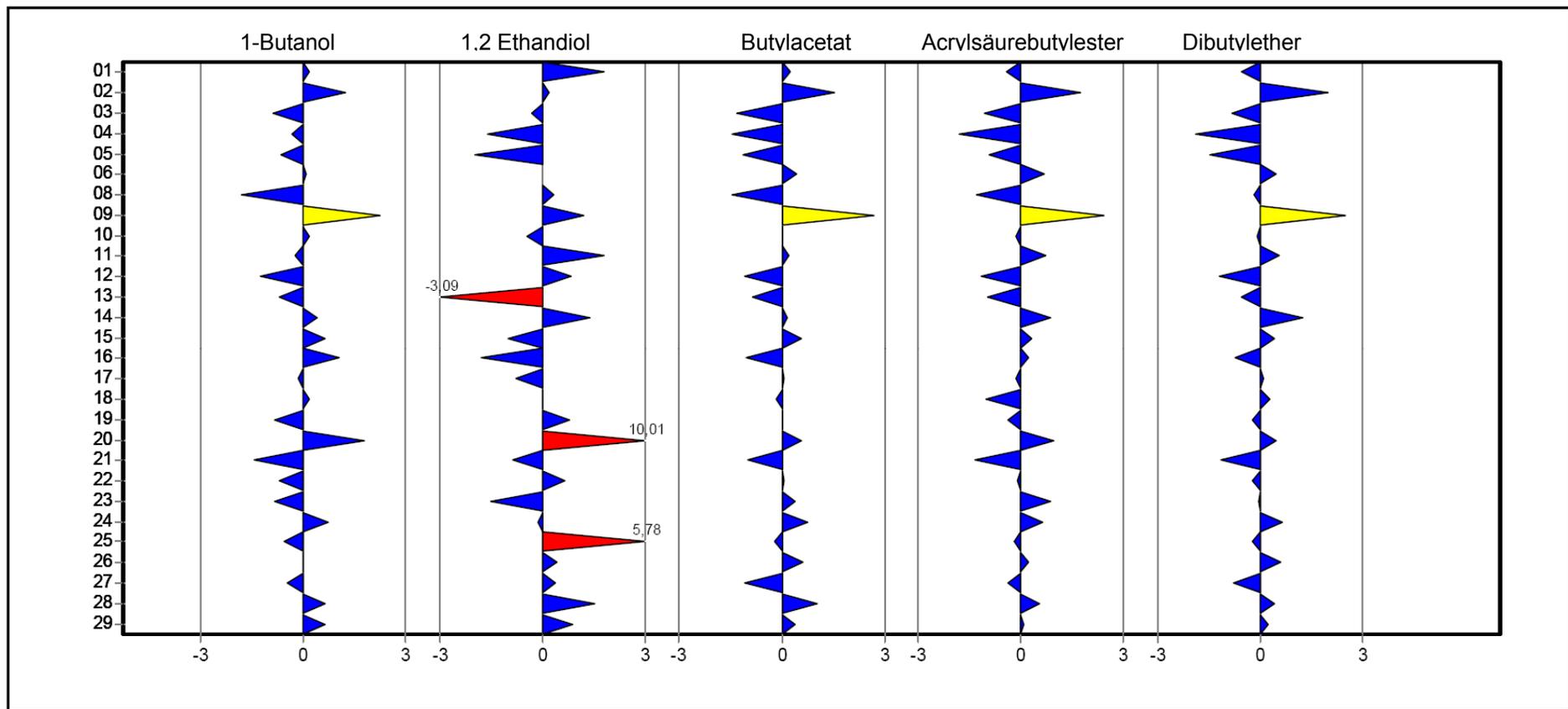


Abbildung 46: z-Scores für Schritt 3 (Kammer 1, fünf Hauptsubstanzen), Standardabweichung maximal 30 %

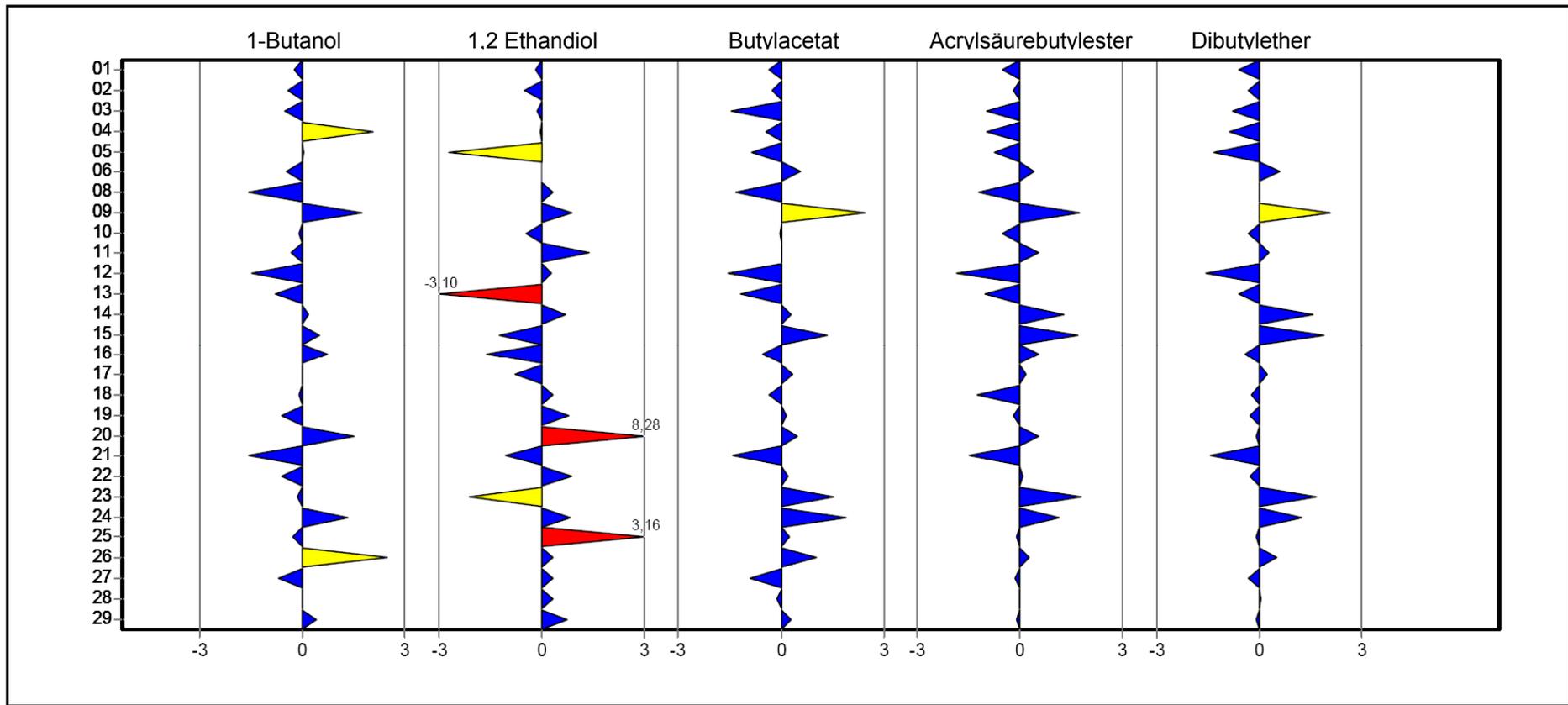


Abbildung 47: z-Scores für Schritt 3 (Kammer 2, fünf Hauptsubstanzen), Standardabweichung maximal 30 %

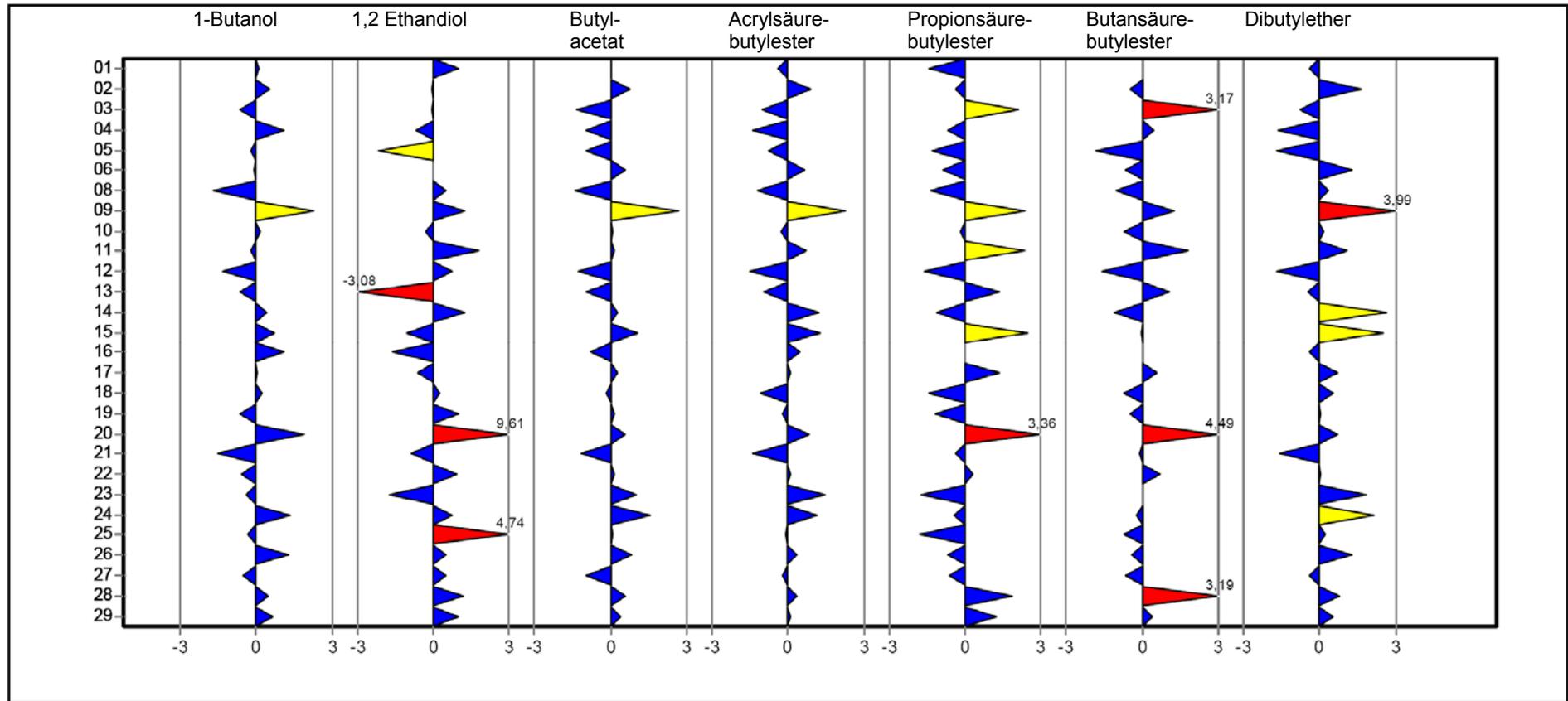


Abbildung 48: z-Scores für Schritt 3 (Kammer 1+2, sieben Substanzen), Standardabweichung maximal 30 %

4.6. Messunsicherheit Schritt 3

Die Unterschiede bei der Betrachtung der relativen mittleren systematische Abweichungen oder Messunsicherheiten der Labore für alle Substanzen vor und nach der Eliminierung der Ausreißer sind in Tabelle 31 und Tabelle 32 dargestellt und sind ähnlich wie in Schritt 1 und Schritt 2 klein. Die große relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit des Labors mit der Nummer 9 ist auf sehr große Schwankungen und Abweichungen vom Mittelwert für fast alle Analyten zurückzuführen.

Tabelle 31: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen im Schritt 3 bezogen auf den Mittelwert mit Ausreißern

Labor	7 Substanzen		5 Substanzen		2 Substanzen	
	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 20 bis 440 µg	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 5 bis 440 µg	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 5 µg	Anzahl
1	65	6	58	5	90	1
2	70	6	75	5	39	1
3	81	7	37	5	140	2
4	46	7	50	5	36	2
5	69	7	67	5	73	2
6	37	6	28	4	50	2
7						
8	42	7	34	5	56	2
9	122	2	109	1	146	1
10	26	7	17	5	40	2
11	74	6	60	5	120	1
12	68	7	52	5	96	2
13	53	6	28	4	84	2
14	63	7	59	5	72	2
15	46	6	42	5	60	1
16	59	5	59	5		0
17	43	7	26	5	69	2
18	38	7	21	5	63	2
19	39	7	29	5	56	2
20	53	4	53	4		0
21	43	7	49	5	19	2
22	31	7	28	5	38	2
23	69	7	58	5	89	2
24	39	7	41	5	31	2
25	41	6	18	4	67	2
26	33	7	33	5	34	2
27	33	7	26	5	47	2
28	76	6	55	5	141	1
29	47	7	36	5	68	2

Tabelle 32: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit eines Labors für alle Substanzen im Schritt 3 bezogen auf den Mittelwert ohne Ausreißer

Labor	7 Substanzen		5 Substanzen		2 Substanzen	
	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 20 bis 440 µg	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 5 bis 440 µg	Anzahl	\bar{S}_{Lab} [%] (alle Substanzen, Labor) Konz. 5 µg	Anzahl
1	65	6	58	5	90	1
2	70	6	75	5	39	1
3	81	7	37	5	140	2
4	46	7	50	5	36	2
5	69	7	67	5	73	2
6	37	6	28	4	50	2
7						
8	42	7	34	5	56	2
9	122	2	109	1	146	1
10	26	7	17	5	40	2
11	74	6	60	5	120	1
12	68	7	52	5	96	2
13	53	6	28	4	84	2
14	63	7	59	5	72	2
15	46	6	42	5	60	1
16	59	5	59	5		0
17	43	7	26	5	69	2
18	38	7	21	5	63	2
19	39	7	29	5	56	2
20	53	4	53	4		0
21	43	7	49	5	19	2
22	31	7	28	5	38	2
23	69	7	58	5	89	2
24	39	7	41	5	31	2
25	41	6	18	4	67	2
26	33	7	33	5	34	2
27	33	7	26	5	47	2
28	76	6	55	5	141	1
29	47	7	36	5	68	2

Tabelle 33: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für eine Substanz im Schritt 3

Substanz:	MW:	Stdabw.:	\bar{S}_{sub} rel. Stdabw.:
1-Butanol	59,8	22,8	41
1,2-Ethandiol	436,8	310,2	73
Essigsäurebutylester	17,9	7,7	46
n-Butylether	42,3	14,3	36
Acrylsäurebutylester	42,0	16,6	42
Propionsäurebutylester	5,8	5,4	87
Butansäurebutylester	3,9	2,6	62

Die hohe relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für Ethandiol von 73 % ist auf die „schwierige Substanz“ zurückzuführen, d.h. diese Analysemethode ist nicht optimal für diese Substanz, was durch eine andere GC-Säule und ähnliche Korrekturen verbessert werden könnte.

Die hohe relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für Propionsäurebutylester und Butansäurebutylester kann ähnlich wie in Schritt 1 und Schritt 2 mit den sehr geringen Konzentrationen von ca. 5 µg/m³ begründet werden.

Die Standardabweichung der gesamten Methode, d.h. unterschiedliche Kammern, unterschiedliches Laborpersonal mit unterschiedlicher Laborausstattung für die Analytik, ist in Tabelle 34 dargestellt und beträgt für alle sieben Substanzen in den Konzentrationen von 5 µg/m³ bis 440 µg/m³ 57 %. Bei den fünf Substanzen, die in höheren Konzentrationen vorliegen (ab 17 µg/m³ bis 440 µg/m³) beträgt die Messunsicherheit 49 %. Für die beiden Analyten in geringen Konzentrationen (ca. 5 µg/m³) wurde eine Messunsicherheit in Höhe von 78 % ermittelt.

Tabelle 34: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 3

Schritt 3	7 Substanzen Konz. ca. 20 bis 440 µg/m³	5 Substanzen Konz. ca. 20 bis 440 µg/m³	2 Substanzen Konz. ca. 5 µg/m³
$\overline{S}_{Sub,Lab}$ Standardabweichung in %:	57	49	78
Anzahl der Ergebnisse:	178	132	46

Nach dem Eliminieren der Standardabweichungen des Labors Nummer 9 (wegen der zu hohen Abweichungen), nimmt die Gesamtmessunsicherheit der Methode von 57 % auf 53 % für alle sieben Analyten, von 49 % auf 45 % für die fünf Substanzen mit höheren Konzentrationen und von 78 % auf 74 % für die beiden Substanzen mit geringen Konzentrationen ab.

Tabelle 35: Relative mittlere systematische Abweichung oder Messunsicherheit aller Labore für alle Substanzen im Schritt 3 ohne Labor Nr. 9

Schritt 3	7 Substanzen Konz. ca. 20 bis 440 µg/m³	5 Substanzen Konz. ca. 20 bis 440 µg/m³	2 Substanzen Konz. ca. 5 µg/m³
$\overline{S}_{Sub,Lab}$ Standardabweichung in %:	53	45	74
Anzahl der Ergebnisse:	176	131	45

4.7. Erkenntnisse Schritt 3

Eine wichtige Erkenntnis aus dem Ringversuch ist, dass das eingesetzte Equipment sowohl bezüglich der analytischen Geräte als auch bezüglich der Prüfkammern eine sehr große Bandbreite aufweist. Tabelle 36 zeigt eine Aufstellung der bei den jeweiligen Teilnehmern eingesetzten Gaschromatographen, Thermodesorptionseinheiten und Kapillarsäulen. Tabelle 37 zeigt die unterschiedlichen Kammerparameter der Teilnehmer. Obwohl die flächenspezifische Luftdurchflussrate in fast allen Fällen $q = 44 \text{ m}^2/\text{m}^3\text{h}$ beträgt, variieren Beladungsfaktor und Luftwechselrate sehr stark. Das Kammervolumen reicht von 20 bis 1000 Liter.

Tabelle 36: Übersicht über Analysengeräte und Kapillarsäulen der Teilnehmer in Schritt (Nennung nicht sortiert nach Teilnehmernummer) 3

GC	TDS	Säule	Länge	Durchm.	Schichtd.
Agilent	Perkin Elmer	DB-1	50 m	0,2 mm	0,5 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-1	30 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Markes	DB-1	25 m	0,32 mm	3,0 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-1	50 m	0,2 mm	0,33 μm
Agilent	Dani	DB-1	50 m	0,2 mm	0,5 μm
Agilent	Gerstel	DB-1	60 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	1 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	1 μm
Agilent	Markes	DB-5	50 m	0,32 mm	1 μm
Agilent	Gerstel	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Gerstel	DB-5	50 m	0,2 mm	0,33 μm
Shimadzu	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	1,0 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	0,5 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	50 m	0,32 mm	0,52 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Gerstel	DB-5	50 m	0,2 mm	0,33 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,32 mm	0,5 μm
Shimadzu	Markes	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 μm
Shimadzu	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Gerstel	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	1 μm
Agilent	Perkin Elmer	DB-200	60 m	0,32 mm	1 μm
Perkin Elmer	Perkin Elmer	DB-1701	50 m	0,22 mm	0,25 μm
Agilent	Gerstel	DB-624	60 m	0,32 mm	1,8 μm
Varian	Perkin Elmer	DB-624	30 m	0,25 mm	1 μm

Tabelle 37: Kammerparameter der Teilnehmer für Schritt 3 (Nennung nicht sortiert nach Teilnehmernummer)

Kammer- volumen	Proben- oberfläche	Luftwechsel- rate	Beladungs- faktor	Flächenspezifische Luftdurchflussrate q
Liter	cm ²	h ⁻¹	m ² /m ³	m ³ /m ² h
20	28	6,25	0,14	44
20	3	0,60	0,01	44
21	6	1,25	0,03	43
22	15	3,00	0,07	44
23	15	3,00	0,07	44
51	50	4,34	0,10	44
85	68	3,53	0,08	44
100	11	0,50	0,01	44
119	14	0,50	0,01	44
125	14	0,50	0,01	44
200	100	2,20	0,05	44
225	50	0,86	0,02	38
225	51	1,00	0,02	44
225	26	0,50	0,01	44
250	28	0,50	0,01	44
250	28	0,50	0,01	44
450	52	0,50	0,01	43
980	227	1,00	0,02	43
1000	114	0,50	0,01	44
1000	227	1,00	0,02	44
1000	208	0,91	0,02	44
1000	227	1,00	0,02	44
1000	227	1,00	0,02	44
1000	114	0,50	0,01	44
1000	227	1,00	0,02	44
1000	114	0,50	0,01	44
1000	227	1,00	0,02	44
1000	227	1,00	0,02	44

Auf Basis der in den Tabellen 35 und 36 zusammenfassend dargestellten Messparameter wurde versucht, mit den jeweiligen Ergebnissen der Institute mögliche wichtige Parameter zu charakterisieren. Im Folgenden sind diese möglichen Einflüsse am Beispiel der GC-Säule, des TDS-Systems und des Probenahmevolumens dargestellt.

In der Abbildung 49 ist wie in den vorangegangenen Abschnitten für die Schritte 1 und 2 zunächst der mögliche Einfluss der GC-Säule dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass die Säulen vom Typ DB5 zu Werten führen, die etwas dichter am Gesamtmittelwert liegen, die Säulen vom Typ DB1 weisen fast alle höhere Werte auf. Allerdings ist die Aussage in diesem Fall nicht so eindeutig wie in Schritt 1, da es keinen Referenzwert gibt, sondern nur der Mittelwert vorliegt. Die Säulen die häufiger benutzt werden, haben somit einen höheren Einfluss auf den Mittelwert. Bei der Komponente Ethandiol ist kein Unterschied feststellbar, für diese Verbindung ist jedoch auch die relative Standardabweichung für beide Säulentypen gleich hoch, wie in Abbildung 50 zu erkennen ist. Für die weiteren Verbindungen ist die Standardabweichung mit den DB-5 Säulen etwas kleiner.

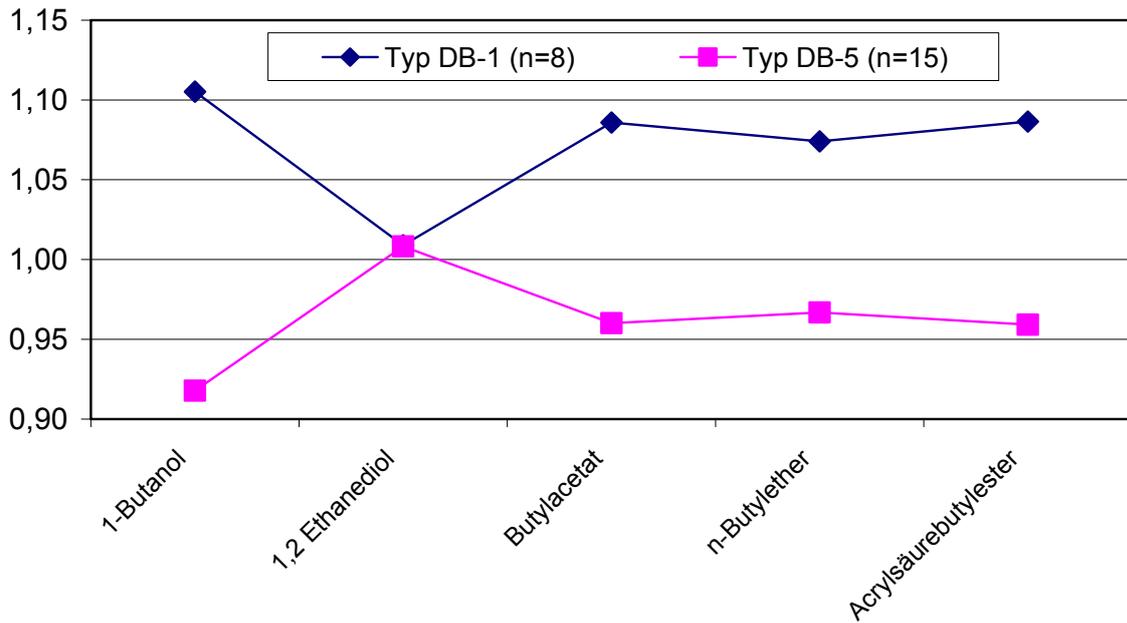


Abbildung 49: Abhängigkeit der Messwerte (normiert) von dem jeweils eingesetzten Säulentyp für die Säulen vom Typ DB-1 oder DB-5.

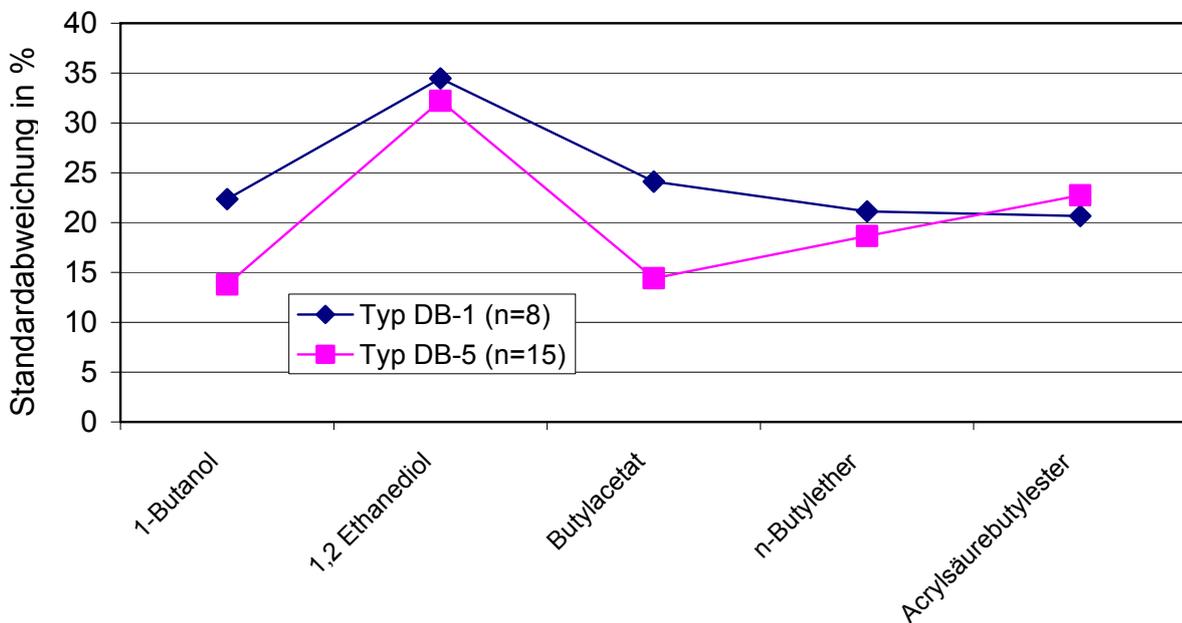


Abbildung 50: Unterschiede der relativen Standardabweichung in % von dem jeweils eingesetzten Säulentyp für die Säulen vom Typ DB-1 oder DB-5.

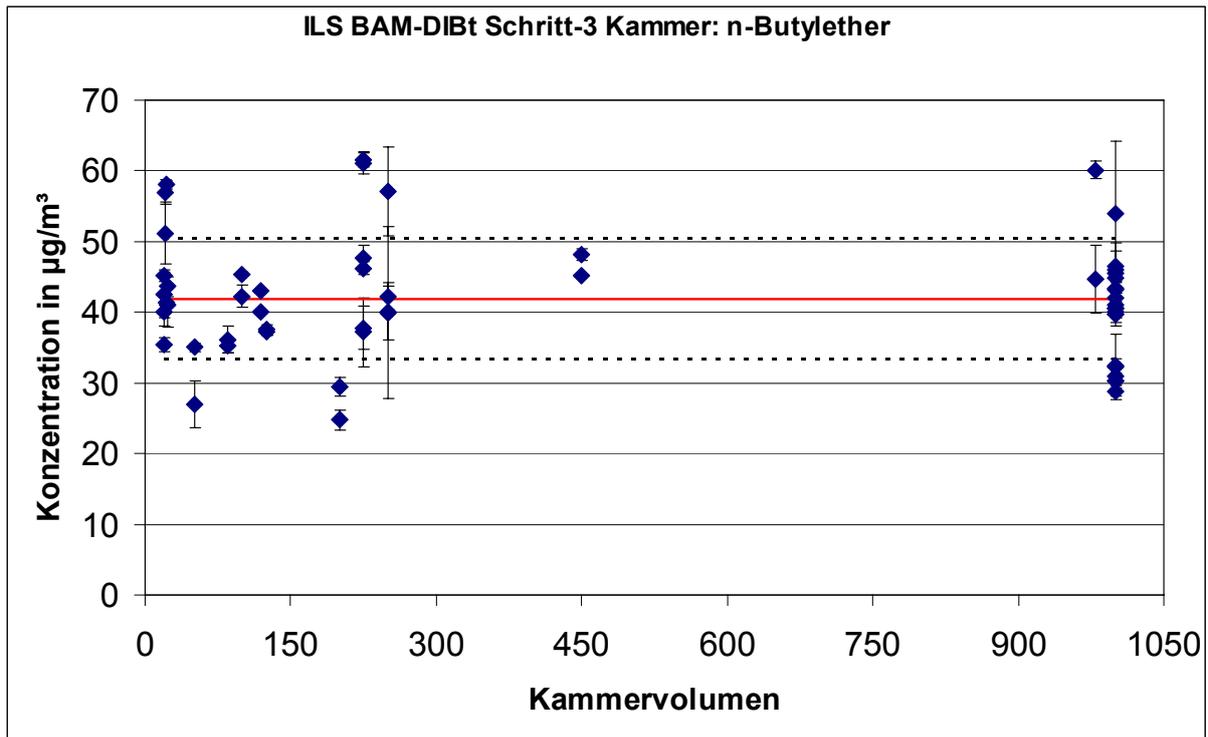


Abbildung 51: Abhängigkeit der Messwerte von der Prüfkammergröße (Volumen zwischen 0,02 m³ und 1,0 m³)

In der Abbildung 51 sind am Beispiel von Butylether die Messwerte in Abhängigkeit von der Kammergröße dargestellt. Ein Einfluss der Prüfkammergröße kann nicht festgestellt werden. Auch in Bezug auf die Kammergröße sind die Ergebnisse für alle 5 Hauptkomponenten auf den Mittelwert normiert in der Abbildung 52 dargestellt. Bis auf die Komponente Ethandiol liegen alle Werte in der Nähe des Mittelwertes (Wert 1,0). Diese Verbindung weist jedoch, wie beschrieben, die größten Standardabweichungen auf und der erkennbare Unterschied zwischen den Kammergrößen dürfte eher der Messunsicherheit für Ethandiol geschuldet sein.

Die in Abbildung 53 gezeigten Standardabweichungen sind für die Ergebnisse der 1 m³-Kammern im Durchschnitt am geringsten. Um daraus weitere Schlüsse ziehen zu können, z. B. in Beziehung auf eine größere Probenhomogenität, bessere Kammerdurchmischung, höherer Volumenstrom am Kammerausgang, etc. reicht die Datenlage aber bei weitem nicht aus, zudem kann dies auch auf die leicht höhere Anzahl von $n = 12$ zurückgeführt werden.

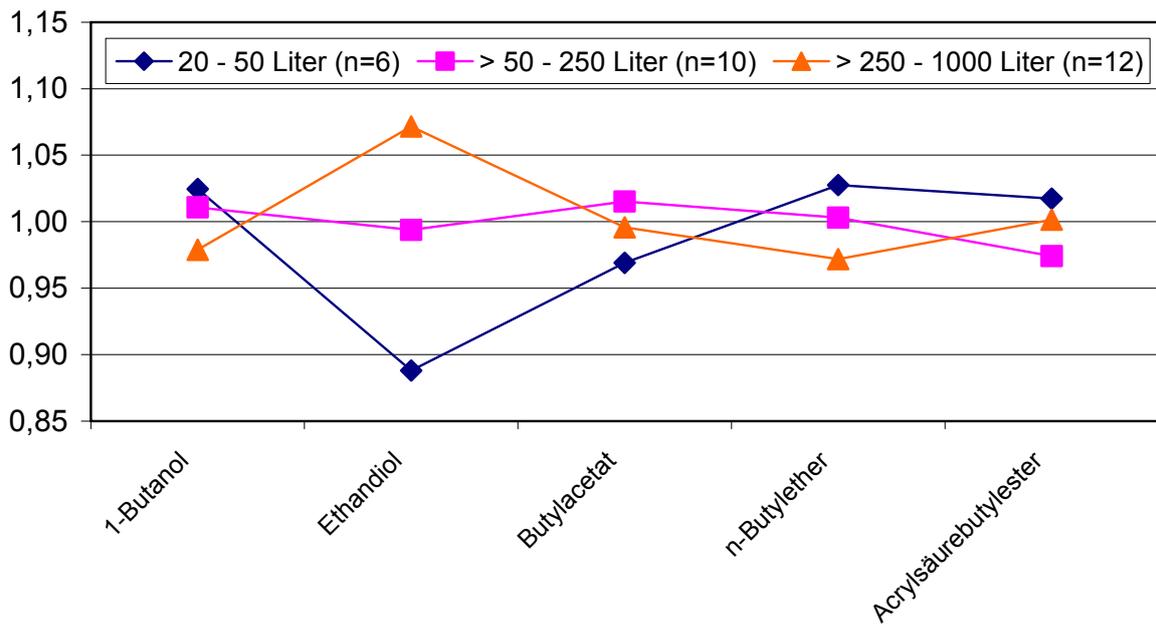


Abbildung 52: Abhängigkeit der Messwerte (normiert) von der jeweiligen Kammergröße, die für die Untersuchungen verwendet wurde.

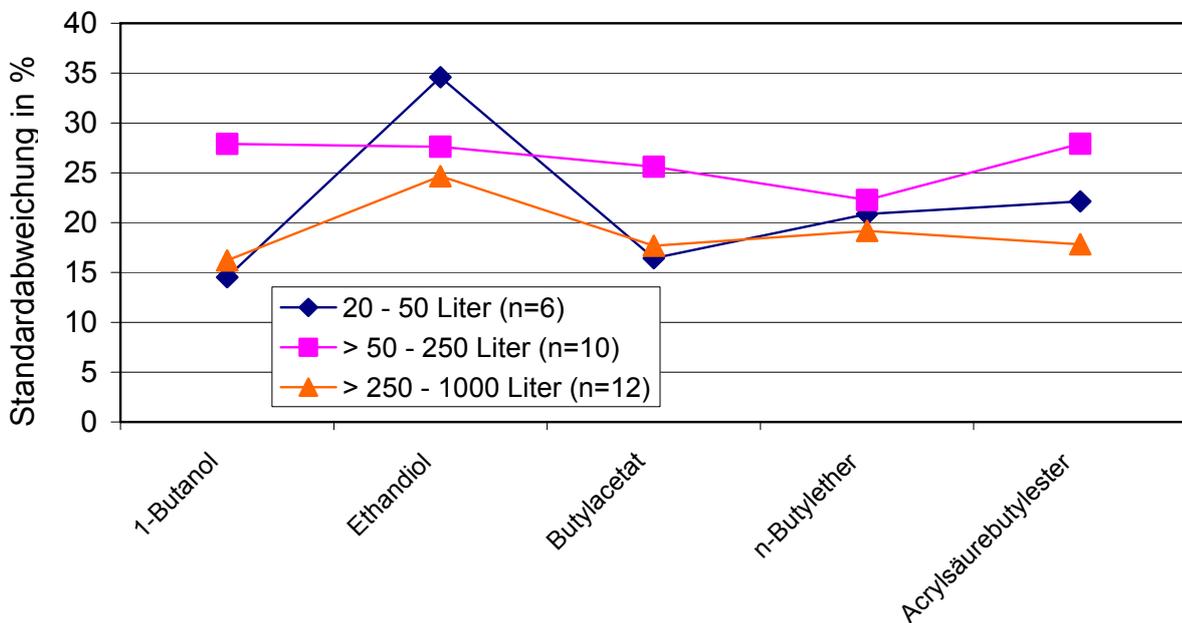


Abbildung 53: Unterschiede der relativen Standardabweichung in % in Abhängigkeit der jeweiligen Kammergröße.

Die folgenden Abbildungen 54 und 55 stellen die auf den Mittelwert normierte Auswertung der Ergebnisse unter Berücksichtigung des jeweiligen Probenahmevolumens dar. Ganz im Gegensatz zur Betrachtung dieses Parameters im Abschnitt 2.7 lässt sich hier ein Einfluss der Probenahmevolumina von 3 bzw. größer 5 erkennen. Die Ergebnisse, die mit 1 bis 2 Liter Probenahme erhalten wurden, liegen dichter am Mittelwert als die anderen. Die Standardabweichungen lassen dabei jedoch keinerlei Unterschied zwischen den Probenahmemengen erkennen.

Es lässt sich feststellen, dass die Datenlage, von dem Typ Säule abgesehen, keinen Parameter eindeutig identifizieren kann, der das Ergebnis positiv oder negativ beeinflusst. Um diesen Einfluss mit höherer Sicherheit bestimmen zu können, müsste vielleicht ein Institut allein möglichst viele unterschiedliche Variationen durchführen, um zumindest den Parameter Analytik auszuschalten und dann zu eindeutigeren Aussagen zu kommen. Aber auch diese Ergebnisse müssten dann wieder im Vergleich zu anderen Prüfinstituten abgesichert werden.

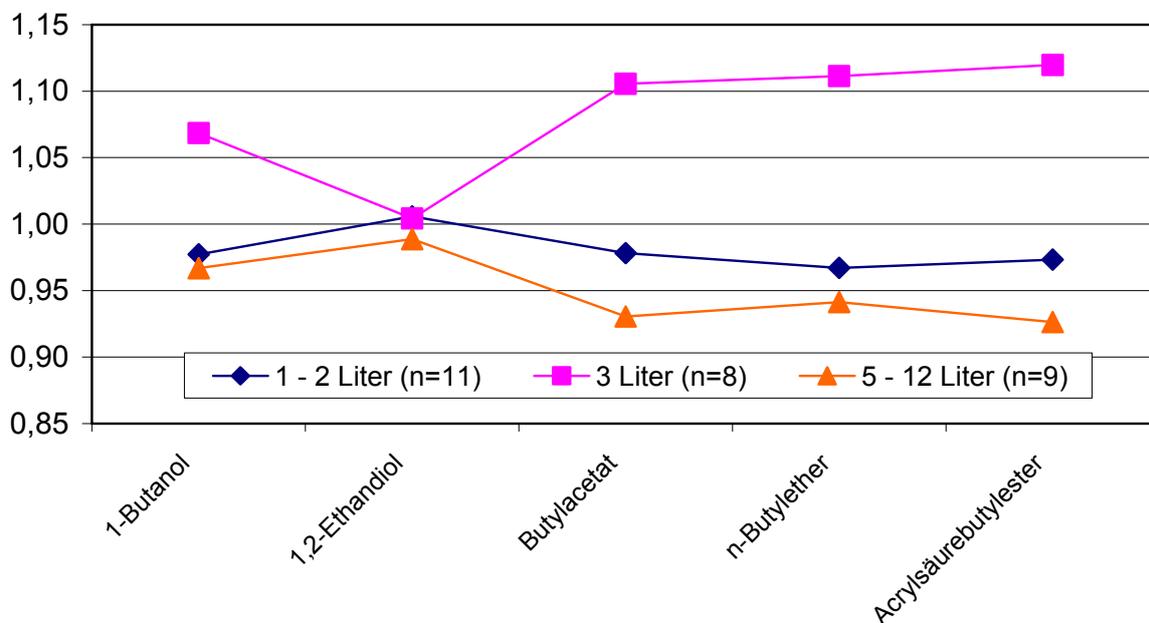


Abbildung 54: Abhängigkeit der Messwerte (normiert) von dem jeweils auf Tenax gesaugten Volumen.

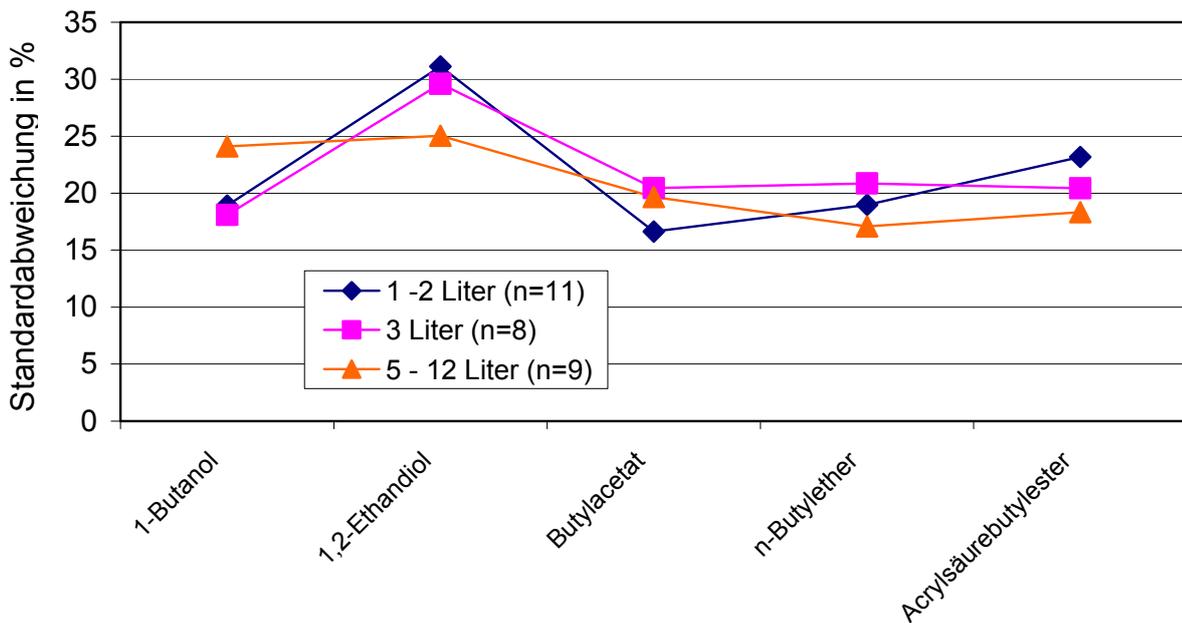


Abbildung 55: Unterschiede der relativen Standardabweichung in % in Abhängigkeit von dem jeweils auf Tenax gesaugten Volumen.

Abbildung 56 bis 60 zeigt den Vergleich zwischen den Ergebnissen der Teilnehmer und den Ergebnissen der BAM für die 5 Hauptsubstanzen. Die BAM-Ergebnisse wurden durch Analyse von zwei Tenaxrohren erhalten, die durch die Teilnehmer beprobt und danach an die BAM geschickt wurden. Nimmt man mit den BAM-Werten eine z-Score Berechnung vor, so fallen die Teilnehmer 14 und 20 mit 2 bzw. 3 Werten $>|2|$ auf und Teilnehmer 22 mit 3 Werten $>|2|$.

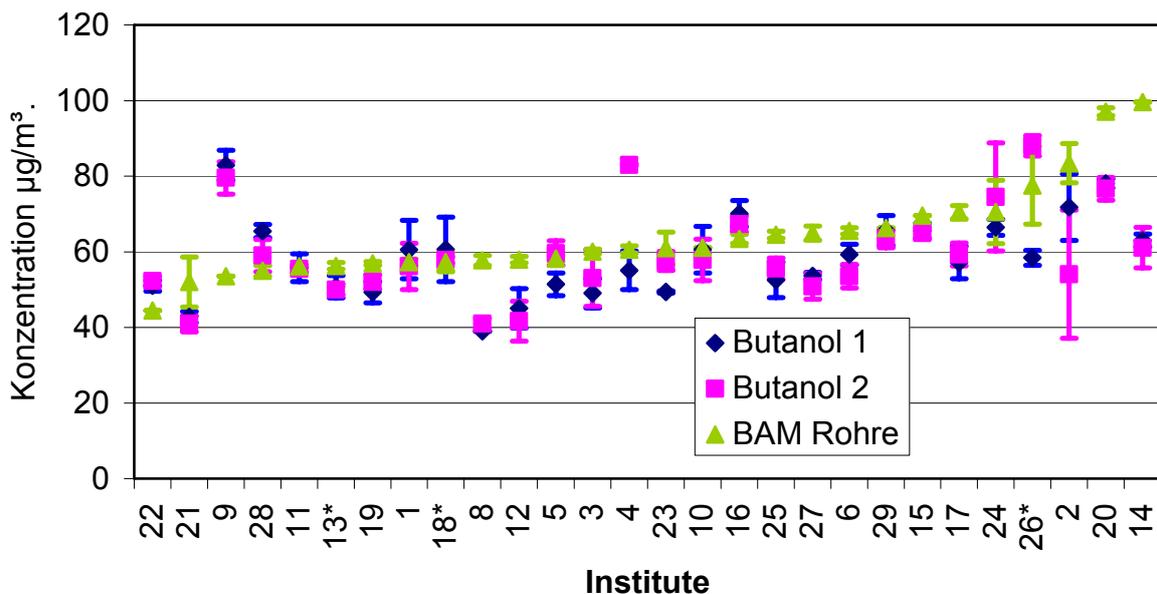


Abbildung 56: Vergleich der Ergebnisse von Butanol zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3

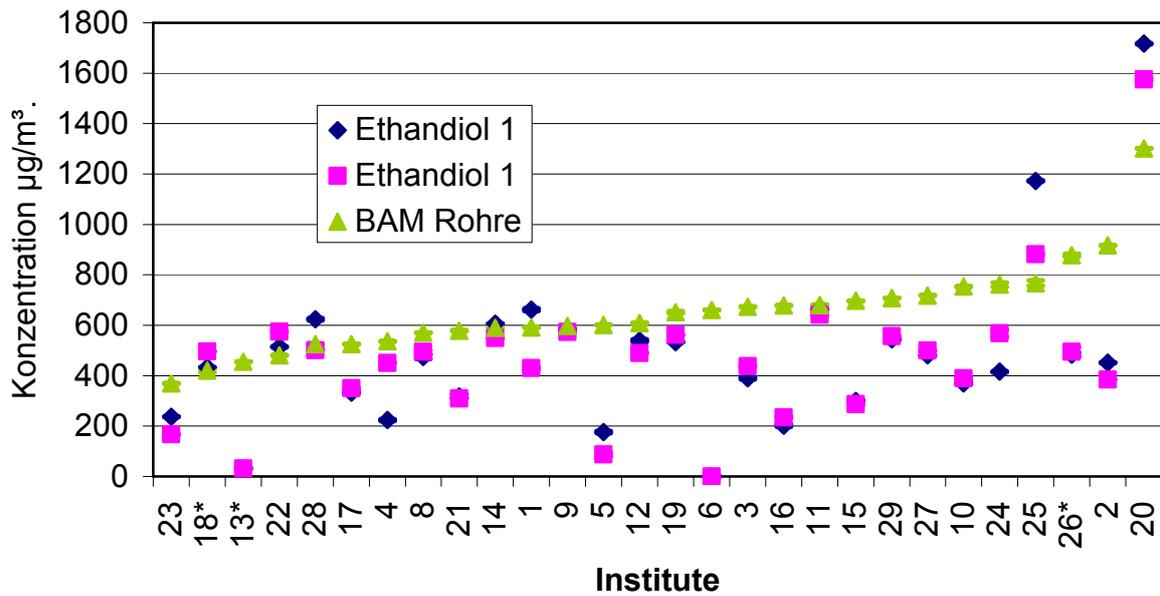


Abbildung 57: Vergleich der Ergebnisse von Ethandiol zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3

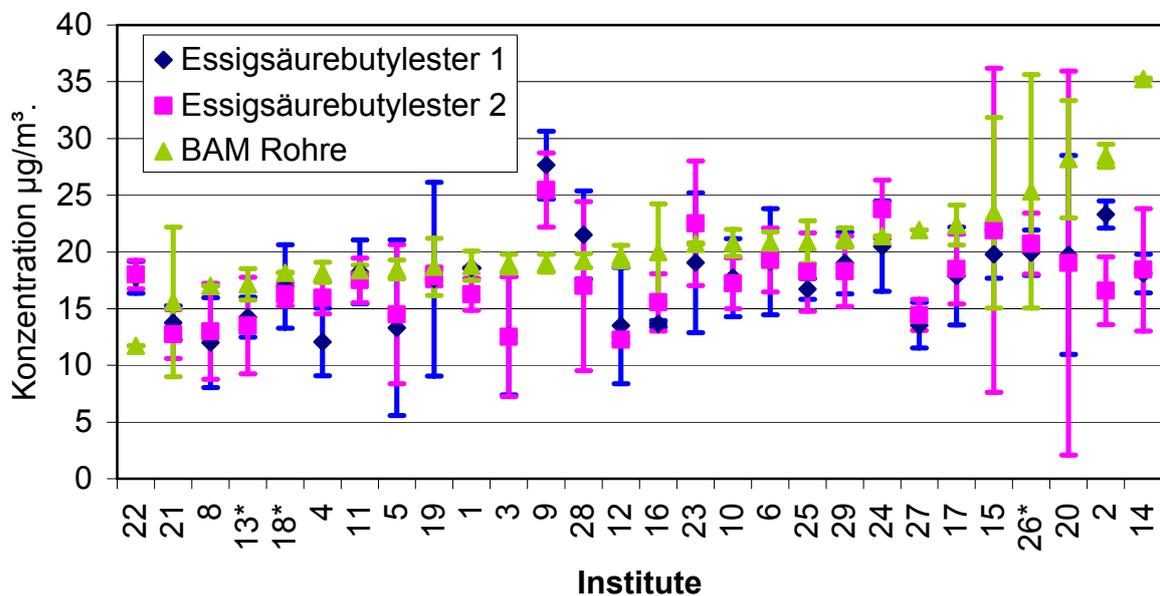


Abbildung 58: Vergleich der Ergebnisse von Essigsäurebutylester zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3

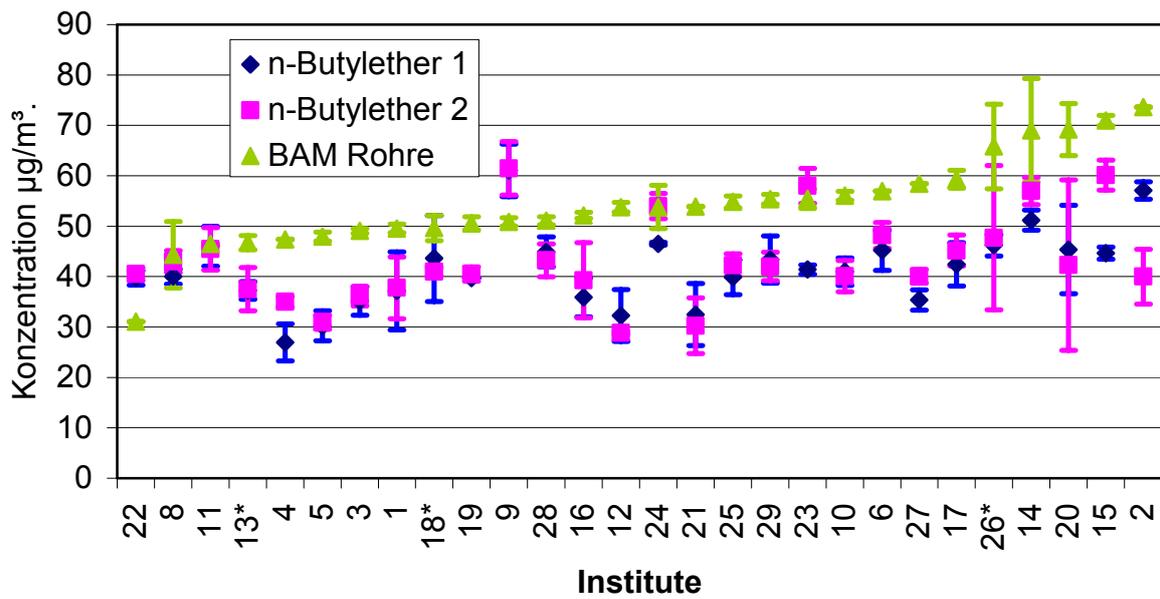


Abbildung 59: Vergleich der Ergebnisse von Butylether zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3

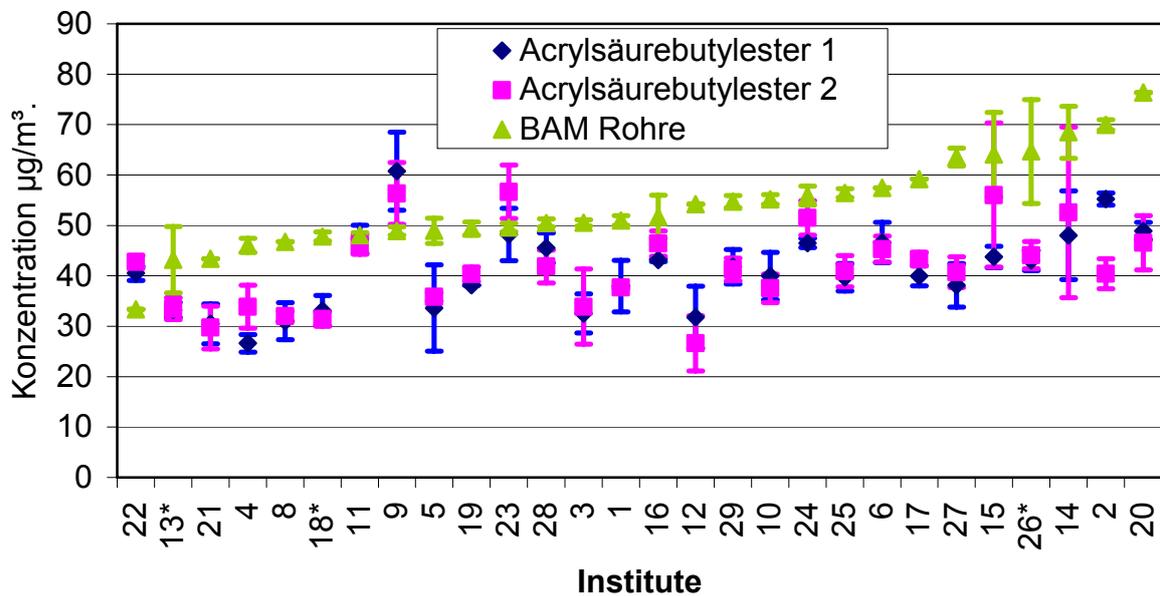


Abbildung 60: Vergleich der Ergebnisse von Acrylsäurebutylether zwischen Teilnehmerwert für beide Kammern und dem entsprechenden BAM-Wert für Schritt 3

5. Zusammenfassung

5.1. Überprüfung der Emissionskammermessung

Im Rahmen des Ringversuches, der in drei Schritte aufgeteilt war, wurde unter Mitwirkung von insgesamt 29 europäischen Prüfinstituten die Methode der Emissionsmessung aus Bauprodukten nach den Grundsätzen zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen (in Anlehnung an DIN EN ISO 16000-9 zusammen mit DIN ISO 16000-6) überprüft. Ziel war es, die Vergleichbarkeit der mit unterschiedlichen Prüfkammern und Thermodesorptionsgeräten durchgeführten Prüfmethode zu untersuchen. Anhand der Ergebnisse und den dazugehörigen Angaben zur eingesetzten Analysenmethode der Teilnehmer sollten Verbesserungsmöglichkeiten ausgearbeitet werden, um die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten.

Als Ergebnis des ersten Schrittes (Analyse von 4 flüssigen Lösungen) zeigte sich eine Standardabweichung von weniger als 20 % für 8 von 11 untersuchten Substanzen. Für Dichlorpropanol, Caprolactam und Butyldiglykol betragen die Standardabweichungen bis zu 36 % (Kapitel 2.4.1).

Der zweite Schritt, der eine Luftprobenahme an einer BAM-Prüfkammer beinhaltete, erbrachte nur für Styrol mit 11 % eine Standardabweichung von unter 20 %. Die Standardabweichungen für die weiteren sechs Substanzen lagen zwischen 20 % und 36 % (Kapitel 3.3).

Im dritten Schritt erfolgten zwei Prüfkammermessungen an einer Dichtmasse in den Prüfkammern der Teilnehmer. Obwohl eine Vielzahl von unterschiedlichen Prüfkammern (Volumina zwischen 20 und 1000 Litern) mit unterschiedlichen Beladungsfaktoren sowie entsprechenden unterschiedlichen Luftwechselraten (bei gleicher flächenspezifischer Luftdurchflussrate q von $44 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) zum Einsatz kamen, lagen die Standardabweichungen für 4 von 7 gemessenen VOC-Konzentrationen zwischen 17 % und 19 % und damit im gleichen Bereich wie für Schritt 1 und sogar besser als für die meisten Substanzen in Schritt 2. Für die Hauptkomponente Ethandiol ergab sich eine Standardabweichung von 60 %, dies ist aber mit der schwierigen Analytik dieser Substanz zu erklären. Zwei weitere Substanzen mit sehr geringen Konzentrationen ($4 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $6 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) zeigten Standardabweichungen von 43 % und 46 % (Kapitel 4.4.1).

In Tabelle 38 bis Tabelle 40 sind die Ergebnisse aller Schritte des Ringversuchs nach einer Ausreißerbeseitigung dargestellt.

Die Standardabweichungen für die Lösungen aus Schritt 1 liegen dann im Bereich zwischen 8 % (Styrol, Lösung B2) und 34 % (Caprolactam, Lösung B1). Insgesamt zeigen die Ergebnisse für Lösung B1 etwas höhere Standardabweichungen, was mit den niedrigen Konzentrationen der Analyten zu erklären ist. Die Substanzen Dichlorpropanol, Butylglykol und Caprolactam weisen für alle vier Lösungen immer die höchsten Standardabweichungen auf. Für diese polaren Substanzen spielen sicherlich analytische Probleme (z.B. Peakform) eine Rolle.

Für Schritt 2 liegen die Standardabweichungen der einzelnen Substanzen zwischen 11 % (Styrol) und 23 % (BHT). Für Styrol zeigt sich dabei keine Änderung zu Schritt 1. Auch für Benzothiazol liegt die Standardabweichung aus Schritt 2 mit 16 % im Bereich der Standardabweichungen für die Lösungen A1, A2 und B2 (10 % bis 19

%). Für BHT zeigt Schritt 2 eine nur wenig höhere Standardabweichung (22 %) als Schritt 1 (16 % bis 20 %).

Tabelle 38: Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 1; Mittelwert und Standardabweichungen der Mittelwerte der 4 Lösungen.

Lösung	B1		A1		A2		B2		mittlere
	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	
Substanz	ng/µl	%	ng/µl	%	ng/µl	%	ng/µl	%	%
Methylisobutylketon	12	16	45	11	51	13	75	10	13
Styrol	14	12	50	11	56	11	85	8	11
1,3-Dichlor-2-propanol	14	11	60	22	68	23	83	24	20
1,2,3-Trimethylbenzol	14	25	51	13	56	13	84	12	16
2-Ethyl-1-hexanol	15	14	53	14	61	13	83	9	13
Butyldiglykol	15	33	49	23	56	21	83	19	24
Dodekan	15	14	56	15	63	14	85	19	16
Benzothiazol	14	27	53	10	58	12	79	19	17
Caprolactam	14	34	52	18	59	11	83	13	19
Longifolen	13	20	52	11	58	11	83	11	13
BHT	14	20	55	17	60	16	88	17	18

Leider können für die Substanzen aus Schritt 3 keine Vergleiche mit Standardabweichungen aus Schritt 1 und 2 gemacht werden, da das Untersuchungsmaterial gewechselt wurde. Insgesamt liegen die Standardabweichungen aus Schritt 3 nach der Ausreißerbereinigung zwischen 14 % und 39 %. Die höchste Standardabweichung von 39 % zeigt hierbei das Ethandiol, welches aber auch die am schwierigsten zu analysierende Substanz ist. Die Standardabweichungen von unter 20 % für die anderen Hauptsubstanzen sind im Vergleich zu früheren Ringversuchen (siehe Literatur, Abschnitt 6) als sehr gut zu bezeichnen. Für die beiden Substanzen mit sehr geringen Konzentrationen ergeben sich auch nach der Ausreißerbereinigung Standardabweichungen bis 46 %.

Tabelle 39: Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 2; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw	rel. Stabw	Median	Anzahl
	µg/m ³	µg/m ³	%	µg/m ³	n
Toluol-d ₈	109	15	14	110	22
Styrol	116	13	11	116	24
Cyclohexanon	14	3	23	13	21
Benzaldehyd	17	3	19	17	22
Benzothiazol	106	17	16	107	21
BHT	54	12	22	57	21
Cyclodekan (dotiert)	21 ng	6 ng	30	23	23

Tabelle 40: Ausreißerbereinigte Ergebnisse für Schritt 3, beide Kammermessungen; Mittelwert, Standardabweichung der Mittelwerte, Median und berücksichtigte Anzahl der Teilnehmer.

Komponente	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw	Median	Anzahl
	µg/m ³	µg/m ³	%	µg/m ³	
1-Butanol	58	10	18	56	24
1,2 Ethandiol	424	167	39	472	22
Butylacetat	17	4	20	18	26
Dibutylether	40	5	14	41	21
Acrylsäurebutylester	41	8	19	40	25
Propansäurebutylester	6	3	46	5	24
Butansäurebutylester	4	2	39	4	19

Interessanterweise liegen die Standardabweichungen für alle drei Schritte im nach Horwitz (siehe Abschnitt 2.5) zu erwartenden/akzeptablen Bereich. Dies ist insbesondere bei Schritt 3 mit großer Wahrscheinlichkeit der Homogenität des Probenmaterials zu verdanken.

Die wichtige Schlussfolgerung ist demnach, dass die Emissionsprüfkammermethode grundsätzlich geeignet ist, um damit eine Bewertung der Emissionen von Bauprodukten durchzuführen. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse sollte allerdings die Messunsicherheit in geeigneter Weise im Bewertungsschema berücksichtigt werden. Dafür könnte z. B. die laborinterne Messunsicherheit des jeweiligen Prüfinstitutes, welche bei den regelmäßig durchzuführenden Ringversuchen bestimmt wird, herangezogen werden.

Insgesamt ist die Bandbreite der Prüfkammerparameter (Volumen, Luftwechselrate, Beladungsfaktor) sehr groß. Hier könnte eine genauere Vorschrift (wie sie bei TC 351, WG 2 erarbeitet wird) vielleicht zu noch vergleichbareren Werten führen.

Gleiches gilt für den Einsatz einer leicht polaren Trennsäule (DB 5) für die Gaschromatographie. Dies steht zwar im Widerspruch zur ISO 16000-6, bringt aber Vorteile für die Analyse und Quantifizierung von polaren Substanzen wie z. B. Glykolverbindungen, die heutzutage in den meisten Bauprodukten die unpolaren Lösemittel ersetzen.

Ein weiterer Schritt in Richtung bessere Vergleichbarkeit der Emissionsmessung könnte die Anwendung eines einheitlichen Temperaturprogrammes für die Gaschromatographie sein. Dadurch würde auch die Auswertung der Chromatogramme vereinheitlicht werden, da dadurch die Auftrennung von Substanzpeaks vergleichbarer wird.

Die relativ geringe Standardabweichung für den dritten Schritt des Ringversuches ist bestimmt auch auf Verbesserungen der Analytik von einigen Laboren durch die Teilnahme an den ersten beiden Schritten zurückzuführen. Um diese Qualität beizubehalten ist eine regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen zu Emissionsmessungen sehr wichtig.

5.2. Kriterien für Zulassung als Prüfinstitut

Ein zweites Ziel des Projektes war es, Kriterien zu formulieren, mit denen die Fachkompetenz der Prüfinstitute für Emissionsprüfungen im Rahmen der Grundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen überprüft werden kann. Dazu wurde ein Kriterienkatalog (siehe Anhang) entwickelt, der in drei Teile aufgeteilt ist.

Im ersten Teil werden Basisanforderungen wie Unparteilichkeit, Akkreditierung für Prüfkammermessungen, Nachweis der Erfahrung durch Teilnahme an früheren Ringversuchen und die technische Ausstattung formuliert.

Der zweite Teil fordert den prüftechnischen Nachweis in Form der erfolgreichen Teilnahme an dem von der BAM alle zwei Jahre durchzuführenden Ringversuch.

Im Rahmen des dritten Teils sollen die Labore dafür Sorge tragen, dass sie fachlich als auch technisch immer auf dem neuesten Stand sind. Die fachliche Qualitätssicherung wird durch regelmäßige Teilnahme am Erfahrungsaustausch der Prüfstellen gewährleistet. Auf der technischen Seite erklären sich die Prüfinstitute bereit, einmal pro Jahr an mindestens einem Ringversuch erfolgreich teilzunehmen.

Eine Auswertung von Ringversuchen erfolgt in der Regel anhand von z-Scores.

Mit Hilfe der für die z-Score Berechnung eingesetzten Software „ProLab“ kann automatisch eine Bewertung des Ringversuches für jeden einzelnen Teilnehmer bezüglich der Gesamtheit seiner Ergebnisse in erfolgreich oder nicht erfolgreich erfolgen. Hierfür stehen unterschiedliche Auswerteparameter zur Verfügung. Ein möglicher Auswerteparameter ist das „LAWA-Kriterium“. Hierbei wird die Teilnahme an einem Ringversuch als erfolgreich bewertet, wenn 80 % aller geforderten Ergebnisse einen z-Score zwischen -2 und 2 aufweisen.

Das „LAWA-Kriterium“ wurde von der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser festgelegt und findet bei der Auswertung von Ringversuchen in der Trinkwasseranalytik für die Zulassung von Prüfinstituten bereits Anwendung.

Würde man die drei Schritte des im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Ringversuches unter dem letzteren Gesichtspunkt auswerten, so könnte man mit Hilfe der z-Score die Kompetenz der Prüfstellen anhand dieses Kriteriums beurteilen (siehe Tabellen 41 bis 44):

Für Schritt 1 würden 4 von 29 Laboratorien das LAWA-Kriterium nicht erfüllen.

Für Schritt 2 würden 2 von 26 Laboratorien das LAWA-Kriterium nicht erfüllen.

Für Schritt 3 würde 1 von 28 Laboratorien das LAWA-Kriterium nicht erfüllen.

Bei einer zusammenfassenden Auswertung der Schritte 1, 2 und 3 mit einer Wichtung von 25 % (Schritt 1) zu 25 % (Schritt 2) zu 50 % (Schritt 3) würden 4 von 29 Laboratorien das LAWA-Kriterium nicht erfüllen; drei davon haben allerdings nicht an allen 3 Schritten teilgenommen.

Insgesamt zeigt sich, dass nur etwa 10 % der Laboratorien das LAWA-Kriterium nicht erfüllen würden. In Schritt 3, der die Gesamtmethode der Prüfkammermessung beinhaltet, würde nur ein Teilnehmer die Anforderung nicht einhalten. Dieses erfreuliche Ergebnis ist mit der Verbesserung der Analytik durch die Teilnahme an den ersten beiden Schritten zu erklären.

Hierbei muss allerdings auf die Bedeutung der Standardabweichung bei der Berechnung der z-Scores hingewiesen werden. Diese lag für Schritt 1 im Bereich von 11 bis 47 %, für Schritt 2 im Bereich von 12 bis 38 % und für Schritt 3 im Bereich von 21 bis 62 %.

Für die Anwendung des LAWA-Kriteriums (nachfolgende Auswertungen) wurde mit einer maximalen Standardabweichung von 30% gerechnet, d.h. im Fall einer Standardabweichung von mehr als 30 % wurde diese für die Berechnung des z-Scores auf 30 % gesetzt (siehe Abschnitt 2.5).

Es ist allerdings abschließend noch zu erwähnen, dass die Identifizierung der Substanzen nicht im Focus der Ringversuche stand. Die Substanzen wurden in allen drei Schritten vorgegeben.

Von daher wäre es von großem Interesse zu untersuchen, ob dieses gute Ergebnis auch bei unbekannter Zusammensetzung des Probematerials erzielt werden kann.

Die nächsten routinemäßigen Ringversuche, die im Rahmen des Kriterienkatalogs gefordert werden, werden es zeigen.

Tabelle 41: z-Scoreauswertung für Schritt 1 mit den Referenzwerten (BAM Einwaage) als Basis (alle 4 Lösungen)

Labor	Anzahl	Messwerte ok	Anteil (%)	erfolgreich
1	44	44	100	Ja
2	44	40	90,91	Ja
3	44	30	68,18	Nein
4	44	43	97,73	Ja
5	44	36	81,82	Ja
6	44	24	54,54	Nein
7	44	43	97,73	Ja
8	44	44	100	Ja
9	44	38	86,36	Ja
10	44	40	90,91	Ja
11	44	44	100	Ja
12	44	41	93,18	Ja
13	44	41	93,18	Ja
14	44	21	47,73	Nein
15	44	42	95,45	Ja
16	44	39	88,64	Ja
17	44	44	100	Ja
18	44	41	93,18	Ja
19	44	44	100	Ja
20	44	35	79,55	Nein
21	44	44	100	Ja
22	44	40	90,91	Ja
23	44	44	100	Ja
24	44	36	81,82	Ja
25	44	43	97,73	Ja
26	44	43	97,73	Ja
27	44	44	100	Ja
28	44	44	100	Ja
29	44	44	100	Ja

Messwerte ok: z-Score $\leq |2|$
 Erfolgreich: Anteil (%) > 80

Tabelle 42: z-Scoreauswertung für Schritt 2 mit den Mittelwerten als Basis und einer maximalen Standardabweichung von 30 %

Labor	Messwerte	Messwerte ok	Anteil (%)	erfolgreich
1	7	7	100	Ja
2	7	7	100	Ja
3	7	7	100	Ja
4	7	7	100	Ja
5	7	6	85,71	Ja
6	7	0	0	Nein
7	7	0	0	Nein
8	7	6	85,71	Ja
9	7	6	85,71	Ja
10	7	7	100	Ja
11	7	7	100	Ja
12	7	6	85,71	Ja
13	7	6	85,71	Ja
14	7	7	100	Ja
15	7	7	100	Ja
16	7	3	42,86	Nein
17	7	7	100	Ja
18	7	7	100	Ja
19	7	7	100	Ja
20	7	7	100	Ja
21	7	6	85,71	Ja
22	7	7	100	Ja
23	7	7	100	Ja
24	7	0	0	Nein
25	7	7	100	Ja
26	7	3	42,86	Nein
27	7	6	85,71	Ja
28	7	6	85,71	Ja
29	7	6	85,71	Ja

Messwerte ok: z-Score $\leq |2|$

Erfolgreich: Anteil (%) > 80

Tabelle 43: z-Scoreauswertung für Schritt 3 mit den Mittelwerten als Basis und einer maximalen Standardabweichung von 30 %

Labor	Messwerte	Messwerte ok	Anteil (%)	erfolgreich
1	10	10	100	Ja
2	10	10	100	Ja
3	10	10	100	Ja
4	10	9	90	Ja
5	10	9	90	Ja
6	10	8	80	Ja
7	10	0	0	Nein
8	10	10	100	Ja
9	10	4	40	Nein
10	10	10	100	Ja
11	10	10	100	Ja
12	10	10	100	Ja
13	10	8	80	Ja
14	10	10	100	Ja
15	10	10	100	Ja
16	10	10	100	Ja
17	10	10	100	Ja
18	10	10	100	Ja
19	10	10	100	Ja
20	10	8	80	Ja
21	10	10	100	Ja
22	10	10	100	Ja
23	10	9	90	Ja
24	10	10	100	Ja
25	10	8	80	Ja
26	10	9	90	Ja
27	10	10	100	Ja
28	10	10	100	Ja
29	10	10	100	Ja

Messwerte ok: z-Score $\leq |2|$

Erfolgreich: Anteil (%) > 80

Tabelle 44: z-Scoreauswertung für Schritt 1, 2 und 3 mit der Wichtung 25 %, 25 % und 50 %

Labor	Messwerte	Messwerte ok	Anteil (%)	erfolgreich
1	176	176,0	100,0	Ja
2	176	172,0	97,7	Ja
3	176	162,0	92,0	Ja
4	176	159,9	90,9	Ja
5	176	152,9	86,9	Ja
6	176	94,4	53,6	Nein
7	176	43,0	24,4	Nein
8	176	169,7	96,4	Ja
9	176	117,2	66,6	Nein
10	176	172,0	97,7	Ja
11	176	176,0	100,0	Ja
12	176	166,7	94,7	Ja
13	176	149,1	84,7	Ja
14	176	153,0	86,9	Ja
15	176	174,0	98,9	Ja
16	176	145,9	82,9	Ja
17	176	176,0	100,0	Ja
18	176	173,0	98,3	Ja
19	176	176,0	100,0	Ja
20	176	149,4	84,9	Ja
21	176	169,7	96,4	Ja
22	176	172,0	97,7	Ja
23	176	167,2	95,0	Ja
24	176	124,0	70,5	Nein
25	176	157,4	89,4	Ja
26	176	141,1	80,2	Ja
27	176	169,7	96,4	Ja
28	176	169,7	96,4	Ja
29	176	168,7	95,9	Ja

Messwerte ok: z-Score $\leq |2|$
 Erfolgreich: Anteil (%) > 80

6. Literatur

AgBB: Gesundheitliche Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten (2008). Aktuelle Fassung unter <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/agbb.htm>

M. De Bortoli, S. Kephelopoulos, S. Kirchner, H. Schauenburg and H. Vissers
State-of-the-Art in the Measurement of Volatile Organic Compounds Emitted from Building Products: Results of European Interlaboratory Comparison, Indoor Air 1999, 9, 103-116

Eurolab 2006
EUROLAB Technical Report 2/2006; Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen

W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert
Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, 2. Auflage 2005, Wiley-VCH Verlag, Weinheim

GUM
ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement:1995. ISO, Geneva

ISO/DIS 21748
Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, Januar 2009

DIBt-Grundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von bauprodukten in Innenräumen.
Aktuelle Fassung unter http://www.dibt.de/de/kompetenzen_abteilung_II.html

V. Hansen, A. Larsen, P. Wolkoff
Nordic Round Emission Testing of a Lacquer: Consequences of Product In-Homogeneity, Proceedings of Healthy Buildings 2000, Vol. 4, 99-104

W. Horwitz
Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs. Anal. Chem. 54, 67A-76A, 1982

W. Horwitz, R. Albert
The Horwitz Ratio: A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision, Journal of AOAC International, Vol. 89, No. 4, 2006

DIN ISO 5725-2
Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens, 2002

ISO 13528
Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche, 2005

ISO 16000-6

Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID, 2004

ISO 16000-9

Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test chamber method, 2006

ISO 17043

Konformitätserklärung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen, 2008

ISO Guide 35

Reference materials – General and statistical principles for certification, 2006

O. Jann, O. Wilke, D. Brödner, W. Plehn

Eco-Label for Low Emission Wood Products and Wood Base Products (RAL-UZ 38) – Part 2: Test Procedure and Results, Proceedings of Healthy Buildings 2000, Vol. 4, 525-530

S. Kemmlein, M. Bergmann, O. Jann

Probenaufbereitungs- und Analyseverfahren für Flammschutzmittel (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether) in Erzeugnissen, UBA-Texte 23/05, ISSN 0722-186X, Umweltbundesamt, Dessau, 2005

D. Kirchner

Emissionsmessungen auf dem Prüfstand, DIBt Mitteilungen 3/2007, 77-85.

S. Kromidas

Validierung in der Analytik, 1. Auflage 1999, 3. Nachdruck 2005, Wiley-VCH Verlag, Weinheim

M/366

Horizontal complement to the mandates to CEN/CENELEC concerning the execution of standardisation work for the development of horizontal standardised assessment methods for harmonised approaches relating to dangerous substances under the construction products directive (CPD) emission to indoor air, soil, surface water and ground water issued on 16th of March 2005 by the European Commission Enterprise and Industry Directorate-General

R. Oppl, K. Winkels

Uncertainty of VOC and SVOC Measurement – how reliable are results of chamber emission Testing? Proceedings of Indoor Air, Monterey, 2002, Vol. 2, 902-907

R. Oppl

Reliability of VOC emission chamber testing – progress and remaining challenges, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 68 (3/2008), 83-86

U. Windhövel, R. Oppl

Praktische Überprüfung des Konzepts zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 65 (3/2005), 81-89

7. Anhang

7.	Anhang	0
7.1.	Tabellenverzeichnis Anhang.....	1
7.2.	Abbildungsverzeichnis Anhang.....	1
7.3.	Teilnehmerliste ILS	4
7.4.	Übersicht Auswertungen Schritt 1, 2 und 3 (Details).....	7
7.4.1.	Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 1	8
7.4.1.1.	Lösung A1	8
7.4.1.2.	Lösung A2.....	14
7.4.1.3.	Lösung B1	20
7.4.1.4.	Lösung B1	26
7.4.2.	Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 2	32
7.4.3.	Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 3	40
7.5.	Abschlussveranstaltung 9.4.08	45
7.6.	Fragebögen zu den Schritten 1, 2 und 3.....	85
7.6.1.	Fragebogen zu Schritt 1	85
7.6.2.	Fragebogen zu Schritt 2.....	90
7.6.3.	Fragebogen zu Schritt 3.....	94
7.7.	Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge.....	100

7.1. Tabellenverzeichnis Anhang

Tabelle 1: In den verschiedenen Stufen des Laborvergleiches wurden die folgenden Komponenten eingesetzt:.....	7
---	---

7.2. Abbildungsverzeichnis Anhang

Abbildung 1: Ergebnisse MIBK Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	8
Abbildung 2: Ergebnisse Styrol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	8
Abbildung 3: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	9
Abbildung 4: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (keine Ausreißer)	9
Abbildung 5: Ergebnisse 2-Ethyl-1-hexanol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	10
Abbildung 6: Ergebnisse Dodekan Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	10
Abbildung 7: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	11
Abbildung 8: Ergebnisse Benzothiazol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	11
Abbildung 9: Ergebnisse Caprolactam Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	12
Abbildung 10: Ergebnisse Longifolen Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	12
Abbildung 11: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	13
Abbildung 12: Ergebnisse MIBK Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	14
Abbildung 13: Ergebnisse Styrol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	14
Abbildung 14: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	15
Abbildung 15: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	15
Abbildung 16: Ergebnisse 2-ethyl-1-hexanol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	16
Abbildung 17: Ergebnisse Dodecan Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	16
Abbildung 18: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	17
Abbildung 19: Ergebnisse Benzothiazol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	17

Abbildung 20: Ergebnisse Caprolactam Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	18
Abbildung 21: Ergebnisse Longifolen Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	18
Abbildung 22: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) (Ausreißer markiert).....	19
Abbildung 23: Ergebnisse MIBK Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	20
Abbildung 24: Ergebnisse Styrol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	20
Abbildung 25: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	21
Abbildung 26: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	21
Abbildung 27: Ergebnisse 2-Ethyl-1-hexanol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	22
Abbildung 28: Ergebnisse Dodecan Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	22
Abbildung 29: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	23
Abbildung 30: Ergebnisse Benzothiazol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	23
Abbildung 31: Ergebnisse Caprolactam Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	24
Abbildung 32: Ergebnisse Longifolen Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	24
Abbildung 33: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	25
Abbildung 34: Ergebnisse MIBK Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	26
Abbildung 35: Ergebnisse Styrol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert).....	26
Abbildung 36: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	27
Abbildung 37: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	27
Abbildung 38: Ergebnisse 2-Ethyl-1-hexanol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	28
Abbildung 39: Ergebnisse Dodecan Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	28
Abbildung 40: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	29
Abbildung 41: Ergebnisse Benzothiazol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	29
Abbildung 42: Ergebnisse Caprolactam Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	30

Abbildung 43: Ergebnisse Longifolen Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	30
Abbildung 44: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)	31
Abbildung 45: Ergebnisse d ₈ -toluene (permeat auf tube) auf Tenax (Ausreißer markiert), target value: 122 µg/m ³	32
Abbildung 46: Ergebnisse styrene auf Tenax (Ausreißer markiert)	32
Abbildung 47: Ergebnisse cyclohexanone auf Tenax (Ausreißer markiert)	33
Abbildung 48: Ergebnisse benzaldehyde auf Tenax (Ausreißer markiert)	33
Abbildung 49: Ergebnisse benzothiazol auf Tenax (Ausreißer markiert)	34
Abbildung 50: Ergebnisse BHT auf Tenax (Ausreißer markiert)	34
Abbildung 51: Ergebnisse Cyclodecane auf Tenax (Ausreißer markiert)	35
Abbildung 52: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 1 auf Tenax (alle Daten)	35
Abbildung 53: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 1 auf Tenax (alle Daten)	36
Abbildung 54: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 1	36
Abbildung 55: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 2 auf Tenax (alle Daten)	37
Abbildung 56: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 2	37
Abbildung 57: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 3 auf Tenax (alle Daten)	38
Abbildung 58: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 3	38
Abbildung 59: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 4 auf Tenax (alle Daten)	39
Abbildung 60: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 4	39
Abbildung 61: Ergebnisse für n-Butanol (Ausreißer markiert)	40
Abbildung 62: Ergebnisse für n-Butanol erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.	40
Abbildung 63: Ergebnisse für 1,2-Ethandiol (Ausreißer markiert)	41
Abbildung 64: Ergebnisse für 1,2-Ethandiol erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.	41
Abbildung 65: Ergebnisse für Essigsäurebutylester (Ausreißer markiert)	42
Abbildung 66: Ergebnisse für Essigsäurebutylester erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.	42
Abbildung 67: Ergebnisse für n-Butylether (Ausreißer markiert)	43
Abbildung 68: Ergebnisse für n-Butylether erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.	43
Abbildung 69: Ergebnisse für Acrylsäurebutylester (Ausreißer markiert)	44
Abbildung 70: Ergebnisse für Acrylsäurebutylester erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.	44

7.3. Teilnehmerliste ILS

Institut	Name	Adresse	Land
Holzforschung Austria	Frau Christina Fühapper c.fuerhapper@holzforschung.at	Franz Grill-Straße 7 A-1030 Wien	Austria
ÖTI Ökologie.Technik.Innovation Österr. Textil-Forschungsinstitut	Herr Dr. Gerald Saleschak saleschak@oeti.at	Spengergasse 20 A-1050 Wien	Austria
Centexbel Gent	Herr Eddy Albrecht eddy.albrecht@centexbel.be	Technologiepark 7 B-9052 Zwijnaarde (Gent)	Belgium
Certech	Mr Dr. Olivier Noiset olivier.Noiset@certech.be	Rue Jules Bordet, zone industrielle C B-7180 Seneffe	Belgium
Eurofins Product Testing A/S	Herr Thomas Neuhaus tne@eurofins.dk	Smedeskov vej 38 DK-8464 Galten	Denmark
Teknologisk Institut Kemi- og Vandteknik	Frau Lis Winther-Funch Lis.Winther.Funch@teknologisk.dk	Gregersensvej DK-2630 Taastrup	Denmark
VTT	Herr Jari Kiuru Jari.Kiuru@vtt.fi	Biologinkuja 7 ,P.O. Box 1000 FI-02044 Espoo	Finland
CSTB	Herr Dr. François MAUPETIT F.MAUPETIT@cstb.fr	84, avenue Jean Jaurès;Champs sur Marne F-77447 Marne la Vallée cedex 2 CEDEX 2	France
ALAB GmbH	Herr Dieter Marchl dieter.marchl@alab-berlin.de	Wilsnacker Straße 15 D-10559 Berlin	Germany
Bremer Umweltinstitut GmbH	Herr Dr. Gerd Freudenthal freudenthal@bremer-umweltinstitut.de	Fahrenheitstr. 1 D-28359 Bremen	Germany
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung	Herr Dr. Olaf Wilke; olaf.wilke@bam.de	Unter den Eichen 44-46 D-12203 Berlin	Germany

Institut	Name	Adresse	Land
Dr. Weßling Beratende Ingenieure GmbH	Herr Rene Bison rene.bison@wessling.de	Oststraße 7 D48341 Altenberge	Germany
Dr. E Wessling Chemical Laboratory Lebanauf Meza Lounge	Herr Zoltan Filep filep.zoltan@wessling.hu	H-1047 Foti ut 56 Budapest	Hungary
eco - Umweltinstitut GmbH	Herr Dr. Hans-Ullrich Krieg hukrieg@eco-institut.de	Sachsenring 69 D-50667 Köln	Germany
Fraunhofer-Institut Bauphysik	Herr Christian Scherer scherer@hoki.ibp.fhg.de	Fraunhoferstr. 10 D-83626 Valley	Germany
Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Material Analysis and Indoor Chemistry	Herr Dr. Erik Uhde erik.uhde@wki.fraunhofer.de	Bienroder Weg 54 E D-38108 Braunschweig	Germany
IHD Institut für Holztechnologie Dresden GmbH	Frau Martina Broege broege@ihd-dresden.de	Zellescher Weg 24 D-01217 Dresden	Germany
Industrie- und Umweltlaboratorium Vorpommern GmbH	Herr Dr. Olaf Paulus mail@iul-vorpommern.de	Am Koppelberg 20 D-17489 Greifswald	Germany
Institut für Hygiene und Umweltmedizin, Universitätsklinikum Aachen	Herr Dr. Manfred Möller manfred.moeller@post.rwth-aachen.de	Pauwelsstraße 30 D-52074 Aachen	Germany
LGA - Qualitest GmbH	Herr Dr. Bernd Maciej bernd.maciej@lga.de	Tillystraße 2 D-90431 Nürnberg	Germany
SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH	Frau Ramona Eßbach ramona.essbach@institut-fresenius.de	Zur Wetterwarte 10, Haus 107 D-01109 Dresden	Germany
Textiles & Flooring Institute GmbH Abteilung MAN	Herr Gerd Bittner gbittner@tfi-online.de	Charlottenburger Allee 41 D-52068 Aachen	Germany
TÜV Rheinland Produkt und Umwelt GmbH, KST 424	Frau Dr. Gryta Kuroпка gryta.kuroпка@de.tuv.com	Am Grauen Stein D-51105 Köln	Germany
TÜV Süd Industrie Service GmbH	Herr Holger Struwe holger.struwe@tuev-sued.de	Ridlerstrasse 65 D-80339 München	Germany

Institut	Name	Adresse	Land
Umweltbundesamt	Herr Klaus-Reinhard Brenske klaus-reinhard.brenske@uba.de	Corrensplatz 1 D-14195 Berlin	Germany
European Commissiauf / Joint Research Centre; Institute for Health & Consumer Protectiauf Physical & Chemical Exposure	Frau Dr. Josefa Barrero-Moreno josefa.barrero-moreno@jrc.it	Via E. Fermi 1 I-21020 ISPRA (VA)	Italy
LQAI - Laboratório da Qualidade do Ar Interior	Frau Gabriela Ventura gvs@fc.up.pt	Rua do Campo Alegre, 687 P-4169-007 Porto	Portugal
BRE Environmental Consultancy	Herr Derrick Crump crumpd@bre.co.uk	GarstonWatfordHerts. UK-WD25 9XX	UK
Casco Adhesives AB Analyscentrum	Frau Anna Ekbjörn anna.ekbjorn@nacka.casco.se	Sickla Industriväg 6 SE-13134 Nacka	Sweden
SP Technical Research Institute of Sweden Chemistry and Materials Technology	Frau Maria Rademar maria.rademar@sp.se	Box 857 SE-50115 Boras	Sweden

7.4. Übersicht Auswertungen Schritt 1, 2 und 3 (Details)

Tabelle 1: In den verschiedenen Stufen des Laborvergleiches wurden die folgenden Komponenten gemessen, bzw. abgefragt:

Komponente	CAS-RN
Benzaldehyd	100-52-7
Benzothiazol	95-16-9
BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	128-37-0
1-Butanol	71-36-3
Butansäurebutylester	109-21-7
Butyldiglykol	112-34-5
Caprolactam	105-60-2
Cyclodekan	293-96-9
Cyclohexanon	108-94-1
1,3-Dichlorpropanol	96-23-1
Dodekan	112-40-3
Butylacetat	123-86-4
1,2-Ethandiol	107-21-1
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7
Longifolen	475-20-7
Methylisobutylketon	108-10-1
n-Butylether	142-96-1
Propansäurebutylester	590-01-2
Propensäurebutylester	141-32-2
Styrol	100-42-5
Toluol-d8	2037-26-5
1,2,3-Trimethylbenzol	526-73-8

7.4.1. Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 1

7.4.1.1. Lösung A1

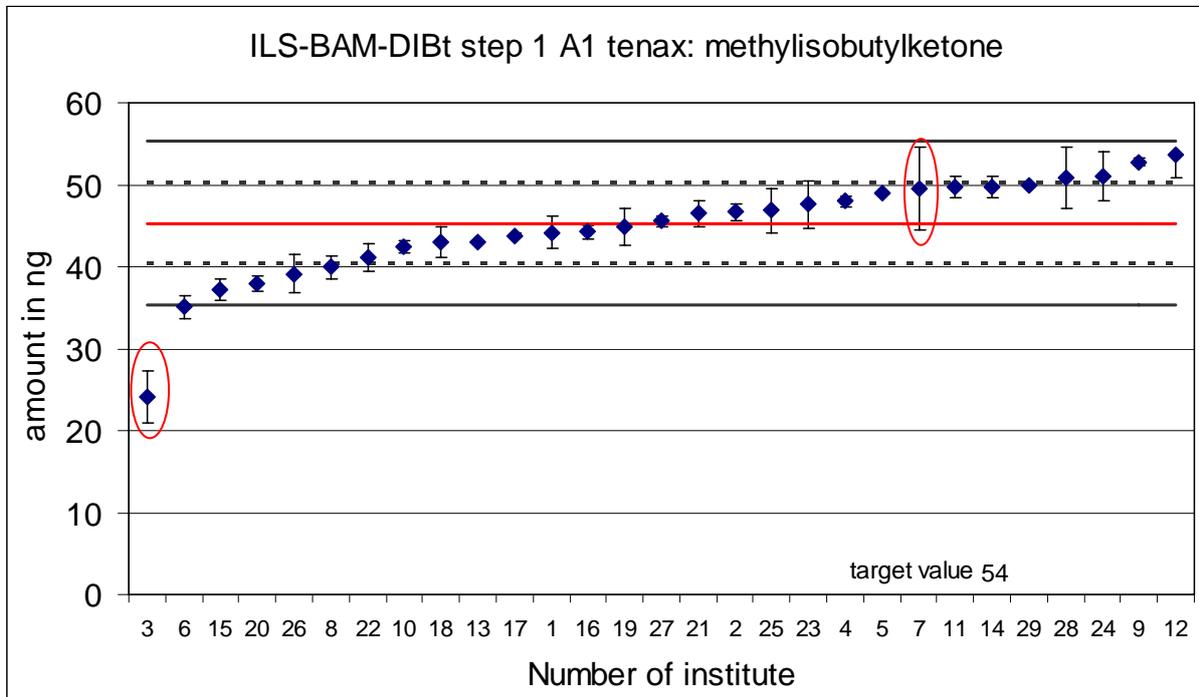


Abbildung 1: Ergebnisse MIBK Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

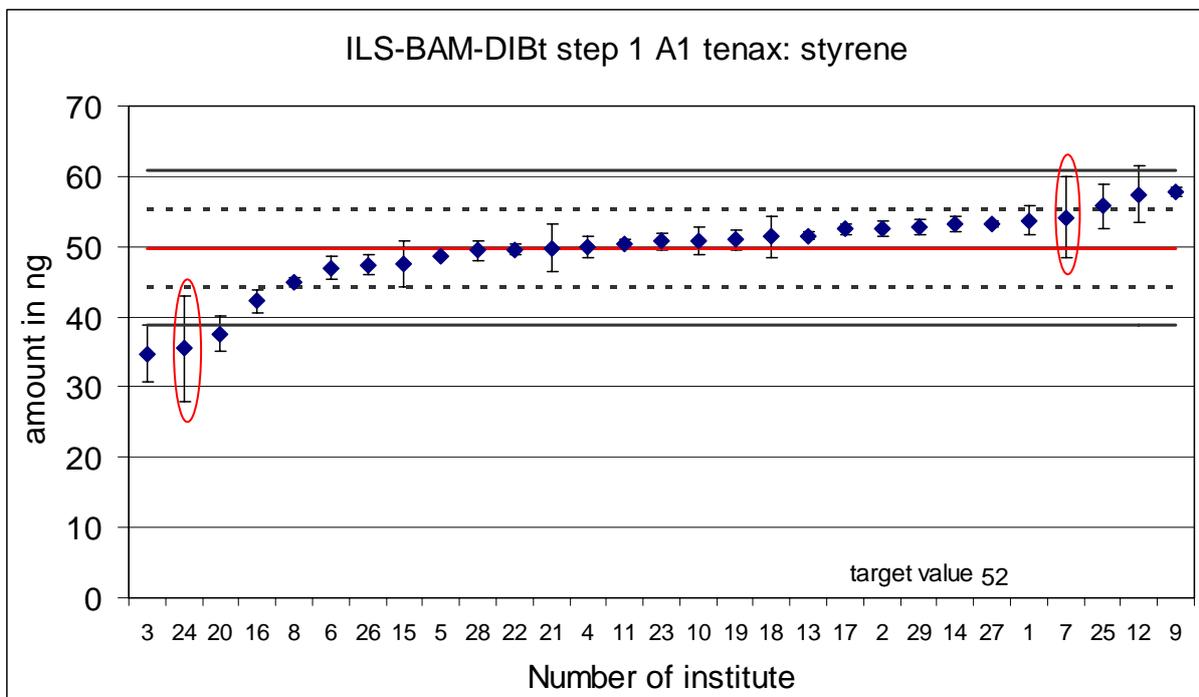


Abbildung 2: Ergebnisse Styrol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

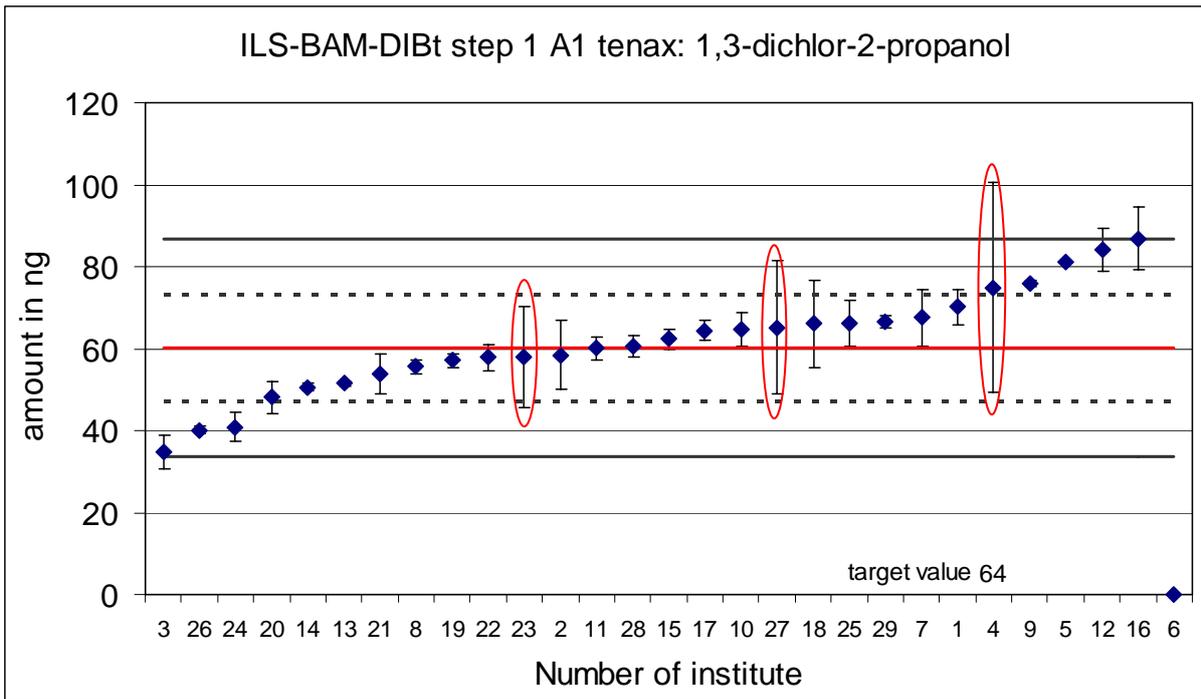


Abbildung 3: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

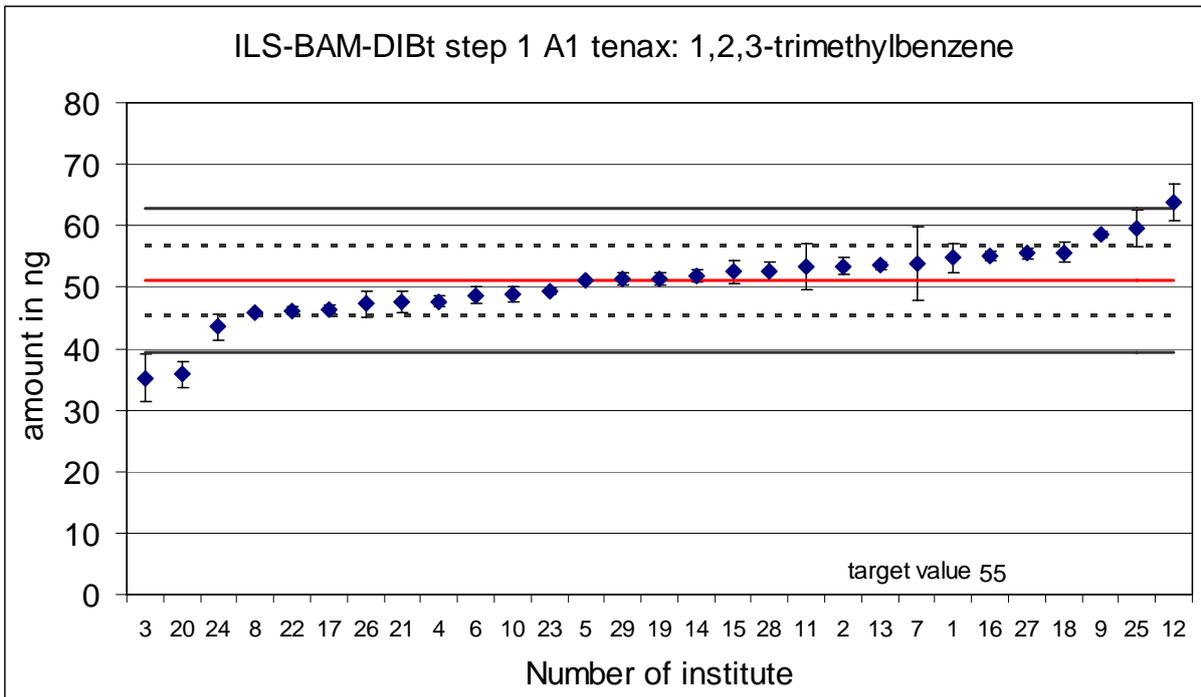


Abbildung 4: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (keine Ausreißer)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

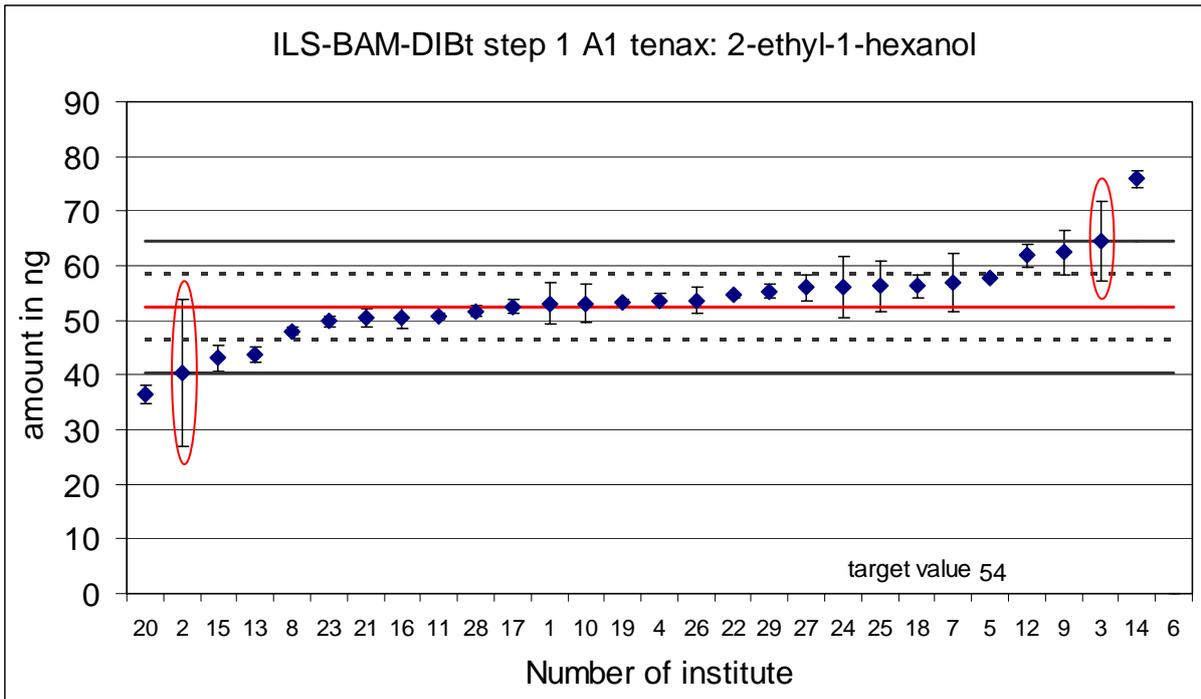


Abbildung 5: Ergebnisse 2-Ethyl-1-hexanol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

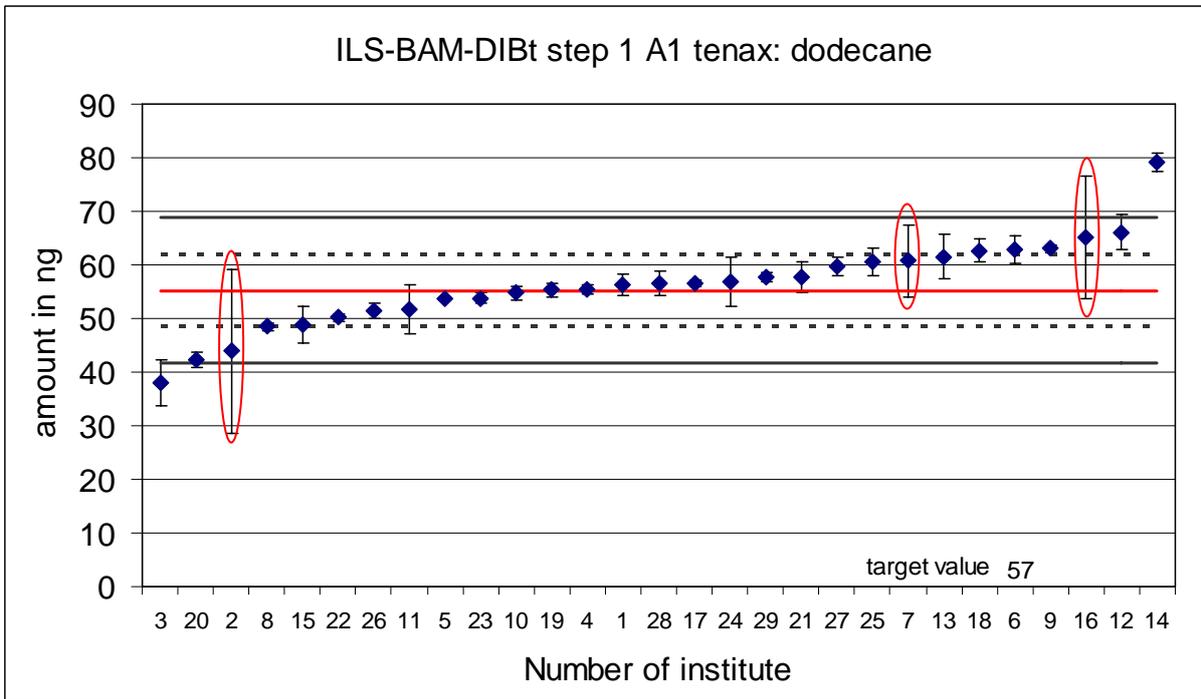


Abbildung 6: Ergebnisse Dodekan Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

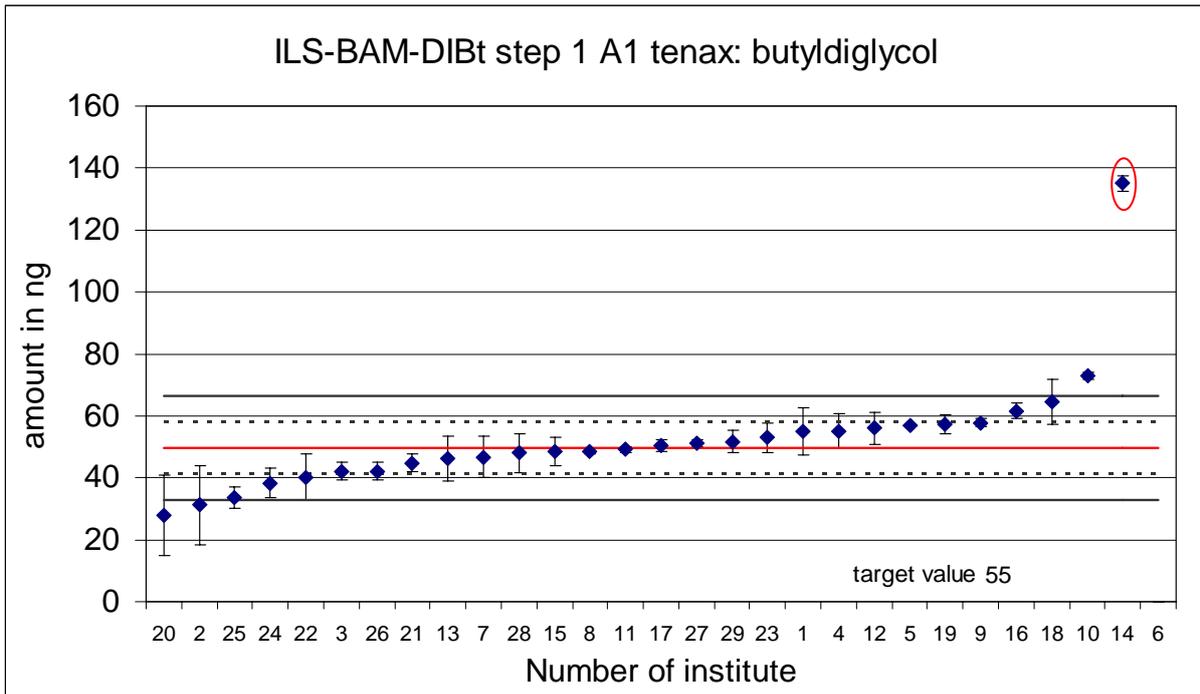


Abbildung 7: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

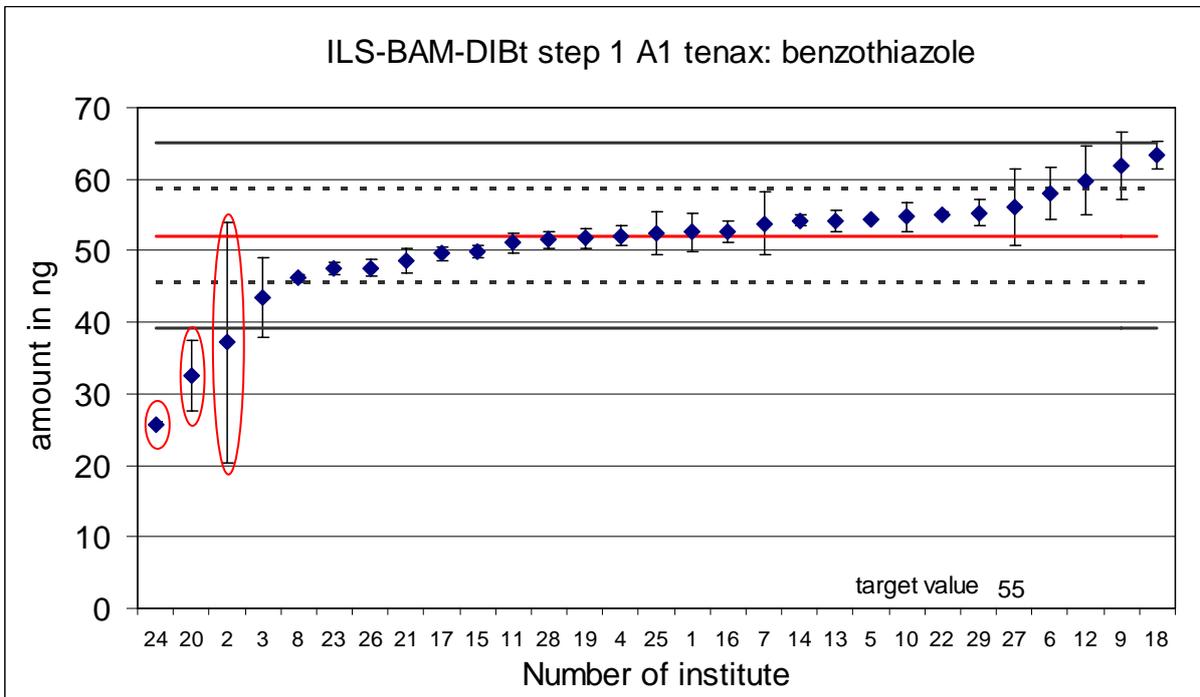


Abbildung 8: Ergebnisse Benzothiazol Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

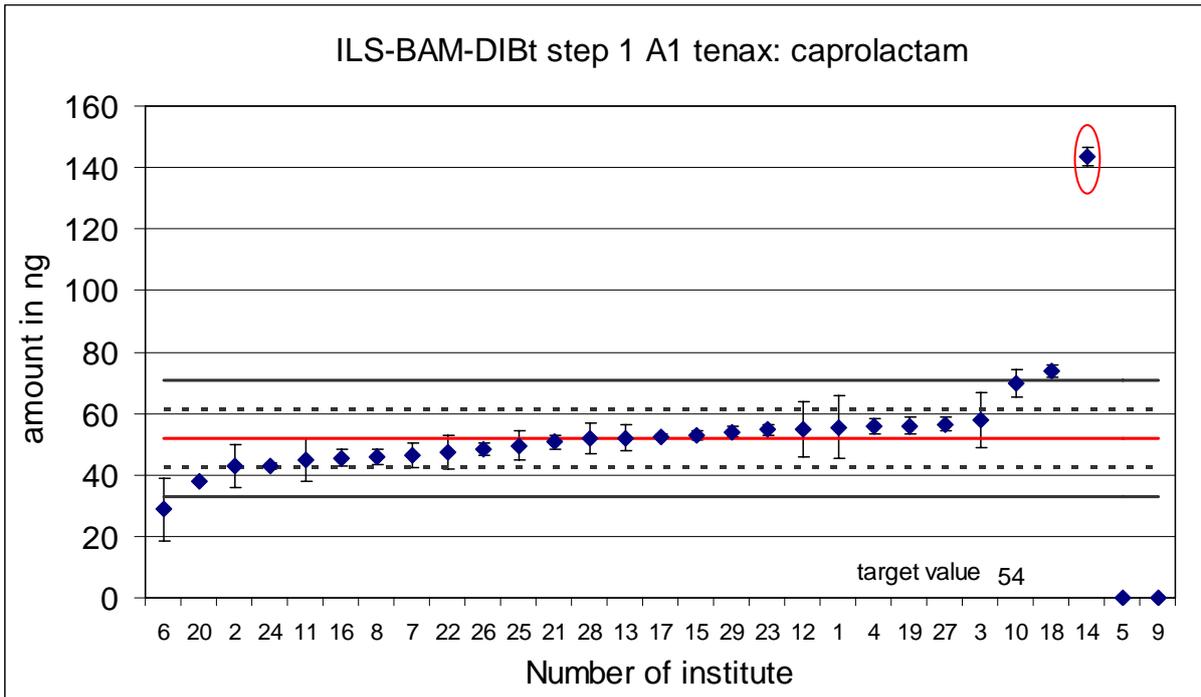


Abbildung 9: Ergebnisse Caprolactam Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

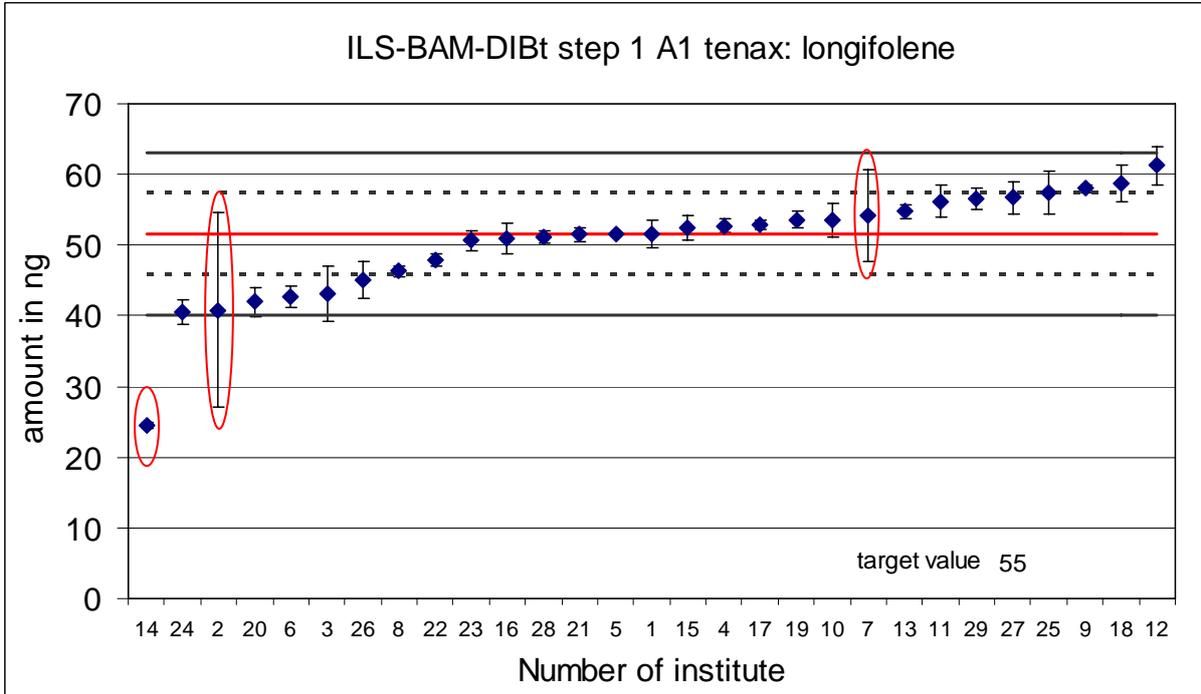


Abbildung 10: Ergebnisse Longifolen Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

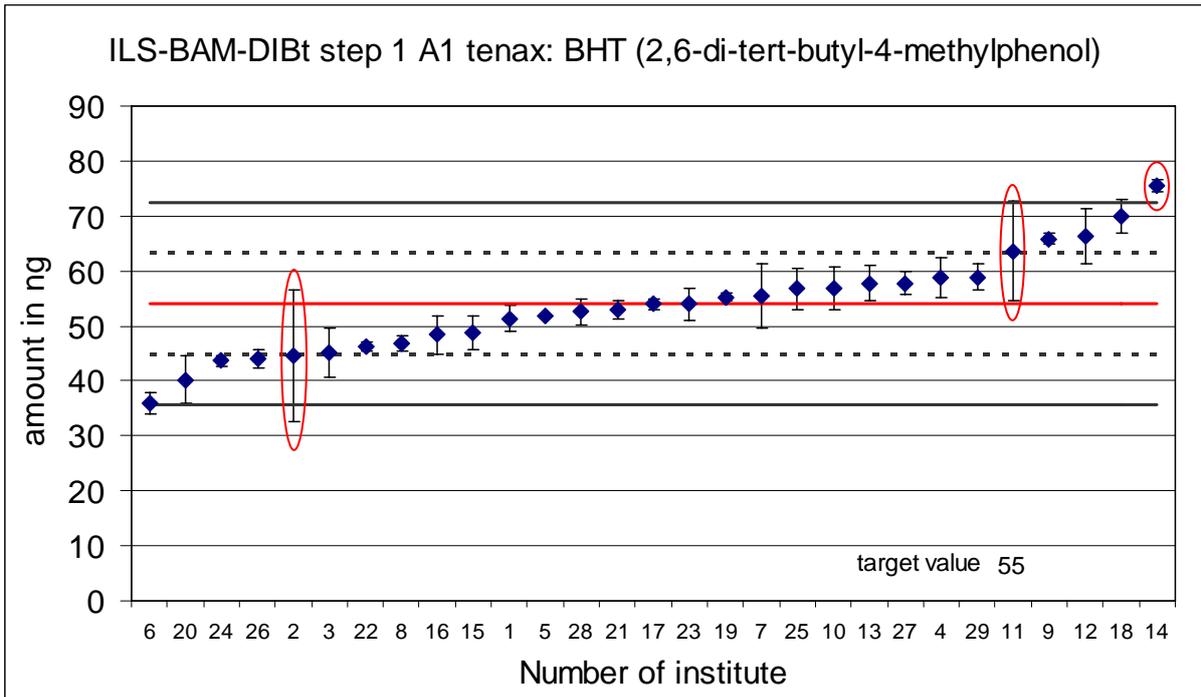


Abbildung 11: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) Lösung A1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

7.4.1.2. Lösung A2

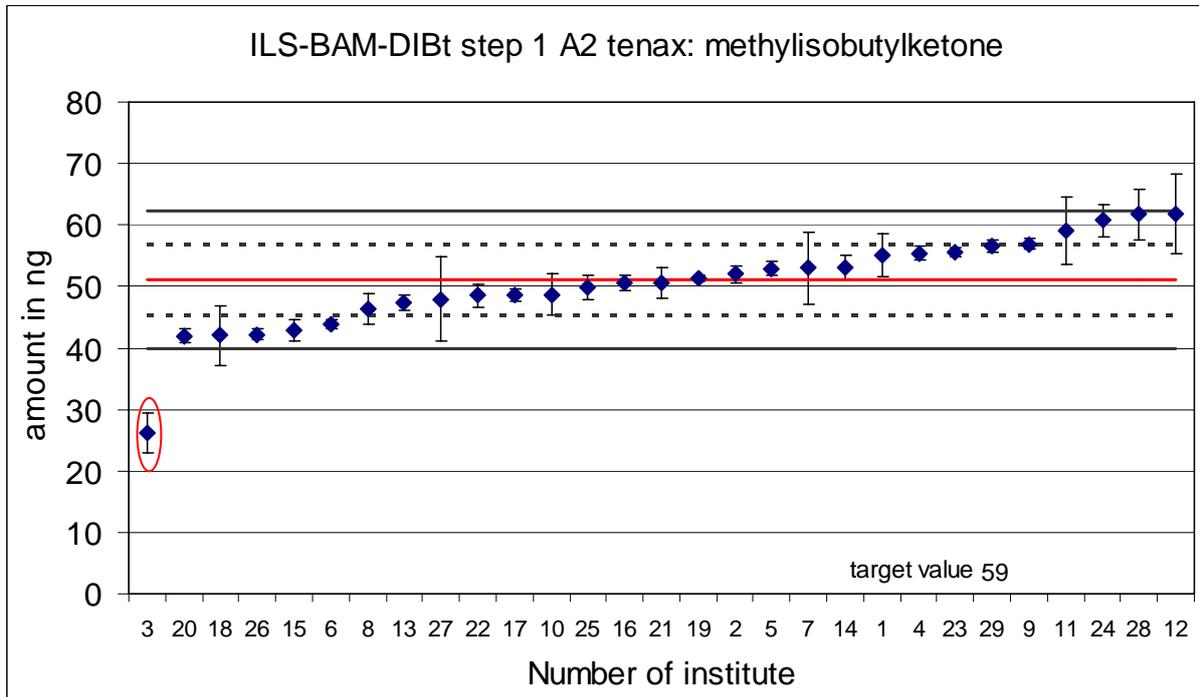


Abbildung 12: Ergebnisse MIBK Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

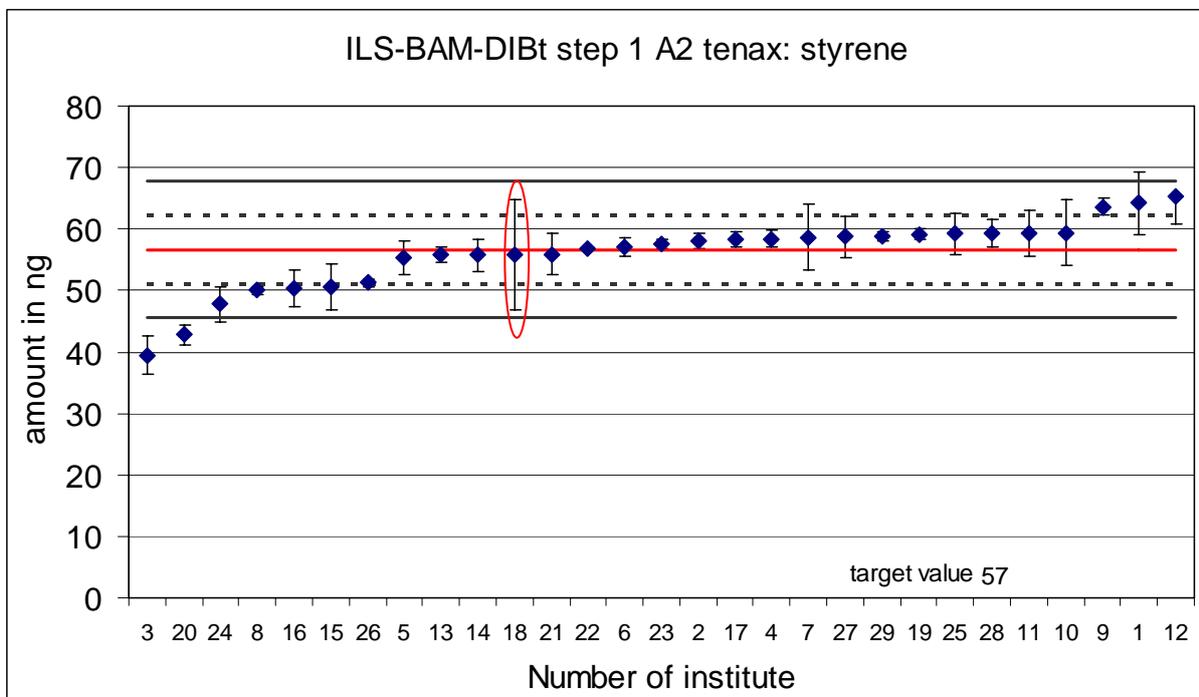


Abbildung 13: Ergebnisse Styrol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

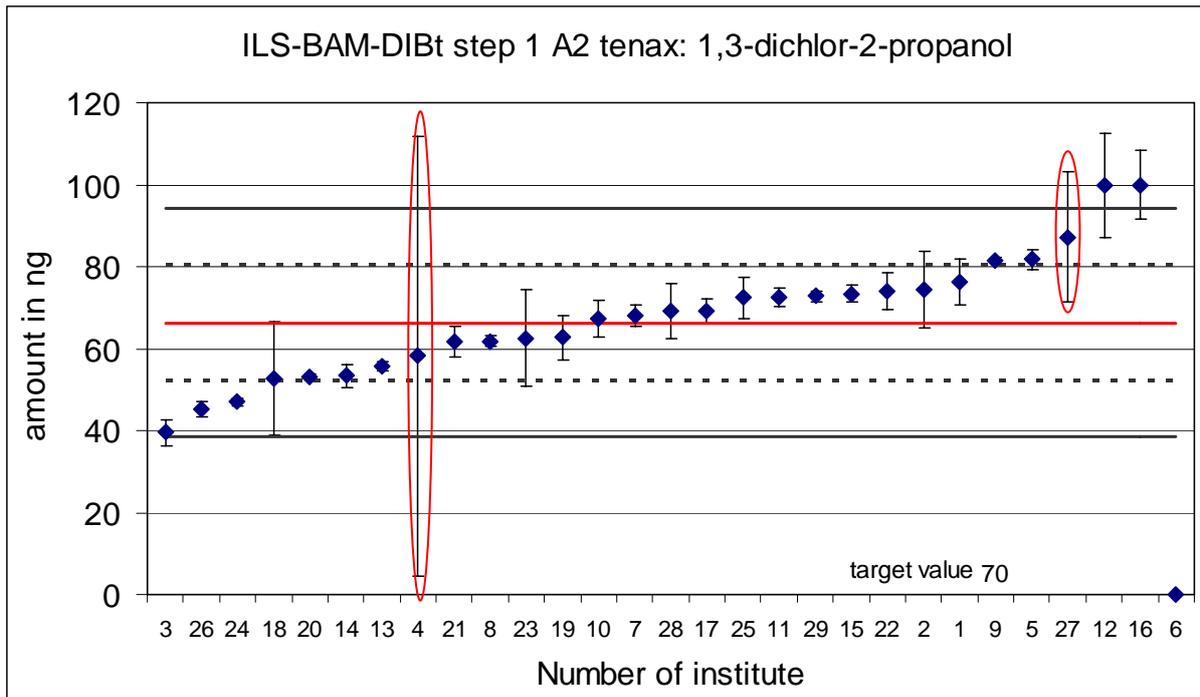


Abbildung 14: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

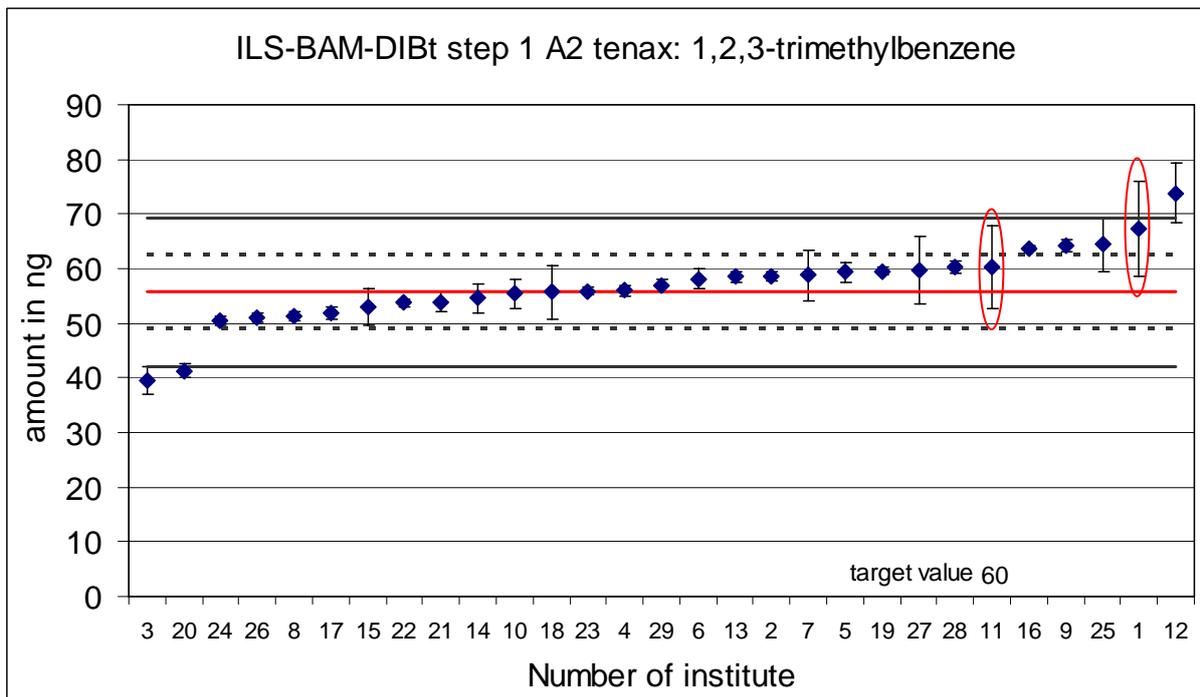


Abbildung 15: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

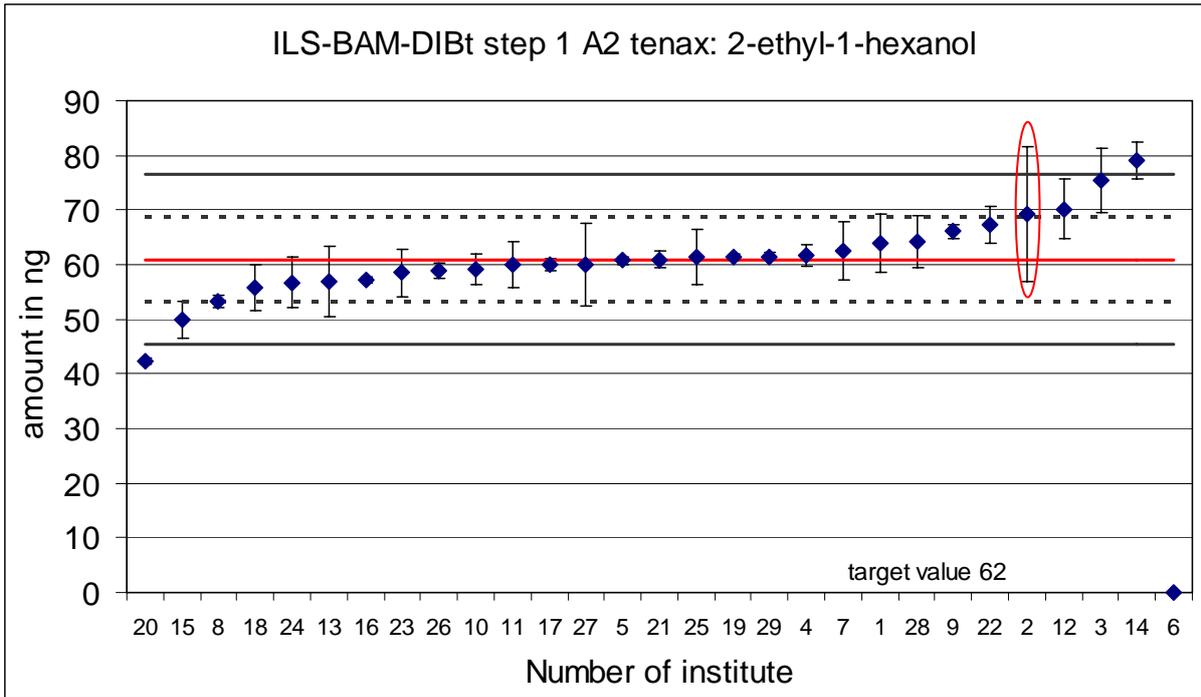


Abbildung 16: Ergebnisse 2-ethyl-1-hexanol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

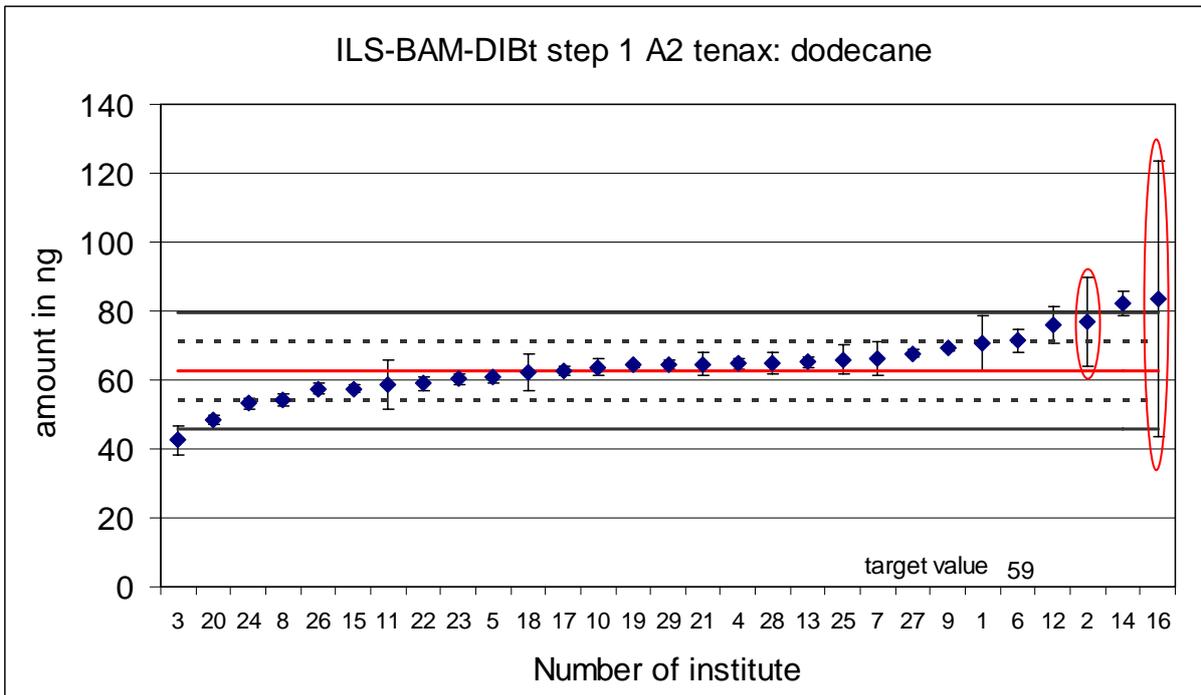


Abbildung 17: Ergebnisse Dodecan Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

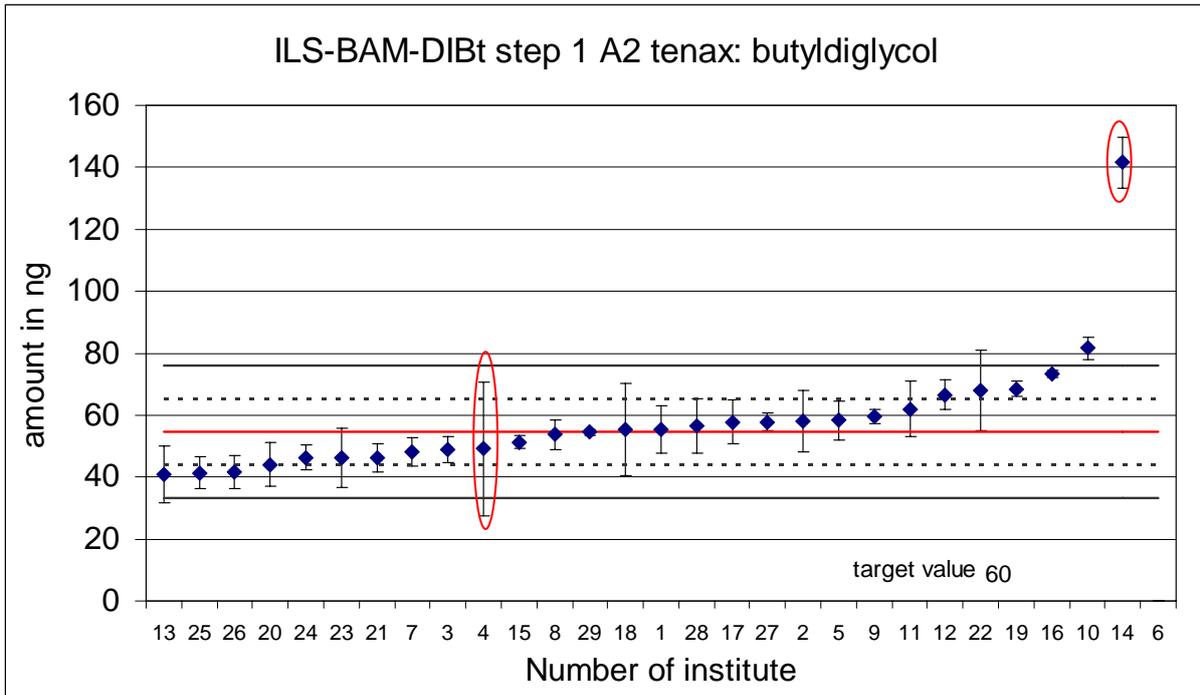


Abbildung 18: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

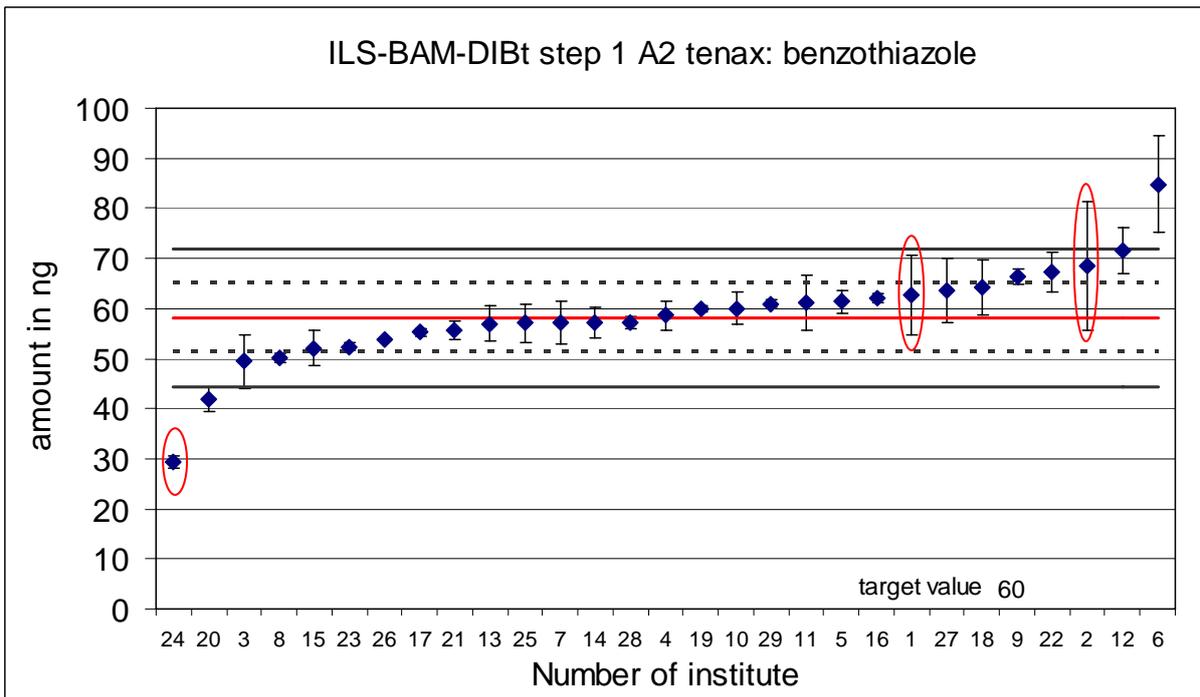


Abbildung 19: Ergebnisse Benzothiazol Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

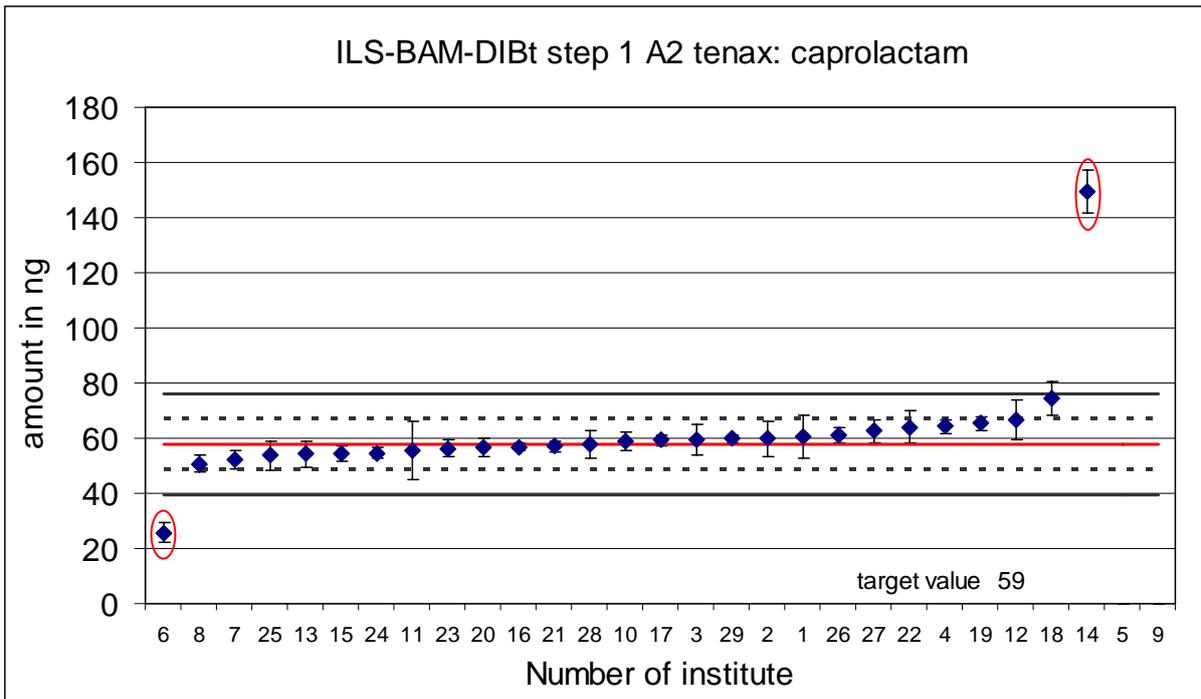


Abbildung 20: Ergebnisse Caprolactam Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

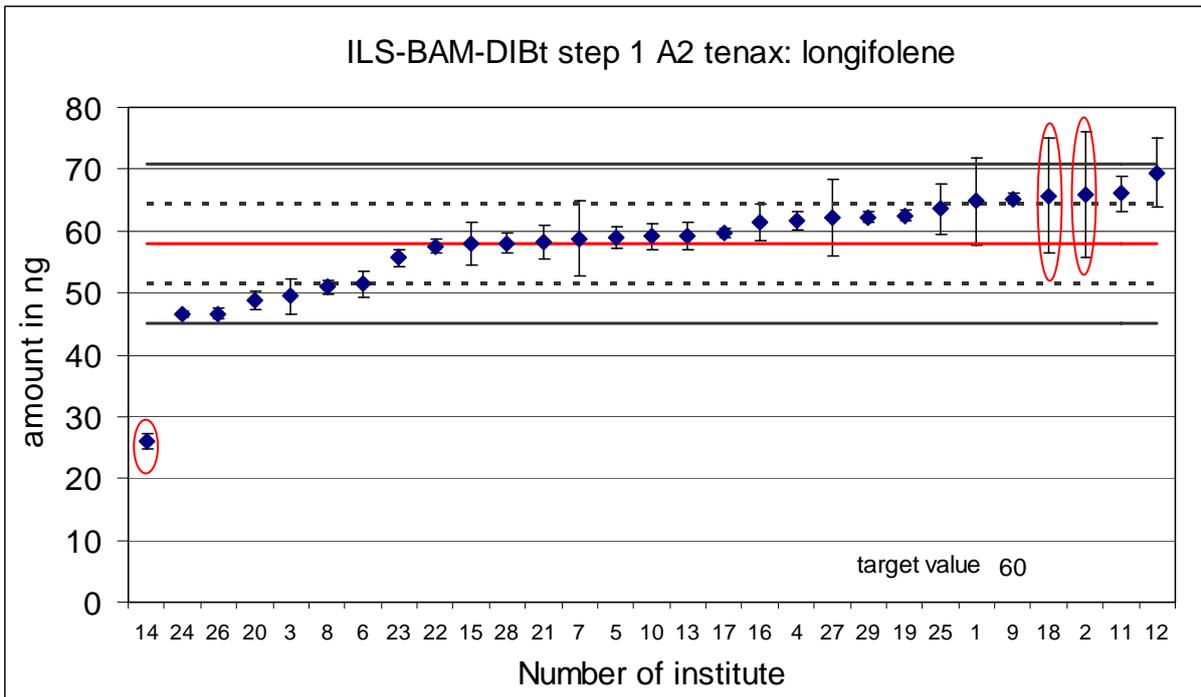


Abbildung 21: Ergebnisse Longifolene Lösung A2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

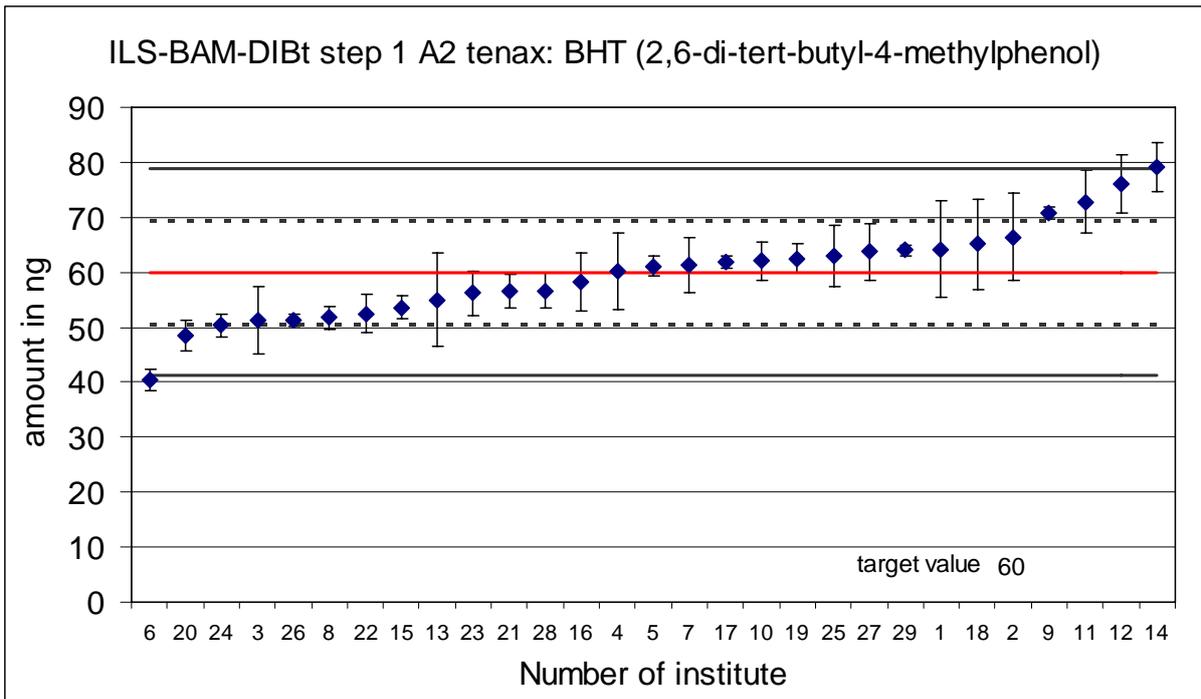


Abbildung 22: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

7.4.1.3. Lösung B1

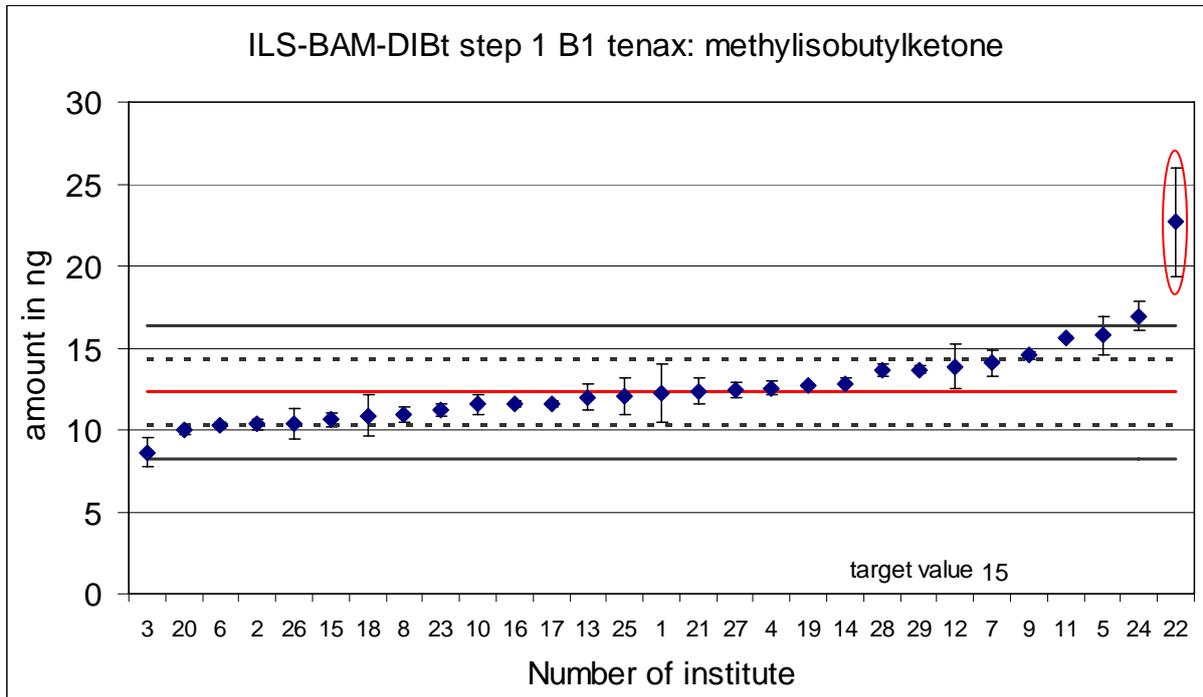


Abbildung 23: Ergebnisse MIBK Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

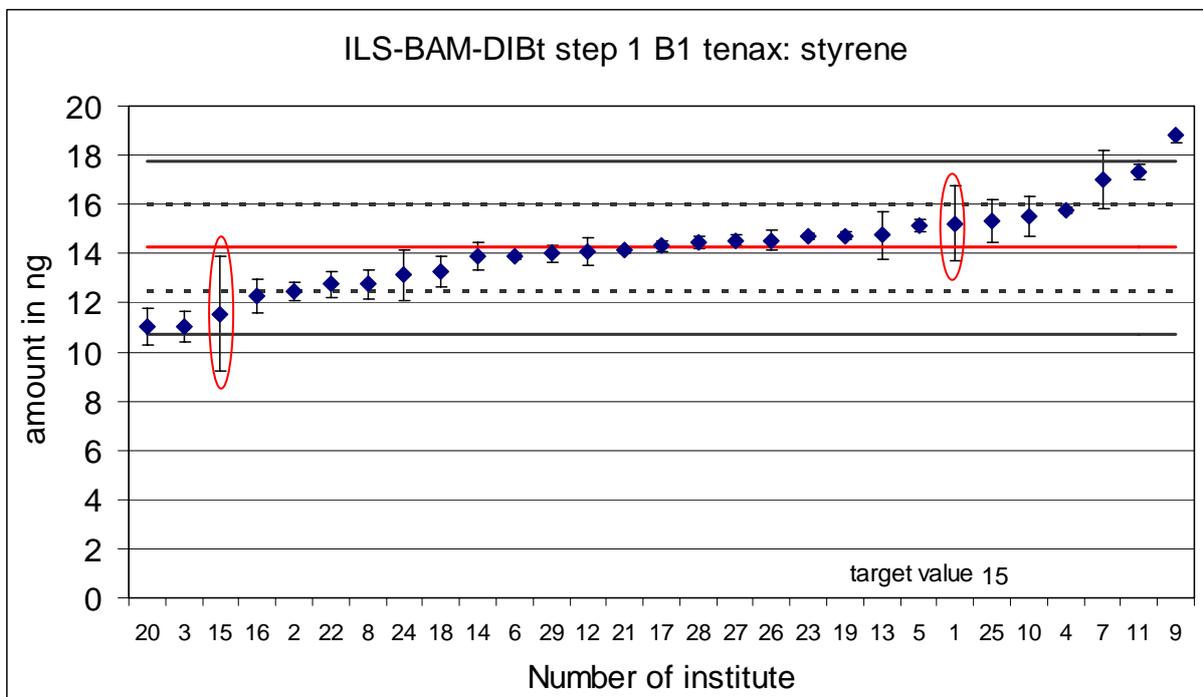


Abbildung 24: Ergebnisse Styrol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

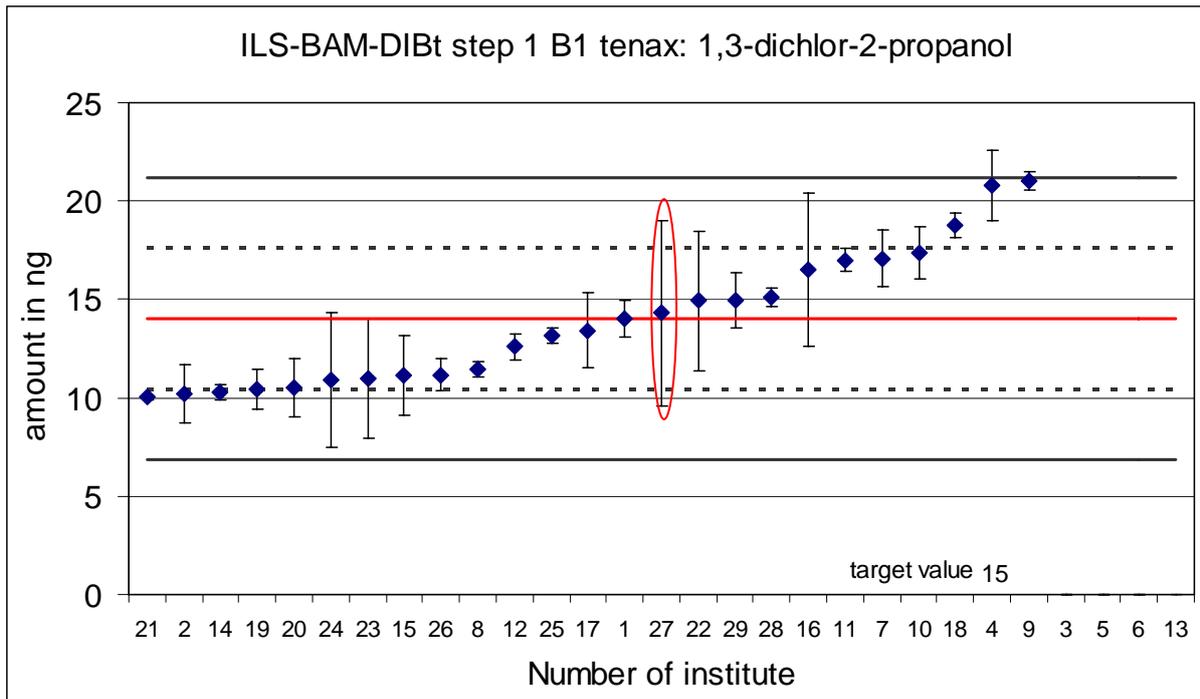


Abbildung 25: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

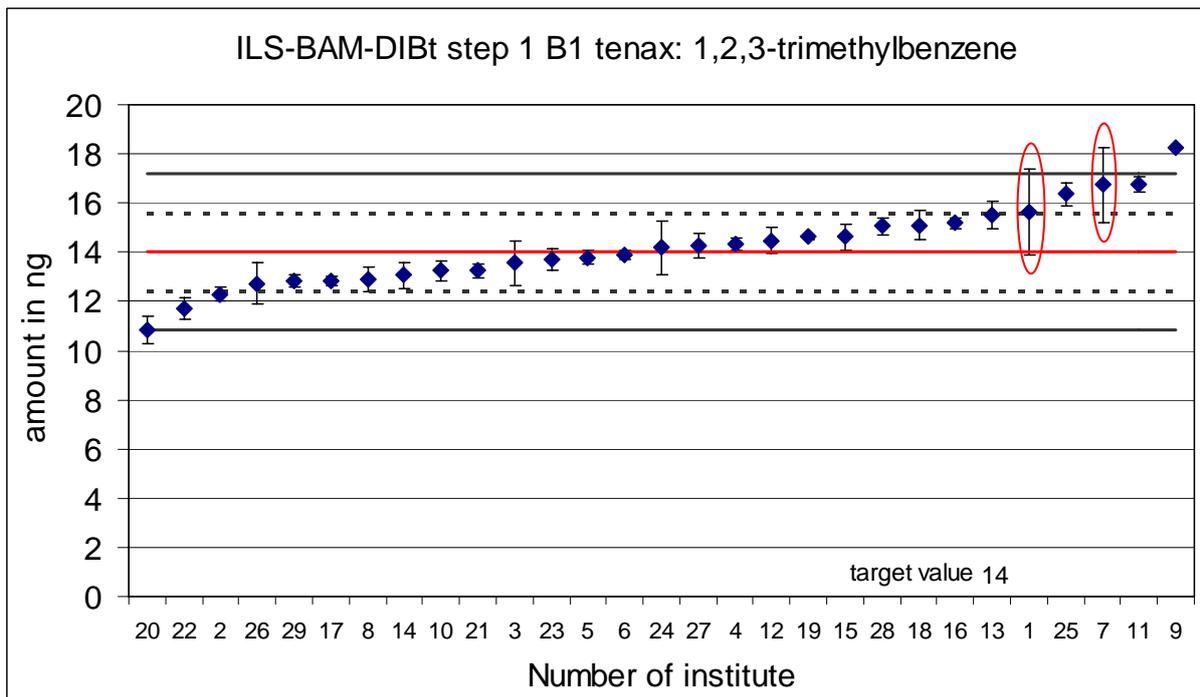


Abbildung 26: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

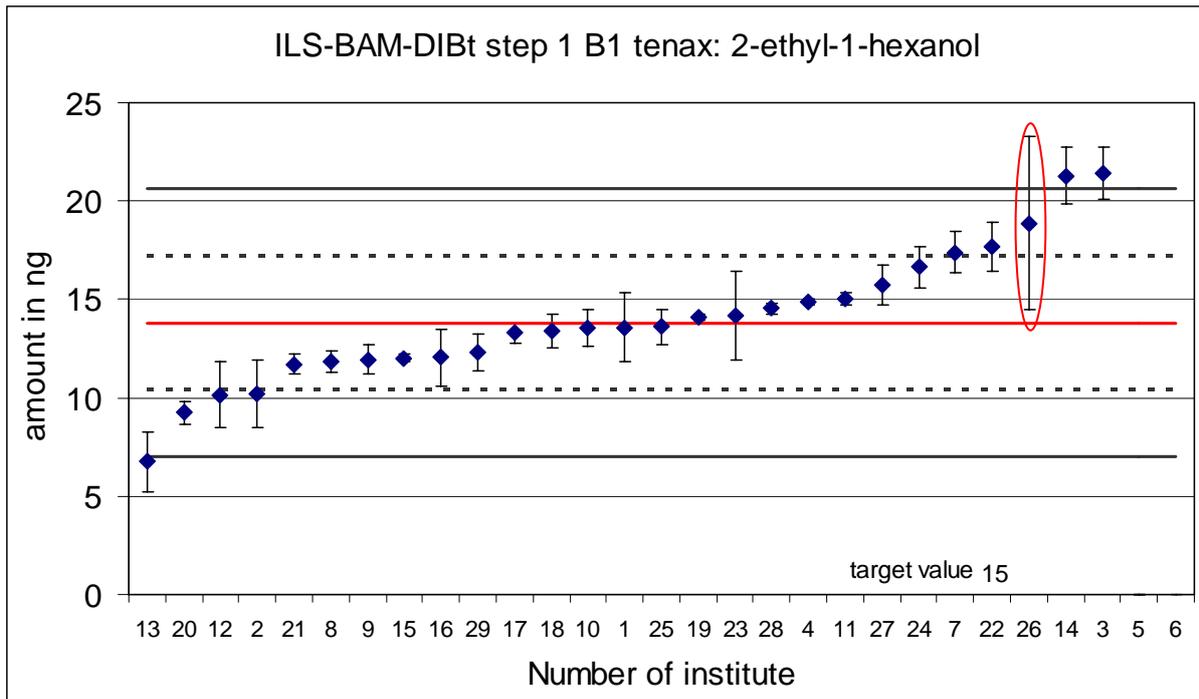


Abbildung 27: Ergebnisse 2-Ethyl-1-hexanol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

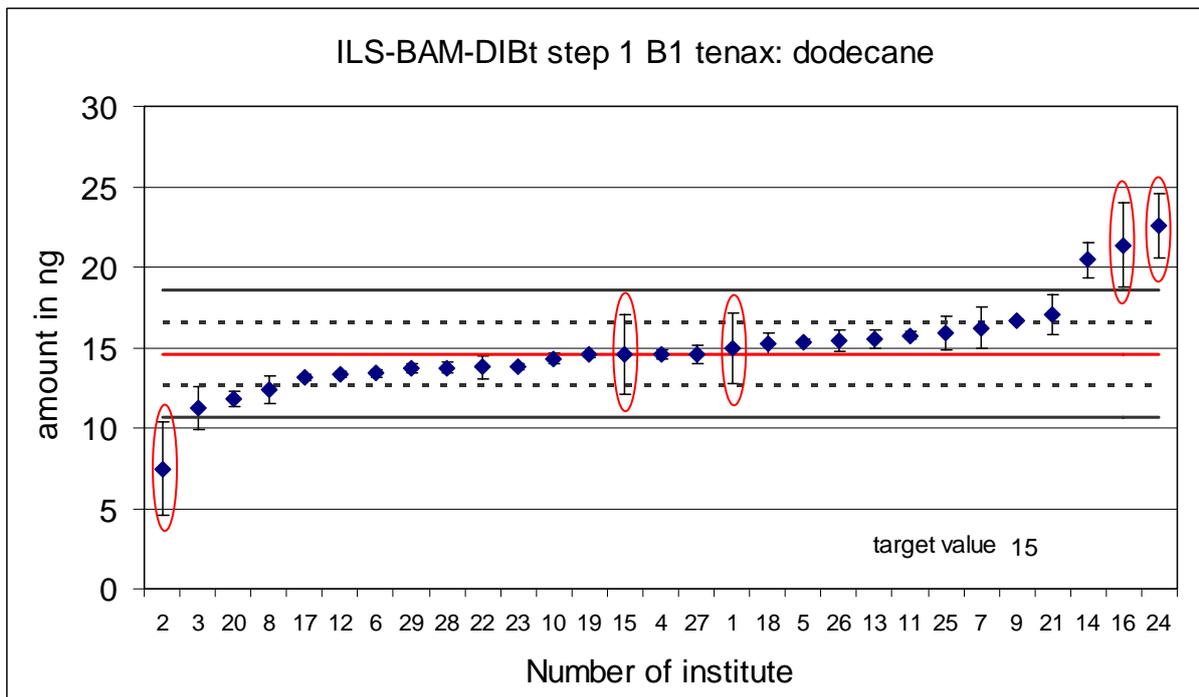


Abbildung 28: Ergebnisse Dodecan Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

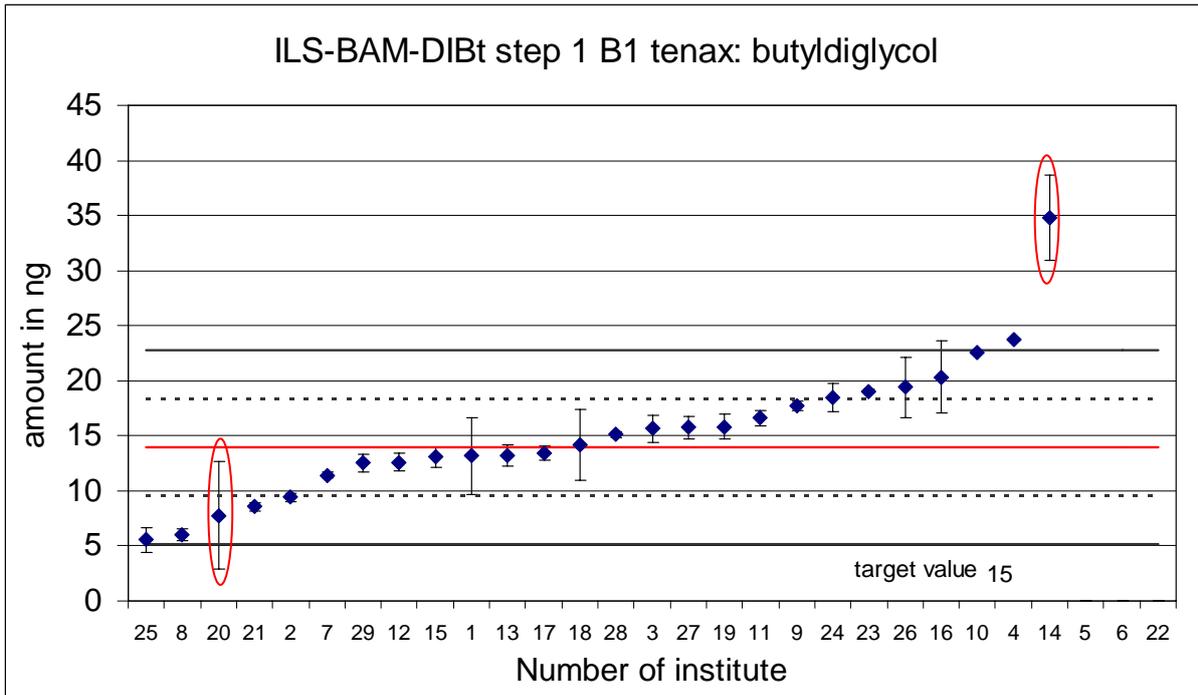


Abbildung 29: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

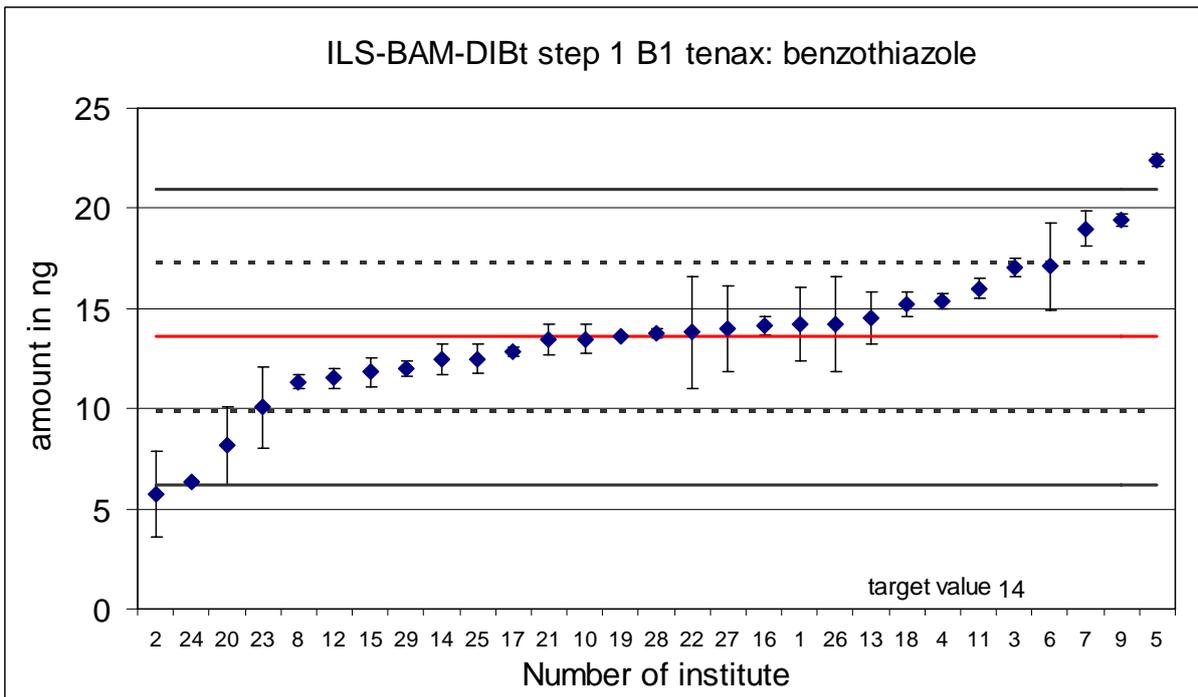


Abbildung 30: Ergebnisse Benzothiazol Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

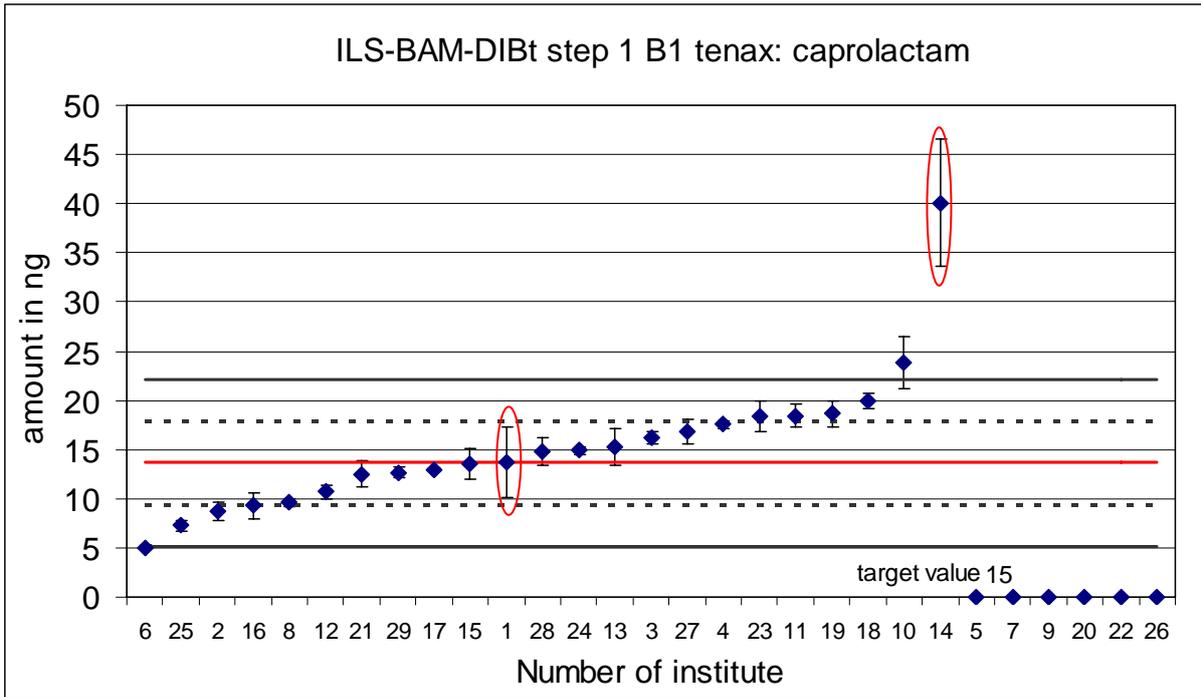


Abbildung 31: Ergebnisse Caprolactam Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

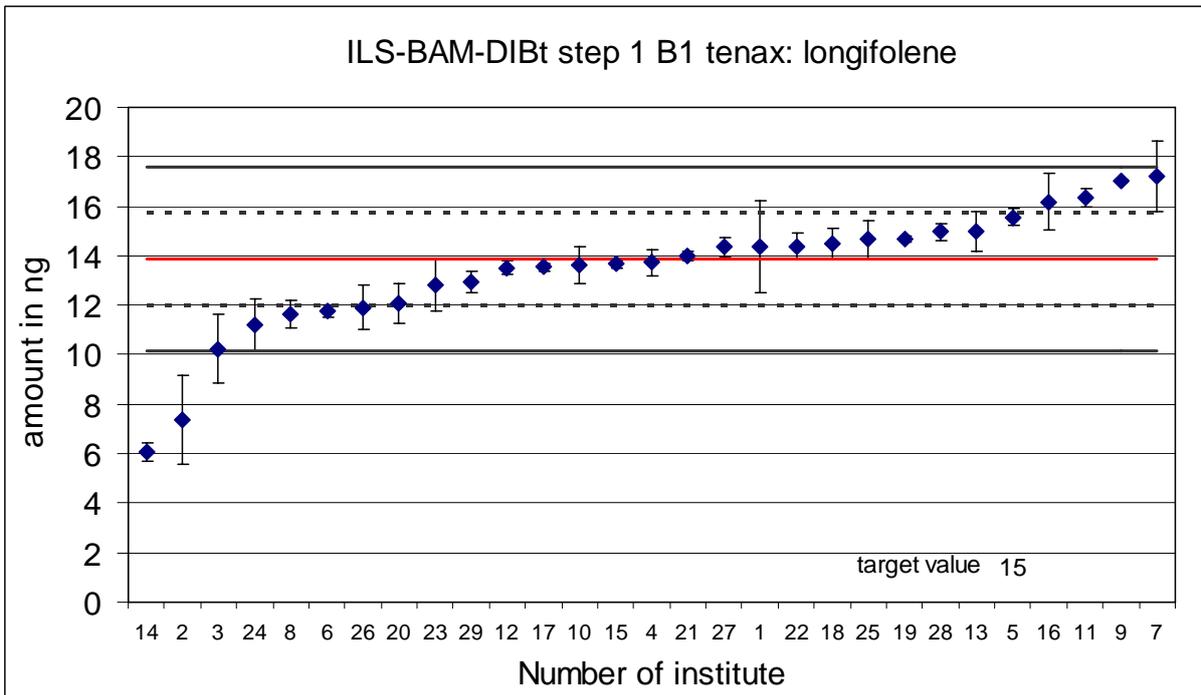


Abbildung 32: Ergebnisse Longifolene Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

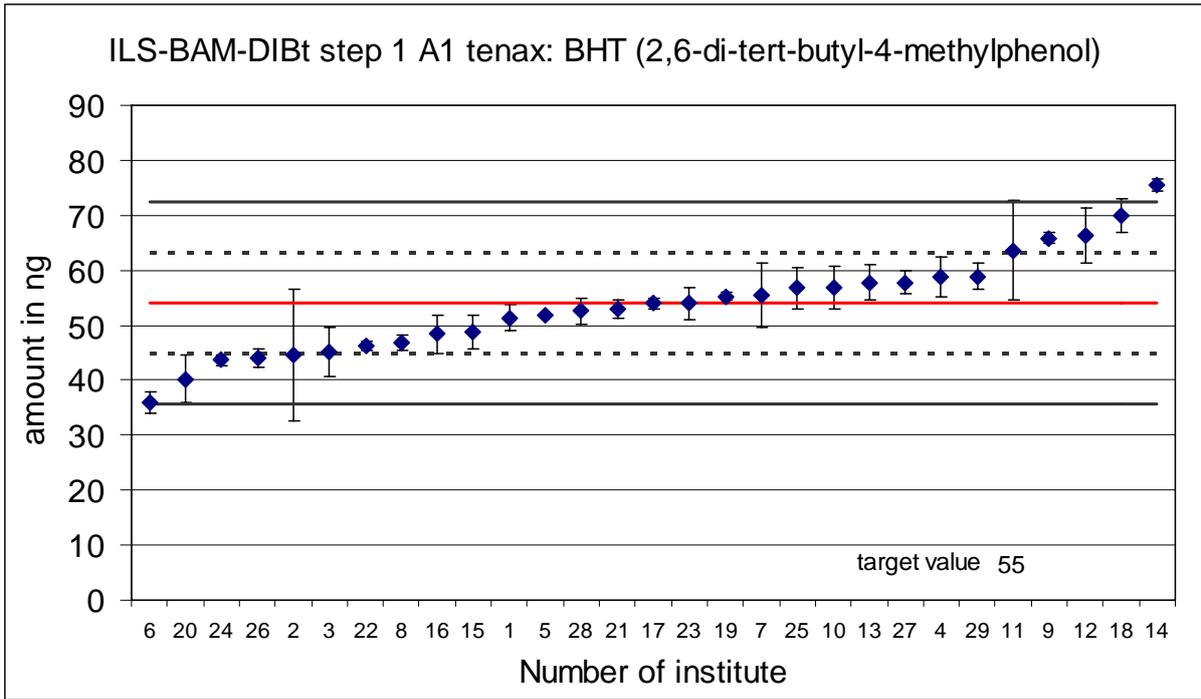


Abbildung 33: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) Lösung B1 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

7.4.1.4. Lösung B1

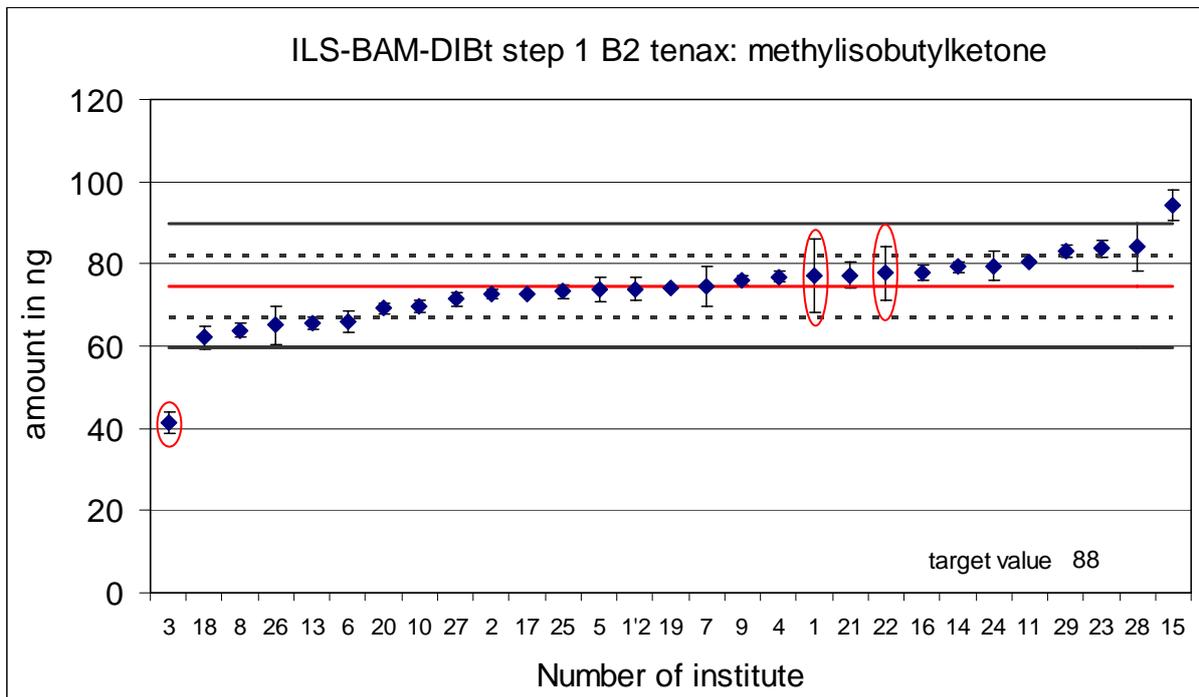


Abbildung 34: Ergebnisse MIBK Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

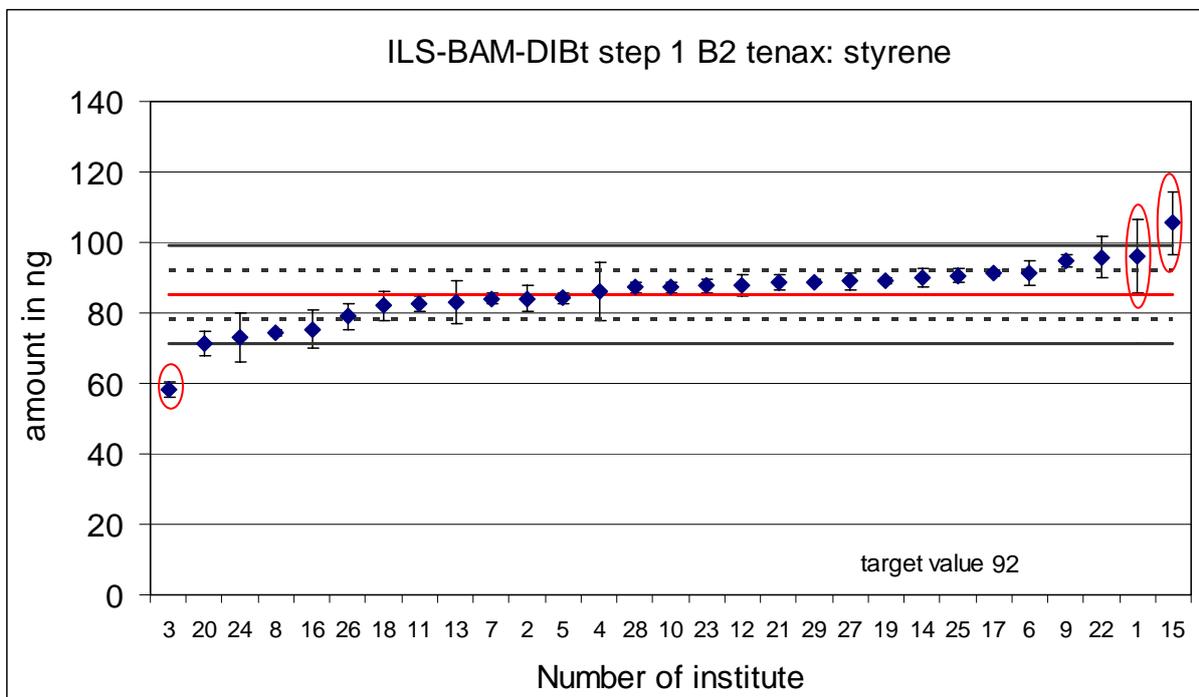


Abbildung 35: Ergebnisse Styrol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

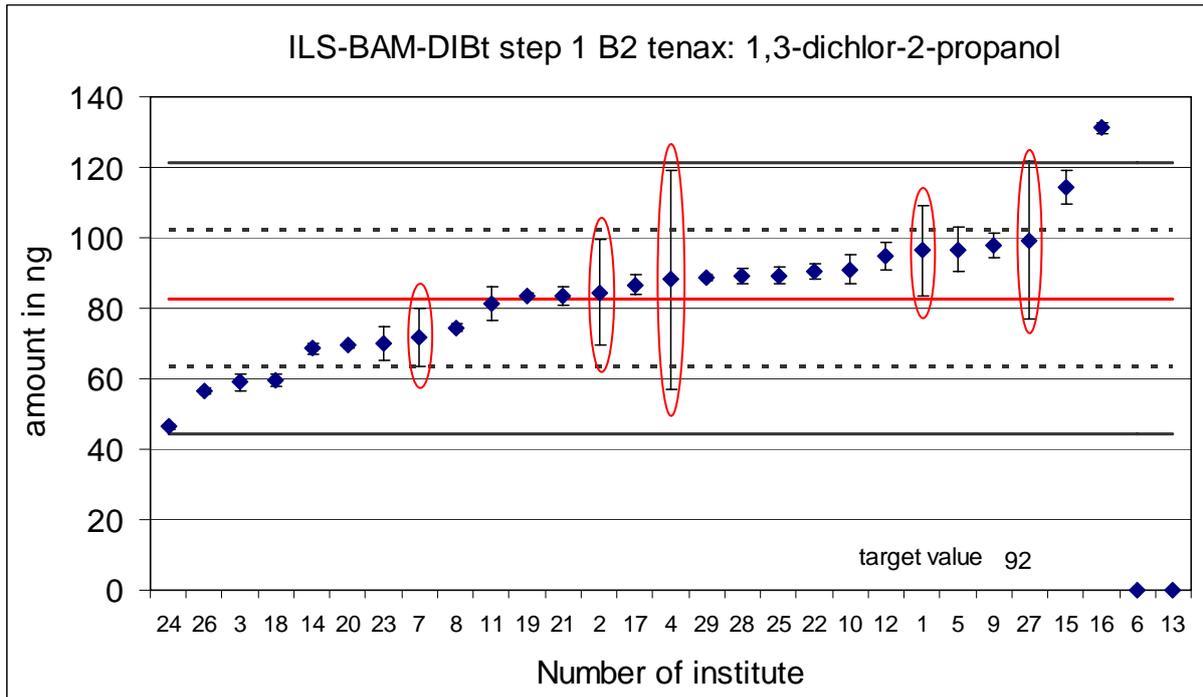


Abbildung 36: Ergebnisse 1,3-Dichlor-2-propanol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

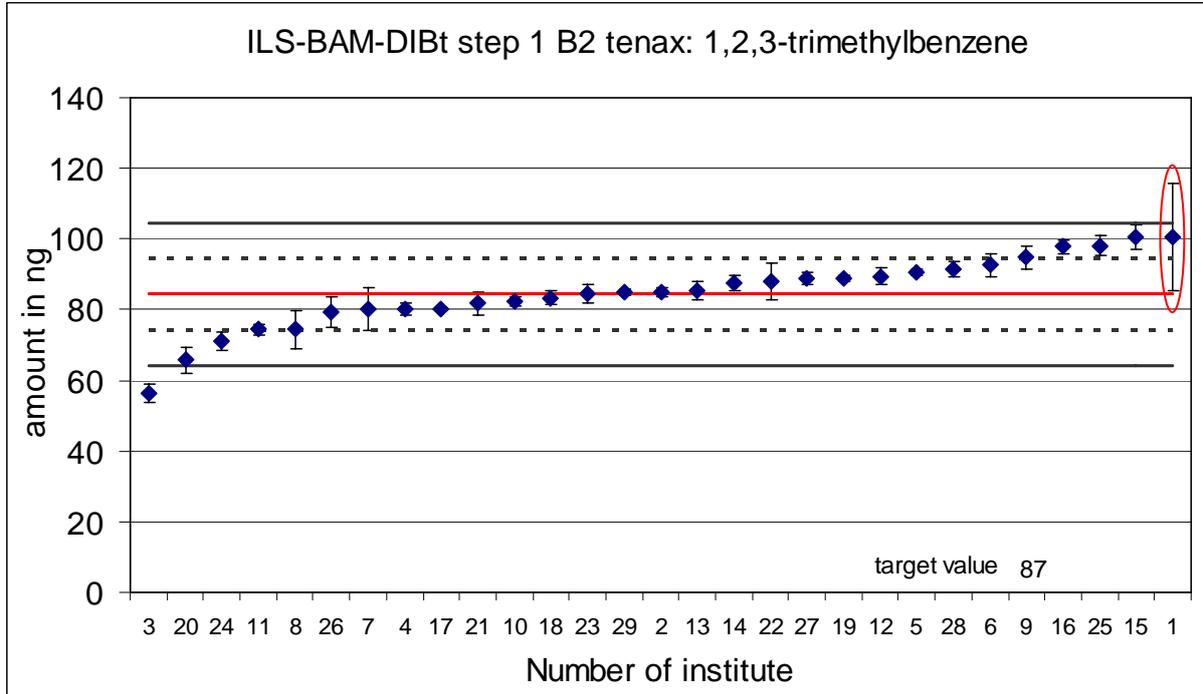


Abbildung 37: Ergebnisse 1,2,3-Trimethylbenzol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

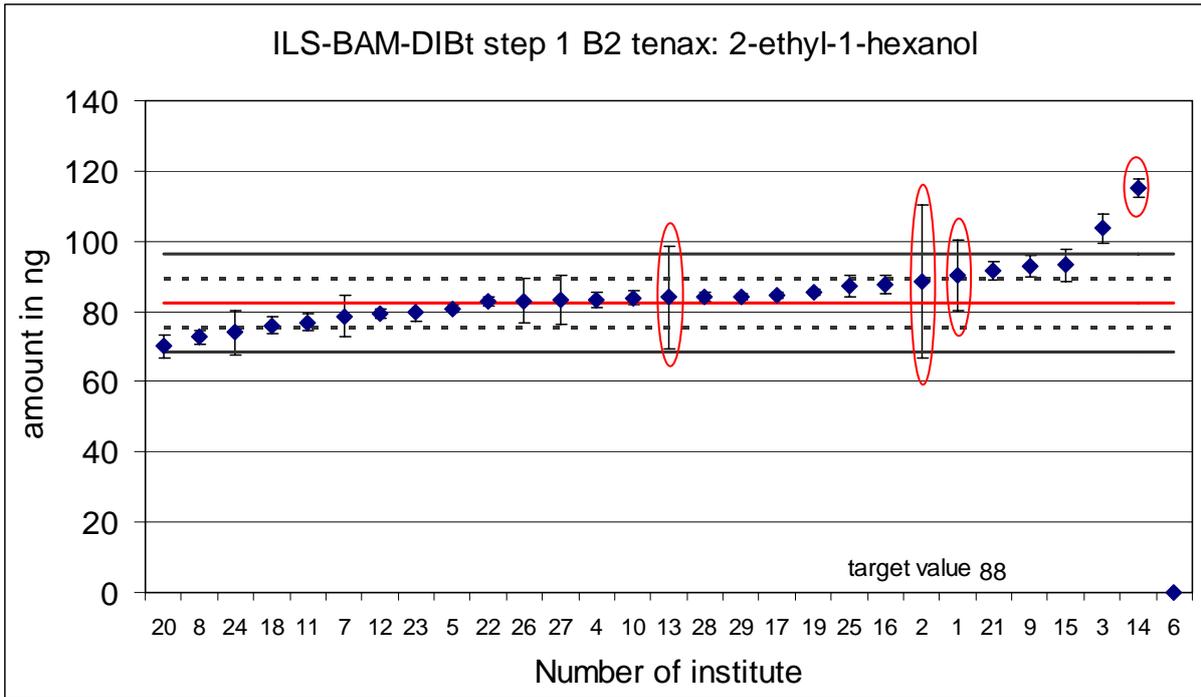


Abbildung 38: Ergebnisse 2-Ethyl-1-hexanol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

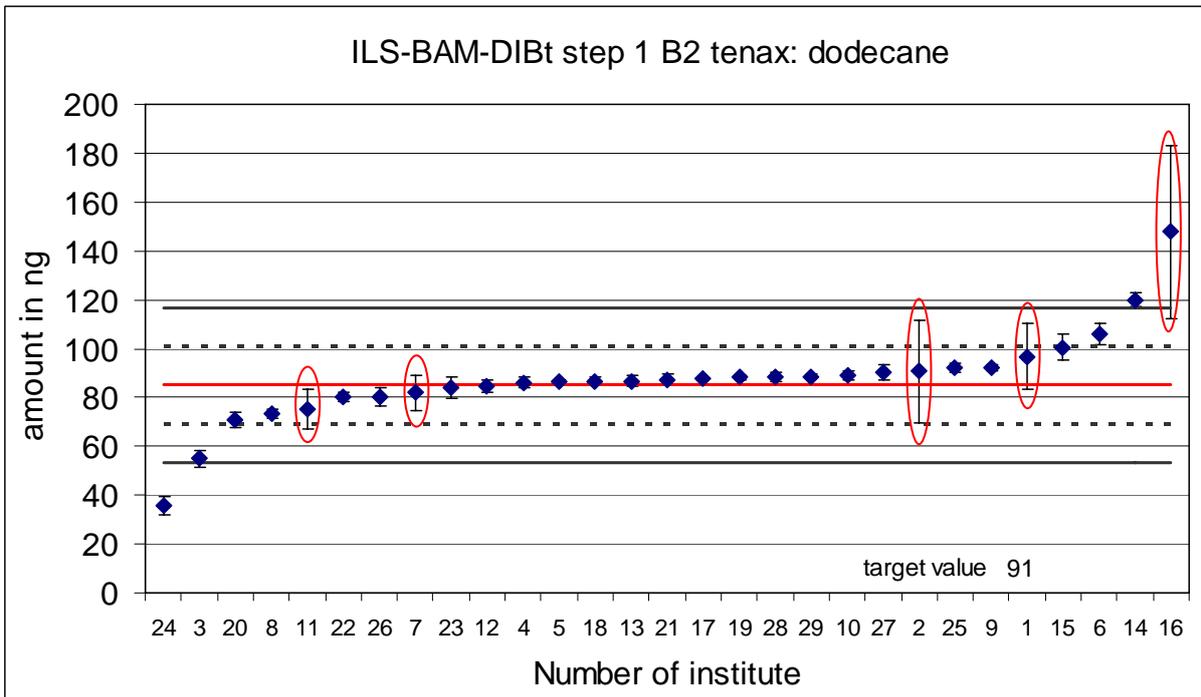


Abbildung 39: Ergebnisse Dodecan Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

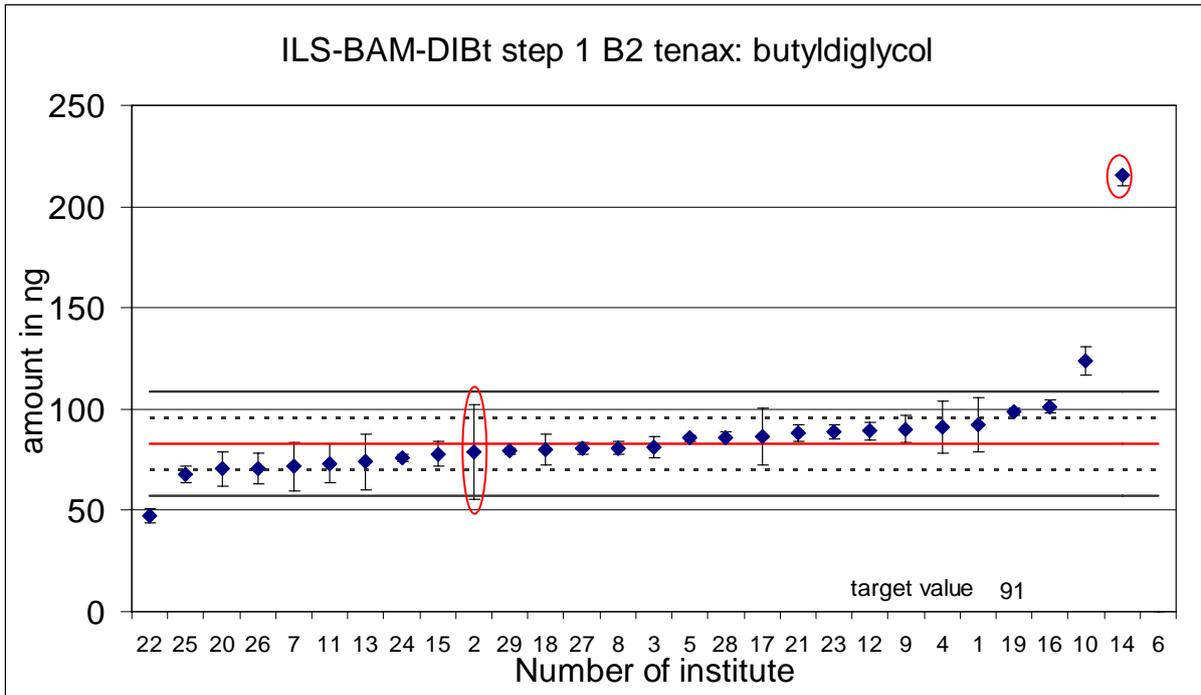


Abbildung 40: Ergebnisse Butyldiglykol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

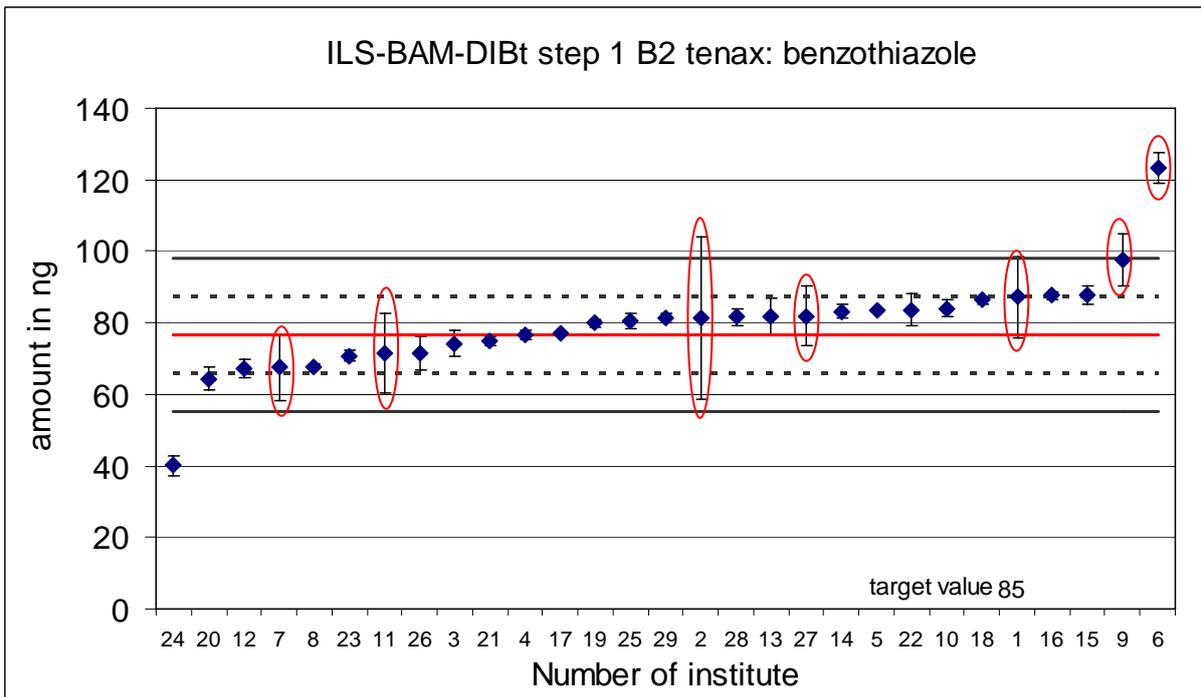


Abbildung 41: Ergebnisse Benzothiazol Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

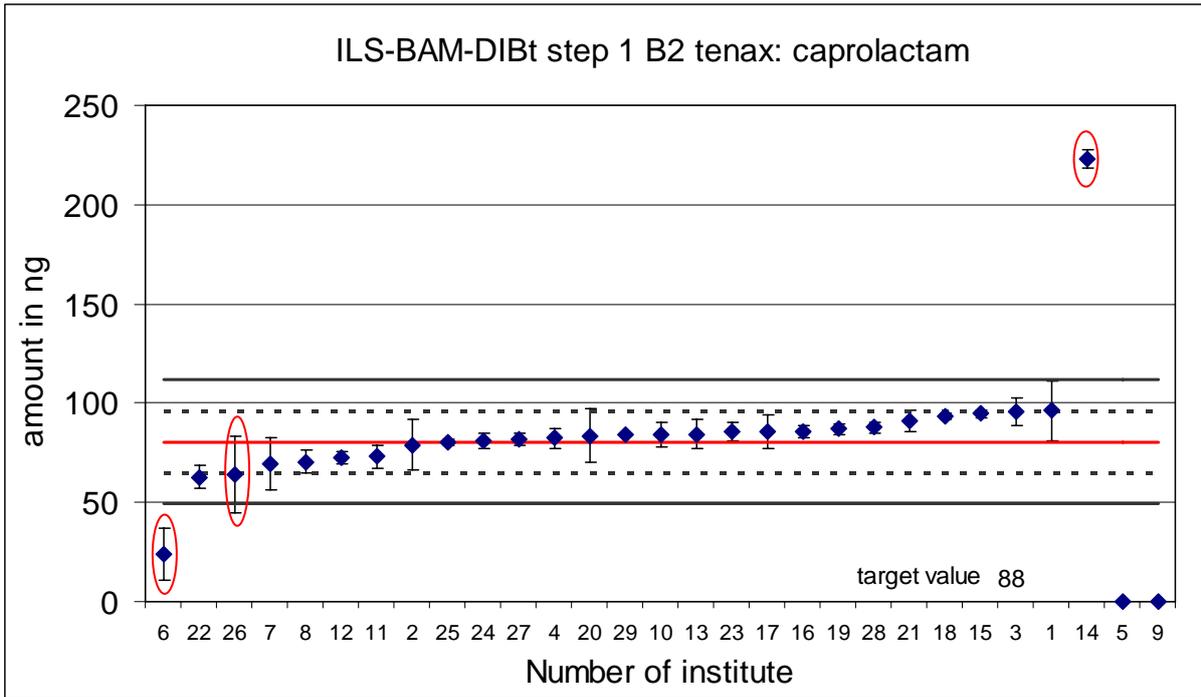


Abbildung 42: Ergebnisse Caprolactam Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

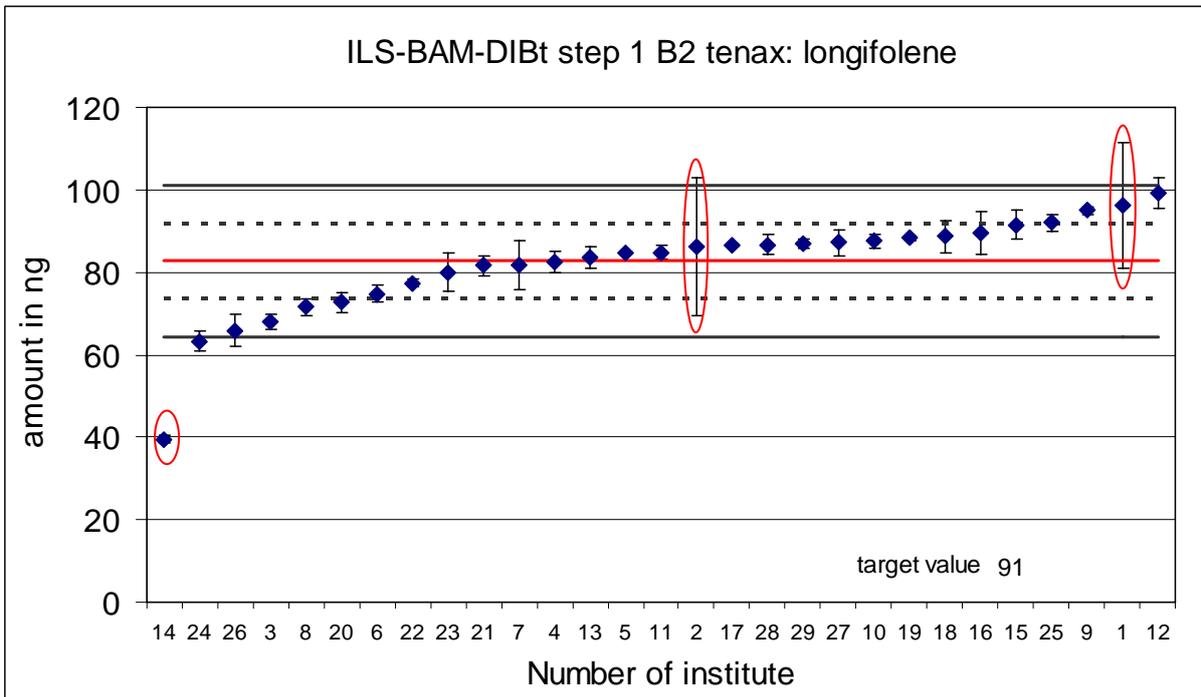


Abbildung 43: Ergebnisse Longifolene Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

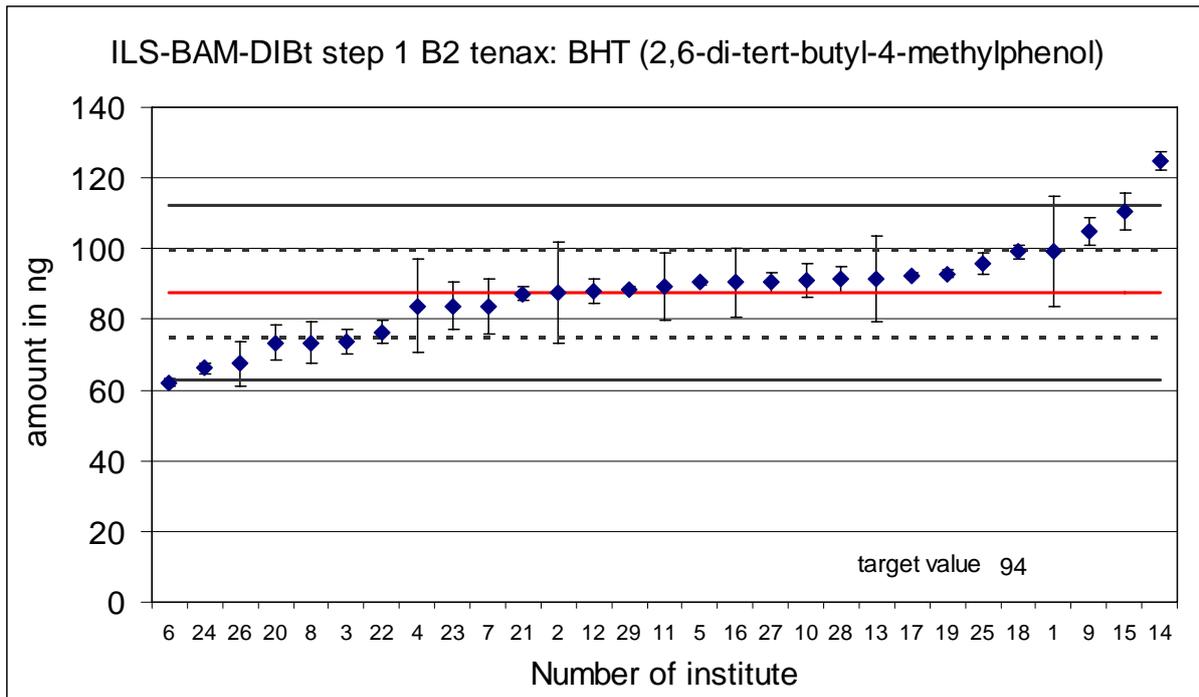


Abbildung 44: Ergebnisse BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) Lösung B2 nach Aufgabe auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

7.4.2. Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 2

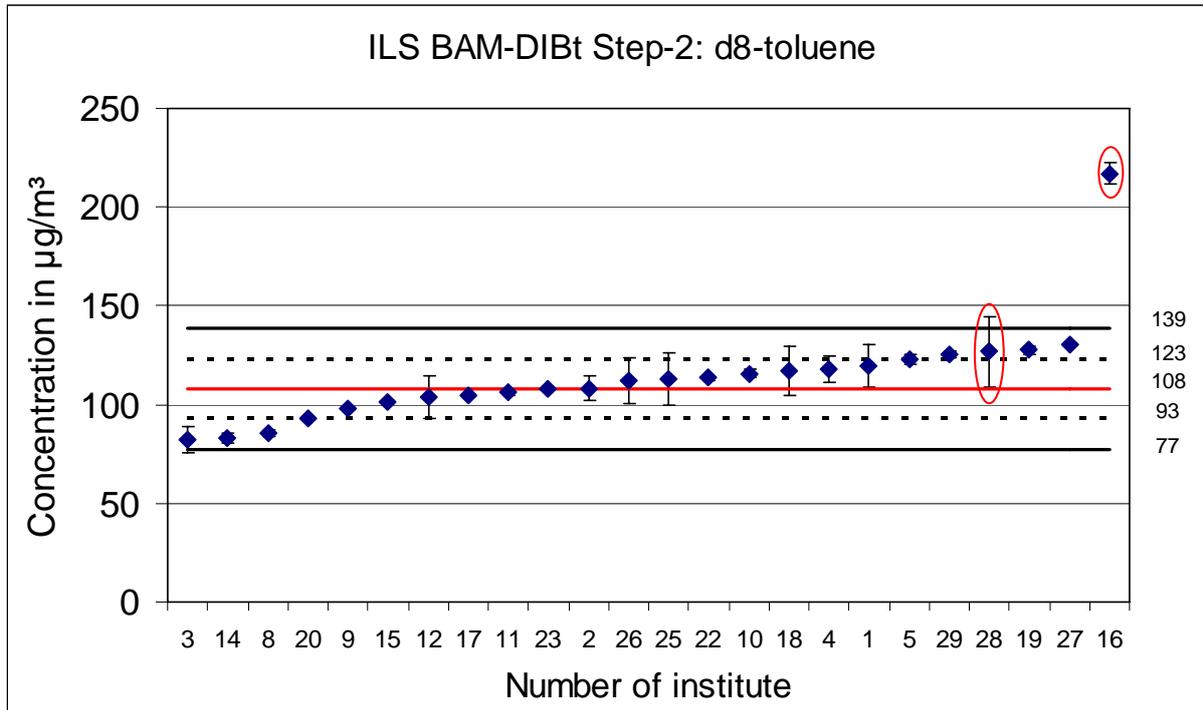


Abbildung 45: Ergebnisse d₈-toluene (permeatiauf tube) auf Tenax (Ausreißer markiert), target value: 122 µg/m³

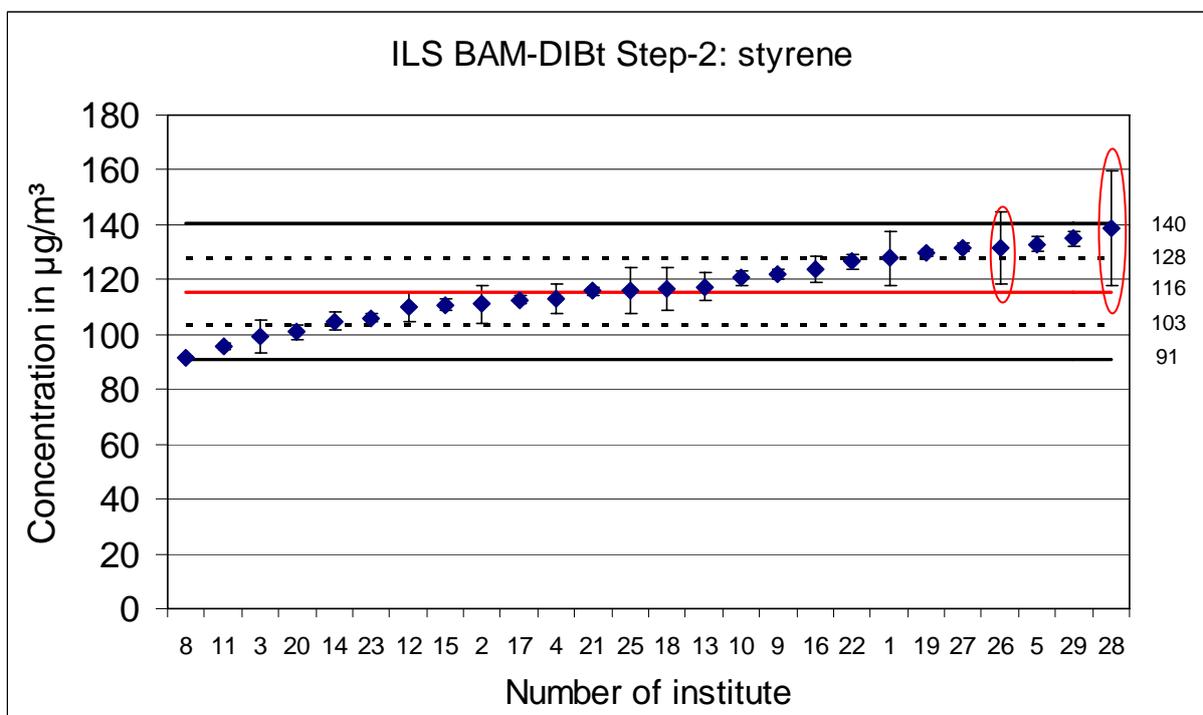


Abbildung 46: Ergebnisse styrene auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

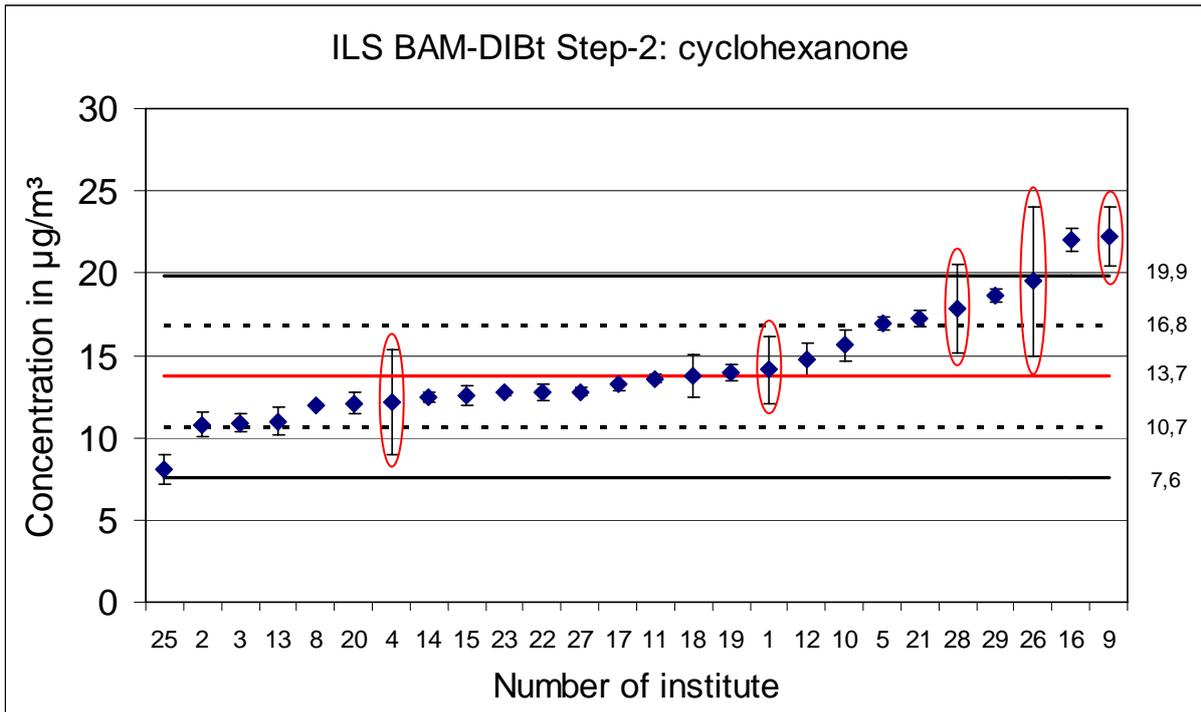


Abbildung 47: Ergebnisse cyclohexanone auf Tenax (Ausreißer markiert)

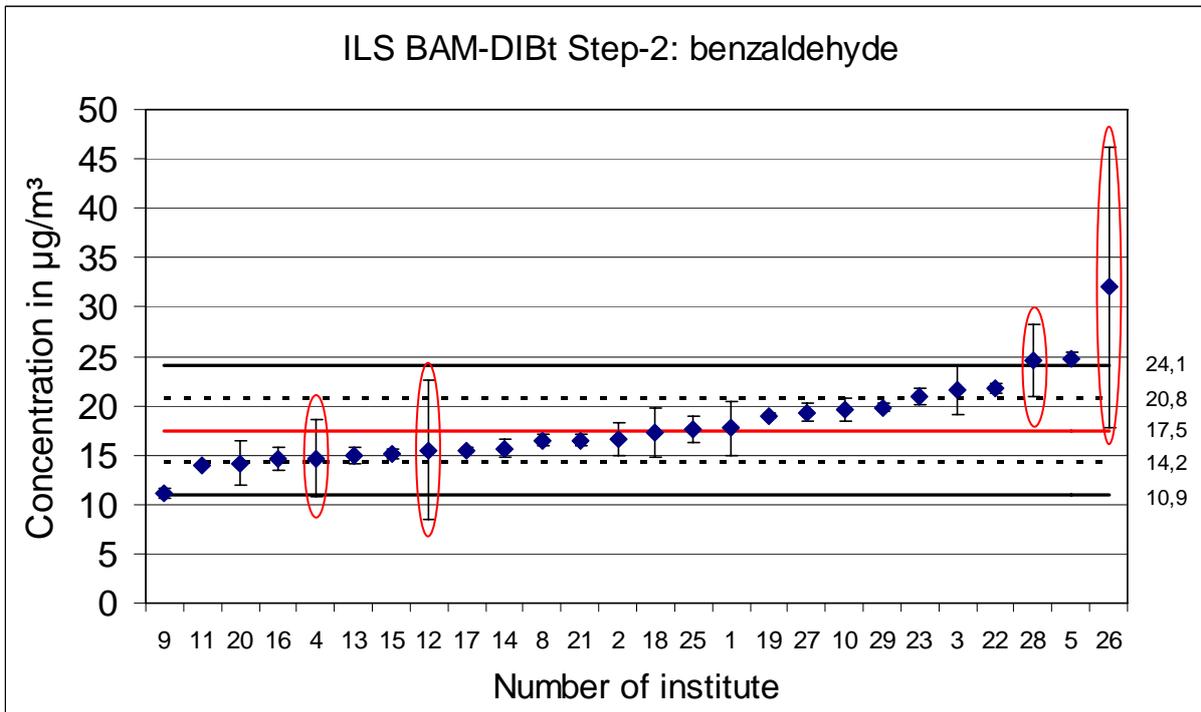


Abbildung 48: Ergebnisse benzaldehyde auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

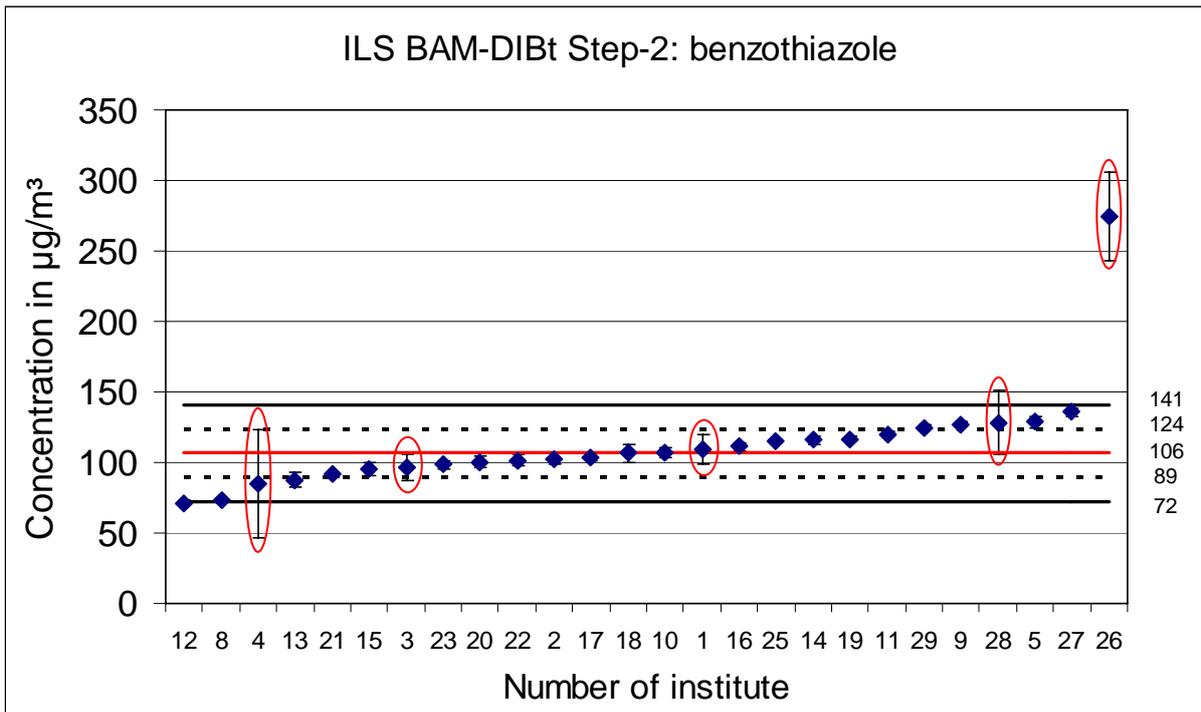


Abbildung 49: Ergebnisse benzothiazol auf Tenax (Ausreißer markiert)

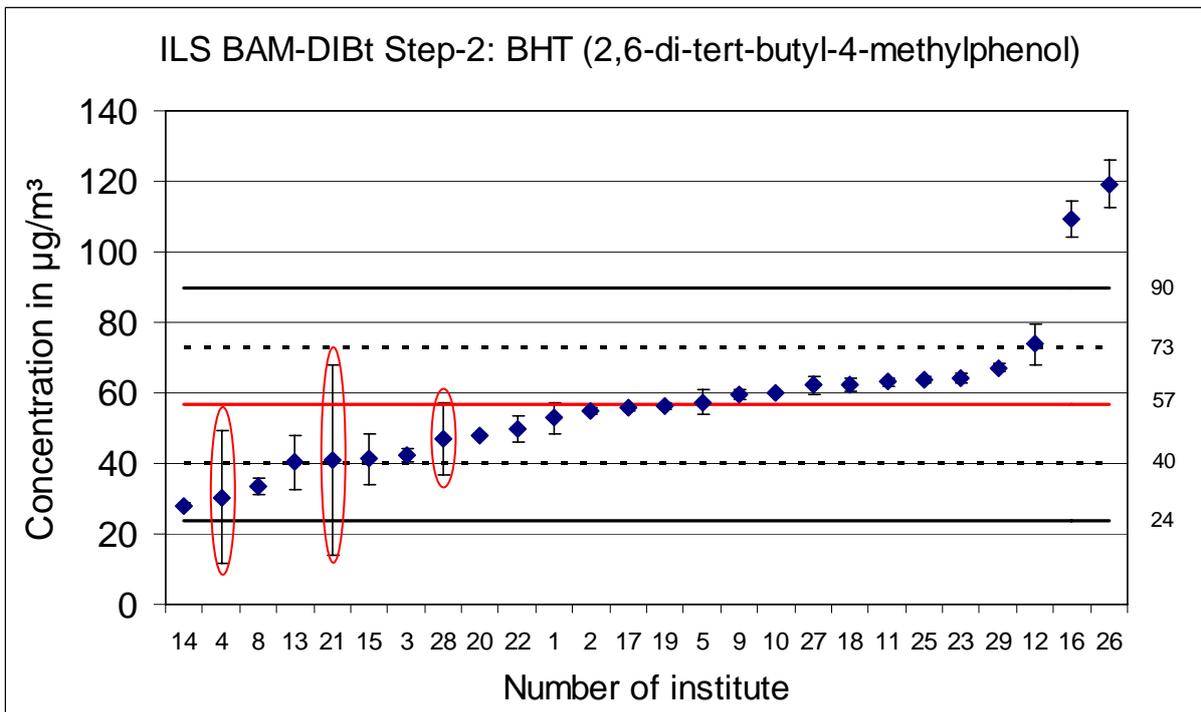


Abbildung 50: Ergebnisse BHT auf Tenax (Ausreißer markiert)

Rote Elipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

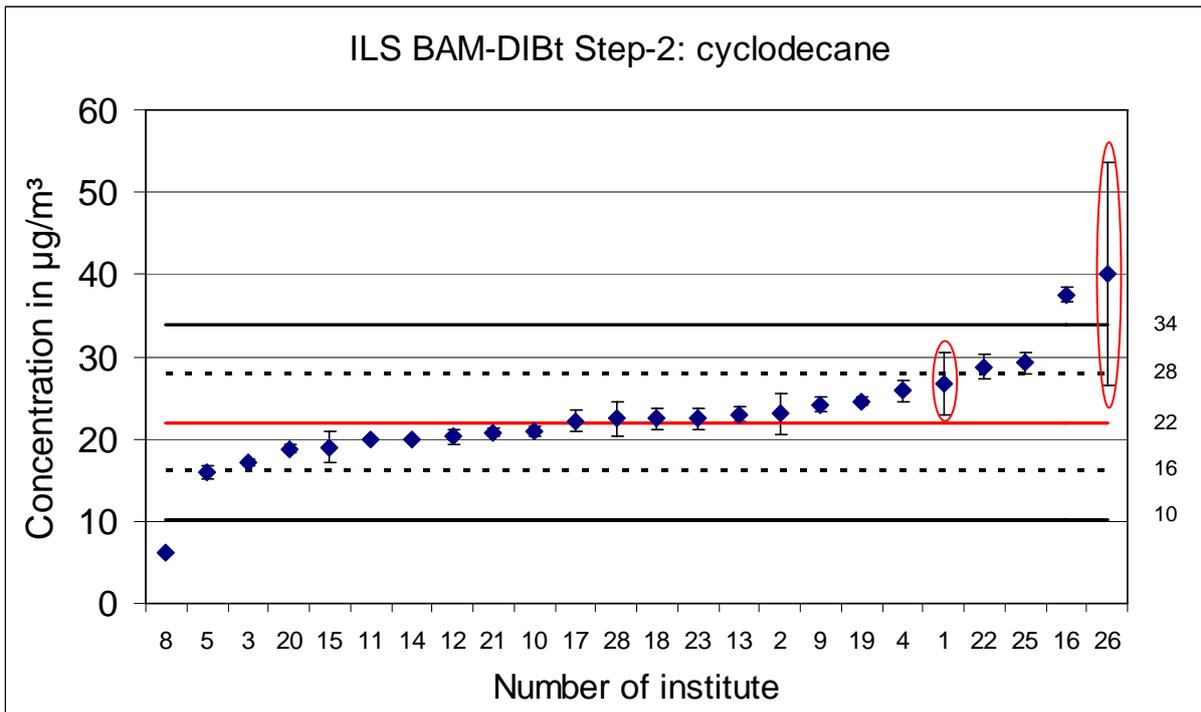


Abbildung 51: Ergebnisse Cyclodecane auf Tenax (Ausreißer markiert)

Quantifizierung der folgenden Komponenten mit dem Response von nativen Toluol.

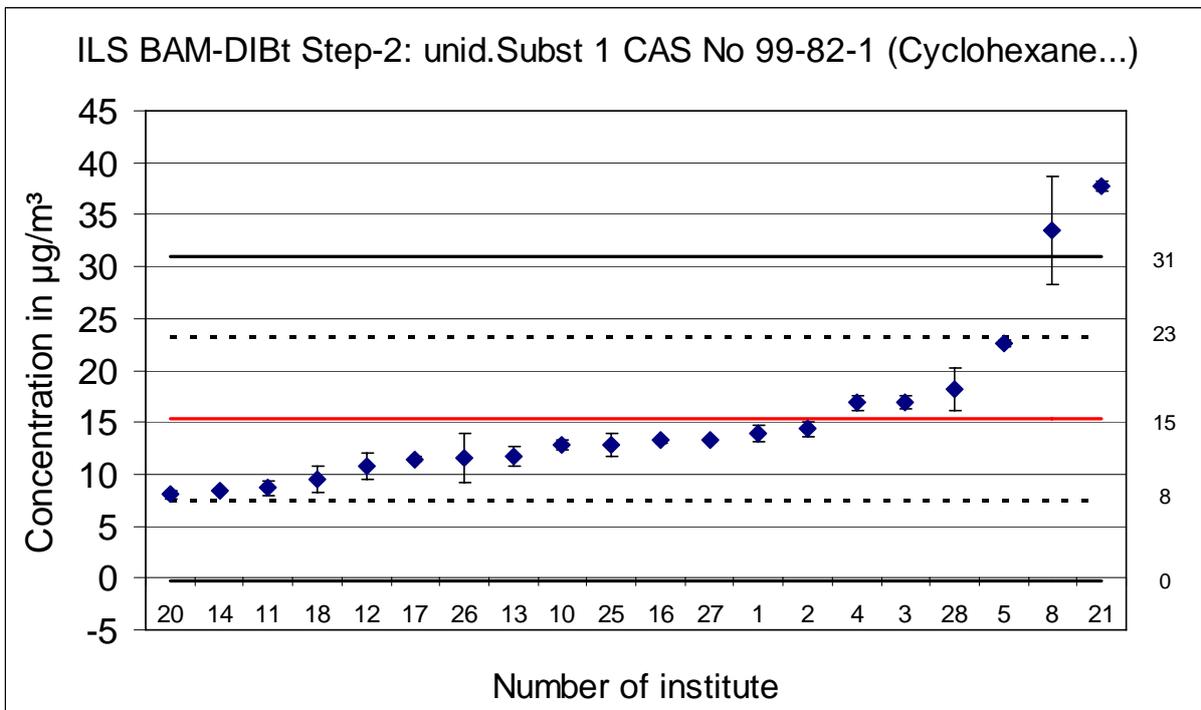


Abbildung 52: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 1 auf Tenax (alle Daten)

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

Die Quantifizierung der folgenden Komponenten erfolgte mit dem Response von Toluol (native).

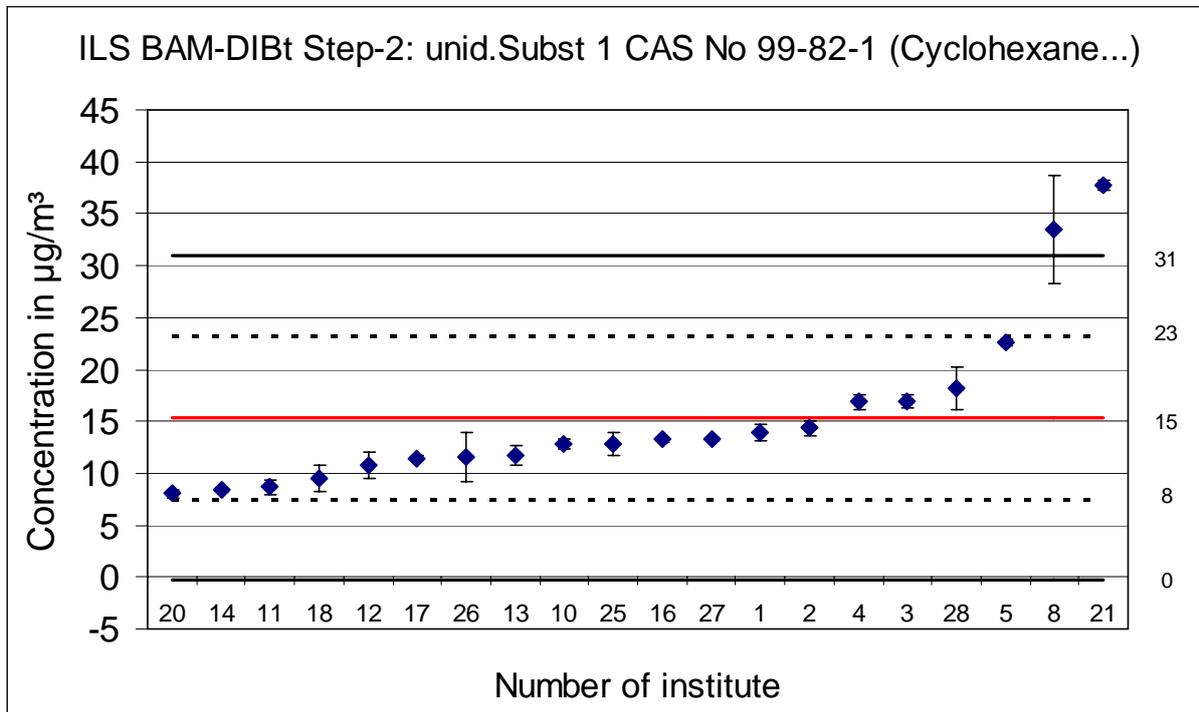


Abbildung 53: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 1 auf Tenax (alle Daten)

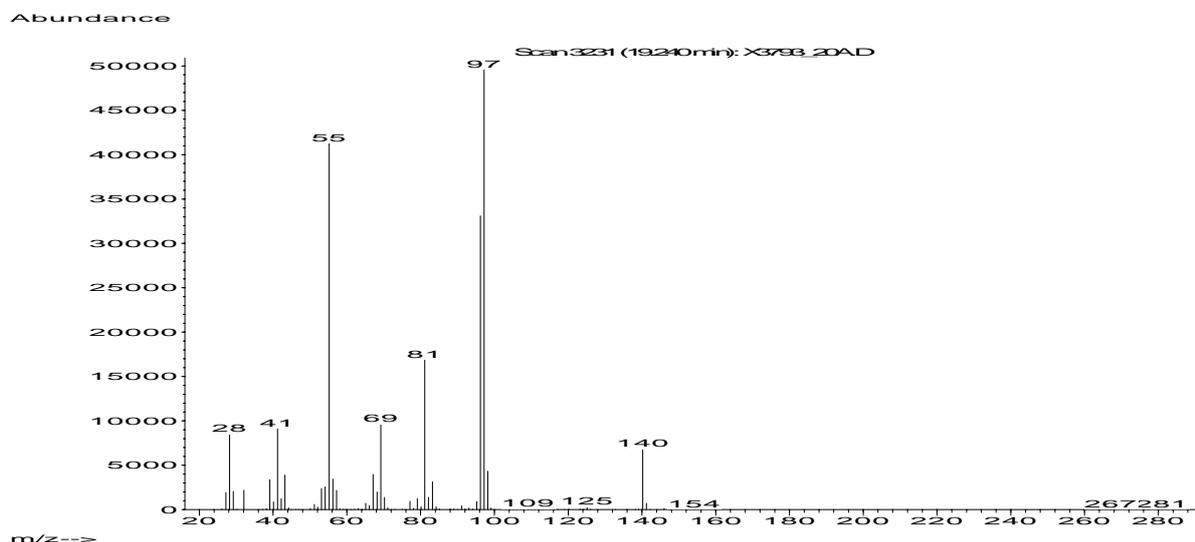


Abbildung 54: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 1

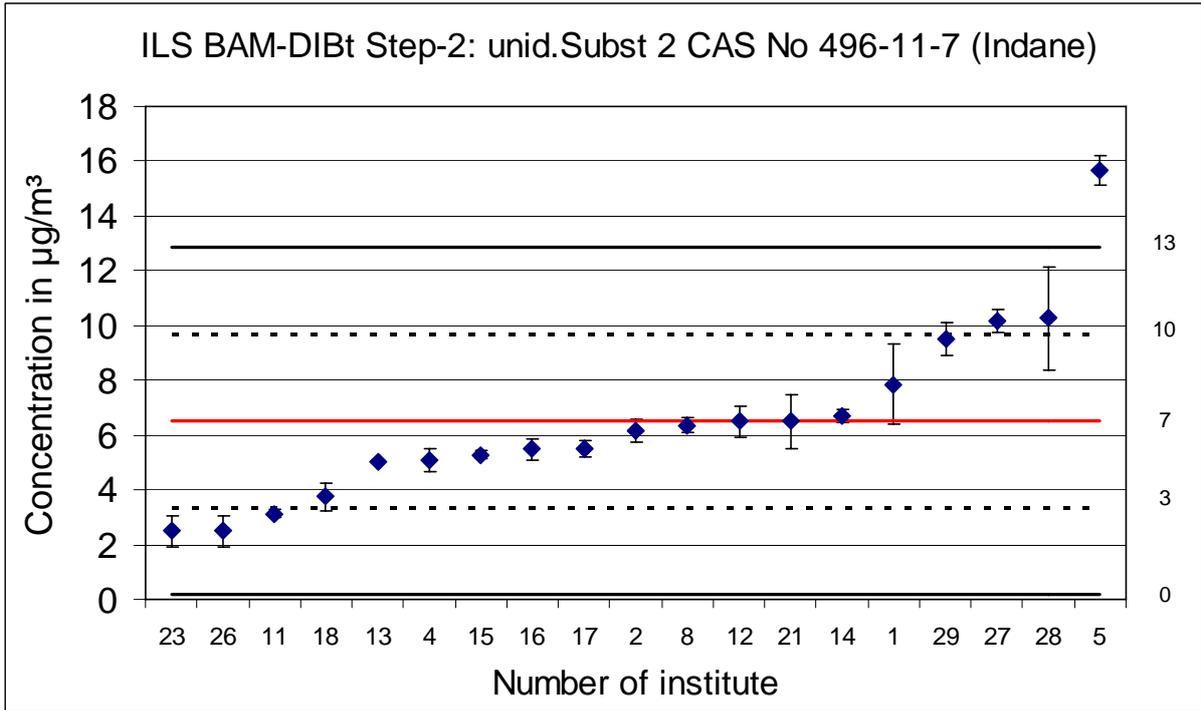


Abbildung 55: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 2 auf Tenax (alle Daten)

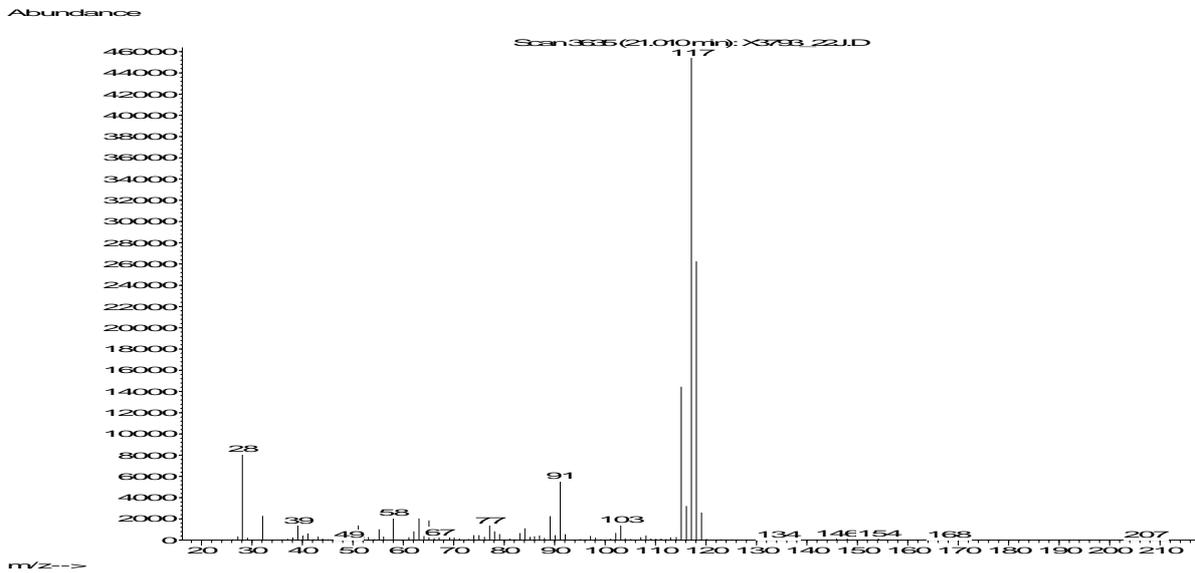


Abbildung 56: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 2

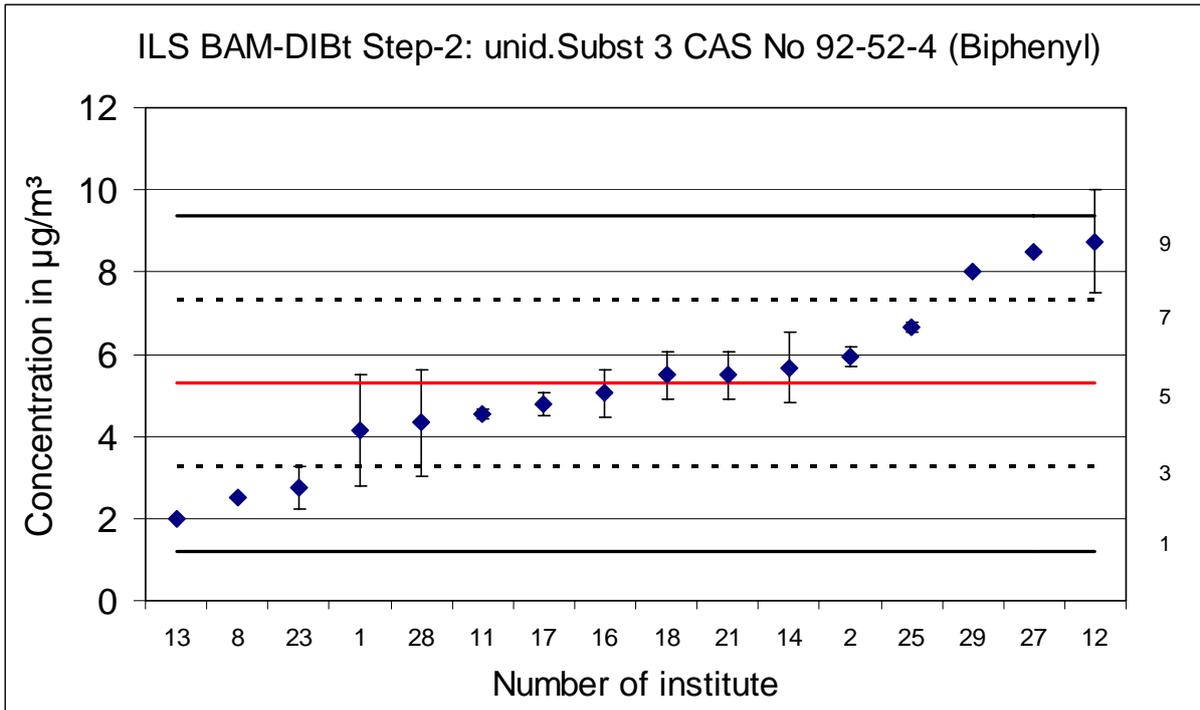


Abbildung 57: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 3 auf Tenax (alle Daten)

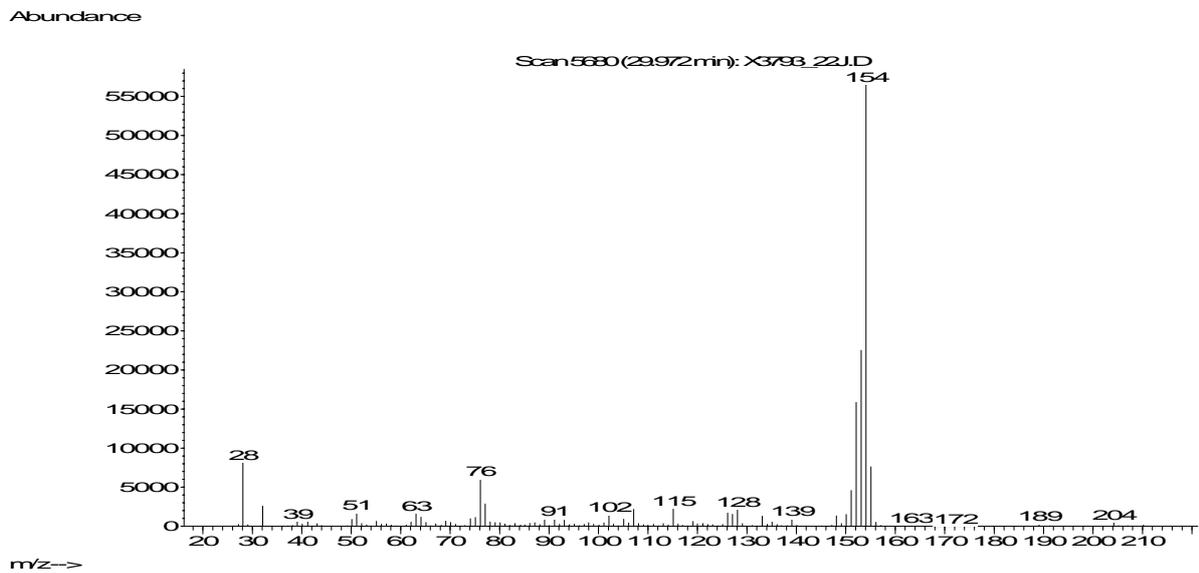


Abbildung 58: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 3

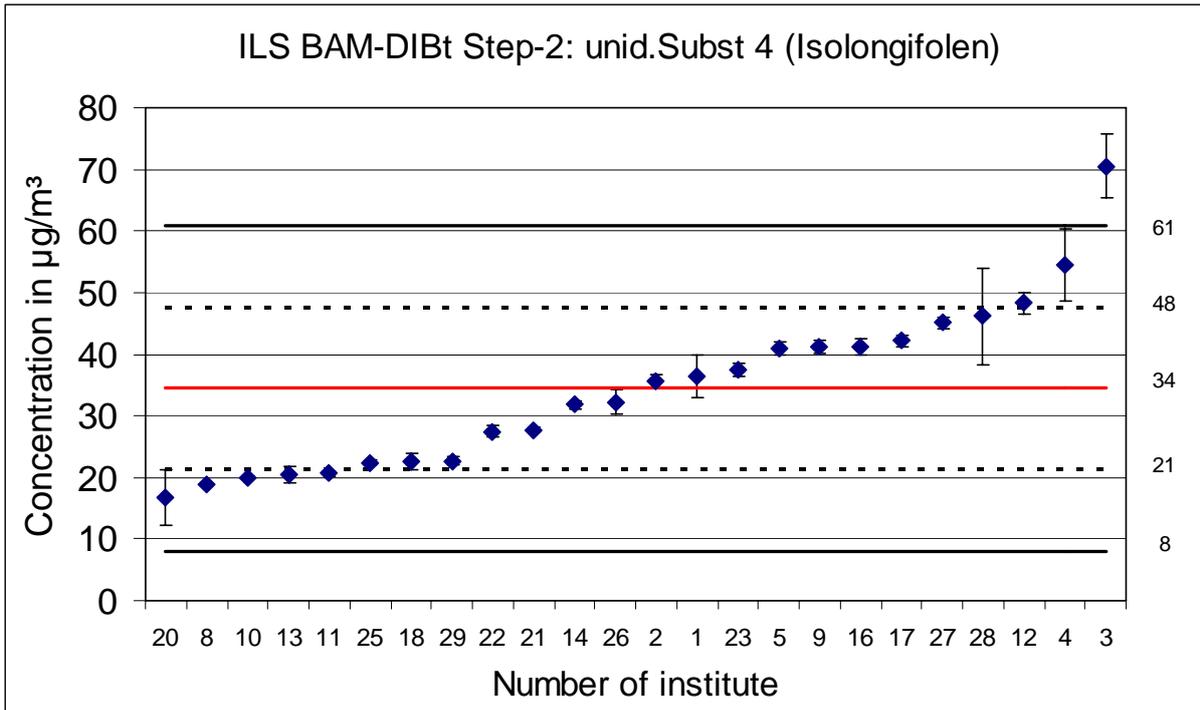


Abbildung 59: Ergebnisse der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 4 auf Tenax (alle Daten)

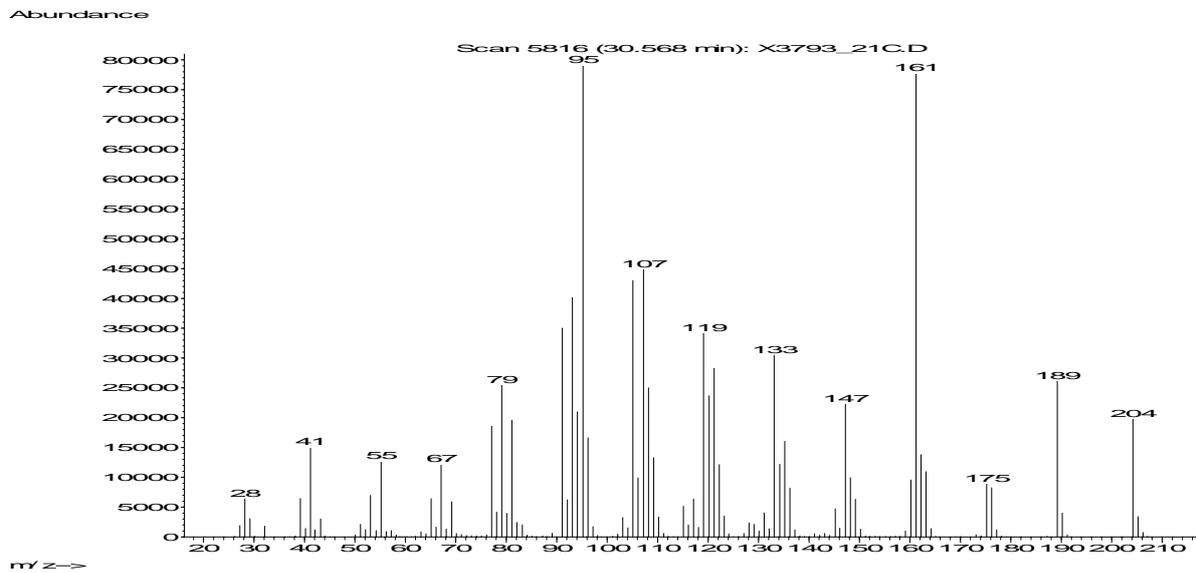


Abbildung 60: MS-Spektrum der nicht exakt identifizierten Komponente Nr. 4

7.4.3. Ergebnisse des ILS BAM/DIBt Schritt 3

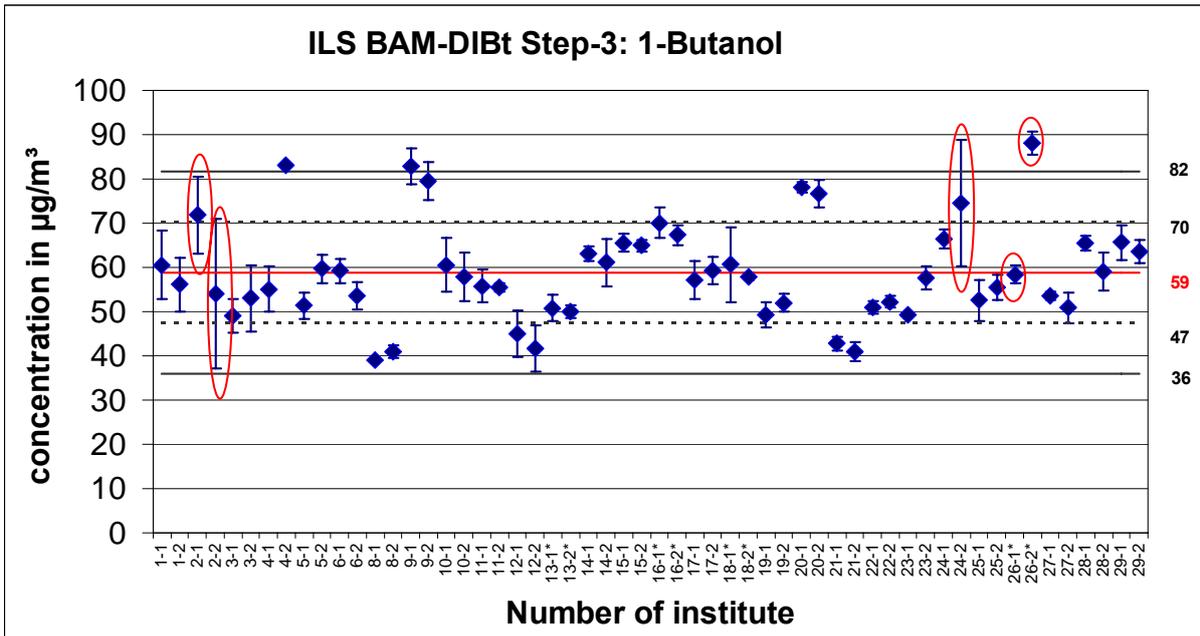


Abbildung 61: Ergebnisse für n-Butanol (Ausreißer markiert)

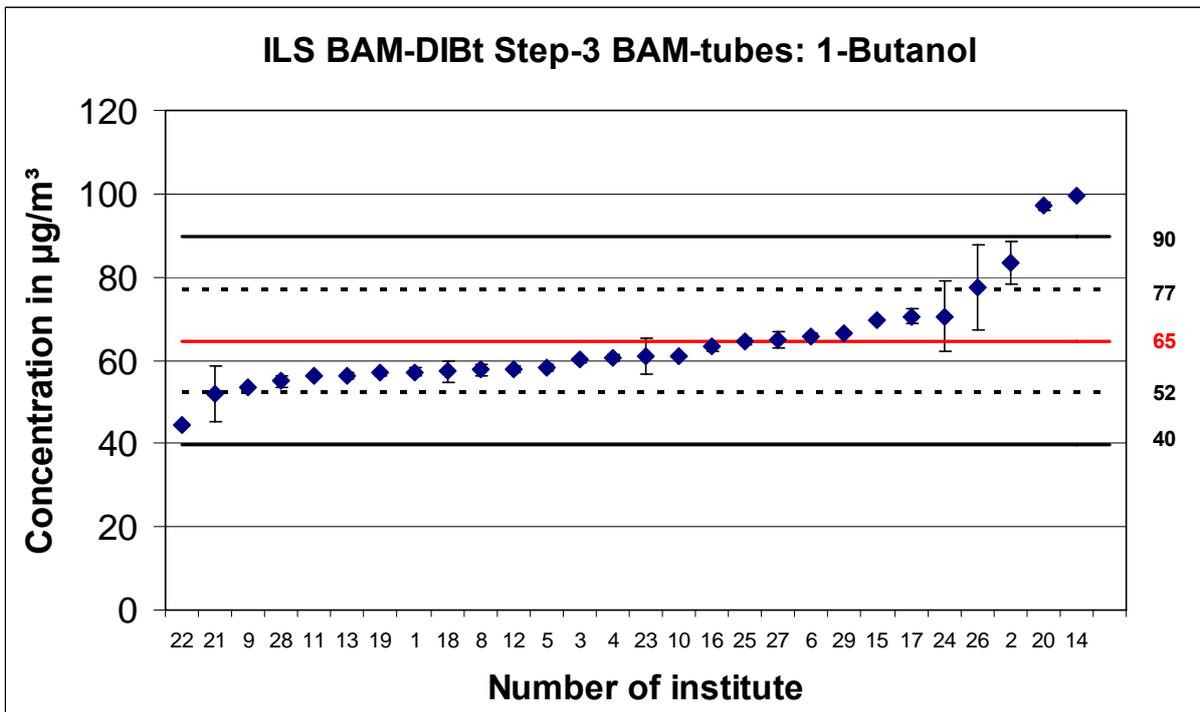


Abbildung 62: Ergebnisse für n-Butanol erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.

* diese Institute wurden aufgefordert ihre ersten Messungen neu zu berechnen oder komplett zu wiederholen

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

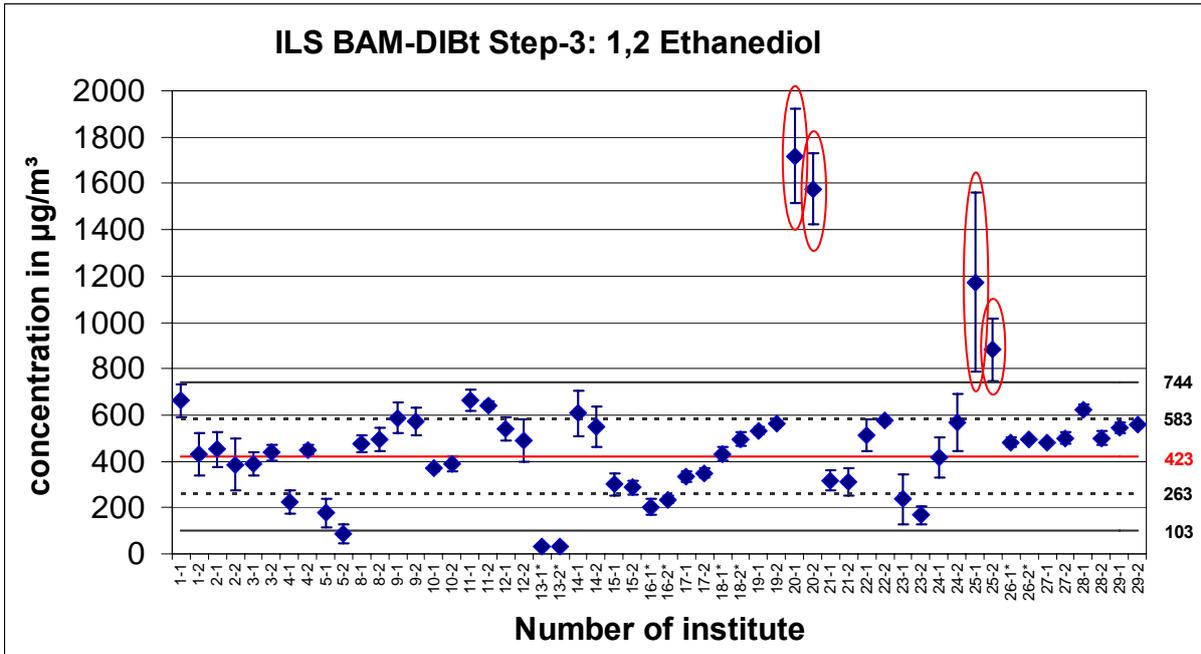


Abbildung 63: Ergebnisse für 1,2-Ethandiol (Ausreißer markiert)

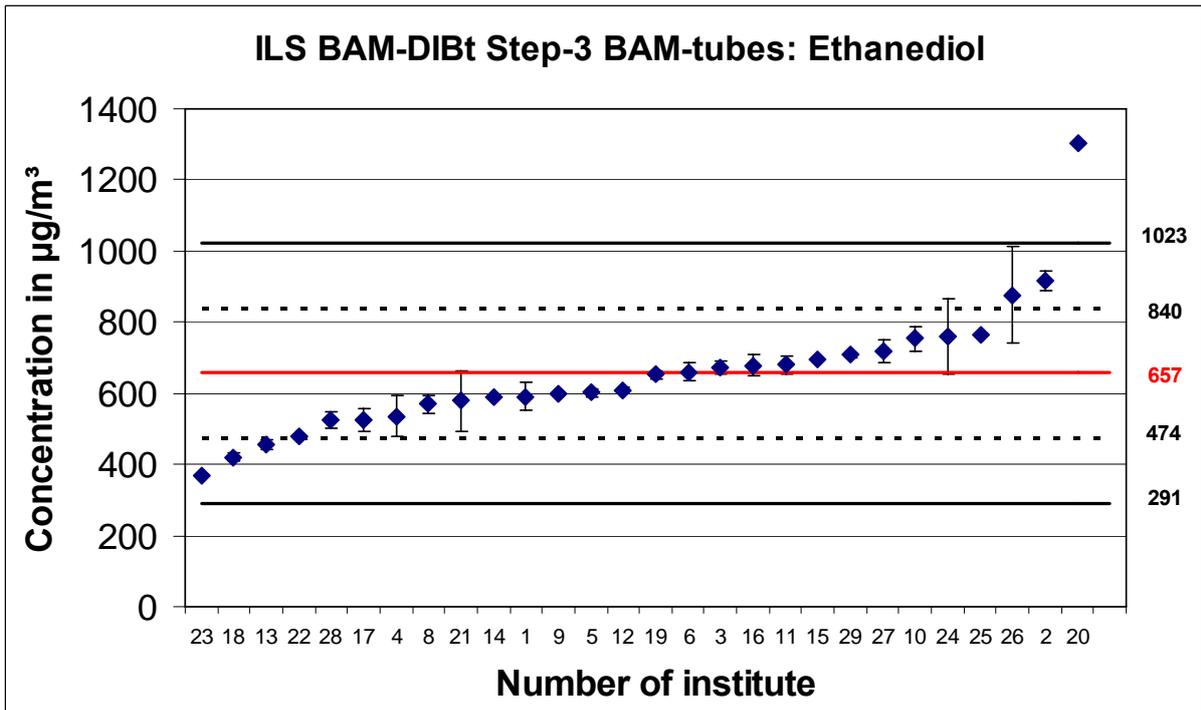


Abbildung 64: Ergebnisse für 1,2-Ethandiol erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.

* diese Institute wurden aufgefordert ihre ersten Messungen neu zu berechnen oder komplett zu wiederholen

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

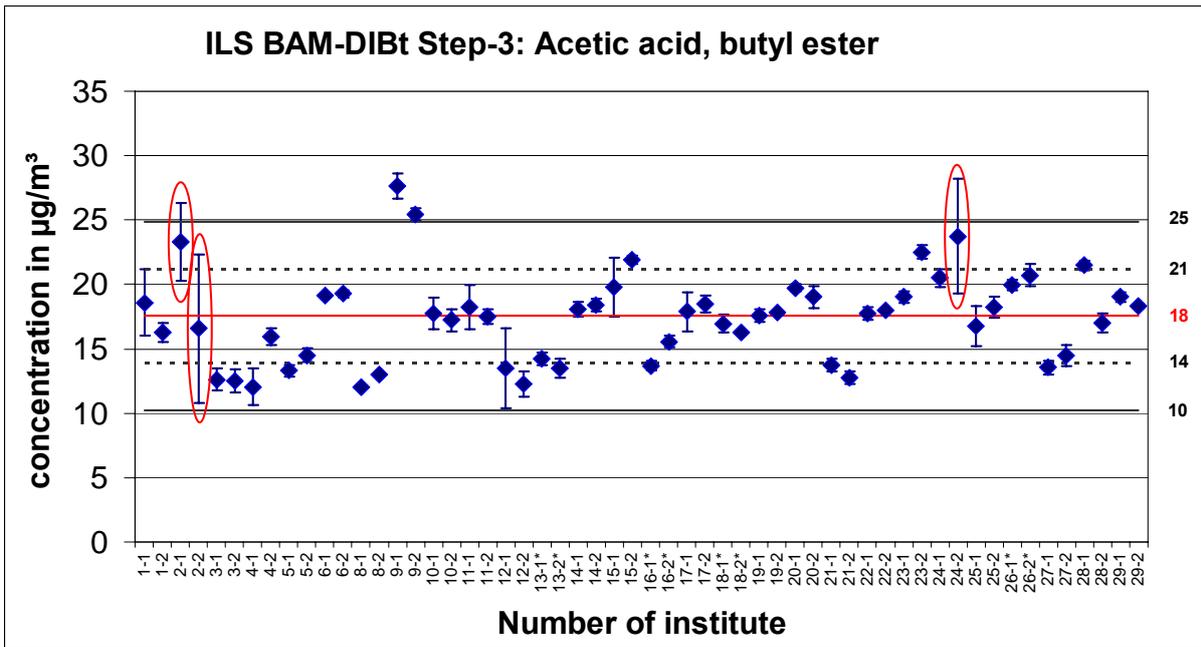


Abbildung 65: Ergebnisse für Essigsäurebutylester (Ausreißer markiert)

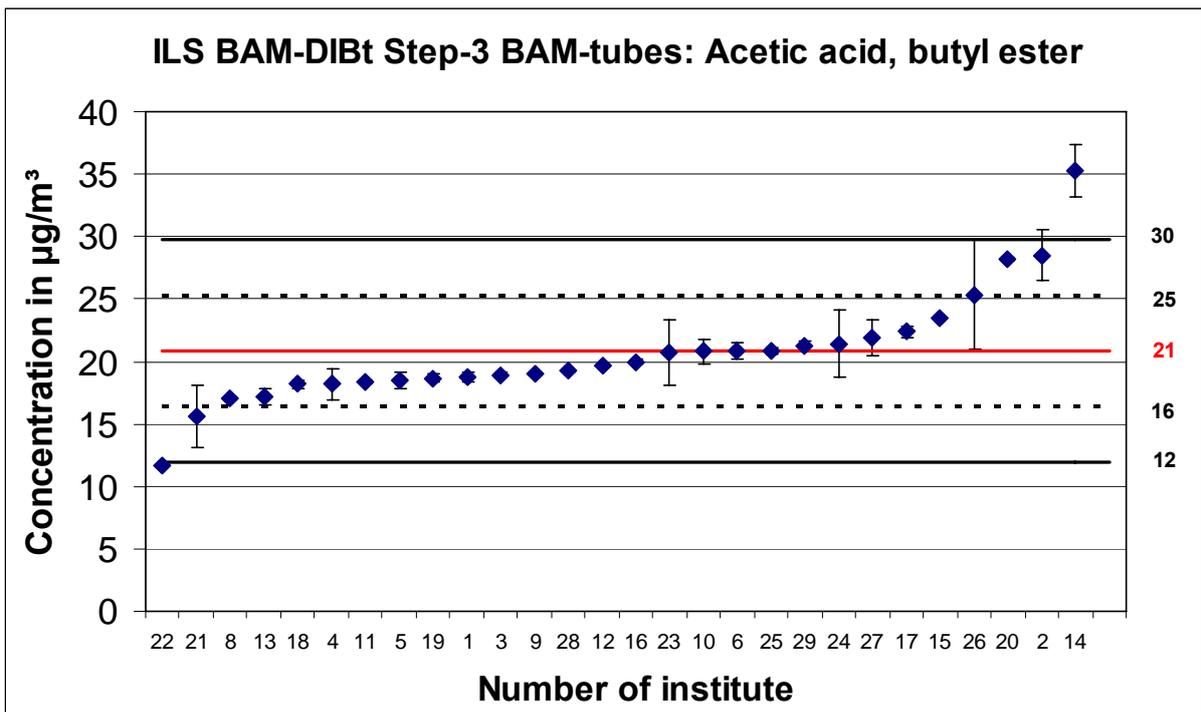


Abbildung 66: Ergebnisse für Essigsäurebutylester erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.

* diese Institute wurden aufgefordert ihre ersten Messungen neu zu berechnen oder komplett zu wiederholen

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

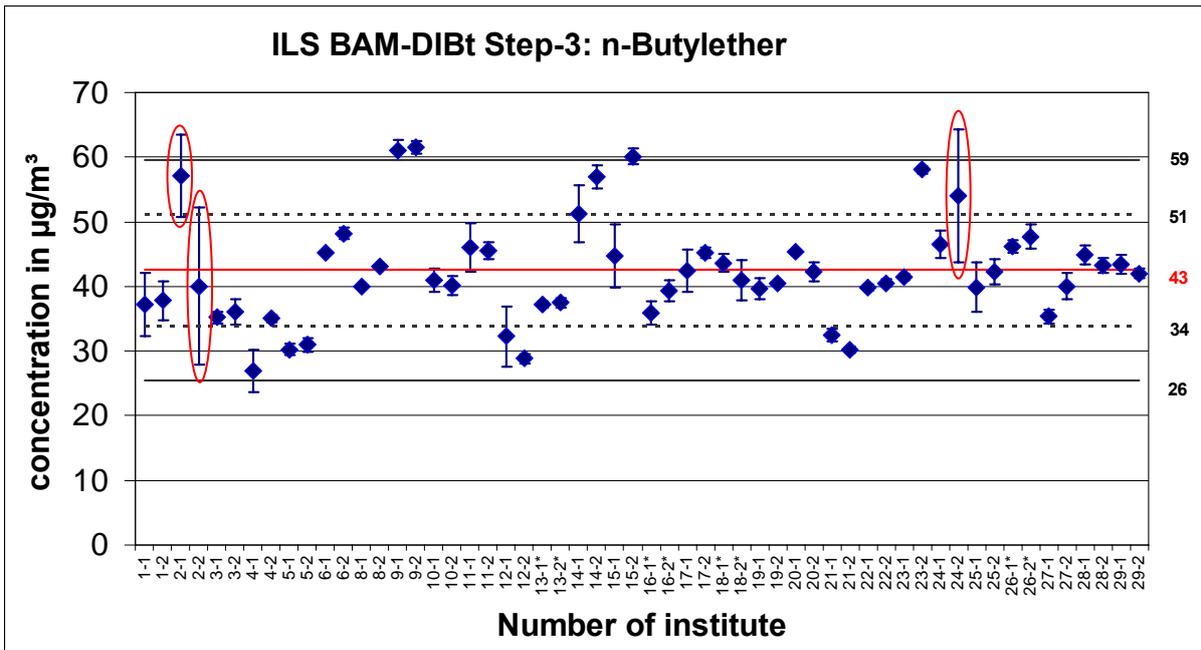


Abbildung 67: Ergebnisse für n-Butylether (Ausreißer markiert)

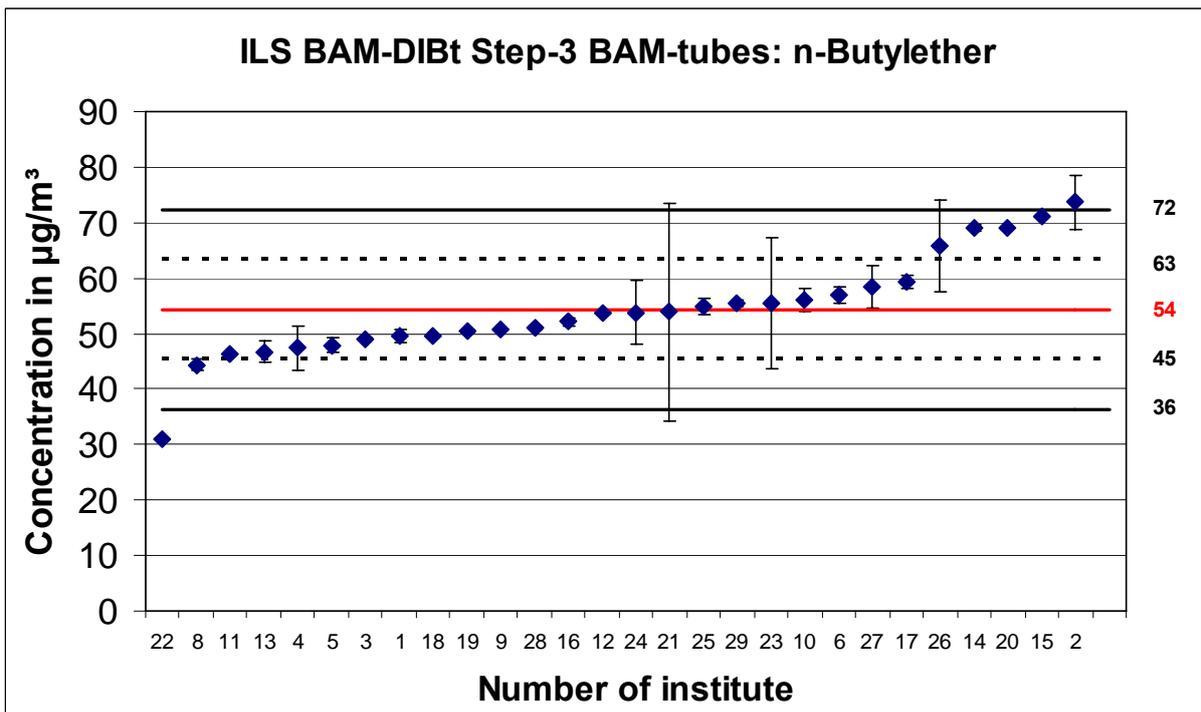


Abbildung 68: Ergebnisse für n-Butylether erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.

* diese Institute wurden aufgefordert ihre ersten Messungen neu zu berechnen oder komplett zu wiederholen

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

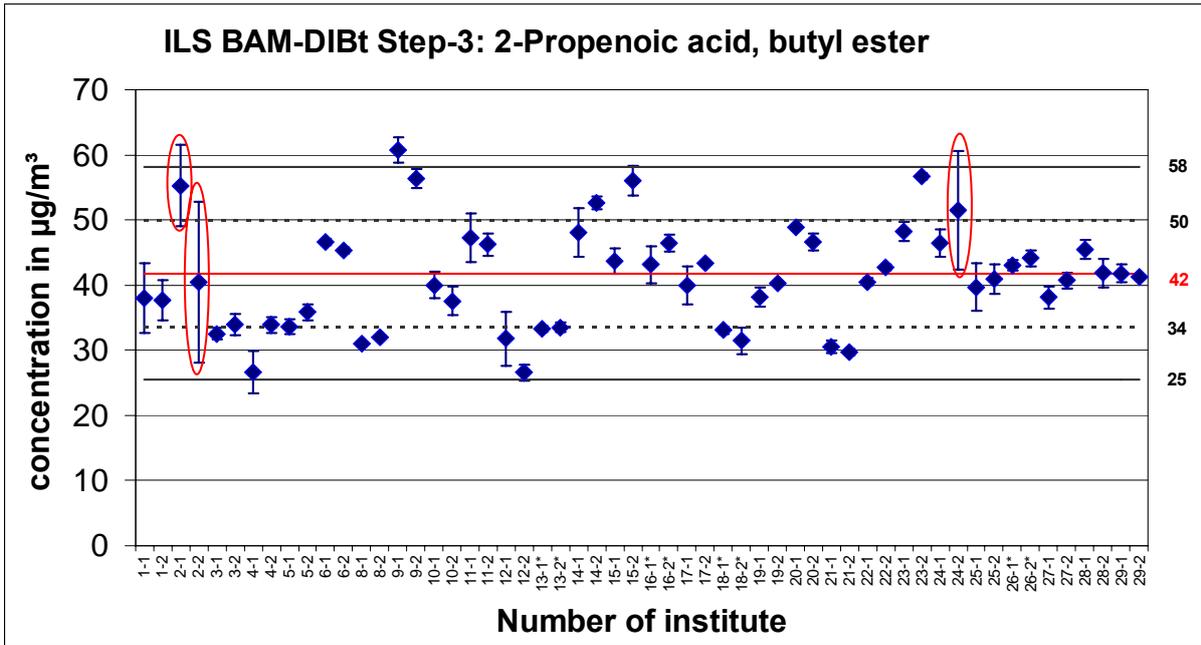


Abbildung 69: Ergebnisse für Acrylsäurebutylester (Ausreißer markiert)

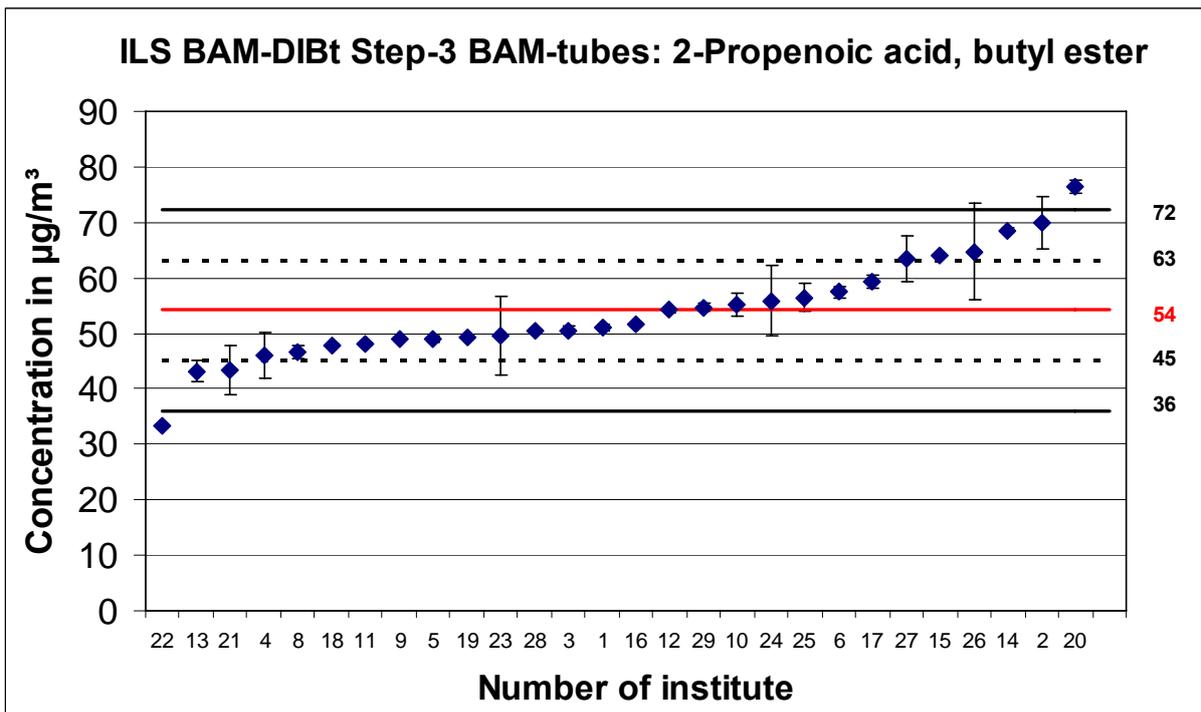


Abbildung 70: Ergebnisse für Acrylsäurebutylester erhalten mit Rohren der BAM beprobt an den Kammern der Teilnehmer.

* diese Institute wurden aufgefordert ihre ersten Messungen neu zu berechnen oder komplett zu wiederholen

Rote Ellipse: Ausreißer (Cochran und Grubbs test)

Rote Linie: Mittelwert; gestrichelte Linie: ein sigma; volle Linie zwei sigma

7.5. Abschlussveranstaltung 9.4.08

Interlaboratory study on VOC emission testing
BAM/DIBt 2006 / 2007 / 2008

Wolfgang Horn
Olaf Wilke
(Sabine Kemmlein)

BAM: Federal Institute for Materials Research and Testing
DIBt: German Institute for Construction Technology

 **BAM**
IV 2 Emissions from Materials

Thanks to all of you

For your engagement and participation in this study
For your tolerance to our requirements
For your delivery of data in time

 **BAM**
IV 2 Emissions from Materials

Provenance of all participants



29
participants
from Europe



IV.2 Emissions from Materials

Aim: Improvement of the emission chamber test method

Fundamentals:

- ISO 16000-6
(Tenax thermal desorption and gas chromatography)
- ISO 16000-9
(Emission test chamber method)
- ISO 16000-11
(Sampling, storage, preparation of test specimen)



IV.2 Emissions from Materials

Interlaboratory study: statistical evaluation -1-

Interlaboratory study in accordance with ISO 5725-2

- Number of participants: min. $n = 8$, to be preferred $n > 15$!
- $K = 4$ parallel tests of the same solution with the same analytical procedure, less than a double test is not correct
- Test for outliers: Grubbs (arithm. mean), Cochran (variance)
- Proof of in average reachable precision of each laboratory (repeatability standard deviation)
- Comparing the arithmetic mean value of the single laboratory with the target value or the mean value -> accuracy of the mean
- Proof of the analytical procedure with repeatability standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Aim: Improvement of the emission chamber test method

Project classification in three steps:

Step 1 (Analytical method):

Analysis of liquid solutions by thermal desorption and liquid injection

Step 2 (Air sampling):

Sampling onto Tenax tubes at BAM-chamber,
Sampling by BAM staff using BAM pumps

Step 3 (Emission test chamber):

Test of a sealant by Tenax TDS/GC-MS in the test chambers of the participants, additional sampling for BAM analysis



IV.2 Emissions from Materials

Aim: Improvement of the emission chamber test method

Questionnaire send for each step (including):

- TDS-system (temperature, flow, etc.)
- GC-MS system (column, oven program, etc.)
- Air sampling (volume, flow)
- Calibration (range, number of calibration points)
- Test chamber (size, material, climate, etc.)



IV.2 Emissions from Materials

ILS Step 1

STEP 1

Target compounds:

Relevant for rubber material:

styrene, Benzothiazol, BHT, (Iso-)Longifolene?

High standard deviation in former round robin tests:

1,3-dichloro-2-propanol, 1,2,3-trimethylbenzene, Caprolactam

Further compounds:

dodecane, 2-ethyl-1-hexanol, diethylenglycolmonobutylether, methylisobutylketone



IV.2 Emissions from Materials

ILS Step -1: Standard solutions

- Shipping of 4 different solutions to 29 Laboratories
- planned: shipment with parcel service and 24 h service
- shipment problems! Delay for foreign country laboratories!
- narrow deadlines <> problem for some participants (see above)

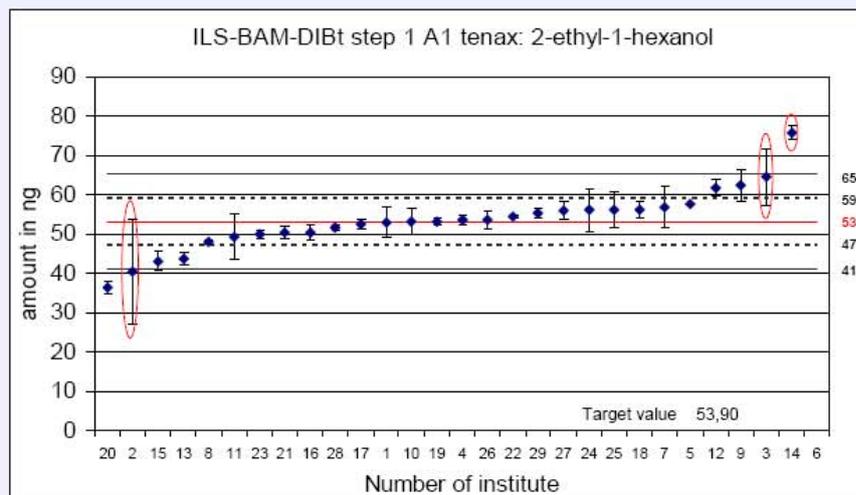
test procedure

- 4 solutions (methanol)
- analysis of each solution **4-fold** with Tenax/TDS/GC/MS
- For comparison:
analysis of each solution **4-fold** with direct injection (GC/MS)



IV.2 Emissions from Materials

Simple statistic results of Step 1



Ellipse: Outlier for Cochran or Grubbs test

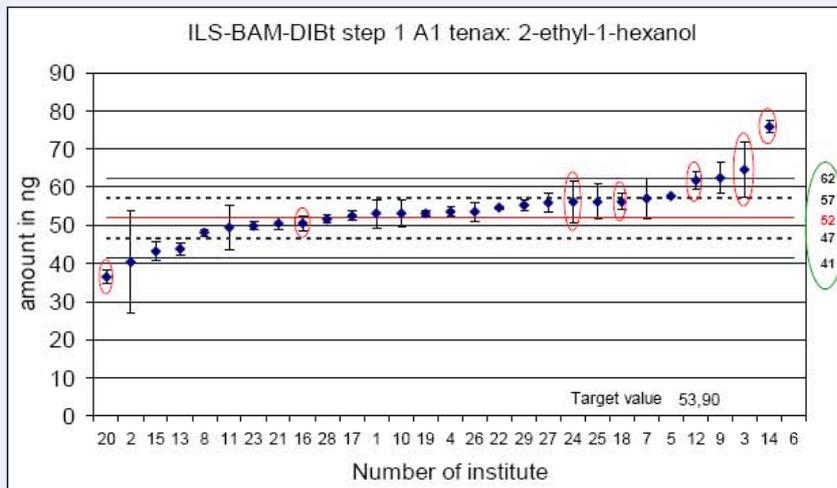
— *mean value* *single standard deviation*

— *twofold standard deviation*



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 1 - (alternative Approach)



Ellipse: Outlier

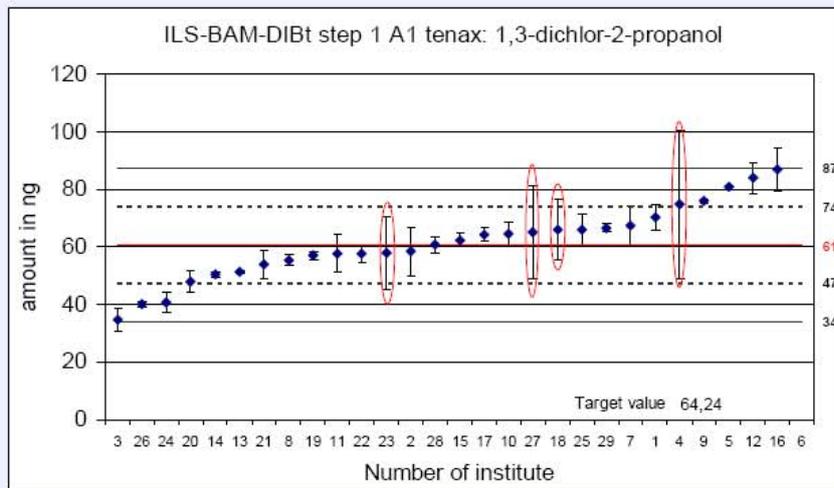
— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Simple statistic results of Step 1



Ellipse: Outlier for Cochran or Grubbs test

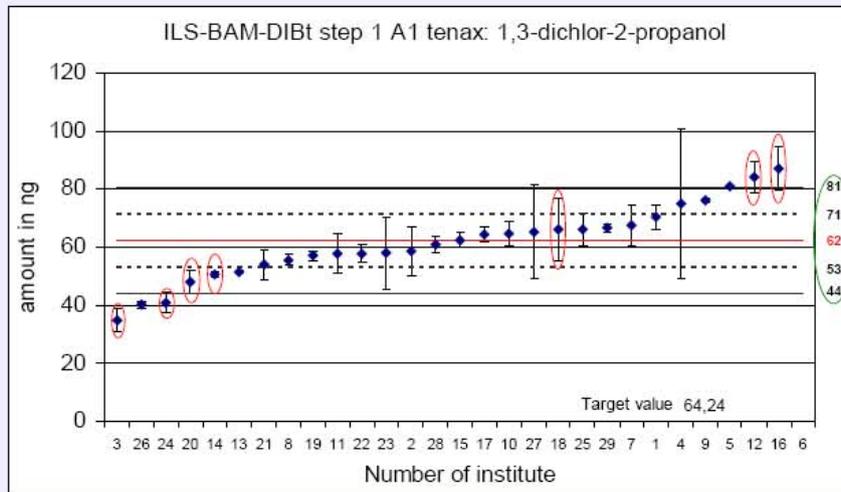
— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 1 - (alternative Approach)



Ellipse: Outlier

— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Relative standard deviation step 1

	A1	A2	B1	B2
	% Stabw	% Stabw	% Stabw	% Stabw
methylisobutylketone	11	11	16	10
styrene	11	10	12	8
1,3-dichlor-2-propanol	22	21	26	23
1,2,3-trimethylbenzene	11	12	11	12
2-ethyl-1-hexanol	11	13	25	17
dodecane	12	13	13	9
diethylenmonoglycolmonobutylether	19	21	30	19
benzothiazole	12	12	27	14
caprolactam,	18	16	31	19
longifolene,	11	11	13	11
BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylpheno	17	16	20	14
<i>Mean</i>	<i>14</i>	<i>14</i>	<i>21</i>	<i>14</i>



IV.2 Emissions from Materials

Mean Step 1 incl. TVOC *all data*

compound	A1	A2	B1	B2
methylisobutylketone	44,7	50,5	12,7	73,7
styrene	49,5	56,0	14,2	85,5
1,3-dichlor-2-propanol	61,0	67,9	13,9	83,8
1,2,3-trimethylbenzene	50,7	56,9	14,2	84,8
2-ethyl-1-hexanol	53,4	61,3	14,0	84,9
dodecane	56,3	64,2	14,9	87,3
diethylenmonoglycolmonob...	52,2	58,5	15,1	87,5
benzothiazole	50,6	58,6	13,6	79,2
caprolactam,	55,3	61,2	15,3	85,1
longifolene,	50,3	57,8	13,4	81,8
BHT	54,0	60,0	14,3	87,9
TVOC	565	636	145	898
St. dev. TVOC	15	14	19	14

mean from st. dev.

14

14

21

14



IV.2 Emissions from Materials

Standard deviation (average) in % for Step 1 (*alternative approach without outliers*)

compound	mean	st. dev.	st. dev %
	µg/ml	µg/ml	
methylisobutylketone	45,1	3,9	8,7
styrene	50,9	2,6	5,1
1,3-dichlor-2-propanol	60,8	7,7	12,7
1,2,3-trimethylbenzene	51,1	3,8	7,3
2-ethyl-1-hexanol	51,4	4,6	9,0
dodecane	54,8	4,7	8,6
Diethylenmonoglycol- monobutylether	48,7	9,0	18,4
benzothiazole	50,9	4,4	8,6
caprolactam,	52,0	6,0	11,5
longifolene,	51,9	4,3	8,3
BHT (2,6-di-tert-butyl-4- methylphenol)	53,5	5,4	10,1



IV.2 Emissions from Materials

Repeatability standard deviation and reproducibility standard deviation for Step 1 Solution A1 (all Data)

compound	mean	repeat. st dev	reprod. st dev
		S_r	S_R
methylisobutylketone	44,5	2,5	6,5
styrene	49,8	2,9	6,8
1,3-dichlor-2-propanol	62,5	7,9	13,8
1,2,3-trimethylbenzene	50,6	2,3	6,4
2-ethyl-1-hexanol	53,0	4,0	8,5
dodecane	56,4	4,5	8,9
Diethylenmonoglycol-monobutylether	52,4	5,8	20,0
benzothiazole	50,8	4,3	8,8
caprolactam,	54,8	4,9	20,2
longifolene,	50,5	3,5	8,5
BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	53,5	3,8	9,3



IV.2 Emissions from Materials

Step 1: influence of analytical parameters

- Questionnaires were sent to participants
- some parameter can be linked with the results
- the next slides show the correlation between
 - length of the column and the
 - analytical phase in the columns



IV.2 Emissions from Materials

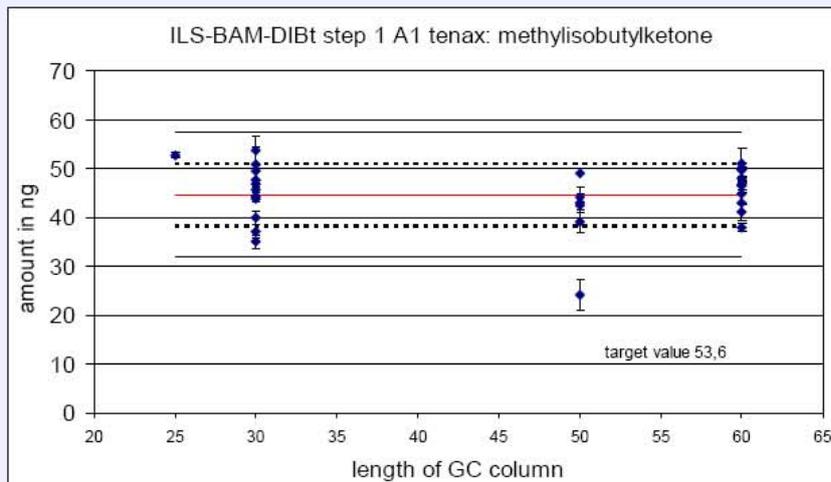
Influence of Parameters (GC/TDS)

GC	TDS	column			
Agilent	Gerstel	DB1	60 m	0,32 mm	1,8 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	1 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-1	50 m	0,2 mm	0,5 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	1 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-1	30 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Markes	DB-1	25 m	0,32 mm	3,0 µm
Agilent	Markes	DB-5	50 m	0,32 mm	1 µm
Agilent	Gerstel	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Gerstel	DB-5	50 m	0,2 mm	0,33 µm
Shimadzu	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	1,0 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	0,5 µm
Varian	Perkin Elmer	DB-624	30 m	0,25 mm	1 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	50 m	0,32 mm	0,52 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Gerstel	DB-5	50 m	0,2 mm	0,33 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,32 mm	0,5 µm
Shimadzu	Markes	DB-1	60 m	0,25 mm	0,25 µm
Shimadzu	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-1	60 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Gerstel	DB-5	60 m	0,25 mm	0,25 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-1	50 m	0,2 mm	0,33 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-5	30 m	0,25 mm	1 µm
Perkin Elmer	Perkin Elmer	DB-5	50 m	0,22 mm	0,25 µm
Agilent	Perkin Elmer	DB-210	60 m	0,32 mm	1 µm
Agilent	Dani	DB-1	50 m	0,2 mm	0,5 µm
Agilent	Gerstel	DB-1	60 m	0,25 mm	0,25 µm



IV.2 Emissions from Materials

Parameters influencing results of Step 1

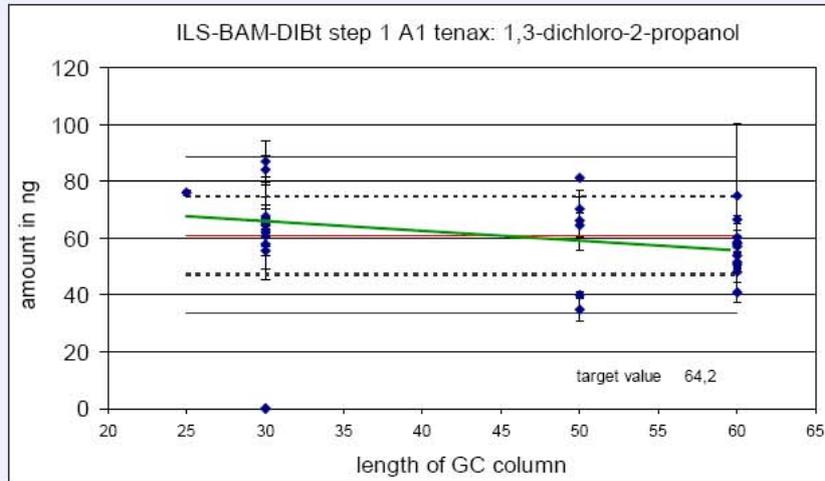


Results for methylisobutylketone given in amount in ng in correlation to the length of the GC column



IV.2 Emissions from Materials

Parameters influencing results of Step 1



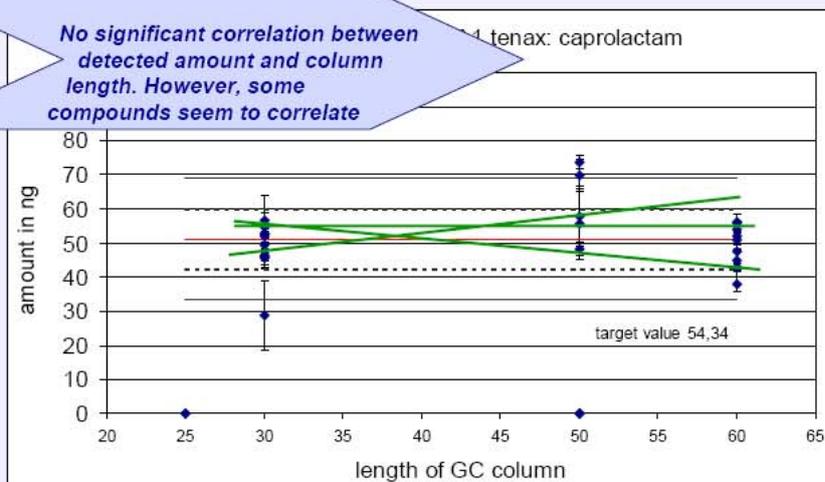
Results for dichloropropanol given in amount in ng in correlation to the length of the GC column



IV.2 Emissions from Materials

Parameters influencing results of Step 1

No significant correlation between detected amount and column length. However, some compounds seem to correlate

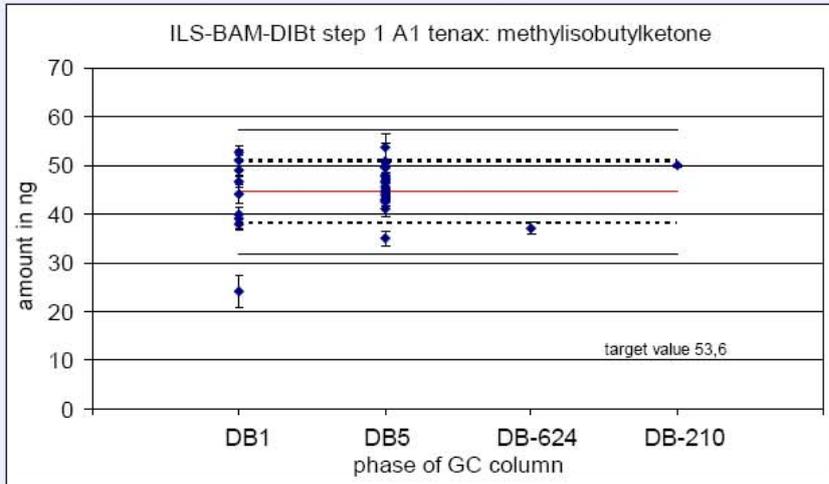


Results for caprolactam given in amount in ng in correlation to the length of the GC column



IV.2 Emissions from Materials

Parameters influencing results of Step 1

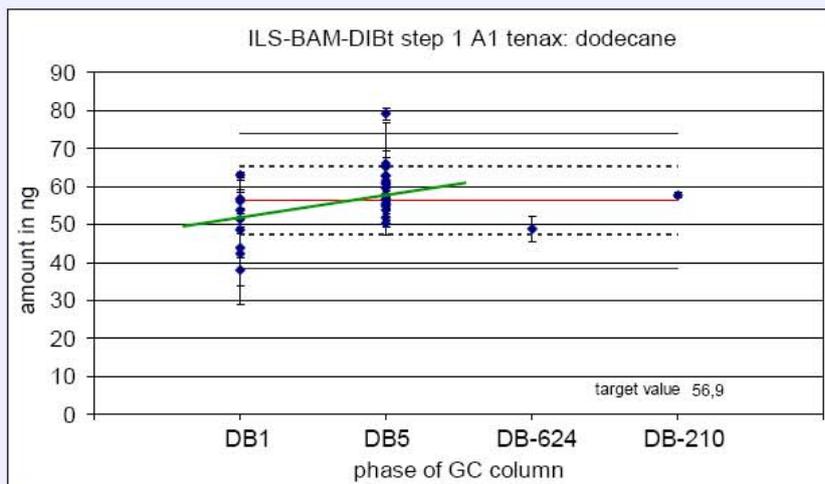


Results for methylisobutylketone given in amount in ng in correlation to the phase of the GC column



IV.2 Emissions from Materials

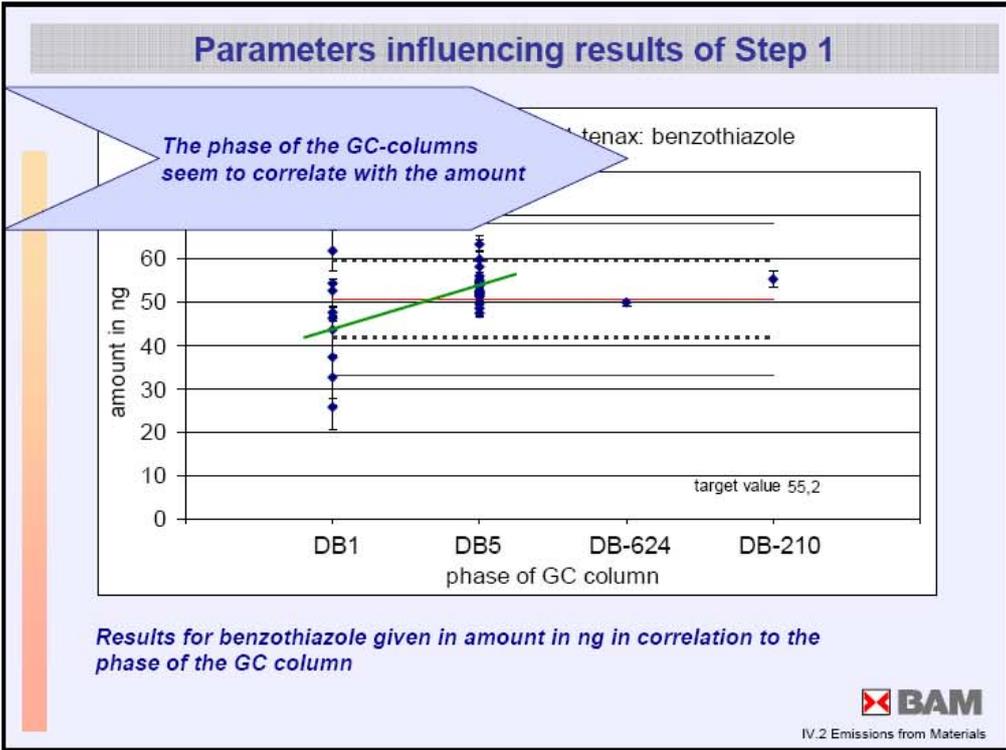
Parameters influencing results of Step 1



Results for dodecane given in amount in ng in correlation to the phase of the GC column



IV.2 Emissions from Materials



Parameters influencing results of Step 1

	complete mean <i>rel. st. dev.</i>	DB-1 mean <i>rel. st. dev.</i>	DB-5 mean <i>rel. st. dev.</i>
methylisobutylketone <i>Target: 53,7</i>	44,7 13,8	42,8 20,5	45,9 9,4
1,3-dichloro-2-propanol <i>Target: 64,2</i>	61,5 20,5	56,1 29,8	64,1 15,9
1,2,3-trimethylbenzene <i>Target: 54,8</i>	50,7 12,1	49,9 13,6	51,0 12,4
dodecane <i>Target: 57,0</i>	56,2 14,3	50,4 15,9	59,5 11,1
benzothiazole <i>Target: 55,2</i>	50,8 15,8	44,6 25,3	53,7 7,3

n (DB-1) = 9 *n (DB-5) = 18*

BAM
IV.2 Emissions from Materials

End Step 1



IV.2 Emissions from Materials

Step 2: Air sampling at BAM chamber

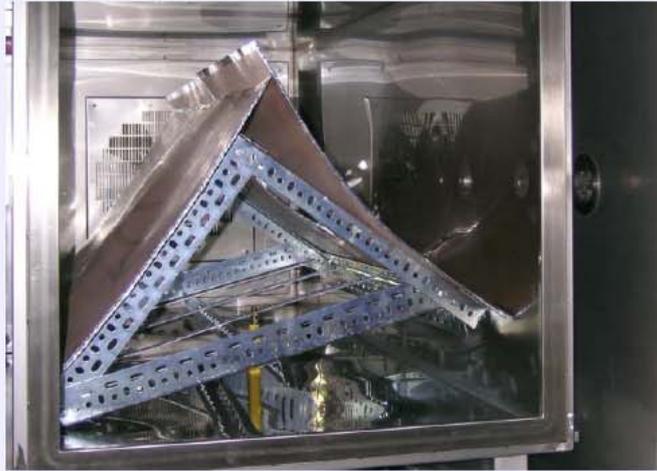
Procedure:

- 4-fold sampling with Tenax tubes for each participant
- Sampling with BAM pumps (flow control) by BAM staff
- Sampling over 4 days
(sampling started 21 days after chamber loading)



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2



1 m³ chamber loaded with flooring and permeation tube



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2



Sampling tubes received from the participants



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2



Control of air flow through all different types of sampling tubes received from the participants



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2

Probenahme 044 & 1 Liter 100 ml/min	Probenahme 025	Probenahme 022	Probenahme 006	Probenahme 009
D13725 1. Probenahme 025 5 Liter mit 80 ml/min	D13773 2. Probenahme 022 5 Liter mit 100 ml/min	DO 14201 1. Probenahme 022 5 Liter mit 100 ml/min	A 24109 2. Probenahme 006 5 Liter mit 100 ml/min	A17706 3. Probenahme 009 5 Liter mit 100 ml/min
D13734 1. Probenahme 025 5 Liter mit 80 ml/min	D13750 2. Probenahme 022 5 Liter mit 100 ml/min	CO 7690 1. Probenahme 022 5 Liter mit 100 ml/min	A 34219 2. Probenahme 006 5 Liter mit 100 ml/min	F071462 3. Probenahme 009 5 Liter mit 100 ml/min
A75104 1. Probenahme 004 4,8 Liter mit 80 ml/min	B00248 2. Probenahme 018 3 Liter mit 100 ml/min	Y48774 1. Probenahme 018 3 Liter mit 100 ml/min	X34139 2. Probenahme 006 5 Liter mit 200 ml/min	F072211 3. Probenahme 009 5 Liter mit 100 ml/min
A40075 1. Probenahme 004 4,8 Liter mit 80 ml/min	D019020 2. Probenahme 001 4 Liter mit 100 ml/min	S75A 1. Probenahme 001 4 Liter mit 100 ml/min	891A 2. Probenahme 006 5 Liter mit 200 ml/min	F073212 3. Probenahme 009 5 Liter mit 100 ml/min
11 1. Probenahme 002 5,8 Liter mit 80 ml/min	18 2. Probenahme 001 4 Liter mit 100 ml/min	S75A 1. Probenahme 001 4 Liter mit 100 ml/min	305A 2. Probenahme 006 5 Liter mit 200 ml/min	DO 25842 1. Probenahme 023 3 Liter mit 100 ml/min
28 1. Probenahme 002 5,8 Liter mit 80 ml/min	38 2. Probenahme 001 4 Liter mit 100 ml/min	16 00284 g 1. Probenahme 020 2 Liter mit 100 ml/min	64282 2. Probenahme 006 5 Liter mit 200 ml/min	DO 25877 2. Probenahme 023 3 Liter mit 100 ml/min
				DO 25814 1. Probenahme 023 3 Liter mit 100 ml/min
				DO 25727 2. Probenahme 022 3 Liter mit 100 ml/min
				21 864419 1. Probenahme 019 PE, Po 2 Liter mit 100 ml/min
				24 864212 2. Probenahme 019 PE, Po 2 Liter mit 100 ml/min
				K 81 3.4. Probenahme 019 K 82 K 83 K 84

Flow chart of one day of sampling

We tried to fulfill all specifications of the participants

Sampling volume between 1 and 9 Liters

Sampling air stream between 40 and 200 ml/min

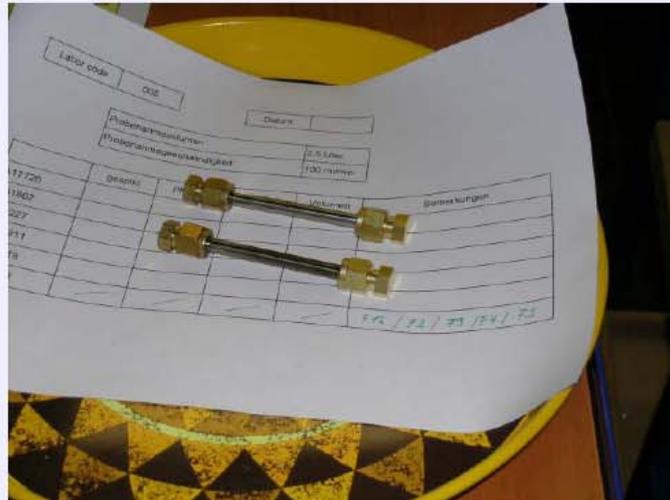
Sampling on 3 days

One further day without d_8 toluene



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2



Sampling protocol with two sampling tubes



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2

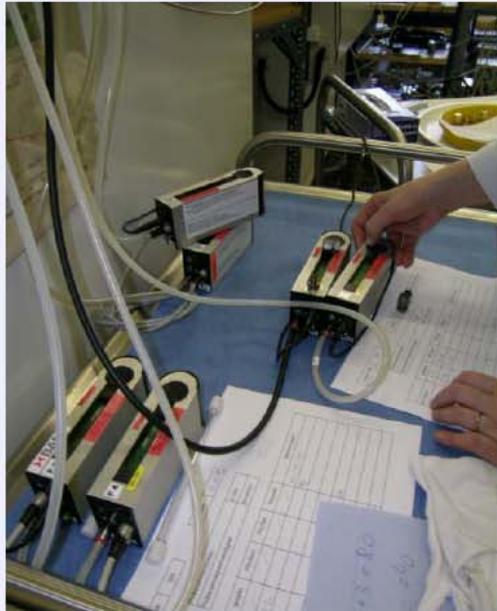


Adding 20 ng cyclodecane on the sampling tubes with 5 min N_2 -stream



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2



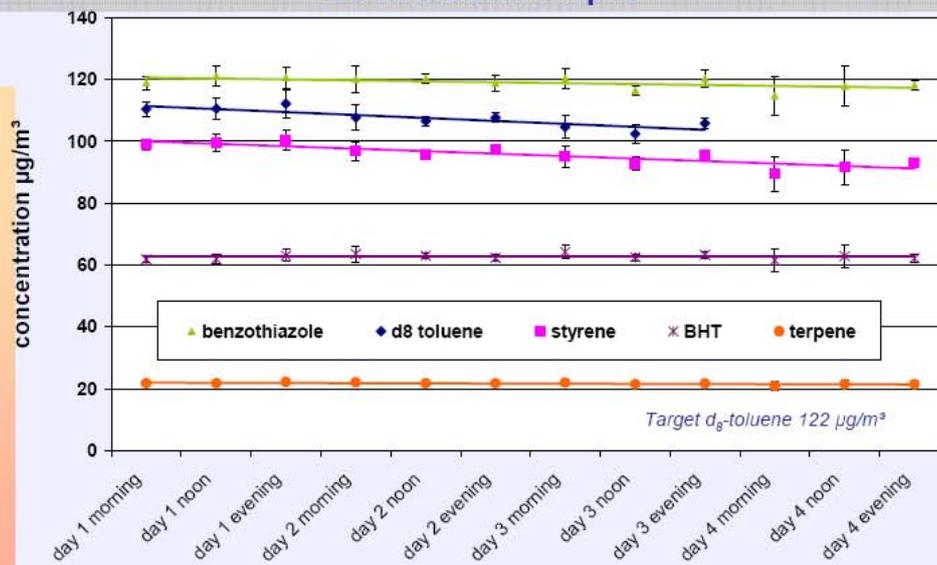
Sampling at the
1m³-chamber
6 tubes in parallel

3 sampling periods
in the morning, at
noon and at the
evening with 4
tubes each for
quality assurance



IV.2 Emissions from Materials

ILS BAM/DIBt step-2



Chamber tests at BAM 12th up to 15th of February



IV.2 Emissions from Materials

Step 2 – standard deviation for BAM control values

compound	mean	st dev	% st dev
toluene d ₈	107,5	4,0	3,7
styrene	95,4	4,2	4,4
cyclohexanone	13,6	0,6	4,7
benzaldehyde	14,2	0,8	5,9
benzothiazole	118,7	3,7	3,1
BHT	62,5	2,1	3,3



IV.2 Emissions from Materials

Standard deviation (average) in % for Step 2 (without outliers)

compound	mean	st dev	% st dev	median
	µg/m ³	µg/m ³		µg/m ³
d ₈ -toluene	108,0	15,3	14,2	108,2
styrene	115,1	12,2	10,6	113,9
cyclohexanone	13,7	3,1	22,4	12,8
benzaldehyd	17,5	3,3	18,8	17,0
benzothiazole	106,5	17,1	16,0	106,6
BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	56,7	16,5	29,1	55,0
cyclodecane	22,0	6,0	27,1	21,0



IV.2 Emissions from Materials

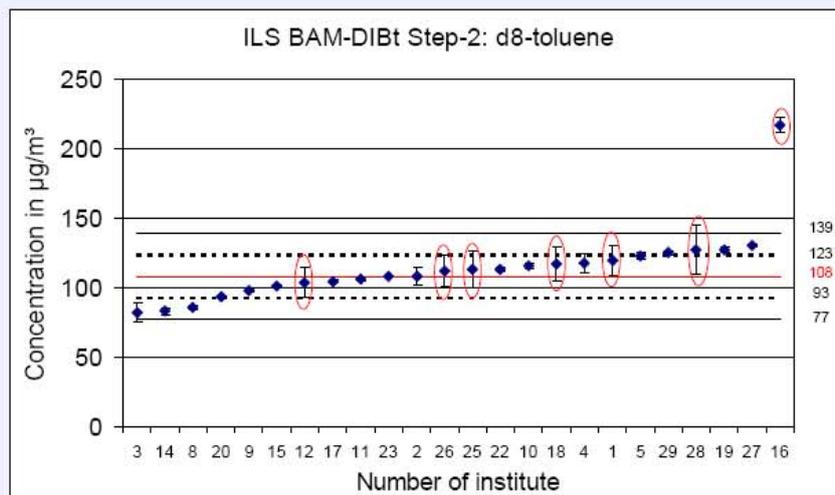
Standard deviation (average) in % for Step 2 (alternative approach without outliers)

compound	mean	st dev	% st dev	median
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$
d8-toluene	109,5	13,6	12,4	110,7
styrene	115,1	11,0	9,5	114,4
cyclohexanone	13,2	2,3	17,6	12,8
benzaldehyd	17,4	2,5	14,4	16,9
benzothiazole	104,3	14,9	14,3	103,0
BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	52,8	12,5	23,6	55,2
cyclodecane	22,5	3,4	15,1	22,3



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 2



Ellipse: Outlier for Cochran or Grubbs test

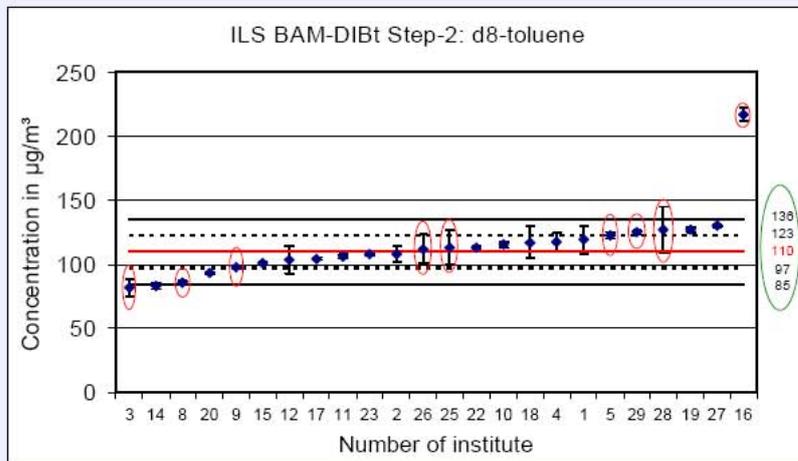
— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 2 - (alternative Approach)



Ellipse: Outlier

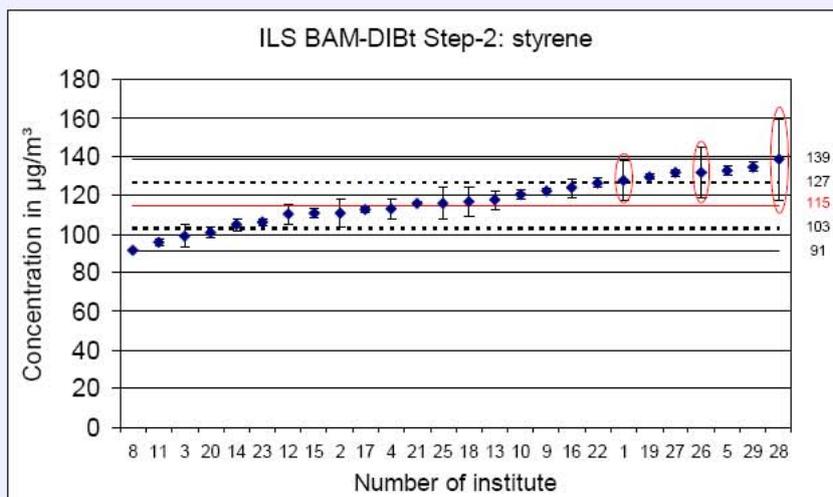
— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 2



Ellipse: Outlier for Cochran or Grubbs test

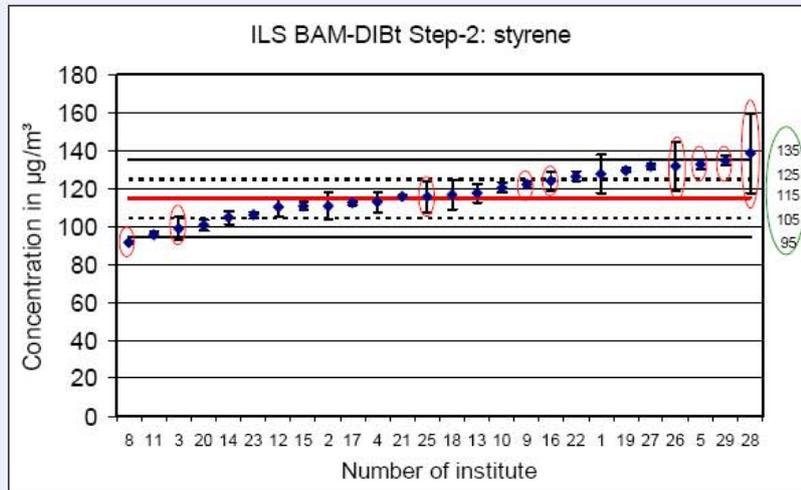
— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 2 - (alternative Approach)



Ellipse: Outlier

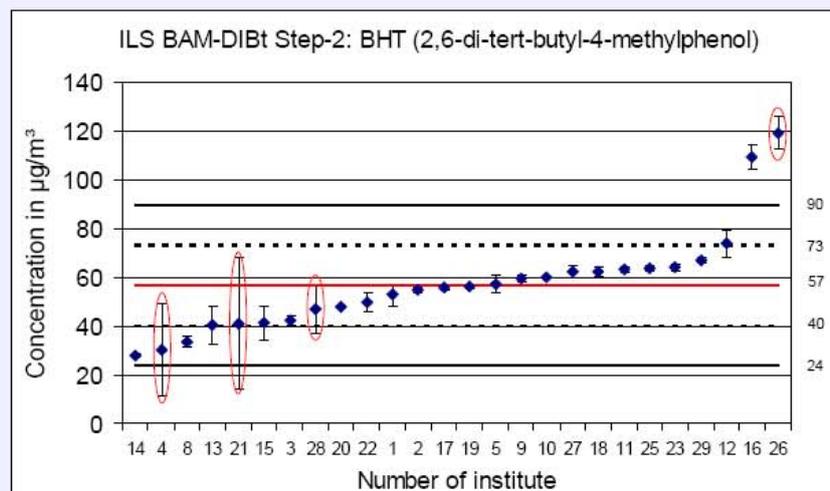
— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 2



Ellipse: Outlier for Cochran or Grubbs test

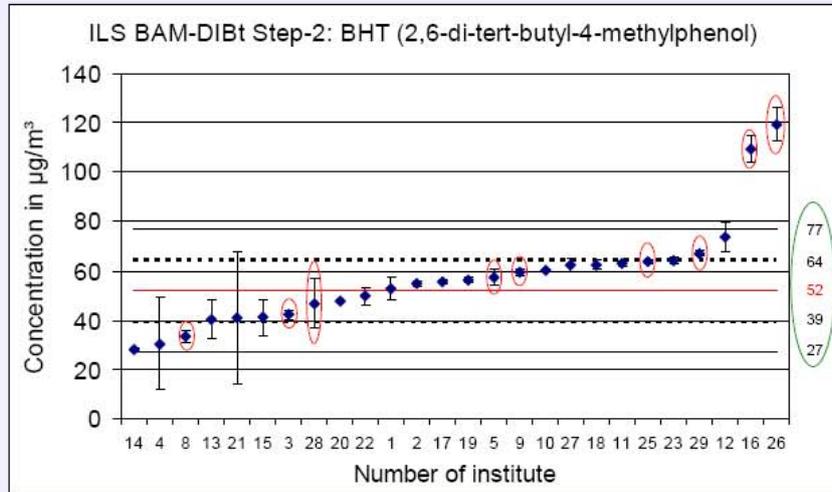
— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 2 - (alternative Approach)



Ellipse: Outlier

— mean value single standard deviation

— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

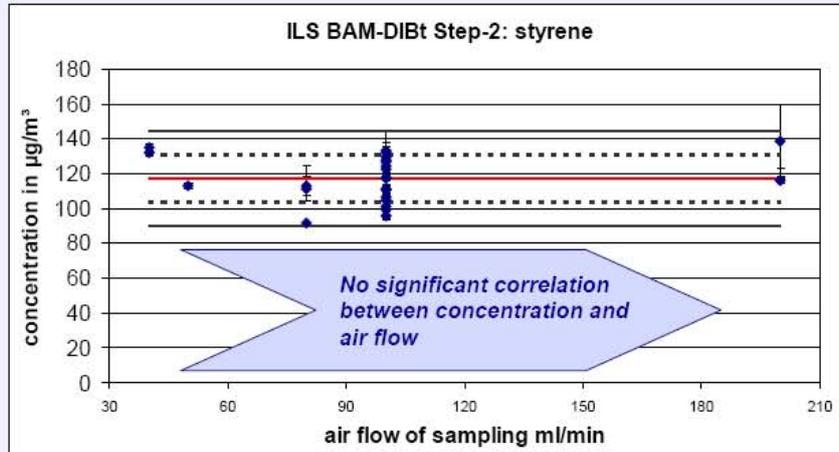
Repeatability standard deviation and reproducibility standard deviation for Step 2 (all Data)

compound	mean	repeat. st dev	reprod. st dev
		S_r	S_R
d δ -toluene	114	7,2	26,7
styrene	117	6,5	13,9
cyclohexanone	14,4	1,5	3,7
benzaldehyd	18,1	3,5	5,3
benzothiazole	113	11,5	38,4
BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	57,0	7,6	21,8
cyclodecane	23,0	3,1	7,3



IV.2 Emissions from Materials

Parameters influencing results of Step 2

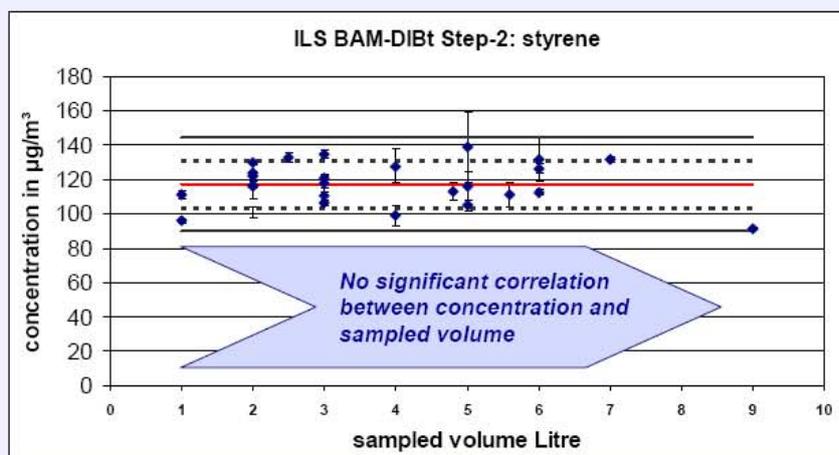


Results for styrene given in concentrations in the chamber in correlation to the air flow through the sampling tubes



IV.2 Emissions from Materials

Parameters influencing results of Step 2



Results for styrene given in concentrations in the chamber in correlation to the sampled volume on the sampling tubes



IV.2 Emissions from Materials

Step 2: influence of parameter

- no significant influence for sampled volume or air flow
- questionnaire unfortunately shows a broad variance of parameters



IV.2 Emissions from Materials

End Step 2



IV.2 Emissions from Materials

Step 3: Emission test chamber measurement

Emission tests in the chambers of each participant



ILS step 3: planned schedule



Step-3: material pre tests

Homogeneity of the VOC emission from the flooring material

Tests in parallel:



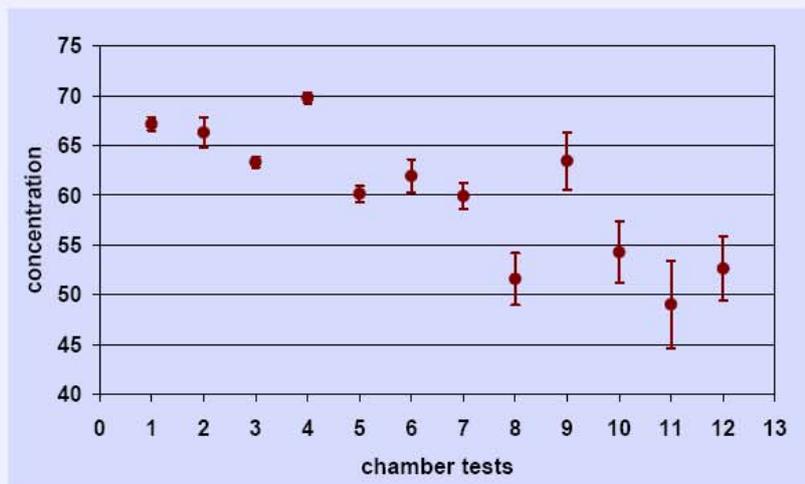
- 12 x 0.02 m³ emission test chambers
- 3-fold analysis (Tenax TDS/GC/MS), day 7
- Markes Thermoextraktor (µ-Chamber)
measurement 22 h after loading



IV.2 Emissions from Materials

Step-3: material pre tests

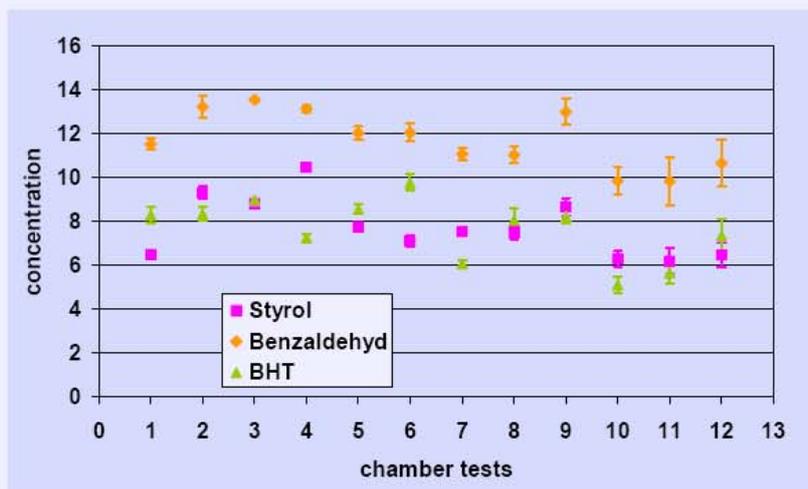
Benzothiazole



IV.2 Emissions from Materials

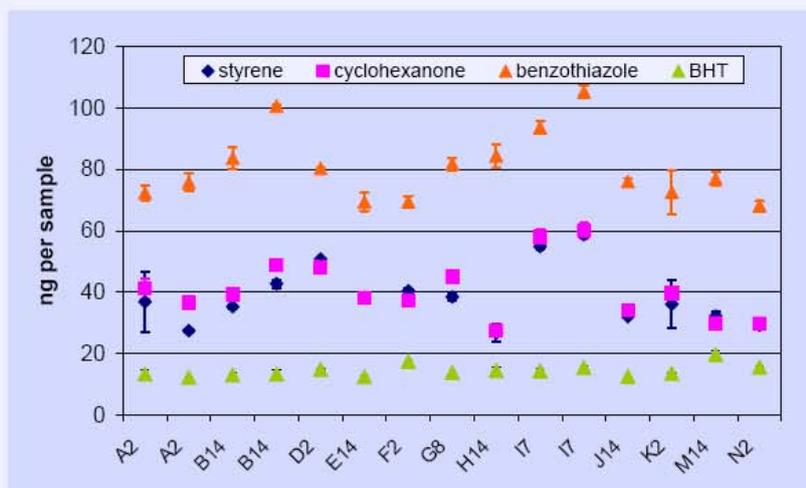
Step-3: material pre tests

3 further compounds



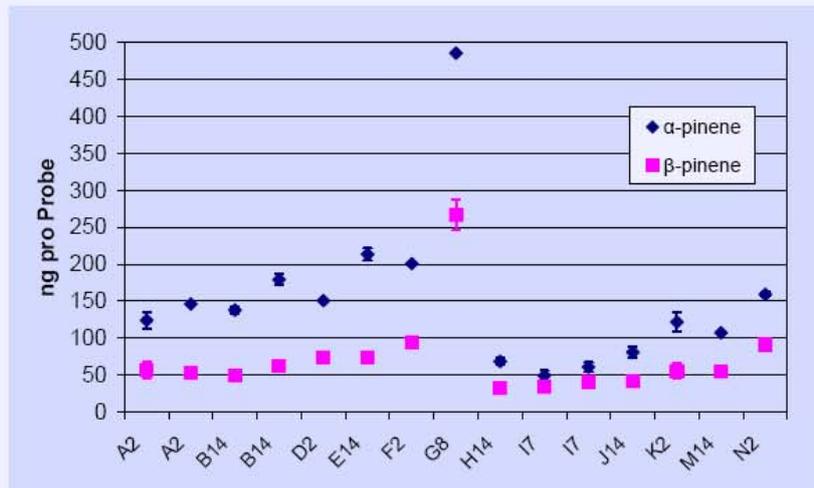
Ringversuch -3- : μ -Chamber Untersuchungen

4- Komponenten



Ringversuch -3- : μ -Chamber Untersuchungen

Terpene



IV.2 Emissions from Materials

Step-3: second material pre tests

New Material

*Homogeneity of the VOC emission from a **sealant** material*

- 12 x 0.02 m³ emission test chambers
- 3-fold analysis (Tenax TDS/GC/MS), day 7



IV.2 Emissions from Materials

Step 3: Sealant pre test

Mean, standard deviation and median of 12 fold chamber test at `BAM

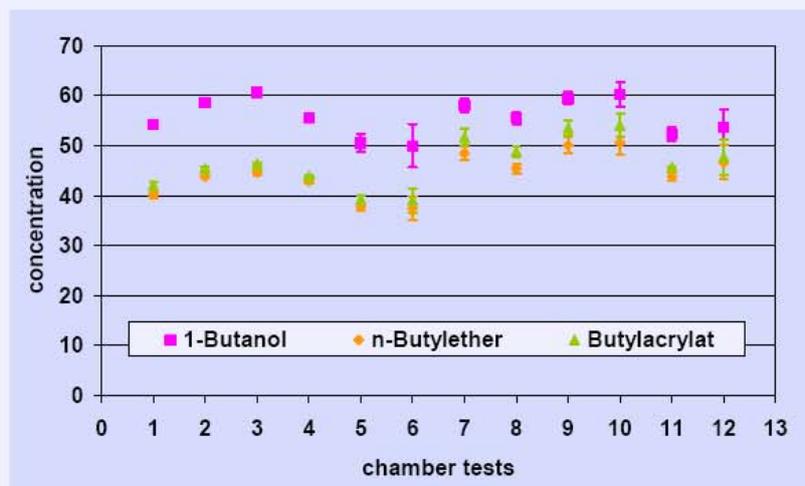
	mean	st dev	st dev %	median
1-Butanol	56,2	6,1	3,4	55,5
1,2-Ethanediol	612,7	8,5	52,0	584,5
Acetic acid butyl ester	17,7	12,3	2,2	17,6
n-Butylether	44,9	8,7	3,9	44,5
Propenoic acid butyl ester	47,1	9,9	4,7	46,3
Propanoic acid butyl ester	9,5	7,9	0,8	9,5
Butanoic acid butyl ester	5,6	8,5	0,5	5,6



IV.2 Emissions from Materials

Step 3: Sealant pre test

3 compounds tested 12 – fold in emission test chambers at BAM



IV.2 Emissions from Materials

Step 3: Emission test chamber measurement



Final Plan:

- Measurement in the test chamber(s) of each participant
- Loading in the week starting on 24. Sept. 2007
- Air sampling on 7th day
- Parallel testing in two identical chambers (if possible)
- Fourfold sampling for each test
- Twofold sampling with BAM tubes for one chamber test



IV.2 Emissions from Materials

Step 3: shipment of test material



IV.2 Emissions from Materials

Step 3: preparation of test material for chamber test



IV.2 Emissions from Materials

Step 3: parallel shipment of Tenax tubes

Tenax tubes shipped by BAM

- 3 tubes send to all participants
- Loading of two tubes at 7th day
- Both tubes on one chamber
- Last tube field blank (no requirement / replacement tube)



IV.2 Emissions from Materials

Results for step 3 - participants

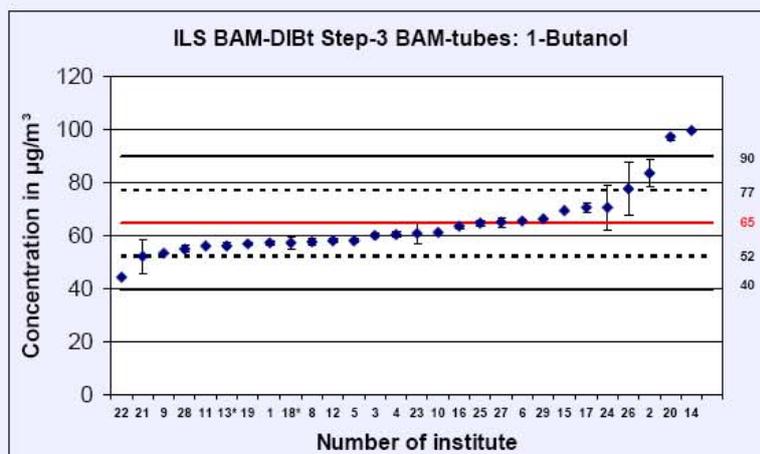
Mean, standard deviation and median *all Data BAM tubes*

	mean	st dev.	% st dev	median
1-butanol	63	10	16	61
1,2 ethanediol	659	184	28	643
butyl acetate	20	4	22	20
dibutyl ether	54	9	16	52
acrylic acid butyl ester	54	9	17	52



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 3

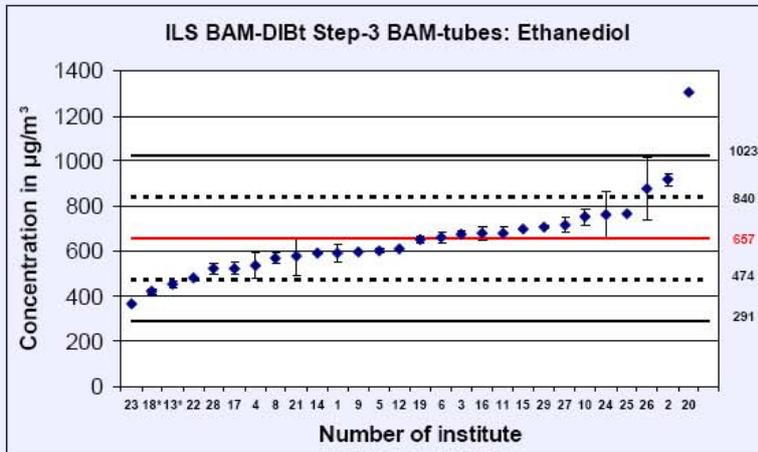


— mean value single standard deviation
 — twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 3



— mean value single standard deviation
 — twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Repeatability standard deviation and reproducibility standard deviation for Step 3 (all Data BAM tubes)

compound	mean	repeat. st dev	reprod. st dev
		S_r	S_R
1-butanol	64,83	1,28	13,04
1,2 ethanediol	641	25,13	123,91
butyl acetate	20,58	1,18	3,72
dibutyl ether	55,60	2,36	9,23
acrylic acid butyl ester	55,14	2,77	9,52



IV.2 Emissions from Materials

Results for step 3

Mean, standard deviation and median (all data)

compound	mean	st dev.	% st dev	median
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1-butanol	58	12,2	21	56
1,2 ethanediol	506	316	62	476
butyl acetate	17	4,5	27	18
dibutyl ether	42	9,0	21	42
acrylic acid butyl ester	41	9,3	23	41



IV.2 Emissions from Materials

Results for step 3

Mean, standard deviation and median (without outliers)

compound	mean	st dev.	% st dev	median
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1-butanol	56	11,3	20	55
1,2 ethanediol	431	164	38	468
butyl acetate	17	3,5	20	18
dibutyl ether	41	8,2	20	41
acrylic acid butyl ester	40	9,1	23	41



IV.2 Emissions from Materials

Results for step 3

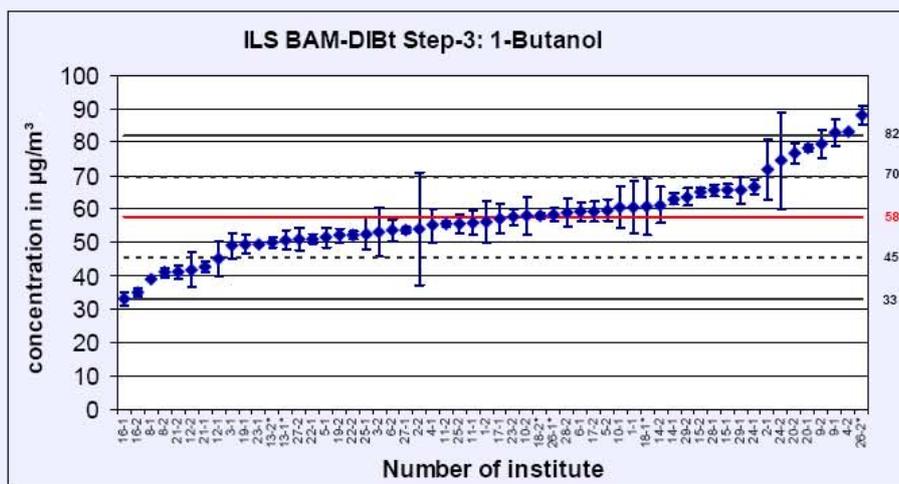
Mean, standard deviation and median
(alternative approach, without outliers)

compound	mean	st dev.	% st dev	median
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1-butanol	58,4	8,5	14,5	58,8
1,2 ethanediol	478	123	26	492
butyl acetate	17,8	2,7	15,0	18,0
dibutyl ether	43,3	6,3	14,6	43,2
acrylic acid butyl ester	41,6	6,9	16,7	41,6



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 3

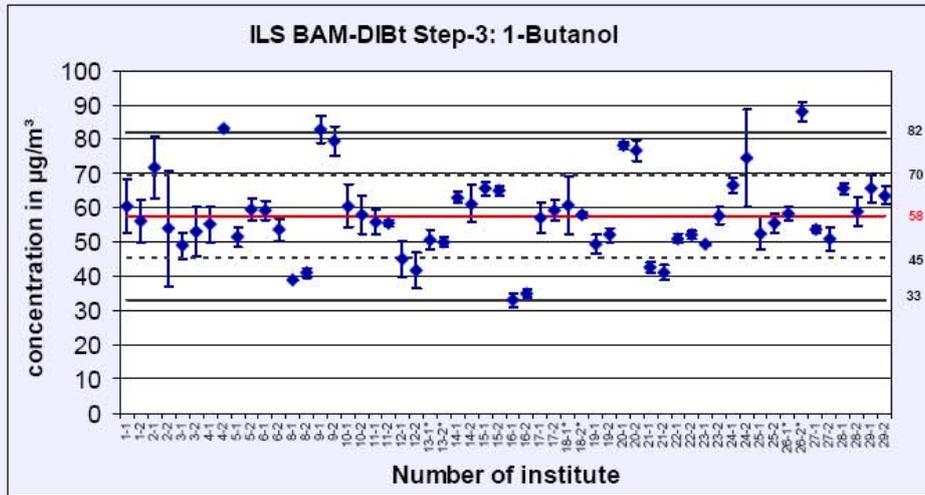


— mean value - - - - single standard deviation
— twofold standard deviation



IV.2 Emissions from Materials

Results for Step 3



IV.2 Emissions from Materials

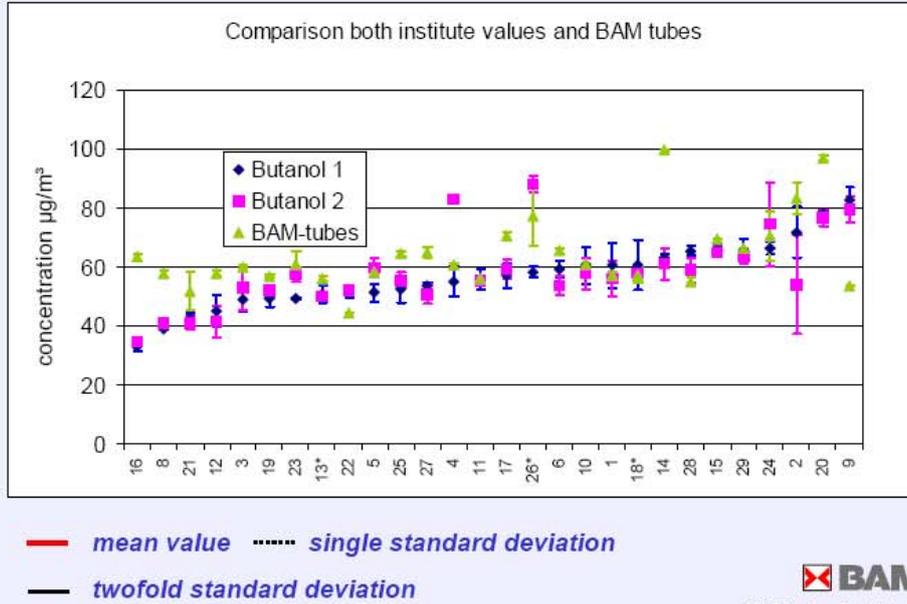
Repeatability standard deviation and reproducibility standard deviation for Step 3 (all Data)

compound	mean	repeat. st dev	reprod. st dev
		S_r	S_R
1-butanol	57,5	5,56	15,54
1,2 ethanediol	493	100,23	430,18
butyl acetate	17,0	1,57	6,08
dibutyl ether	42,0	3,38	11,60
acrylic acid butyl ester	40,4	3,28	12,35

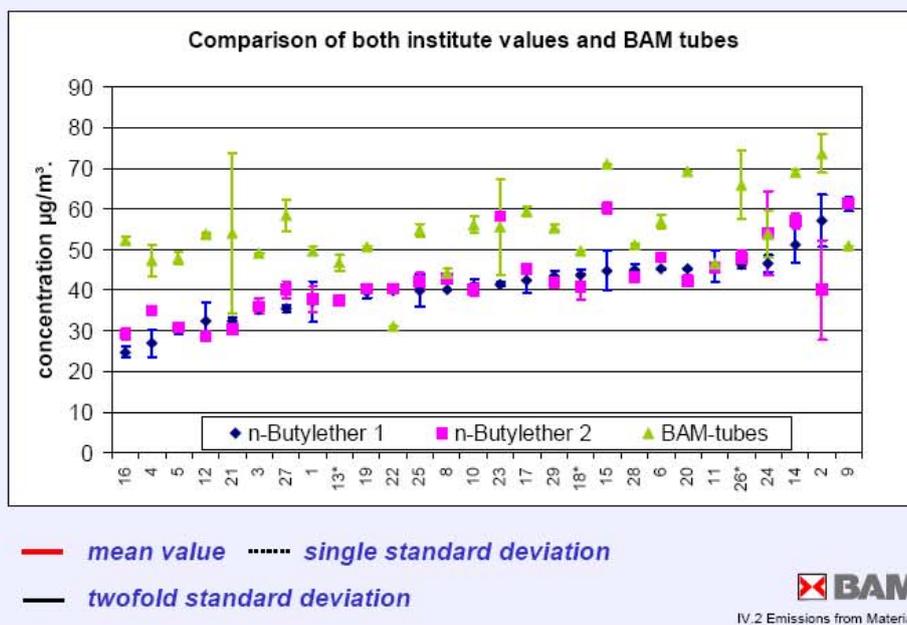


IV.2 Emissions from Materials

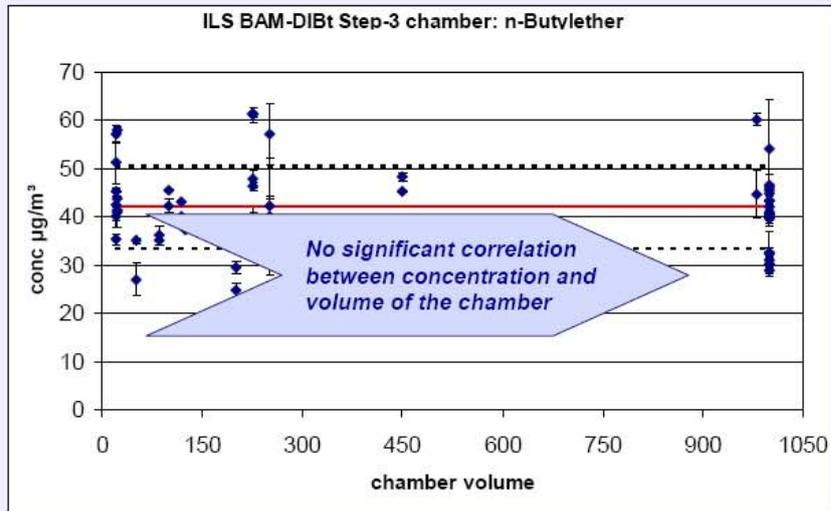
Results for Step 3



Results for Step 3



Parameters influencing results of Step 3



Results for n-butylether given in concentrations in the chamber in correlation to the volume of the chamber



IV.2 Emissions from Materials

Many thanks



Team of BAM for interlaboratory study



IV.2 Emissions from Materials

Thanks to all of you

For your engagement and participation in this study
For your tolerance to our requirements
For your delivery of data

Thanks to Mr. Bremser for his engagement

And to all of you for your attention



IV.2 Emissions from Materials

7.6. Fragebögen zu den Schritten 1, 2 und 3

7.6.1. Fragebogen zu Schritt 1

Testing Laboratory

Lab Code

Please give short particulars to your equipment and measurement conditions.

Analyses of VOC standard solutions

Tenax sorption tube preparation

- o gaseous spiking with the aid of a GC injection unit

GC System :

GC injector temperature parameters:

gas flow [mL min^{-1}] ; [100 mL min^{-1}]¹:

injection volume [μL]:

type of syringe:

syringe maximum capacity [μL]:

syringe readable scale division ; [$0.1 \mu\text{L}$]¹:

time of calibration [min]:

Please report any difficulties with blank values:

o	spiking by direct fluid injection onto Tenax	
	injection volume [μL]:	
	type of syringe:	
	syringe maximum capacity [μL]:	
	syringe readable scale division [$0.1 \mu\text{L}$] ¹ :	

¹ ISO 16000-6

	gas flow [mL min ⁻¹]:	
	Please describe how the solvent was removed:	

Please report any difficulties with blank values:

Analysis – Tenax-TDS-GC-MS

GC system

- Agilent
- Perkin Elmer
- Varian
- others:

GC Carrier Gas

- helium
- other

Thermal desorption unit

- Perkin Elmer
- Gerstel
- Markes
- other:

-	temperature programme:	
-	splitless / split	
-	split-ratios:	
-	purge time [min]:	
-	gas flow [ml min ⁻¹]:	
-	transferline temperature:	

Cooling unit

-	temperature programme:	
-	purge time [min]:	
-	splitless / split	
-	split-ratios	
-	gas flow [ml min ⁻¹]:	

<input type="checkbox"/>	liner with filling -> type of filling:	
<input type="checkbox"/>	liner without filling	

GC-Column

-	Type:	
-	Length:	
-	Internal Diameter:	
-	Film thickness:	

GC Oven

Temperature programme:

Transferline temperature [°C]:

Date of analysis:

Analysis - Fluid injection of standard solutions - GC-MS

GC system

- as per section 1.2
 other:

GC Carrier Gas

- helium
 other:

GC Injector

- PTV
 Other: _____

- temperature programme:
- purge time [min]:

- split-ratios
- gas flow [ml min^{-1}]:

liner with filling -> type of filling:

liner without filling

GC-Column

- Type:
- Length:
- Internal Diameter:
- Film thickness:

GC Oven

Temperature programme:

Transferline temperature [$^{\circ}\text{C}$]:

Injection volume [μL]:

Date of analysis:

Manufacturer of pure standards used for the analyses:

Concentration range of target analytes in [$\mu\text{g mL}^{-1}$]*

Lowest concentration [$\mu\text{g mL}^{-1}$]:

Highest concentration [$\mu\text{g mL}^{-1}$]:

*only should be filled in if different from the protocol instructions. Please comment any change of concentration.

Please add one chromatogram of the lowest concentration of your standard solution used for calibration (TDS-GC-MS and fluid injection, resp.). Please add also chromatograms of each analysis of the standard solution (TDS-GC-MS and fluid injection-GC-MS, respectively). Please identify all peaks you have used to calibrate and to identify the target analytes! Please add also a print-out of your calibration curve for each target analyte.

Indicate clearly your Lab Code (LXXX) on each chromatogram and print-out.

Coefficient of variation of the calibration curve [%]:

	[%]
Methylisobutylketone	
2-Ethyl-1-hexanol	
Dodekane	
Diethylenglykolmonobutylether	
Caprolactam	
Styrene	
1,3-Dichloropropanol	
Benzaldehyde	
1,2,3 Trimethylbenzene	
Longifolene	
BHT	

General remarks (operator change during analyses, missing results, comments, difficulties etc.):

7.6.2. Fragebogen zu Schritt 2

Testing Laboratory

Lab Code

For correct interpretation of the results of the interlaboratory study (ILS) it is very important for us, that you compare the results of your laboratory with the target and median values resulted in the ILS. We request your analysis of the data for a better interpretation of the results and especially for a better understanding of high variances and outliers.

Please give short particulars to your equipment and measurement conditions.

- Analysis – Tenax-TDS-GC-MS
 - GC system
 - Agilent
 - Perkin Elmer
 - Varian
 - others:
 - GC Carrier Gas
 - helium
 - other
 - Thermal desorption unit
 - Perkin Elmer
 - Gerstel
 - Markes
 - other:

-	temperature programme:	
-	splitless / split	
-	split-ratios:	
-	purge time [min]:	
-	gas flow [ml min ⁻¹]:	

-	transferline temperature:	
---	---------------------------	--

- Cooling unit

-	temperature programme:	
-	purge time [min]:	
-	splitless / split	
-	split-ratios	
-	gas flow [ml min ⁻¹]:	

<input type="checkbox"/>	liner with filling -> type of filling:	
<input type="checkbox"/>	liner without filling	

- GC-Column

-	Type:	
-	Length:	
-	Internal Diameter:	
-	Film thickness:	

- GC Oven

Temperature programme:

Transferline temperature [°C]:

- Detector system

<input type="checkbox"/>	mass spectrometer	Producer:	
		Type:	
<input type="checkbox"/>	other	Producer:	
		Type:	

- Date of analysis:

- Manufacturer of pure standards used for the analyses:

- Concentration range of target analytes in [$\mu\text{g mL}^{-1}$]

Lowest concentration [$\mu\text{g mL}^{-1}$]:

Highest concentration [$\mu\text{g mL}^{-1}$]:

Please add one chromatogram of your analysis of each of the tubes sampled at our chamber. Please identify all compounds we asked for in your analysis. Try to identify all other compounds with approximately higher concentrations than 2 or 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and quantify them with the response of toluene (native). Please send us your retention time and the mass spectrum of other compounds identified.

Please add one chromatogram of the lowest concentration of your standard solution used for calibration (TDS-GC-MS and fluid injection, resp.).

Please identify all peaks you have used to calibrate and to identify the target analytes!

Please add also a print-out of your calibration curve for each target analyte.

Indicate clearly your Lab Code (LXXX) on each chromatogram and print-out.

- Coefficient of variation of the calibration curve [%]:

	[%]
Methylisobutylketone	
2-Ethyl-1-hexanol	
Dodekane	
Diethylenglykolmonobutylether	
Caprolactam	
Styrene	
1,3-Dichloropropanol	
Benzaldehyde	
1,2,3 Trimethylbenzene	
Longifolene	
BHT	

- General remarks (operator change during analyses, missing results, comments, difficulties etc.):

Date:

responsible person:

7.6.3. Fragebogen zu Schritt 3

Laboratory

Lab Code

000

For correct interpretation we request your analysis of the data for a better interpretation of the results and especially for a better understanding of high variances and outliers.

Please give short particulars to your equipment and measurement conditions.

Sample preparation

Number of sealant cartridge(s) used

Length of aluminium profile used²

	cm	chamber test 1
	cm	chamber test 2
optional ³ :	cm	chamber test 3
	cm	chamber test 4

Weight of sealant used to fill profile (if available)

	g	chamber test 1
	g	chamber test 2
optional	g	chamber test 3
	g	chamber test 4

Remarks to sealant preparation

² can be different in relation to chamber volume and air exchange rate

³ several participants plan to make more than 2 chamber tests, if you want you can give us your results of these tests too.

Chamber conditions

Chamber volume

Chamber 1 m3
 Chamber 2 m3

optional
 Chamber 3 m3

Air exchange rate

Chamber 1 h-1
 Chamber 2 h-1

optional
 Chamber 3 h-1

Control of air exchange rate via

<input type="checkbox"/>	tracer gas
<input type="checkbox"/>	inlet measurement
<input type="checkbox"/>	inlet - outlet measurement
<input type="checkbox"/>	calibrated mass flow controller
<input type="checkbox"/>	other

climatic conditions

Chamber 1	temperature	°C	±	°C
	relative humidity	%	±	%
Chamber 2	temperature	°C	±	°C
	relative humidity	%	±	%

optional Chamber 3	temperature	°C	±	°C
	relative humidity	%	±	%

Control of climatic conditions via

<input type="checkbox"/>	internal sensor (originally installed in chamber)
<input type="checkbox"/>	external sensor (measurement in the chamber)
<input type="checkbox"/>	internal and external sensor
<input type="checkbox"/>	other

Air velocity

Chamber 1 m s-1
 Chamber 2 m s-1

optional
Chamber 3

m s⁻¹

Control of air velocity via	<input type="checkbox"/>	hot wire
	<input type="checkbox"/>	film anemometer
	<input type="checkbox"/>	other

- Sampling device

Manufacturer of air sampling pump

Used air flow for sampling

mL min⁻¹

Used volume for Tenax-sampling

Litre

internal Air flow

mass flow controller

control of sampling

needle valve

pump via

other

Additional control of air sampling volume? Yes

No

Which type of control unit?

- Remarks to chamber test

- Analysis – Tenax-TDS-GC-MS

- GC system

Agilent

Perkin Elmer

Varian

others:

- GC Carrier Gas

helium

other

- Thermal desorption unit

Perkin Elmer

Gerstel

Markes

other:

temperature programme:	
temperature hold:	

valve temperature:	
flow path temperature:	
splitless / split	
split-ratios:	
purge time [min]:	
gas flow [mL min ⁻¹]:	
transferline temperature:	

○ Cooling unit

temperature programme:	
cooling temperature	
purge time [min]:	
splitless / split	
split-ratios	
gas flow [mL min ⁻¹]:	

liner with filling	<input type="checkbox"/>	type of filling:
liner without filling	<input type="checkbox"/>	

○ GC-Column

Type:	
Length:	m
Internal Diameter:	mm
Film thickness:	µm

- GC Oven

Temperature programme:
Transferline (GC to MS) temperature [°C]:

- Detector system

mass spectrometer	Producer:
	Type:
Temperature in MS	Source: °C; Quad: °C
	other Temp zones: with °C

- Date of analysis:
- Manufacturer of pure standards used for the analyses:

<i>1-butanol</i>	
<i>1,2 ethanediol</i>	
<i>butyl acetate</i>	
<i>dibutyl ether</i>	
<i>acrylic acid butyl ester</i>	
<i>toluene</i>	

- Concentration range of target analytes in [$\mu\text{g mL}^{-1}$]

Lowest concentration [$\mu\text{g mL}^{-1}$]:

Highest concentration [$\mu\text{g mL}^{-1}$]:

Please add one chromatogram of your analysis of each of your chamber tests.

Please identify all compounds we asked for in your chromatogram. Try to identify all other compounds with approximately higher concentrations than 2 or 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and quantify them with the response of toluene (native). Please send us your retention time and the mass spectrum of other identified compounds.

Please add one chromatogram of the lowest concentration of your standard solution used for calibration.

**Please identify all peaks you have used to calibrate and to identify the target analytes!
Please add also a print-out of your calibration curve for each target analyte.**

Indicate clearly your Lab Code (LXXX) on each chromatogram and print-out.

- General remarks (operator change during analyses, missing results, comments, difficulties etc.):

Date:

responsible person:

7.7. Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

	Anforderung	Zutreffend es bitte ankreuzen	Erläuterungen	Verfahren
Teil I: Basisanforderungen				
1	Unparteilichkeit			
	Die Prüfstellen müssen unabhängig sein, d.h. sie müssen frei von wirtschaftlichen Interessen einzelner Hersteller handeln (obligatorisch)			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
2	Akkreditierungen			
	nach EN ISO/IEC 17025 einschl. Prüfkammeruntersuchungen (obligatorisch)			Vorlage der Anlagen der Akkreditierungsurkunde
3	Nachweis der Erfahrung			
3a)	Teilnahme an Ringversuchen. Es muss die erfolgreiche Teilnahme an mind. drei der aufgeführten Ringversuche oder Laborvergleichsversuche nachgewiesen werden.			
	VOCEM 1997/98 / Bodenbeläge			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BAM RAL UZ 38, 1998 / Möbel			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	Nordic round robin test 1999 / Lacke			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.

Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

	<i>Anforderung</i>	<i>Zutreffend es bitte ankreuzen</i>	<i>Erläuterungen</i>	<i>Verfahren</i>
	GEV1, 2000 / Kleber			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	GEV2, 2003 / Kleber			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2002 / VOC in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2003 / VOC in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2004 / VOC in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2005 / VOC in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2006 / VOC in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2007-1 / VOC mit Tenax			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2007-2 / VOC mit Tenax und Probenahme			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2008-1 / VOC mit Tenax			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	BGIA 2008-2 / VOC mit Tenax und Probenahme			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	Regierungspräsdium Stuttgart-LGA, 2006 / Aldehyde in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.

Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

Anhang ILS DIBT/BAM

	<i>Anforderung</i>	<i>Zutreffend es bitte ankreuzen</i>	<i>Erläuterungen</i>	<i>Verfahren</i>
	Regierungspräsidium Stuttgart-LGA, 2007 / Aldehyde in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	DIBt 2004 / Bodenbeläge in Kammer			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
	DIBt 2005 / 1) VOC in Lösung, 2) VOC gespikte TENAX-Röhrchen			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
	DIBt 2006 / Aldehyde in Lösung			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
	BAM / DIBt ILS 2006 u. 2007 / 1) VOC in Lösung, 2) auf TENAX-Röhrchen aus Kammerluft, 3) Dichtung in Kammer			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
	BAM-ExQMS (2008 - 10) 1) VOC in Lösung 2) VOC auf Tenax gespiked 3) VOC auf Tenax aus Kammerluft			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
	andere			Bitte ankreuzen, falls zutrifft, sowie entsprechende Nachweise vorlegen.
3b)	Vorlage von mind. drei Prüfberichten über VOC-Emissionsprüfungen an Bauprodukten aus verschiedenen Zeiträumen, jedoch nicht älter als drei Jahre			Bitte ankreuzen, falls zutrifft und Prüfberichte vorlegen (ggf. Auftraggeber schwärzen).
3c)	Veröffentlichungen, Vorträge			informativ

Seite A102

Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

	Anforderung	Zutreffend es bitte ankreuzen	Erläuterungen	Verfahren
4	Technische Ausstattung			
4a)	Prüfung aus einer Hand: Die Prüfzelle muss technisch derart ausgerüstet sein, dass sie Prüfkammertest und Analytik in einem Labor, an nicht regional unterschiedlichen Standorten durchführen kann. Eine Unterauftragvergabe der gesamten Emissionsprüfung oder einzelner Teilschritte ist nicht erlaubt.			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
4b)	Technische Ausstattung für die VOC, VVOC und SVOC-Emissionsprüfung nach (EN) ISO 16000-3, -6, -9, -10 u. -11			
	Prüfkammern: Wände aus Stahl			Bitte Anzahl und Größe angeben.
	Prüfkammern: Wände aus Glas			Bitte Anzahl und Größe angeben.
	Thermodesorptions-System			Bitte Hersteller und Anzahl angeben.
	GC-System			Bitte Hersteller und Anzahl angeben.
	Säulentyp (schwach polar oder unpolar)			Bitte angeben, mit welchem Säulentyp gearbeitet wird.
	Detektor für Analytik nach ISO 16000-6			Bitte Art, Hersteller und Anzahl angeben.
	HPLC-System			Bitte Hersteller und Anzahl angeben.

Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

	Anforderung	Zutreffend es bitte ankreuzen	Erläuterungen	Verfahren
	Detektor für Analytik nach ISO 16000-3			Bitte Art, Hersteller und Anzahl angeben.
4c)	Technische Ausrüstung für Kurzzeitmessungen			
	Microchamber			Bitte Art, Hersteller und Anzahl angeben.
	Thermoextraktor			Bitte Art, Hersteller und Anzahl angeben.
4d)	Technische Ausrüstung für Formaldehyd in Holzwerkstoffen nach EN 717-1			
	Prüfkammer nach EN 717-1			Bitte Art, Größe und Anzahl angeben.
	Prüfkammern: Wände aus Stahl			Bitte Anzahl und Größe angeben.
	Prüfkammern: Wände aus Glas			Bitte Anzahl und Größe angeben.
	Prüfkammern mit Wänden aus anderem Material?			Bitte Anzahl, Größe und Wandmaterial angeben.
	Analytik nach EN 717-1			Bitte Hersteller und Anzahl angeben.
	Technische Ausrüstung für Formaldehyd in Holzwerkstoffen nach EN 717-2			Bitte ankreuzen, falls vorhanden und einsatzbereit. Bitte auch Anzahl angeben, ggf. weitere Erläuterungen.

Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

	Anforderung	Zutreffend es bitte ankreuzen	Erläuterungen	Verfahren
	Technische Ausrüstung für Formaldehyd nach EN 120			Bitte ankreuzen, falls vorhanden und einsatzbereit. Bitte auch Anzahl angeben, ggf. weitere Erläuterungen
4e)	Vorhandensein der NIK-Substanzen als Standards			Bitte geben Sie die Anzahl der vorhandenen Komponenten an!
	Vorhandensein der Substanzen der K-Stoffliste (rot markierte Verbindungen aus der "carcinogenic substances" Liste aus der Adam-Auswertemaske)			Bitte geben Sie die Anzahl der vorhandenen Komponenten an!
4f)	Laborbegehung und -begutachtung			Einverständnis der Prüfstelle zu einer Begutachtung entweder durch das DIBt, die BAM oder einen Dritten (es sei denn, Labor, Laborausstattung und Personal sind bereits bekannt).
5	sonstiges			
	Wurde schon nach dem AgBB-Schema gearbeitet?			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
	Grundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen" bekannt?			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
	ADAM bekannt? Wenn ja, wird es bereits eingesetzt?			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.
	DIBt-RL 100 bekannt?			Bitte ankreuzen, falls zutrifft.

Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

	Anforderung	Zutreffend es bitte ankreuzen	Erläuterungen	Verfahren
Teil II: Prüftechnische Nachweise				
6	Erfolgreiche Teilnahme an einem Rundversuch der BAM im Zweijahresrhythmus			Bitte Nachweise vorlegen. Für eine erfolgreiche Teilnahme muss der Z-Score bei 80% der Analyten zwischen +2 und -2 (einschließlich) liegen. Ist die Standardabweichung größer als 30 %, so wird für die Berechnung des Z-Scores die Standardabweichung auf 30 % (Horowitz) festgesetzt. Die Berechnung der Z-Scores erfolgt mit Hilfe der Software "ProLab". Für die Auswertung wird dabei das "LAWA-Kriterium" benutzt.
Teil III: Kontinuierliche Qualitätssicherung				
7	Erfahrungsaustausch			Bitte ankreuzen, wenn Sie zustimmen.
	Die Prüfstelle verpflichtet sich am Erfahrungsaustausch der Prüfstellen für Emissionsprüfungen auf eigene Kosten teilzunehmen. Die entsprechenden Sitzungen werden entweder vom DIBt oder von den Prüfstellen einberufen.			

Kriterienkatalog zur Feststellung der Fachkompetenz für Emissionsprüfungen von Bauprodukten im Rahmen von Zulassungsprüfungen für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Bodenbeläge

	<i>Anforderung</i>	<i>Zutreffend es bitte ankreuzen</i>	<i>Erläuterungen</i>	<i>Verfahren</i>
8	Regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen			
	Die Prüfstelle verpflichtet sich, regelmäßig an Ring-versuchen für VOC Thermo-desorptions-Messungen teilzunehmen. Neben der Teilnahme an den Ringversuchen der BAM ist es erforderlich, jährlich an mindestens einem weiteren Ringversuch teilzunehmen. Gibt das DIBt keinen speziellen Versuch vor, so wird die Teilnahme an den vom BGIA angebotenen Ringversuchen empfohlen (siehe http://www.dguv.de/bgia/de/fac/ring/organ/index.jsp).			Bitte ankreuzen, wenn Sie zustimmen.
	Name der Prüfstelle:			
	Adresse der Prüfstelle, die die Prüfungen durchführt:			
	Name des Prüfstellenleiters:			
				Ort, Datum und Unterschrift