



NA 119 Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

[NA 119-01-03 AA](#) Arbeitsausschuss Wasseruntersuchung (CEN/TC 230, ISO/TC 147)

E-Mail des Bearbeiters im DIN: andreas.paetz@din.de

DIN 38407-36 PSM HPLC-MS Validierungsdokument 2014-03

Datum des Dokumentes	2014-03-12
Aktion	Info
Herkunft des Dokumentes	NA 119-01-03-02-16 AK "LC-MS/MS-Verfahren"
Pages	64

Validierungsdokument

zu

DIN 38407-36

**„Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutz-
mittelwirkstoffe und von anderen organischen
Stoffen in Wasser durch
Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
und
massenspektrometrischer Detektion
nach Direktinjektion (F 36)“**

März 2014

Inhalt	Seite
1 Allgemeine Angaben zur Bearbeitung des Verfahrens	6
1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung	6
1.2 Obmann und stellvertretender Obmann	6
1.3 Liste der Arbeitskreismitglieder und ständige Gäste	6
2 Anwendungsbereich	8
2.1 Erfasste Parameter	8
2.2 Arbeitsbereich.....	9
3 Grundlagen des Verfahrens	10
4 Störungen	10
4.1 Störungen bei der Probenahme und der Probenvorbehandlung	10
4.2 Störungen bei der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie	10
5 Reagenzien und Geräte	10
5.1 Herstellung von Kalibrierproben	10
5.2 Haltbarkeit von Stammlösungen und Zwischenverdünnungen.....	11
5.3 Bezugsquellen für Referenzsubstanzen und Lösungen	12
5.4 HPLC-Säulen und chromatographische Bedingungen	12
5.5 Massenspektrometer	18
6 Probenahme und Probenvorbehandlung	19
6.1 Probenvorbehandlung	19
6.2 Lagerung von Proben	22
7 Durchführung des Analysenverfahrens	23
7.1 Probenmessung	23
8 Ermittlung von Verfahrenskenndaten.....	25
8.1 Kalibrierverfahren	25
8.2 Kalibriersubstanzen	25
8.3 Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard	26
8.4 Wiederfindungsraten interner Standards.....	30
9 Richtigkeit und Präzision aus Vergleichsuntersuchungen	33
9.1 Durchführung der Vergleichsuntersuchung.....	33
9.2 Auswertung und Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung	35
10 Robustheit	53
11 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen	54
11.1 Durchführung	54
11.2 Herstellung der Ringversuchsproben	54
11.3 Ergebnisse	56
12 Messunsicherheit	64
Anlage 1: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung.....	65
Anlage 2: Grafische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuches.....	261

Bilder		Seite
Bild 1	Haltbarkeit von Stammlösungen und Zwischenverdünnungen	11
Bild 2	Chromatographische Trennung, Beispiel A	13
Bild 3	Chromatographische Trennung, Beispiel B	14
Bild 4	Chromatographische Trennung, Beispiel C	15
Bild 5	Einfluss des Injektionsvolumens auf die Peakbreite.....	16
Bild 6	Verlauf der Peakflächen mit und ohne Zusatz von Natriumthiosulfat Pentahydrat bzw. Natriumsulfat über einen Zeitraum von 21 h	19
Bild 7	Korrelationsdiagramm der Peakflächen bei Zusatz gleicher Ionenstärke von Natriumthiosulfat und Natriumsulfat der untersuchten Substanzen	20
Bild 8	Stabilität von Proben bei Lagerung	22
Bild 9	Wiederfindungsraten interner Standards, Beispiel 1	30
Bild 10	Wiederfindungsraten interner Standards, Beispiel 2	31
Bild 11	Wiederfindungsraten interner Standards, Beispiel 3	32
Bild 12	Wiederfindungsraten für die Probe 1 (HPLC-Wasser).....	36
Bild 13	Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 1 (HPLC-Wasser).....	37
Bild 14	Wiederfindungsraten für die Probe 2 (Trinkwasser).....	38
Bild 15	Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 2 (Trinkwasser).....	39
Bild 16	Wiederfindungsraten für die Probe 3 (Grundwasser).....	40
Bild 17	Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 3 (Grundwasser).....	41
Bild 18	Wiederfindungsraten für die Probe 4 (Oberflächenwasser).....	42
Bild 19	Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 4 (Oberflächenwasser).....	43
Bild 20	Wiederfindungsraten für die Probe 5 (Oberflächenwasser).....	44
Bild 21	Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 5 (Oberflächenwasser).....	45
Bild 22	Wiederfindungsraten für die Probe 6 (Oberflächenwasser).....	46
Bild 23	Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 6 (Oberflächenwasser)....	47
Bild 24	Wiederfindungsraten für die Probe 7 (Oberflächenwasser).....	48
Bild 25	Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 7 (Oberflächenwasser)....	49
Bild 26	Laborinterner Vergleich verschiedener Wiederfindungsraten und korrigierter Analysenergebnisse für die Proben 6 und 7.....	52
Bild 27	Stabilität der MS-Messung	53
Bild 28	Übersicht zu den Vergleichsvariationskoeffizienten des Ringversuches.....	58
Bild 29	Übersicht zu den Wiederfindungsraten des Ringversuches bei Trink- und Grundwasser	58
Bild 30	Übersicht zu den Wiederfindungsraten des Ringversuches bei Oberflächenwasser	60
Bild 31	Übersicht zu den Ausreißerwerten des Ringversuches.....	62

Tabellen		Seite
Tabelle 1	Substanzen, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde ..	8
Tabelle 2	Beispiel für Kalibrierproben	10
Tabelle 3	Lieferanten von Referenzsubstanzen und Lösungen.....	12
Tabelle 4	Beispiele für HPLC-Säulen	12
Tabelle 5	Beispiel für eine Kombination von Anreicherung und analytischer Säule sowie chromatographischer Bedingungen	17
Tabelle 6	Beispiele für Signal/Rauschverhältnisse und Standardabweichungen für eine Massenkonzentration von 25 ng/l	18
Tabelle 7	Wiederfindungsraten bei Filtration von Kalibrierproben	20
Tabelle 8	Massenübergänge der zu bestimmenden Substanzen	23
Tabelle 9	Massenübergänge von geeigneten internen Standardsubstanzen	24
Tabelle 10	Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard.....	26
Tabelle 11	Beispiele weiterer Substanzen, die mit dem Verfahren bestimmt werden können	27
Tabelle 12	Herkunft und allgemeine Analysenergebnisse der Vergleichsproben.....	33
Tabelle 13	Vorbelastung, Aufstockung und Sollwerte der Analyte in den Vergleichsproben.....	34
Tabelle 14	Typ und Anzahl der Ausreißerwerte.....	35
Tabelle 15	Verfahrenskenndaten für die Probe 1, ohne Korrektur.....	36
Tabelle 16	Verfahrenskenndaten für die Probe 1, mit Korrektur.....	37
Tabelle 17	Verfahrenskenndaten für die Probe 2, ohne Korrektur.....	38
Tabelle 18	Verfahrenskenndaten für die Probe 2, mit Korrektur.....	39
Tabelle 19	Verfahrenskenndaten für die Probe 3, ohne Korrektur.....	40
Tabelle 20	Verfahrenskenndaten für die Probe 3, mit Korrektur.....	41
Tabelle 21	Verfahrenskenndaten für die Probe 4, ohne Korrektur.....	42
Tabelle 22	Verfahrenskenndaten für die Probe 4, mit Korrektur.....	43
Tabelle 23	Verfahrenskenndaten für die Probe 5, ohne Korrektur.....	44
Tabelle 24	Verfahrenskenndaten für die Probe 5, mit Korrektur.....	45
Tabelle 25	Verfahrenskenndaten für die Probe 6, ohne Korrektur.....	46
Tabelle 26	Verfahrenskenndaten für die Probe 6, mit Korrektur.....	47
Tabelle 27	Verfahrenskenndaten für die Probe 7, ohne Korrektur.....	48
Tabelle 28	Verfahrenskenndaten für die Probe 7, mit Korrektur.....	49
Tabelle 29	Mittlere Vergleichsvariationskoeffizienten mit und ohne Korrektur.....	50
Tabelle 30	Übersicht zur Richtigkeit des Gesamtmittelwertes bei externer Auswertung ohne (O) und mit Korrektur der Wiederfindungsrate (K)	51
Tabelle 31	Angaben zur Beschaffenheit der Ringversuchsproben.....	54
Tabelle 32	Vorbelastung der Originalproben und Sollwerte nach Aufstockung	55
Tabelle 33	Übersicht zur Arbeitsweise der Laboratorien	56
Tabelle 34	Verfahrenskenndaten für die Probe 1 – Trinkwasser	57
Tabelle 35	Verfahrenskenndaten für die Probe 2 – Grundwasser	59
Tabelle 36	Verfahrenskenndaten für die Probe 3 – Oberflächenwasser.....	59

Tabelle 37	Verfahrenskenndaten für die Probe 4 – Oberflächenwasser.....	61
Tabelle 38	Anzahl Labore mit Abweichungen < 25 % (richtig) bzw. > 25 % (falsch) von den Sollwerten (ausreißerfreie Daten)	63
Tabelle 39	Erweiterte Messunsicherheit aus den Ringversuchsergebnissen.....	64

1 Allgemeine Angaben zur Bearbeitung des Verfahrens

Das Verfahren DIN 38407-36 wurde erarbeitet im Arbeitskreis 16 des Normenausschusses Wasserwesen I.3 im Unterausschuss 2. Es dient der Bestimmung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und weiteren organischen Stoffen und nutzt die heutigen Möglichkeiten der LC-MS, die eine selektive Bestimmung vieler Stoffe in kürzerer Zeit und ohne vorhergehende Anreicherung (Direktinjektion) erlauben.

Das Verfahren ist eine Alternative zu den Verfahren DIN EN ISO 11369 und DIN EN ISO 10695.

1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Der Arbeitskreis wurde am 18.10.2004 gegründet.

Die Arbeiten wurden nach Abschluss des Verfahrens DIN 38407-35 im Oktober 2009 begonnen und die Normvorlage nach 8. Sitzungen im März 2013 dem DIN NAW I, 3 zur weiteren Veranlassung vorgelegt.

1.2 Obmann und stellvertretender Obmann

Herr Dipl.-Ing. Rolf Reupert Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW – Labor Düsseldorf Leibnizstraße 10 45659 Recklinghausen	Herr Dr. Joachim Kurz BASF SE GUU / WA – Z 570 67056 Ludwigshafen
--	--

1.3 Liste der Arbeitskreismitglieder und ständige Gäste

Herr Dr. Peter Balsaa IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Moritzstr. 26 45476 Mülheim a.d. Ruhr	Frau Gisela Brausen Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW – Labor Düsseldorf Leibnizstraße 10 45659 Recklinghausen
Herr Dipl. Chem. Uwe Böhland Aqua Service Schwerin Beratungs- und Betriebsführungsgesellschaft mbH Pampower Str. 50 19061 Schwerin	Herr Dr. Jens Dahlmann Applied Biosystem Landwehrstrasse 54 64293 Darmstadt
Herr Dr. Uwe Dünnbier Berliner Wasserbetriebe Motardstraße 35 13629 Berlin	Herr Dipl.-Ing. Stephan Fahrmayr Analytik Institut Rietzler GmbH Schnorrstrasse 5a 90471 Nürnberg
Frau Dr. Sabine Geiß Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie - Abteilung 6 Göschwitzer Str. 41 07745 Jena	Herr Dr. Thomas Glauner Agilent Technologies Sales and Services GmbH Hewlett-Packard-Str. 8 76337 Waldbronn
Frau Ing. Katharina Heitz WESSLING GmbH Oststr. 6 48341 Altenberge	Herr Dr. Ralph Krebber Bayer CropScience AG Alfred-Nobel-Str. 50 40789 Monheim am Rhein

Liste der Arbeitskreismitglieder und ständiger Gäste, fortgesetzt

Herr Dr. Frank Th. Lange DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) - Karlsruhe Karlsruher Str. 84 76139 Karlsruhe	Herr Dr. Dieter Martens Landwirtschaftliche Untersuchungs- und For- schungsanstalt Speyer Obere Langgasse 40 67346 Speyer
Frau Dr. Claudia Martin Waters GmbH Helfmann-Park 10 65760 Eschborn	Frau Dr. Katri Mehrländer GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH Brekelbaumstr. 1 31789 Hameln
Frau Dr. Bibiana Preuß Bergisches Wasser- und Umweltlabor der BTV-GmbH Schützenstr. 34 42281 Wuppertal	Herr Prof. Dr.-Ing. Thorsten Reemtsma Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ Permoserstr. 15 04318 Leipzig
Frau Dr. Anke Reinold BASF SE APR/DA-LI 444 67117 Limburgerhof	Frau Dr. Doreen Richter DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) - Karlsruhe Karlsruher Str. 84 76139 Karlsruhe
Herr Dipl. Ing. Ocke Rörden RheinEnergie AG Parkgürtel 24 50823 Köln	Herr Dr. Michael Rost SGS Institut Fresenius GmbH Im Maisel 14 65232 Taunusstein Neuhof
Herr Dr. Olaf Scheibner Thermo Fisher Scientific GmbH Hanna-Kunath-Str. 11 28199 Bremen	Herr Dr. Detlev Schleuder AB SCIEX Germany GmbH
Frau Dipl. Ing. Iris Schmidt Labor Dr. Blasy-Dr. Busse GmbH Niederlassung der Agrolab Labor GmbH Moosstr. 6a 82279 Eching am Ammersee	Herr Dr. Wolfgang Schulz Zweckverband Landeswasserversorgung Wasserwerk Langenau Am Spitzigen Berg 1 89129 Langenau
Herr Dr. Thorsten Stahl Landesbetrieb Hessisches Landeslabor Glarusstr. 6 65203 Wiesbaden	Frau Beate Steinsiepe-Burchard Ruhrverband Kronprinzenstr. 37 45128 Essen
Herr Dr. Jürgen Teckentrup Institut für Hygiene und Umwelt Marckmannstr. 129 b 20539 Hamburg	Frau Dipl. Ing. Anja Wobst GWA Gesellschaft für Wasser und Abwasser- service mbH Niederlassung Institut für Wasser- und Umweltanalytik An der Ohratalsperre 99885 Luisenthal

2 Anwendungsbereich

2.1 Erfasste Parameter

Mit dem Verfahren sollte ein möglichst weiter Polaritätsbereich relevanter Stoffe erfasst werden. Die Stoffauswahl erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 11369 unter Berücksichtigung prioritärer Stoffe der EU-WRRL sowie weiterer Stoffe, die nach heutigem Kenntnisstand für die Gewässerüberwachung von Bedeutung sein können (Tabelle 1).

Die Wirkstoffe Metalaxyl und Metolachlor sind optisch aktive Substanzen. Die optischen Isomere werden mit diesem Verfahren chromatographisch nicht voneinander getrennt, so dass bei der Quantifizierung gegebenenfalls jeweils die Summe beider Enantiomere ermittelt wird.

Tabelle 1 – Substanzen, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde [1,2]

Trivialname Chemische Bezeichnung (IUPAC ¹)	Summenformel	Relative molare Masse	CAS-RN ²
Alachlor 2-Chlor-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilid	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,8	15972-60-8
Atrazin 6-Chlor-N ² -ethyl-N ⁴ -isopropyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	1912-24-9
Boscalid 2-Chlor-N-(4'-chlorbiphenyl-2-yl)nicotinamid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343,2	188425-85-6
Bromacil 5-Brom-3-sec-butyl-6-methyl-uracil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	261,1	314-40-9
Carbamazepin 5H-Dibenz[b,f]azepin-5-carbamid	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,3	298-46-4
Chlorfenvinphos 2-Chlor-1-(2,4 dichlorphenyl) vinyl-diethylphosphat	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359,6	470-90-6
Chloridazon 5-Amino-4-chlor-2-phenylpyridazin-3(2H)-on	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	221,6	1698-60-8
Chlorpyrifos O,O-Diethyl-O-3,5,6-trichlor-2-pyridyl-thiophosphat	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350,6	2921-88-2
Chlortoluron 3-(3-Chlor-p-tolyl)-1,1-dimethylharnstoff	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	212,7	15545-48-9
Desethylatrazin 2-Amino-4-chlor-6-isopropylamino-1,3,5-triazin	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187,6	6190-65-4
Desethylterbutylazin 2-Amino-4-tert-butyl-amino-6-chlor-1,3,5-triazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	30125-63-4
Desisopropylatrazin 2-Amino-4-chlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin	C ₅ H ₈ ClN ₅	173,6	1007-28-9
Desphenylchloridazon 5-Amino-4-chlor-pyridazin-3(2H)-on	C ₄ H ₄ ClN ₃ O	145,6	6339-19-1
2,6-Dichlorbenzamid	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	190,0	2008-58-4
Diuron 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,1	330-54-1
Ethofumesat (±)-2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-benzofuran-5-yl-methansulfonat	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	286,3	26225-79-6
Isoproturon 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,3	34123-59-6

Tabelle 1 fortgesetzt

Trivialname Chemische Bezeichnung (IUPAC ¹)	Summenformel	Relative molare Masse	CAS-RN ²
Lenacil 3-Cyclohexyl-1,5,6,7-tetrahydrocyclopenta-pyrimidin-2,4(3H)-dion	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂	234,3	2164-08-1
Metalaxyl ^{a)} Methyl-N-(methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)-DL-alaninat	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279,3	57837-19-1
Metalaxyl-M ^{b)} Methyl-N-(methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)-D-alaninat			70630-17-0
Metamitron 4-Amino-4,5-dihydro-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-on	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202,2	41394-05-2
Metazachlor 2-Chlor-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-2',6'-xylidid	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	277,8	67129-08-2
Methyldesphenylchloridazon 5-Amino-4-chlor-2-methylpyridazin-3(2H)-on	C ₅ H ₆ ClN ₃ O	159,6	17254-80-7
Metolachlor ^{a)} 2-Chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)aceto-o-toluidid	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,8	51218-45-2
S-Metolachlor ^{b)} Gemisch aus (aRS,1S)-2-Chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)aceto-o-toluidid und (aRS,1R)-2-Chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)aceto-o-toluidid			87392-12-9 ((S)-Isomer) 178961-20-1 ((R)-Isomer)
Metribuzin 4-Amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214,3	21087-64-9
Pendimethalin N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281,3	40487-42-1
Quinoxifen 5,7-Dichlor-4-quinolyl-4-fluorphenyl-ether	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ FNO	308,1	124495-18-7
Simazin 6-Chlor-2,4-N ² ,N ⁴ -diethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	122-34-9
Terbuthylazin N ² -tert-butyl-6-chlor-N ⁴ -ethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	5915-41-3
¹⁾ IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry, Literatur: The Pesticide Manual, Fourteenth edition, Editor: C D S Tomlin, 2006 ²⁾ CAS: Chemical Abstracts System Registration Number ^{a)} Racemat, ^{b)} reines Isomer ANMERKUNG Optische Isomere werden mit diesem Verfahren chromatographisch nicht voneinander getrennt, so dass bei der Quantifizierung ggf. die Summe beider Enantiomere ermittelt wird.			

2.2 Arbeitsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung der in Tabelle 1 genannten Substanzen in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser oberhalb Massenkonzentrationen von 0,025 µg/l. Das Verfahren kann zur Bestimmung weiterer organischer Stoffe oder auf andere Wasserarten angewandt werden, wenn die Richtigkeit im Einzelfall nachgewiesen wurde. Beispiele für die Bestimmung weiterer organischer Stoffe gibt Tabelle 11.

Der Nachweis geringerer Massenkonzentrationen wird nicht ausgeschlossen, wenn die Anforderungen an die Bestimmungsgrenzen erfüllt sind.

3 Grundlagen des Verfahrens

Die Wasserprobe wird gegebenenfalls filtriert und direkt in das Analysensystem injiziert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgt durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS, HPLC-HRMS).

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Probenahme und Probenvorbehandlung

Bei Filtration der Probe können besonders bei den Stoffen Chlorpyrifos, Quinoxifen und Pendimethalin Verluste durch Sorption auftreten (siehe Abschnitt 6.1).

4.2 Störungen bei der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie

Peaktailing, Peakfronting und/oder verbreiterte Peaks weisen auf Störungen der Chromatographie hin.

Begleitstoffe (Matrix) können die Ionisation der Zielsubstanzen beeinträchtigen. Hierdurch können sich Unterbefunde oder Überbefunde bei der Quantifizierung ergeben. Diese Störungen können anhand von Wiederfindungsraten der Analyten oder interner Standards erkannt und gegebenenfalls korrigiert werden (siehe Abschnitt 9).

5 Reagenzien und Geräte

5.1 Herstellung von Kalibrierproben

Tabelle 2 gibt ein Beispiel für die Herstellung von Kalibrierproben für eine Kalibrierung mit internen Standards über 6 Konzentrationsniveaus.

Tabelle 2 – Beispiel für Kalibrierproben

Kalibrierprobe Nr	Volumen ml	$\rho_{i,e}$	Zugabe Zwischenverdünnung-C (Mischung Referenzsubstanzen)	$\rho_{is,i,e}$	Zugabe Zwischenverdünnung-E (Mischung interne Standards)
		$\mu\text{g/l}$	μl	ng/l	μl
1	10	0,025	50	0,250	50
2	10	0,050	100	0,250	50
3	10	0,100	200	0,250	50
4	10	0,250	500	0,250	50
5	10	0,500	1000	0,250	50
6	5	1,000	1000	0,250	25

Arbeitsbereich: 0,025 $\mu\text{g/l}$ – 1 $\mu\text{g/l}$
 Zwischenverdünnung-C (Referenzsubstanzen) $\rho_i = 5 \text{ ng/ml}$;
 Zwischenverdünnung-E (interne Standards) $\rho_i = 50 \mu\text{g/ml}$;

5.2 Haltbarkeit von Stammlösungen und Zwischenverdünnungen

Die Untersuchungen zur Haltbarkeit von Lösungen wurden in drei Laboratorien unabhängig voneinander durchgeführt.

Stammlösungen und die Zwischenverdünnung A müssen in Acetonitril angesetzt werden. Die Lösungen sind bei etwa -18°C vor Licht und Verdunstung geschützt aufzubewahren und sind unter diesen Bedingungen mindestens 15 Monate haltbar.

Die Vergleichsmessung wurde an einem HPLC-System mit Diodenarray-Detektor durchgeführt. Die Messkonzentration betrug $0,50\ \mu\text{g/ml}$. Bild 1 zeigt beispielhaft die Ergebnisse eines Labs. Alle Messergebnisse sind auf Carbamazepin normiert.

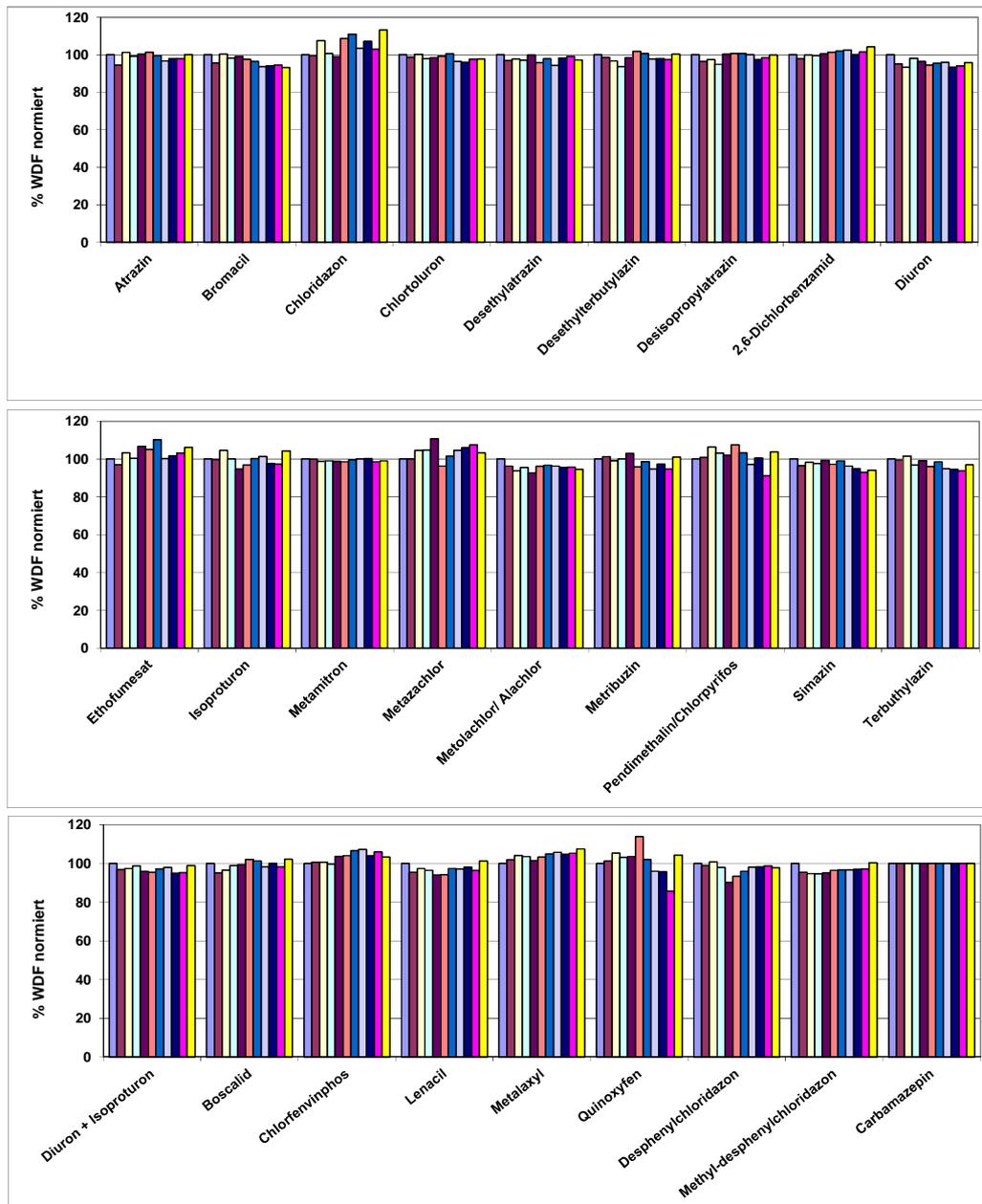


Bild 1 – Haltbarkeit von Stammlösungen und Zwischenverdünnungen

Dargestellt sind die Wiederfindungsraten von insgesamt 11 Messungen verteilt über den Zeitraum von 15 Monaten.

Die jeweilige Zwischenverdünnung (0,01 mg/ml) wurde aus Stammlösungen (0,1 mg/ml) neu angesetzt und mit einer Zwischenverdünnung (5 µg/ml) verglichen, die 15 Monate in Verwendung war.

Es konnten keine Hinweise auf Instabilität bei den untersuchten Analyten gefunden werden. Für Chlorpyrifos konnten keine Werte ermittelt werden. Metolachlor und Alachlor konnten chromatographisch nicht voneinander getrennt werden.

5.3 Bezugsquellen für Referenzsubstanzen und Lösungen

Die Substanzen der Tabelle 1 werden als Feststoffe in ausreichender Reinheit und als Lösungen im Handel angeboten. Isotopenmarkierte Standardsubstanzen werden vorwiegend in Lösungen angeboten (Tabelle 3).

Tabelle 3 – Lieferanten von Referenzsubstanzen und Lösungen

Produkte	Lieferanten
Referenzsubstanzen nach Tabelle 1, Gebinde von 10 – 250 mg	1, 2, 3
Lösungen von Referenzsubstanzen, Massenkonzentrationen $\rho = 10 \mu\text{g/ml}$ und $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$	1, 2, 3
PSM-Mischung nach DIN 38407-36	4
Isotopenmarkierte Standardsubstanzen, vorwiegend in Lösungen mit Massenkonzentrationen von $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$	1, 2, 3, 5
1 – Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Eschenstrasse 5, 82024 Taufkirchen bei München 2 – Dr Ehrenstorfer GmbH, Bgm.-Schlosser-Str. 6 A, 86199 Augsburg 3 – LGC Standards GmbH, Mercatorstrasse 51, 46485 Wesel 4 – Neochema, Am Kümmerling 37a , 55294 Bodenheim 5 – Campro Scientific GmbH, Köpenicker Str. 10 a, 10997 Berlin	

5.4 HPLC-Säulen und chromatographische Bedingungen

Tabelle 4 führt einige HPLC-Säulen auf, die bei der Durchführung des Validierungsringversuches im Arbeitskreis verwendet wurden. Besondere Anforderung an die HPLC-Säule bestehen nicht.

Tabelle 4 – Beispiele für HPLC-Säulen

Bezeichnung	Korngröße	Abmessung	Firma
Synergi Hydro RP, 80A, 4 µ	4 µm	150 x 2 mm	Phenomenex
Nucleosil 100-3 C18 HD	3 µm	125 x 3 mm	Macherey Nagel
Accucore PFP	2,6 µm	100 x 4,6 mm	Thermo Fisher Scientific
Waters Acquity HSS T3	1,7 µm	100 x 2,1 mm	Waters
Hypersil Gold	1,9 µm	100 x 2,1 mm	Thermo Scientific
Zorbax Eclipse XDB-C18	1,8 µm	50 x 4.6 mm	Agilent Technologies
Synergi Hydro-RP, Nucleosil 100-3 C18 HD, Accucore PFP, Waters Acquity HSS T3, Hypersil Gold, Zorbax Eclipse XDB-C18 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.			

Sofern sich die Massenübergänge ausreichend voneinander unterscheiden, erwies sich eine vollständige Trennung der Substanzen als nicht notwendig. Störungen bei der quantitativen Bestimmung durch Peaküberlappung wurden nicht festgestellt.

Durch Gradientenelution mit Methanol und Wasser in Gegenwart eines Formiat- oder Acetatpuffes im pH-Bereich von 4-5 werden zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich Trennung und Empfindlichkeit erhalten.

Bilder 2, 3 und 4 geben Beispiele für chromatographische Trennungen und Bedingungen.

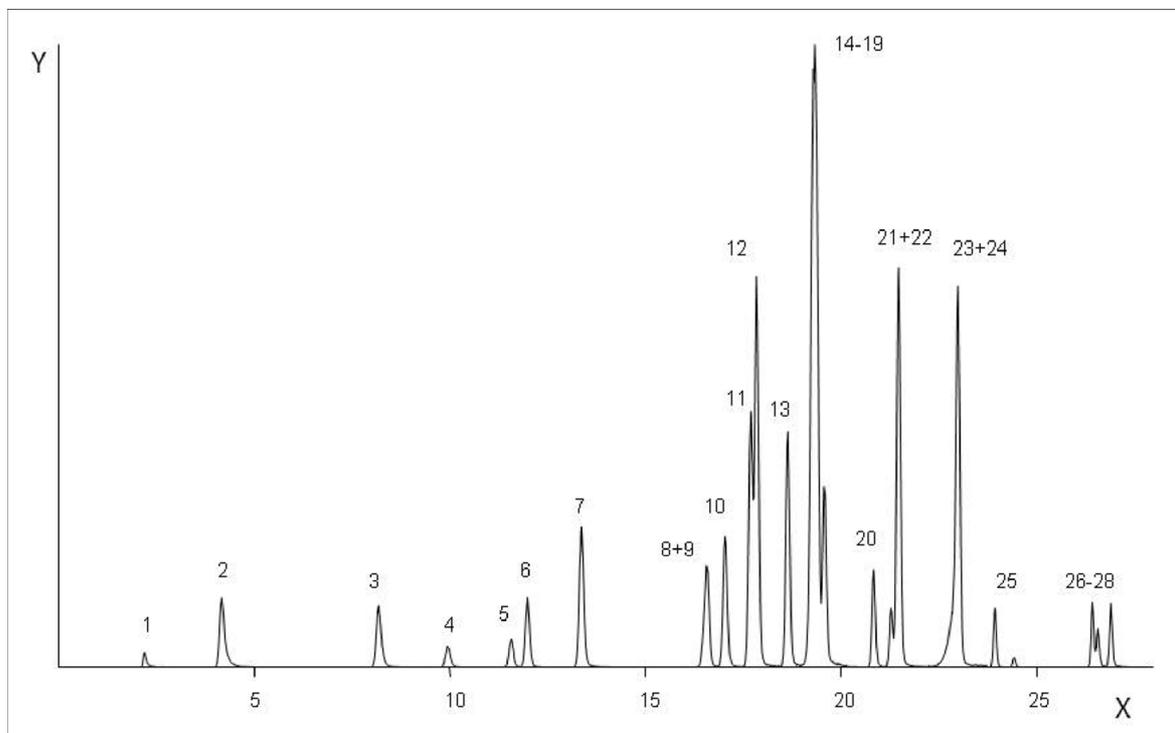


Bild 2 – Chromatographische Trennung, Beispiel A

X Zeit, min, Y Signalintensität (ESI positiv)

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Synergi Hydro-RP 80 Å 4 µm, Länge 150 mm, Innendurchmesser 2 mm
Injektion	100 µl PSM-Standard, $\rho_i = 1 \mu\text{g/l}$
Mobile Phase	A: 5 mmol/l Ammoniumformiat pH 4, B: Methanol
Gradient	0 min – 25 min: 15 % B nach 100 % B; 25 min – 30 min: 100 % B; 30,5 min 15 % B
Durchfluss	0,3 ml/min
Säulentemperatur	20 °C
Druck	110 bar bei Anfangsbedingungen
Detektion	ESI-MS/MS (TIC)

Peakzuordnung:

1 Desphenylchloridazon, 2 Methyl-desphenylchloridazon, 3 2,6-Dichlorbenzamid, 4 Desiso-propylatrazin, 5 Metamitron, 6 Chloridazon, 7 Desethylatrazin, 8 Metribuzin, 9 Bromacil, 10 Simazin, 11 Desethylterbutylazin, 12 Carbamazepin, 13 Chlortoluron, 14 Metazachlor, 15 Lenacil, 16 Atrazin, 17 Isoproturon, 18 Metalaxyl, 19 Diuron, 20 Ethofumesat, 21 Boscalid, 22 Terbutylazin, 23 Alachlor, 24 Metolachlor, 25 Chlorfenvinphos, 26 Chlorpyrifos, 27 Pendimethalin, 28 Quinoxifen

Synergi Hydro-RP ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch das DIN.

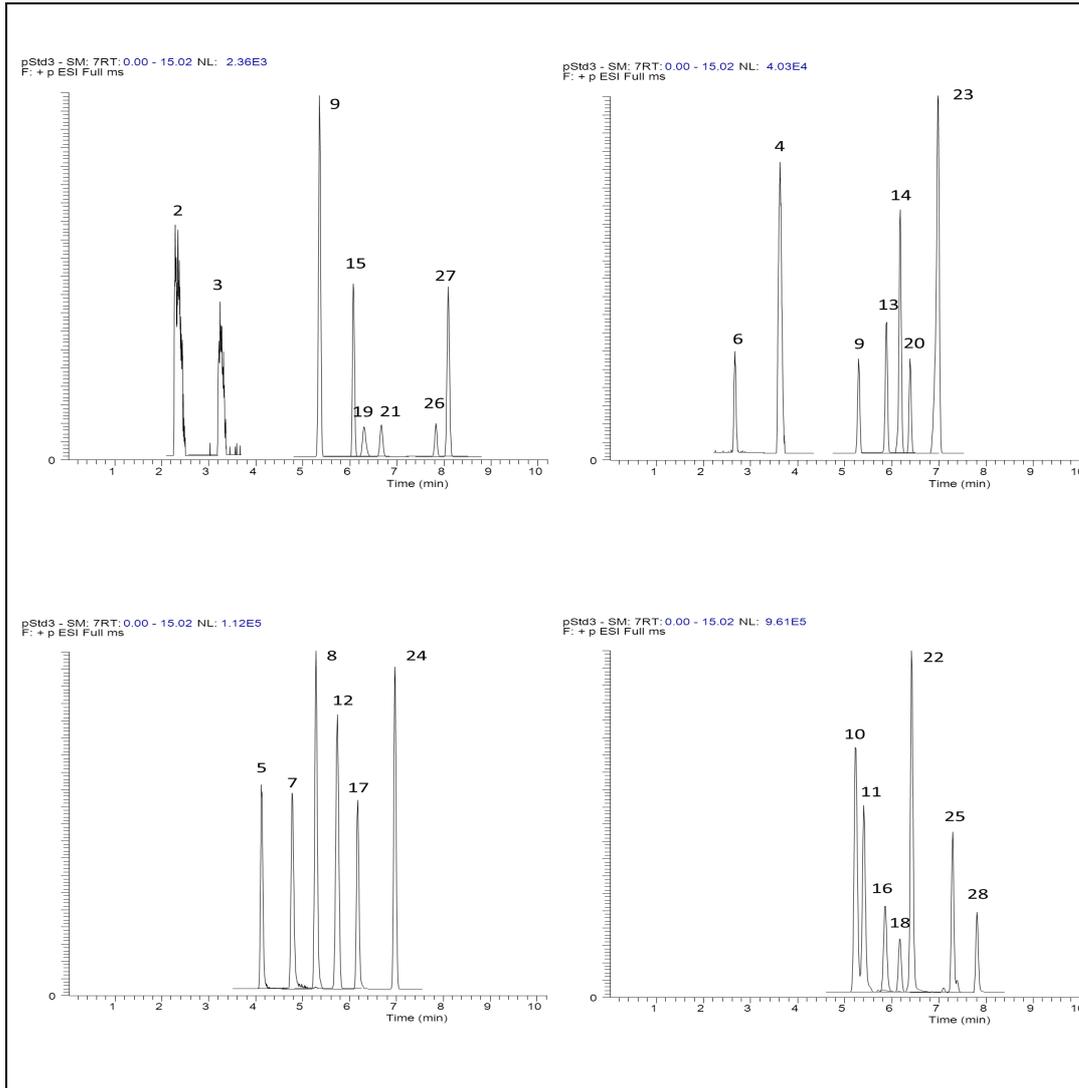


Bild 3 – Chromatographische Trennung, Beispiel B

X Zeit, min, Y Signalintensität (ESI positiv)

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Accucore RP-MS, 2,6 µm, Länge 50 mm x Innendurchmesser, 2,1mm
Anreicherungssäule	Hypersil Gold C18 12 µm, Länge 20 mm x Innendurchmesser 2,1 mm
Injektion	1 ml PSM-Standard, $\rho_i = 75$ ng/l, mit 1 % Methanol, Durchfluss 1 ml/min
Mobile Phase	A: Wasser mit 1% Methanol und 0,1% Ameisensäure B: Methanol mit 0,1% Ameisensäure
Gradient	0 min - 1,3 min: 1 % B; 1,3 min – 8 min: 1 % B nach 95 % B, linear; 8 min – 12 min: 95 % B; 12 min – 15 min: 1 % B.
Durchfluss	0,6 ml/min
Säulentemperatur	20 °C
Druck	300 bar (bei Anfangsbedingungen)

Peakzuordnung siehe Legende zu Bild 2:

1 nicht vorhanden

Accucore RP-MS und Hypersil Gold C18 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

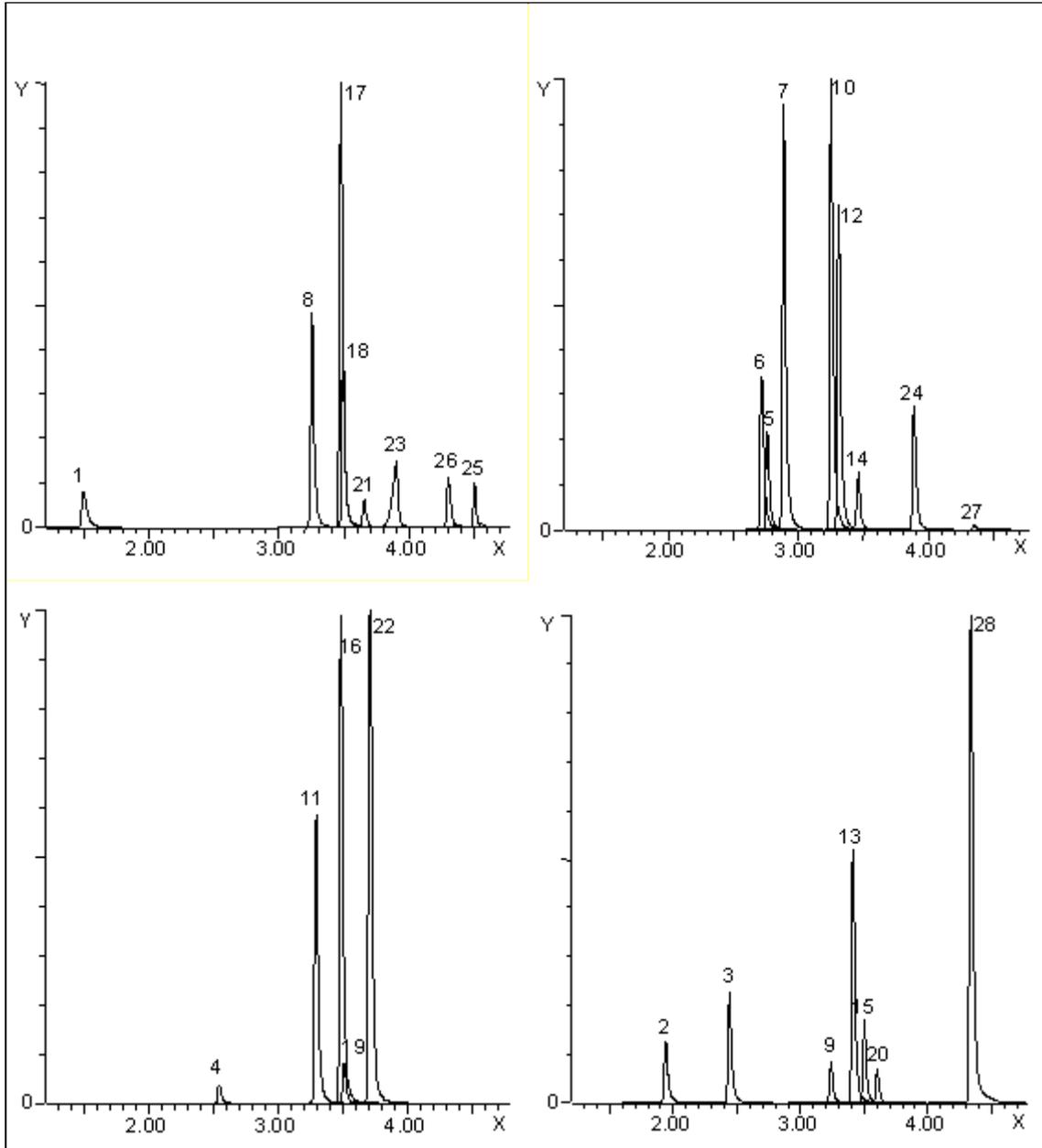


Bild 4 –Chromatographische Trennung, Beispiel C

X Zeit, min, Y Signalintensität (ESI positiv)

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	ACQUITY HSS T3, 1,8 µm, Länge 100 mm, Innendurchmesser 2,1 mm
Injektion	100 µl PSM-Standard, $\rho_i = 0,5 \mu\text{g/l}$
Mobile Phase	A: Wasser mit 0,1% Ameisensäure; B: Methanol
Gradient	0 min - 3,0 min: 5% B nach 95% B; 3,0 min – 3,5 min: 95% B; 3,5 min – 3,6 min: 95% B nach 5% B; 3,6 min – 5 min: 5% B
Durchfluss	0,4 ml/min
Säulentemperatur	20°C
Druck	500 bar (bei Anfangsbedingungen)
Detektion	ESI-MS/MS (TIC)

Peakzuordnung siehe Legende zu Bild 2:

ACQUITY HSS T3 ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Injektionsvolumen und Peakbreite haben gezeigt, dass im Bereich von 10 µl bis 1000 µl für die meisten der geprüften Substanzen keine nennenswerte Peakverbreiterung auftritt, wenn die Säule auf rein wässrige Anfangsbedingungen equilibriert wird (Bild 5). Das Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass unter diesen Bedingungen die Substanzen auch bei großem Aufgabevolumen an dem Säulenkopf fokussiert werden.

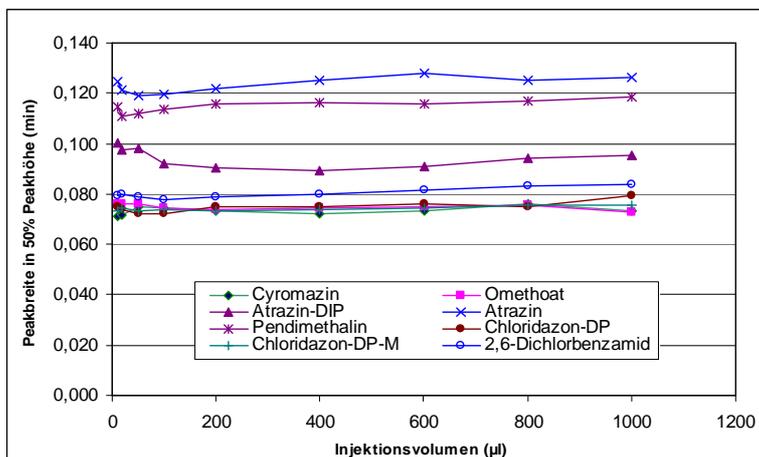


Bild 5- Einfluss des Injektionsvolumens auf die Peakbreite

Injektion von jeweils 50 pg auf die Säule, aber in unterschiedlichen Volumina
Matrix: Leitungswasser

Eluent: A: 5 mmol Ammoniumacetat in 0,1% Ameisensäure, B: 5 mmol Ammoniumacetat in Methanol

Säule: Synergi Fusion-RP, 4 µm, 150 mm x 3 mm

Gradient: 0 min: 0 % B, 3 min 70% B, 12 min 100% B, 15 min 100% B

Es wurden verschiedene HPLC-Parameter untersucht, die einen Einfluss auf die Fokussierung bzw. Peakverbreiterung bei polaren Substanzen haben:

- Innendurchmesser der HPLC-Säule: Je geringer der Innendurchmesser ist, desto stärker ist die Peakverbreiterung polarer Substanzen. Bei gleicher linearer Fließgeschwindigkeit des Eluenten ergeben Säulen mit geringem Innendurchmesser bessere Empfindlichkeiten, als solche mit weiterem Querschnitt.
- Anfangsbedingungen der Chromatographie: Je höher der Anteil des organischen Lösungsmittel im Eluenten bei den Anfangsbedingungen ist, desto stärker ist die Peakverbreiterung polarer Substanzen.
- Zusammensetzung der Messlösung: Je geringer der Anteil des organischen Lösungsmittel in der Messlösung, umso geringer fällt die Peakverbreiterung aus.

Höhere Aufgabevolumina erhöhen die Empfindlichkeit der Messung, können aber infolge von Peakverbreiterung die Peakintegration erschweren und zu stärkeren Einflüssen der Matrix auf die Signalintensität führen.

Bei größerem Injektionsvolumen, z. B. 1 ml, sollten bevorzugt Säulenschalttechniken mit geeigneten Anreicherungssäulen verwendet werden.

Bei der Anwendung der Säulenschalttechnik wird die Wasserprobe mittels eines automatischen Probengebers oder auch mit einer Anreicherungspumpe in das Analysensystem aufgegeben und mit einer geeigneten Waschlösung auf die Anreicherungssäule gespült. Für die Stoffe, die mit dem Verfahren bestimmt werden, sind dazu Reinstwasser oder auch die für die HPLC-Trennung verwendeten Formiat- oder Acetatpuffer geeignet. Durch eine Ventilschaltung wird die Anreicherungssäule in Serie mit der analytischen Säule eluiert. Um eine Peakschärfung zu erreichen erfolgt die Elution der Anreicherungssäule bevorzugt im Gegenstrom.

Tabelle 5 führt ein Beispiel für eine Kombination von Anreicherung und analytischer Trennung auf, die bei der Durchführung des Validierungsringversuches im Arbeitskreis verwendet wurde. Als Säulenschaltventil kommt ein zwei-Wege 6- oder 10-Port-Ventil zum Einsatz. Die Verwendung eines 10-Port-Ventils erlaubt die überlappende Elution und Konditionierung von zwei Anreicherungskartuschen.

Tabelle 5 – Beispiel für eine Kombination von Anreicherung und analytischer Säule sowie chromatographischer Bedingungen

Anreicherungssäule	Bond Elut PLRP-S, Länge 12,5 mm, Innendurchmesser 2,1 mm
Injektion	900 – 1800 µl PSM-Standard bzw. Probe
Waschlösungen	A: Reinstwasser, B: Acetonitril
Konditionierung und Anreicherung	-8 min – -5 min: 100% B mit 1,5 ml/min; -5 min – 0 min: 100% A mit 1,5 ml/min; Probenaufgabe; 0 min – 1 min: 100% A mit 1 ml/min; 2 min: Beginn Elution
Trennsäule	Zorbax Eclipse Plus C-18 3,5 µm, Länge 150 mm, Innendurchmesser 2,1 mm
Mobile Phase	A: 5 mM Ammoniumformiat mit 0,01% Ameisensäure, B: 5 mM Ammoniumformiat und 0,01% Ameisensäure in Methanol
Gradient	0 min – 2 min: 2 % B; 2 min – 2,5 min: nach 25 % B; 2,5 min – 12 min: nach 100 % B; 12 min – 22 min: 100 % B; 22 min – 22,1 min: nach 2 % B
Durchfluss	0,4 ml/min
Säulentemperatur	20 °C
Detektion	ESI-MS/MS (TIC)

Bond Elut PLRP-S und Zorbax Eclipse Plus C18 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

Limitierend für die Anwendung von Säulenschalttechniken ist die teilweise niedrige Wiederfindung sehr polarer Analyten. Ihr Durchbruch kann minimiert werden, wenn das Spülvolumen sowie der Durchfluss auf das Systemvolumen sowie die Partikelgröße der Anreicherungssäule abgestimmt ist. Ein Spülvolumen vom 2-fachen des Systemvolumens hat sich als ausreichend erwiesen. Untersuchungen haben gezeigt, dass unter diesen Bedingungen mit Ausnahme von Desphenylchloridazon alle Analyten, die mit dem Verfahren bestimmt werden, mit ausreichender Wiederfindung detektiert werden können.

Die Verwendung von Säulenschalttechniken führt hinsichtlich der Linearität sowie der Richtigkeit des Verfahrens zu vergleichbaren Werten wie die Direktinjektion. Eine veränderte Charakteristik hinsichtlich des Matrixeinflusses konnte im Rahmen der Vergleichsuntersuchungen nicht nachgewiesen werden.

5.5 Massenspektrometer

Für die Durchführung des Verfahrens sind Tandem-Massenspektrometer oder hochauflösende Massenspektrometer mit Electro-Spray-Ionisation (ESI) geeignet. Die Geräte müssen für die Direktinjektion über ein ausreichendes Nachweisvermögen bzw. über Vorrichtungen zur Injektion größerer Volumina, z. B. online-Festphasenextraktion, verfügen.

Tabelle 6 gibt Beispiele von Signal/Rauschverhältnissen und Standardabweichungen von einigen Geräten an der unteren Anwendungsgrenze des Verfahrens. Die Messungen wurden mit einem Injektionsvolumen von 100 µl bei weitgehend vergleichbaren chromatographischen Bedingungen und jeweils optimierten Geräteeinstellungen durchgeführt.

Tabelle 6 – Beispiele für Signal/Rauschverhältnisse und Standardabweichungen für eine Massenkonzentration von 25 ng/l

Substanz	4000 QTrap		XEVO TQS		6460		TSQ Ultra	
	S/N	s	S/N	s	S/N	s	S/N	s
Alachlor	12	1,90	10	1,5	22	0,61	34	3,74
Atrazin	42	0,55	450	2,17	122	0,38	88	1,50
Boscalid	60	0,98	56	1,5	25	1,65	22	5,89
Bromacil	48	0,36	55	0,96	26	0,70	57	1,92
Carbamazepin	245	0,35	541	2,71	172	1,54	783	1,71
Chlorfenvinphos	410	0,06	103	1,71	43	1,36	219	3,30
Chloridazon	42	0,38	201	3,59	55	2,68	178	2,99
Chlorpyrifos	31	0,80	24	-	15	1,36	13	2,75
Chlortoluron	24	0,77	171	2,22	91	1,08	89	2,00
2,6-Dichlorbenzamid	30	0,90	66	0,82	11	2,90	14	0,82
Desethylatrazin	35	0,33	295	0,82	47	0,81	112	1,83
Desethylterbutylazin	37	0,22	358	1,15	56	0,43	62	1,41
Desisopropylatrazin	27	0,69	35	3,11	25	0,58	74	0,96
Desphenylchloridazon	6	4,43	25	-	129	7,11	55	1,26
Diuron	87	0,93	221	3,95	60	0,64	14	3,30
Ethofumesat	44	0,67	4	1,83	38	3,28	3	9,54
Isoproturon	215	0,71	1057	3,2	188	0,63	244	0,82
Lenacil	36	0,94	80	3,7	49	0,85	35	0,96
Metalaxyl	94	0,66	67	1,41	349	0,64	27	1,41
Metamitron	24	0,35	22	0,50	29	0,39	62	2,22
Metazachlor	217	0,38	359	2,00	179	0,17	156	1,63
Methylphenylchloridazon	7	1,09	108	0,58	10	2,80	65	1,29
Metolachlor	409	0,42	36	1,0	518	0,25	81	1,73
Metribuzin	25	0,63	60	1,73	27	0,95	29	1,26
Pendimethalin	37	0,36	11	-	9	1,41	43	2,63
Quinoxifen	130	0,62	68	1,41	72	0,90	138	2,50
Simazin	27	0,40	150	0,5	47	0,45	33	2,16
Terbutylazin	139	0,43	282	0,96	463	0,12	151	2,16

S/N Intensität des Signal zur Intensität des Rauschens (Peak to Peak)
s Standardabweichung in ng/l, (n=4)

4000 QTRAP, XEVO TQS, 6460 und TSQ Ultra sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

6 Probenahme und Probenvorbehandlung

6.1 Probenvorbehandlung

In Gegenwart von Oxidationsmittel (Chlor, Chlordioxid, Ozon) wird der Wirkstoff Chlorpyrifos rasch abgebaut. Bei der Entnahme von Trinkwasser, das Oxidationsmittel enthalten kann, muss deshalb etwa 50 mg Natriumthiosulfat-Pentahydrat je Liter zugefügt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses von Natriumthiosulfat auf die Stabilität der Peakfläche für die untersuchten Substanzen wurde diese 13-mal innerhalb eines Zeitraums von 21 h gemessen. Zur Kontrolle von Matrixeinflüssen bei der Elektrosprayionisation erfolgte parallel die Messung der Probe mit Zusatz einer äquimolaren Menge an Natriumsulfat. Der Verlauf für Desethylterbutylazin, Ethofumesat, Bromacil und Chlortoluron ist in Bild 6 dargestellt. Es ist kein signifikanter Einfluss von Thiosulfat zu erkennen.

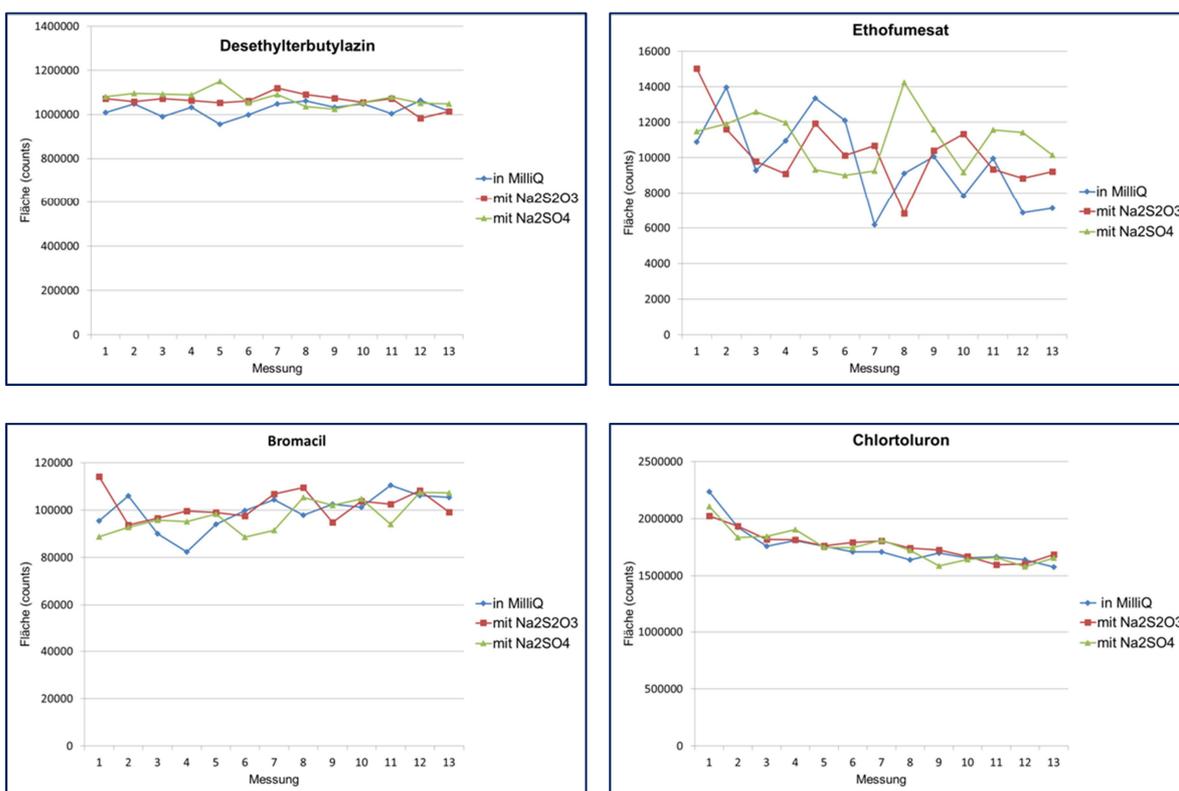


Bild 6 – Verlauf der Peakflächen mit und ohne Zusatz von Natriumthiosulfat Pentahydrat bzw. Natriumsulfat über einen Zeitraum von 21 h.

Konzentrationen: Natriumthiosulfat Pentahydrat 100 mg/L, Natriumsulfat 57 mg/L

In Bild 7 sind für alle in der Norm untersuchten Substanzen die Peakflächen der Proben mit Thiosulfat und der mit Natriumsulfat als Korrelationsdiagramm dargestellt. Zu erkennen ist, dass alle Datenpunkte dicht an der Winkelhalbierenden liegen.

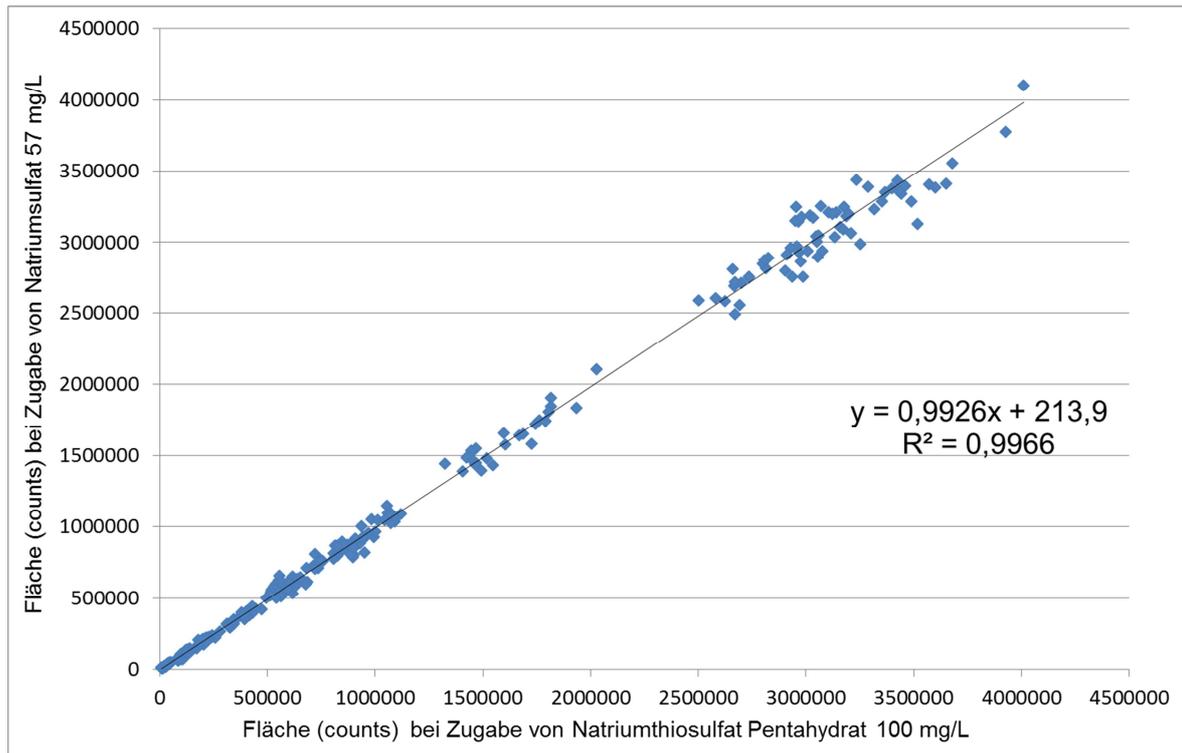


Bild 7 – Korrelationsdiagramm der Peakflächen bei Zusatz gleicher Ionenstärke von Natriumthiosulfat und Natriumsulfat der untersuchten Substanzen

Die Filtration der Messlösung dient dem Schutz des HPLC-Systems und der HPLC-Säule vor Verstopfung, kann aber andererseits zu Verlusten bei den Analyten durch Adsorption führen. Die Verluste treten hauptsächlich bei den hydrophoben Stoffen, besonders bei Quinoxifen und Pendimethalin, auf.

Bei geringer Filterfläche und Membran aus regenerierter Cellulose werden akzeptable Wiederfindungsraten erhalten (Tabelle 7). Alternativ zur Filtration können totvolumenarme Inline-Filter und Vorsäulen zum Schutz der analytischen Säule verwendet werden.

Tabelle 7 – Wiederfindungsraten bei Filtration von Kalibrierproben

Substanz	Minisart RC 4		Minisart RC 15		Spartan RC 13		Chromafil RC-45/15 MS	
	A_{iF}	s	A_{iF}	s	A_{iF}	s	A_{iF}	s
Alachlor	102	8,6	91	4,1	115	5,8	94	2,1
Atrazin	111	4,4	99	2,1	121	4,7	94	1,3
Boscalid	100	16,3	97	8,0	114	20	83	7,9
Bromacil	101	3,6	98	2,2	98	3	99	3,5
Carbamazepin	107	8,7	98	0,7	99	2,2	97	0,7
Chlorfenvinphos	100	3,5	92	1,5	112	10,4	90	3,2
Chloridazon	103	5,5	94	3,9	106	11,1	96	4,2
Chlorpyrifos	88	18,7	52	10,2	22	24,9	32	8,3
Chlortoluron	109	4,0	98	1,8	116	2,1	102	4,2
Desethylatrazin	103	3,1	91	2,7	102	2,8	96	0,6
Desethylterbutylazin	105	3,6	96	2,0	114	2,3	110	0,8

Tabelle 7 fortgesetzt

Substanz	Minisart RC 4		Minisart RC 15		Spartan RC 13		Chromafil RC-45/15 MS	
	A_{iF}	s	A_{iF}	s	A_{iF}	s	s	A_{iF}
Desisopropylatrazin	103	8,6	97	2,8	100	5,7	101	2,8
Desphenylchloridazon	98	9,4	60	4,3	75	3,7	59	0,3
2,6-Dichlorbenzamid	98	4,7	97	1,3	94	4,3	103	0,7
Diuron	106	15,3	99	3,4	120	13,8	99	3,6
Ethofumesat	-	-	80	6,7	-	-	108	6,6
Isoproturon	115	5	94	5,8	139	9,5	122	7,3
Lenacil	110	2,9	95	5,9	109	2,4	102	2,5
Metalaxyl	103	4,4	101	1,0	104	5,0	102	0,6
Metamitron	105	4,1	90	2,0	97	12,1	102	4,2
Metazachlor	105	4,7	98	2,0	109	3,3	93	0,8
Metolachlor	107	3,9	97	3,3	120	3,6	94,6	0,5
Methyl-desphenylchloridazon	99	7,3	98	0,7	93	6,1	95,6	3,1
Metribuzin	99	6,5	93	3,7	100	4,9	95,2	0,5
Pendimethalin	74	9,5	47	9,3	10	24,5	25	22,2
Quinoxifen	116	5,1	40	8,6	57	28,6	21	10
Simazin	107	4,2	91	3,2	118	6,7	92,8	5,1
Terbuthylazin	106	2,6	99	0,5	114	2,3	111	0,8

A_{iF} Wiederfindungsrate der Substanz i bei der Filtration, in %
s Standardabweichung, in %

Minisart RC 4, Minisart RC 15, Spartan RC 13 und Chromafil RC-45/15 MS sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

6.2 Lagerung von Proben

Die Untersuchungen zur Stabilität von Wasserproben bei Lagerung wurden im Rahmen der Vergleichsuntersuchung durchgeführt (siehe Abschnitt 9).

Nach Lagerung der Proben über einen Zeitraum von 3-4 Wochen bei etwa 4°C im Kühlschrank wurde die Proben ein weiteres Mal gemessen und die prozentuale, laborinterne Abweichung zur ersten Messung ermittelt. Die Auswertung erfolgte durch externe Kalibrierung ohne Korrektur der Ergebnisse.

Bild 8 gibt die von 5 Laboratorien gemittelten Abweichungen wieder und zeigt, dass bei den meisten Analyten kein Verluste der Substanzen über 10 % festzustellen ist. Ausgenommen hiervon sind die Stoffe Chlorpyrifos im Trinkwasser und Pendimethalin in der Oberflächenwasserprobe. Im Fall von Chlorpyrifos dürften die Verluste auf die Gegenwart von Oxidationsmittel im Trinkwasser zurückzuführen sein, während die Minderbefunde bei Pendimethalin vermutlich der Adsorption an die Gefäßwandung zuzuschreiben ist.

Bei der Bestimmung von Chlorpyrifos, Pendimethalin und ggf. auch Quinoxifen, ist eine Lagerung der Proben möglichst zu vermeiden und sicherzustellen, dass bei der Untersuchung von Trinkwasser eine ausreichende Zugabe an Natriumthiosulfat bei der Probenahme erfolgt.

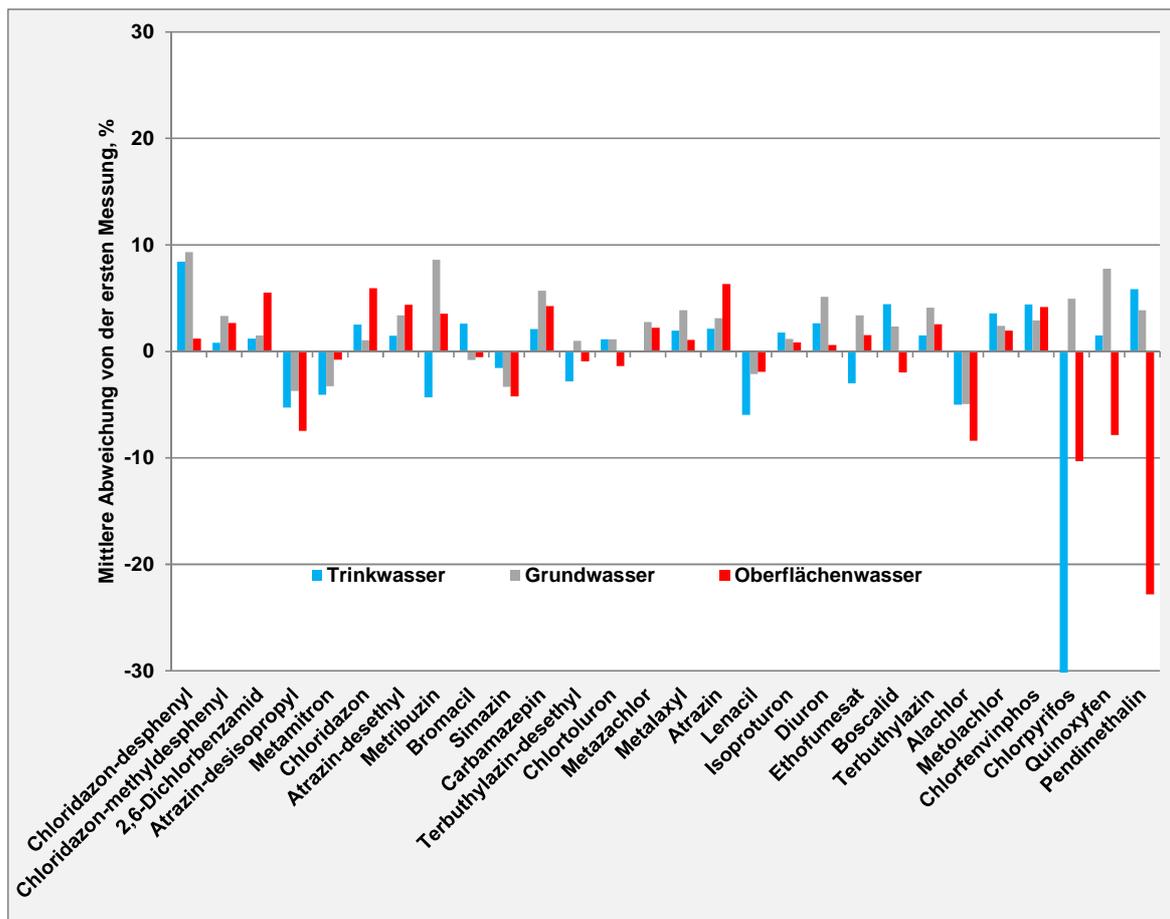


Bild 8 – Stabilität von Proben bei Lagerung

7 Durchführung des Analysenverfahrens

7.1 Probenmessung

Die in Tabelle 8 angegebenen Massenübergänge für die zu bestimmenden Substanzen wurden mit Tandem-Massenspektrometern und Electro-Spray-Ionisation (ESI) an Geräten verschiedener Hersteller ermittelt. Da geringe Abweichungen vorkommen können, sind die jeweils optimalen m/z-Werte möglichst unter den Bedingungen der Chromatographie zu ermitteln. Sofern ammoniumhaltige Puffer verwendet werden, können im positiven Modus für einige Analyten Ammonium-Addukte ($[M+NH_4]^+$) oder Natriumaddukte ($[M+Na]^+$) stärkere Signale liefern, als die Molekülkationen ($[M+H]^+$).

Tabelle 8 – Massenübergänge der zu bestimmenden Substanzen

Substanz	Monoisotopische Masse	Vorläufer- lon-1 m/z	Produkt- lonen m/z				Vorläufer- lon-2 m/z	Produkt- lonen m/z	
Desphenylchloridazon	145,00429	146	117	101	66				
Methyl-desphenylchloridazon	159,01994	160	130	117	88				
Desisopropylatrazin	173,04682	174	132	104	96	68			
Desethylatrazin	187,06247	188	146	104	79				
2,6-Dichlorbenzamid	188,97482	190	173	145	109	74			
Desethylterbutylazin	201,07812	202	146	104					
Simazin	201,07812	202	132	124	104	68			
Metamitron	202,08546	203	175	104					
Isoproturon	206,14191	207	165	72					
Chlortoluron	212,07164	213	140	72	46		215	72	
Metribuzin	214,08883	215	187	131	84				
Atrazin	215,09377	216	174	104	68		218	176	
Chloridazon	221,03559	222	104	92	77	65			
Terbutylazin	229,10942	230	174	104	79	68			
Diuron	232,01702	233	160	72			235	72	
Lenacil	234,13683	235	153	136					
Carbamazepin	236,09496	237	194	192	179	165			
Bromacil	260,01604	261	205	188			263	207	
Alachlor	269,11826	270	238	162					
Metazachlor	277,09819	278	210	134					
Metalaxyl	279,14706	280	220	192	160				
Pendimethalin	281,13756	282	212	194					
Metolachlor	283,13391	284	252	176			286	254	
Ethofumesat	286,08750	287	259	255	161	121	304	161	121
Quinoxifen	306,99670	308	197	162					
Boscalid	342,03267	343	309	307	271	140	345	309	
Chlorpyrifos	350,92338	350	198	115	97		352	200	
Chlorfenvinphos	357,96953	359	170	155	127	99			

Tabelle 9 gibt die Massenübergänge für die zurzeit verfügbaren internen Standardsubstanzen wieder. Bei der Wahl isotope markierter Standards ist darauf zu achten, dass der Massenunterschied zum nichtmarkierten Analyten mindestens 4 Masseneinheiten beträgt, um Interferenzen mit den Isotopensignalen des Analyten zu vermeiden.

Tabelle 9 – Massenübergänge von geeigneten internen Standardsubstanzen

Substanz	Relative molare Masse	Vorläufer-Ion <i>m/z</i>	Produkt-Ion <i>m/z</i>
Alachlor D ₁₃	282,2	283	251
Atrazin ¹³ C ₃	218,1	219	177
Atrazin D ₅	220,1	221	179, 69
Atrazin-desethyl D ₆	193,1	194	147
Atrazin-desisopropyl D ₅	178,1	179	137, 105, 101
Chloridazon-desphenyl ¹⁵ N ₂	147,0	148	117, 102
Chlorfenvinphos D ₁₀	368,0	369	170
Chlortoluron D ₆	218,1	219	78
Chlorpyrifos D ₁₀	359,0	360	199
Diuron D ₆	238,1	239, 240	78, 52
Isoproturon D ₆	212,2	213, 215	171, 78
Metolachlor D ₆	289,2	290	258, 182
Pendimethalin D ₅	286,3	287	213
Simazin D ₅	206,1	207	129
Simazin D ₁₀	211,7	212	137, 105
Sebuthylazin D ₅	234,1	235	179
Tebuconazol D ₆	313,2	314	72
Terbuthylazin D ₅	234,2	235	179

Jeder Peak sollte mit mind. 12 Datenpunkten registriert werden. Durch eine zu geringe Anzahl an Datenpunkten kann bei niedrigen Flächen- bzw. Höhenwerten die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt werden. Je nach Rechnungsmethode kann eine zu geringe Anzahl an Datenpunkten außerdem zu einem unverhältnismäßig hohen Verlust an Signalintensität führen.

8 Ermittlung von Verfahrenskenndaten

8.1 Kalibrierverfahren

Die Norm beschreibt zwei Kalibrierverfahren:

- a) Kalibrierung mit externem Standard
- b) Kalibrierung mit internem Standard

Welches Kalibrierverfahren und welche Auswertung für die quantitative Bestimmung der Substanzen verwendet werden sollte, richtet sich danach, ob und in welchem Ausmaß, die Matrix der Probe das Analyseergebnis beeinträchtigt.

Matrixeffekte können von den Arbeitsbedingungen, vom Typ und Zustand des Gerätes abhängig sein und müssen bei der Anwendung des Verfahrens für die zu untersuchenden Probenarten ermittelt werden, z. B. durch Ermittlung von Wiederfindungsraten. Die Zusammensetzung der Kalibrierproben sollte, wenn möglich, der Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben ähnlich sein.

ANMERKUNG 1 Matrixeffekte können auch durch Nachsäuleninfusion von Analyten oder internen Standards über die gesamte Zeit der Chromatographie realer Proben an einer Abnahme der Intensität erkannt werden.

ANMERKUNG 2 Durch Verdünnung der Probe kann der Einfluss der Matrix gegebenenfalls reduziert und dadurch die Wiederfindungsraten verbessert werden.

Bei den meisten Substanzen der Tabelle 1 führt die Kalibrierung mit externem Standard ohne Korrektur durch Wiederfindungsraten zu Ergebnissen, die nicht mehr als 25 % vom wahren Wert abweichen, womit die Anforderungen der Trinkwasserverordnung hinsichtlich der Richtigkeit erfüllt wären. Ausnahmen sind einige polare Stoffe im vorderen Bereich des Chromatogramms, z. B. Chloridazon-desphenyl, bei denen durch Matrixeinfluss höhere systematische Abweichungen auftreten können. In diesen Fällen kann die Verwendung interner Standards bzw. die Korrektur mit probenspezifischen Wiederfindungsraten erforderlich sein.

Anmerkung 3 Durch Korrektur mit probenspezifischen Wiederfindungsraten und auch durch interne Standardisierung wird der Beitrag des zufälligen Fehlers zur Messunsicherheit erhöht. Zur Bestätigung quantitativer Ergebnisse kann das Verfahren der Standardaddition mit mehreren Aufstockungen nach DIN 38402-51 angewandt werden.

Liegen die Wiederfindungsraten der Substanzen bei den zu untersuchenden Probenarten in einem Bereich von 75 % - 125 % kann die externe Kalibrierung ohne weitere Korrektur des Analyseergebnisses verwendet werden. Die Korrektur mit der probenspezifischen Wiederfindungsrate wird in diesem Fall nicht empfohlen, da die Zunahme des zufälligen Fehlers höher ausfallen kann, als die Kompensation des systematischen Fehlers, was zu einer Erhöhung der Messunsicherheit führen würde.

Bei höheren Abweichungen von den Sollwerten, kann eine Korrektur mit den probenspezifischen Wiederfindungsraten oder die Anwendung der internen Standardisierung erforderlich sein.

8.2 Kalibriersubstanzen

Die Kalibriersubstanzen sind im Handel mit ausreichender Reinheit verfügbar (Tabelle 3). Bei der Herstellung von Stammlösungen aus Feststoffen ist die angegebene Reinheit entsprechend zu berücksichtigen. Die Richtigkeit der Stammlösung bzw. der Kalibrierprobe ist durch eine unabhängige Lösung (Kontrollstandard) in den Messequenzen zu prüfen.

8.3 Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard

Tabelle 10 zeigt typische Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard. Die Auswertung der Kalibrierdaten erfolgte nach DIN 38402 Teil 51, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden nach DIN 32645 ermittelt.

Tabelle 10 – Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard

Substanz	Retentionszeit min	Vorläufer-Ion m/z	Produkt-Ion m/z (Quantifier)	S/N	DP	S _{x0} ng/l	s (UAWG) ng/l	Nachweisgrenze ng/l	Bestimmungsgrenze ng/l	Regressions- koeffizient
Desphenylchloridazon	1,57	146	117	11	10	2,05	0,28	4,3	10,3	0,9983
Methyl-desphenyl-chloridazon	3,37	160	130	19	18	0,97	5,50	2,7	6,4	0,9993
Desisopropylatrazin	6,24	174	96	101	12	1,25	1,37	2,6	6,4	0,9993
2,6-Dichlorbenzamid	6,55	190	173	28	12	1,35	1,02	2,8	6,9	0,9992
Metamitron	7,45	203	175	23	9	0,70	1,65	1,5	3,4	0,9998
Desethylatrazin	7,76	188	104	83	10	0,99	0,47	1,9	4,6	0,9996
Chloridazon	7,85	222	65	21	11	1,15	1,32	2,4	5,8	0,9994
Bromacil	9,77	261	205	8	10	4,32	2,10	5,9	19,4	0,9986
Simazin	9,87	202	124	133	12	1,00	1,11	2,1	5,1	0,9996
Desethylterbutylazin	10,26	202	146	79	12	1,36	0,72	2,9	6,9	0,9992
Carbamazepin	10,27	237	194	34	12	1,72	1,20	3,6	8,7	0,9988
Lenacil	10,38	235	153	35	10	2,10	1,46	3,0	7,2	0,9991
Metribuzin	10,47	215	187	24	11	2,38	1,16	5,0	11,9	0,9976
Chlortoluron	11,21	213	72	75	10	1,43	0,36	1,9	4,6	0,9997
Atrazin	11,44	216	174	35	12	1,24	1,03	2,6	6,3	0,9994
Isoproturon	11,66	207	72	235	12	0,71	1,07	1,5	3,6	0,9998
Metalaxyl	11,66	280	160	177	10	0,78	0,61	1,6	4,0	0,9997
Diuron	11,81	233	72	51	12	0,78	1,61	1,6	4,0	0,9997
Metazachlor	12,52	278	210	84	14	0,73	0,18	1,5	3,8	0,9998
Terbutylazin	13,27	230	174	140	12	0,47	1,35	1,0	2,4	0,9999
Boscalid	13,71	343	307	10	11	1,41	1,95	3,0	7,1	0,9992
Ethofumesat	14,55	287	121	2	12	3,68	2,66	8,7	20,1	0,9948
Metolachlor	14,99	284	252	136	12	1,11	3,59	2,3	5,7	0,9994
Alachlor	15,03	270	238	7	19	3,05	5,49	3,9	9,3	0,9986
Chlorfenvinphos	15,43	359	155	15	13	3,01	6,10	6,5	15,2	0,9961
Chlorpyrifos	15,72	350	198	15	25	2,88	9,24	6,3	15,0	0,9964
Pendimethalin	15,76	282	212	20	30	2,51	4,14	6,6	15,1	0,9957
Quinoxifen	17,41	308	197	19	18	4,67	11,20	9,8	22,7	0,9912

S/N: Signal zu Rauschen (Peak to Peak) für eine Massenkonzentration von 25 ng/l (UAWG)

DP: Anzahl der Datenpunkte über den Peak; s_{x0} Verfahrensstandardabweichung; s (UAWG): Standardabweichung an der UAWG (n=4), Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN

Arbeitsbedingungen:

Kalibrierproben: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 500, 700, 1000 ng/l (Reinstwasser)

Injektionsvolumen: 100 µl

Säule: Zorbax Eclipse XDB-C18, 50 x 4.6 mm. 1.8 µm

Eluent: A: 0.1 V% Ameisensäure, B: 0,1 V% Ameisensäure in Acetonitril-Wasser 95:5

Gradient: 0 min: 5% B; 1 min: 5% B; 15 min: 80% B linear; 18 min: 80% B; 18,1 min 5% B; 23 min 5% B

Fluss: 0.6 mL/min; Temperatur: 25°C; Detektion: ESI, MS/MS, API 5000

Zorbax Eclipse XDB-C18 und API 5000 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

Tabelle 11 – Beispiele weiterer Substanzen, die mit dem Verfahren bestimmt werden können

Substanz	Monoisotopische Masse	Vorläufer-Ion m/z	Produkt-Ionen m/z		Retentionszeit min	S/N	s (UAWG) ng/l	Regressionskoeffizient	S _{x0} ng/l	DP
Aldicarb	190,0776	208	116	89	9,49	62	2,33	0,9978	6,17	9
Ametryn	227,1205	228	186	68	12,00	144	1,33	0,9997	1,87	19
Azoxystrobin	403,1168	404	372	344	11,70	256	1,00	0,9979	5,22	15
Bupirimat	316,1569	317	166	108	-	-	-	-	-	-
Butralin	295,1532	296	240	222	-	-	-	-	-	-
Buturon	236,0716	237	84	126	11,40	259	1,82	0,9989	3,80	15
Carbaryl	201,0790	202	145	127	10,40	204	1,28	0,9987	4,72	16
Carbetamid	236,1161	237	118	72	9,82	238	0,98	0,9988	4,22	19
Carbofuran	221,1052	222	165	123	10,20	710	0,92	0,9995	2,74	17
Dimethachlorsulfonsäure	323,339	300	121	80	-	-	-	-	-	-
Metolachlorcarbonsäure	279,335	278	206	174	-	-	-	-	-	-
Chlorbromuron	291,9614	293	204	182	12,10	29	2,01	0,9991	3,36	29
Chloroxuron	290,0822	291	72	164	12,40	120	0,50	0,9993	2,99	15
Chlorthiamid	204,9520	206	119	154	-	-	-	-	-	-
Clomazone	239,0713	240	125	89	11,60	362	0,59	0,9994	2,96	22
Clothianidin	249,0087	250	169	132	7,81	29	2,67	0,9991	3,38	24
Cyanazin	240,0890	241	214	104	10,10	459	1,21	0,9999	1,25	14
DEET	191,1310	192	119	175	-	-	-	-	-	-
Desethylsebutylazin	201,0781	202	146	104	10,00	138	1,19	0,9995	3,03	17
Diazinon	304,1011	305	97	153	13,30	15	1,16	0,9993	3,60	15
Dimefuron	338,1146	339	72	167	11,60	127	2,67	0,9994	2,68	11
Dimethachlor	255,1026	256	224	148	11,60	37	0,50	0,9995	2,63	29
Dimethoat	228,9996	230	199	125	8,44	381	0,89	0,9993	3,56	22
Dodemorph	281,2719	282	116	98	-	-	-	-	-	-
Epoxiconazol	329,0731	330	121	75	10,00	138	1,19	0,9995	3,03	17
EPTC	189,1187	190	128	86	13,30	15	1,16	0,9993	3,60	15
Ethidimuron	264,0351	265	208	114	11,60	127	2,67	0,9994	2,68	11
Fenarimol	330,0327	331	268	81	11,60	37	0,50	0,9995	2,63	29
Fenpropimorph	303,2562	304	147	117	8,44	381	0,89	0,9993	3,56	22
Fenuron	164,0950	165	72	46	8,07	135	0,29	0,9996	2,29	24
Flazasulfuron	407,0511	408	182	391	11,7	41	4,53	0,9990	3,74	12
Fluazifop-buthyl	383,1344	384	282	328	14,2	331	1,51	0,9986	4,28	15
Flufenacet	363,0665	364	152	194	12,8	268	1,52	0,9993	2,95	14
Flumeturon	232,0823	233	72	160	11,1	128	2,56	0,9998	1,58	16
Fluorchloridon	311,0092	312	292	145	12,3	25	1,6	0,9974	6,13	11
Flusilazol	315,1003	316	247	165	12,8	38	3,18	0,9987	4,62	14
Flutolanil	323,1133	324	262	242	-	-	-	-	-	-
Haloxifop-R-methyl	375,0485	376	316	91	-	-	-	-	-	-
Hexazinon	252,1586	253	171	71	10,4	349	0,52	0,9994	2,59	18
Hexythiazox	352,1012	353	168	228	-	-	-	-	-	-
Imazamethabenz-methyl	288,1474	289	144	86	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	255,0523	256	175	209	7,46	31	0,95	0,9993	3,03	19
Iodsulfuron-methyl	506,9710	508	167	83	-	-	-	-	-	-

Tabelle 11 fortgesetzt

Substanz	Monoisotopische Masse	Vorläufer-Ion m/z	Produkt-Ionen m/z		Retentionszeit min	S/N	s (UAWG) ng/l	Regressionskoeffizient	S _{x0} ng/l	DP
Isazofos	313,0417	314	120	162	-	-	-	-	-	-
Isoxaben	332,1736	333	165	150	-	-	-	-	-	-
Kresoximmethyl	313,1314	314	267	116	13,1	30	1,16	0,9991	3,49	13
Linuron	248,0119	249	160	182	12	80	0,98	0,9994	2,97	12
Methabenzthiazuron	221,0623	222	165	150	11	220	0,95	0,9995	2,59	14
Methoprotryn	271,1467	272	198	240	11,7	154	0,88	0,9995	2,72	15
Metobromuron	258,0004	259	170	148	11,1	15	1,45	0,9996	2,26	12
Metosulam	417,0065	418	175	140	10,2	26	1,35	0,9990	3,96	13
Metoxuron	228,0666	229	72	156	9,59	175	1,08	0,9999	1,08	14
Metsulfuron-methyl	381,0743	382	167	135	10,3	26	1,83	0,9992	3,60	13
Molinat	187,1031	188	126	55	12,5	156	2,18	0,9997	2,16	14
Monolinuron	214,0509	215	126	99	10,9	137	0,92	0,9997	2,12	17
Monuron	198,0560	199	72	126	10,2	107	0,85	0,9997	1,93	14
Napropamid	271,1572	272	129	171	12,7	316	1,11	0,9996	2,03	15
Naptalam	291,0895	292	144	149	-	-	-	-	-	-
Neburon	274,0640	275	88	57	13	62	1,87	0,9993	3,48	15
Norflurazon	303,0386	304	284	145	-	-	-	-	-	-
Ofurace	281,0819	282	254	160	-	-	-	-	-	-
Orbencarb	257,0641	258	125	100	13,5	217	0,55	0,9996	2,21	17
Oxadixyl	278,1267	279	219	133	9,58	17	0,96	0,9989	4,18	18
Oxamyl	219,0678	237	72	90	9,81	323	0,87	0,9930	3,58	16
Penconazol	283,0643	284	159	70	13,3	94	1,61	0,9992	3,28	16
Pethoxamid	295,1339	296	131	250	12,6	132	0,87	0,9993	3,42	17
Phoxim	298,0541	299	129	77	13,5	43	1,73	0,9997	2,03	13
Picolinafen	376,0835	377	238	256	14	124	1,1	0,9985	4,95	13
Prochloraz	375,0308	376	308	70	13,1	42	1,59	0,9994	2,88	14
Prometryn	241,1361	242	158	200	12,7	1120	0,26	0,9995	2,62	37
Propanil	217,0061	218	162	127	12,1	24	1,47	0,9990	3,56	15
Propazin	229,1094	230	146	188	11,9	270	1,43	0,9998	1,72	26
Propiconazol	341,0698	342	159	69	13,3	21	2,37	0,9990	3,73	16
Propoxur	209,1052	210	168	-	10,2	114	0,89	0,9991	3,82	15
Propyzamid	255,0218	256	190	173	12,2	359	1,97	0,9976	6,37	13
Proquinazid	372,0335	373	331	289	-	-	-	-	-	-
Prosulfocarb	251,1344	252	91	129	14	315	0,28	0,9996	2,33	16
Pyraclostrobin	387,0986	388	194	163	13	106	0,7	0,9972	6,92	19
Pyrimethanil	199,1109	200	107	82	11,9	54	1,06	0,9996	2,11	12
Chlorthalonilsulfonsäure	327,8879	327	220	284	-	-	-	-	-	-
Tebufenpyrad	333,1608	334	145	117	-	-	-	-	-	-
Sebuthylazin	229,1094	230	174	104	11,8	204	1,36	0,9996	2,53	14
Tebuconazol	307,1451	308	70	125	13,2	107	1,73	0,9995	2,57	12
Tebutam	233,1780	234	91	65	12,8	526	0,43	0,9994	3,09	18
Terbufos	288,0441	289	103	57	14,3	26	3,93	0,9969	6,24	9

Tabelle 11 fortgesetzt

Substanz	Monoisotopische Masse	Vorläufer-Ion m/z	Produkt-Ionen m/z		Retentionszeit min	S/N	s (UAWG) ng/l	Regressions- koeffizient	s _{x0} ng/l	DP
Terbumeton	225,1590	226	170	114	11,8	284	0,37	0,9993	3,19	23
Terbutryn	241,1361	242	186	68	12,8	938	0,26	0,9999	1,09	22
Thiacloprid	252,0236	253	126	186	8,95	396	0,57	0,9998	2,02	19
Thiazafluron	240,0293	241	184	74	10,4	571	0,67	0,9989	4,26	20
Triadimefon	293,0931	294	69	197	12,2	14	0,51	0,9979	5,98	10
Triadimenol	295,1088	296	70	227	12,4	84	1,02	0,9986	4,94	12
Triallat	303,0018	304	86	143	14,7	59	1,63	0,9998	1,50	13
Triamifos	294,1358	295	135	92	11,2	236	0,49	0,9992	3,22	18
Triasulfuron	401,0561	402	167	141	10,2	67	2,29	0,9992	3,14	14
Trietazin	229,1094	230	99	132	12,5	53	1,47	0,9993	3,53	12
Trifloxystrobin	408,1297	409	186	145	13,9	381	1,48	0,9979	5,15	12
Trinexapac-ethyl	252,0998	253	69	69	11,5	6	1,17	0,9994	2,92	17

S/N, DP, s (UAWG) und s_{x0} siehe Legende zu Tabelle 10

Arbeitsbedingungen:
Kalibrierproben: 0,025, 0,050, 0,075, 0,10, 0,125, 0,150, 0,175, 0,20, 0,225, 0,25 µg/l (Leitungswasser)
Injektionsvolumen: 100 µl
Säule: Luna C8 5µ, 150 mm x 2 mm, 5 µm
Eluent: A: 0,01 V% Ameisensäure in 2 mmol Ammoniumacetatlösung, B: Acetonitril-Methanol 75:25
Gradient: 0 min: 20% B; 4 min: 40% B; 5 min: 60% B; 23 min: 100% B; 24,5 min 100% B; 25 min 20% B;
30 min: 20% B
Fluss: 0,35 mL/min; Temperatur: 25°C; Detektion: ESI, MS/MS, API 4000 QTrap

Luna C8 und API 4000 QTrap sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

8.4 Wiederfindungsraten interner Standards

Die Bilder 9 – 11 zeigen Beispiele des Verfahrens mit interner Standardisierung aus verschiedenen Laboratorien.

Bild 9 zeigt die mittlere Wiederfindungsrate (WFR) von insgesamt 10 Wasserproben. Die WFR der sieben internen Standards wurden durch Standardaddition (100 ng/l, 250 ng/l und 1000 ng/l) ermittelt. Es handelt sich dabei um eine routinemäßigen Anwendung des Verfahrens in Trinkwasser- (1x), Grundwasser- (4x) sowie Oberflächenwasser (5x). Im mittleren Bereich liegen die Wiederfindungsraten der internen Standards meistens zwischen 80 % und 120 %: Desphenylchloridazon-¹⁵N₂ zeigt im vorderen Bereich der Chromatographie einen erheblichen Einfluss der Matrix. Die mittlere WFR liegt bei 176 % und die Werte streuen zwischen 150 % und 230 %.

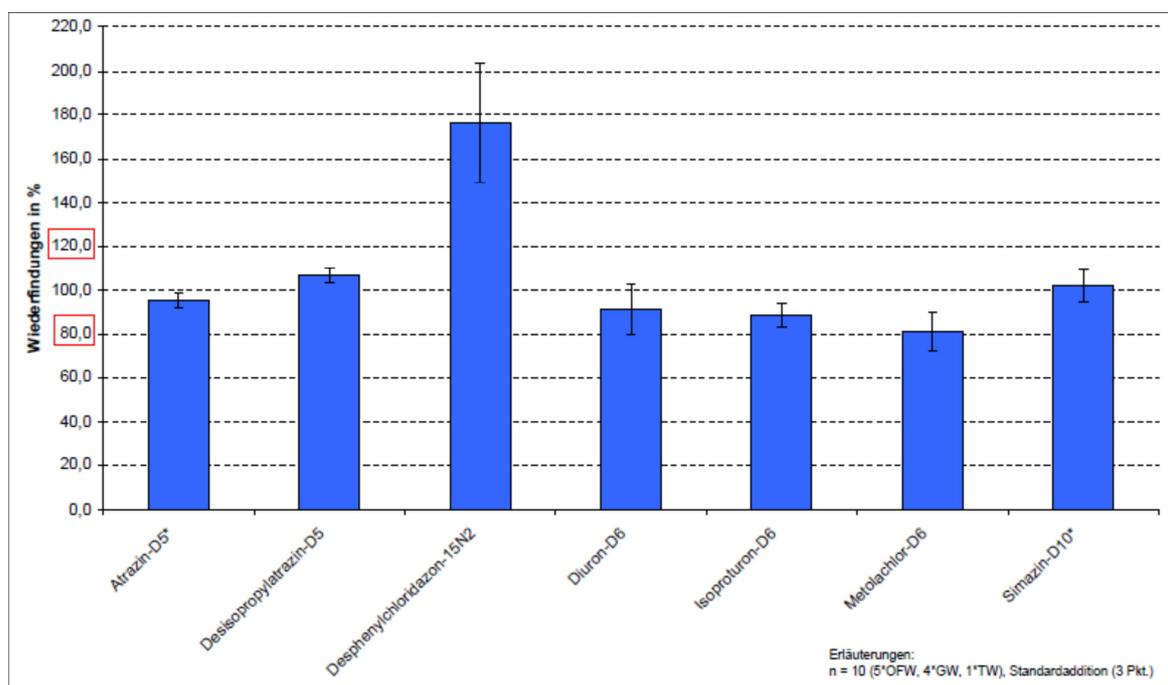


Bild 9 – Wiederfindungsraten interner Standards, Beispiel 1

Injektionsvolumen: 100 µl; Vorsäule Gemini C18 4 x 2 mm; Trennsäule: Gemini C18, 250 mm x 2 mm, 5 µm, 110 A, Eluent A: Wasser mit 5 mmol/l Ammoniumacetat; Eluent B: 2 Methanol mit 5 mmol/l Ammoniumacetat; Gradient: 4 min 95 % A, 21 min 95 % A nach 3 % A (linear), 8 min 3 % A, 1 min 3 % A auf 95 % A, 1 min 95 % A; Fluss: 0,4 ml/min, Temperatur 40 °C, Druck 150 bar bei Anfangsbedingungen; MS: API 4000: Spray Voltage 5000 V, Capillary Temperatur 500 °C

Gemini und API 4000 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

Bild 10 zeigt Wiederfindungsraten interner Standards aus der Routineanalytik von Trinkwasser. Die hier verwendeten internen Standards liegen alle im vorderen Bereich der Chromatographie und werden als Kontrollstandards verwendet, um Hinweise auf Ionensuppression zu erhalten.

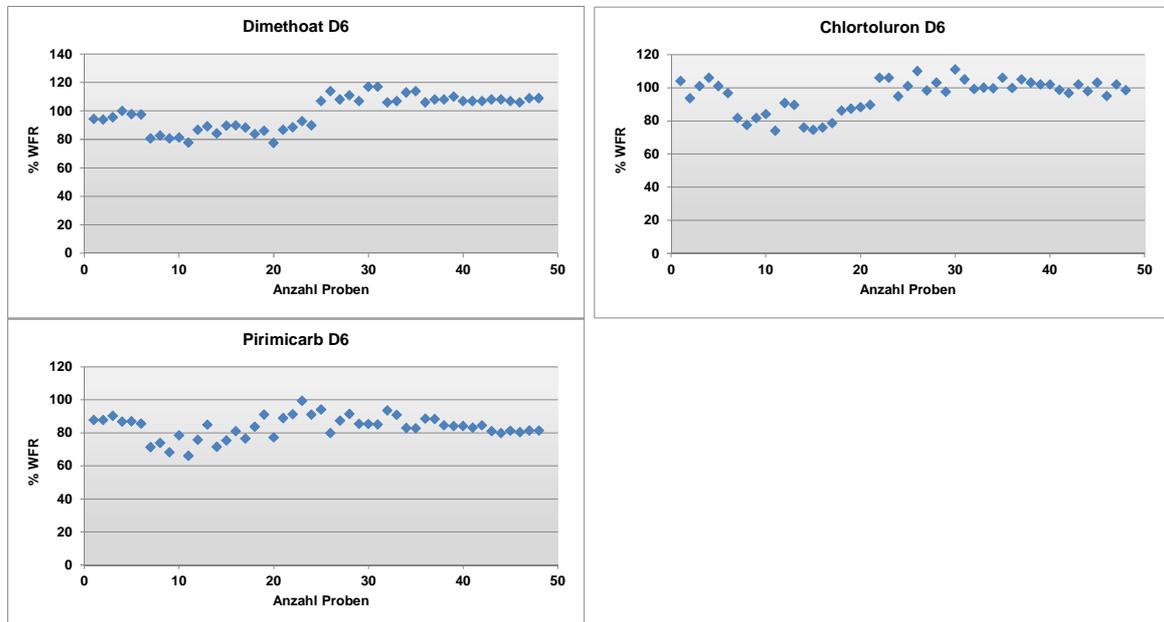


Bild 10 – Wiederfindungsraten interner Standards, Beispiel 2

Injektionsvolumen: 90 µl; Trennsäule Luna C8 5µ, 150X2mm; Eluent A: 2mmol/l Ammoniumacetat in 0,01V% Ameisensäure; Eluent B: Methanol; Gradient: 0-15 min 20%B nach 100%B, 15-20 min 100%B nach 20%B; Fluss: 0,35ml/min; Temperatur 40°C; Druck 180 bar bei Anfangsbedingungen; MS: API 4000; Spray Voltage 5500V; Capillary Temperatur: 450°C

Luna C8 und API 4000 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

Bild 11 zeigt Wiederfindungsraten von rund 500 Proben aus der routinemäßigen Anwendung des Verfahrens mit 10 internen Standards. Überwiegend handelt es sich dabei um Proben von Oberflächenwasser, etwa 100 verschiedene Gewässer, mit zum Teil hoher Abwasserprägung. Die verwendeten internen Standards sind über die Laufzeit der Chromatographie verteilt und zeigen besonders im vorderen Bereich der Chromatographie zum Teil einen erheblichen Einfluss von Matrix. Hier liegen die Wiederfindungsraten teilweise bei nur 20 % und streuen stark, so dass eine probenspezifische Korrektur unumgänglich ist. Im mittleren Bereich liegen die Wiederfindungsraten der internen Standards meistens zwischen 80 % - 120 % und erfordern keine Korrektur bei den Ergebnissen der entsprechenden Analyten. Die bei den internen Standards Tebuconazol d6 und Pendimethalin d5 wieder zunehmenden Streuungen werden auf Einflüsse von Sorption zurückgeführt, die durch Filtration der Proben hier besonders ausgeprägt erscheinen.

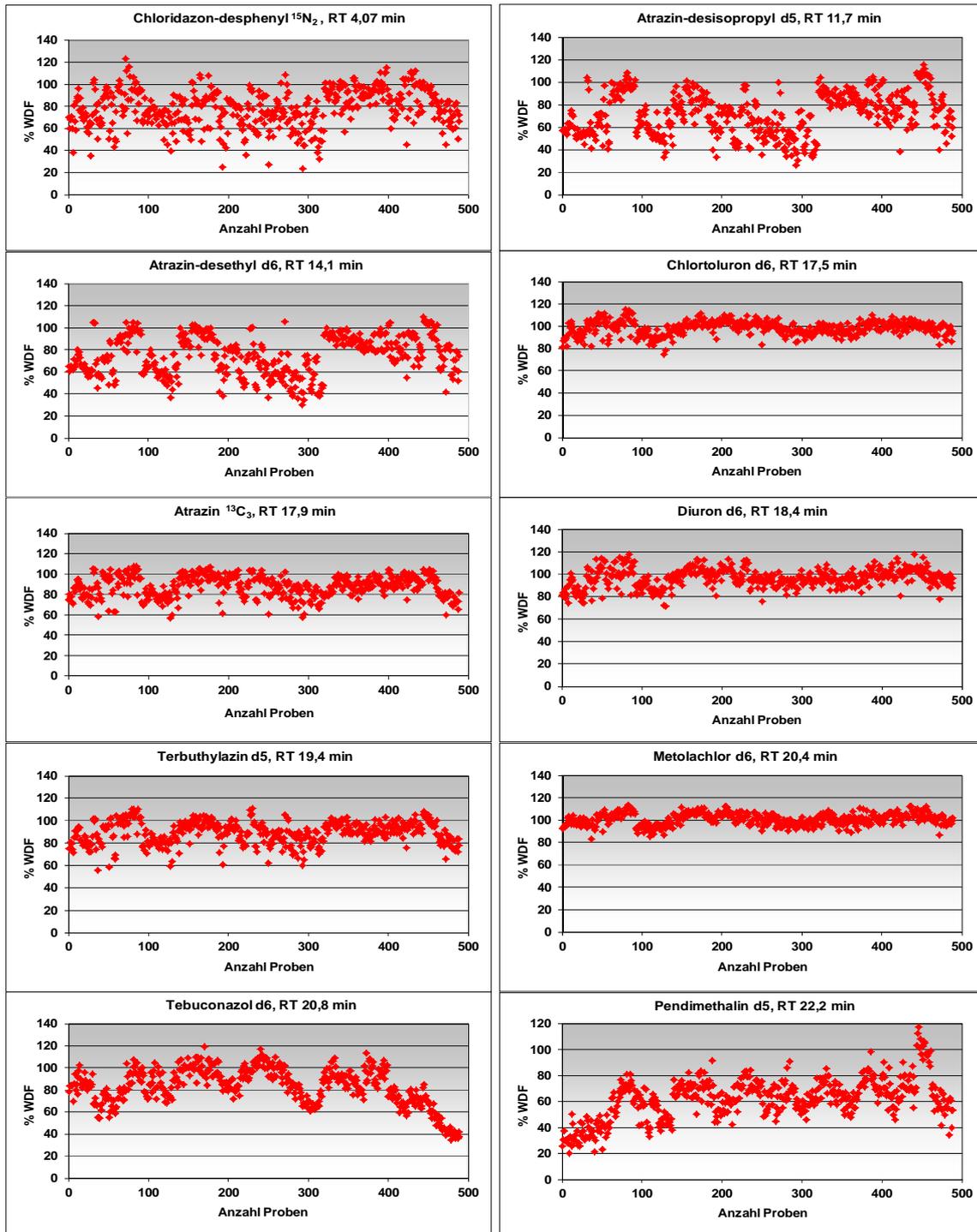


Bild 11 – Wiederfindungsraten interner Standards, Beispiel 3

Injektionsvolumen: 100 µl; Vorsäule AQ C18 4 x 2 mm; Trennsäule: Synergi Hydro RP 100 A, 2,5 µm, 100 x 3 mm, Eluent A: 2,5 mmol/l Ammoniumformiat in 0,005 V% Ameisensäure; Eluent B: 2,5 mmol/l Ammoniumformiat mit 0,005 V% Ameisensäure in Methanol; Gradient: 0-20 min 5 V% B nach 100 V% B, linear, 20-25 min 100 V% B; Fluss: 0,3 ml/min, Temperatur 40 °C, Druck 120 bar bei Anfangsbedingungen; MS: TSQ Quantum Ultra: Spray Voltage 3500 V, Capillary Temperatur 380 °C

AQ C18, Synergi Hydro RP und TSQ Quantum Ultra sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

9 Richtigkeit und Präzision aus Vergleichsuntersuchungen

Vor dem Validierungsringversuch für die Norm wurde eine Vergleichsuntersuchung bei bekannten Sollwerten mit 17 Laboratorien durchgeführt. Es wurden 7 verschiedene Probenmatrizes einbezogen, die den Anwendungsbereich der Norm weitgehend repräsentieren (Tabelle 12).

Tabelle 12 – Herkunft und allgemeine Analysenergebnisse der Vergleichsproben

Probenherkunft		Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7
Messgrößen		HPLC-Wasser	Trinkwasser Düsseldorf	Grundwasser Neuss	OFW Rhein Düsseldorf	OFW Ruhr Mülheim	OFW Lippe Wesel	OFW Niers Kessel
TOC	mg/l	-	0,74	1,82	5,23	3,01	3,94	7,94
Leitfähigkeit	mS/m	-	79	85	42	62	178	73
T _{Nb}	mg/l	0,12	2,27	0,28	2,07	3,01	3,88	6,96
Ca	mg/l	< 0,2	82,1	147	61,5	49,6	109	64,2
K	mg/l	< 0,2	4,06	6,37	3,41	3,44	10,2	14,2
Mg	mg/l	< 0,2	12,9	16,6	9,79	5,76	13,4	10,6
Na	mg/l	0,43	26,6	16,0	25,8	26,2	275	65,3
Fe	µg/l	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Mn	µg/l	< 2,0	< 2,0	1410	< 2,0	< 2,0	10,1	7,3
Cl	mg/l	0,12	42	20	38	39	467	71
SO ₄	mg/l	< 0,2	58	128	48	32	107	92
NO ₃ -N	mg/l	< 0,03	1,86	< 0,03	1,68	2,53	3,40	5,82

9.1 Durchführung der Vergleichsuntersuchung

Die Originalproben wurden membranfiltriert (reg. Cellulose 0,45 µm) und im Konzentrationsbereich von 0,063 µg/l bis 0,250 µg/l mit den Analyten aufgestockt. Die Vorbelastung der Proben wurde zuvor beim Ausrichter der Vergleichsuntersuchung mit drei parallelen Analysen ermittelt (Tabelle 13).

Von den Teilnehmern der Vergleichsuntersuchung wurden alle sieben Proben mit jeweils drei parallelen Analysen bei externer Kalibrierung ohne (Rohdaten) und nach einmaliger Aufstockung der Analyten quantifiziert. Die Höhe der Aufstockung war freigestellt und erfolgte im Bereich von 50 ng/l – 1000 ng/l. Mit den Ergebnissen der Rohdaten und der nach Aufstockung wurden jeweils drei unabhängige, laborinterne Wiederfindungsraten ermittelt, die zur Korrektur der Rohdaten verwendet wurden.

Tabelle 13 – Vorbelastung, Aufstockung und Sollwerte der Analyte in den Vergleichsproben

Substanzname	Proben			4			5			6			7		
	1	2	3	Orig.	Aufst.	Soll	Org.	Aufst.	Soll	Orig.	Aufst.	Soll	Orig.	Aufst.	Soll
Chloridazon-desphenyl	0,0999	0,0500	0,1998	0,0843	0,0999	0,1842	0,0596	0,0500	0,1096	0,0782	0,1998	0,2780	0,9910	0,1998	1,1908
Chloridazon-methyl-desphenyl	0,1999	0,0999	0,0500	0,0000	0,1999	0,1999	0,0000	0,0999	0,0999	0,0000	0,0500	0,0500	0,1954	0,0500	0,2454
2,6-Dichlorbenzamid	0,1251	0,0626	0,2502	0,0000	0,1251	0,1251	0,0000	0,0626	0,0626	0,0000	0,2502	0,2502	0,0000	0,2502	0,2502
Atrazin-desisopropyl	0,0626	0,2504	0,1252	0,0000	0,0626	0,0626	0,0000	0,2504	0,2504	0,0000	0,1252	0,1252	0,0000	0,1252	0,1252
Metamitron	0,2522	0,1261	0,0630	0,0000	0,2522	0,2522	0,0000	0,1261	0,1261	0,0000	0,0630	0,0630	0,0000	0,0630	0,0630
Chloridazon	0,2493	0,1247	0,0623	0,0000	0,2493	0,2493	0,0000	0,1247	0,1247	0,0000	0,0623	0,0623	0,0000	0,0623	0,0623
Atrazin-desethyl	0,1254	0,0627	0,2509	0,0000	0,1254	0,1254	0,0000	0,0627	0,0627	0,0000	0,2509	0,2509	0,0000	0,2509	0,2509
Metribuzin	0,2521	0,1260	0,0630	0,0000	0,2521	0,2521	0,0000	0,1260	0,1260	0,0000	0,0630	0,0630	0,0000	0,0630	0,0630
Bromacil	0,1245	0,0623	0,2490	0,0000	0,1245	0,1245	0,0000	0,0623	0,0623	0,0000	0,2490	0,2490	0,0000	0,2490	0,2490
Simazin	0,1274	0,0637	0,2548	0,0000	0,1274	0,1274	0,0000	0,0637	0,0637	0,0000	0,2548	0,2548	0,0000	0,2548	0,2548
Carbamazepin	0,0624	0,2495	0,1248	0,0624	0,0624	0,1248	0,0684	0,2495	0,3179	0,2018	0,1248	0,3266	0,4215	0,1248	0,5463
Terbutylazin-desethyl	0,2518	0,1259	0,0630	0,0000	0,2518	0,2518	0,0000	0,1259	0,1259	0,0000	0,0630	0,0630	0,0000	0,0630	0,0630
Chlortoluron	0,0623	0,2491	0,1246	0,0000	0,0623	0,0623	0,0000	0,2491	0,2491	0,0000	0,1246	0,1246	0,0000	0,1246	0,1246
Metazachlor	0,0630	0,2519	0,1259	0,0000	0,0630	0,0630	0,0000	0,2519	0,2519	0,0000	0,1259	0,1259	0,0000	0,1259	0,1259
Metalaxyl	0,2490	0,1245	0,0622	0,0000	0,2490	0,2490	0,0000	0,1245	0,1245	0,0000	0,0622	0,0622	0,0000	0,0622	0,0622
Atrazin	0,0629	0,2517	0,1259	0,0000	0,0629	0,0629	0,0000	0,2517	0,2517	0,0000	0,1259	0,1259	0,0000	0,1259	0,1259
Lenacil	0,1253	0,0627	0,2507	0,0000	0,1253	0,1253	0,0000	0,0627	0,0627	0,0000	0,2507	0,2507	0,0000	0,2507	0,2507
Isoproturon	0,1248	0,0624	0,2497	0,0000	0,1248	0,1248	0,0000	0,0624	0,0624	0,0000	0,2497	0,2497	0,0000	0,2497	0,2497
Diuron	0,2480	0,1240	0,0620	0,0000	0,2480	0,2480	0,0000	0,1240	0,1240	0,0369	0,0620	0,0989	0,0566	0,0620	0,1186
Ethofumesat	0,0620	0,2478	0,1239	0,0000	0,0620	0,0620	0,0000	0,2478	0,2478	0,0000	0,1239	0,1239	0,0229	0,1239	0,1468
Boscalid	0,1260	0,0630	0,2520	0,0000	0,1260	0,1260	0,0000	0,0630	0,0630	0,0000	0,2520	0,2520	0,1439	0,2520	0,3959
Terbutylazin	0,2500	0,1250	0,0625	0,0000	0,2500	0,2500	0,0000	0,1250	0,1250	0,0000	0,0625	0,0625	0,0000	0,0625	0,0625
Alachlor	0,0621	0,2484	0,1242	0,0000	0,0621	0,0621	0,0000	0,2484	0,2484	0,0000	0,1242	0,1242	0,0000	0,1242	0,1242
Metolachlor	0,1220	0,0610	0,2441	0,0000	0,1220	0,1220	0,0000	0,0610	0,0610	0,0000	0,2441	0,2441	0,0000	0,2441	0,2441
Chlorfenvinphos	0,2503	0,1252	0,0626	0,0000	0,2503	0,2503	0,0000	0,1252	0,1252	0,0000	0,0626	0,0626	0,0000	0,0626	0,0626
Chlorpyrifos	0,0656	0,2624	0,1312	0,0000	0,0656	0,0656	0,0000	0,2624	0,2624	0,0000	0,1312	0,1312	0,0000	0,1312	0,1312
Quinoxifen	0,0625	0,2499	0,1250	0,0000	0,0625	0,0625	0,0000	0,2499	0,2499	0,0000	0,1250	0,1250	0,0000	0,1250	0,1250
Pendimethalin	0,0630	0,2520	0,1260	0,0000	0,0630	0,0630	0,0000	0,2520	0,2520	0,0000	0,1260	0,1260	0,0000	0,1260	0,1260

9.2 Auswertung und Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung

Die Rohdaten und die mit den laborinternen Wiederfindungsraten korrigierten Analyseergebnisse wurden getrennt voneinander nach DIN 38402-42 bzw. DIN ISO 5725-2 ausgewertet.

Die Tabellen 15-28 geben die Verfahrenskenndaten für die Proben 1 – 7 wieder, die Bilder 12-25 stellen jeweils die Wiederfindungsraten und die Vergleichsvariationskoeffizienten der Rohdaten und der korrigierten Werte gegenüber.

Für die Auswertung der Rohdaten lagen insgesamt 8495 und bei den korrigierten Werten insgesamt 8514 ausreißerfreie Einzelwerte vor. Der Ausreißeranteil lag bei den Rohdaten bei 754 Einzelwerten (8,2 %) und bei den korrigierten Daten bei 694 Einzelwerten (7,5%). Wie schon bei früheren Ringversuchen ist auch bei dieser Vergleichsuntersuchungen der relativ hoher Ausreißeranteil vom Typ C auffallend, der bei beiden Auswertungen in der gleichen Größenordnung liegt und jeweils rund 80 % aller Ausreißerwerte ausmacht (Tabelle 14).

Tabelle 14 – Typ und Anzahl der Ausreißerwerte

Probe-Nr.	Probentyp	Rohdaten			Korrigierte Werte		
		Typ A	Typ B	Typ C	Typ A	Typ B	Typ C
1	HPLC-Wasser	0	14	34	0	4	29
2	Trinkwasser	0	10	23	0	1	25
3	Grundwasser	0	7	26	0	0	16
4	Oberflächenwasser	0	11	25	0	5	27
5	Oberflächenwasser	0	4	32	0	4	27
6	Oberflächenwasser	0	1	25	2	4	40
7	Oberflächenwasser	1	1	42	1	5	47
Summe		1	48	207	3	23	211

Typ A: Einzelwerte, Typ B und C: Laborausreißer, in der Regel jeweils 3 Einzelwerte

Ausreißer vom Typ B (Abweichung vom Mittelwert) treten bei den Rohdaten etwa doppelt so viel auf, wie bei den Werten, die mit Wiederfindungsraten korrigiert wurden. Dieser Befund kann nicht allein der verbesserten Richtigkeit korrigierter Ergebnisse zugeschrieben werden, da die Korrektur andererseits auch zu einer höheren Streuung der Gesamtmittelwerte und damit auch zu größeren Vertrauensbereichen führt.

Die DIN-Auswertung der Rohdaten zeigt, dass die Wiederfindungsraten bei den Proben 1-5, bis auf wenige Ausnahmen, nahe an den Sollwerten liegen (Tabellen 15, 17, 19, 21 und 23 sowie Bilder 12, 14, 16, 18 und 20). Bei diesen Proben zeigt sich kein wesentlicher Matrixeinfluß auf das Analyseergebnis. Anders sind die Verhältnisse bei den Proben 6 und 7, zwei Oberflächenwasserproben, eine mit relativ hohem Salzgehalt, die andere mit starker Abwasserprägung, bei denen besonders im vorderen Bereich der Chromatographie deutliche Ionensuppression auftritt (Tabelle 12). Dementsprechend geringer fallen die Wiederfindungsraten aus, die gemessen an den ausreißerfreien Gesamtmittelwerten teilweise unter 80 % liegen (Tabellen 25 und 27 sowie Bilder 22 und 24).

Die auffallend hohen Abweichungen bei Chlorpyrifos (Probe 2), Chloridazon-desphenyl (Probe 2 und 3) sowie für Terbutylazin bei der Probe 7 sind auf andere Einflüsse zurückzuführen. Im Falle von Chlorpyrifos in der Trinkwasserprobe ist der Einfluss von Oxidationsmittel wahrscheinlich, während in den beiden anderen Fällen Peaküberlagerungen durch Blindwerte zu vermuten sind.

Tabelle 15 – Verfahrenkenndaten für die Probe 1, ohne Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soll} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	11	31	6	16,2	0,1035	0,0999	103,6	0,00692	6,7	0,02074	20,0
Chloridazon-methyl-desphenyl	13	37	6	14,0	0,1814	0,1999	90,7	0,01051	5,8	0,02330	12,8
2,6-Dichlorbenzamid	14	40	6	13,0	0,1201	0,1251	96,0	0,00826	6,9	0,01476	12,3
Atrazin-desisopropyl	15	43	6	12,2	0,0609	0,0626	97,3	0,00297	4,9	0,00853	14,0
Metamitron	14	40	9	18,4	0,2368	0,2522	93,9	0,00983	4,2	0,02345	9,9
Chloridazon	16	46	3	6,1	0,2480	0,2493	99,5	0,01010	4,1	0,05992	24,2
Atrazin-desethyl	14	40	9	18,4	0,1215	0,1254	96,9	0,00429	3,5	0,01205	9,9
Metribuzin	15	43	3	6,5	0,2326	0,2521	92,3	0,01221	5,3	0,02985	12,8
Bromacil	13	37	9	19,6	0,1222	0,1245	98,1	0,00483	4,0	0,01361	11,1
Simazin	15	43	6	12,2	0,1177	0,1274	92,4	0,01057	9,0	0,01111	9,4
Carbamazepin	15	43	6	12,2	0,0616	0,0624	98,7	0,00284	4,6	0,01200	19,5
Terbutylazin-desethyl	17	49	0	0,0	0,2578	0,2518	102,4	0,01149	4,5	0,04076	15,8
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,0591	0,0623	94,9	0,00608	10,3	0,00897	15,2
Metazachlor	15	43	6	12,2	0,0632	0,0630	100,4	0,00245	3,9	0,00992	15,7
Metalaxyl	15	43	6	12,2	0,2512	0,2490	100,9	0,00672	2,7	0,03503	13,9
Atrazin	14	40	9	18,4	0,0626	0,0629	99,5	0,00204	3,3	0,00575	9,2
Lenacil	15	43	6	12,2	0,1319	0,1253	105,3	0,00640	4,9	0,02669	20,2
Isoproturon	14	40	9	18,4	0,1261	0,1248	101,0	0,00422	3,3	0,00564	4,5
Diuron	16	46	3	6,1	0,2398	0,2480	96,7	0,01776	7,4	0,02757	11,5
Ethofumesat	13	37	3	7,5	0,0609	0,0620	98,3	0,00877	14,4	0,01502	24,7
Boscalid	16	46	3	6,1	0,1246	0,1260	98,9	0,00620	5,0	0,01678	13,5
Terbutylazin	17	49	0	0,0	0,2371	0,2500	94,9	0,00773	3,3	0,03581	15,1
Alachlor	16	46	3	6,1	0,0658	0,0621	106,0	0,00263	4,0	0,01332	20,2
Metolachlor	16	46	3	6,1	0,1244	0,1220	101,9	0,00440	3,5	0,01579	12,7
Chlorfenvinphos	14	40	9	18,4	0,2468	0,2503	98,6	0,00857	3,5	0,03635	14,7
Chlorpyrifos	15	43	3	6,5	0,0643	0,0656	98,0	0,00497	7,7	0,01485	23,1
Quinoxifen	13	37	9	19,6	0,0622	0,0625	99,5	0,00200	3,2	0,00925	14,9
Pendimethalin	15	43	3	6,5	0,0680	0,0630	107,9	0,00486	7,2	0,01839	27,1

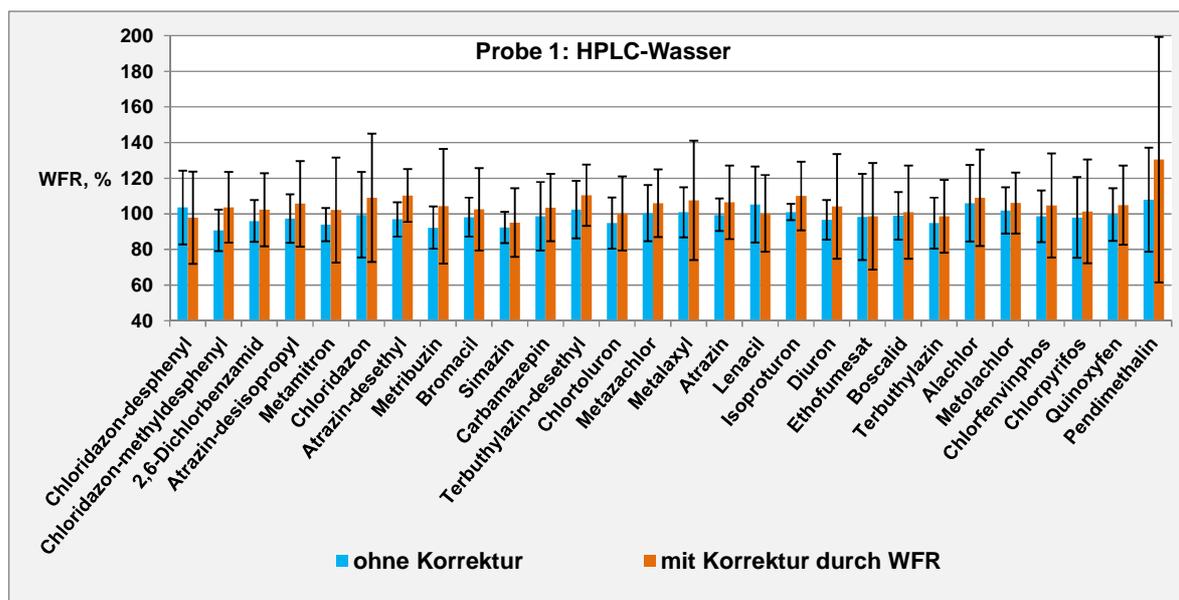


Bild 12 – Wiederfindungsraten für die Probe 1 (HPLC-Wasser)

Tabelle 16 – Verfahrenkenndaten für die Probe 1, mit Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	12	34	3	8,1	0,0977	0,0999	97,8	0,0135	13,8	0,0258	26,4
Chloridazon-methyldesphenyl	14	42	3	6,7	0,2072	0,1999	103,7	0,0261	12,6	0,0397	19,2
2,6-Dichlorbenzamid	14	40	5	11,1	0,1280	0,1251	102,3	0,0115	9,0	0,0257	20,1
Atrazin-desisopropyl	15	43	6	12,2	0,0661	0,0626	105,7	0,0046	7,0	0,0150	22,7
Metamitron	15	43	6	12,2	0,2576	0,2522	102,1	0,0276	10,7	0,0745	28,9
Chloridazon	17	48	0	0,0	0,2717	0,2493	109,0	0,0472	17,4	0,0898	33,0
Atrazin-desethyl	13	37	12	24,5	0,1383	0,1254	110,3	0,0091	6,6	0,0186	13,4
Metribuzin	15	43	3	6,5	0,2629	0,2521	104,3	0,0489	18,6	0,0812	30,9
Bromacil	15	43	3	6,5	0,1277	0,1245	102,6	0,0122	9,6	0,0289	22,6
Simazin	15	43	6	12,2	0,1212	0,1274	95,1	0,0121	10,0	0,0246	20,3
Carbamazepin	15	43	6	12,2	0,0646	0,0624	103,5	0,0049	7,6	0,0118	18,3
Terbutylazin-desethyl	14	40	9	18,4	0,2781	0,2518	110,4	0,0290	10,4	0,0432	15,5
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,0624	0,0623	100,2	0,0092	14,8	0,0129	20,7
Metazachlor	16	46	3	6,1	0,0667	0,0630	105,9	0,0054	8,1	0,0119	17,9
Metalaxyl	16	46	3	6,1	0,2678	0,2490	107,5	0,0282	10,5	0,0834	31,1
Atrazin	17	49	0	0,0	0,0670	0,0629	106,5	0,0063	9,4	0,0130	19,4
Lenacil	14	40	9	18,4	0,1256	0,1253	100,3	0,0102	8,1	0,0270	21,5
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,1373	0,1248	110,0	0,0117	8,5	0,0240	17,5
Diuron	16	46	3	6,1	0,2584	0,2480	104,2	0,0323	12,5	0,0728	28,2
Ethofumesat	13	37	3	7,5	0,0611	0,0620	98,6	0,0147	24,1	0,0186	30,3
Boscalid	17	49	0	0,0	0,1272	0,1260	101,0	0,0218	17,2	0,0329	25,8
Terbutylazin	17	49	0	0,0	0,2465	0,2500	98,6	0,0263	10,7	0,0511	20,7
Alachlor	16	46	3	6,1	0,0677	0,0621	109,0	0,0057	8,4	0,0168	24,8
Metolachlor	17	49	0	0,0	0,1294	0,1220	106,1	0,0120	9,3	0,0208	16,1
Chlorfenvinphos	15	43	6	12,2	0,2620	0,2503	104,7	0,0313	12,0	0,0732	27,9
Chlorpyrifos	15	43	3	6,5	0,0666	0,0656	101,5	0,0154	23,2	0,0191	28,7
Quinoxifen	15	43	3	6,5	0,0656	0,0625	105,0	0,0067	10,2	0,0139	21,2
Pendimethalin	16	46	0	0,0	0,0822	0,0630	130,5	0,0219	26,7	0,0434	52,8

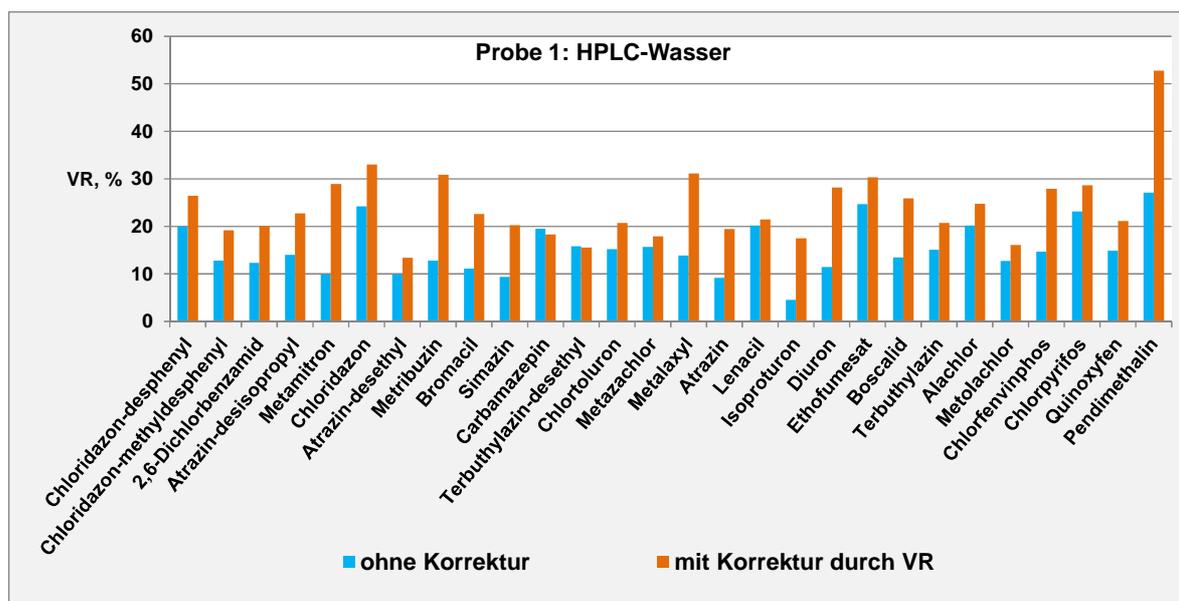


Bild 13 – Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 1 (HPLC-Wasser)

Tabelle 17 – Verfahrenkenndaten für die Probe 2, ohne Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	13	37	0	0,0	0,0774	0,0500	154,9	0,00975	12,6	0,05353	69,1
Chloridazon-methyl-desphenyl	14	40	3	7,0	0,0935	0,0999	93,6	0,00632	6,8	0,02083	22,3
2,6-Dichlorbenzamid	16	46	0	0,0	0,0586	0,0626	93,6	0,00402	6,9	0,01242	21,2
Atrazin-desisopropyl	15	43	6	12,2	0,2410	0,2504	96,2	0,01062	4,4	0,04908	20,4
Metamitron	15	43	6	12,2	0,1158	0,1261	91,8	0,00673	5,8	0,00964	8,3
Chloridazon	16	46	3	6,1	0,1200	0,1247	96,2	0,00416	3,5	0,03128	26,1
Atrazin-desethyl	15	43	6	12,2	0,0606	0,0627	96,7	0,00288	4,8	0,00463	7,6
Metribuzin	16	46	0	0,0	0,1175	0,1260	93,2	0,00804	6,8	0,03055	26,0
Bromacil	14	40	6	13,0	0,0595	0,0623	95,4	0,00317	5,3	0,00701	11,8
Simazin	13	37	12	24,5	0,0715	0,0637	112,2	0,00218	3,0	0,01221	17,1
Carbamazepin	16	46	3	6,1	0,2435	0,2495	97,6	0,00955	3,9	0,03547	14,6
Terbutylazin-desethyl	14	40	9	18,4	0,1217	0,1259	96,7	0,00606	5,0	0,01165	9,6
Chlortoluron	14	40	6	13,0	0,2474	0,2491	99,3	0,01450	5,9	0,01760	7,1
Metazachlor	17	49	0	0,0	0,2440	0,2519	96,9	0,00918	3,8	0,03664	15,0
Metalaxyl	16	46	3	6,1	0,1224	0,1245	98,3	0,00455	3,7	0,01959	16,0
Atrazin	17	49	0	0,0	0,2391	0,2517	95,0	0,01318	5,5	0,04958	20,7
Lenacil	15	43	6	12,2	0,0599	0,0627	95,6	0,00187	3,1	0,01338	22,3
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,0622	0,0624	99,6	0,00242	3,9	0,01140	18,3
Diuron	15	43	6	12,2	0,1227	0,1240	99,0	0,00444	3,6	0,02435	19,8
Ethofumesat	13	37	3	7,5	0,2448	0,2478	98,8	0,02012	8,2	0,03285	13,4
Boscalid	17	49	0	0,0	0,0609	0,0630	96,6	0,00357	5,9	0,00904	14,8
Terbutylazin	17	49	0	0,0	0,1183	0,1250	94,7	0,00447	3,8	0,01968	16,6
Alachlor	17	49	0	0,0	0,2450	0,2484	98,7	0,01513	6,2	0,03177	13,0
Metolachlor	14	40	9	18,4	0,0617	0,0610	101,2	0,00099	1,6	0,00686	11,1
Chlorfenvinphos	16	46	3	6,1	0,1216	0,1252	97,1	0,00569	4,7	0,01741	14,3
Chlorpyrifos	14	40	6	13,0	0,0721	0,2624	27,5	0,00628	8,7	0,03745	51,9
Quinoxifen	14	40	6	13,0	0,2604	0,2499	104,2	0,00970	3,7	0,07058	27,1
Pendimethalin	16	46	0	0,0	0,2495	0,2520	99,0	0,01804	7,2	0,05863	23,5

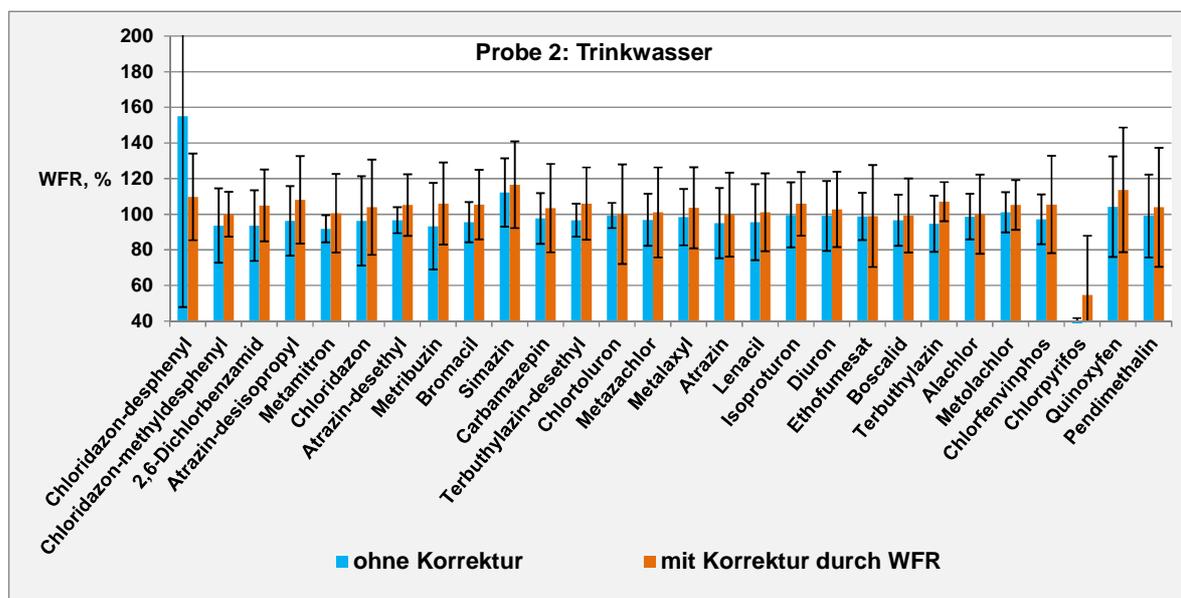


Bild 14 – Wiederfindungsraten für die Probe 2 (Trinkwasser)

Tabelle 18 – Verfahrenkenndaten für die Probe 2, mit Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	13	37	0	0,0	0,0549	0,0500	109,7	0,0084	15,3	0,0122	22,2
Chloridazon-methyldesphenyl	13	37	6	14,0	0,0998	0,0999	99,9	0,0113	11,3	0,0126	12,6
2,6-Dichlorbenzamid	15	43	3	6,5	0,0657	0,0626	104,9	0,0092	14,0	0,0126	19,2
Atrazin-desisopropyl	14	40	9	18,4	0,2707	0,2504	108,1	0,0330	12,2	0,0615	22,7
Metamitron	17	49	0	0,0	0,1268	0,1261	100,6	0,0162	12,7	0,0279	22,0
Chloridazon	17	49	0	0,0	0,1296	0,1247	103,9	0,0154	11,9	0,0333	25,7
Atrazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,0659	0,0627	105,1	0,0067	10,2	0,0109	16,5
Metribuzin	15	43	3	6,5	0,1336	0,1260	106,0	0,0187	14,0	0,0290	21,7
Bromacil	15	43	3	6,5	0,0656	0,0623	105,4	0,0048	7,3	0,0122	18,6
Simazin	17	49	0	0,0	0,0742	0,0637	116,5	0,0128	17,3	0,0155	20,8
Carbamazepin	17	49	0	0,0	0,2580	0,2495	103,4	0,0384	14,9	0,0618	24,0
Terbutylazin-desethyl	17	49	0	0,0	0,1335	0,1259	106,0	0,0122	9,2	0,0255	19,1
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,2492	0,2491	100,0	0,0600	24,1	0,0696	27,9
Metazachlor	17	49	0	0,0	0,2545	0,2519	101,0	0,0379	14,9	0,0636	25,0
Metalaxyl	17	49	0	0,0	0,1290	0,1245	103,6	0,0170	13,2	0,0284	22,0
Atrazin	17	49	0	0,0	0,2512	0,2517	99,8	0,0345	13,7	0,0591	23,5
Lenacil	17	49	0	0,0	0,0634	0,0627	101,1	0,0093	14,7	0,0137	21,6
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,0660	0,0624	105,8	0,0065	9,9	0,0112	16,9
Diuron	15	43	6	12,2	0,1273	0,1240	102,7	0,0112	8,8	0,0262	20,6
Ethofumesat	13	37	3	7,5	0,2452	0,2478	98,9	0,0447	18,2	0,0709	28,9
Boscalid	17	49	0	0,0	0,0626	0,0630	99,3	0,0068	10,9	0,0131	21,0
Terbutylazin	15	43	6	12,2	0,1338	0,1250	107,1	0,0094	7,1	0,0138	10,3
Alachlor	16	46	3	6,1	0,2484	0,2484	100,0	0,0345	13,9	0,0552	22,2
Metolachlor	15	43	6	12,2	0,0642	0,0610	105,2	0,0033	5,1	0,0086	13,4
Chlorfenvinphos	16	46	3	6,1	0,1321	0,1252	105,5	0,0175	13,2	0,0342	25,9
Chlorpyrifos	13	35	8	18,6	0,1434	0,2624	54,7	0,0267	18,6	0,0873	60,9
Quinoxifen	14	40	4	9,1	0,2842	0,2499	113,7	0,0439	15,4	0,0873	30,7
Pendimethalin	13	37	9	19,6	0,2618	0,2520	103,9	0,0492	18,8	0,0841	32,1

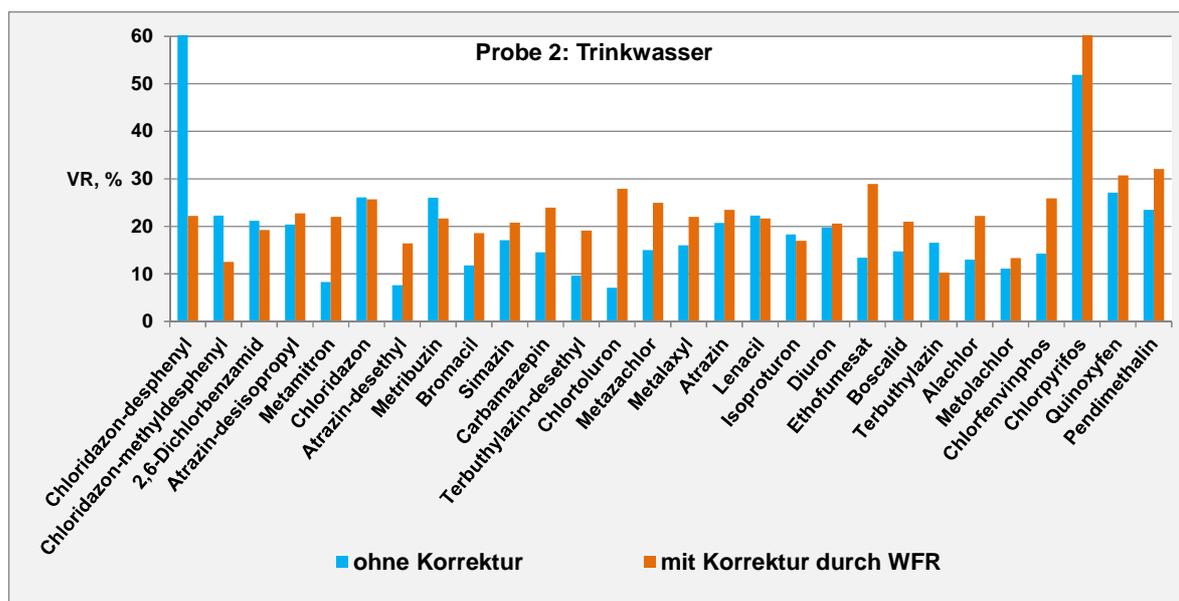


Bild 15 – Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 2 (Trinkwasser)

Tabelle 19 – Verfahrenskenndaten für die Probe 3, ohne Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soll} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	13	37	0	0,0	0,4989	0,1998	249,7	0,05079	10,2	0,39612	79,4
Chloridazon-methyl-desphenyl	15	43	0	0,0	0,0486	0,0500	97,3	0,00713	14,7	0,01172	24,1
2,6-Dichlorbenzamid	13	37	9	19,6	0,2350	0,2502	93,9	0,00587	2,5	0,02264	9,6
Atrazin-desisopropyl	14	40	9	18,4	0,1061	0,1252	84,8	0,00356	3,4	0,03587	33,8
Metamitron	13	37	12	24,5	0,0574	0,0630	91,2	0,00203	3,5	0,00513	8,9
Chloridazon	17	49	0	0,0	0,0558	0,0623	89,6	0,00405	7,3	0,01519	27,2
Atrazin-desethyl	15	43	6	12,2	0,2313	0,2509	92,2	0,00717	3,1	0,03093	13,4
Metribuzin	16	46	0	0,0	0,0573	0,0630	90,9	0,00920	16,1	0,01564	27,3
Bromacil	14	40	6	13,0	0,2349	0,2490	94,3	0,00599	2,6	0,03385	14,4
Simazin	17	49	0	0,0	0,2171	0,2548	85,2	0,01031	4,7	0,04357	20,1
Carbamazepin	14	40	9	18,4	0,1205	0,1248	96,6	0,00427	3,5	0,01658	13,8
Terbutylazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,0595	0,0630	94,5	0,00389	6,5	0,01464	24,6
Chlortoluron	15	43	3	6,5	0,1198	0,1246	96,2	0,01016	8,5	0,01562	13,0
Metazachlor	14	40	9	18,4	0,1177	0,1259	93,5	0,00362	3,1	0,01652	14,0
Metalaxyl	16	46	3	6,1	0,0577	0,0622	92,7	0,00375	6,5	0,00908	15,7
Atrazin	16	46	3	6,1	0,1191	0,1259	94,6	0,00612	5,1	0,02395	20,1
Lenacil	16	46	3	6,1	0,2337	0,2507	93,2	0,00752	3,2	0,05555	23,8
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,2368	0,2497	94,8	0,00955	4,0	0,04033	17,0
Diuron	16	46	3	6,1	0,0598	0,0620	96,5	0,00436	7,3	0,01242	20,8
Ethofumesat	13	39	1	2,5	0,1253	0,1239	101,2	0,01608	12,8	0,02073	16,5
Boscalid	16	46	3	6,1	0,2393	0,2520	94,9	0,01079	4,5	0,03344	14,0
Terbutylazin	17	49	0	0,0	0,0575	0,0625	92,0	0,00326	5,7	0,00950	16,5
Alachlor	17	49	0	0,0	0,1224	0,1242	98,6	0,00789	6,4	0,01712	14,0
Metolachlor	17	49	0	0,0	0,2434	0,2441	99,7	0,01254	5,1	0,03104	12,7
Chlorfenvinphos	14	40	9	18,4	0,0610	0,0626	97,5	0,00190	3,1	0,00905	14,8
Chlorpyrifos	16	45	0	0,0	0,1275	0,1312	97,2	0,01023	8,0	0,02750	21,6
Quinoxifen	14	40	6	13,0	0,1284	0,1250	102,8	0,00496	3,9	0,03070	23,9
Pendimethalin	16	46	0	0,0	0,1276	0,1260	101,3	0,00993	7,8	0,02652	20,8

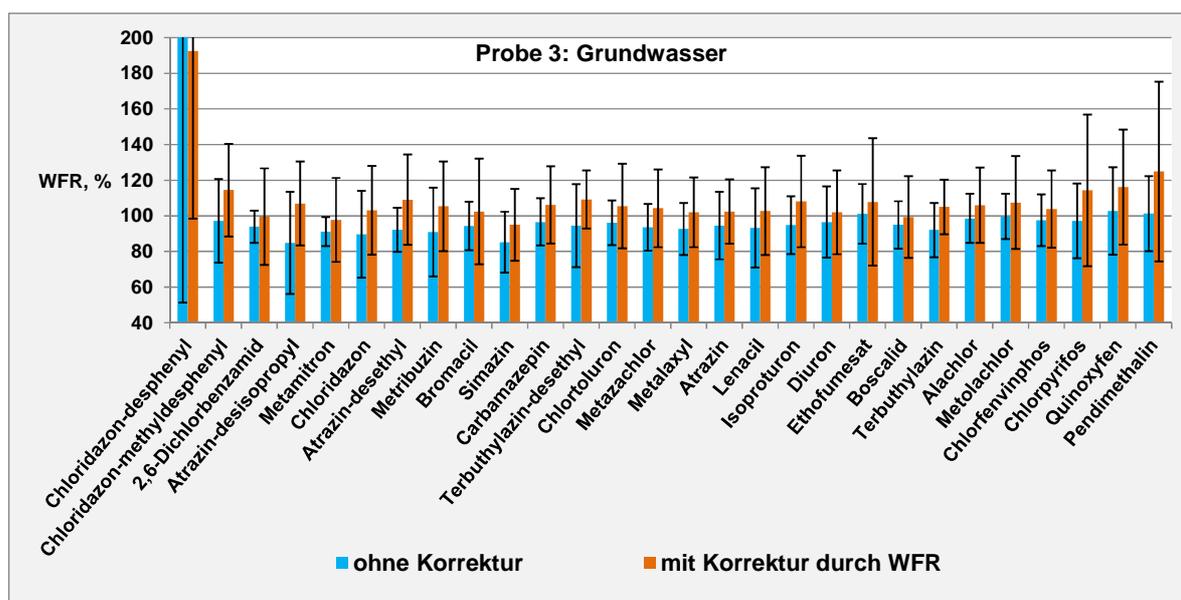


Bild 16 – Wiederfindungsraten für die Probe 3 (Grundwasser)

Tabelle 20 – Verfahrenkenndaten für die Probe 3, mit Korrektur

Substanzname	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	13	37	0	0,0	0,3847	0,1998	192,5	0,1623	42,2	0,1882	48,9
Chloridazon-methyldesphenyl	15	43	0	0,0	0,0572	0,0500	114,4	0,0093	16,2	0,0130	22,7
2,6-Dichlorbenzamid	16	46	0	0,0	0,2491	0,2502	99,6	0,0479	19,2	0,0677	27,2
Atrazin-desisopropyl	17	49	0	0,0	0,1339	0,1252	106,9	0,0247	18,4	0,0295	22,1
Metamitron	17	49	0	0,0	0,0616	0,0630	97,7	0,0084	13,7	0,0149	24,1
Chloridazon	15	43	6	12,2	0,0642	0,0623	103,1	0,0049	7,6	0,0155	24,1
Atrazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,2735	0,2509	109,0	0,0215	7,9	0,0636	23,2
Metribuzin	15	43	3	6,5	0,0664	0,0630	105,4	0,0128	19,2	0,0159	23,9
Bromacil	15	43	3	6,5	0,2552	0,2490	102,5	0,0383	15,0	0,0738	28,9
Simazin	17	49	0	0,0	0,2419	0,2548	94,9	0,0233	9,6	0,0514	21,2
Carbamazepin	16	46	3	6,1	0,1325	0,1248	106,2	0,0154	11,7	0,0270	20,4
Terbutylazin-desethyl	15	43	6	12,2	0,0688	0,0630	109,2	0,0044	6,4	0,0102	14,9
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,1315	0,1246	105,5	0,0210	16,0	0,0296	22,5
Metazachlor	17	49	0	0,0	0,1312	0,1259	104,2	0,0136	10,4	0,0274	20,9
Metalaxyl	15	43	6	12,2	0,0635	0,0622	102,0	0,0041	6,4	0,0122	19,2
Atrazin	15	43	6	12,2	0,1289	0,1259	102,4	0,0113	8,7	0,0228	17,7
Lenacil	17	49	0	0,0	0,2573	0,2507	102,6	0,0400	15,6	0,0618	24,0
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,2699	0,2497	108,1	0,0313	11,6	0,0641	23,8
Diuron	16	46	3	6,1	0,0633	0,0620	102,0	0,0091	14,5	0,0146	23,0
Ethofumesat	13	37	3	7,5	0,1336	0,1239	107,8	0,0145	10,9	0,0442	33,1
Boscalid	17	49	0	0,0	0,2505	0,2520	99,4	0,0309	12,3	0,0579	23,1
Terbutylazin	17	49	0	0,0	0,0657	0,0625	105,1	0,0045	6,8	0,0096	14,6
Alachlor	17	49	0	0,0	0,1317	0,1242	106,0	0,0146	11,1	0,0264	20,0
Metolachlor	17	49	0	0,0	0,2623	0,2441	107,4	0,0357	13,6	0,0638	24,3
Chlorfenvinphos	17	49	0	0,0	0,0650	0,0626	103,8	0,0084	12,9	0,0136	20,9
Chlorpyrifos	16	45	0	0,0	0,1501	0,1312	114,4	0,0358	23,8	0,0558	37,2
Quinoxifen	14	40	6	13,0	0,1452	0,1250	116,1	0,0110	7,6	0,0403	27,8
Pendimethalin	16	46	0	0,0	0,1574	0,1260	124,9	0,0221	14,1	0,0636	40,4

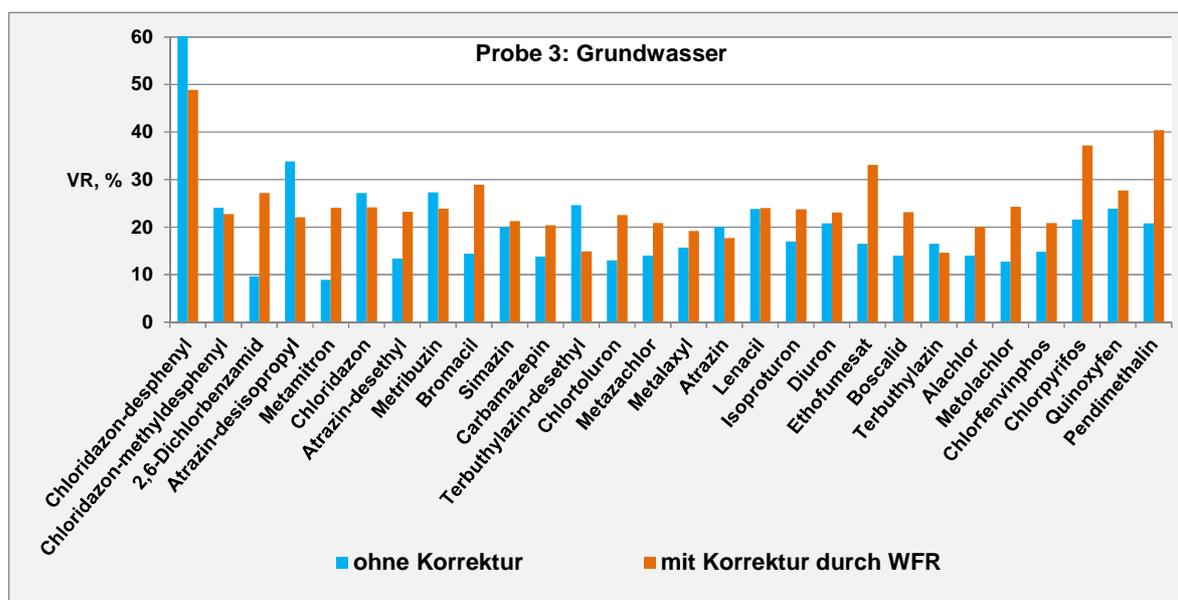


Bild 17 – Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 3 (Grundwasser)

Tabelle 21 – Verfahrenkenndaten für die Probe 4, ohne Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	12	34	3	8,1	0,2435	0,1842	132,2	0,01931	7,9	0,18067	74,2
Chloridazon-methyl-desphenyl	15	43	0	0,0	0,1776	0,1999	88,8	0,01023	5,8	0,03190	18,0
2,6-Dichlorbenzamid	16	46	0	0,0	0,1122	0,1251	89,7	0,00782	7,0	0,02663	23,7
Atrazin-desisopropyl	13	37	10	21,3	0,0566	0,0626	90,5	0,00309	5,5	0,00857	15,1
Metamitron	16	46	3	6,1	0,2112	0,2522	83,8	0,01575	7,5	0,02975	14,1
Chloridazon	17	49	0	0,0	0,2118	0,2493	84,9	0,00865	4,1	0,05009	23,7
Atrazin-desethyl	14	40	9	18,4	0,1168	0,1254	93,1	0,00232	2,0	0,01532	13,1
Metribuzin	15	43	3	6,5	0,2276	0,2521	90,3	0,01967	8,6	0,03090	13,6
Bromacil	15	43	3	6,5	0,1118	0,1245	89,8	0,00515	4,6	0,01435	12,8
Simazin	15	43	6	12,2	0,1123	0,1274	88,1	0,00297	2,6	0,02181	19,4
Carbamazepin	16	46	3	6,1	0,1166	0,1248	93,5	0,00582	5,0	0,01530	13,1
Terbutylazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,2394	0,2518	95,1	0,00804	3,4	0,03322	13,9
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,0561	0,0623	90,0	0,00701	12,5	0,01267	22,6
Metazachlor	16	46	3	6,1	0,0716	0,0630	113,7	0,00375	5,2	0,00779	10,9
Metalaxyl	16	46	3	6,1	0,2314	0,2490	92,9	0,00657	2,8	0,03013	13,0
Atrazin	14	40	9	18,4	0,0713	0,0629	113,4	0,00200	2,8	0,00821	11,5
Lenacil	15	43	6	12,2	0,1208	0,1253	96,4	0,00299	2,5	0,01632	13,5
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,1185	0,1248	95,0	0,00546	4,6	0,02054	17,3
Diuron	16	46	3	6,1	0,2462	0,2480	99,3	0,01207	4,9	0,02875	11,7
Ethofumesat	11	31	6	16,2	0,0656	0,0620	105,7	0,00446	6,8	0,01261	19,2
Boscalid	16	46	3	6,1	0,1311	0,1260	104,0	0,00787	6,0	0,01875	14,3
Terbutylazin	15	43	6	12,2	0,2426	0,2500	97,0	0,00396	1,6	0,03153	13,0
Alachlor	15	43	5	10,4	0,0606	0,0621	97,6	0,00433	7,1	0,00756	12,5
Metolachlor	16	46	3	6,1	0,1301	0,1220	106,6	0,00377	2,9	0,01304	10,0
Chlorfenvinphos	16	46	3	6,1	0,2353	0,2503	94,0	0,00778	3,3	0,03950	16,8
Chlorpyrifos	15	42	3	6,7	0,0633	0,0656	96,5	0,00506	8,0	0,01400	22,1
Quinoxifen	15	43	3	6,5	0,0675	0,0625	108,0	0,00450	6,7	0,01738	25,7
Pendimethalin	14	40	6	13,0	0,0613	0,0630	97,3	0,00370	6,0	0,01230	20,1

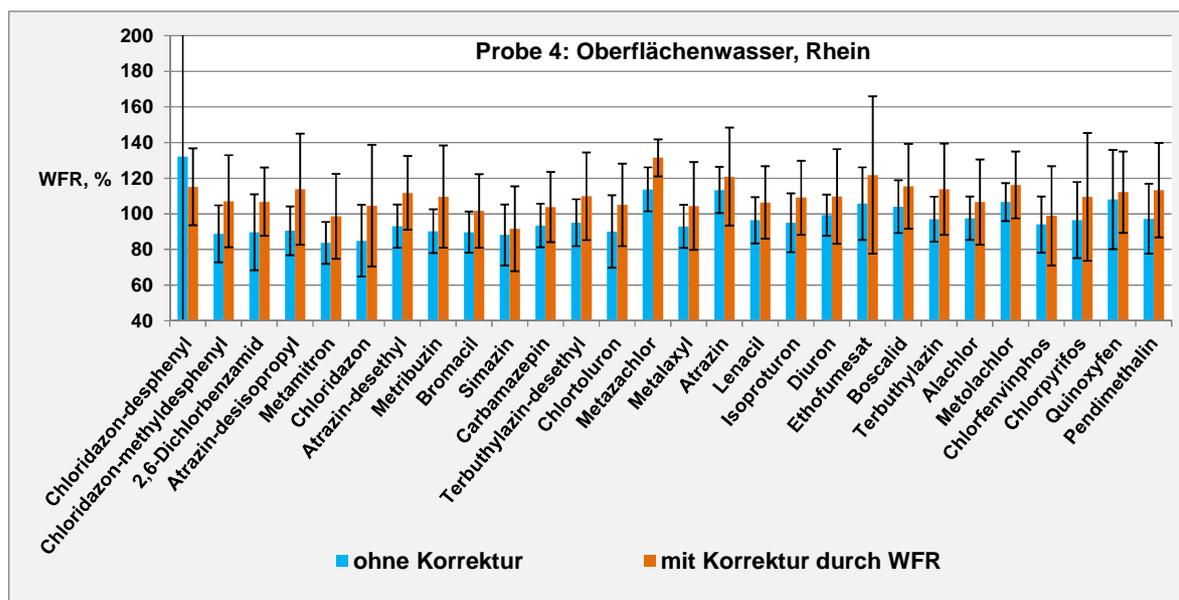


Bild 18 – Wiederfindungsraten für die Probe 4 (Oberflächenwasser)

Tabelle 22 – Verfahrenkenndaten für die Probe 4, mit Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	9	25	9	26,5	0,2121	0,1842	115,1	0,0397	18,7	0,0397	18,7
Chloridazon-methyldesphenyl	14	40	3	7,0	0,2141	0,1999	107,1	0,0255	11,9	0,0517	24,1
2,6-Dichlorbenzamid	16	46	0	0,0	0,1347	0,1261	106,8	0,0122	9,0	0,0242	18,0
Atrazin-desisopropyl	16	46	1	2,1	0,0713	0,0626	113,8	0,0139	19,5	0,0195	27,4
Metamitron	16	46	3	6,1	0,2486	0,2522	98,6	0,0365	14,7	0,0601	24,2
Chloridazon	17	49	0	0,0	0,2607	0,2493	104,6	0,0363	13,9	0,0849	32,6
Atrazin-desethyl	15	43	6	12,2	0,1402	0,1254	111,8	0,0095	6,8	0,0259	18,5
Metribuzin	16	46	0	0,0	0,2766	0,2521	109,7	0,0565	20,4	0,0724	26,2
Bromacil	15	43	3	6,5	0,1265	0,1245	101,6	0,0125	9,9	0,0256	20,2
Simazin	15	43	6	12,2	0,1168	0,1274	91,6	0,0067	5,7	0,0302	25,9
Carbamazepin	16	46	3	6,1	0,1296	0,1248	103,8	0,0131	10,1	0,0246	19,0
Terbutylazin-desethyl	17	49	0	0,0	0,2768	0,2518	109,9	0,0400	14,5	0,0618	22,3
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,0655	0,0623	105,1	0,0109	16,7	0,0144	22,0
Metazachlor	13	37	12	24,5	0,0828	0,0630	131,5	0,0038	4,6	0,0066	7,9
Metalaxyl	17	49	0	0,0	0,2601	0,2490	104,5	0,0288	11,1	0,0615	23,6
Atrazin	16	46	3	6,1	0,0760	0,0629	120,9	0,0060	7,9	0,0173	22,8
Lenacil	16	46	3	6,1	0,1333	0,1253	106,4	0,0119	9,0	0,0255	19,1
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,1361	0,1248	109,1	0,0131	9,7	0,0258	19,0
Diuron	16	46	3	6,1	0,2723	0,2480	109,8	0,0333	12,2	0,0659	24,2
Ethofumesat	12	34	3	8,1	0,0755	0,0620	121,8	0,0136	18,0	0,0274	36,2
Boscalid	16	46	3	6,1	0,1456	0,1260	115,5	0,0214	14,7	0,0301	20,7
Terbutylazin	17	49	0	0,0	0,2867	0,2518	113,9	0,0272	9,5	0,0644	22,5
Alachlor	16	46	3	6,1	0,0662	0,0621	106,6	0,0077	11,6	0,0149	22,5
Metolachlor	16	46	3	6,1	0,1418	0,1220	116,2	0,0112	7,9	0,0230	16,2
Chlorfenvinphos	15	43	6	12,2	0,2476	0,2503	98,9	0,0287	11,6	0,0698	28,2
Chlorpyrifos	15	43	2	4,4	0,0718	0,0656	109,5	0,0083	11,5	0,0236	32,8
Quinoxifen	13	37	9	19,6	0,0701	0,0625	112,2	0,0058	8,3	0,0143	20,4
Pendimethalin	13	37	9	19,6	0,0714	0,0630	113,3	0,0080	11,2	0,0167	23,4

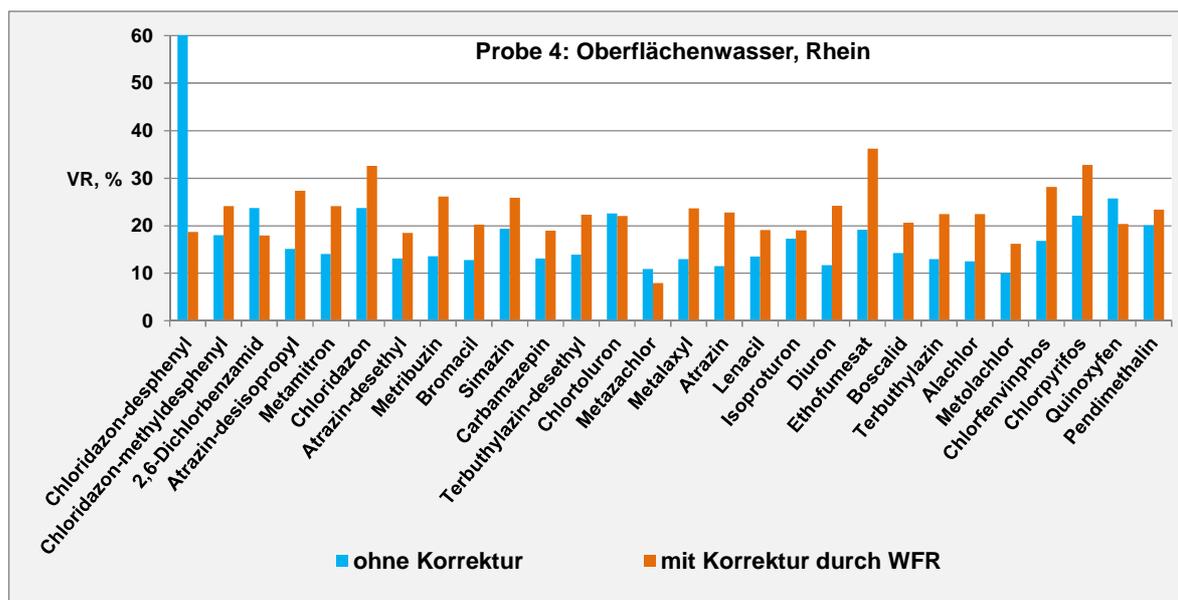


Bild 19 – Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 4 (Oberflächenwasser)

Tabelle 23 – Verfahrenkenndaten für die Probe 5, ohne Korrektur

Substanzname	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	10	28	9	24,3	0,0956	0,1096	87,2	0,00410	4,3	0,03495	36,5
Chloridazon-methyl-desphenyl	12	34	9	20,9	0,0927	0,0999	92,8	0,00289	3,1	0,01543	16,6
2,6-Dichlorbenzamid	16	46	0	0,0	0,0540	0,0626	86,3	0,00298	5,5	0,01334	24,7
Atrazin-desisopropyl	15	43	6	12,2	0,2190	0,2504	87,4	0,01093	5,0	0,04428	20,2
Metamitron	16	46	3	6,1	0,1004	0,1261	79,6	0,00727	7,2	0,01914	19,1
Chloridazon	17	49	0	0,0	0,1009	0,1247	80,9	0,00741	7,3	0,02691	26,7
Atrazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,0540	0,6270	86,1	0,00214	4,0	0,01310	24,3
Metribuzin	16	46	0	0,0	0,1107	0,1260	87,9	0,00976	8,8	0,01848	16,7
Bromacil	15	43	3	6,5	0,0551	0,0623	88,4	0,00314	5,7	0,00876	15,9
Simazin	13	37	12	24,5	0,0672	0,0637	105,6	0,00202	3,0	0,00892	13,3
Carbamazepin	17	49	0	0,0	0,2891	0,3179	90,9	0,01381	4,8	0,04311	14,9
Terbutylazin-desethyl	17	49	0	0,0	0,1214	0,1259	96,5	0,00457	3,8	0,01776	14,6
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,2311	0,2491	92,8	0,01341	5,8	0,02872	12,4
Metazachlor	15	43	6	12,2	0,2284	0,2519	90,7	0,01087	4,8	0,01880	8,2
Metalaxyl	17	49	0	0,0	0,1164	0,1245	93,5	0,00685	5,9	0,01453	12,5
Atrazin	16	46	3	6,1	0,2350	0,2517	93,4	0,00732	3,1	0,02811	12,0
Lenacil	16	46	3	6,1	0,0568	0,0627	90,5	0,00295	5,2	0,00893	15,7
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,0632	0,0624	101,4	0,00359	5,7	0,00847	13,4
Diuron	16	46	3	6,1	0,1223	0,1240	98,6	0,00565	4,6	0,01552	12,7
Ethofumesat	13	37	3	7,5	0,2375	0,2478	95,9	0,01357	5,7	0,02564	10,8
Boscalid	16	46	3	6,1	0,0599	0,0630	95,1	0,00320	5,3	0,00924	15,4
Terbutylazin	15	43	6	12,2	0,1164	0,1250	93,2	0,00371	3,2	0,01801	15,5
Alachlor	16	46	3	6,1	0,2192	0,2484	88,3	0,01082	4,9	0,03176	14,5
Metolachlor	17	49	0	0,0	0,0589	0,0610	96,6	0,00340	5,8	0,00689	11,7
Chlorfenvinphos	16	46	3	6,1	0,1193	0,1252	95,3	0,00484	4,1	0,01643	13,8
Chlorpyrifos	14	40	6	13,0	0,2384	0,2624	90,8	0,01185	5,0	0,04921	20,6
Quinoxifen	14	40	6	13,0	0,2527	0,2499	101,1	0,01200	4,7	0,06885	27,2
Pendimethalin	13	37	9	19,6	0,2223	0,2520	88,2	0,00880	4,0	0,05272	23,7

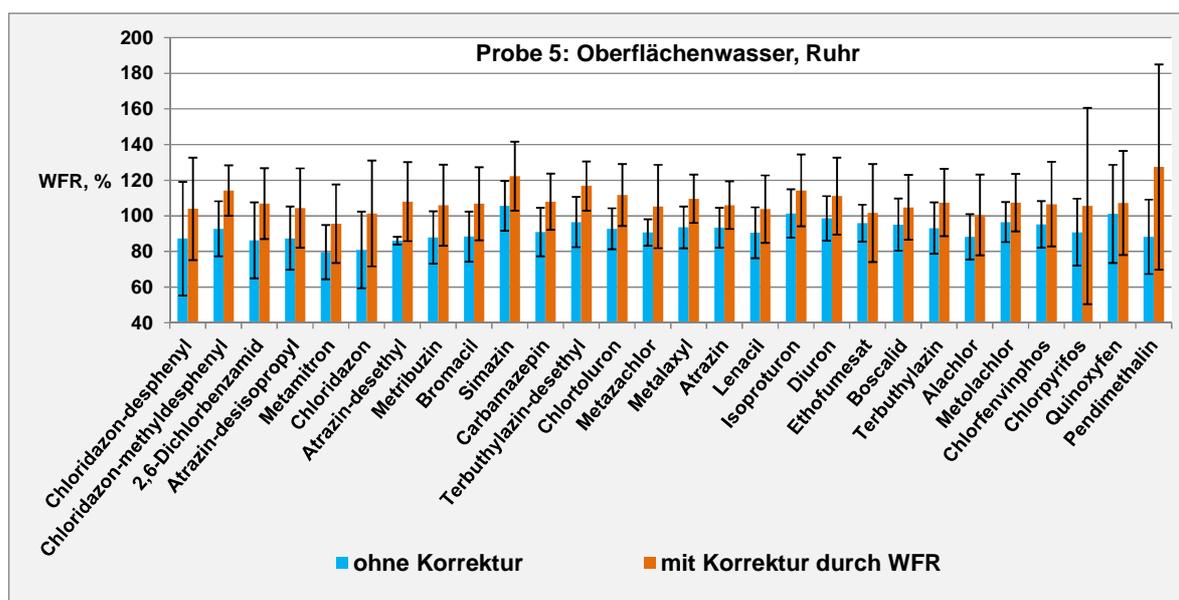


Bild 20 – Wiederfindungsraten für die Probe 5 (Oberflächenwasser)

Tabelle 24 – Verfahrenkenndaten für die Probe 5, mit Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	13	37	0	0,0	0,1140	0,1096	104,0	0,0248	21,7	0,0315	27,6
Chloridazon-methyldesphenyl	14	40	3	7,0	0,1141	0,0999	114,2	0,0100	8,8	0,0141	12,4
2,6-Dichlorbenzamid	16	46	0	0,0	0,0669	0,0626	106,9	0,0073	11,0	0,0125	18,6
Atrazin-desisopropyl	15	43	6	12,2	0,2615	0,2504	104,4	0,0245	9,4	0,0558	21,3
Metamitron	17	49	0	0,0	0,1205	0,1261	95,6	0,0187	15,5	0,0279	23,1
Chloridazon	17	49	0	0,0	0,1264	0,1247	101,4	0,0188	14,9	0,0370	29,2
Atrazin-desethyl	15	43	6	12,2	0,0677	0,0627	108,0	0,0042	6,2	0,0139	20,5
Metribuzin	16	46	0	0,0	0,1336	0,1260	106,0	0,0205	15,4	0,0287	21,5
Bromacil	16	46	0	0,0	0,0666	0,0623	106,9	0,0081	12,1	0,0128	19,2
Simazin	16	46	3	6,1	0,0779	0,0637	122,3	0,0086	11,1	0,0123	15,8
Carbamazepin	14	40	9	18,4	0,3431	0,3179	107,9	0,0370	10,8	0,0500	14,6
Terbutylazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,1470	0,1259	116,8	0,0109	7,4	0,0174	11,8
Chlortoluron	13	37	9	19,6	0,2784	0,2491	111,8	0,0329	11,8	0,0434	15,6
Metazachlor	15	43	6	12,2	0,2651	0,2519	105,2	0,0342	12,9	0,0588	22,2
Metalaxyl	15	43	6	12,2	0,1365	0,1245	109,6	0,0141	10,3	0,0168	12,3
Atrazin	14	40	9	18,4	0,2669	0,2517	106,0	0,0246	9,2	0,0338	12,7
Lenacil	17	49	0	0,0	0,0651	0,0627	103,8	0,0072	11,0	0,0118	18,2
Isoproturon	16	46	3	6,1	0,0713	0,0624	114,3	0,0063	8,9	0,0125	17,6
Diuron	15	43	6	12,2	0,1378	0,1240	111,1	0,0092	6,7	0,0268	19,4
Ethofumesat	13	37	3	7,5	0,2518	0,2478	101,6	0,0373	14,8	0,0683	27,1
Boscalid	16	46	3	6,1	0,0660	0,0630	104,8	0,0071	10,7	0,0115	17,4
Terbutylazin	15	43	6	12,2	0,1344	0,1250	107,5	0,0089	6,6	0,0236	17,6
Alachlor	17	49	0	0,0	0,2496	0,2484	100,5	0,0441	17,6	0,0563	22,6
Metolachlor	16	46	3	6,1	0,0655	0,0610	107,4	0,0061	9,3	0,0098	15,0
Chlorfenvinphos	16	46	3	6,1	0,1334	0,1252	106,5	0,0162	12,2	0,0297	22,3
Chlorpyrifos	14	40	6	13,0	0,2769	0,2624	105,5	0,0552	19,9	0,1445	52,2
Quinoxifen	14	40	6	13,0	0,2679	0,2499	107,2	0,0336	12,5	0,0731	27,3
Pendimethalin	15	43	2	4,4	0,3210	0,2520	127,4	0,0745	23,2	0,1453	45,3

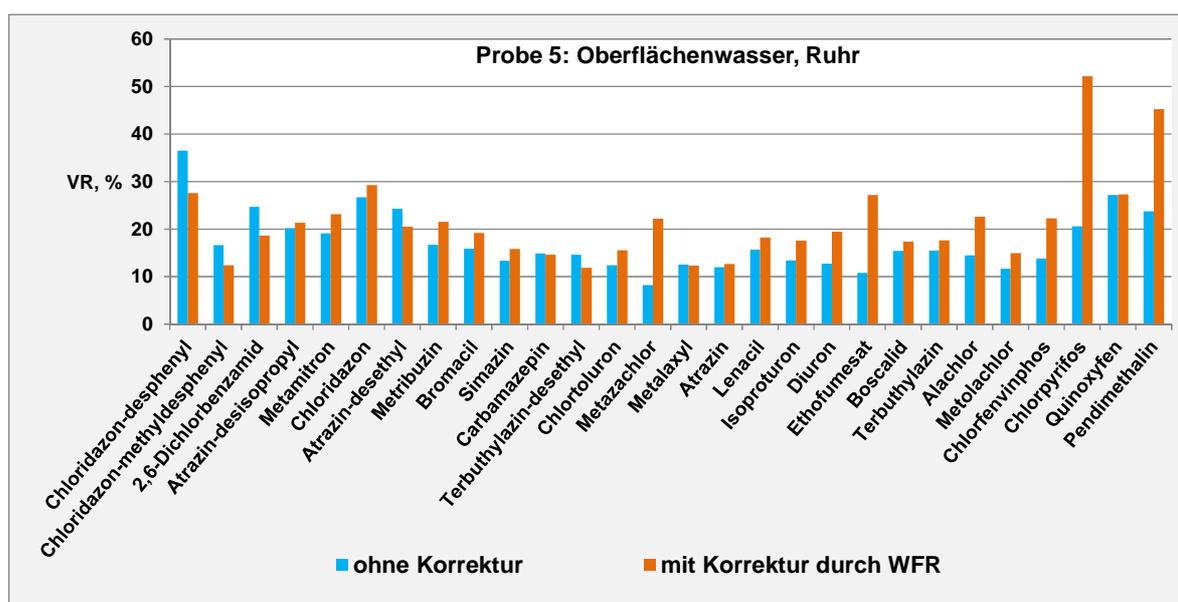


Bild 21 – Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 5 (Oberflächenwasser)

Tabelle 25 – Verfahrenkenndaten für die Probe 6, ohne Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soll} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	12	32	3	8,6	0,3303	0,2780	118,8	0,02045	6,2	0,19515	59,1
Chloridazon-methyl-desphenyl	13	37	6	14,0	0,0614	0,0500	122,8	0,00424	6,9	0,01169	19,0
2,6-Dichlorbenzamid	15	43	3	6,5	0,1808	0,2502	72,3	0,01059	5,9	0,06233	34,5
Atrazin-desisopropyl	15	41	6	12,8	0,0906	0,1252	72,3	0,00539	6,0	0,03516	38,8
Metamitron	16	44	3	6,4	0,0433	0,0630	68,8	0,00335	7,7	0,01670	38,5
Chloridazon	16	46	3	6,1	0,0453	0,0623	72,7	0,00347	7,7	0,01734	38,3
Atrazin-desethyl	14	40	9	18,4	0,1915	0,2509	76,3	0,00661	3,5	0,05215	27,2
Metribuzin	16	46	0	0,0	0,0522	0,0630	82,9	0,00645	12,4	0,01921	36,8
Bromacil	16	46	0	0,0	0,1896	0,2490	76,1	0,01130	6,0	0,05257	27,7
Simazin	15	43	6	12,2	0,1925	0,2548	75,5	0,00650	3,4	0,03297	17,1
Carbamazepin	17	49	0	0,0	0,3022	0,3266	92,5	0,01712	5,7	0,09332	30,9
Terbutylazin-desethyl	15	43	6	12,2	0,0758	0,0630	120,4	0,00353	4,7	0,01705	22,5
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,1049	0,1246	84,2	0,00943	9,0	0,03010	28,7
Metazachlor	17	49	0	0,0	0,0979	0,1259	77,8	0,00838	8,6	0,02589	26,5
Metalaxyl	16	46	3	6,1	0,0503	0,0622	80,9	0,00379	7,5	0,01377	27,4
Atrazin	17	49	0	0,0	0,1061	0,1259	84,3	0,00758	7,2	0,02822	26,6
Lenacil	15	43	6	12,2	0,2072	0,2507	82,7	0,00718	3,5	0,04641	22,4
Isoproturon	17	49	0	0,0	0,2126	0,2497	85,1	0,01445	6,8	0,05426	25,5
Diuron	17	49	0	0,0	0,0853	0,0989	86,2	0,00783	9,2	0,02483	29,1
Ethofumesat	13	36	3	7,7	0,1172	0,1239	94,6	0,00791	6,7	0,01287	11,0
Boscalid	16	46	3	6,1	0,2210	0,2520	87,7	0,01515	6,9	0,04622	20,9
Terbutylazin	15	43	6	12,2	0,0772	0,0625	123,5	0,00380	4,9	0,01349	17,5
Alachlor	16	46	3	6,1	0,1063	0,1242	85,6	0,00918	8,6	0,02820	26,5
Metolachlor	15	43	6	12,2	0,2387	0,2441	97,8	0,00802	3,4	0,02061	8,6
Chlorfenvinphos	16	46	3	6,1	0,0555	0,0626	88,7	0,00481	8,7	0,01326	23,9
Chlorpyrifos	16	46	0	0,0	0,1214	0,1312	92,6	0,01415	11,7	0,04224	34,8
Quinoxifen	16	46	0	0,0	0,1215	0,1250	97,2	0,01292	10,6	0,03737	30,8
Pendimethalin	16	46	0	0,0	0,1150	0,1260	91,2	0,0178	15,5	0,03916	34,1

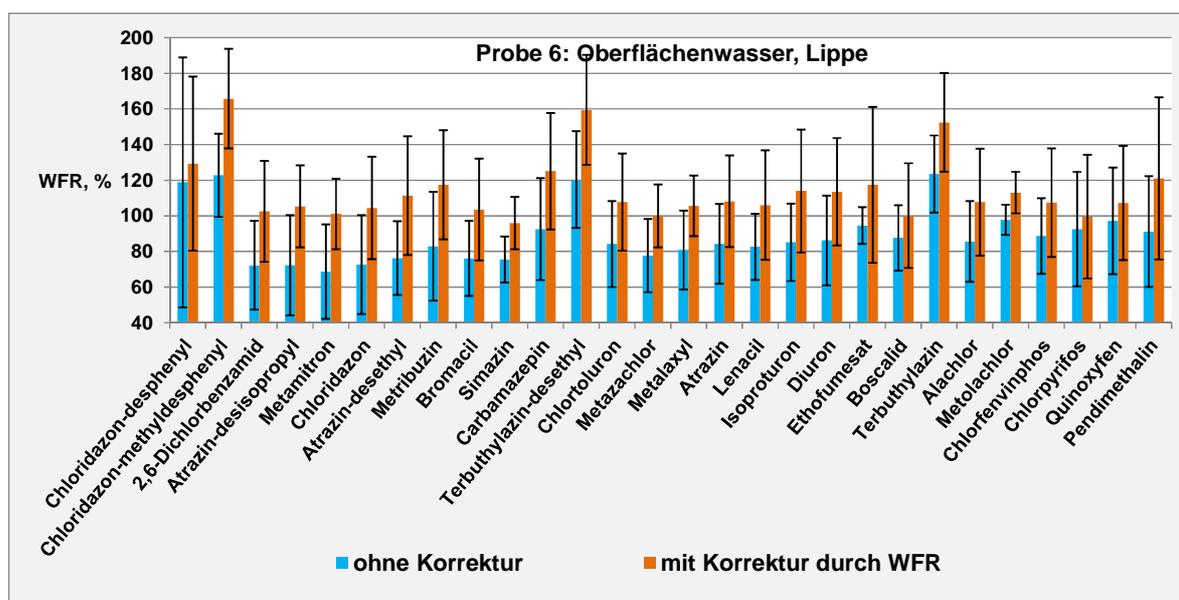


Bild 22 – Wiederfindungsraten für die Probe 6 (Oberflächenwasser)

Tabelle 26 – Verfahrenkenndaten für die Probe 6, mit Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soll} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	12	32	2	5,9	0,3594	0,2780	129,3	0,0775	21,6	0,1357	37,8
Chloridazon-methyl-desphenyl	12	34	9	20,9	0,0828	0,0500	165,7	0,0100	12,0	0,0140	16,9
2,6-Dichlorbenzamid	15	43	3	6,5	0,2565	0,2502	102,5	0,0472	18,4	0,0710	27,7
Atrazin-desisopropyl	16	44	3	6,4	0,1319	0,1252	105,4	0,0211	16,0	0,0288	21,9
Metamitron	15	41	6	12,8	0,0637	0,0630	101,1	0,0081	12,8	0,0125	19,6
Chloridazon	15	43	6	12,2	0,0651	0,0623	104,5	0,0091	14,0	0,0179	27,5
Atrazin-desethyl	15	41	7	14,6	0,2794	0,2509	111,4	0,0291	10,4	0,0837	30,0
Metribuzin	14	39	6	13,3	0,0740	0,0630	117,4	0,0138	18,6	0,0193	26,1
Bromacil	14	39	6	13,3	0,2578	0,2490	103,5	0,0411	15,9	0,0713	27,6
Simazin	14	39	7	15,2	0,2443	0,2548	95,9	0,0277	11,4	0,0372	15,2
Carbamazepin	17	47	0	0,0	0,4086	0,3266	125,1	0,0742	18,2	0,1069	26,2
Terbutylazin-desethyl	15	42	6	12,5	0,1004	0,0630	159,4	0,0109	10,8	0,0194	19,4
Chlortoluron	14	39	6	13,3	0,1342	0,1246	107,7	0,0184	13,7	0,0340	25,3
Metazachlor	14	40	7	14,9	0,1258	0,1259	99,9	0,0111	8,8	0,0223	17,7
Metalaxyl	14	40	8	16,7	0,0657	0,0622	105,6	0,0054	8,3	0,0106	16,2
Atrazin	16	45	3	6,3	0,1363	0,1259	108,2	0,0262	19,2	0,0323	23,7
Lenacil	16	45	3	6,3	0,2658	0,2507	106,0	0,0526	19,8	0,0768	28,9
Isoproturon	16	45	3	6,3	0,2847	0,2497	114,0	0,0712	25,0	0,0859	30,2
Diuron	16	45	3	6,3	0,1123	0,0989	113,5	0,0240	21,4	0,0298	26,5
Ethofumesat	14	39	0	0,0	0,1454	0,1239	117,3	0,0450	30,9	0,0541	37,2
Boscalid	16	45	3	6,3	0,2524	0,2520	100,1	0,0463	18,4	0,0742	29,4
Terbutylazin	16	45	2	4,3	0,0953	0,0625	152,5	0,0125	13,2	0,0172	18,1
Alachlor	16	45	3	6,3	0,1337	0,1242	107,7	0,0287	21,5	0,0372	27,9
Metolachlor	14	39	9	18,8	0,2760	0,2441	113,1	0,0234	8,5	0,0284	10,3
Chlorfenvinphos	17	48	0	0,0	0,0672	0,0626	107,4	0,0144	21,5	0,0191	28,4
Chlorpyrifos	13	37	9	19,6	0,1306	0,1312	99,5	0,0158	12,1	0,0455	34,9
Quinoxifen	15	42	3	6,7	0,1341	0,1250	107,3	0,0245	18,2	0,0400	29,9
Pendimethalin	15	43	3	6,5	0,1525	0,1260	121,0	0,0245	16,1	0,0573	37,6

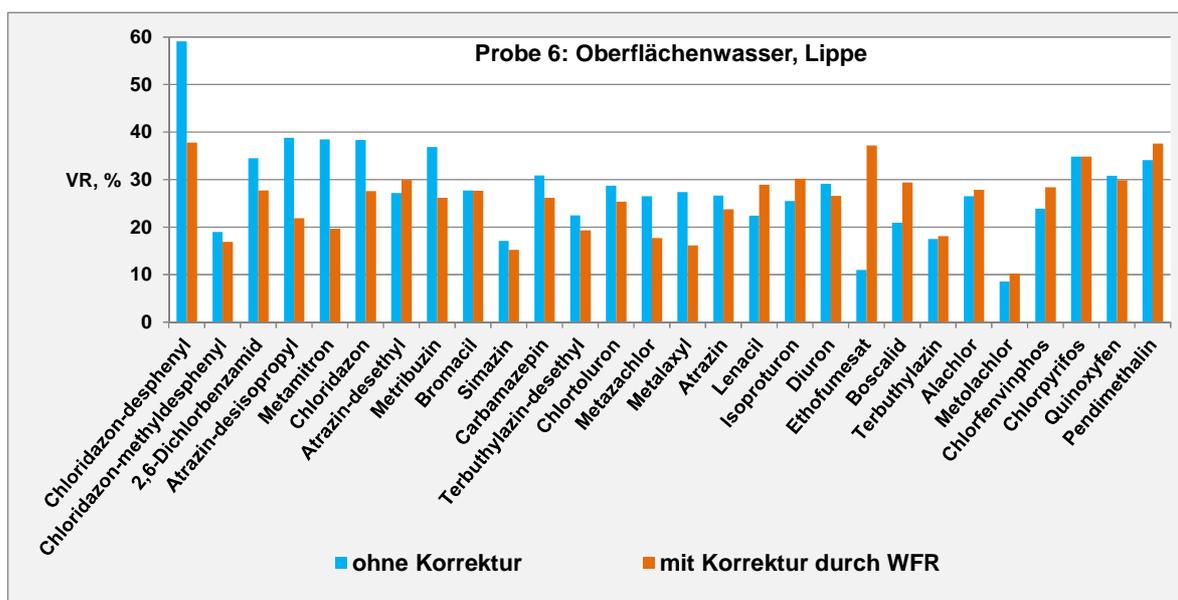


Bild 23 – Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 6 (Oberflächenwasser)

Tabelle 27 – Verfahrenkenndaten für die Probe 7, ohne Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soil} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	11	31	6	16,2	1,2500	1,1908	105,0	0,04946	4,0	0,98173	78,5
Chloridazon-methyldesphenyl	13	37	6	14,0	0,1822	0,2454	74,3	0,00880	4,8	0,03960	21,7
2,6-Dichlorbenzamid	16	46	0	0,0	0,1917	0,2502	76,6	0,01465	7,6	0,05913	30,8
Atrazin-desisopropyl	15	43	6	12,2	0,0866	0,1252	69,2	0,00480	5,5	0,03626	41,9
Metamitron	13	37	9	19,6	0,0493	0,0630	78,3	0,00275	5,6	0,01464	29,7
Chloridazon	15	43	6	12,2	0,0530	0,0623	85,1	0,00437	8,3	0,01991	37,5
Atrazin-desethyl	17	49	0	0,0	0,1880	0,2509	74,9	0,01313	7,0	0,05611	29,8
Metribuzin	15	43	3	6,5	0,0756	0,0630	120,0	0,00768	10,2	0,03077	40,7
Bromacil	15	43	3	6,5	0,1849	0,2490	74,2	0,01404	7,6	0,05045	27,3
Simazin	16	46	3	6,1	0,1954	0,2548	76,7	0,01136	5,8	0,05201	26,6
Carbamazepin	15	43	6	12,2	0,4464	0,5463	81,7	0,01600	3,6	0,10172	22,8
Terbutylazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,0715	0,0630	113,4	0,00570	8,0	0,02008	28,1
Chlortoluron	16	46	0	0,0	0,1072	0,1246	86,0	0,00934	8,7	0,02594	24,2
Metazachlor	16	46	3	6,1	0,1026	0,1259	81,5	0,00579	5,6	0,02444	23,8
Metalaxyl	13	37	12	24,5	0,0719	0,0622	115,5	0,00301	4,2	0,00920	12,8
Atrazin	15	43	6	12,2	0,1295	0,1259	102,8	0,00491	3,8	0,01806	13,9
Lenacil	17	49	0	0,0	0,2069	0,2507	82,5	0,01610	7,8	0,05698	27,5
Isoproturon	16	45	3	6,3	0,2204	0,2497	88,3	0,01208	5,5	0,04400	20,0
Diuron	16	46	3	6,1	0,0982	0,1186	82,8	0,00595	6,1	0,02242	22,8
Ethofumesat	12	34	6	15,0	0,1359	0,1468	92,6	0,00552	4,1	0,01658	12,2
Boscalid	14	40	9	18,4	0,3462	0,3959	87,5	0,01341	3,9	0,05846	16,9
Terbutylazin	13	37	12	24,5	0,1043	0,0625	166,8	0,00323	3,1	0,01623	15,6
Alachlor	17	49	0	0,0	0,1115	0,1242	89,8	0,01553	13,9	0,02708	24,3
Metolachlor	16	46	3	6,1	0,2366	0,2441	96,9	0,01188	5,0	0,03922	16,6
Chlorfenvinphos	15	43	6	12,2	0,0569	0,0626	91,0	0,00396	7,0	0,01080	19,0
Chlorpyrifos	15	43	3	6,5	0,1134	0,1312	86,4	0,01125	9,9	0,03020	26,6
Quinoxifen	14	40	6	13,0	0,1143	0,1250	91,5	0,00991	8,7	0,02476	21,7
Pendimethalin	14	40	6	13,0	0,0983	0,1260	78,0	0,00812	8,3	0,02544	25,9

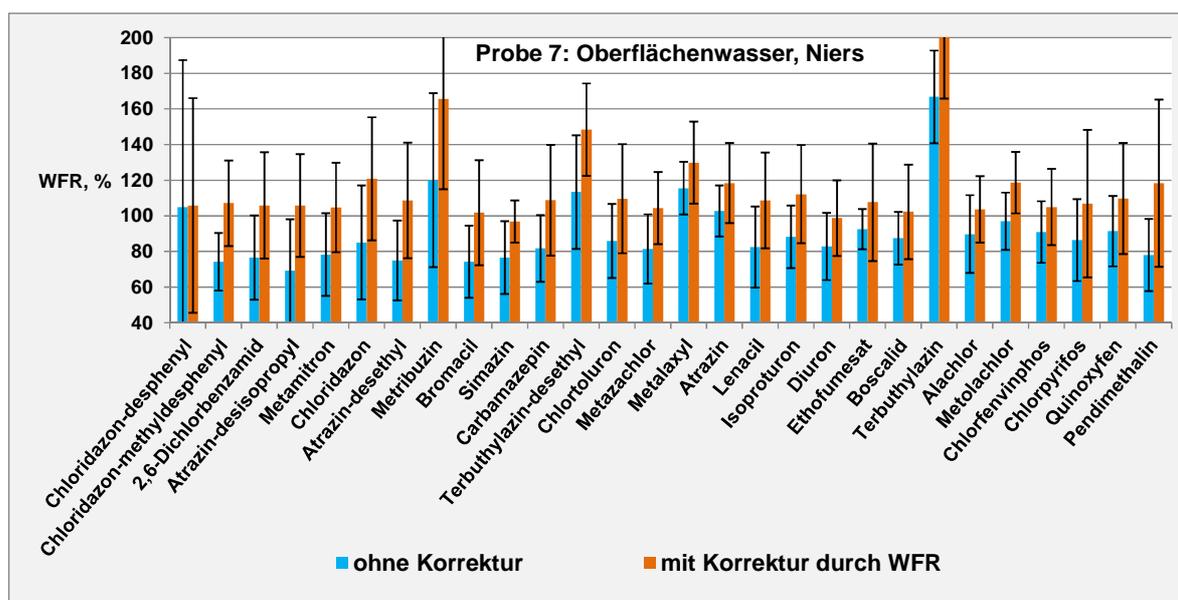


Bild 24 – Wiederfindungsraten für die Probe 7 (Oberflächenwasser)

Tabelle 28 – Verfahrenkenndaten für die Probe 7, mit Korrektur

Substanz	l	n	n _A	n _{AP} %	x µg/l	x _{soll} µg/l	η %	s _r µg/l	CV _r %	s _R µg/l	CV _R %
Chloridazon-desphenyl	11	26	6	18,8	1,2609	1,1908	105,9	0,1888	15,0	0,7167	56,8
Chloridazon-methyldesphenyl	14	40	3	7,0	0,2628	0,2454	107,1	0,0502	19,1	0,0589	22,4
2,6-Dichlorbenzamid	14	40	6	13,0	0,2648	0,2502	105,8	0,0311	11,7	0,0746	28,2
Atrazin-desisopropyl	17	49	0	0,0	0,1324	0,1252	105,8	0,0248	18,8	0,0361	27,3
Metamitron	15	43	3	6,5	0,0660	0,0630	104,7	0,0106	16,1	0,0158	23,9
Chloridazon	16	46	3	6,1	0,0753	0,0623	120,8	0,0106	14,0	0,0215	28,6
Atrazin-desethyl	16	46	3	6,1	0,2727	0,2509	108,7	0,0398	14,6	0,0813	29,8
Metribuzin	15	43	3	6,5	0,1043	0,0630	165,6	0,0170	16,3	0,0320	30,6
Bromacil	14	40	6	13,0	0,2535	0,2490	101,8	0,0282	11,1	0,0735	29,0
Simazin	12	34	15	30,6	0,2466	0,2548	96,8	0,0172	7,0	0,0300	12,2
Carbamazepin	15	43	6	12,2	0,5944	0,5463	108,8	0,1016	17,1	0,1696	28,5
Terbutylazin-desethyl	15	43	6	12,2	0,0935	0,0630	148,4	0,0089	9,5	0,0163	17,5
Chlortoluron	14	39	6	13,3	0,1366	0,1246	109,6	0,0097	7,1	0,0382	27,9
Metazachlor	15	43	6	12,2	0,1313	0,1259	104,3	0,0100	7,6	0,0255	19,4
Metalaxyl	15	43	6	12,2	0,0807	0,0622	129,8	0,0044	5,4	0,0143	17,7
Atrazin	14	42	7	14,3	0,1491	0,1259	118,4	0,0159	10,7	0,0284	19,0
Lenacil	16	46	3	6,1	0,2724	0,2507	108,7	0,0461	16,9	0,0673	24,7
Isoproturon	15	42	6	12,5	0,2801	0,2497	112,2	0,0275	9,8	0,0687	24,5
Diuron	16	46	3	6,1	0,1171	0,1186	98,7	0,0103	8,8	0,0252	21,5
Ethofumesat	13	36	3	7,7	0,1580	0,1468	107,6	0,0201	12,7	0,0484	30,6
Boscalid	16	46	3	6,1	0,4049	0,3959	102,3	0,0670	16,5	0,1050	25,9
Terbutylazin	15	43	6	12,2	0,1258	0,0625	201,2	0,0108	8,6	0,0221	17,6
Alachlor	13	37	12	24,5	0,1288	0,1242	103,7	0,0131	10,2	0,0232	18,0
Metolachlor	15	43	6	12,2	0,2897	0,2441	118,7	0,0337	11,6	0,0420	14,5
Chlorfenvinphos	15	43	6	12,2	0,0657	0,0626	105,0	0,0046	7,1	0,0134	20,4
Chlorpyrifos	15	43	3	6,5	0,1403	0,1312	106,9	0,0236	16,8	0,0543	38,7
Quinoxifen	13	37	9	19,6	0,1372	0,1250	109,8	0,0112	8,1	0,0390	28,4
Pendimethalin	13	37	8	17,8	0,1491	0,1260	118,3	0,0303	20,3	0,0591	39,7

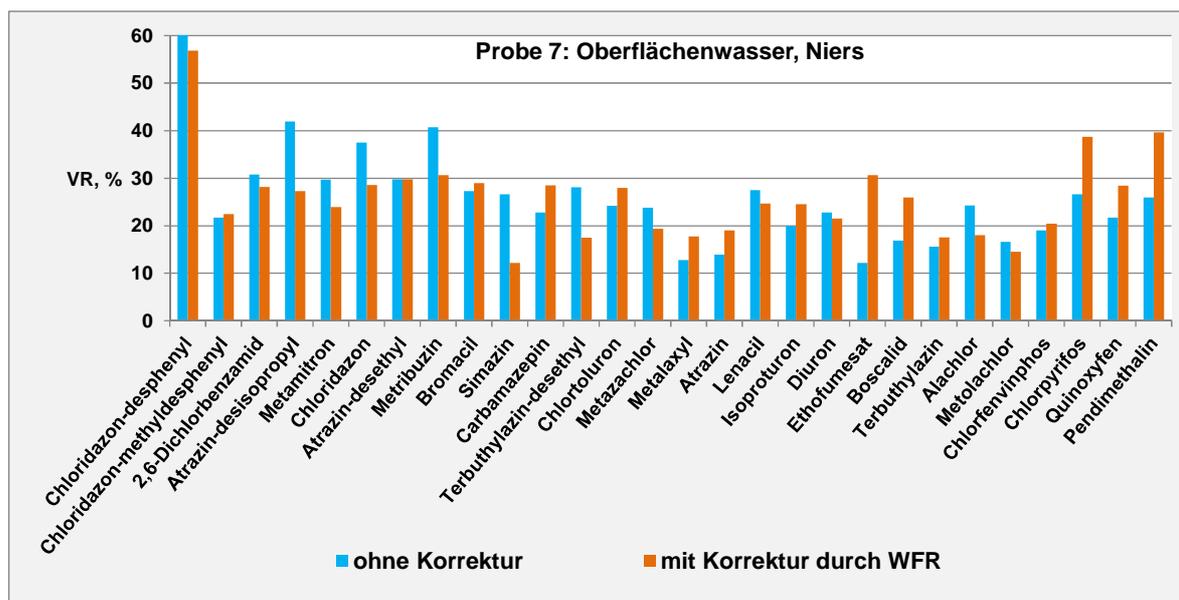


Bild 25 – Vergleichsvariationskoeffizienten für die Probe 7 (Oberflächenwasser)

Bei Korrektur der Rohdaten mit der laborinternen Wiederfindungsrate wird die Eintragsmöglichkeit zufälliger Fehlern erhöht, wodurch sich eine höhere Messunsicherheit ergeben kann, wenn nicht gleichzeitig der systematische Fehler durch die Korrektur verringert wird. Erwartungsgemäß führt damit die Korrektur mit der laborinternen Wiederfindungsrate bei den Proben 1-5, bei denen die Abweichungen zu den Sollwerten gering ausfallen, zu einer Erhöhung der Messunsicherheit. Bei den Proben 6 und 7 dagegen fallen die Vergleichsvariationskoeffizienten bei den korrigierten Werten geringfügig niedriger aus (Tabelle 29).

Tabelle 29 Mittlere Vergleichsvariationskoeffizienten mit und ohne Korrektur

Probe-Nr.	Probentyp	Mittlerer VR (n=28), %	
		ohne Korrektur	mit Korrektur
1	HPLC-Wasser	15,3	24,1
2	Trinkwasser	20,0	23,1
3	Grundwasser	20,6	24,8
4	Oberflächenwasser	18,2	22,8
5	Oberflächenwasser	17,3	21,4
6	Oberflächenwasser, hoher Salzgehalt	28,0	25,6
7	Oberflächenwasser, hoher Abwasseranteil	26,4	25,8

Tabelle 30 gibt eine Übersicht zu den Wiederfindungsraten der Vergleichsuntersuchung und zeigt, dass bei den untersuchten Proben ohne Korrektur bei 184 von 196 Ergebnissen (Gesamtmittelwerte) die Abweichung vom Sollwert nicht mehr als 25 % beträgt. Damit wären die Anforderungen der Trinkwasserverordnung hinsichtlich der Richtigkeit selbst bei stärker belasteten Oberflächengewässern weitgehend erfüllt. Durch Korrektur mit der laborinternen Wiederfindungsrate verbessert sich dieses Ergebnis in der Gesamtheit nicht (183 von 196), da in Folge höherer Streuung die Abweichung von den Sollwerten auch zunehmen kann.

Bei den Proben 6 und 7, bei denen deutliche Suppressionseffekte auftreten, werden von insgesamt 8 falschen (Abweichung > 25 %) bzw. völlig falschen Ergebnissen (Abweichung > 50 %) 7 Ergebnisse richtig, andererseits aber auch 8 falsche, aus vorher richtigen Ergebnissen.

Nach den Ergebnissen der Vergleichsuntersuchung führt die Korrektur mit der probenspezifischen Wiederfindungsrate folglich nicht unbedingt zu einer höheren Richtigkeit des Analyseergebnisses. Dabei muss jedoch einschränkend berücksichtigt werden, dass die Aufstockung der Proben im Rahmen der Vergleichsuntersuchung nicht geregelt war. Inwieweit die Konzentration der Aufstockung, der Volumenfehler und die Durchführung im Einzelnen einen Einfluss auf das Gesamtergebnis genommen haben, kann im Nachhinein nicht abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung verstehen sich damit als Hinweis. Die laborinterne Wiederfindungsrate bleibt auch damit eine unverzichtbare Größe für die Ermittlung und Erkennung von Matrixeffekten.

Tabelle 30 – Übersicht zur Richtigkeit der Gesamtmittelwertes bei externer Auswertung ohne (O) und mit Korrektur der Wiederfindungsrate (K)

Substanz	P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7	
	O	K	O	K	O	K	O	K	O	K	O	K	O	K
Chloridazon-desphenyl	104	98	155	110	250	193	132	115	87	104	119	129	105	106
Chloridazon-methyldesphenyl	91	104	94	100	97	114	89	107	93	114	123	166	74	107
2,6-Dichlorbenzamid	96	102	94	105	94	100	90	107	86	107	72	103	77	106
Atrazin-desisopropyl	97	106	96	108	85	107	91	114	87	104	72	105	69	106
Metamitron	94	102	92	101	91	98	84	99	80	96	69	101	78	105
Chloridazon	100	109	96	104	90	103	85	105	81	101	73	104	85	121
Atrazin-desethyl	97	110	97	105	92	109	93	112	86	108	76	111	75	109
Metribuzin	92	104	93	106	91	105	90	110	88	106	83	117	120	166
Bromacil	98	103	95	105	94	103	90	102	88	107	76	104	74	102
Simazin	92	95	112	117	85	95	88	92	106	122	76	96	77	97
Carbamazepin	99	104	98	103	97	106	94	104	91	108	93	125	82	109
Terbutylazin-desethyl	102	110	97	106	95	109	95	110	97	117	120	159	113	148
Chlortoluron	95	100	99	100	96	106	90	105	93	112	84	108	86	110
Metazachlor	100	106	97	101	94	104	114	131	91	105	78	100	82	104
Metaxyl	101	108	98	104	93	102	93	104	94	110	81	106	116	130
Atrazin	100	106	95	100	95	102	113	121	93	106	84	108	103	118
Lenacil	105	100	96	101	93	103	96	106	91	104	83	106	83	109
Isoproturon	101	110	100	106	95	108	95	109	101	114	85	114	88	112
Diuron	97	104	99	103	97	102	99	110	99	111	86	114	83	99
Ethofumesat	98	99	99	99	101	108	106	122	96	102	95	117	93	108
Boscalid	99	101	97	99	95	99	104	116	95	105	88	100	88	102
Terbutylazin	95	99	95	107	92	105	97	114	93	107	124	152	167	201
Alachlor	106	109	99	100	99	106	98	107	88	100	86	108	90	104
Metolachlor	102	106	101	105	100	107	107	116	97	107	98	113	97	119
Chlorfenvinphos	99	105	97	105	98	104	94	99	95	107	89	107	91	105
Chlorpyrifos	98	101	28	55	97	114	97	110	91	106	93	100	86	107
Quinoxifen	100	105	104	114	103	116	108	112	101	107	97	107	92	110
Pendimethalin	108	130	99	104	101	125	97	113	88	127	91	121	78	118
Richtig ABW vom Soll < +/- 25 %	28	27	26	27	27	27	27	27	28	27	24	24	24	24
Falsch ABW vom Soll > +/- 25%	0	1	0	1	0	0	1	1	0	1	4	1	3	2
Völlig falsch ABW vom Soll > +/- 50 %	0	0	2	0	1	1	0	0	0	0	0	3	1	2

Die interne Standardisierung war nicht Gegenstand der Vergleichsuntersuchung und wurde in diesem Rahmen nur von wenigen Laboratorien parallel zu den vereinbarten Messungen durchgeführt.

Bild 26 zeigt Ergebnisse der internen Standardisierung von einem Labor für die Proben 6 und 7.

Zu erwarten wäre, dass für einen Analyten die Wiederfindungsrate ohne Korrektur (Rohdaten), die durch Aufstockung ermittelte laborinterne Wiederfindungsrate und die Wiederfindungsrate des internen Standards für diese Substanz im gleichen Bereich liegen, was hier meistens auch der Fall ist. Nach Korrektur mit der laborinternen Wiederfindungsrate bzw. mit der Wiederfindungsrate des jeweiligen internen Standards müssten sich Ergebnisse um 100% ergeben. Das Ergebnis der internen Standardisierung fällt in dieser Hinsicht etwas besser aus, wobei besonders die Standardabweichung meist deutlich geringer ist. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei interner Standardisierung Analyt und interner Standard in einem Lauf quantifiziert werden, während für die Ermittlung der labor-

internen Wiederfindungsrate immer ein weiterer Lauf benötigt wird, bei dem veränderte Bedingungen vorliegen können.

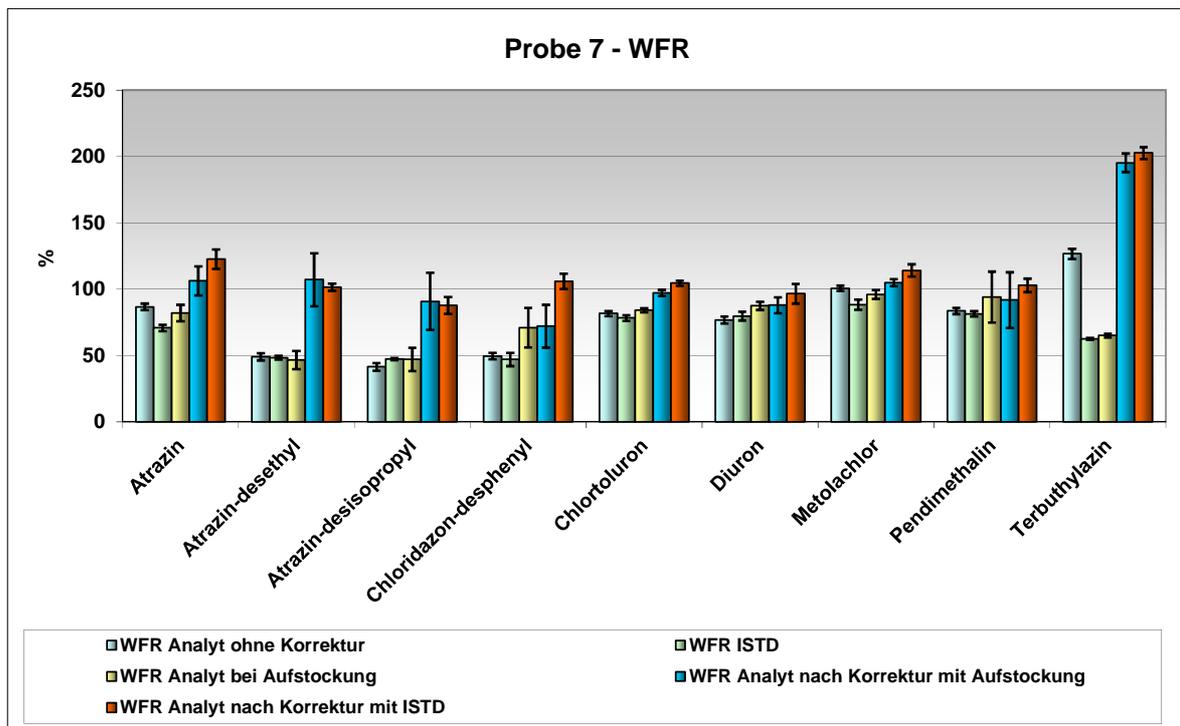
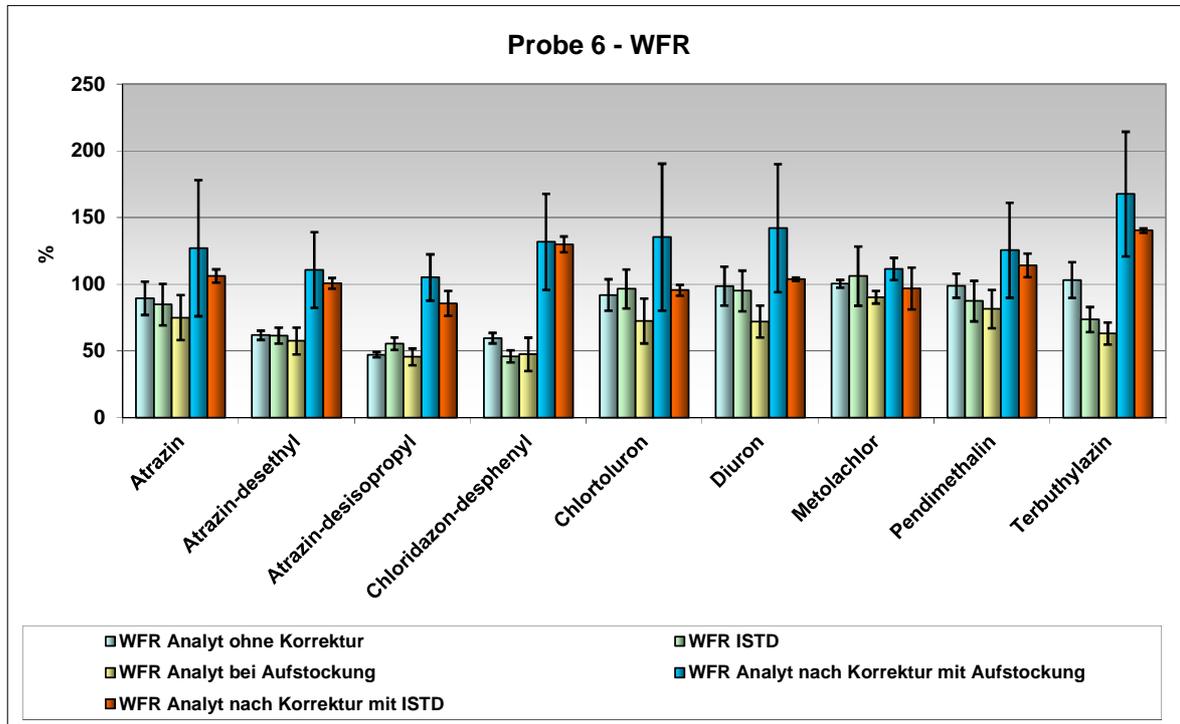


Bild 26 – Laborinterner Vergleich verschiedener Wiederfindungsraten und korrigierten Analyseergebnisse für die Proben 6 und 7

10 Robustheit

Zur Stabilitätsüberprüfung der erstellten Kalibrierung wurden zwei Kontrollpunkte, mit einer Konzentration von 200 ng/l und 800 ng/l, nach 10 Tagen wiederholt gemessen und ausgewertet. Im Bild 27 sind die Ergebnisse für den Quantifizierungs- und Qualifizierungsübergang gezeigt. Anhand der Kontrollpunkte ist kein Einfluss zu einer tagesaktuellen und einer vor 10 Tagen erstellten Kalibrierung zu erkennen. Die Kalibrierung hat sich in diesem Fall somit für ist mindestens 10 Tage als stabil erwiesen.

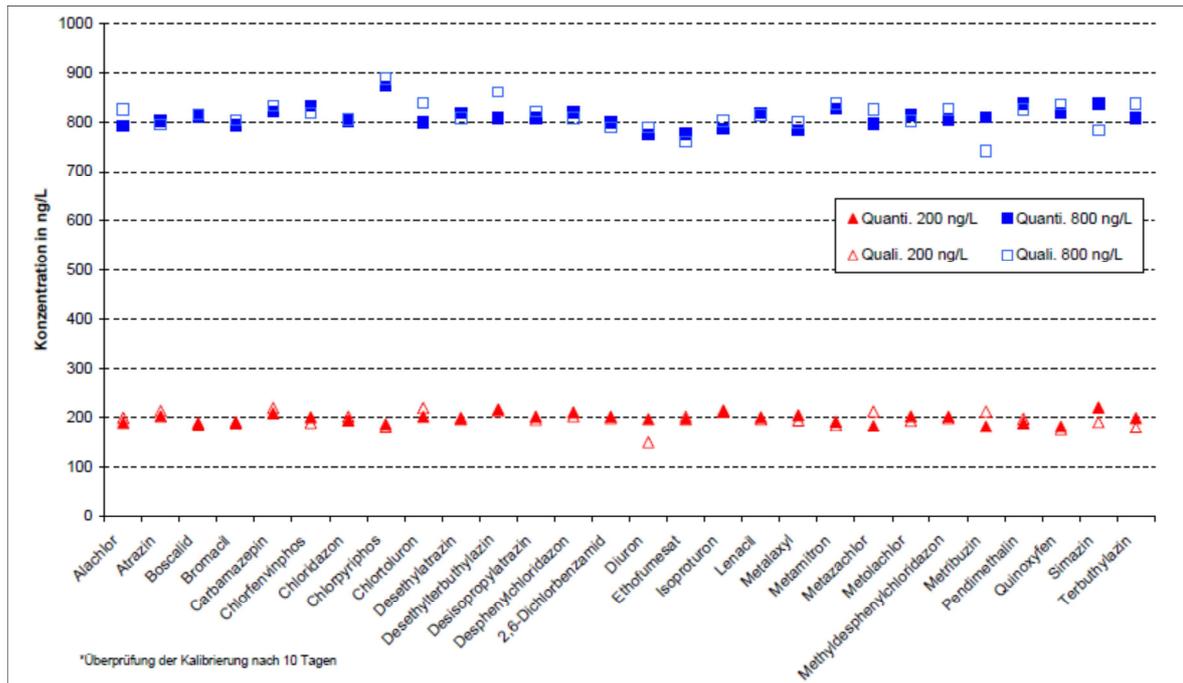


Bild 27 – Stabilität der MS-Messung

Injektionsvolumen: 100 µl; Vorsäule Gemini C18 4 x 2 mm; Trennsäule: Gemini C18, 250 mm x 2 mm, 5 µm 110 A, Eluent A. Wasser mit 5 mmol/l Ammoniumacetat; Eluent B: 2 Methanol mit 5 mmol/l Ammoniumacetat; Gradient: 4 min 95 % A, 21 min 95 % A nach 3 % A (linear), 8 min 3 % A, 1 min 3 % A auf 95 % A, 1 min 95 % A; Fluss: 0,4 ml/min, Temperatur 40 °C, Druck 150 bar bei Anfangsbedingungen; MS: API 4000: Spray Voltage 5000 V, Capillary Temperatur 500 °C

Gemini und API 4000 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender der Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser Produkte durch das DIN.

11 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

Der Validierungsringversuch zu DIN 38407-36 wurde arbeitskreisintern mit 22 Laboratorien durchgeführt. Zwei Laboratorien haben mit jeweils zwei unterschiedlichen Geräten bzw. Techniken, unabhängig voneinander (MS/MS und HRMS bzw. Direktinjektion und online-SPE), an dem Ringversuch teilgenommen, so dass insgesamt 24 valide Datensätze ausgewertet wurden.

11.1 Durchführung

Der Ringversuch wurde in folgendem Zeitraum durchgeführt:

Probenahme:	04.01.2013 – 06.01.2013
Herstellung der RV-Proben:	07.01.2013
Probenversand:	09.01.2013
Beginn der Analytik:	14.01.2013
Ergebnisse:	01.02.2013

Die Durchführung erfolgte an vier Proben:

- Probe 1: Trinkwasser Düsseldorf, aufgestockt mit allen Analyten
- Probe 2: Oberflächennahes Grundwasser, aufgestockt mit allen Analyten
- Probe 3: Oberflächenwasser, Rhein bei Düsseldorf, aufgestockt mit allen Analyten
- Probe 4: Oberflächenwasser, Niers bei Kessel, aufgestockt mit allen Analyten

Zusätzlich wurde den Laboratorien ein Kontrollstandard zur Prüfung der laborinternen Kalibrierung ($\rho = 1,0 \mu\text{g/ml}$ in Acetonitril) zur Verfügung gestellt.

11.2 Herstellung der Ringversuchsproben

Tabelle 31 gibt die Ergebnisse der allgemeinen Analytik für die Originalproben wieder. Die Proben 2, 3 und 4 waren trüb und enthielten Schwebstoffe.

Tabelle 31 – Angaben zur Beschaffenheit der Originalproben

Parameter	Einheit	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
pH-Wert	-	8,10	7,98	8,13	7,91
TOC	mg/L	0,70	1,77	5,01	7,29
TNb	mg/L	3,36	< 0,50	3,39	7,60
Leitfähigkeit	mS/m	74	83	46	67
Fe	$\mu\text{g/L}$	35	1900	1000	3000
Mn	$\mu\text{g/L}$	< 2	1600	90	590
Ca	mg/L	86	150	66	93
Mg	mg/L	11	16	9,4	12
Wasserhärte	° dH	9,4	15,9	6,7	8,2

Die Originalproben wurden im Labor der Ringversuchsleitung auf den Gehalt an Analyten mit der zu validierenden Prüfmethode untersucht. Die Probe 1 wurde einmal, die Proben 2-4 jeweils viermal analysiert. Befunde oberhalb von $0,01 \mu\text{g/l}$ wurden gemittelt und bei den Sollwerten berücksichtigt (Tabelle 32).

Der Probe 1 wurde vor der Aufstockung 50 mg Natriumthiosulfat/l zugegeben.

Die Herstellung der Kontrolllösung erfolgte aus Fertiglösungen ($\rho_i = 100 \mu\text{g/ml}$) der Firma LGC Standards. Die Richtigkeit dieser Lösungen ist mit 1,5 % angegeben. Diese Lösungen wurden auch zur Herstellung der Dotierlösungen verwendet, die in Acetonitril angesetzt und gegen einen unabhängigen Standard (eigene Einwaage) geprüft wurden.

Zur Herstellung der Ringversuchsproben wurde 1 ml der jeweiligen Dotierlösung zu 2000 ml Originalprobe gegeben. Die Proben wurden homogenisiert und Teilproben von jeweils 60 ml in 60-ml-EPA-Flaschen für den Ringversuch unter ständigem Rühren entnommen. Die Flaschen wurden mit einer Schraubkappe dicht verschlossen und kühl und vor Licht geschützt bis zum Transport aufbewahrt.

Die Aufstockungen erfolgten in einem Konzentrationsbereich von $0,05 \mu\text{g/l} - 0,30 \mu\text{g/l}$, was dem realen Vorkommen dieser Stoffe in Gewässern entspricht. Jeder Analyt wurde einmal im Bereich der unteren Anwendungsgrenze geprüft. Bei der Probe 4 ergab sich durch Vorbelastung für Desphenylchloridazon ein deutlich höherer Sollwert (Tabelle 32).

Tabelle 32 – Vorbelastung der Originalproben und Sollwerte nach Aufstockung

Substanzname	Probe 1 ($\mu\text{g/l}$)		Probe 2 ($\mu\text{g/l}$)		Probe 3 ($\mu\text{g/l}$)		Probe 4 ($\mu\text{g/l}$)	
	Original	Sollwert	Original	Sollwert	Original	Sollwert	Original	Sollwert
Chloridazon-desphenyl	< 0,025	0,050	0,127	0,227	0,062	0,182	1,260	1,440
Chloridazon-methyl-desphenyl	< 0,025	0,080	< 0,025	0,050	0,019	0,319	0,197	0,297
2,6-Dichlorbenzamid	< 0,025	0,050	< 0,025	0,160	< 0,025	0,100	0,012	0,092
Atrazin-desisopropyl	< 0,025	0,100	< 0,025	0,080	< 0,025	0,160	< 0,025	0,050
Metamitron	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100	< 0,025	0,050	< 0,025	0,180
Chloridazon	< 0,025	0,100	< 0,025	0,120	< 0,025	0,050	< 0,025	0,160
Atrazin-desethyl	< 0,025	0,050	< 0,025	0,160	< 0,025	0,100	< 0,025	0,140
Metribuzin	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100	< 0,025	0,180	0,012	0,062
Bromacil	< 0,025	0,100	< 0,025	0,080	< 0,025	0,050	< 0,025	0,300
Simazin	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100	< 0,025	0,160	< 0,025	0,050
Carbamazepin	< 0,025	0,100	< 0,025	0,050	0,017	0,137	0,094	0,274
Terbutylazin-desethyl	< 0,025	0,050	< 0,025	0,160	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100
Chlortoluron	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100	0,018	0,068	< 0,025	0,160
Metazachlor	< 0,025	0,080	< 0,025	0,050	< 0,025	0,160	< 0,025	0,100
Metalaxyl	< 0,025	0,050	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100	0,053	0,353
Atrazin	< 0,025	0,080	< 0,025	0,050	< 0,025	0,300	< 0,025	0,100
Lenacil	< 0,025	0,050	< 0,025	0,120	< 0,025	0,180	< 0,025	0,100
Isoproturon	< 0,025	0,120	< 0,025	0,050	0,017	0,117	0,022	0,182
Diuron	< 0,025	0,080	< 0,025	0,050	< 0,025	0,300	0,010	0,110
Ethofumesat	< 0,025	0,100	< 0,025	0,120	< 0,025	0,050	< 0,025	0,300
Boscalid	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100	< 0,025	0,160	0,058	0,108
Terbutylazin	< 0,025	0,100	< 0,025	0,120	< 0,025	0,050	< 0,025	0,160
Alachlor	< 0,025	0,080	< 0,025	0,100	< 0,025	0,300	< 0,025	0,050
Metolachlor	< 0,025	0,080	< 0,025	0,160	< 0,025	0,050	< 0,025	0,100
Chlorfenvinphos	< 0,025	0,050	< 0,025	0,120	< 0,025	0,160	< 0,025	0,100
Chlorpyrifos	< 0,025	0,120	< 0,025	0,050	< 0,025	0,100	< 0,025	0,160
Quinoxifen	< 0,025	0,080	< 0,025	0,160	< 0,025	0,100	< 0,025	0,050
Pendimethalin	< 0,025	0,100	< 0,025	0,120	< 0,025	0,160	< 0,025	0,050

11.3 Ergebnisse

Von den meisten Laboratorien wurden Ergebnisse für alle Substanzen angegeben. Bei Anwendungen der online-SPE mit größeren Injektionsvolumina konnte Chloridazon-desphenyl nicht bestimmt werden, da Verluste in Folge von Durchbruch auftraten.

Tabelle 33 gibt einen Überblick zur Arbeitsweise der Laboratorien und zeigt, dass mit wenigen Ausnahmen die Proben ohne vorhergehende Filtration analysiert wurden. Die Filtration von Proben kann besonders bei Verwendung hydrophober Filtermembranen, z.B. PTFE, zu hohen Verlusten bei den hydrophoben Stoffen führen.

Die Kalibrierproben waren bei 16 Laboratorien in Trinkwasser, bei 8 Teilnehmern in Reinstwasser (HPLC-Wasser) angesetzt.

Bis auf 3 Laboratorien, bei denen HRMS-Geräte eingesetzt wurden, erfolgte die Bestimmung mit Tandemmassenspektrometern.

Bei 18 Laboratorien wurde die Quantifizierung mit externer Standardisierung ohne Korrektur der Analyseergebnisse vorgenommen, wenn man von Chloridazon-desphenyl abieht. Weitere Arbeitsweisen waren die interne Standardisierung mit und ohne Fremdbezug, sowie in einem Fall auch die Korrektur aller Analyseergebnisse mit den durch Aufstockung ermittelten, probenspezifischen Wiederfindungsraten der Analyten.

Tabelle 33 – Übersicht zur Arbeitsweise der Laboratorien

Gerät	Detektion	Vinj. (µl)	Kalibrierung	Filtration	Auswertung
5500 QTRAP	MSMS	15	RW	PTFE	extern
4000 QTRAP	MSMS	90	TW	nein	extern
5000	MSMS	100	TW	nein	extern
XEVO TQ-S	MSMS	50	RW	nein	11 Stoffe intern, sonst extern
TSQ Quantum Ultra	MSMS	100	RW	RC	9 Stoffe intern, sonst extern
4000	MSMS	100	RW	nein	DPhC intern, sonst extern
5500 QTRAP	MSMS	100	TW	nein	DPhC intern, sonst extern
4000	MSMS	100	TW	nein	extern
4000 QTRAP	MSMS	100	RW	nein	DPhC intern, sonst extern
TSQ Quantum Ultra	MSMS	100	TW	nein	DPhC Aufstockung, sonst extern
5500 QTRAP	MSMS	100	TW	nein	2 Stoffe intern, Fremdbezug
XEVO TQ-S	MSMS	50	TW	nein	extern
Exactive plus	HRMS	1000	TW	nein	4 Stoffe intern, Fremdbezug
Exactive	HRMS	5000	TW	nein	extern
TSQ Quantum Ultra	MSMS	50	RW	nein	extern
XEVO TQ-S	MSMS	100	RW	nein	extern
5500	MSMS	100	TW	nein	DPhC, MDPhC intern, sonst extern
3200 QTRAP	MSMS	100	TW	nein	DPhC, MDPhC, Aufstockung, sonst extern
TSQ Quantum Access	MSMS	1000	TW	CE	DPhC, CBZ intern
G6490	MSMS	100	TW	nein	extern
G6460	MSMS	900	TW	nein	extern
Exactive plus	HRMS	1000	TW	nein	extern
5500 QTRAP	MSMS	100	TW	nein	DPhC intern, sonst extern
5500 QTRAP	MSMS	100	RW	nein	Korrektur mit WFR bei allen Stoffen

Der Ringversuch wurde ausgewertet nach DIN 38402-42 bzw. DIN ISO 5725-2.

Tabellen 34-37 geben die Verfahrenskennndaten wieder und zeigen, dass der Ringversuch mit wenigen Ausnahmen für alle 4 Proben zufriedenstellend ausgefallen ist.

Tabelle 34 – Verfahrenskennndaten für die Probe 1 – Trinkwasser

Substanzname	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	\bar{x} µg/l	η %	<i>s_R</i> µg/l	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> µg/l	<i>C_{V,r}</i> %
Alachlor	23	92	4,2	0,080	0,075	93,8	0,0114	15,2	0,0041	5,4
Atrazin-desethyl	20	80	16,7	0,050	0,053	105,7	0,0057	10,8	0,0017	3,2
Atrazin	23	92	4,2	0,080	0,086	107,4	0,0075	8,8	0,0029	3,4
Atrazin-desisopropyl	23	92	0,0	0,100	0,106	105,8	0,0141	13,3	0,0059	5,6
Boscalid	24	96	0,0	0,080	0,085	105,8	0,0101	11,9	0,0050	5,9
Bromacil	24	96	0,0	0,100	0,111	110,7	0,0116	10,5	0,0048	4,3
Carbamazepin	24	96	0,0	0,100	0,100	100,4	0,0128	12,7	0,0045	4,5
Chloridazon-desphenyl	20	79	6,0	0,050	0,050	99,8	0,0161	32,2	0,0029	5,9
Chlorfenvinphos	19	76	13,6	0,050	0,052	104,1	0,0099	19,0	0,0018	3,4
Chloridazon	22	88	4,3	0,100	0,100	100,0	0,0219	21,9	0,0037	3,7
Chloridazon-methyl-desphenyl	22	88	0,0	0,080	0,085	106,1	0,0159	18,7	0,0033	3,9
Chlorpyrifos	17	68	0,0	0,120	0,083	69,6	0,0423	50,7	0,0065	7,8
Chlortoluron	22	88	4,3	0,080	0,081	101,3	0,0112	13,8	0,0027	3,4
2,6-Dichlorbenzamid	19	76	13,6	0,050	0,049	98,1	0,0043	8,9	0,0018	3,7
Diuron	23	92	4,2	0,080	0,087	108,7	0,0091	10,4	0,0043	4,9
Ethofumesat	18	72	14,3	0,100	0,107	106,6	0,0120	11,3	0,0056	5,2
Isoproturon	23	92	4,2	0,120	0,126	104,8	0,0130	10,3	0,0043	3,4
Lenacil	24	96	0,0	0,050	0,051	102,6	0,0064	12,5	0,0028	5,4
Metalaxyl	20	80	16,7	0,050	0,050	99,4	0,0042	8,4	0,0021	4,3
Metamitron	21	84	12,5	0,080	0,081	101,4	0,0059	7,3	0,0035	4,4
Metazachlor	24	96	0,0	0,080	0,081	100,8	0,0126	15,6	0,0042	5,2
Metolachlor	19	76	20,8	0,080	0,083	103,4	0,0086	10,4	0,0019	2,2
Metribuzin	23	92	0,0	0,080	0,084	105,5	0,0080	9,5	0,0041	4,8
Pendimethalin	19	75	10,7	0,100	0,124	123,7	0,0424	34,2	0,0067	5,4
Quinoxifen	20	80	4,8	0,080	0,092	114,8	0,0335	36,5	0,0047	5,1
Simazin	21	84	12,5	0,080	0,082	102,8	0,0074	9,0	0,0024	2,9
Terbuthylazin-desethyl	24	95	1,0	0,050	0,052	104,1	0,0055	10,6	0,0019	3,7
Terbuthylazin	22	88	8,3	0,100	0,104	104,5	0,0111	10,6	0,0039	3,7

<i>l</i>	Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Laboratorien
<i>n</i>	Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Analysenwerte
<i>o</i>	Anteil der Ausreißer
<i>X</i>	konventionell richtiger Wert der Analysenprobe
\bar{x}	Gesamtmittelwert
η	Wiederfindungsrate
<i>s_R</i>	Vergleichstandardabweichung
<i>C_{V,R}</i>	Vergleichsvariationskoeffizient
<i>s_r</i>	Wiederholstandardabweichung
<i>C_{V,r}</i>	Wiederholvariationskoeffizient

Abgesehen von einigen sehr polaren und sehr hydrophoben Stoffe liegen die meisten Vergleichsvariationskoeffizienten im Mittel unter 15 % und zeigen sich kaum abhängig von der Massenkonzentration und der Matrix der Probe (Bild 28). Die Wiederfindungsraten liegen in einem Bereich von 81% (Chloridazon-desphenyl, Probe 4) – 115 % (Chloridazon-methyl-desphenyl, Probe 2), im Mittel bei etwa 101 % und zeigen ebenfalls keine auffälligen Einflüsse von der Konzentration oder von der Matrix (Bilder 29 und 30).

Der hohe Vergleichsvariationskoeffizient und besonders auch die geringe Wiederfindungsrate für Chlorpyrifos im Trinkwasser (Probe 1) sind auf die Instabilität des Wirkstoffes gegenüber Oxidationsmitteln zurückzuführen. Die ebenfalls auffälligen Werte für die Stoffe Quinoxifen und Pendimethalin dürften dem Einfluss von Adsorption an Gefäßwänden zuzuschreiben sein.

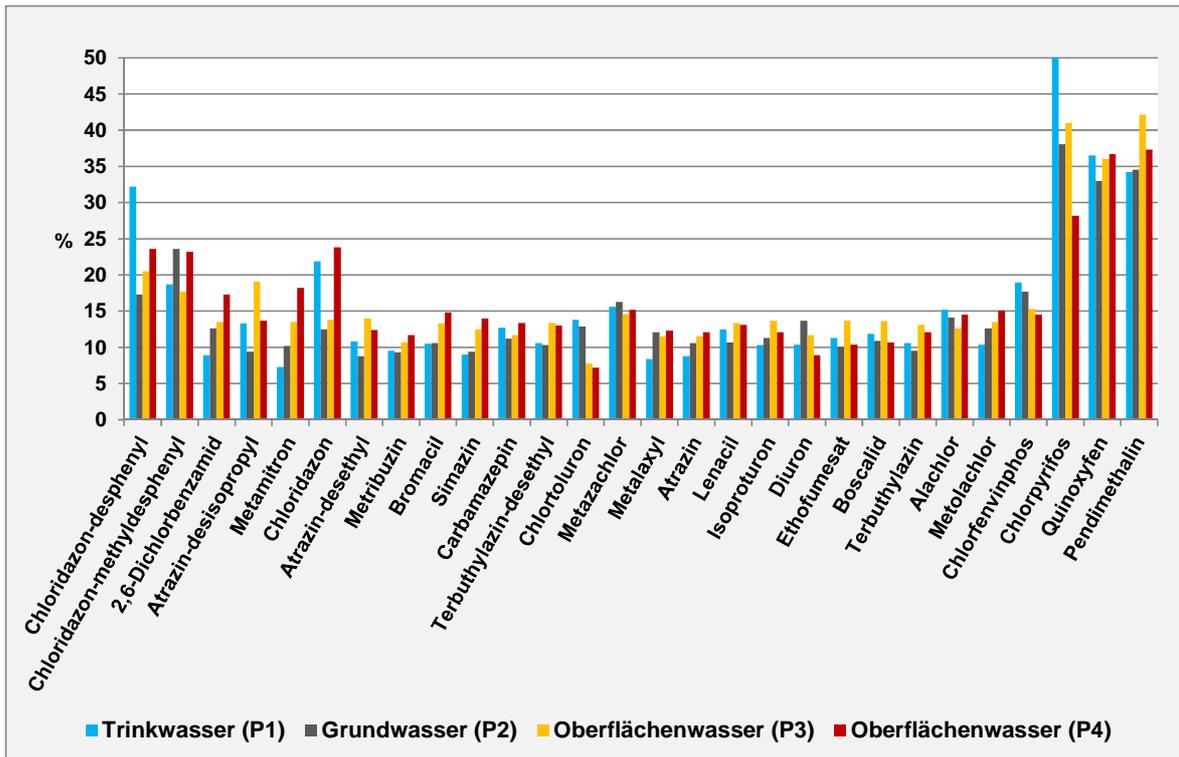


Bild 28 – Übersicht zu den Vergleichsvariationskoeffizienten des Ringversuches

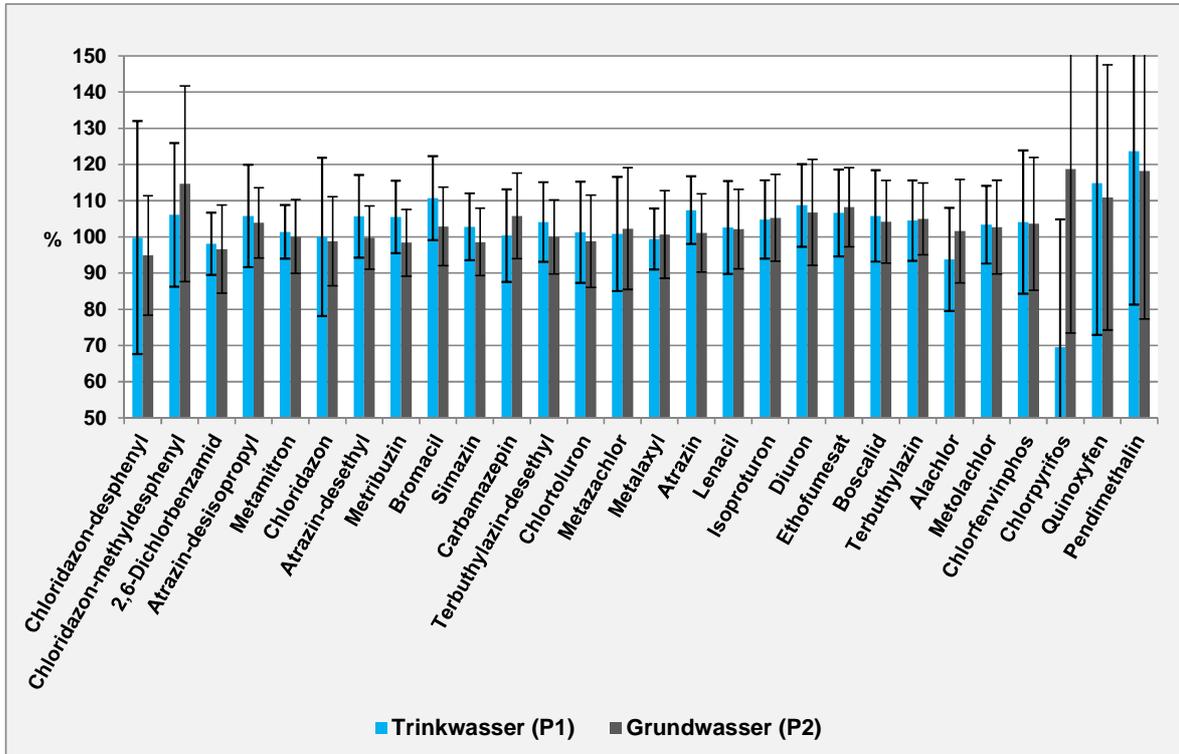


Bild 29 – Übersicht zu den Wiederfindungsraten des Ringversuches bei Trink- und Grundwasser

Tabelle 35 – Verfahrenskennndaten für die Probe 2 – Grundwasser

Substanzname	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	\bar{x} µg/l	η %	<i>s_R</i> µg/l	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> µg/l	<i>C_{V,r}</i> %
Alachlor	22	87	8,4	0,100	0,102	101,6	0,0143	14,1	0,0037	3,6
Atrazin-desethyl	23	91	4,2	0,160	0,160	99,8	0,0140	8,8	0,0051	3,2
Atrazin	22	87	8,4	0,050	0,051	101,1	0,0054	10,6	0,0021	4,1
Atrazin-desisopropyl	21	84	8,7	0,080	0,083	103,9	0,0078	9,4	0,0035	4,3
Boscalid	23	91	4,2	0,100	0,104	104,2	0,0114	10,9	0,0041	3,9
Bromacil	22	87	8,4	0,080	0,082	102,9	0,0087	10,6	0,0031	3,7
Carbamazepin	23	91	4,2	0,050	0,053	105,8	0,0059	11,2	0,0025	4,7
Chloridazon-desphenyl	20	80	4,8	0,227	0,215	94,9	0,0373	17,3	0,0131	6,1
Chlorfenvinphos	22	87	4,4	0,120	0,124	103,6	0,0220	17,7	0,0050	4,0
Chloridazon	22	88	4,3	0,120	0,119	98,8	0,0148	12,5	0,0037	3,1
Chloridazon-methyl-desphenyl	21	84	4,5	0,050	0,057	114,7	0,0135	23,6	0,0028	4,9
Chlorpyrifos	16	63	16,0	0,050	0,059	118,7	0,0226	38,1	0,0027	4,5
Chlortoluron	23	91	0,0	0,100	0,099	98,8	0,0127	12,9	0,0041	4,1
2,6-Dichlorbenzamid	20	80	9,1	0,160	0,155	96,6	0,0195	12,6	0,0043	2,8
Diuron	23	91	4,2	0,050	0,053	106,8	0,0073	13,7	0,0027	5,0
Ethofumesat	20	80	4,8	0,120	0,130	108,2	0,0131	10,1	0,0076	5,9
Isoproturon	22	88	7,4	0,050	0,053	105,3	0,0060	11,3	0,0025	4,7
Lenacil	23	91	4,2	0,120	0,123	102,2	0,0132	10,7	0,0049	4,0
Metalaxyl	23	91	4,2	0,080	0,081	100,7	0,0097	12,1	0,0026	3,3
Metamitron	22	87	8,4	0,100	0,100	100,1	0,0102	10,2	0,0037	3,7
Metazachlor	24	95	0,0	0,050	0,051	102,3	0,0084	16,3	0,0023	4,6
Metolachlor	23	91	4,2	0,160	0,164	102,7	0,0207	12,6	0,0043	2,6
Metribuzin	21	84	8,7	0,100	0,098	98,4	0,0092	9,3	0,0031	3,2
Pendimethalin	21	83	0,0	0,120	0,142	118,2	0,0490	34,5	0,0100	7,0
Quinoxifen	20	79	4,8	0,160	0,177	110,9	0,0586	33,0	0,0077	4,3
Simazin	23	91	4,2	0,100	0,099	98,6	0,0093	9,4	0,0036	3,6
Terbutylazin-desethyl	24	95	0,0	0,160	0,160	100,0	0,0164	10,3	0,0051	3,2
Terbutylazin	23	91	4,2	0,120	0,126	105,0	0,0119	9,5	0,0040	3,2
Legende siehe Tabelle 34										

Tabelle 36 – Verfahrenskennndaten für die Probe 3 – Oberflächenwasser

Substanzname	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	\bar{x} µg/l	η %	<i>s_R</i> µg/l	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> µg/l	<i>C_{V,r}</i> %
Alachlor	24	95	0,0	0,300	0,298	99,2	0,0376	12,6	0,0092	3,1
Atrazin-desethyl	24	95	0,0	0,100	0,105	104,7	0,0146	14,0	0,0033	3,1
Atrazin	24	95	0,0	0,300	0,309	102,9	0,0355	11,5	0,0109	3,5
Atrazin-desisopropyl	22	88	4,3	0,160	0,156	97,7	0,0298	19,1	0,0069	4,4
Boscalid	24	95	0,0	0,160	0,171	106,6	0,0232	13,6	0,0078	4,6
Bromacil	22	87	8,4	0,050	0,049	98,6	0,0065	13,3	0,0020	4,1
Carbamazepin	23	91	4,2	0,137	0,143	104,6	0,0168	11,7	0,0053	3,7
Chloridazon-desphenyl	18	72	14,3	0,182	0,173	94,9	0,0353	20,5	0,0072	4,2
Chlorfenvinphos	21	83	8,8	0,160	0,171	106,7	0,0261	15,3	0,0065	3,8
Chloridazon	21	84	8,7	0,050	0,046	92,4	0,0064	13,8	0,0020	4,4
Chloridazon-methyl-desphenyl	22	88	0,0	0,319	0,296	92,7	0,0524	17,7	0,0084	2,9
Chlorpyrifos	19	75	0,0	0,100	0,107	107,1	0,0439	41,0	0,0065	6,1
Chlortoluron	20	80	12,1	0,068	0,068	100,6	0,0053	7,8	0,0023	3,4
2,6-Dichlorbenzamid	20	80	9,1	0,100	0,098	97,7	0,0131	13,5	0,0033	3,4
Diuron	24	95	0,0	0,300	0,309	102,9	0,0361	11,7	0,0100	3,2

Tabelle 36 fortgesetzt

Substanzname	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	\bar{x} µg/l	η %	<i>s_R</i> µg/l	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> µg/l	<i>C_{V,r}</i> %
Ethofumesat	21	84	0,0	0,050	0,053	105,4	0,0072	13,7	0,0056	10,6
Isoproturon	24	95	0,0	0,117	0,120	102,3	0,0164	13,7	0,0039	3,3
Lenacil	24	95	0,0	0,180	0,180	100,2	0,0242	13,4	0,0075	4,2
Metalaxyl	22	87	8,4	0,100	0,103	102,9	0,0118	11,5	0,0032	3,1
Metamitron	22	87	8,4	0,050	0,046	91,9	0,0062	13,5	0,0022	4,7
Metazachlor	24	95	0,0	0,160	0,173	108,0	0,0252	14,6	0,0086	5,0
Metolachlor	23	91	4,2	0,050	0,055	109,9	0,0074	13,5	0,0017	3,1
Metribuzin	21	84	8,7	0,180	0,177	98,5	0,0189	10,7	0,0052	2,9
Pendimethalin	21	83	0,0	0,160	0,166	103,5	0,0698	42,1	0,0105	6,3
Quinoxifen	19	75	9,6	0,100	0,095	94,8	0,0341	36,0	0,0040	4,3
Simazin	23	91	4,2	0,160	0,156	97,3	0,0195	12,5	0,0044	2,8
Terbutylazin-desethyl	23	91	4,2	0,080	0,083	103,4	0,0110	13,4	0,0027	3,3
Terbutylazin	23	91	4,2	0,050	0,054	107,3	0,0070	13,1	0,0015	2,9

Legende siehe Tabelle 34

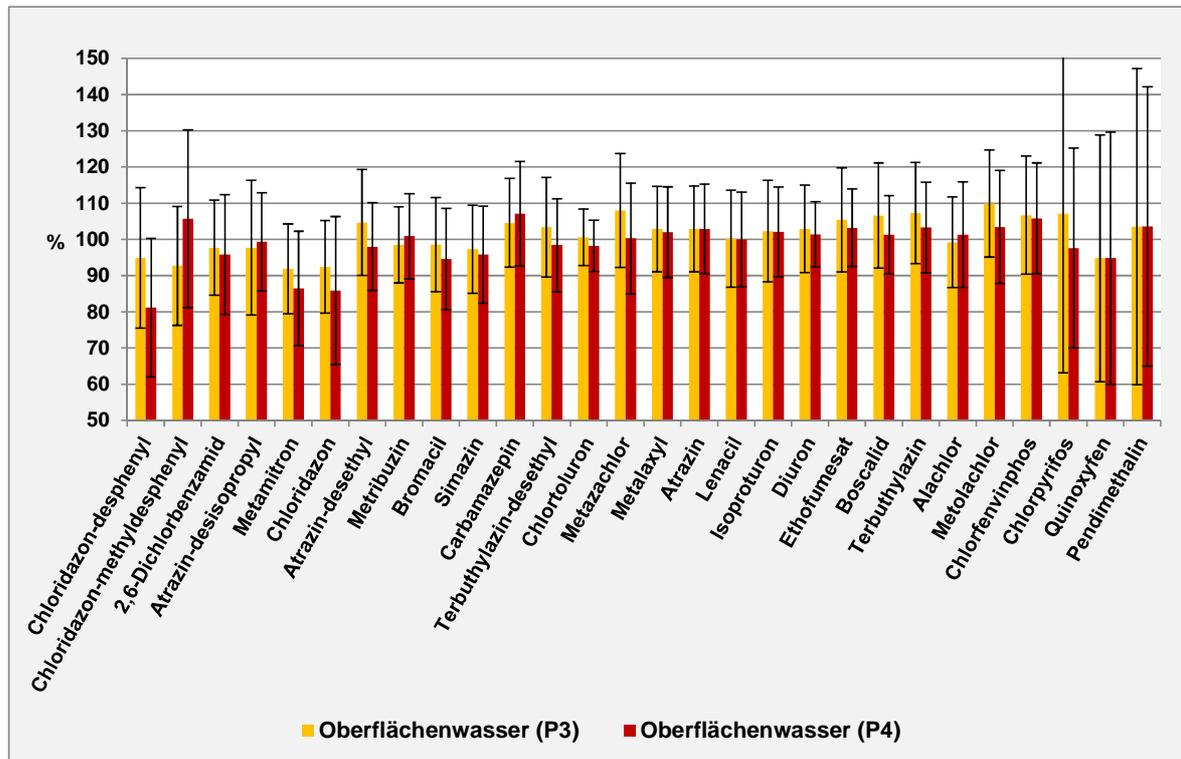


Bild 30 – Übersicht zu den Wiederfindungsraten des Ringversuches bei Oberflächenwasser

Tabelle 37 – Verfahrenskennndaten, Probe 4 – Oberflächenwasser aufgestockt

Substanzen	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	\bar{x} µg/l	η %	<i>s_R</i> µg/l	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> µg/l	<i>C_{V,r}</i> %
Alachlor	22	87	8,4	0,050	0,051	101,3	0,0073	14,5	0,0024	4,7
Atrazin-desethyl	23	91	4,2	0,140	0,137	98,0	0,0170	12,4	0,0041	3,0
Atrazin	24	95	0,0	0,100	0,103	102,9	0,0124	12,1	0,0041	4,0
Atrazin-desisopropyl	20	80	13,0	0,050	0,050	99,3	0,0068	13,7	0,0023	4,7
Boscalid	23	92	3,2	0,108	0,109	101,3	0,0117	10,7	0,0054	4,9
Bromacil	23	91	4,2	0,300	0,284	94,6	0,0419	14,8	0,0086	3,0
Carbamazepin	24	95	0,0	0,274	0,294	107,1	0,0395	13,4	0,0103	3,5
Chloridazon-desphenyl	20	80	4,8	1,440	1,169	81,2	0,2757	23,6	0,0441	3,8
Chlorfenvinphos	21	83	4,6	0,100	0,106	105,8	0,0153	14,5	0,0039	3,7
Chloridazon	23	92	0,0	0,160	0,137	85,9	0,0327	23,8	0,0066	4,8
Chloridazon-methyl-desphenyl	21	84	4,5	0,297	0,314	105,7	0,0729	23,2	0,0127	4,0
Chlorpyrifos	18	71	5,3	0,160	0,156	97,6	0,0441	28,2	0,0071	4,5
Chlortoluron	21	84	7,7	0,160	0,157	98,2	0,0113	7,2	0,0050	3,2
2,6-Dichlorbenzamid	18	72	18,2	0,092	0,088	95,8	0,0152	17,3	0,0024	2,7
Diuron	20	80	15,8	0,110	0,112	101,4	0,0099	8,9	0,0038	3,4
Ethofumesat	19	76	9,5	0,300	0,310	103,2	0,0322	10,4	0,0097	3,1
Isoproturon	23	91	4,2	0,182	0,186	102,1	0,0225	12,1	0,0054	2,9
Lenacil	24	95	0,0	0,100	0,100	100,0	0,0131	13,1	0,0042	4,2
Metalaxyl	24	95	0,0	0,353	0,360	102,0	0,0442	12,3	0,0110	3,0
Metamitron	24	95	0,0	0,180	0,156	86,5	0,0284	18,2	0,0065	4,2
Metazachlor	24	95	0,0	0,100	0,100	100,3	0,0153	15,2	0,0042	4,2
Metolachlor	19	75	21,1	0,100	0,103	103,4	0,0156	15,1	0,0020	1,9
Metribuzin	23	92	0,0	0,062	0,063	100,9	0,0073	11,7	0,0037	5,9
Pendimethalin	20	79	4,8	0,050	0,052	103,6	0,0193	37,3	0,0040	7,7
Quinoxifen	18	71	14,5	0,050	0,047	94,8	0,0174	36,7	0,0021	4,5
Simazin	22	86	9,5	0,050	0,048	95,8	0,0067	14,0	0,0024	5,1
Terbuthylazin-desethyl	23	91	4,2	0,100	0,098	98,4	0,0128	13,0	0,0029	3,0
Terbuthylazin	24	95	0,0	0,160	0,165	103,3	0,0200	12,1	0,0059	3,6

Legende siehe Tabelle 34

Der prozentuale Anteil an Ausreißern liegt nur bei Metolachlor für Probe 1 und Probe 4 oberhalb von 20 %. Die Ursache hierfür dürfte die relativ geringe Wiederholstandardabweichung sein, die bei Metolachlor auch für die Proben 2 und 3 niedrig ausfällt.

Wie bereits bei früheren Vergleichs- und Ringversuchen von HPLC-MS/MS- Verfahren sind auch bei diesem Ringversuch die teilweise hohen laborinternen Standardabweichungen auffällig (Bild 31). Von insgesamt 10324 Einzelwerten wurden 568 Ausreißer (5,5 %) festgestellt, wovon etwa 86% der Ausreißer vom Typ C sind. Die Ausreißer treten bei einigen Laboratorien häufiger auf als bei anderen, bevorzugt bei geringen Konzentrationen.

Tabelle 38 – Anzahl Labore mit Abweichungen < 25 % (richtig) bzw. > 25 % (falsch) von den Sollwerten (ausreißerfreie Daten)

Substanz	1		2		3		4		Summe		Richtig %
	richtig	falsch	richtig	falsch	richtig	falsch	richtig	falsch	richtig	falsch	
Quinoxifen	10	10	12	8	8	11	9	9	39	38	50,6
Chlorpyrifos	8	9	9	7	8	11	11	7	36	34	51,4
Pendimethalin	11	8	13	8	9	12	12	9	45	37	54,9
Chloridazon-desphenyl	15	5	17	3	13	4	13	7	58	19	75,3
Chloridazon-methyl-desphenyl	18	4	15	6	19	3	15	6	67	19	77,9
Chloridazon	19	3	21	1	17	4	17	6	74	14	84,1
Chlorfenvinphos	15	4	19	3	18	3	18	3	70	13	84,3
Metazachlor	21	3	21	3	20	4	22	2	84	12	87,5
Alachlor	22	1	18	4	23	1	19	3	82	9	90,1
Metolachlor	18	1	21	2	21	2	16	3	76	8	90,5
Atrazin-desisopropyl	20	3	21	0	19	3	18	2	78	8	90,7
Isoproturon	22	1	20	2	21	3	21	2	84	8	91,3
Terbuthylazin	21	1	22	1	19	4	22	2	84	8	91,3
Atrazin	21	2	21	1	21	3	22	2	85	8	91,4
Metamitron	21	0	22	0	20	2	19	5	82	7	92,1
Metalaxyl	20	0	21	2	19	3	23	1	83	6	93,3
Diuron	21	2	21	2	22	2	20	0	84	6	93,3
Bromacil	21	3	22	0	22	0	20	3	85	6	93,4
Boscalid	23	1	23	0	20	4	22	1	88	6	93,6
Simazin	21	0	23	0	20	3	20	2	84	5	94,4
Carbamazepin	22	2	23	0	22	1	22	2	89	5	94,7
Lenacil	23	1	22	1	22	2	23	1	90	5	94,7
Ethofumesat	17	1	19	1	20	1	18	1	74	4	94,9
Chlortoluron	20	2	21	2	20	0	21	0	82	4	95,3
Atrazin-desethyl	19	1	23	0	21	3	23	0	86	4	95,6
Terbuthylazin-desethyl	24	0	24	0	21	2	21	2	90	4	95,7
2,6-Dichlorbenzamid	19	0	20	0	20	0	15	3	74	3	96,1
Metribuzin	23	0	20	1	20	1	22	1	85	3	96,6
Summe, Anzahl	535	68	554	58	525	92	524	85	2138	303	87,6

12 Messunsicherheit

Tabelle 39 gibt die Messunsicherheit der Analyseergebnisse für die einzelnen Substanzen wieder, die als zweifacher Wert der Vergleichsvariationskoeffizienten aus dem Validierungsringversuch abgeschätzt wurde.

Tabelle 39 – Erweiterte Messunsicherheit aus den Ringversuchsergebnissen

Substanzname	Trinkwasser	Grundwasser	Oberflächenwasser A	Oberflächenwasser B
	%	%	%	%
Chlorpyrifos	101	76	82	56
Pendimethalin	68	69	84	75
Quinoxifen	73	66	72	73
Chloridazon-desphenyl	64	35	41	47
Chloridazon-methyl-desphenyl	37	47	35	46
Chloridazon	44	25	28	48
Chlorfenvinphos	38	35	31	29
Metazachlor	31	33	29	30
Alachlor	30	28	25	29
Atrazin-desisopropyl	27	19	38	27
2,6-Dichlorbenzamid	18	25	27	35
Metolachlor	21	25	27	30
Bromacil	21	21	27	30
Lenacil	25	21	27	26
Metamitron	15	20	27	36
Carbamazepin	25	22	23	27
Terbutylazin-desethyl	21	21	27	26
Isoproturon	21	23	27	24
Boscalid	24	22	27	21
Atrazin-desethyl	22	18	28	25
Ethofumesat	23	20	27	21
Simazin	18	19	25	28
Terbutylazin	21	19	26	24
Metalaxyl	17	24	23	25
Diuron	21	27	23	18
Atrazin	18	21	23	24
Chlortoluron	28	26	16	14
Metribuzin	19	19	21	23