

Validierungsdokument

zu

DIN 38407-35

„Bestimmung ausgewählter Phenoxyalkancarbonsäuren und weiterer acider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS)

August 2009

Inhalt	Seite
1 Allgemeine Angaben zur Bearbeitung des Verfahrens	5
1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung	5
1.2 Obmann und stellvertretender Obmann	5
1.3 Liste der Arbeitskreismitglieder und ständiger Gäste	5
2 Anwendungsbereich	6
2.1 Erfasste Parameter	6
2.2 Arbeitsbereich.....	14
3 Grundlagen des Verfahrens	15
4 Störungen	15
4.1 Störungen bei der Probenahme und der Probenvorbehandlung	15
4.2 Störungen bei der Extraktion	15
4.3 Störungen bei der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und Mas- senspektrometrie	15
5 Reagenzien und Geräte	16
5.1 Materialien für die Festphasenextraktion	16
5.2 Herstellung von Bezugslösungen	17
5.3 Haltbarkeit von Stamm- und Bezugslösungen	18
5.4 Bezugsquellen für Referenzsubstanzen und Lösungen	20
5.5 HPLC-Säulen und chromatographische Bedingungen	20
5.6 Massenspektrometer	26
6 Probenahme und Probenvorbehandlung	29
6.1 Probenvorbehandlung	29
6.2 Lagerung von Proben	29
7 Durchführung	30
7.1 Festphasenextraktion und Aufarbeitung von Eluaten	30
7.2 Probenmessung	35
8 Ermittlung von Verfahrenskenndaten.....	37
8.1 Kalibrierverfahren	37
8.2 Kalibriersubstanzen	38
8.3 Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard	39
8.4 Rekalibrierung	41
9 Untersuchungen zur Richtigkeit und Präzision	41
9.1 Vergleichsuntersuchungen	41
9.2 Wiederfindungsraten von internen Standardsubstanzen.....	44
10 Robustheit	45
10.1 Extraktion	45
10.2 MS/MS – Messung	46
11 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen	47
11.1 Durchführung	47
11.2 Herstellung der Ringversuchsproben	47
11.3 Ergebnisse	48
12 Messunsicherheit	97
13 Auswertung	98

Inhalt	Seite
13.1 Bestätigung einzelner Substanzen	98
13.2 Berechnungen	98
14 Anhang: Verfahrenskenndaten mit und ohne Anreicherung – Laborinterne Validierungsstudie	101
15 Literatur	126

Bilder	Seite
Bild 1 Durchbruch bei Bakerbond C18 Polar Plus	16
Bild 2 Durchbruch bei Bakerbond SDB-2	16
Bild 3 Durchbruchkurven für Clopyralid bei verschiedenen pH-Werten	17
Bild 4 Haltbarkeit von Stammlösungen	18
Bild 5 Abbau von Nicosulfuron und Fenoxaprop in Lösungen mit Methanol	19
Bild 6 Einfluss von Ameisensäure auf die Empfindlichkeit	21
Bild 7 Chromatographische Trennung und Nachsäulenzugabe von TRIS Puffer	22
Bild 8 Beispiel-A für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung	23
Bild 9 Beispiel-B für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung	24
Bild 10 Beispiel-C für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung	25
Bild 11 Beispiel-D für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung	26
Bild 12 Empfindlichkeit verschiedener Tandem-Massenspektrometer für die zu bestimmenden Stoffe	27
Bild 13 Beispiel für anreicherungsfreie Bestimmung	28
Bild 14 Stabilität von Mesotrion und Sulcotrion in Trink- und Oberflächenwasser	29
Bild 15 Stabilität von Fenoxaprop in Wasser bei verschiedenen pH-Werten	29
Bild 16 Einfluss der Anzahl von Datenpunkten auf die Reproduzierbarkeit der Peakflächen	36
Bild 17 Einfluss der Anzahl von Datenpunkten bei Signal-Glättung	37
Bild 18 Vergleich verschiedener Quantifizierungsmethoden bei der Probe 1.....	43
Bild 19 Vergleich verschiedener Quantifizierungsmethoden bei der Probe 2.....	43
Bild 20 Wiederfindungsraten von internen Standardsubstanzen.....	44
Bild 21 Übersicht zur Arbeitsweise und Parametern beim Ringversuch.....	49
Bild 22 Grafische Darstellung der Ringversuchungsergebnisse für Probe 1.....	53
Bild 23 Grafische Darstellung der Ringversuchungsergebnisse für Probe 2.....	64
Bild 24 Grafische Darstellung der Ringversuchungsergebnisse für Probe 3.....	75
Bild 25 Grafische Darstellung der Ringversuchungsergebnisse für Probe 4.....	86
Bild 26 Abweichung des Ionenverhältnisses (Peakfläche) unter Kalibrier- und Routinebedingungen	98

Tabellen	Seite
Tabelle 1	
Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde	7
Tabelle 2	16
Geprüfte Festphasenmaterialien.....	
Tabelle 3	17
Beispiel für Bezugslösungen	
Tabelle 4	18
Stabilität von Nicosulfuron in Lösungen mit Acetonitril	
Tabelle 5	19
Haltbarkeit von Bezugslösungen	
Tabelle 6	20
Lieferanten von Referenzsubstanzen und Lösungen	
Tabelle 7	20
Getestete HPLC-Säulen	
Tabelle 8	
Änderung der gemessenen Signal-Rausch Verhältnisse durch Nachsäulenzugabe von TRIS Puffer	22
Tabelle 9	30
Stabilität der Analyten in Trinkwasser bei Lagerung der Probe	
Tabelle 10	30
Stabilität der Analyten in Oberflächenwasser bei Lagerung der Probe	
Tabelle 11	31
Beispiele für Festphasenmaterialien und Arbeitsbedingungen	
Tabelle 12	32
Beispiele für Gesamtwiederfindungsraten	
Tabelle 13	35
Massenübergänge der zu bestimmenden Substanzen	
Tabelle 14	36
Massenübergänge von geeigneten internen Standardsubstanzen	
Tabelle 15	37
Beispiele für Zuordnung von internen Standards	
Tabelle 16	38
Abweichungen vom Sollwert bei verschiedenen Kalibrierungen	
Tabelle 17	39
Prüfergebnis für einen handelüblichen PSM-Standard	
Tabelle 18	40
Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard	
Tabelle 19	41
Verfahrenskennndaten für die HPLC-MS/MS-Messung	
Tabelle 20	42
Verfahrenskennndaten für die Untersuchung von Trinkwasser	
Tabelle 21	45
Robustheit der Festphasenextraktion.....	
Tabelle 22	46
Einfluss von Ameisensäure auf die Wiederfindungsraten	
Tabelle 23	48
Angaben zur Herkunft und zur Beschaffenheit der Ringversuchsproben.	
Tabelle 24	50
Verfahrenskennndaten für die HPLC-MS/MS-Messung	
Tabelle 25	51
Verfahrenskennndaten für die Matrix Trinkwasser.....	
Tabelle 26	52
Verfahrenskennndaten für die Matrix Grundwasser	
Tabelle 27	52
Verfahrenskennndaten für die Matrix Oberflächenwasser	
Tabelle 28	97
Messunsicherheit für die Matrix Trinkwasser	
Tabelle 29	
Übersicht zu Berechnungen bei verschiedenen Quantifizierungsmethoden	99

1 Allgemeine Angaben zur Bearbeitung des Verfahrens

Das Verfahren DIN 38407-35 wurde erarbeitet im Arbeitskreis 16 des Normenausschusses Wasserwesen I.3 im Unterausschuss 2.

Mit dem Verfahren wird eine Alternative zu DIN EN ISO 15913 bereitgestellt, um auf die Verwendung von Diazomethan (explosiv, krebserzeugend) bei der Bestimmung von Bentazon und Phenoxyalkancarbonsäuren verzichten zu können. Hiermit wird den wachsenden Anforderungen der Arbeitssicherheit und des Gesundheitsschutzes Rechnung getragen. Weiterhin bestand die Anforderung ein Verfahren unter Anwendung der HPLC-MS/MS zu normen, da diese Analysetechnik mittlerweile in vielen Laboren vorhanden ist und besonders im Bereich der Analytik von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen Anwendung findet.

1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Der Arbeitskreis wurde am 18.10.2004 gegründet.

Die Normvorlage wurde in 12. Sitzungen erstellt und im August 2008 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 ständiger Gäste

Frau Dipl.-Ing. Ute Arenholz Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW – Labor Bonn Godesberger Allee 136 53175 Bonn	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 Dr. Jens Dahlmann Applied Biosystem Frankfurterstr. 129 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 LChem. Jutta Grüter Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW – Labor Minden Büntestr. 1 32427 Minden	Herr Dr. Frank Th. Lange Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe Abteilung Analytik Karlsruher Str. 84 76139 Karlsruhe
Frau Dr. Anke Reinold BASF SE APR/DA-LI 444 67117 Limburgerhof	Herr PD Dr.-Ing. Thorsten Reemtsma Bundesinstitut für Risikobewertung FG 67, Rückstandsanalytik Postfach 33 00 13 14191 Berlin
Herr Dr. Olaf Scheibner Thermo Fisher Scientific Im Steingrund 4-6 63303 Dreieich	Herr Dr. Eberhard Schüle Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart Schaflandstr. 3/2 70736 Fellbach
Herr Dr. Wolfgang Schulz Zweckverband Landeswasserversorgung Wasserwerk Langenau Am Spitzigen Berg 1 89129 Langenau	Herr Dr. Marcus Winkler Waters GmbH Helfmann-Park 10 65760 Eschborn
Herr Dipl. Chem. George Sawal Umweltbundesamt (UBA) FG II 2.5 Bismarckplatz 1 14193 Berlin	Herr Willem Hesselink Mallinckrodt Baker B.V. P.O. Box 1, 7400 AA Deventer The Netherlands

2 Anwendungsbereich

2.1 Erfasste Parameter

Die Stoffauswahl für das Verfahren erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 15913. Die hier genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe wurden bis auf 2,4,5-TP bei der Validierung des Verfahrens vollständig berücksichtigt. Der Wirkstoff 2,4,5-TP kann mit dem Verfahren ebenfalls bestimmt werden, hat jedoch nach dem heutigen Kenntnisstand für die Untersuchung von Trink-, Grund- und Oberflächenwasser keine Relevanz.

Zusätzlich wurden weitere Wirkstoffe bei der Validierung des Verfahren berücksichtigt, die in bestimmten Einzugsgebieten bei der Überwachung von Trink-, Grund- und Oberflächenwasser von Bedeutung sein können (Tabelle 1).

Die Wirkstoffe Mecoprop, Dichlorprop, Fluazifop, Fenoxaprop und Haloxyfop sind optisch aktive Substanzen. Die optischen Isomeren werden mit diesem Verfahren chromatographisch nicht von einander getrennt, so dass bei der Quantifizierung gegebenenfalls jeweils die Summe beider Enantiomere ermittelt wird.

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

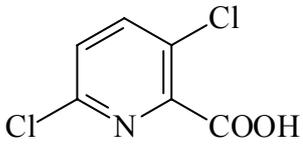
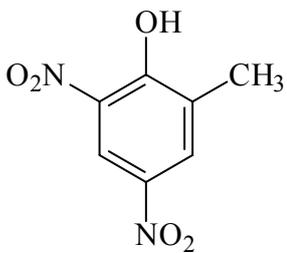
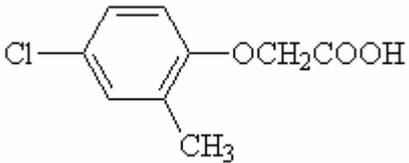
	
Chemische Bezeichnung	3,6-Dichloropyridin-2-carbonsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Clopyralid
CAS-Nr.	1702-17-6
Summenformel	C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂
Molare Masse (g/Mol)	192,0
Wirkungstyp	Systemisches Breitbandherbizid
Bevorzugte Anwendung	Rüben, Raps, Mais, auch bei Erdbeeren und Ziergehölzen
	
Chemische Bezeichnung	4,6-Dinitro-o-kresol
Gebräuchliche Bezeichnung	DNOC
CAS-Nr.	534-52-1
Summenformel	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅
Molare Masse (g/Mol)	198,1
Wirkstofftyp	Nicht-systemisches Insektizid
Bevorzugte Anwendung	Kein zugelassenes Mittel
	
Chemische Bezeichnung	(4-Chlor-2-methylphenoxy)essigsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	MCPA
CAS-Nr.	94-74-6
Summenformel	C ₉ H ₉ ClO ₃
Molare Masse (g/Mol)	200,6
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid mit Wuchsstoffcharakter
Bevorzugte Anwendung	Getreide, Wiesen und Weiden, Rebanlagen

Tabelle 1, fortgesetzt

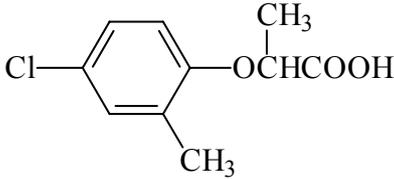
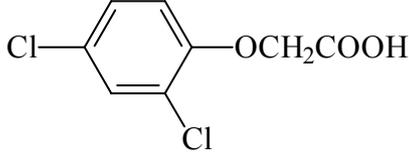
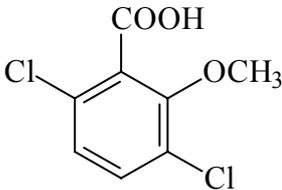
	
Chemische Bezeichnung	(RS)-2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Mecoprop
CAS-Nr.	7085-19-0 (Racemat); 1684-77-8 (R-Isomer, Mecoprop-P)
Summenformel	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃
Molare Masse (g/Mol)	214,6
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid mit Wuchsstoffcharakter
Bevorzugte Anwendung	Sommer- und Wintergetreide, auch im Forst- und Weinbau
	
Chemische Bezeichnung	(2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	2,4-D
CAS-Nr.	94-75-7
Summenformel	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Molare Masse (g/Mol)	221,0
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid mit Wuchsstoffcharakter
Bevorzugte Anwendung	Getreide, Grünland und Rasenflächen
	
Chemische Bezeichnung	3,6-Dichlor-o-anissäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Dicamba
CAS-Nr.	1918-00-9
Summenformel	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Molare Masse (g/Mol)	221,0
Wirkstofftyp	Selektives Nachauflauf-Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Getreide, Grünland und Rasenflächen

Tabelle 1, fortgesetzt

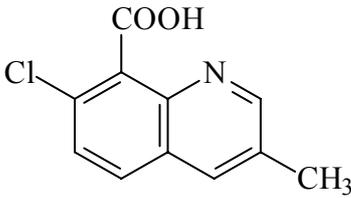
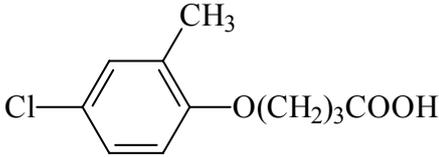
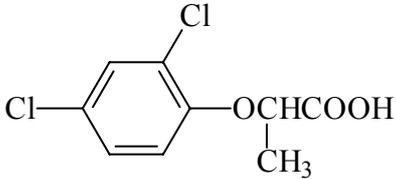
	
Chemische Bezeichnung	7-Chlor-3-methylquinolin-8-carbonsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Quinmerac
CAS-Nr.	90717-03-6
Summenformel	C ₁₁ H ₈ ClNO ₂
Molare Masse (g/Mol)	221,6
Wirkstofftyp	Systemisches Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Getreide, Raps und Rüben
	
Chemische Bezeichnung	4-(4-Chlor-o-tolyloxy)buttersäure
Gebräuchliche Bezeichnung	MCPB
CAS-Nr.	94-81-5
Summenformel	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃
Molare Masse (g/Mol)	228,7
Wirkstofftyp	Selektives, systemisches Wuchsstoffherbizid
Bevorzugte Anwendung	Kein zugelassenes Mittel
	
Chemische Bezeichnung	(RS)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Dichlorprop
CAS-Nr.	120-36-5 (Racemat); 15165-67-0 (R-Isomer, Dichlorprop-P)
Summenformel	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃
Molare Masse (g/Mol)	235,1
Wirkstofftyp	Systemisches Herbizid mit Wuchsstoffeigenschaften
Bevorzugte Anwendung	Sommer- und Wintergetreide

Tabelle 1, fortgesetzt

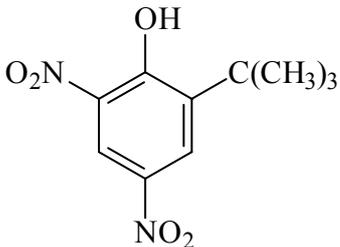
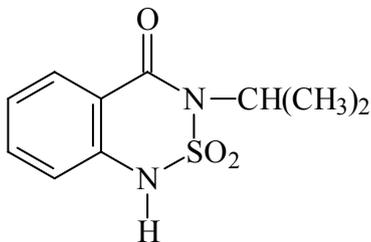
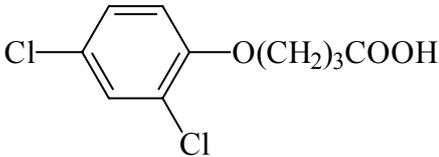
	
Chemische Bezeichnung	2-tert Butyl-4,6-dinitrophenol
Gebräuchliche Bezeichnung	Dinoterb
CAS-Nr.	1420-07-1
Summenformel	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅
Molare Masse (g/Mol)	240,2
Wirkstofftyp	Selektives Kontakt-Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Kein zugelassenes Mittel
	
Chemische Bezeichnung	3-Isopropyl-(1H)-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxid
Gebräuchliche Bezeichnung	Bentazon
CAS-Nr.	25057-89-0
Summenformel	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
Molare Masse (g/Mol)	240,2
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Getreide, auch in Mais, Kartoffeln, Gemüse
	
Chemische Bezeichnung	4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure
Gebräuchliche Bezeichnung	2,4-DB
CAS-Nr.	94-82-6
Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃
Molare Masse (g/Mol)	249,1
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid mit Wuchsstoffeigenschaften
Bevorzugte Anwendung	Kein zugelassenes Mittel

Tabelle 1, fortgesetzt

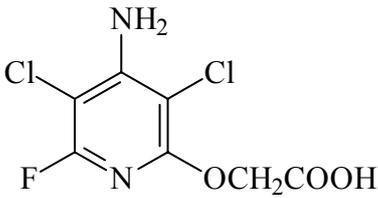
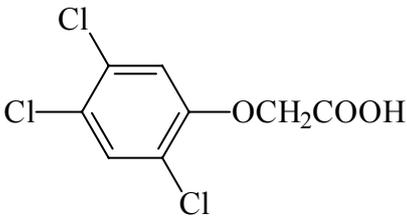
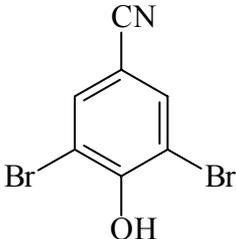
	
Chemische Bezeichnung	4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridyloxyessigsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Fluroxypyr
CAS-Nr.	69377-81-7
Summenformel	C ₇ H ₅ Cl ₂ FN ₂ O ₃
Molare Masse (g/Mol)	255,0
Wirkstofftyp	Systemisches Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Getreide, auch in Mais, Weideland, Obstbau und Weinbau
	
Chemische Bezeichnung	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	2,4,5-T
CAS-Nr.	93-76-5
Summenformel	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃
Molare Masse (g/Mol)	255,5
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid mit Wuchsstoffeigenschaften
Bevorzugte Anwendung	Kein zugelassenes Mittel
	
Chemische Bezeichnung	3,5-Dibrom-4-hydroxyphenylcyanid
Gebräuchliche Bezeichnung	Bromoxynil
CAS-Nr.	1689-84-5
Summenformel	C ₇ H ₃ Br ₂ NO
Molare Masse (g/Mol)	276,9
Wirkstofftyp	Kontakt herbizid
Bevorzugte Anwendung	Getreide, auch in Mais

Tabelle 1, fortgesetzt

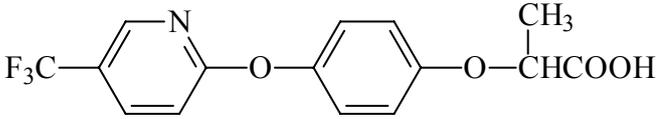
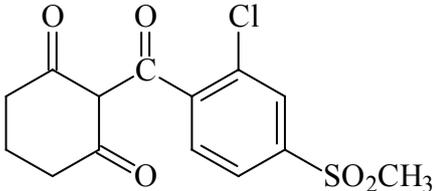
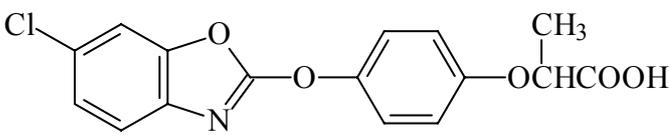
	
Chemische Bezeichnung	(RS)-2-[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propionsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Fluazifop
CAS-Nr.	69335-91-7 (Racemat); 83066-88-0 (R-Isomer, Fluazifop-P)
Summenformel	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ NO ₄
Molare Masse (g/Mol)	327,3
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Winterraps, Kartoffeln, Rüben, Gemüse
	
Chemische Bezeichnung	2-(2-Chlor-4-mesylylbenzoyl)cyclohexan-1,3-dion
Gebräuchliche Bezeichnung	Sulcotrion
CAS-Nr.	99105-77-8
Summenformel	C ₁₄ H ₁₃ ClO ₅ S
Molare Masse (g/Mol)	328,8
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Mais
	
Chemische Bezeichnung	(RS)-2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)phenoxy]propionsäure
Gebräuchliche Bezeichnung	Fenoxaprop
CAS-Nr.	95617-09-7 (Racemat); 113158-40-0 (R-Isomer, Fenoxaprop-P)
Summenformel	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₅
Molare Masse (g/Mol)	333,7
Wirkstofftyp	Selektives Nachauflaufherbizid mit Kontakt- und systemischer Wirkung
Bevorzugte Anwendung	Gemüsebau

Tabelle 1, fortgesetzt

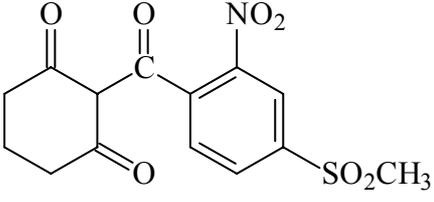
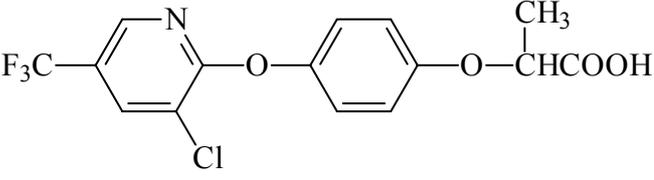
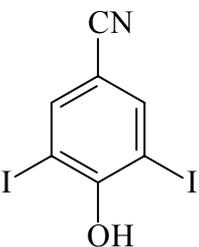
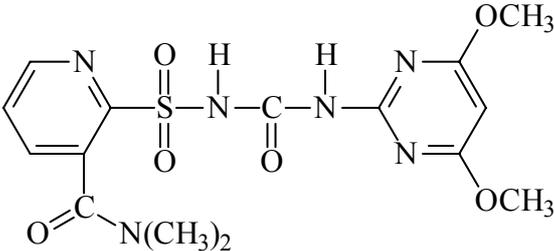
	
Chemische Bezeichnung	2-(4-Mesyloxy-2-nitrobenzoyl)cyclohexan-1,3-dion
Gebräuchliche Bezeichnung	Mesotrion
CAS-Nr.	104206-82-8
Summenformel	C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ S
Molare Masse (g/Mol)	339,3
Wirkstofftyp	Selektives Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Mais
	
Chemische Bezeichnung	(RS)-2-[4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propion- säure
Gebräuchliche Bezeichnung	Haloxyfop
CAS-Nr.	69806-34-4 (Racemat), 95977-29-0 (R-Isomer, Haloxyfop-P)
Summenformel	C ₁₅ H ₁₁ ClF ₃ NO ₄
Molare Masse (g/Mol)	361,7
Wirkstofftyp	Selektives Kontaktherbizid
Bevorzugte Anwendung	Rüben, Raps, Gemüse, Obst- und Weinbau
	
Chemische Bezeichnung	4-Hydroxy-3,5-diiodbenzonitril
Gebräuchliche Bezeichnung	Ioxynil
CAS-Nr.	1689-83-4
Summenformel	C ₇ H ₃ I ₂ NO
Molare Masse (g/Mol)	370,9
Wirkstofftyp	Selektives Kontaktherbizid
Bevorzugte Anwendung	Getreide

Tabelle 1, fortgesetzt

	
Chemische Bezeichnung	2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-N,N-dimethyl-nicotinamid
Herkömmliche Bezeichnung	Nicosulfuron
CAS-Nr.	111991-09-4
Summenformel	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S
Molare Masse (g/Mol)	410,4
Wirkstofftyp	Selektives systemisches Herbizid
Bevorzugte Anwendung	Mais

2.2 Arbeitsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung der in Tabelle 1 genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser oberhalb Massenkonzentrationen von 0,025 µg/l.

Im Rahmen der Validierung wurde das Verfahren an verschiedenen Wasserarten geprüft (7). Besonders umfangreiche Ergebnisse liegen für Oberflächengewässer aus Untersuchungen für die EU- Wasserrahmenrichtlinie vor (9.2).

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannten Verbindungen oder anderen Wasserarten, z. B. Abwasser, wird nicht ausgeschlossen, muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

In einigen Laboren werden mit dem Verfahren zusätzlich einige saure Arzneimittel, z. B. Clofibrinsäure, Bezafibrat, Diclofenac, Naproxen, untersucht.

Diese Anwendung ist nicht Gegenstand dieser Validierung.

3 Grundlagen des Verfahrens

Die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe werden mittels Festphasenextraktion unter Verwendung von Polymermaterialien aus der angesäuerten Wasserprobe angereichert und isoliert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgt durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS).

Bei entsprechender Empfindlichkeit des Massenspektrometers kann auf die Extraktion der Wasserprobe verzichtet werden (5.6).

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Probenahme und Probenvorbehandlung

Durch Gegenwart von Oxidationsmittel (Chlor, Chlordioxid, Ozon) werden die Wirkstoffe Mesotrion und Sulcotrion rasch abgebaut (6.1). Bei der Entnahme von Trinkwasser, das Oxidationsmittel enthalten kann, muss deshalb etwa 50 mg Natriumthiosulfat-Pentahydrat je Liter zugefügt werden.

Für die Bestimmung von Fenoxaprop muss die Probe nach dem Ansäuern unmittelbar aufgearbeitet werden, da der Wirkstoff unter sauren Bedingungen nicht stabil ist (6.1).

4.2 Störungen bei der Extraktion

Die im Handel erhältlichen Festphasenmaterialien sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Von Charge zu Charge können Schwankungen in der Qualität und Selektivität auftreten. Die Wiederfindungsraten einzelner Verbindungen können in Abhängigkeit von der Konzentration und der Beschaffenheit der Probe schwanken. Sie sind daher regelmäßig zu bestimmen.

Schwebstoffe in der Wasserprobe können die Kartusche verstopfen. Bei den üblichen Probevolumina treten diese Störungen nicht auf, so dass von einer Filtration der Probe abgesehen werden kann.

4.3 Störungen bei der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie

Peaktailing, Peakfronting und/oder verbreiterte Peaks weisen auf Störungen der Chromatographie hin. Diese Störungen können besonders bei den Stoffen Mesotrion und Sulcotrion auftreten. Sie sind abhängig von den verwendeten HPLC-Säulen und den chromatographischen Bedingungen (5.5).

Partikel in der Messlösung, z. B. Feinkornanteile des Festphasenmaterials, können die Eingangssiebe bzw. Fritten der HPLC-Säule verstopfen und infolge des Druckanstiegs zu Störungen führen; in diesem Fall die Extrakte vor der Analyse über ein Einmal-Spritzenfilter filtrieren. Durch Filtration der Messlösung treten keine Verluste bei den Analyten auf.

Begleitstoffe (Matrix) können die Ionisation der Zielsubstanzen beeinträchtigen. Hierdurch können sich Unterbefunde/Überbefunde bei der Quantifizierung ergeben. Diese Störungen können durch die Verwendung geeigneter interner Standards oder durch Anwendung des Standardadditionsverfahrens erkannt und korrigiert werden (8).

5 Reagenzien und Geräte

5.1 Materialien für die Festphasenextraktion

Die Auswahl der Materialien erfolgte anhand der Ergebnisse von Durchbruchversuchen. Die hierbei verwendeten Materialien sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 – Geprüfte Festphasenmaterialien

Bezeichnung	Firma	Material	A _{spez.} m ² /g	d _p µm	C %
Bakerbond C18 polar plus	Mallinckrodt Baker	C18, unenddcapped	500	40	17-18
Cleanup – C18	Amcro	C18, unendcapped	470 –530	40 - 63	22
Bakerbond SDB-2	Mallinckrodt Baker	DVB Polystyrol	1150	40 - 150	-
Bakerbond SDB-1	Mallinckrodt Baker	DVB Polystyrol	915	50 - 120	-
Bakerbond speedisk	Mallinckrodt Baker	DVB, N-methyl-N vinyla- mid	500 – 800	25 - 30	-
Isolute ENV +	Separtis	DVB Polystyrol, modif.	1100	40 - 140	-
LiChrolut EN	Merck	DVB Polystyrol	1200	40 - 120	-
Oasis HLB	Waters	N-Vinyl-Pyrrolidon DVB Copolymer	810	30	-
Focus	Varian	DVB Polystyrol	560-725	35 - 55	-
Chromabond -Easy	Machery Nagel	DVB Polystyrol, modif.	650-700	80	-

A_{spez.} Spezifische Oberfläche; d_p Partikeldurchmesser; C Gehalt an Kohlenstoff

Die Untersuchungen wurden mit dotiertem, deionisiertem Wasser (c₀=10µg/ml) im pH-Bereich von 2 –3,5 durchgeführt. Dabei wurden Polymerphasen mit jeweils 50 mg, C18-Phasen mit jeweils 250 mg in 3-ml-Kartuschen eingesetzt. Die Massenkonzentrationen (c_i) wurden gemessen bei einem Ablauf von 50, 100, 150, 200 und 250 ml.

Bild 1 und 2 geben beispielhaft für zwei Festphasenmaterialien die Massenkonzentrationen der nachgewiesenen Stoffe bei einem Ablauf von 250 ml in Abhängigkeit vom pH-Wert der Probe wieder.

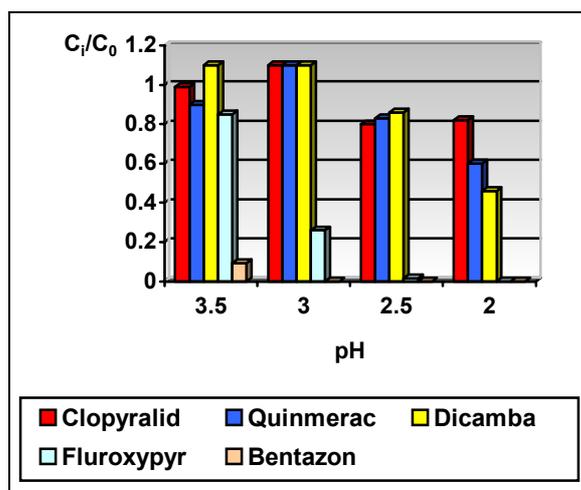


Bild 1 – Durchbruch bei Bakerbond C18 Polar Plus

ρ_i bei 250 ml Ablauf
Sorbensmasse: 250 mg in 3-ml-Kartusche

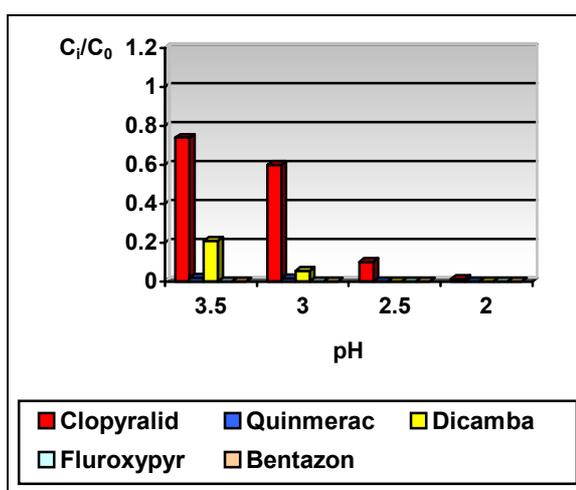


Bild 2 – Durchbruch bei Bakerbond SDB-2

ρ_i bei 250 ml Ablauf
Sorbensmasse: 50 mg in 3-ml-Kartusche

Zusammengefasst wurden folgende Versuchsergebnisse erhalten:

- ⇒ Polymerphasen auf Basis von Polystyrol sind gegenüber C18-Phasen wegen des günstigeren Phasenverhältnisses (Sorbensmasse/Probevolumen) zu bevorzugen.
- ⇒ Für ein Probevolumen von 250 ml ist bei Polymerphasen eine Sorbensmasse von mindestens 50 mg zu verwenden. Hierbei ist die Probe auf einen pH-Wert von 2,5 einzustellen.
- ⇒ Bei geringerem Probevolumen kann die Sorbensmasse entsprechend reduziert werden. Um Wand- und Kanaleffekte zu vermeiden, sollten jedoch mindestens 25 mg Material verwendet werden.
- ⇒ Bei etwas geringerer Wiederfindungsrate für Clopyralid darf der pH-Wert der Probe bis zu pH 3 betragen, wenn bei gleicher Sorbensmasse das Probevolumen weniger als 50 ml beträgt. (Bild 3)

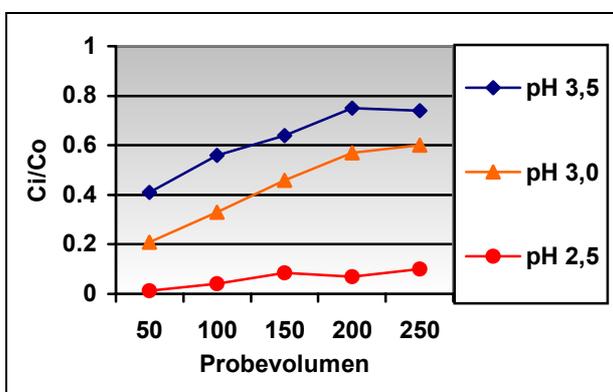


Bild 3 – Durchbruchkurven für Clopyralid bei verschiedenen pH-Werten

Sorbens: Bakerbond SDB-2, 50 mg, 3-ml-Kartusche

Untersuchungen mit Anionenaustauschern auf Polymerbasis ergaben keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Bei salzhaltigen Wasserproben wurde Durchbruch der Analyten festgestellt. Diese Materialien wurden deswegen nicht weiter verfolgt.

5.2 Herstellung von Bezugslösungen

Tabelle 3 gibt ein Beispiel für die Herstellung von Bezugslösungen für eine Kalibrierung mit internem Standard über 5 Konzentrationsniveaus.

Tabelle 3 – Beispiel für Bezugslösungen

Bezugslösung Nr	Volumen ml	$\rho_{i,e}$ ng/ml	Zugabe Stammlösung μ l	$\rho_{is,i,e}$ ng/ml	Zugabe Dotierlösung ISTD μ l	$\rho_{i,Probe}$ μ g/l	$\rho_{is,i,Probe}$ μ g/l
1	10	2,5	25	20	100	0,025	0,20
2	10	5	50	20	100	0,050	0,20
3	10	10	100	20	100	0,10	0,20
4	10	25	250	20	100	0,25	0,20
5	10	50	500	20	100	0,50	0,20

Arbeitsbereich: 0,025 μ g/l – 0,50 μ g/l
 Stammlösung (Referenzsubstanzen) $\rho_i = 1 \mu$ g/ml; Dotierlösung (interne Standards) $\rho_i = 2 \mu$ g/ml
 $\rho_{i,Probe}$ bzw. $\rho_{is,i,Probe}$ berechnet für: $V_{Probe} = 100$ ml, $V_{Extrakt} = 1$ ml, $V_{is, Dotierung} = 100 \mu$ l

5.3 Haltbarkeit von Stamm- und Bezugslösungen

Die Untersuchungen zur Haltbarkeit von Lösungen wurden in 2 Laboratorien unabhängig voneinander durchgeführt.

Einzellösungen und Stammlösungen müssen in Acetonitril angesetzt werden. Die Lösungen sind bei etwa – 18°C vor Licht und Verdunstung geschützt aufzubewahren und sind unter diesen Bedingungen mindestens 1 Jahr haltbar (Bild 4).

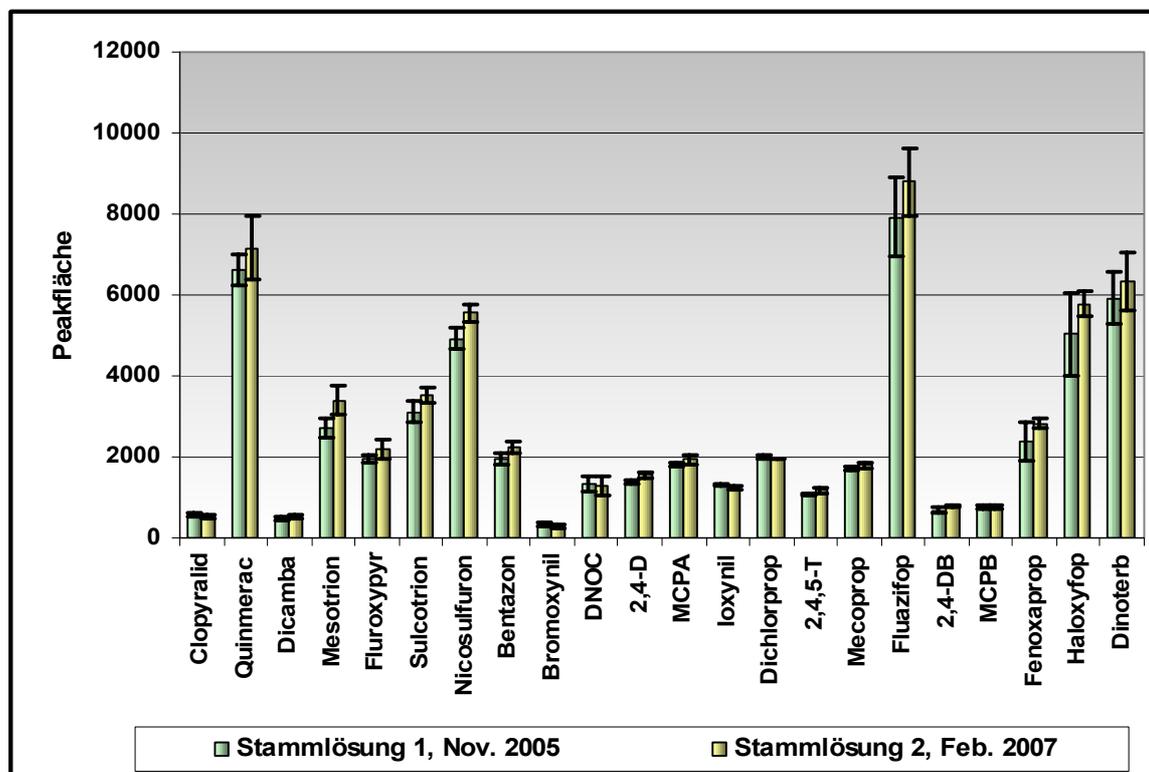


Bild 4 – Haltbarkeit von Stammlösungen

Stammlösung 2 wurde aus neuen Einzellösungen frisch angesetzt und mit einer Stammlösung verglichen, die etwa 1 Jahr in Verwendung war.

Bei verschiedenen Untersuchungen ergaben sich teilweise Hinweise auf Instabilität von Nicosulfuron in Lösungen mit Acetonitril, die dazu führten, dass fertige Mischungen der Analyten im Handel ohne Nicosulfuron angeboten werden. Dagegen stehen Ergebnisse des Arbeitskreises, bei denen Nicosulfuron hinsichtlich der Stabilität nicht auffällig war (Tabelle 4).

Einzellösung	A	B
Einwaage	6.25	6.263
Herstellung	23.10.2007	21.06.2005
Lösemittel	Acetonitril	
Lagerung	bis zur Verwendung bei -20 °C	
Messlösungen	ρ = 2.5 ng/ml, Methanol-Wasser 2:8	
Messung	30.10.2007	
Auswertung	Peakflächen	
N=1	17496	17349
N=2	17652	16922
N=3	17513	16326
Mittelwert	17554	16866
STAW	86	514
WDF in %	100.0	96.1

Tabelle 4 – Stabilität von Nicosulfuron in Lösungen mit Acetonitril

Die Lösung B wurde über einen Zeitraum von mehr als 2 Jahren zur Herstellung von Verdünnungen verwendet und hierfür jeweils auf Raumtemperatur gebracht.

$$WDF (B) = 100 \times MW (B) / MW (A)$$

In Lösungen mit Methanol erfolgt rascher Abbau der Stoffe Nicosulfuron und Fenoxaprop (Bild 5). Werden diese Wirkstoffe nicht bestimmt, dürfen die Lösungen auch in Methanol angesetzt werden.

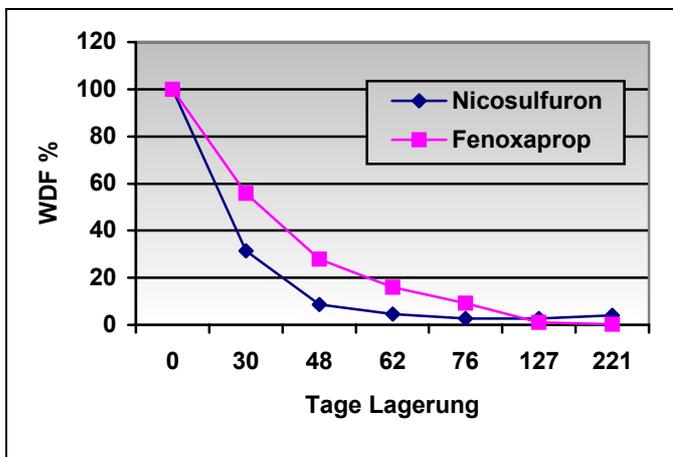


Bild 5 – Abbau von Nicosulfuron und Fenoxaprop in Lösungen mit Methanol

Lösung in Methanol und Lagerung bei Raumtemperatur

Bezugslösungen sind ausreichend lang haltbar. Ihre Stabilität wurde über einen Monat im Vergleich zu einer jeweils frisch hergestellten Referenzlösung geprüft.

Tabelle 5 gibt die mittleren Wiederfindungsraten (n=3) bezogen auf die Referenzlösung wieder.

Die Bezugslösung lag in Methanol-Wasser 2:8 vor, die Massenkonzentration der Analyten betrug jeweils 2,5 ng/ml bzw. 5 ng/ml für die internen Standardsubstanzen. Zwischen den Messungen wurde die Bezugslösung bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt.

Tabelle 5 – Haltbarkeit von Bezugslösungen

Lagerung	3 Tage		1 Woche		2 Wochen		3 Wochen		4 Wochen	
	X _{WDF}	s	X _{WDF}	s	X _{WDF}	s	X _{WDF}	s	X _{WDF}	s
Clopyralid	97.4	1.3	97.6	2.9	102.3	2.3	97.4	2.9	97.2	3.75
Quinmerac	100.4	1.1	103.4	0.3	103.3	1.4	101.8	0.3	104.7	0.44
Mesotrion	92.5	1.2	94.3	1.2	109.9	3.4	97.1	0.4	102.0	2.78
Dicamba	96.7	2.7	104.4	2.3	104.8	5.5	97.2	1.8	107.1	9.57
Fluroxypyr	101.8	3.7	104.1	3.3	102.4	0.8	103.1	1.8	101.6	2.24
Sulcotrion	106.6	0.5	105.9	1.2	111.9	6.1	108.7	3.0	109.1	1.61
Nicosulfuron	98.0	2.4	99.7	0.9	103.4	1.4	102.5	1.7	101.7	1.15
Bentazon	99.4	1.2	97.4	2.9	103.7	4.0	94.3	2.7	98.5	1.83
Bromoxynil	98.2	4.7	101.9	10.0	93.4	1.9	106.1	8.9	103.4	6.20
DNOC	98.1	4.1	98.2	2.4	99.4	2.1	91.7	3.8	100.3	2.67
2,4-D	97.8	5.7	100.4	1.6	103.2	1.4	95.6	1.1	96.9	1.72
MCPA	99.8	1.8	104.1	2.8	100.0	1.1	97.1	1.5	103.3	1.71
Ioxynil	98.2	0.4	101.2	3.7	99.6	0.7	99.1	1.7	97.6	5.37
Dichlorprop	100.7	3.0	102.5	3.0	100.0	2.0	99.6	0.2	101.0	2.46
2,4,5-T	100.7	3.5	104.1	2.5	102.8	3.2	99.4	7.7	101.8	2.59
Mecoprop	99.6	1.6	104.3	2.3	100.9	1.1	99.1	3.7	101.2	1.93
Fluazifop	97.8	0.7	102.0	3.5	104.9	1.6	99.1	2.9	103.2	0.75
2,4-DB	98.0	1.5	97.4	0.8	98.9	3.2	97.9	4.7	102.5	2.23
MCPB	97.4	1.9	101.5	2.8	97.8	2.6	98.1	4.0	98.2	5.65
2,4,5-TP	95.0	5.3	100.2	1.5	101.9	1.4	99.7	1.2	99.5	4.23
Fenoxaprop	101.2	0.7	103.7	1.4	104.1	1.6	100.9	1.0	104.9	1.93
Haloxifop	98.8	0.5	106.7	2.6	104.1	2.2	104.1	2.5	106.7	1.35
Dinoterb	100.1	1.4	97.9	1.7	100.2	0.4	92.1	1.9	99.1	2.09
X _{WDF}	Mittlere Wiederfindungsrate (n=3) bezogen auf die Referenzlösung, in %									
s	Standardabweichung, in %									

5.4 Bezugsquellen für Referenzsubstanzen und Lösungen

Stoffe der Tabelle 1 werden als Feststoffe in ausreichender Reinheit sowie als Lösungen und in Mischungen im Handel angeboten. Isotopenmarkierte interne Standardsubstanzen werden vorwiegend in Lösungen angeboten.

In Tabelle 6 sind einige Lieferanten für Referenzsubstanzen und Lösungen angegeben.

Tabelle 6 – 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 $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$	2, 3
PSM-Mischungen (Stammlösung), auch nach Vorgaben konfektionier- te Mischungen	2, 3
Isotopenmarkierte Standardsubstanzen, vorwiegend in Lösungen mit Massenkonzentrationen von $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$	2, 3, 4
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 – Campro Scientific GmbH, Köpenicker Str. 10 a, 10997 Berlin	

5.5 HPLC-Säulen und chromatographische Bedingungen

Tabelle 7 führt HPLC-Säulen auf, die im Arbeitskreis getestet wurden. Sofern die Massenübergänge sich ausreichend voneinander unterscheiden, erwies sich eine vollständige Trennung der Substanzen als nicht notwendig. Störungen bei der quantitativen Bestimmung durch Peaküberlappung wurden nicht festgestellt.

Tabelle 7 – Getestete HPLC-Säulen

Bezeichnung	d_p	Endcap.	Dimension	Firma
Kromasil 100 C18	3,5 μm	hydrophob	100 x 2,1 mm	Eka Chemicals, Separation Products
Zorbax Eclipse XDB-C18	3,5 μm	hydrophob	150 x 2,1 mm	Agilent Technologies
Zorbax Eclipse XDB-C18	1,8 μm	hydrophob	100 x 2,1 mm	Agilent Technologies
Synergi Fusion RP	4 μm	hydrophil	150 x 2,1 mm	Phenomenex
Gemini C18	5 μm	hydrophob	150 x 2,1 mm	Phenomenex
PerfectSil ODS-3	3 μm	hydrophob	100 x 2,1 mm	MZ-Analysentechnik
Nucleodur C18 Pyramid	3 μm	hydrophil	125 x 2,1 mm	Machery & Nagel
Nucleosil 100-3 C18 HD	3 μm	hydrophob	125 x 2 mm	Machery & Nagel
Betasil C18	3 μm	hydrophob	100 x 2.1 mm	Thermo Fisher Scientific
Atlantis dC18	3,5 μm	hydrophob	150 x 2.1 mm	Waters
XBridge C18	3,5 μm	hydrophob	150 x 2.1 mm	Waters

Für die chromatographischen Trennung sind grundsätzlich RP-C18-Phasen mit hydrophoben Endcapping geeignet. Als problematisch erwiesen sich die Wirkstoffe Mesotriol und Sulcotriol, die häufig zu starkem Tailing neigen. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden.

Hinsichtlich der Peakasymmetrie werden die besten Ergebnisse für diese Wirkstoffe mit Gradienten unter Verwendung von Methanol – Wasser in Gegenwart von 0,1 % – 0,6 % Ameisensäure erhalten. Diese Bedingungen sind jedoch nicht optimal für die massenspektroskopische Detektion und führen bei einigen Stoffe, z. B. Clopyralid, Dicamba, zu deutlichen Verlusten an Empfindlichkeit (Bild 6).

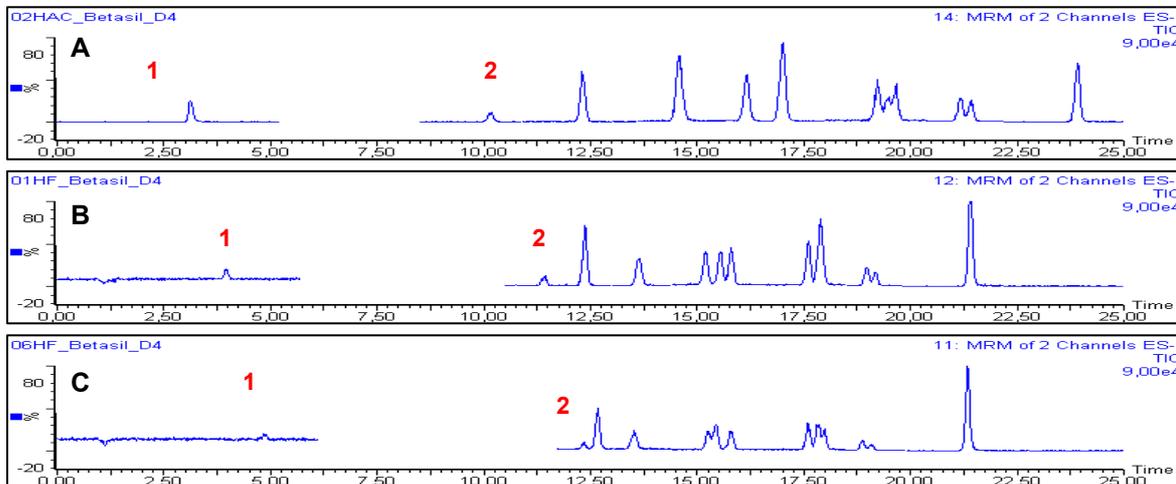


Bild 6 – Einfluss von Ameisensäure auf die Empfindlichkeit

- Geräte: Acquity-LC, Quattro Premier XE, Fa. Waters
Säule: Betasil C18 3 μm , 100 x 2.1 mm, Fa. Thermo Fisher Scientific
Fluss: 0.2 ml/min
Temp.: 45 °C
Injektion: 10 μl Bezugslösung, $\rho_i = 5 \text{ ng/ml}$
Eluent A: 0,2 V% HAC/Wasser (pH 3,2), 0,2 V% HAC/Methanol, linearer Gradient von 20 % nach 80 % 0,2 V% HAC/Methanol in 25 min
Eluent B: 0,1 V% HCOOH/Wasser (pH 2,8), 0,1 V% HCOOH/Methanol, linearer Gradient von 20 % nach 90 % 0,1 V% HCOOH/Methanol in 25 min
Eluent C: 0,6 V% HCOOH/Wasser (pH 2,4), 0,6 V% HCOOH/Methanol, linearer Gradient von 20 % nach 90 % 0,1 V% HCOOH/Methanol in 25 min
Peak-Nr. : 1 Clopyralid, 2 Dicamba

Die Verwendung von Ammoniumacetat anstelle einer Säure im Eluenten hatte teilweise einen günstigen Einfluss auf die Peakform der Trione, war jedoch für die im negativen Modus zu detektierenden Stoffe meist mit einem deutlichen Verlust an Empfindlichkeit verbunden.

Der Einfluss der Säure auf die negative Ionisation kann die Nachsäulenzugabe von 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-propan-1,3-diol (TRIS-Puffer) teilweise kompensiert werden (Bild 7, Tabelle 8). [3]

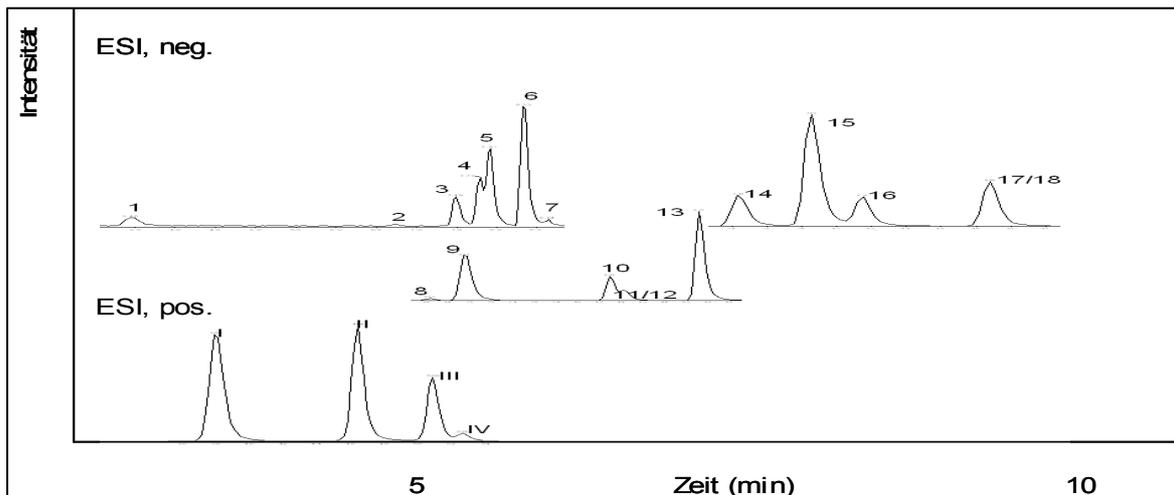


Bild 7 – Chromatographische Trennung und Nachsäulenzugabe von TRIS Puffer

Peakbezeichnung siehe Tabelle 8
Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Betasil C18, 5 µm, 100 x 2,1 mm
Injektion	50 µL, $\rho_i = 10$ ng/ml
Mobile Phase	A: 0,1 V% Ameisensäure (HCOOH) in Wasser B: 0,1 V% Ameisensäure (HCOOH) in Methanol (CH ₃ OH)
Gradient	20% B zu 100% B in 8 min (linear), 7 min 100% B, 5 min 20% B
Nachsäulenzugabe	50 µl/min 2,5 mM 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-propan-1,3-diol in Wasser (TRIS Puffer)
Durchfluss	0,3 ml/min (ESI-) und 0,5 ml/min (ESI+)
Säulentemperatur	25°C
Druck	95 bar (ESI-) und 155 bar (ESI+), bei Anfangsbedingungen
Betasil C18 ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch das DIN	

Tabelle 8 – Änderung der gemessenen Signal-Rausch Verhältnisse durch Nachsäulenzugabe von TRIS Puffer

Name	ESI	Faktor	Nr. im Chrom	Name	ESI	Faktor	Nr. im Chrom
Sulcotrion	pos	0,1	III	MCPA	neg	1,3	9
Mesotrion	pos	0,3	II	Dicamba	neg	1,5	3
Bromoxynil	neg	0,5	5	MCPB	neg	1,5	7
loxynil	neg	0,5	8	Nicosulfuron	pos	1,5	IV
Bentazon	neg	0,6	4	Clopyralid	neg	1,9	1
Quinmerac	pos	0,7	I	Haloxypop	neg	1,9	16
Fenoxaprop	neg	0,7	17	2,4,5-T	neg	2,3	13
DNOC	neg	1	6	Dichloprop	neg	2,6	11
2,4-D	neg	1	7	2,4-DB	neg	3,4	14
Fluazifop	neg	1	10	Fluroxypyr	neg	3,7	2
Mecoprop	neg	1,1	12	Dinoterb	neg	3,8	18
Die Änderungen (Faktor) beziehen sich auf die gleichen chromatographischen Bedingungen ohne Nachsäulenzugabe von TRIS Puffer							

Wegen den Empfindlichkeitseinbußen bei einigen Wirkstoffen und auch aus praktischen Gesichtspunkten wurde die Nachsäulenzugabe von TRIS-Puffer im Arbeitskreis nicht weiter verfolgt, so dass auch keine Aussagen über die Routinefähigkeit dieser Methode gemacht werden können.

Üblicherweise wird mit Methanol-Wasser in Gegenwart von Essigsäure eine optimale Empfindlichkeit für die in Tabelle 1 genannten Stoffe erhalten. Nachteilig ist, dass je nach Beschaffenheit der verwendeten HPLC-Säule unter diesen Bedingungen die Peaks für Mesotrion und Sulcotrion mehr oder weniger starkes Tailing aufweisen können.

Die Bilder 8-10 geben Beispiele für geeignete HPLC-Säulen und die hierfür optimierten chromatographischen Bedingungen wieder.

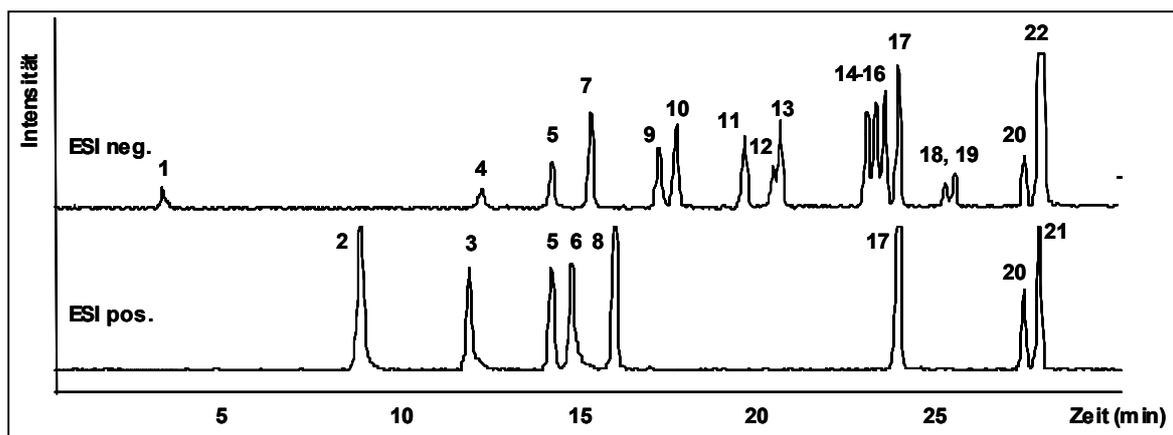


Bild 8 – Beispiel-A für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung

Peak- Nummer:

- (1) Clopyralid, (2) Quinmerac, (3) Mesotrion, (4) Dicamba/Dicamba D4, (5) Fluroxypyr, (6) Sulcotrion, (7) Bentazon/Bentazon-isopropyl D7, (8) Nicosulfuron, (9) DNOC/DNOC D5, (10) Bromoxynil, Bromoxynil ¹³C₆, (11) 2,4-D/2,4-D ¹³C₆, (12) Ioxynil, (13) MCPA/MCPA D6, (14) Dichlorprop/Dichlorprop ¹³C₆, (15) 2,4,5-T, (16) Mecoprop/Mecoprop D6, (17) Fluazifop, (18) 2,4-DB, (19) MCPB, (20) Fenoxaprop, (21) Haloxyfop, (22) Dinoterb

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Nucleosil 100-3 C18 HD, 3 µm, 125 mm x 2 mm
Injektion	10 µl PSM-Standard, $\rho_i = 10$ ng/ml
Mobile Phase	A: 0,2 V% Essigsäure (CH ₃ COOH) in Wasser; B: 0,2 V% Essigsäure (CH ₃ COOH) in Methanol (CH ₃ OH)
Gradient	20 % B nach 90 % B in 30 min, linear
Durchfluss	0,2 ml/min
Säulentemperatur	45 °C
Nucleosil 100-3 C18 HD ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch das DIN	

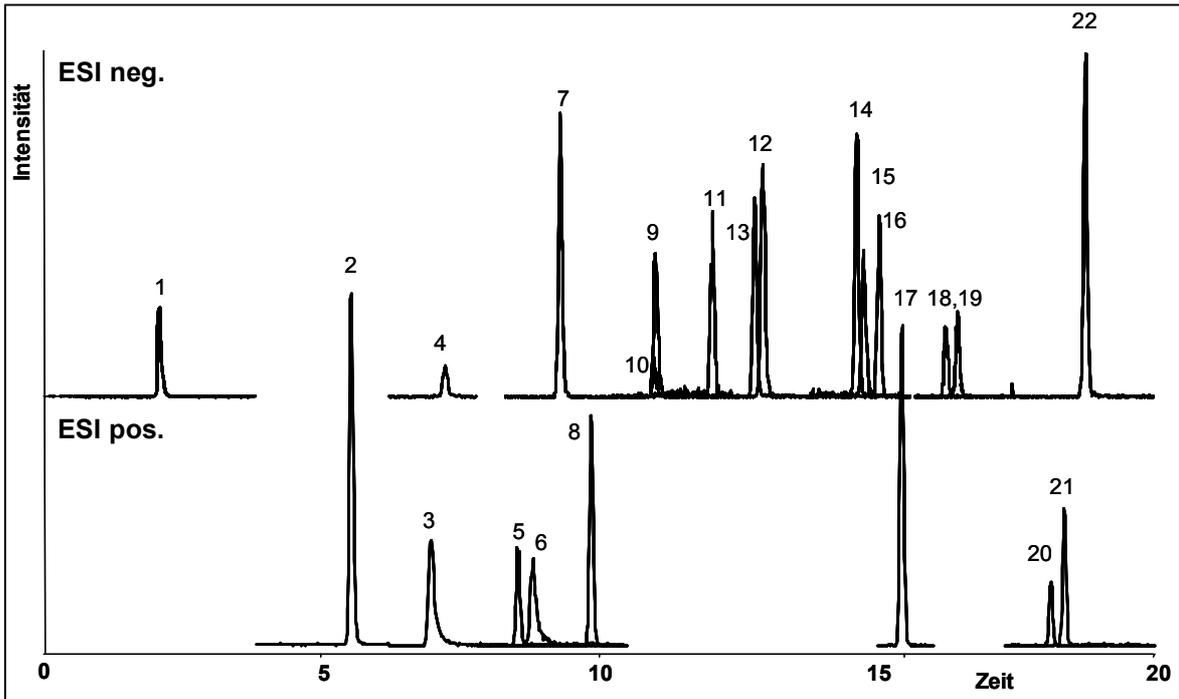


Bild 9 – Beispiel-B für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung

Peak-Nummer siehe Legende zu Bild 8

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Zorbax Eclipse XDB-C18, 1,8 µm, 100 mm x 2 mm
Injektion	10 µl PSM-Standard, $\rho_i = 5 \text{ ng/ml}$
Mobile Phase	A: 0,2 V% Essigsäure (CH ₃ COOH) in Wasser; B: 0,2 V% Essigsäure (CH ₃ COOH) in Methanol (CH ₃ OH)
Gradient	20 % B nach 80 % B in 20 min, linear
Durchfluss	0,25 ml/min
Säulentemperatur	45 °C
Druck	250 bar, bei Anfangsbedingungen
Zorbax Eclipse XDB-C18 ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch das DIN	

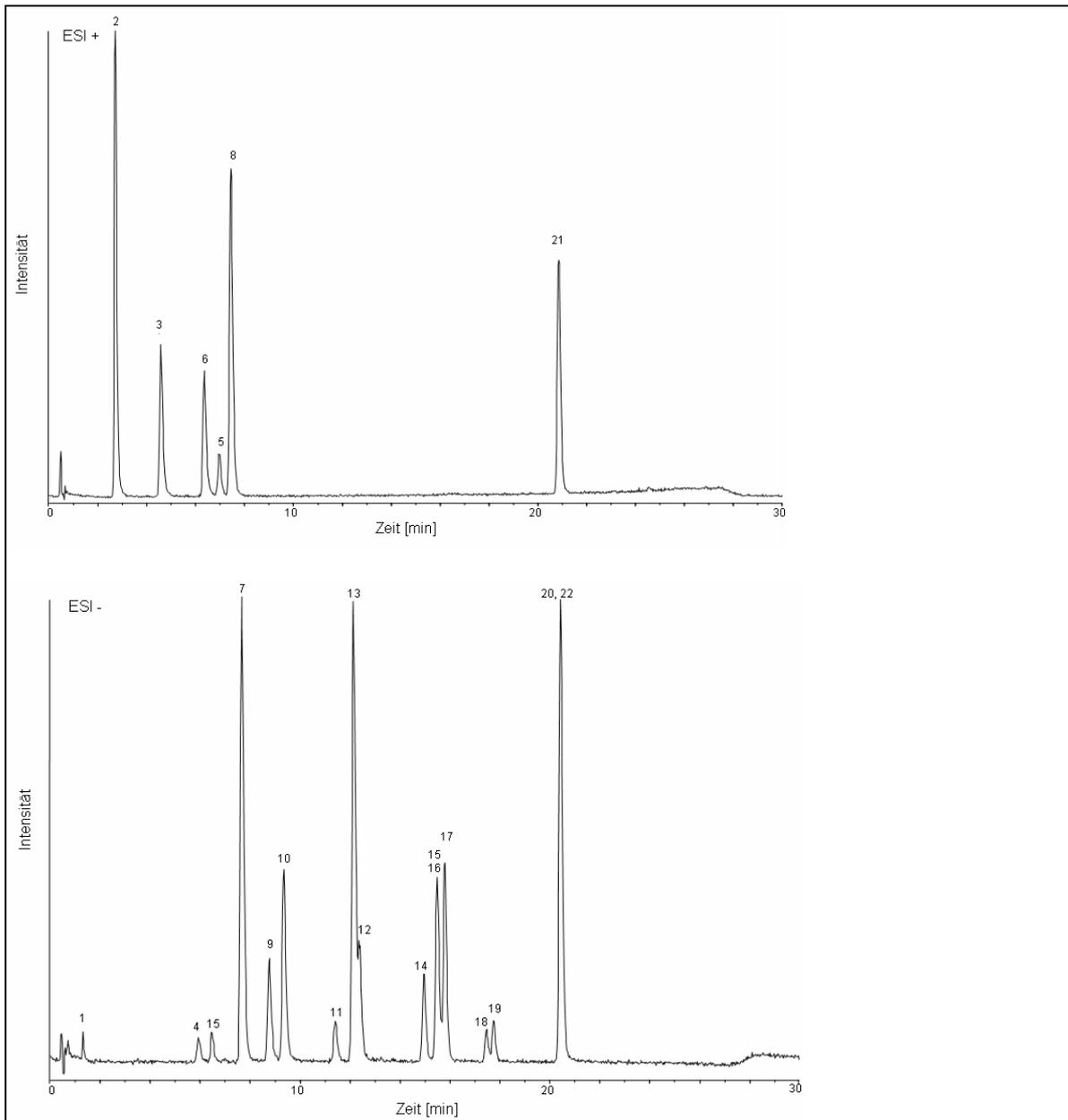


Bild 10 – Beispiel-C für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung

Peak-Nummer siehe Legende zu Bild 8

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Betasil C18, 3µm, 100 x 2,1 mm
Injektion	10 µL, $\rho_i = 5 \text{ ng/ml}$
Mobile Phase	A: 0,1 V% Ameisensäure (HCOOH) in Wasser B: 0,1 V% Ameisensäure (HCOOH) in Methanol (CH ₃ OH)
Gradient	40% B zu 80% B in 23 min (linear), 2 min 80% B, 5 min 20% B
Durchfluss	0,4 ml/min
Säulentemperatur	25°C
Betasil C18 ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch das DIN	

Bild 11 zeigt die chromatographische Trennung an einer RP-C18-Phase mit hydrophilem Endcapping. Durch polare Wechselwirkung ergeben sich höhere Retentionen für die polaren Säuren, z. B. für Clopyralid, und eine grundsätzlich andere Selektivität als bei HPLC-Säulen mit hydrophoben Endcapping. Allerdings können unter diesen Bedingungen die Trione wegen starkem Tailing nicht bestimmt werden.

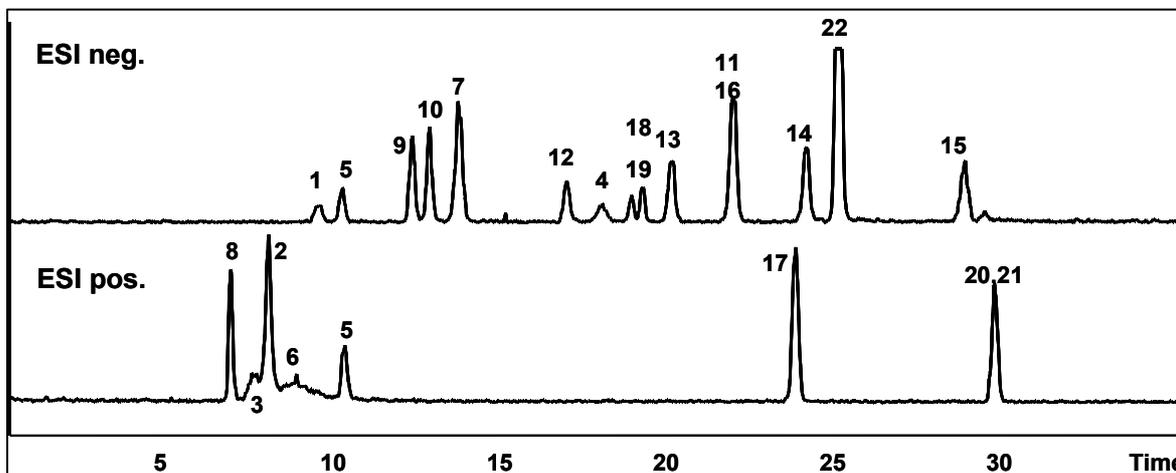


Bild 11 – Beispiel-D für HPLC-Säulen und chromatographische Trennung

Peak-Nummer siehe Legende zu Bild 8

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Nucleodur C18 Pyramid, 3 µm, 125 mm x 2,1 mm
Injektion	10 µl PSM-Standard, $\rho_i = 10$ ng/ml
Mobile Phase	A: 0,1 V% Essigsäure (CH ₃ COOH) in Wasser; B: 0,1 V% Essigsäure (CH ₃ COOH) in Methanol (CH ₃ OH)
Gradient	40 % B nach 90 % B in 35 min, linear
Durchfluss	0,25 ml/min
Säulentemperatur	45 °C
Nucleodur C18 Pyramid ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch das DIN	

5.6 Massenspektrometer

Für die Durchführung des Verfahrens sind vorzugsweise Tandem-Massenspektrometer mit Electro-Spray-Ionisation (ESI) zu verwenden.

Bei den im Arbeitskreis eingesetzten Massenspektrometern mit Ionenfalle reichte die Empfindlichkeit für den vorgesehenen Anwendungsbereich nicht aus. Auch bei der Verwendung von TOF-Massenspektrometern ergaben sich deutlich höhere Anforderungen an die Anreicherung, als bei Tandem-Massenspektrometer.

Bild 12 zeigt einen Vergleich der Empfindlichkeit für die zu bestimmenden Stoffe zwischen verschiedenen Tandem-Massenspektrometern. Die Messungen wurden bei weitgehend vergleichbaren chromatographischen Bedingungen und jeweils optimierten Geräteeinstellungen durchgeführt.

In dem Diagramm ist die Ordinate logarithmisch geteilt und gibt jeweils die absolute Masse wieder, die für ein Signal erforderlich ist, dessen Intensität 10 mal höher als das mittlere Rauschen ist (S/N 10:1). Die Symbole in der Grafik stehen dabei jeweils für einen konkreten Wirkstoff.

Die Daten wurden mit 7 verschiedenen Gerätetypen durchgeführt, gleiche Nummern stehen für gleiche Gerätetypen von verschiedenen Anwendern.

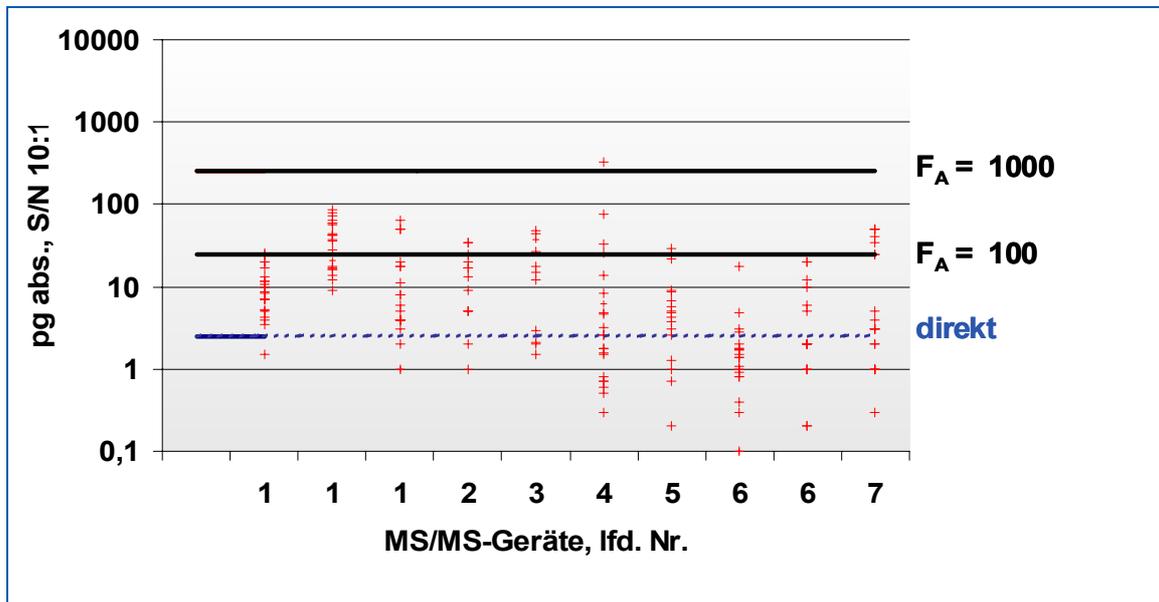


Bild 12 – Empfindlichkeit verschiedener Tandem-Massenspektrometer für die zu bestimmenden Stoffe

Das Verhältnis des Signals zum Rauschen (S/N) wurde mit der Berechnungsmethode Peak to Peak ermittelt; F_A Anreicherungsfaktor

Erwartungsgemäß fallen die Empfindlichkeiten sehr unterschiedlich aus und zeigen sich bei den einzelnen Geräten stark abhängig von den Substanzen.

Geringere Empfindlichkeiten ergeben sich besonders für die Wirkstoffe Clopyralid und Dicamba und zum Teil auch für 2,4-DB, MCPB und Sulcotrion. Bei allen anderen Stoffen ist bei der Verwendung von Tandem-Massenspektrometern der oberen Preisklasse eine anreicherungsfreie Bestimmung unter analytischen Bedingungen, d. h. mit einem Injektionsvolumen bis zu 100 μl , möglich (Bild 13).

Bei der anreicherungsfreien Bestimmung muss der Wasseranteil des Eluenten bei den Anfangsbedingungen der Chromatographie möglichst hoch gewählt werden, damit keine störende Peakverbreiterung auftritt. Um Störungen bei der Ionisation durch Salze so gering wie möglich zu halten, sollte die Lösemittelfront nicht in die Ionenquelle, sondern über ein Ventil in den Abfall geleitet werden.

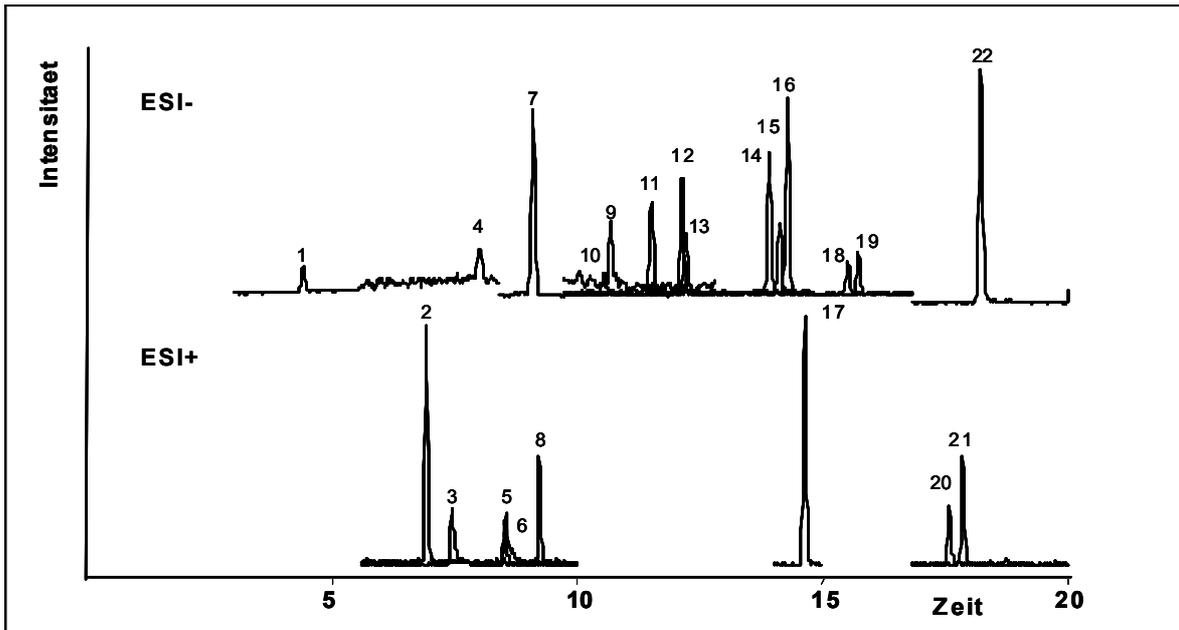


Bild 13 – Beispiel für anreicherungsfreie Bestimmung

Peak-Nummer siehe Legende zu Bild 8

Chromatographische Bedingungen:

Trennsäule	Zorbax Eclipse XDB-C18 1,8 µm (100 x 2,1 mm)
Injektion	50 µl Standard in Wasser, $\rho_i = 100 \text{ ng/L}$
Mobile Phase	A: 0,2 V% Essigsäure/Wasser pH 3,2 B: 0,2 V% Essigsäure/Methanol
Gradient	0 - 2 min: 5 V% B, isokratisch 2 - 5 min: 5 V% nach 40 V% B, linear 5 - 20 min: 40 V% nach 80 V% B, linear 20 - 30 min: 90 V% B, isokratisch Postime: 15 min 5 V% B, isokratisch
Durchfluss	0,25 mL/min
Säulentemperatur	45°C
Druck	280 bar bei Anfangsbedingungen
Zorbax Eclipse XDB-C18 ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch das DIN	

6 Probenahme und Probenvorbehandlung

6.1 Probenvorbehandlung

Durch Gegenwart von Oxidationsmittel (Chlor, Chlordioxid, Ozon) werden die Wirkstoffe Mesotrion und Sulcotrion rasch abgebaut (Bild 14). Bei der Entnahme von Trinkwasser, das Oxidationsmittel enthalten kann, muss deshalb etwa 50 mg Natriumthiosulfat-Pentahydrat je Liter zugefügt werden.

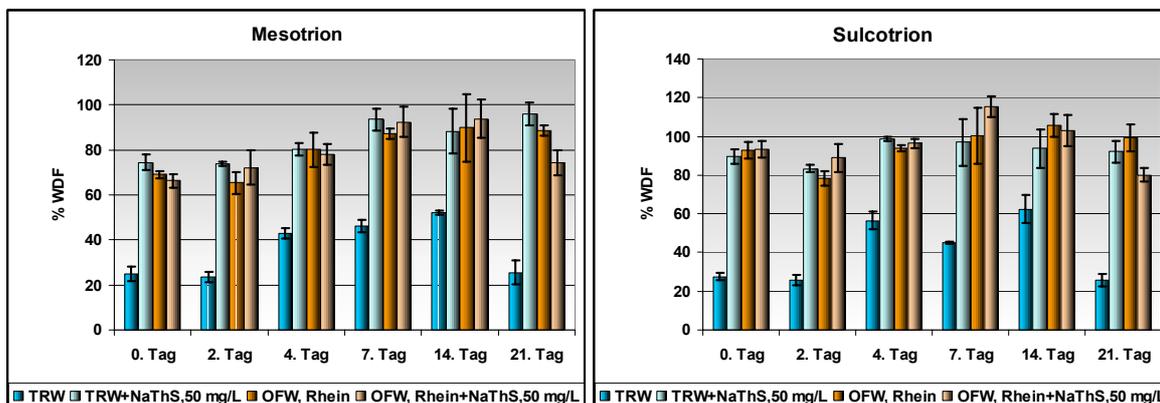


Bild 14 – Stabilität von Mesotrion und Sulcotrion in Trink- und Oberflächenwasser

Nach Ansäuern der Wasserprobe muss die Probe unmittelbar weiter aufgearbeitet werden, da der Wirkstoff Fenoxaprop unter sauren Bedingungen nicht stabil ist (Bild 15).

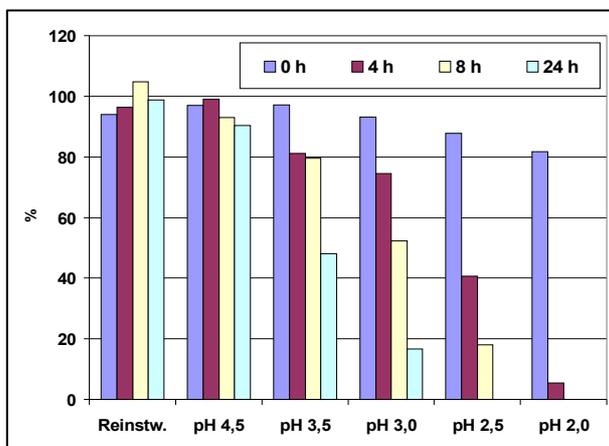


Bild 15 – Stabilität von Fenoxaprop in Wasser bei verschiedenen pH-Werten

6.2 Lagerung von Proben

Bei Lagerung von Wasserproben über einen Zeitraum von 3 Wochen bei 4°C im Kühlschrank wurde kein Abbau der Substanzen festgestellt (Tabelle 9 und 10). Die Wasserproben wurden mit 50 mg Natriumthiosulfat Pentahydrat je Liter versetzt und mit jeweils 0,1 µg/l der Analyten dotiert. Der pH-Wert der Proben lag in einem Bereich von pH 6-7.

An den Messtagen wurden die Proben mit jeweils 3 parallelen Analysen untersucht. Die Auswertung erfolgte durch externe Kalibrierung ohne Korrektur der Ergebnisse.

Tabelle 9 – Stabilität der Analyten in Trinkwasser bei Lagerung der Probe

Lagerung	0 Tage		2 Tage		4 Tage		7 Tage		14 Tage		21 Tage	
pH-Wert Originalprobe	7.7		7.5		7.6		7.7		8.0		7.9	
Substanz	Mittelwert	STABW										
Clopyralid	83	5.7	82	2.6	85	7.6	83	5.5	73	1.1	86	7.9
Quinmerac	94	1.9	92	2.8	95	2.4	94	7.9	97	5.9	116	3.2
Dicamba d3	90	6.8	91	2.8	98	10.1	101	2.4	90	2.2	109	6.3
Dicamba	92	11.0	88	4.1	96	5.6	96	1.5	86	0.6	100	11.7
Mesotrion	75	3.6	74	0.9	80	2.8	94	4.8	88	9.9	96	5.2
Fluroxypyr	95	5.5	92	4.8	81	5.9	92	6.3	86	9.7	106	10.6
Sulcotrion	90	3.6	83	1.9	99	1.2	97	12.2	94	10.0	92	5.5
Nicosulfuron	84	1.6	90	0.1	90	2.2	95	4.5	92	4.3	89	7.6
Bentazon-isoprpyol d7	90	1.3	91	4.0	87	8.3	96	1.3	100	2.3	96	3.1
Bentazon	88	5.1	93	1.4	89	6.0	96	4.9	92	4.5	97	6.0
Bromoxynil	80	3.6	95	11.1	84	16.4	97	6.0	95	11.2	90	11.3
DNOC d5	72	3.3	88	8.5	78	3.3	88	5.9	78	11.1	78	10.6
DNOC	79	7.4	89	6.6	94	13.4	103	31.9	91	11.0	63	4.9
2,4-D 13C6	102	2.9	100	5.5	95	7.3	98	2.1	104	7.9	114	5.7
2,4-D	105	2.2	101	3.2	94	4.5	105	2.7	103	1.5	119	5.5
MCPA d6	98	3.3	98	2.6	101	4.3	105	2.8	105	3.6	124	7.7
MCPA	95	3.9	94	3.2	95	8.3	95	1.8	96	7.7	111	7.0
Ioxynil	76	5.3	77	1.3	81	4.0	86	3.7	89	4.9	90	7.9
Dichlorprop 13C6	91	2.3	98	0.4	99	9.5	94	3.1	100	4.5	106	2.4
Dichlorprop	96	3.3	104	2.8	98	2.7	92	3.8	99	8.2	100	4.0
2,4,5-T	97	4.3	103	6.0	94	3.1	101	6.2	95	6.8	105	10.3
Mecoprop d3	84	4.5	92	2.3	97	0.8	93	2.5	92	5.5	105	0.5
Mecoprop	88	3.9	90	2.3	91	3.8	94	3.4	94	8.7	105	12.1
Fluazifop	91	2.2	89	6.0	84	2.5	91	2.6	93	1.3	108	3.0
2,4-DB	70	3.8	73	4.1	75	4.3	75	4.3	76	1.9	99	4.1
MCPB	66	6.3	75	1.4	78	10.1	81	11.1	82	8.6	93	5.8
Fenoxaprop	76	6.1	76	8.1	82	1.4	80	8.7	87	5.0	101	2.1
Haloxifop	85	3.0	85	3.2	88	2.6	91	4.9	92	1.9	103	8.0
Dinoterb	50	8.7	68	5.9	65	7.2	79	9.1	66	7.0	83	2.8

Tabelle 10 – Stabilität der Analyten in Oberflächenwasser bei Lagerung der Probe

Lagerung	0 Tage		2 Tage		4 Tage		7 Tage		14 Tage		21 Tage	
pH-Wert Originalprobe	7.9		7.7		7.8		7.8		7.6		7.2	
Substanz	Mittelwert	STABW										
Clopyralid	86	0.1	81	4.9	88	3.2	86	4.7	80	2.9	60	4.3
Quinmerac	109	1.2	115	3.6	108	3.6	107	5.0	111	2.2	93	10.1
Dicamba d3	91	3.6	90	4.5	95	3.6	99	2.5	91	3.3	83	5.5
Dicamba	87	3.4	95	5.8	92	3.7	96	4.8	97	7.5	65	5.1
Mesotrion	66	3.0	72	7.5	78	4.8	92	6.8	94	8.4	74	5.6
Fluroxypyr	87	3.6	98	4.4	81	1.4	89	8.3	88	1.9	86	7.9
Sulcotrion	93	4.3	89	7.1	96	2.2	115	5.3	103	8.2	80	3.5
Nicosulfuron	97	1.5	103	1.3	97	3.2	97	8.5	92	4.6	76	6.3
Bentazon-isoprpyol d7	87	1.9	87	2.1	88	6.9	95	3.1	98	0.8	84	4.4
Bentazon	95	3.8	92	4.3	100	4.7	103	3.7	101	5.7	92	6.5
Bromoxynil	93	7.0	97	7.9	91	15.4	102	2.5	94	3.1	85	6.2
DNOC d5	84	5.9	80	3.3	78	9.2	84	4.3	76	3.8	84	3.0
DNOC	92	14.0	87	11.0	75	14.9	131	9.1	101	22.4	84	4.9
2,4-D 13C6	102	3.3	96	3.4	102	7.9	96	9.6	102	5.4	90	5.3
2,4-D	104	6.0	106	11.5	105	4.4	108	4.6	111	7.7	93	3.5
MCPA d6	104	4.5	109	9.6	100	5.8	115	7.5	113	6.4	90	8.7
MCPA	107	2.7	104	3.1	105	8.4	103	8.7	102	0.8	96	9.3
Ioxynil	91	5.0	85	3.0	87	0.5	90	4.1	90	3.5	76	4.0
Dichlorprop 13C6	96	7.6	94	5.3	94	2.1	95	7.9	98	3.5	87	5.0
Dichlorprop	99	6.2	101	3.7	98	0.7	96	10.0	102	4.1	87	9.6
2,4,5-T	99	4.3	115	3.8	91	3.6	98	6.9	103	4.0	90	8.9
Mecoprop d3	88	2.3	96	3.0	90	3.2	94	1.5	98	1.3	80	5.3
Mecoprop	98	4.4	102	2.4	105	7.7	102	7.1	106	3.0	81	7.7
Fluazifop_p	100	2.2	102	1.1	95	5.0	105	2.6	106	3.4	82	6.6
2,4-DB	79	2.4	78	4.0	76	5.8	76	9.1	72	5.6	74	7.5
MCPB	81	2.5	79	5.3	78	8.7	75	3.8	71	9.4	68	6.4
Fenoxaprop_p	96	3.8	97	4.8	94	9.7	89	2.9	82	3.7	76	9.8
Haloxifop	96	5.2	101	3.6	97	10.7	104	6.6	102	5.0	84	4.0
Dinoterb	67	7.8	67	9.9	74	11.7	82	2.9	84	4.3	85	1.6

7 Durchführung

7.1 Festphasenextraktion und Aufarbeitung von Eluaten

Tabelle 11 zeigt optimierte Arbeitsbedingungen für die geprüften Festphasenmaterialien.

Untersuchungen ergaben, dass bei Elution von dem feuchten Festphasenmaterial die Wiederfindungsraten einheitlicher und mit geringerer Streuung ausfallen als nach Trocknung des Materials. Bei den meist geringen Sorbensmassen ist der Wasseranteil im Eluat kaum störend bei der weiteren Aufarbeitung.

Des Weiteren wurde bestätigt, dass beim Einengen der Eluate zur Trockene keine Verluste bei den Analyten auftreten. Die Rückstände werden quantitativ in einer Mischung von

Wasser und Methanol, passend zu den chromatographischen Bedingungen, gelöst. Auch durch die anschließende Filtration der Messlösung treten keine Verluste bei den Analyten auf.

Tabelle 11 – Beispiele für Festphasenmaterialien und Arbeitsbedingungen

Sorbens: Bakerbond SDB-2, 30 mg, 20-ml-Kartusche	
Konditionierung	2 ml Methanol, 10 min. Einwirkzeit, 2 ml Wasser/Ameisensäure pH 3
Probe	10-20 ml, eingestellt auf pH 3 mit Ameisensäure, Fluss etwa 5 ml/min
Waschen	2 ml Wasser / Ameisensäure pH 3
Trocknung	keine, freies Wasser in der Kartusche absaugen
Elution	1 ml 0,5 % NH ₃ in Ethylacetat-Aceton 1:1, 10 min Einwirkzeit, hydrostatisch 1 ml 0,5 % NH ₃ in Ethylacetat-Methanol 1:1, 10 min Einwirkzeit, hydrostatisch
Aufarbeitung	Einengen zur Trockene, Rückstand lösen in 500 µl Methanol-Wasser 2:8, Filtration über reg. Cellulose (0,45 µm)
Sorbens: Oasis HLB, 60 mg, 3-ml-Kartusche	
Konditionierung	2 ml Methanol, 2 ml Wasser / Ameisensäure pH 2,5
Probe	50 ml, eingestellt auf pH 2,5 mit Ameisensäure, Fluss etwa 5 ml/min
Waschen	2 ml Wasser / Ameisensäure pH 2,5
Trocknung	5 min Luft
Elution	2 ml Methanol-Aceton 6:4, 5 min Einwirkzeit
Aufarbeitung	Zugabe von 100 µl 25 % ige NH ₃ -Lösung, Einengen zur Trockene, Rückstand lösen in 500 µl Methanol-Wasser 2:8
Sorbens: Oasis HLB, 200 mg, 6-ml-Kartusche	
Konditionierung	4 ml Methanol, 2 ml Wasser / Ameisensäure pH 2,5
Probe	250 ml, eingestellt auf pH 2,8 mit Ameisensäure, Fluss etwa 7 ml/min
Waschen	3 ml Wasser / Ameisensäure pH 2,5
Trocknung	25 min N ₂
Elution	3 ml Methanol-Aceton 6:4, Einwirkzeit 10 min 3 ml Methanol-Aceton 6:4
Aufarbeitung	Einengen auf 500 µl (N ₂ , 30-35 °C), Auffüllen mit 500 µl Methanol-Wasser 1:1 mit 0,2 % Essigsäure
Sorbens: Focus, 50 mg, 6-ml-Kartusche	
Konditionierung	3 ml Methanol, 1 ml Wasser/Ameisensäure pH 2,3
Probe	250 ml, eingestellt auf pH 2,8 mit Ameisensäure, Fluss etwa 7 ml/min
Waschen	1 ml Wasser / Ameisensäure pH 2,3
Trocknung	N ₂ , 10 min
Elution	2 ml Methanol / Acetonitril / 2 % NH ₃ 6:3:1, Einwirkzeit 5 min 3 ml Methanol / Acetonitril / 2 % NH ₃ 6:3:1
Aufarbeitung	Einengen auf 500 µl (N ₂ , 30-35 °C), Auffüllen mit 500 µl Methanol-Wasser 1:1 mit 0,2 % Essigsäure
Sorbens: Isolute ENV +, 25 mg, 10-ml-Kartusche	
Konditionierung	2 ml Methanol, 10 min. Einwirkzeit, 2 ml Wasser/Ameisensäure pH 3
Probe	10-20 ml, eingestellt auf pH 3 mit Ameisensäure, Fluss etwa 5 ml/min
Waschen	2 ml Wasser / Ameisensäure pH 3
Trocknung	keine, freies Wasser in der Kartusche absaugen
Elution	1 ml 0,5 % NH ₃ in Ethylacetat-Aceton 1:1, 10 min Einwirkzeit, hydrostatisch 1 ml 0,5 % NH ₃ in Ethylacetat-Methanol 1:1, 10 min Einwirkzeit, hydrostatisch
Aufarbeitung	Einengen zur Trockene, Rückstand lösen in 500 µl Methanol-Wasser 2:8, Filtration über reg. Cellulose (0,45 µm)
Bakerbond SDB-2, Oasis HLB, FOCUS und Isolute ENV + sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieser genannten Produkte durch das DIN	

Tabelle 12 zeigt Wiederfindungsraten für den gesamten analytischen Prozess. Sie wurden in verschiedenen Laboratorien durch externe Kalibrierung ohne Korrektur ermittelt.

Tabelle 12 – Beispiele für Gesamtwiederfindungsraten

Arbeitsbedingungen siehe Tabelle 11

Sorbens	Bakerbond SDB-2, 30 mg									
	RW		RW		TRW		GW		OFW	
Probe							Fe 1,5 mg/l Mn 1,6 mg/l			
Analysenwerte										
Vp	10		20		10		10		10	
N	0,1		0,25		0,1		0,1		0,1	
n	3		5		3		3		3	
Stoffe	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s
Clopyralid	92	4,6	78	3,5	82	2,6	92	2,1	83	0,70
Quinmerac	86	2,8	83	3,4	92	2,8	103	1,7	105	5,5
Dicamba	99	6,4	92	4,9	89	4,1	86	4	92	8,4
Mesotrion	82	8,0	75	3,9	74	0,93	69	0,6	66	4,9
Fluroxypyr	94	8,0	80	3	92	4,8	91	3,5	96	0,55
Sulcotrion	91	5,0	97	3,2	83	1,9	81	2,1	79	3,7
Nicosulfuron	92	4,7	88	8,2	90	0,11	95	2,5	97	7,3
Bentazon	100	4,2	93	5,3	93	1,4	94	0,6	97	0,79
Bromoxynil	100	12,1	87	4	96	11	92	15	78	7,4
DNOC	84	27	83	4,1	89	6,6	73	12	88	5,5
2,4-D	105	11	87	3,5	101	3,2	97	1,2	106	5,9
MCPA	90	3,9	90	3,3	95	3,2	103	2,5	103	0,26
loxynil	82	5,9	70	3,9	77	1,3	75	5,5	83	6,9
Dichlorprop	100	7,4	94	3,6	104	2,8	97	1,5	108	6,9
2,4,5-T	106	4,0	88	5,1	103	6,0	92	5,0	110	4,2
Mecoprop	96	2,6	94	3	90	2,3	95	1,7	97	1,2
Fluazifop	86	11	95	3	89	5,9	95	3,0	92	2,2
2,4-DB	72	5,5	62	9,1	73	4,1	85	11	80	6,0
MCPB	80	4,7	66	7	75	1,4	81	11	78	2,3
Fenoxaprop	70	8,0	51	4,2	76	8,1	83	9,2	94	4,3
Haloxypop	83	6,6	84	4	85	3,2	88	3,8	90	1,7
Dinoterb	82	6,8	72	3,7	68	5,9	49	16	71	6,7
Probe:	RW Reinstwasser, TRW Trinkwasser, GW Grundwasser OFW Oberflächenwasser (Rhein bei Düsseldorf)									
Vp	Probevolumen, in ml									
N	Konzentrationsniveau, Aufstockung in µg/l									
n	Anzahl der parallelen Analysen über das Gesamtverfahren auf dem Konzentrationsniveau N									
Ai	mittlere Wiederfindungsrate für die Substanz i auf dem Konzentrationsniveau N, in %									
s	Standardabweichung der Wiederfindungsrate, in %									

Tabelle 12 – fortgesetzt

Arbeitsbedingungen siehe Tabelle 11

Sorbens	Oasis HLB, 60 mg								Oasis HLB, 200 mg							
	RW		TRW		GW		OFW		RW		TRW		GW			
Analysenwerte			Cu 1150 µg/l Fe 13 µg/l Mn 0,7 µg/l TOC 0,02mg/l		Cu 12 µg/l Fe 1610 µg/l Mn 1300 µg/l TOC 1,2mg/l		Cu 18 µg/l Fe 1050 µg/l Mn 50 µg/l TOC 3,5 mg/l									
Vp	50		50		50		50		250		250		250			
N	0,05		0,05		0,05		0,05		0,25		0,25		0,25			
n	3		3		3		4		3		3		3			
Stoffe	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s		
Clopyralid	90	3,9	80	2,6	76	3,9	76	9,1	103	0,3	62	1,1	63	1,8		
Quinmerac	95	2,9	102	0,8	104	1,3	117	5,7	107	3,8	135	8,9	117	6,4		
Dicamba	107	0,9	96	6,8	79	9,8	85	12	98	1,9	75	3,3	73	1,4		
Mesotrion	72	3,8	72	1,2	30	0,4	25	1,1	97	1,0	67	1,4	67	1,4		
Fluroxypyr	96	4,1	94	1,7	60	1,5	51	3,2	101	3,3	71	1,2	70	0,9		
Sulcotrion	74	4,0	91	2,6	44	1,7	40	3,1	102	1,0	84	1,5	76	1,6		
Nicosulfuron	93	0,8	114	1,9	115	0,9	128	2,7	105	3,6	146	4,1	132	3,4		
Bentazon	80	1,1	92	4,8	91	4,1	87	10	104	2,9	63	3,4	68	1,1		
Bromoxynil	78	11	90	11	84	10	85	3,9	100	2,4	58	25	61	27		
DNOC	74	1,6	90	4,5	90	2,1	90	17	107	4,3	60	3,2	65	0,1		
2,4-D	99	2,3	104	3,8	100	1,8	125	26	102	2,0	91	0,6	85	4,0		
MCPA	96	0,1	113	2,1	113	2,0	111	18	132	1,3	90	4,1	84	3,5		
loxynil	72	3,3	82	3,0	86	1,9	100	5	99	2,9	83	2,7	82	1,5		
Dichlorprop	91	6,4	106	2,4	92	5,1	122	19	102	0,1	96	2,4	91	3,6		
2,4,5-T	94	7,2	95	6,2	101	13	103	4,2	103	3,3	100	7,3	91	0,9		
Mecoprop	87	4,0	104	3,2	96	3,4	101	20	104	3,1	95	6,5	87	3,2		
Fluazifop	92	5,0	107	2,0	96	0,4	106	2,7	107	2,7	113	6,0	106	7,1		
2,4-DB	106	5,3	98	14	96	9,2	97	24	107	12	93	5,2	87	8,1		
2,4,5-TP	91	3,1	102	1,2	96	2,7	97	19	103	1,9	98	2,4	91	5,3		
MCPB	82	8,4	93	8,3	88	5,4	107	21	101	3,0	89	4,5	83	4,9		
Fenoxaprop	80	3,1	112	3,2	89	1,5	110	11	n.b.		n.b.		n.b.			
Haloxifop	85	4,8	119	3,2	90	0,4	115	11	112	3,9	94	3,1	87	9,1		
Dinoterb	63	8,6	84	12	74	3,9	118	4,4	100	6,0	92	2,1	84	1,6		
Probe:	RW Reinstwasser, TRW Trinkwasser GW Grundwasser, OFW Oberflächenwasser															
Vp	Probenvolumen, in ml															
N	Konzentrationsniveau, Aufstockung in µg/l															
n	Anzahl der parallelen Analysen über das Gesamtverfahren auf dem Konzentrationsniveau N															
Ai	mittlere Wiederfindungsrate für die Substanz i auf dem Konzentrationsniveau N, in %															
s	Standardabweichung der Wiederfindungsrate, in %															
Bei der Untersuchung wurde zusätzlich 2,4,5-TP bestimmt																
n.b. nicht bestimmt																

Tabelle 12 – fortgesetzt

Arbeitsbedingungen siehe Tabelle 11

Sorbens	Focus, 50 mg						Isolute ENV +, 25 mg									
	RW		TRW		GW		RW		TRW		TRW		GW			
Analysenwerte									TOC < 0,5 mg/l			Cu 1080 µg/l			Cu 3,2 µg/l	
												Fe 9,9 µg/l			Fe 98 µg/l	
												Mn 0,7 µg/l			Mn 210 µg/l	
												TOC 4,1 mg/L			TOC 3,3 mg/l	
Vp	250		250		250		10		10		10		10		10	
N	0,25		0,25		0,25		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1	
n	3		3		3		3		3		3		3		3	
Stoffe	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s	Ai	s
Clopyralid	57	1,2	42	0,5	41	0,4	68	4,8	76	4,6	75	6,0	73	5,4		
Quinmerac	99	3,7	128	7,0	111	4,0	79	2,4	88	3,2	91	1,6	89	0,3		
Dicamba	94	7,4	68	2,9	65	3,3	113	3,7	89	10,8	75	4,1	83	7,4		
Mesotrion	102	1,2	74	2,9	73	0,6	100	3,5	71	0,9	43	0,4	46	1,5		
Fluroxypyr	105	2,9	76	3,1	72	3,2	95	2	91	2,1	66	2,4	69	3,7		
Sulcotrion	109	4,4	93	1,1	89	0,7	102	6,5	90	3,2	65	0,9	70	2,4		
Nicosulfuron	110	1,9	152	6,3	143	0,7	79	2	89	5,0	101	3,1	99	0,3		
Bentazon	123	4,6	65	0,4	69	0,8	112	4	91	3,0	91	0,6	91	0,8		
Bromoxynil	109	2,0	73	3,3	75	1,9	93	5,9	86	4,6	100	8,4	87	1,3		
DNOC	109	3,6	61	1,0	62	0,6	107	8,5	80	12,6	93	8,7	87	5,0		
2,4-D	105	1,5	92	1,9	89	1,7	100	7,8	106	4,0	97	1,1	96	3,6		
MCPA	106	3,6	90	1,9	84	1,0	90	0,3	100	5,6	94	3,1	95	1,2		
loxynil	107	3,2	83	1,7	64	1,3	92	5,5	82	1,0	84	1,0	85	2,6		
Dichlorprop	103	3,1	96	1,9	90	1,4	94	5,2	91	2,7	95	1,4	91	2,8		
2,4,5-T	105	3,1	102	2,5	89	2,2	102	3,9	97	11,0	97	5,6	98	7,5		
Mecoprop	106	4,4	94	3,7	86	0,6	105	3,5	94	5,8	90	6,5	93	1,8		
Fluazifop	111	2,5	119	5,2	108	1,6	106	3,5	90	3,5	91	1,0	88	2,1		
2,4-DB	111	6,0	97	6,9	83	3,5	93	3,7	82	13,4	84	3,0	76	5,5		
2,4,5-TP	104	3,6	105	4,0	94	2,9	n.b.		91	0,7	91	5,7	87	5,4		
MCPB	104	0,9	88	4,9	82	4,8	96	5,4	84	9,6	86	9,2	80	4,1		
Fenoxaprop	n.b.		n.b.		n.b.		74	3,8	83	4,8	82	3,8	84	2,3		
Haloxifop	122	16	106	2,0	87	8,1	102	3,5	87	5,4	87	2,0	87	0,3		
Dinoterb	103	4,4	92	1,3	82	1,2	85	9,2	63	7,9	82	2,6	75	8,0		
Probe: RW Reinstwasser, TRW Trinkwasser, GW Grundwasser OFW Oberflächenwasser Vp Probevolumen, in ml N Konzentrationsniveau, Aufstockung in µg/l n Anzahl der parallelen Analysen über das Gesamtverfahren auf dem Konzentrationsniveau N Ai mittlere Wiederfindungsrate für die Substanz i auf dem Konzentrationsniveau N, in % s Standardabweichung der Wiederfindungsrate, in % Bei der Untersuchung wurde zusätzlich 2,4,5-TP bestimmt n.b. nicht bestimmt																

7.2 Probenmessung

Die in Tabelle 13 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 die Ammonium-Addukte ([M+NH₄]⁺) stärkere Signale liefern, als die Molekülkationen ([M+H]⁺).

Tabelle 13 – Massenübergänge der zu bestimmenden Substanzen

Stoffname	ESI-Modus	Quantifizierung		Absicherung	
		1. Vorläuferion m/z	1. Produktion m/z	2. Vorläuferion m/z	2/3. Produktion m/z
Clopyralid	neg	190	146	192	148
DNOC	neg	197	137		180 / 109
MCPA	neg	199	141		155
	neg			201	143
Mecoprop	neg	213	141	215	143
2,4-D	neg	219	161		125
	neg			221	163
Dicamba	neg	219	175	221	177
Quinmerac	pos	222	204/141		114
	pos			224	206
MCPB	neg	227	141	229	143
Dichlorprop	neg	233	161	235	163
Dinoterb	neg	239	207		176
Bentazon	neg	239	132		197 / 175
2,4-DB	neg	247	161	249	163
Fluroxypyr	pos	255	209		181
	neg	253	195		233
2,4,5-T	neg	253	195	255	197
Bromoxynil	neg	276	81		79
	neg			274	79
Fluazifop	pos	328	282		254
	neg	326	254		226
Sulcotrion	pos	329	139		111
Fenoxaprop	pos	334	288		244
	neg	332	152		260
Mesotrion	pos	340	228		104
Haloxypop	pos	362	316		288
	neg	360	288		196
	neg			362	290
loxynil	neg	370	127		215
Nicosulfuron	pos	411	182		213
	neg	409	154		228

Tabelle 14 gibt die Massenübergänge für die zurzeit verfügbaren internen Standardsubstanzen wieder. Bei Analyten, bei denen ein zweiter Massenübergang bezogen auf die Isotopenmasse von z. B. ³⁷Cl bzw. beim Bromoxynil von ⁷⁹Br oder ⁸¹Br für die Absicherung herangezogen werden muss, dürfen nur interne Standards verwendet werden, deren

relative molare Massen mindestens um 4 Masseneinheiten höher liegen, als die der Zielsubstanzen. Bei üblicher Massenauflösung (0,7 Da) wird bei D3-Standards der 2. Massenübergang durch den internen Standard gestört.

Tabelle 14 – Massenübergänge von geeigneten internen Standardsubstanzen

Name	Relative molare Masse	ESI-Modus	Vorläuferion m/z	Produktion m/z
Quinmerac D ₄	225,6	positiv	226	208
Dicamba D ₄	225,0	negativ	223	179
Dicamba ¹³ C ₆	war bei der Erarbeitung der Norm noch nicht verfügbar			
Bentazon-isopropyl D ₇	247,3	negativ	246	132
DNOC D ₅	203,2	negativ	202	184
Bromoxynil ¹³ C ₆	282,9	negativ	282	81
2,4-D ¹³ C ₆	226,9	negativ	225	167
MCPA D ₆	206,6	negativ	205	147
Dichlorprop D ₆	241,1	negativ	239	164
Dichlorprop ¹³ C ₆	241,1	negativ	239	167
Mecoprop D ₆	220,6	negativ	219	147
2,4,5-T ¹³ C ₆	261,4	negativ	259	201
MCPB D ₆	234,5	negativ	233	147

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 (Bild 16). Je nach Rechenmethode kann eine zu geringe Anzahl an Datenpunkten außerdem zu einem unverhältnismäßig hohen Verlust an Signalintensität führen (Bild 17)

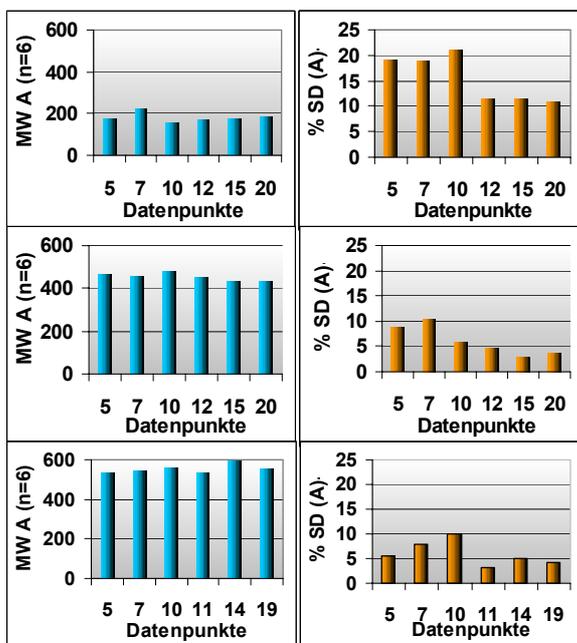


Bild 16 – Einfluss der Anzahl von Datenpunkten auf die Reproduzierbarkeit der Peakflächen

Dicamba, S/N etwa 6:1

2,4-D, S/N etwa 30:1

Bentazon, S/N etwa 65:1

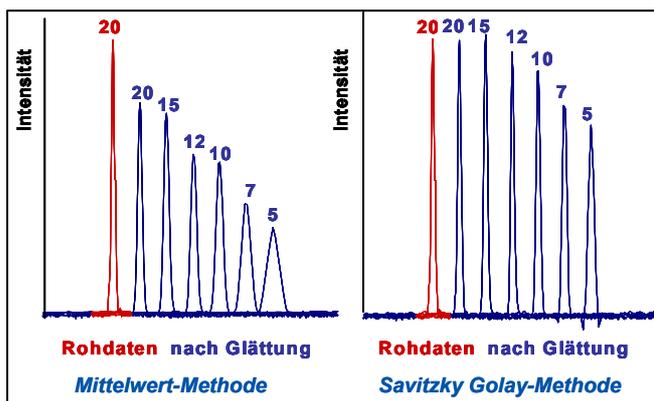


Bild 17 – Einfluss der Anzahl von Datenpunkten bei Signalglättung

8 Ermittlung von Verfahrenskennwerten

8.1 Kalibrierverfahren

In der Norm werden drei Kalibrierverfahren beschrieben:

- Kalibrierung mit externem Standard
- Kalibrierung mit internem Standard
- Kalibrierung nach dem Verfahren der Standardaddition

Bei den Kalibrierungen mit externem und internem Standard wird jeweils die HPLC-MS/MS-Messung kalibriert (Grundkalibrierung).

Bei der Ermittlung des Einzelergebnisses mit externer Kalibrierung wird das Gesamtverfahren bei jeder einzelnen Probe durch ein Wiederfindungsexperiment (Aufstockung) kontrolliert und das Ergebnis für den Analyten mit der Wiederfindungsrate korrigiert.

Bei Auswertung mit internem Standard werden die internen Standardsubstanzen jeder einzelnen Probe zugegeben. Über ihre Wiederfindungsraten wird das Gesamtverfahren kontrolliert und Matrixeffekte korrigiert. Analyten, für die keine geeigneten internen Standards verfügbar sind, müssen auf interne Standards anderer Substanzen bezogen werden (Tabelle 15). Der Bezug auf einen substanzfremden internen Standard ist durch Wiederfindungsraten abzusichern.

Tabelle 15 – Beispiele für Zuordnung von internen Standards

Analyt	Interner Standard
Clopyralid, Dicamba	Dicamba D4
Quinmerac, Mesotrion, Fluroxypyr, Sulcotrion, Nicosulfuron	Quinmerac D ₄
Bentazon	Bentazon-isopropyl D7
DNOC, Bromoxynil, Ioxynil	DNOC D5
2,4-D	2,4-D ¹³ C ₆
MCPA	MCPA D6
Dichlorprop	Dichlorprop ¹³ C ₆
2,4,5-T	2,4,5-T ¹³ C ₆
Mecoprop	Mecoprop D6
Fluazifop, 2,4-DB, MCPB, Fenoxaprop, Dinoterb, Haloxyfop	MCPB D6

Kalibrierungen mit externem oder internem Standard über das Gesamtverfahren wurden in der Norm nicht berücksichtigt, da sie aufwendiger sind und gegenüber den gewählten

Arbeitsweisen keine Vorteile aufweisen. Bei Ermittlung des Einzelergebnisses mit externem Standard müssten auch bei der Kalibrierung des Gesamtverfahrens zur Matrixkorrektur Wiederfindungsraten in jeder Probe durchgeführt werden, und bei der internen Standardisierung durchläuft der interne Standard ohnehin das Gesamtverfahren.

Neben der Kalibrierung nach ISO 8466-1 lässt die Norm Kalibrierungen mit 1- oder 2-Konzentrationsniveaus zu. Dabei sind mindestens 3 Messungen auf jedem Konzentrationsniveau durchzuführen, wobei für 1-Punkte-Kalibrierung keine Blindwerte vorkommen dürfen.

Nach Ergebnissen aus der Anwendung des Verfahrens ergeben sich die geringsten Abweichungen zu den Sollwerten bei 2-Punkte-Kalibrierung mit jeweils 3 Messungen am geringsten und höchstem Konzentrationsniveau des Arbeitsbereiches (Tabelle 16).

Tabelle 16 – Abweichungen vom Sollwert bei verschiedenen Kalibrierungen

Substanzname	ESTD_6Punkte (0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ng/ml)						ESTD_2Punkte (0,5, 5 ng/ml)						ESTD_1Punkt (5 ng/ml)					
	Sollwert 0,5 ng/ml			Sollwert 5 ng/ml			Sollwert 0,5 ng/ml			Sollwert 5 ng/ml			Sollwert 0,5 ng/ml			Sollwert 5 ng/ml		
	MW n=4 ng/ml	s ng/ml	ABW _{MW} %	MW n=4 ng/ml	s ng/ml	ABW _{MW} %	MW n=4 ng/ml	s ng/ml	ABW _{MW} %	MW n=4 ng/ml	s ng/ml	ABW _{MW} %	MW n=4 ng/ml	s ng/ml	ABW _{MW} %	MW n=4 ng/ml	s ng/ml	ABW _{MW} %
Clopyralid	0.46	0.05	-7.5	4.86	0.18	-2.9	0.50	0.05	0.0	5.00	0.18	0.0	0.55	0.05	10.5	5.00	0.18	0.0
Quinmerac	0.47	0.03	-6.0	4.76	0.20	-4.8	0.50	0.04	0.5	5.00	0.21	0.0	0.54	0.04	8.5	5.00	0.21	0.0
Dicamba d4	4.89	0.25	-2.1	4.86	0.12	-2.8	5.02	0.25	0.3	4.99	0.12	-0.3	5.04	0.25	0.7	5.00	0.12	0.1
Dicamba	0.49	0.05	-2.5	4.85	0.29	-3.0	0.50	0.06	0.5	5.00	0.31	0.0	0.53	0.06	6.5	5.00	0.30	0.0
Mesotrion	0.53	0.04	6.5	4.87	0.22	-2.7	0.50	0.05	0.0	5.00	0.22	0.0	0.49	0.04	-1.5	5.00	0.22	0.0
Fluroxypyr	0.49	0.08	-2.0	4.85	0.17	-3.1	0.50	0.08	0.0	5.00	0.18	0.0	0.51	0.08	2.0	5.00	0.18	0.0
Sulcotrion	0.53	0.04	5.0	4.93	0.09	-1.5	0.50	0.04	0.0	5.00	0.09	-0.1	0.47	0.04	-7.0	5.00	0.09	0.1
Nicosulfuron	0.52	0.03	4.5	5.01	0.11	0.2	0.50	0.02	0.0	5.00	0.11	-0.1	0.53	0.03	6.5	5.00	0.11	0.1
Bentazon d7	5.02	0.19	0.4	4.87	0.20	-2.7	5.08	0.19	1.5	4.93	0.20	-1.5	5.16	0.19	3.1	5.00	0.20	0.0
Bentazon	0.49	0.05	-2.0	4.98	0.03	-0.4	0.50	0.04	0.5	5.00	0.03	-0.1	0.52	0.04	3.5	5.00	0.03	0.1
Bromoxynil	0.50	0.06	-1.0	5.23	0.59	4.6	0.50	0.06	-0.5	5.00	0.56	0.0	0.60	0.06	19.5	5.00	0.54	0.0
DNOC d5	4.93	0.43	-1.4	4.54	0.38	-9.2	5.21	0.45	4.2	4.80	0.40	-4.3	5.43	0.47	8.7	5.00	0.42	0.1
DNOC	0.40	0.06	-20.0	4.85	0.13	-3.0	0.50	0.06	0.0	5.00	0.13	0.0	0.57	0.06	14.5	5.00	0.13	0.0
2,4-D ¹³ C ₆	5.18	0.05	3.6	4.55	0.25	-9.0	5.32	0.05	6.5	4.68	0.27	-6.9	5.69	0.05	13.9	5.00	0.28	0.0
2,4-D	0.55	0.06	9.5	4.86	0.16	-2.7	0.50	0.06	0.0	5.00	0.16	0.0	0.58	0.06	15.0	5.00	0.16	0.0
MCPA d6	5.19	0.27	3.8	4.79	0.20	-4.2	5.20	0.28	4.0	4.80	0.20	-4.2	5.42	0.29	8.3	5.00	0.21	0.1
MCPA	0.44	0.03	-12.5	4.80	0.21	-4.0	0.50	0.03	-0.5	5.00	0.21	0.0	0.57	0.03	13.5	5.00	0.21	0.1
Joxynil	0.45	0.04	-9.5	4.91	0.10	-1.9	0.50	0.04	0.0	5.00	0.10	-0.1	0.54	0.04	8.0	5.00	0.10	0.1
Dichlorprop d6	5.08	0.22	1.6	4.72	0.20	-5.6	5.19	0.23	3.7	4.82	0.21	-3.8	5.39	0.24	7.7	5.00	0.21	0.1
Dichlorprop	0.49	0.02	-1.5	4.90	0.09	-2.1	0.50	0.02	0.5	5.00	0.09	0.0	0.55	0.02	9.5	5.00	0.09	0.0
2,4,5-T	0.50	0.04	-1.0	4.98	0.29	-0.4	0.50	0.04	0.0	5.00	0.29	0.0	0.56	0.04	12.0	5.00	0.29	0.0
Mecoprop d6	5.11	0.22	2.2	4.70	0.38	-6.1	5.21	0.22	4.2	4.79	0.39	-4.4	5.44	0.23	8.7	5.00	0.41	0.0
Mecoprop	0.48	0.06	-4.5	4.78	0.29	-4.5	0.50	0.06	0.0	5.00	0.31	0.0	0.51	0.06	1.0	5.00	0.31	0.0
Fluazifop	0.50	0.04	-0.5	4.82	0.30	-3.7	0.50	0.04	-0.5	5.00	0.31	-0.1	0.53	0.05	5.5	5.00	0.31	0.1
2,4-DB	0.51	0.07	1.0	5.01	0.14	0.3	0.50	0.07	0.0	5.00	0.14	-0.1	0.55	0.07	9.0	5.00	0.14	0.0
MCPB d6	5.07	0.48	1.4	4.79	0.33	-4.3	5.15	0.49	2.9	4.86	0.34	-3.0	5.30	0.50	6.0	5.00	0.34	0.1
MCPB	0.47	0.01	-6.0	4.84	0.20	-3.3	0.50	0.01	0.0	5.00	0.20	0.0	0.53	0.01	6.0	5.00	0.20	0.0
2,4,5-TP	0.57	0.05	13.5	4.76	0.31	-4.9	0.50	0.05	0.0	5.00	0.34	-0.1	0.57	0.05	14.0	5.00	0.33	0.0
Fenoxaprop	0.47	0.02	-6.5	4.95	0.07	-1.0	0.50	0.02	-0.5	5.00	0.07	0.0	0.52	0.02	3.5	5.00	0.07	0.0
Haloxyfop	0.50	0.03	0.0	4.88	0.16	-2.5	0.50	0.03	0.0	5.00	0.17	0.0	0.51	0.03	1.0	5.00	0.17	0.0
Dinoterb	0.54	0.08	8.5	4.79	0.29	-4.3	0.50	0.09	-0.5	5.00	0.31	-0.1	0.83	0.08	66.0	5.00	0.29	0.0

8.2 Kalibriersubstanzen

Die Kalibriersubstanzen sind im Handel mit ausreichender Reinheit verfügbar (Tabelle 6). Bei der Herstellung von Einzellösungen aus Feststoffen ist die angegebene Reinheit entsprechend zu berücksichtigen. Die Richtigkeit der Stammlösung bzw. der Bezugslösungen ist immer durch eine unabhängige Lösung (Kontrollstandard) in den Messsequenzen zu prüfen. Dieser Kontrollstandard kann eine aus Einzellösungen selbst hergestellte Lösung oder eine im Handel bezogene Mischung der Analyten sein.

Tabelle 17 gibt die Ergebnisse eine Vergleichsuntersuchung an einem handelsüblichen PSM-Standard wieder, der jeweils unabhängig von den Kalibrierstandards in den Laboren war. Das Ergebnis entspricht mit Ausnahme von Nicosulfuron den Erwartungen (5.3).

Tabelle 17 – Prüfergebnis für einen handelüblichen PSM-Standard

Stoffname	Standard Ultra Scientific, CUS-8680, Lot CD-1920 Sollwerte: 100 µg/ml					
	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	MW	STABW
Clopyralid	97	94	102	82	94	9
Quinmerac	98	110	100	94	100	7
Mesotrion	110	99	98	101	102	5
Dicamba	103	99	100	96	100	3
Fluroxypyr	100	116	94	102	103	9
Sulcotrion	104	99	100	102	101	2
Nicosulfuron	71	198	100	58	106	63
Bentazon	99	99	102	106	102	3
Bromoxynil	98	96	118	105	104	10
DNOC	103	92	114	105	103	9
2,4-D	103	105	100	95	101	4
MCPA	100	104	100	98	101	3
Ioxynil	102	97	108	103	103	4
Dichlorprop	95	100	108	100	101	5
2,4,5-T	96	98	92	96	96	3
Mecoprop	98	97	100	99	99	1
Fluazifop	107	115	96	108	106	8
2,4-DB	100	98	94	101	98	3
MCPB	92	99	100	101	98	4
Fenoxaprop	99	111		103	104	6
Haloxyfop	100	100	104	101	101	2
Dinoterb	100	101	104	106	103	3

8.3 Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard

Tabelle 18 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 18 – Kalibrierdaten für die Grundkalibrierung mit externem Standard

Kalibrierbereich: 0,5 ng/ml – 5 ng/ml

Konzentrationsniveaus: 0,5, 1, 2, 3, 5 ng/ml

Substanzname	ESI-Mode	Datenpunkte	Steigung ml/ng	Achsenabschnitt	V _{x0} %	Nachweisgrenze ng/ml	Bestimmungsgrenze ng/ml	Regressionskoeffizient	V _{SR} % (5 ng/ml, n=5)	Massenkonzentration für S/N10:1. ng/ml V _{inj.} 10 µl
Clopyralid	N	8	126,5	23,9	7,6	0,52	1,9	0,9965	5,6	0,3
Quinmerac	P	10	3890	490	4	0,27	1,0	0,9990	3,9	0,1
Dicamba-D3	N	11	215,5	15,6	3,6	0,25	0,94	0,9992	6,5	0,21
Dicamba	N	8	135,5	5,08	4,7	0,32	1,2	0,9987	7,9	0,48
Mesotrion	P	15	2307	-7,4	4,5	0,31	1,1	0,9988	4,7	0,18
Fluroxypyr	P	8	2006	303	6	0,41	1,5	0,9978	6,2	0,1
Bentazon-isopropyl D7	N	7	471,9	76,1	5,5	0,38	1,4	0,9981	6,9	0,08
Bentazon	N	7	613,2	30,5	3,5	0,24	0,90	0,9992	6,3	0,08
Sulcotrion	P	20	2287	-183	4,8	0,33	1,2	0,9986	3,5	0,18
Nicosulfuron	P	11	3589	260	2,5	0,17	0,65	0,9996	4,2	0,01
DNOC D5	N	7	308,7	29,2	2,4	0,17	0,63	0,9996	6,2	0,48
DNOC	N	7	407,1	5,2	3,2	0,21	0,82	0,9994	3,8	0,11
Bromoxynil-13C6	N	n.a	3,5	0,75	26,8	1,8	8,4	0,9581	n.a.	n.a
Bromoxynil	N	8	60,69	14,8	6,1	0,42	1,5	0,9977	7,0	1,8
2,4-D 13C6	N	6	337,4	88,0	4,3	0,29	1,1	0,9988	9,1	0,16
2,4-D	N	6	290,7	89,6	6,6	0,45	1,6	0,9973	2,8	0,17
MCPA D6	N	6	156,7	23,9	7,0	0,48	1,7	0,9970	10,1	0,22
MCPA	N	8	406,1	48,5	2,1	0,14	0,56	0,9997	6,9	0,09
Ioxynil	N	8	206,2	-7,1	3,0	0,20	0,79	0,9940	4,2	0,2
Dichlorprop C13	N	9	381,8	44,9	2,5	0,17	0,65	0,9996	5,2	0,17
Dichlorprop	N	10	453,0	21,7	1,5	0,10	0,42	0,9999	5,7	0,17
2,4,5-T	N	9	392,5	30,5	1,8	0,13	0,49	0,9998	5,1	0,14
Mecoprop D3	N	10	430,9	29,9	3,2	0,22	0,82	0,9994	3,1	0,15
Mecoprop	N	10	485,0	70,2	3,6	0,24	0,93	0,9992	7,2	0,15
Fluazifop	P	8	4312	437,9	2,3	0,16	0,6	0,9997	4,2	0,007
2,4-DB	N	7	356,0	147,9	4,3	0,29	1,1	0,9989	7,1	0,14
MCPB	N	9	151,9	21,8	2,6	0,18	0,69	0,9996	8,3	0,28
Fenoxaprop	P	9	1059	49,6	1,8	0,12	0,48	0,9998	2,4	0,08
Haloxypop	P	9	2185	301	1,3	0,09	0,35	0,9999	1,9	0,03
Dinoterb	N	9	2347	403,8	2,7	0,18	0,70	0,9996	4,5	0,04

HPLC: HPLC-System Waters 2695
Säule: Zorbax Eclipse XDB-C18, 3,5 µm (100 x 2,1 mm)
Eluent: A: 0,1 V% Essigsäure/Wasser; B: 0,1 V% Essigsäure/Methanol
Gradient: 0 - 30 min: 20 V% B nach 90 V % B, linear; 30 - 40 min: 90 V% B, isokratisch
Posttime: 15 min 20 V% B, isokratisch
Fluss: 0,20 ml/min Temperatur: 45 °C
MS: MS/MS-Triplequad (Quattro Premier, Waters)
Kapillarspannung: 2,8 V; Extraktor: 3,0 V; RF Lens: 0 V; Quell-Temperatur: 100 °C; Cone Gas: 100 l N₂/h
Desolvation Temperatur: 200 °C; Desolvation Gas: 800 l N₂/h; Collision Gas: 0.3 ml Argon/min
Auflösung LM1/HM1: 14,0, Ion Energy 1: 0,5; Entrance Kollisionszelle: -1; Exit Kollisionszelle: 2
Auflösung LM2/HM2: 12,0; Ion Energy 2: 2,0

8.4 Rekalibrierung

Mit jeder Untersuchungsserie muss das Messsystem neu kalibriert werden, da die Responsewerte der Substanzen zwischen den Untersuchungsserien abhängig von der Kondition des Massenspektrometers meist unterschiedlich ausfallen.

9 Untersuchungen zur Richtigkeit und Präzision

9.1 Vergleichsuntersuchungen

Tabelle 19 gibt die Verfahrenskennndaten für die HPLC-MS/MS Messung wieder. Die Untersuchung wurde durchgeführt an einer Standardlösung der Firma LGC Standards, die mit einer Richtigkeit von $X_{ref} \pm 0,5 \%$ angegeben war. Die Massenkonzentrationen wurden jeweils durch vier parallele Messungen in den Laboren ermittelt. Die Lösung enthielt kein DNOC.

Tabelle 19 – Verfahrenskennndaten für die HPLC-MS/MS-Messung

Stoffname	l	n _g	n _A	n _{AP} %	X _{ref} µg/ml	X µg/ml	η %	S _R µg/ml	CV _R %	S _r µg/ml	CV _r %
Clopyralid	14	55	4	7.3	1.6	1.586	99.1	0.229	14.42	0.054	3.42
Quinmerac	14	54	0	0.0	0.2	0.236	118.0	0.053	22.35	0.011	4.77
Dicamba	14	54	0	0.0	1	1.07	107.0	0.2	18.69	0.062	5.76
Mesotrion	14	53	1	1.9	0.6	0.582	97.0	0.051	8.71	0.03	5.16
Fluroxypyr	14	53	2	3.8	0.4	0.445	111.3	0.072	16.09	0.017	3.79
Bentazon	12	51	6	11.8	0.1	0.122	122.0	0.028	23.12	0.005	4.45
Sulcotrion	14	55	1	1.8	1.4	1.416	101.1	0.127	8.96	0.07	4.95
Nicosulfuron	14	55	2	3.6		1.612		0.148	9.15	0.065	4.05
DNOC	war in der Lösung nicht enthalten										
Bromoxynil	14	51	0	0.0	1.2	1.241	103.4	0.136	10.97	0.046	3.74
2,4-D	13	51	4	7.8	0.1	0.104	104.0	0.015	14.82	0.006	5.88
MCPA	14	54	5	9.3	0.1	0.107	107.0	0.014	13.53	0.005	4.24
Ioxynil	14	51	2	3.9	1.2	1.229	102.4	0.17	13.83	0.034	2.77
2,4,5-T	15	55	1	1.8	0.8	0.806	100.8	0.177	21.92	0.035	4.32
Dichlorprop	14	55	5	9.1	0.6	0.662	110.3	0.103	15.59	0.019	2.9
Mecoprop	15	55	0	0.0	0.4	0.434	108.5	0.062	13.31	0.017	3.87
2,4-DB	14	55	4	7.3	0.4	0.426	106.5	0.067	15.63	0.022	5.25
MCPB	14	55	4	7.3	1.6	1.62	101.3	0.139	8.58	0.06	3.69
Fluazifop	14	55	4	7.3	0.2	0.213	106.5	0.032	15.1	0.009	4.37
Fenoxaprop	14	55	5	9.1	1.4	1.476	105.4	0.244	16.51	0.054	3.64
Haloxypop	12	55	7	12.7	1.6	1.602	100.1	0.15	9.34	0.059	3.71
Dinoterb	13	55	5	9.1	0.6	0.656	109.3	0.079	12.09	0.031	4.68
l	Anzahl Labore (ohne Ausreißer)					η	Wiederfindungsrate				
n _g	Anzahl der Einzelwerte					S _R	Vergleichsstandardabweichung				
n _a	Anzahl von Ausreißerwerten					CV _R	rel. Vergleichsstandardabweichung				
n _{AP}	Ausreißerwerte, in %					S _r	Wiederholstandardabweichung				
X _{ref}	Sollwert					CV _r	Rel. Wiederholstandardabweichung				
X	Gesamtmittelwert										

Die 2. Vergleichsuntersuchung erfolgte an zwei dotierten Trinkwasserproben. Die Sollwerte betragen 50 ng/l in der Probe 1 bzw. 200 ng/l in der Probe 2. Jeweils wurden 4 parallele Analysen über das Gesamtverfahren durchgeführt.

Tabelle 20 gibt die Verfahrenskenndaten wieder.

Tabelle 20 - Verfahrenskenndaten für die Untersuchung von Trinkwasser

Bedeutung der Symbole siehe Legende zu Tabelle 19

Stoffname	l	n _g	n _A	n _{AP} %	X _{ref} µg/ml	X µg/ml	η %	S _R µg/ml	CV _R %	S _r µg/ml	CV _r %
Clopyralid	6	18	0	0.0	0.050	0.051	102.0	0.009	18,89	0.007	14.19
Clopyralid	5	15	3	20.0	0.200	0.187	93.5	0.021	10.26	0.01	5.12
Quinmerac	6	18	3	16.7	0.050	0.049	98.0	0.008	16.94	0.002	4.16
Quinmerac	7	21	0	0.0	0.200	0.176	88.0	0.040	19.83	0.012	6.02
Dicamba	6	18	3	16.7	0.050	0.051	102.0	0.004	8.19	0.002	4.94
Dicamba	7	21	0	0.0	0.200	0.189	94.5	0.021	10.45	0.013	6.42
Mesotrion	6	18	3	16.7	0.050	0.043	86.0	0.005	9.65	0.001	2.71
Mesotrion	7	21	0	0.0	0.200	0.175	87.5	0.024	12.03	0.013	6.49
Fluroxypyr	7	21	0	0.0	0.050	0.047	94.0	0.010	19.54	0.007	13.19
Fluroxypyr	7	21	0	0.0	0.200	0.182	91.0	0.034	17.12	0.008	3.91
Bentazon	6	18	3	16.7	0.050	0.050	100.0	0.004	7.35	0.003	6.27
Bentazon	7	21	0	0.0	0.200	0.197	98.5	0.018	9.11	0.012	6.02
Sulcotrion	6	18	3	16.7	0.050	0.043	86.0	0.006	11.70	0.002	4.32
Sulcotrion	7	21	0	0.0	0.200	0.183	91.5	0.021	10.52	0.01	5.00
Nicosulfuron	7	21	0	0.0	0.050	0.044	88.0	0.009	18.25	0.006	11.81
Nicosulfuron	6	18	3	16.7	0.200	0.177	88.5	0.034	16.91	0.007	3.48
DNOC	6	18	3	16.7	0.050	0.044	88.0	0.006	12.18	0.003	6.13
DNOC	6	18	3	16.7	0.200	0.165	82.5	0.023	11.53	0.007	3.47
Bromoxynil	7	21	0	0.0	0.050	0.047	94.0	0.005	10.92	0.006	12.64
Bromoxynil	7	21	0	0.0	0.200	0.181	90.5	0.030	14.87	0.012	5.81
2,4-D	5	15	6	40.0	0.050	0.046	92.0	0.007	14.65	0.001	2.07
2,4-D	7	21	0	0.0	0.200	0.187	93.5	0.028	13.92	0.009	4.60
MCPA	6	18	3	16.7	0.050	0.050	100.0	0.009	17.19	0.002	3.80
MCPA	7	21	0	0.0	0.200	0.189	94.5	0.026	13.23	0.009	4.52
loxynil	6	18	3	16.7	0.050	0.037	74.0	0.008	15.83	0.003	6.06
loxynil	6	18	3	16.7	0.200	0.158	79.0	0.028	13.96	0.008	3.86
2,4,5-T	6	18	3	16.7	0.050	0.047	94.0	0.013	26.73	0.003	6.77
2,4,5-T	7	21	0	0.0	0.200	0.182	91.0	0.034	17.24	0.009	4.33
Dichlorprop	6	18	3	16.7	0.050	0.049	98.0	0.007	14.83	0.002	4.69
Dichlorprop	7	21	0	0.0	0.200	0.188	94.0	0.026	12.96	0.013	6.51
Mecoprop	6	18	3	16.7	0.050	0.050	100.0	0.009	17.05	0.003	3.87
Mecoprop	7	21	0	0.0	0.200	0.189	94.5	0.029	14.83	0.011	5.25
2,4-DB	6	18	3	16.7	0.050	0.041	82.0	0.015	29.38	0.004	7.35
2,4-DB	7	21	0	0.0	0.200	0.158	79.0	0.054	27.14	0.011	5.43
MCPB	7	21	0	0.0	0.050	0.041	82.0	0.014	28.57	0.006	11.96
MCPB	7	21	0	0.0	0.200	0.162	81.0	0.052	25.82	0.013	6.37
Fluazifop	6	18	3	16.7	0.050	0.048	96.0	0.005	10.18	0.001	2.75
Fluazifop	6	18	3	16.7	0.200	0.184	92.0	0.022	11.17	0.005	2.67
Fenoxaprop	5	15	3	20.0	0.050	0.027	54.0	0.012	23.88	0.003	6.47
Fenoxaprop	5	15	3	20.0	0.200	0.105	52.5	0.042	20.84	0.008	3.83
Haloxypop	7	21	0	0.0	0.050	0.046	92.0	0.014	28.62	0.007	14.18
Haloxypop	7	21	0	0.0	0.200	0.173	86.5	0.041	20.41	0.011	5.44
Dinoterb	5	15	0	0.0	0.050	0.047	94.0	0.021	41.48	0.008	15.05
Dinoterb	6	18	0	0.0	0.200	0.149	74.5	0.057	28.34	0.013	6.65

In einem Labor wurden die Massenkonzentrationen der Analyten in den Proben 1 und 2 mit den verschiedenen Quantifizierungsmethoden der Norm ermittelt. Bild 18 und 19 geben die Ergebnisse im Vergleich wieder und zeigen in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung.

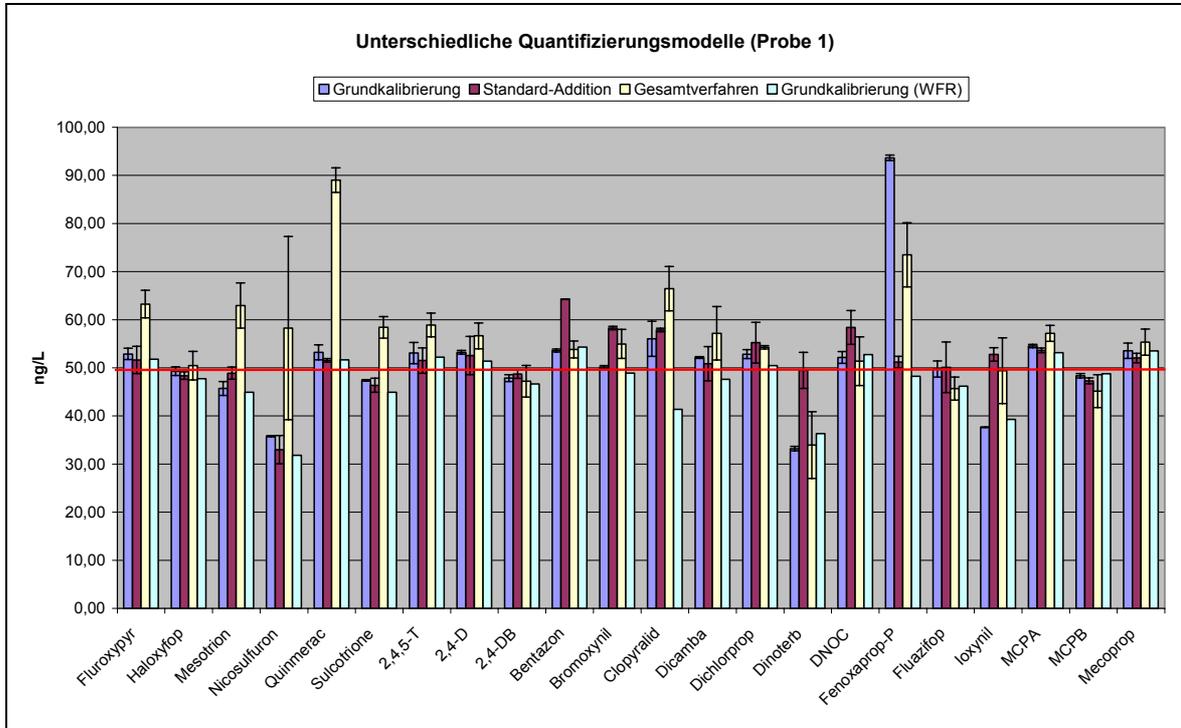


Bild 18: Vergleich verschiedener Quantifizierungsmethoden bei der Probe 1

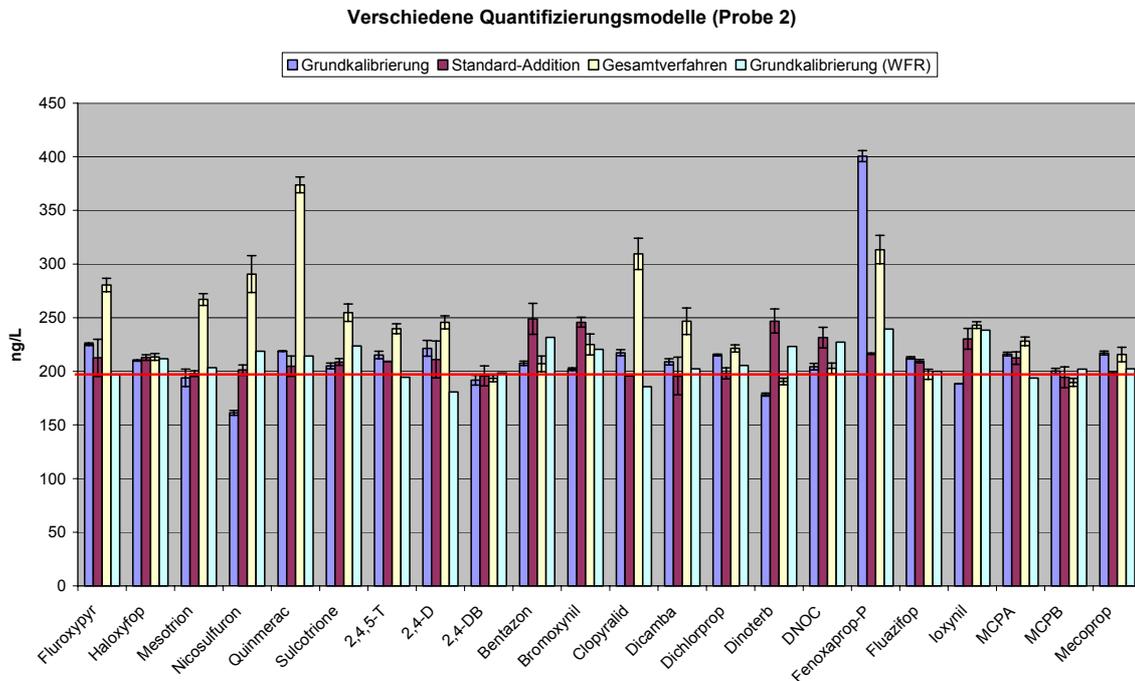


Bild 19: Vergleich verschiedener Quantifizierungsmethoden bei der Probe 2

9.2 Wiederfindungsraten von internen Standardsubstanzen

Bild 20 zeigt Wiederfindungsraten von 6 internen Standards aus der Anwendung des Verfahrens bei Oberflächenwasser. Untersucht wurden rund 300 Proben von Rhein, Sieg, Wupper, Erft, Ruhr, Emscher, Lippe, Kanäle, Ems, Weser, Rur, Niers, und Schwalm. Hierbei handelt es sich zum Teil um Gewässer mit einem hohen Abwasseranteil. Die Auswertung der Wiederfindungsraten ergab im einzelnen folgende Mittelwerte und Standardabweichungen: Dicamba-d4: MW 90 %, STAW 12 %; Bentazon-isopropyl-d7: MW 89 %, STAW 12 %; MCPA-d6: 75 %, STAW 12 %; 2,4-D ¹³C₆: MW 80 %, STAW 14 %; Mecoprop-d6: MW 80 %, STAW 10 %; Dichlorprop ¹³C₆: MW 85 %, STAW 12 %.

Gewässertypische Wiederfindungsraten wurden nicht beobachtet. Eine Abhängigkeit der Wiederfindungsrate von der Retentionszeit des internen Standards konnte nicht festgestellt werden. Überbefunde traten häufiger auf, als zu geringe Wiederfindungsraten.

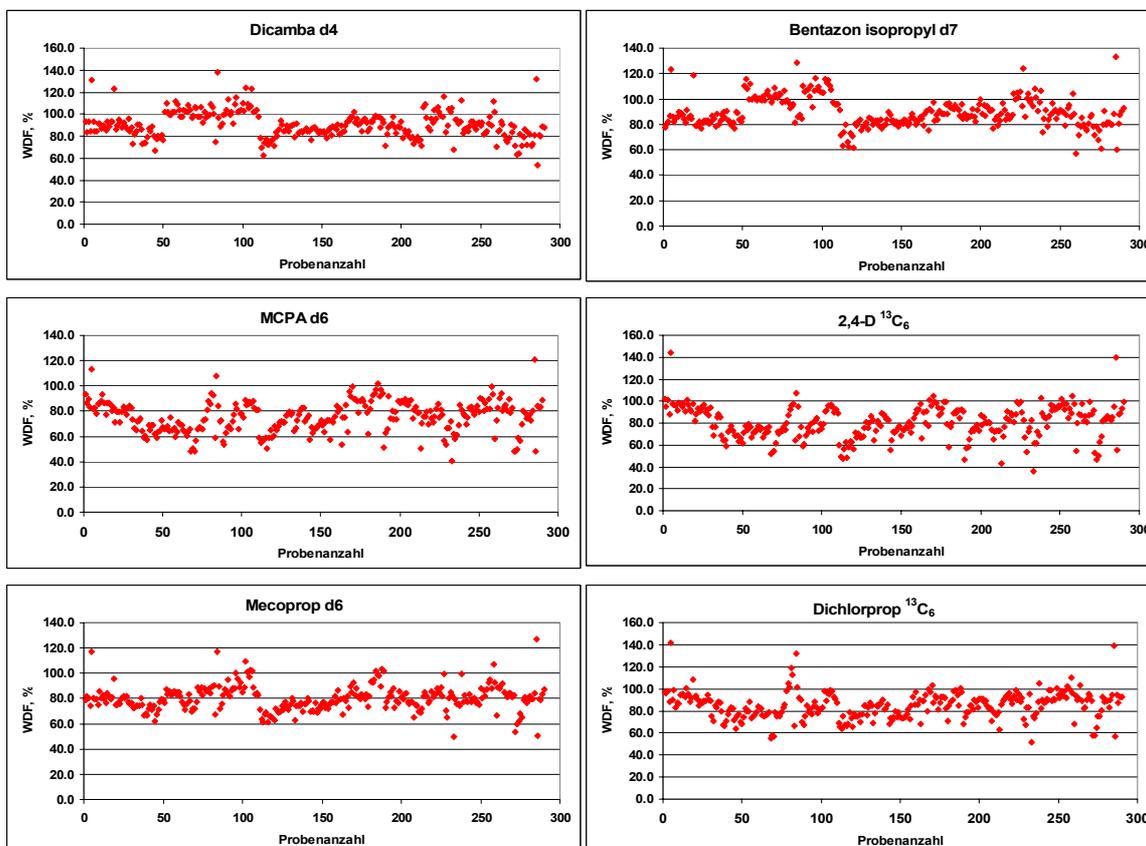


Bild 20 – Wiederfindungsraten von internen Standardsubstanzen aus der Untersuchung von Oberflächengewässern

Arbeitsbedingungen Probenvorbereitung:

Festphasenmaterial: Bakerbond SDB-2, 30 mg, 20-ml-Trichterkartusche

Konditionierung: 2 ml Methanol, 2 ml Wasser, pH3 /HCOOH

Probe: 10 ml, pH 3 / HCOOH, $\rho_{IS,i} = 0,25 \mu\text{g/l}$, Fluss etwa 5 ml/min, hydrostatisch

Waschen: 2 ml Wasser, pH 3 / HCOOH, keine Trocknung

Elution: 1) 1 ml 0,5 V% NH₃ in Ethylacetat-Aceton 1:1, 10 min Einwirkzeit
2) 1 ml 0,5 V% NH₃ in Ethylacetat-Methanol 1:1, 10 min Einwirkzeit
Fluss etwa 1 ml/min hydrostatisch

Aufarbeitung: Abblasen mit N₂ zur Trockene, Rückstand in 500 μl Methanol-Wasser 2:8, Filtration über reg. Cellulose, 0,45 μm

10 Robustheit

10.1 Extraktion

Geprüft wurde der Einfluss von verschiedenen Arbeitsschritten bei der Extraktion unter Verwendung von Isolute ENV+. Das Nichteinhalten von Einwirkzeiten oder auch das kurzzeitige Trockenlaufen der Extraktionssäule hat sich bei den Untersuchungen als un-kritisch erwiesen (Tabelle 21).

Tabelle 21 – Robustheit der Festphasenextraktion

Substanzen	Durchführung		nach Vorschrift		ohne Einwirkzeit		mit Trockenlaufen, ohne Einwirkzeit		mittlere WDF (%)	mittlere STABW (%)
	% WDF (N=3)	% STABW	% WDF (N=3)	% STABW	% WDF (N=3)	% STABW				
Clopyralid	78.5	0.8	74.4	2.6	80.4	4.6	77.8	1.9		
Quinmerac	92.4	0.1	92.4	1.7	97.3	6.7	94.1	3.4		
Mesotrion	84.3	2.2	81.8	0.8	89.6	3.2	85.3	1.3		
Dicamba d4	87.2	2.3	85.2	6.7	80.4	2.6	84.2	2.5		
Dicamba	85.3	4.9	82.3	4.6	85.7	12.1	84.4	4.3		
Fluroxypyr	85.8	1.2	86.1	3.7	92.1	5.6	88.0	2.2		
Sulcotrion	90.8	2.6	91.5	0.5	99.6	8.2	93.9	4.0		
Nicosulfuron	90.0	2.8	87.3	1.3	94.2	5.4	90.5	2.1		
Bentazon-isopropyl d7	89.9	4.2	86.3	3.3	89.9	8.5	88.7	2.8		
Bentazon	87.7	3.5	83.7	4.7	93.8	10.0	88.4	3.5		
DNOC d5	72.4	9.4	73.7	7.2	85.2	13.0	77.1	2.9		
DNOC	64.6	9.5	62.1	2.4	76.7	12.6	67.8	5.2		
Bromoxynil	87.4	6.8	83.9	6.6	103.1	8.9	91.5	1.3		
2,4-D ¹³ C ₆	95.8	2.7	91.1	3.4	100.6	6.5	95.8	2.0		
2,4-D	88.7	1.3	89.8	3.4	96.4	13.2	91.6	6.4		
MCPA d6	102.0	3.8	99.6	6.6	101.3	8.6	100.9	2.4		
MCPA	98.2	0.4	88.5	5.6	101.3	11.3	96.0	5.5		
Ioxynil	81.7	3.0	80.0	5.9	90.7	7.6	84.1	2.4		
Dichlorprop d6	90.7	4.2	85.2	4.8	89.5	9.9	88.5	3.2		
Dichlorprop	93.1	3.0	86.9	5.5	101.5	4.4	93.8	1.2		
2,4,5-T	90.2	1.2	84.0	4.6	89.2	6.1	87.8	2.5		
Mecoprop d6	95.6	5.3	93.6	1.8	104.0	6.4	97.7	2.4		
Mecoprop	94.6	4.9	83.9	2.1	99.5	6.8	92.7	2.4		
Fluazifop	93.8	2.1	91.7	3.8	96.9	9.6	94.2	4.0		
2,4-DB	84.0	3.7	84.7	5.4	94.6	15.6	87.8	6.5		
MCPB d6	93.1	6.2	82.2	4.6	92.7	4.6	89.4	0.9		
MCPB	87.1	3.8	83.3	12.6	89.2	6.4	86.6	4.5		
2,4,5-TP	90.3	6.7	88.8	5.2	91.4	7.9	90.2	1.4		
Fenoxaprop	84.7	1.9	76.8	3.0	90.2	9.7	83.9	4.2		
Haloxifop	91.3	3.1	91.5	3.3	95.6	7.3	92.8	2.4		
Dinoterb	61.7	7.0	57.1	1.0	69.9	12.3	62.9	5.7		

Arbeitsbedingungen: ohne Vakuum, alle Flüsse hydrostatisch, bis 5 ml/min

Festphase: Isolute ENV+, 25 mg, 1-ml-Kartusche
 Konditionierung: 2 ml Methanol, Einwirkzeit: 10 min, 2 ml Wasser, pH 3, HCOOH
 Probe: 10 ml Reinstwasser ($\rho_i = 0,25 \mu\text{g/L}$), pH 3, HCOOH
 Waschen: 2 ml Wasser, pH 3, HCOOH
 Trocknung: keine, freies Wasser abgesaugt
 Elution: 1, 5 ml 0,5 % NH₃ in Ethylacetat-Aceton 1:1, Einwirkzeit: 10 min
 1, 5 ml 0,5 % NH₃ in Ethylacetat-Methanol 1:1, Einwirkzeit: 10 min
 Aufarbeitung: Einengen zur Trockene, Rückstand lösen in 500 μl Methanol-Wasser 2:8, Filtration über reg. Cellulose (0,45 μm)

10.2 MS/MS – Messung

Bei der Probenvorbereitung und der Extraktion wird Ameisensäure zur Einstellung des pH-Wertes der Probe und der Waschlösung für das Festphasenmaterial verwendet. Hier- auf kann nicht verzichtet werden.

Tabelle 22 zeigt, dass die Gegenwart von Ameisensäure in der Messlösung zur Unterdrückung der Ionisation der phenolischen Verbindungen DNOC, Bromoxynil, Ioxynil und Dinoterb führen kann. Die Folge sind geringere Wiederfindungsraten.

Diese Störung tritt bei Verwendung von Ammoniak im Elutionsmittel ($\geq 0,5\%$) meist nicht auf. Soweit die Gegenwart von Ammoniak nicht für die Desorption der Stoffe von der Festphase erforderlich ist, kann das Eluat vor dem Einengen auch mit Ammoniak versetzt werden (Beispiel siehe Tabelle 11 und 12).

Tabelle 22 – Einfluss von Ameisensäure auf die Wiederfindungsraten

Wiederfindungsraten nach Aufarbeitung dotierter Lösungen									
Vorlage	2 ml Methanol-Aceton 6:4, dotiert mit Analyten, ($\rho_1 = 50 \text{ ng/L}$)								
Zugabe	ohne Zusatz n=2		100 μl HCOOH pH 2.5 n=2		10 μl HCOOH 100 %	100 μl Wasser	0.5 V% NH ₃	100 μl HCOOH pH 2.5 0.5 % NH ₃ 1.0 % NH ₃	
Stoffe									
Clopyralid	92	85	94	91	93	88	104	90	91
Quinmerac	100	102	102	105	102	100	105	106	102
Mesotrion	88	87	91	89	92	86	93	94	91
Dicamba d4	99	99	87	100	85	93	94	102	104
Dicamba	86	98	100	101	93	88	96	111	85
Fluroxypyr	95	102	104	101	104	100	103	101	98
Sulcotrion	91	91	91	94	98	89	97	101	96
Nicosulfuron	96	97	99	95	103	95	100	99	93
Bentazon d7	87	95	89	95	98	92	86	87	93
Bentazon	84	87	85	95	89	87	95	97	97
DNOC d5	91	101	28	31	22	96	92	92	99
Bromoxynil	93	96	66	62	57	116	96	101	89
DNOC	86	90	32	35	24	80	96	94	86
2,4-D ¹³ C ₆	102	98	103	95	102	100	93	97	106
2,4-D	102	98	116	110	110	95	107	114	104
MCPA d6	96	98	90	100	85	107	89	102	104
MCPA	101	103	94	111	93	100	109	111	106
Ioxynil	87	91	64	71	66	85	95	92	93
Dichlorprop d6	96	93	92	101	90	92	95	93	97
Dichlorprop	92	98	96	102	94	89	102	104	104
2,4,5-T	106	98	94	93	100	100	106	108	96
Mecoprop d6	91	100	108	100	94	92	92	106	99
Mecoprop	98	85	90	96	92	100	101	97	95
Fluazifop	97	98	107	98	112	95	102	102	98
2,4-DB	96	96	87	101	98	109	113	100	108
MCPB d6	85	84	83	85	99	101	87	82	82
MCPB	90	96	93	92	102	95	105	103	103
2,4,5-TP	91	90	95	94	95	89	92	96	92
Fenoxaprop	97	98	53	73	76	97	104	98	96
Haloxifop	95	98	86	88	106	94	99	100	98
Dinoterb	86	87	12	11	28	86	93	69	81

11 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

Am Validierungsringversuch zu DIN 38407-35 haben 19 Laboratorien teilgenommen, 18 hiervon haben Ergebnisse abgegeben.

Zur Einübung in das Analysenverfahren wurden den Laboratorien das Manuskript und das Validierungsdokument zum Normentwurf etwa zwei Monate vor Durchführung des Ringversuches zur Verfügung gestellt.

11.1 Durchführung

Der Ringversuch wurde an 4 Proben durchgeführt:

Probe 1: Standardlösung in Acetonitril

Probe 2: Trinkwasser, aufgestockt mit den Analyten

Probe 3: Grundwasser, aufgestockt mit den Analyten

Probe 4: Oberflächenwasser, aufgestockt mit den Analyten

Zusätzlich zu den Proben wurde ein Kontrollstandard mit bekannten Massenkonzentrationen für die Prüfung der Kalibrierung zur Verfügung gestellt.

Nach Möglichkeit sollte der vollständige Parameterumfang der Norm untersucht werden:

Clopyralid, Quinmerac, Mesotrion, Dicamba, Fluroxypyr, Sulcotrion, Bentazon, Nicosulfuron, DNOC, Bromoxynil, 2,4-D, Ioxynil, MCPA, Dichlorprop, 2,4,5-T, Mecoprop, Fluazifop, 2,4-DB, MCPB, Fenoxaprop, Haloxyfop, Dinoterb

Da die Anforderungen hinsichtlich des Untersuchungsspektrums bei Pflanzenschutzmittelwirkstoffen regional sehr unterschiedlich sein können, war dies jedoch keine Bedingung für eine Teilnahme am Ringversuch.

Die Proben wurden am 20.01.2009 an die Laboratorien versendet. Der Beginn der Analytik war auf den 22.01.2009 datiert. Der Termin für die Mitteilung der Ergebnisse wurde wegen vereinzelter Gerätestörungen auf den 13.02.2009 verlängert.

11.2 Herstellung der Ringversuchsproben

Probe 1 und die Dotierlösungen für die Wasserproben wurden aus Einzellösungen der Analyten, hergestellt durch Einwaage der Reinsubstanzen, zubereitet. Die Richtigkeit der Massenkonzentrationen in den fertigen Mischungen wurden mit einer unabhängigen Standardlösung geprüft und bestätigt.

Probe 1 wurde aus einem Ansatz in CERTAN-Flaschen abgefüllt und die Flaschen mit der Lösung zur Kontrolle der Dichtigkeit ausgewogen. Das Prüfgewicht wurde den teilnehmenden Laboratorien zusammen mit den Proben übermittelt.

Die Proben 2, 3, und 4 wurden am 19.01.2009 hergestellt. Den Proben wurden einheitlich jeweils 3 g Natriumthiosulfat auf 50 l zugegeben. Die Dotierung der Analyten erfolgte durch Zugabe von 25 ml der jeweiligen Dotierlösung in Acetonitril.

Die abgefüllten Proben wurden bis zum Versand kühl gelagert.

Angaben zu den Originalproben der Proben 2, 3 und 4 enthält Tabelle 23.

Tabelle 23: Abgaben zur Herkunft und zur Beschaffenheit der Ringversuchsproben

	Einheit	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Herkunft		Trinkwasser, Düsseldorf	Oberflächenahes Grundwasser, Neuss	Oberflächenwasser, Rhein, bei Düsseldorf
Probenahme		19.01.2009	16.01.2009	16.01.2009
pH-Wert		7,4	7,2	7,8
TOC	mg/l	< 0,50	1,1	2,2
Leitfähigkeit	mS/m	64	84	66
Fe	µg/l	26	1200	155
Mn	µg/l	0,84	1400	20
Ca	mg/l	81	140	76
Mg	mg/l	13	16	12
Wasserhärte	°dH	14	23	13

Die Originalproben wurden mit jeweils 3 parallelen Analysen auf die Anwesenheit der Analyten untersucht. Dabei ergaben sich nur für die Probe 4 bei einigen Wirkstoffe Massenkonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenzen:

Sulcotrion 0,070 µg/l, Bentazon 0,015 µg/l, Mecoprop 0,018 µg/l.

11.3 Ergebnisse

Von den meisten Laboratorien wurden Ergebnisse für alle Parameter angegeben.

Bild 19 gibt einen Überblick zu der angewandten Arbeitsweise, den analysierten Parametern und den Ergebnissen, die nicht bei der Auswertung berücksichtigt werden konnten.

Mit Anreicherung mittels Festphasenextraktion haben 13 Laboratorien gearbeitet, 5 haben die Wasserprobe direkt injiziert. Beide Arbeitsweisen sind nach der Norm zugelassen.

Bei der anreicherungsfreien Bestimmung betrug das Injektionsvolumen in allen Fällen 100 µl. Wegen ihrer vergleichsweise geringen Empfindlichkeit konnten die Wirkstoffe Clopyralid und Dicamba dabei nicht immer quantifiziert werden.

Nach der Norm muss die Wiederfindungsrate von internen Standards oder der Analyten bei Aufstockung in einem Bereich von 50 – 100 % liegen. Ergebnisse, die von dieser Vorgabe deutlich abweichen, konnten bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden.

Bei einzelnen Laboratorien traten Blindwerte bei Dinoterb auf, so dass für diesen Wirkstoff teilweise kein Ergebnis angegeben werden konnte. Diese Störungen sind bekannt und treten hin und wieder auf. Die Quelle dieser Blindwerte konnte jedoch noch nicht ermittelt werden. Nach den Kriterien der Norm für die Bestätigung einer Substanz, muss davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Dinoterb handelt.

Die Übersicht in Bild 21 zeigt, dass 11 Laboratorien mit interner Standardisierung quantifiziert haben, wobei die Anzahl der internen Standards sehr unterschiedlich ausfällt. Bei den übrigen Laboratorien wurden die Ergebnisse meist mit der Wiederfindungsrate der Analyten, ermittelt durch Aufstockung der Proben, korrigiert.

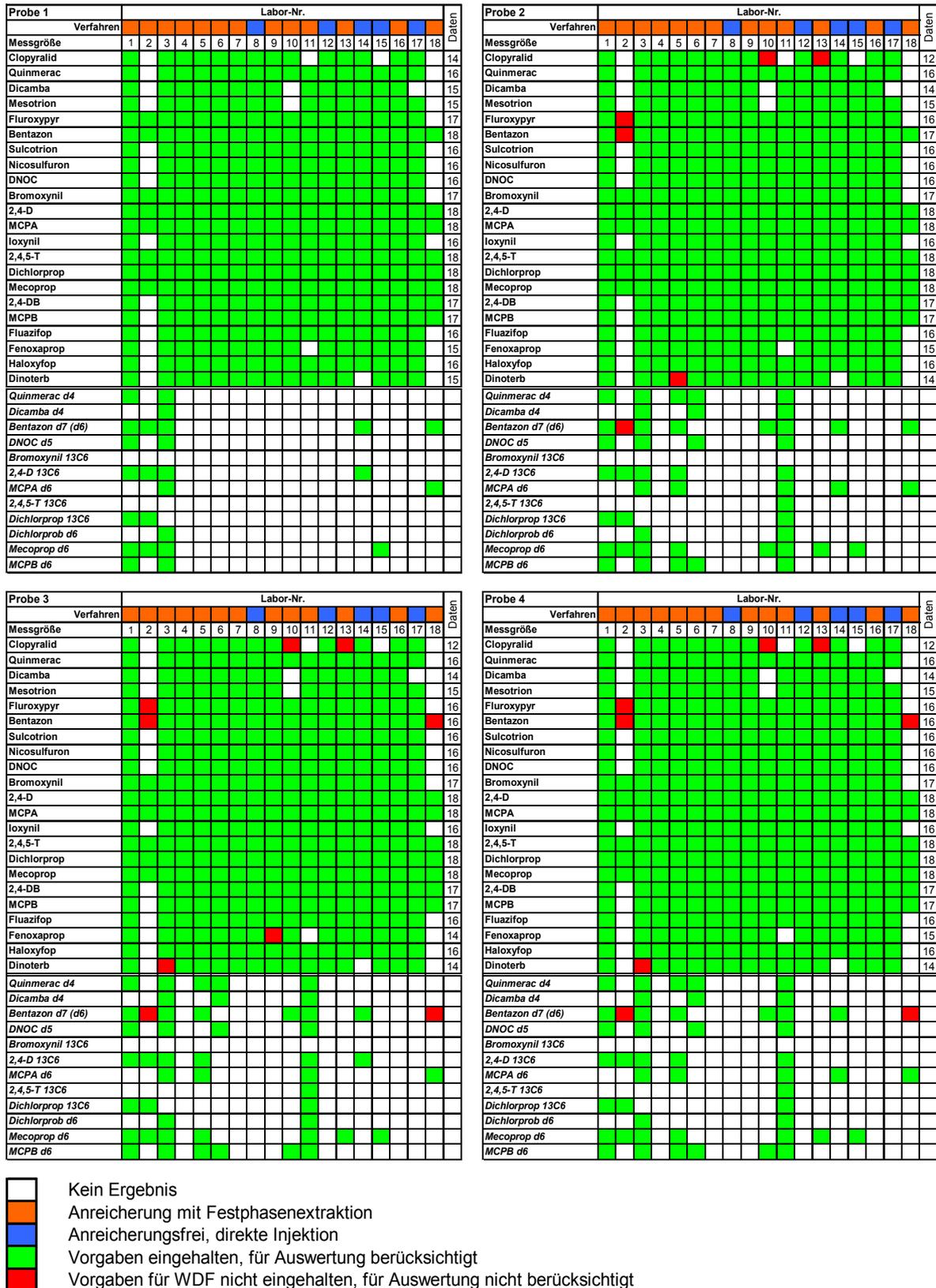


Bild 21 – Übersicht zur Arbeitsweise und Parametern beim Ringversuch

11.3.1 Verfahrenskennndaten

Der Ringversuch wurde ausgewertet nach DIN 38402-42 bzw. DIN ISO 5725-2. Tabellen 24-27 geben die Verfahrenskennndaten wieder.

Die Verfahrenskennndaten zeigen, dass der Ringversuch mit wenigen Ausnahmen für alle 4 Proben recht zufriedenstellend ausgefallen ist.

Die für die HPLC-MS/MS-Messung ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten liegen in einem Bereich von 7,8 % - 20,5 %. Dabei sind Werte von < 10 % als gut und von < 15% als üblich zu bewerten (Tabelle 24). Die Wiederfindungsraten und die Wiederholvariationskoeffizienten sind durchweg zufriedenstellend. Auffallend ist der relativ hohe Anteil der Ausreißerwerte bei Nicosulfuron, der auf die begrenzte Stabilität des Wirkstoffes, besonders in Gegenwart von Methanol, zurückzuführen ist. Hierfür dürften im Wesentlichen die verwendeten Stamm- und Kalibrierlösungen maßgeblich sein.

Tabelle 24: Verfahrenskennndaten für die HPLC-MS/MS-Messung

Probe 1, Standard

Wirkstoff	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
2,4-D	18	54	0,0	0,243	0,250	97,3	0,0430	17,7	0,0141	5,8
2,4-DB	17	51	0,0	0,982	0,999	98,3	0,0928	9,4	0,0424	4,3
2,4,5-T	17	51	5,6	0,356	0,375	94,9	0,0560	15,7	0,0134	3,8
Bentazon	17	51	5,6	0,143	0,125	114,4	0,0233	16,3	0,0055	3,9
Bromoxynil	16	47	7,8	0,654	0,626	104,5	0,0507	7,8	0,0219	3,4
Clopyralid	14	42	0,0	0,907	1,001	90,6	0,1857	20,5	0,0375	4,1
Dicamba	14	42	6,7	0,724	0,750	96,6	0,0785	10,8	0,0239	3,3
Dichlorprop	18	54	0,0	0,247	0,250	98,8	0,0280	11,3	0,0122	4,9
Dinoterb	15	45	6,3	0,365	0,376	97,1	0,0587	16,1	0,0097	2,7
DNOC	14	42	12,5	0,763	0,751	101,6	0,0653	8,6	0,0171	2,2
Fenoxaprop	14	42	6,7	0,752	0,749	100,3	0,0732	9,7	0,0177	2,4
Fluazifop	16	48	0,0	0,243	0,250	97,4	0,0250	10,3	0,0083	3,4
Fluroxypyr	16	48	5,9	0,481	0,501	96,1	0,0663	13,8	0,0233	4,8
Haloxypop	15	45	6,3	0,244	0,250	97,7	0,0245	10,0	0,0067	2,8
loxynil	15	45	6,3	0,516	0,500	103,1	0,0442	8,6	0,0197	3,8
MCPA	18	54	0,0	0,369	0,375	98,3	0,0638	17,3	0,0134	3,6
MCPB	16	48	5,9	0,872	0,874	99,8	0,0916	10,5	0,0264	3,0
Mecoprop	17	51	5,6	0,497	0,500	99,4	0,0453	9,1	0,0177	3,6
Mesotrion	15	45	6,3	0,229	0,249	92,1	0,0289	12,6	0,0083	3,6
Nicosulfuron	12	36	25,0	0,264	0,250	105,8	0,0399	15,1	0,0044	1,7
Quinmerac	16	48	0,0	0,125	0,125	99,7	0,0219	17,6	0,0040	3,2
Sulcotrion	15	45	6,3	0,368	0,375	98,1	0,0316	8,6	0,0095	2,6

l Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
n Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
*n*_{AP} Ausreißeranteil in %
 \bar{x} Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch in µg/ml (Probe 1) bzw. µg/l (Proben 2 bis 4)
*x*_{soll} Sollwert in µg/ml (Probe 1) bzw. µg/l (Proben 2 bis 4)
 η Wiederfindungsrate in %
*s*_R Vergleichsstandardabweichung in µg/ml bzw. µg/l
*CV*_R Vergleichsvariationskoeffizient in %
*s*_r Wiederholstandardabweichung in µg/ml bzw. µg/l
*CV*_r Wiederholvariationskoeffizient in %

Bei der Probe 2 (Tabelle 25) fallen die Vergleichsvariationskoeffizienten im Mittel nicht viel höher aus, als bei der Probe 1. Berücksichtigt man, dass größtenteils eine Probenvorbereitung voraus ging und die Massenkonzentrationen im Bereich der unteren Anwendungsgrenze des Verfahrens lagen, wird deutlich, welchen Anteil die HPLC-MS/MS-Messung an der Unschärfe des Ergebnisses hat. Der höhere Vergleichsvariationskoeffizient für Dinoterb ist den Störungen durch Blindwerte zuzuschreiben. Bei Fenoxaprop dürfte die Instabilität des Wirkstoffes bei pH-Werten < 4 hierfür verantwortlich sein. Die Proben müssen deshalb nach dem Ansäuern direkt weiter aufgearbeitet werden, um Verluste bei Fenoxaprop zu vermeiden.

Tabelle 25: Verfahrenskenndaten für die Matrix Trinkwasser

Probe 2, aufgestockt

Wirkstoff	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
2,4-D	18	54	0,0	0,051	0,050	102,0	0,0067	13,1	0,0033	6,6
2,4-DB	17	51	0,0	0,057	0,062	91,3	0,0083	14,7	0,0038	6,7
2,4,5-T	18	54	0,0	0,061	0,063	97,4	0,0102	16,6	0,0032	5,2
Bentazon	17	51	0,0	0,054	0,050	107,6	0,0059	11,0	0,0037	6,9
Bromoxynil	15	45	11,8	0,062	0,063	98,4	0,0115	18,5	0,0027	4,4
Clopyralid	11	33	8,3	0,059	0,063	93,0	0,0100	17,1	0,0031	5,3
Dicamba	14	42	6,7	0,065	0,062	105,2	0,0104	16,0	0,0058	8,8
Dichlorprop	18	54	0,0	0,051	0,050	102,9	0,0067	13,1	0,0034	6,5
Dinoterb	13	39	13,3	0,071	0,063	113,1	0,0179	25,1	0,0032	4,4
DNOC	16	48	0,0	0,065	0,063	102,4	0,0089	13,8	0,0049	7,7
Fenoxaprop	15	45	0,0	0,051	0,050	102,7	0,0133	25,9	0,0045	8,7
Fluazifop	15	45	0,0	0,050	0,050	100,4	0,0053	10,6	0,0024	4,7
Fluroxypyr	15	45	6,3	0,052	0,050	103,1	0,0083	16,1	0,0027	5,3
Haloxypop	16	48	0,0	0,050	0,050	100,9	0,0087	17,2	0,0030	6,0
loxynil	13	39	18,8	0,059	0,062	95,6	0,0058	9,8	0,0030	5,0
MCPA	18	54	0,0	0,051	0,050	101,3	0,0064	12,7	0,0023	4,6
MCPB	17	51	0,0	0,057	0,062	91,4	0,0069	12,2	0,0044	7,8
Mecoprop	18	54	0,0	0,051	0,050	102,4	0,0042	8,2	0,0026	5,0
Mesotrion	16	48	0,0	0,060	0,062	97,3	0,0089	14,8	0,0029	4,8
Nicosulfuron	15	45	6,3	0,050	0,050	99,2	0,0077	15,6	0,0037	7,5
Quinmerac	16	48	0,0	0,062	0,063	98,4	0,0091	14,7	0,0039	6,3
Sulcotrion	16	48	0,0	0,061	0,062	98,1	0,0076	12,4	0,0027	4,4

Legende siehe Tabelle 24

Die Verfahrenskenndaten für Grundwasser (Probe 3, Tabelle 26) und Oberflächenwasser (Probe 4, Tabelle 27) sind weitgehend mit den Daten der Probe 2 vergleichbar. Matrixeffekte sind nicht erkennbar.

Bei der Grundwasserprobe fallen wieder die Wirkstoffe Fenoxaprop und Nicosulfuron auf. Die Überbefunde bei den Wiederfindungsraten für Bentazon, Mecoprop und Sulcotrion bei der Probe 4 sind durch die Vorbelastung der Oberflächenwasserprobe zu erklären.

Tabelle 26: Verfahrenskenndaten für die Matrix Grundwasser

Probe 3, aufgestockt

Wirkstoff	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
2,4-D	18	54	0,0	0,103	0,100	102,7	0,0134	13,1	0,0063	6,2
2,4-DB	17	51	0,0	0,116	0,125	92,5	0,0267	23,1	0,0073	6,3
2,4,5-T	17	51	5,6	0,122	0,125	97,6	0,0237	19,4	0,0044	3,6
Bentazon	16	48	0,0	0,104	0,100	104,3	0,0158	15,2	0,0043	4,1
Bromoxynil	16	48	5,9	0,104	0,100	104,0	0,0263	25,3	0,0059	5,7
Clopyralid	11	33	8,3	0,130	0,125	104,4	0,0199	15,2	0,0061	4,7
Dicamba	15	45	0,0	0,108	0,100	108,4	0,0147	13,5	0,0097	9,0
Dichlorprop	18	54	0,0	0,102	0,100	101,9	0,0199	19,5	0,0058	5,7
Dinoterb	14	42	6,7	0,132	0,125	105,7	0,0184	14,0	0,0058	4,4
DNOC	15	45	6,3	0,125	0,125	99,7	0,0229	18,4	0,0057	4,6
Fenoxaprop	14	42	0,0	0,094	0,100	93,8	0,0260	27,7	0,0092	9,8
Fluazifop	16	48	0,0	0,102	0,100	101,5	0,0148	14,6	0,0055	5,4
Fluroxypyr	13	39	18,8	0,095	0,100	95,3	0,0161	16,9	0,0054	5,7
Haloxypop	16	48	0,0	0,093	0,100	92,5	0,0171	18,5	0,0056	6,1
loxynil	15	45	6,3	0,098	0,100	97,8	0,0147	15,0	0,0076	7,8
MCPA	18	54	0,0	0,105	0,100	105,2	0,0117	11,1	0,0054	5,1
MCPB	16	48	5,9	0,112	0,125	89,7	0,0123	11,0	0,0081	7,2
Mecoprop	18	54	0,0	0,103	0,100	102,8	0,0089	8,6	0,0040	3,9
Mesotrion	15	45	6,3	0,116	0,125	93,2	0,0157	13,5	0,0063	5,4
Nicosulfuron	12	36	25,0	0,103	0,100	102,9	0,0087	8,5	0,0053	5,2
Quinmerac	16	48	0,0	0,105	0,100	104,6	0,0131	12,5	0,0045	4,3
Sulcotrion	15	45	6,3	0,114	0,125	91,4	0,0131	11,5	0,0062	5,5

Legende siehe Tabelle 24

Tabelle 27: Verfahrenskenndaten für die Matrix Oberflächenwasser

Probe 4, aufgestockt

Wirkstoff	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
2,4-D	18	54	0,0	0,200	0,188	106,6	0,0262	13,1	0,0094	4,7
2,4-DB	17	51	0,0	0,217	0,225	96,6	0,0362	16,6	0,0116	5,3
2,4,5-T	17	51	5,6	0,230	0,225	102,0	0,0487	21,2	0,0080	3,5
Bentazon	16	48	0,0	0,210	0,187	112,3	0,0396	18,9	0,0086	4,1
Bromoxynil	16	48	5,9	0,198	0,188	105,5	0,0225	11,3	0,0083	4,2
Clopyralid	12	36	0,0	0,216	0,225	96,2	0,0407	18,8	0,0120	5,5
Dicamba	14	42	6,7	0,197	0,187	105,4	0,0354	18,0	0,0098	5,0
Dichlorprop	17	51	5,6	0,190	0,188	101,3	0,0232	12,2	0,0064	3,4
Dinoterb	14	42	6,7	0,239	0,250	95,5	0,0440	18,4	0,0148	6,2
DNOC	16	48	0,0	0,244	0,250	97,6	0,0331	13,6	0,0122	5,0
Fenoxaprop	14	42	6,7	0,182	0,187	97,1	0,0393	21,6	0,0068	3,7
Fluazifop	15	45	6,3	0,193	0,188	102,7	0,0260	13,5	0,0054	2,8
Fluroxypyr	14	42	12,5	0,182	0,188	96,8	0,0388	21,3	0,0084	4,6
Haloxypop	16	48	0,0	0,184	0,188	97,9	0,0302	16,4	0,0078	4,2
loxynil	13	39	18,8	0,221	0,225	98,2	0,0308	13,9	0,0062	2,8
MCPA	18	54	0,0	0,199	0,188	105,9	0,0268	13,5	0,0096	4,8
MCPB	17	51	0,0	0,230	0,250	92,0	0,0227	9,8	0,0134	5,8
Mecoprop	16	48	11,1	0,204	0,187	109,2	0,0136	6,6	0,0072	3,5
Mesotrion	15	45	6,3	0,230	0,249	92,5	0,0268	11,6	0,0083	3,6
Nicosulfuron	13	39	18,8	0,249	0,250	99,8	0,0270	10,8	0,0061	2,4
Quinmerac	16	48	0,0	0,189	0,188	100,5	0,0259	13,7	0,0079	4,2
Sulcotrion	15	45	6,3	0,297	0,225	132,2	0,0305	10,2	0,0087	2,9

Legende siehe Tabelle 24

11.3.2 Grafische Darstellung der Ringversuchsergebnisse

In den grafischen Darstellungen der Ringversuchsergebnisse ist bei den Proben 2, 3 und 4 kenntlich gemacht, ob mit Festphasenextraktion (SPE) oder anreicherungsfrei (direkt) gearbeitet wurde. Für einen statistischen Vergleich der Daten reicht die Anzahl der Messwerte von direkter Injektion nicht aus. Die Darstellungen zeigen jedoch, dass sich die Werte von direkter Injektion gut in das Gesamtbild einreihen.

Probe 1: Standard

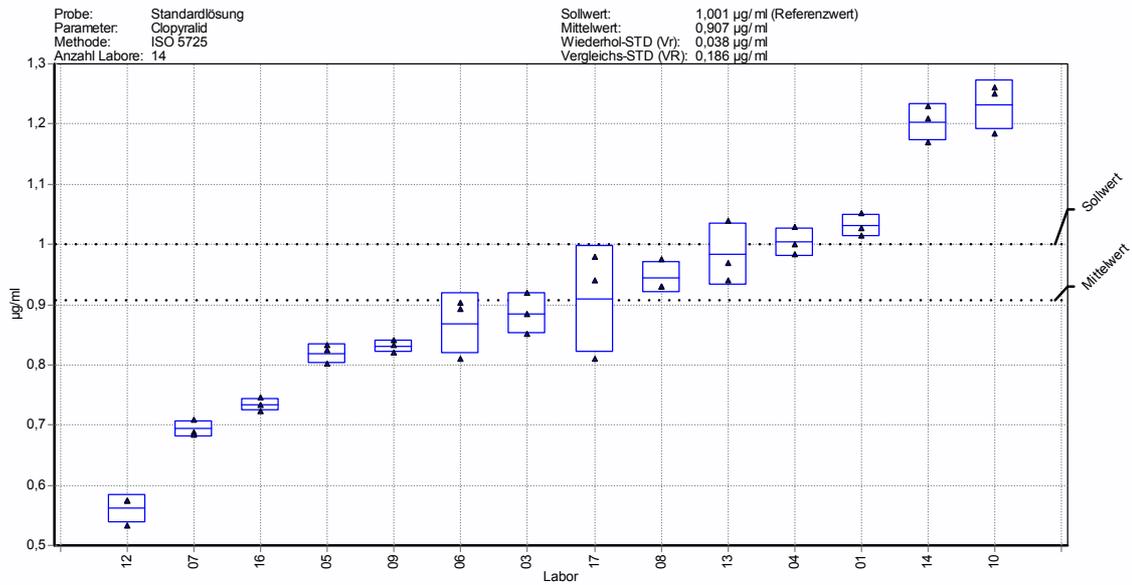


Bild 22.1: Clopyralid

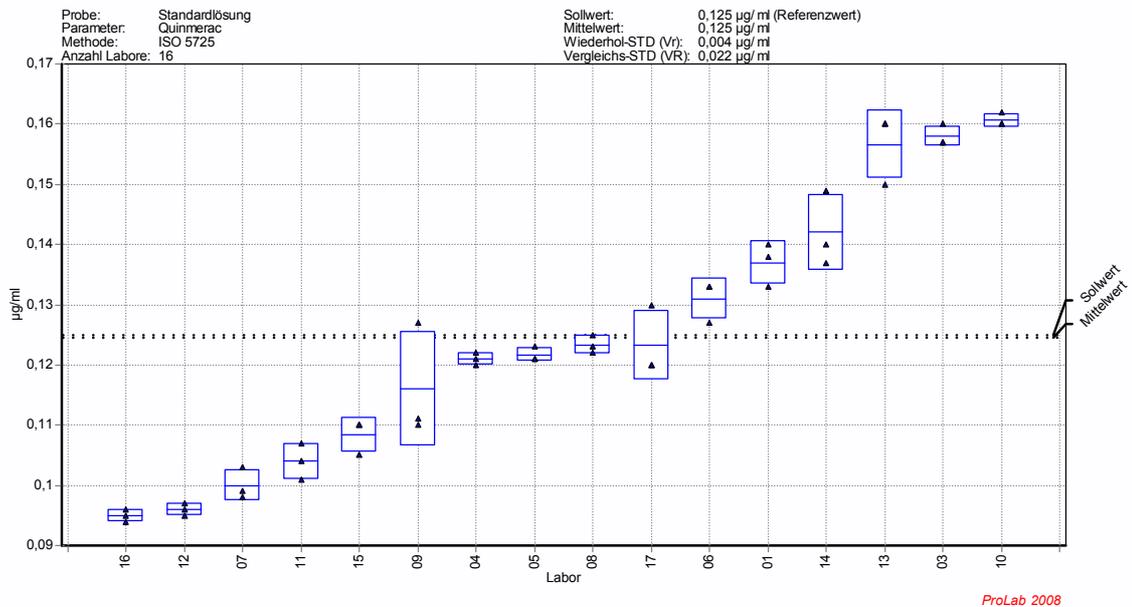


Bild 22.2: Quinmerac

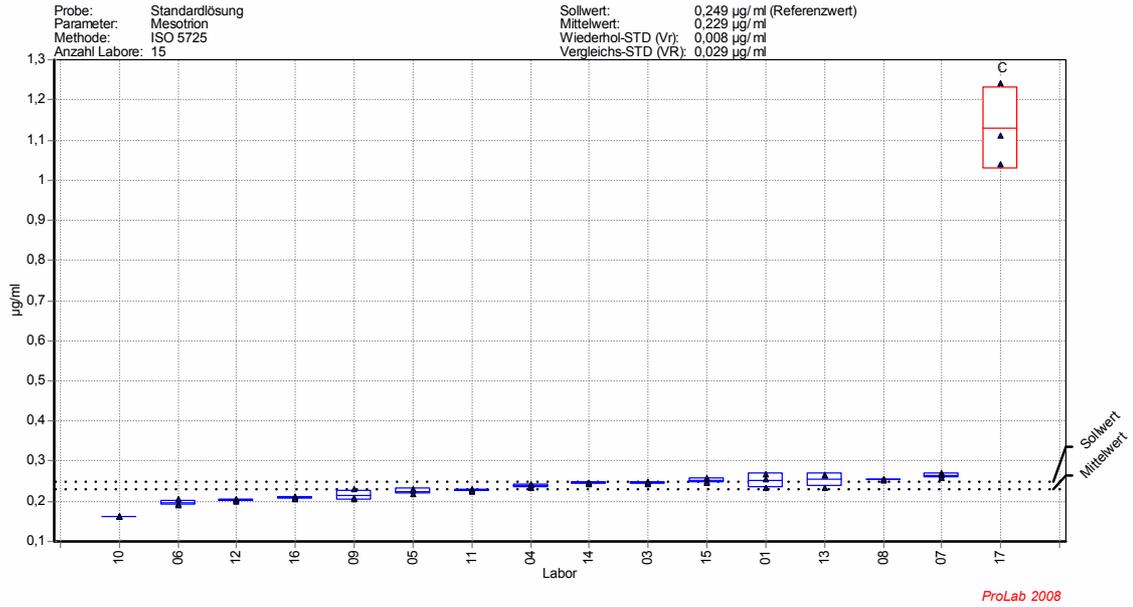


Bild 22.3: Mesotriol

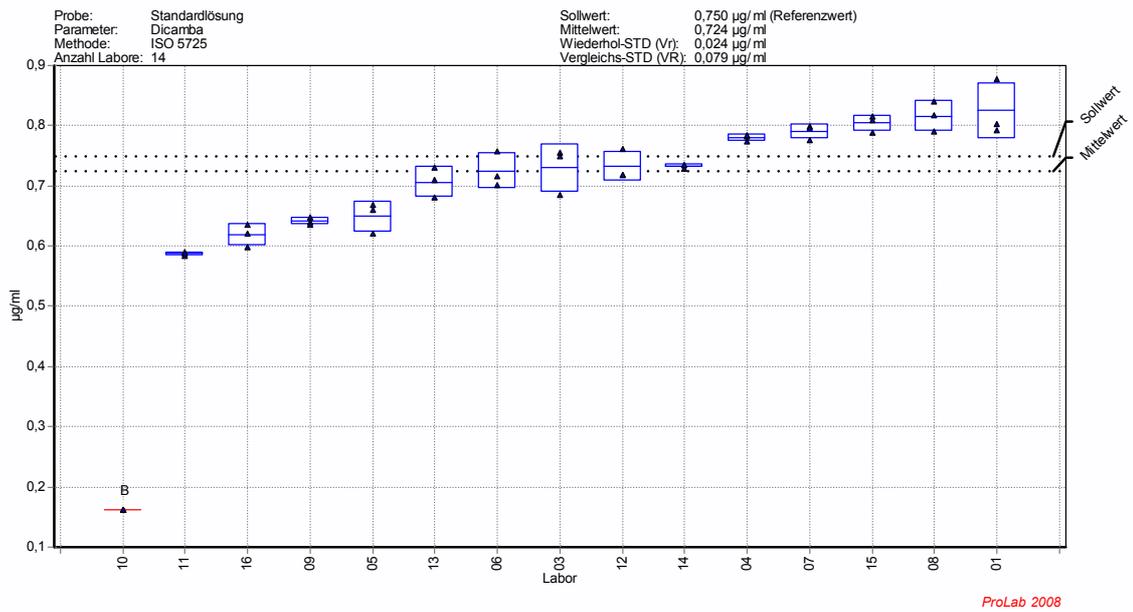


Bild 22.4: Dicamba

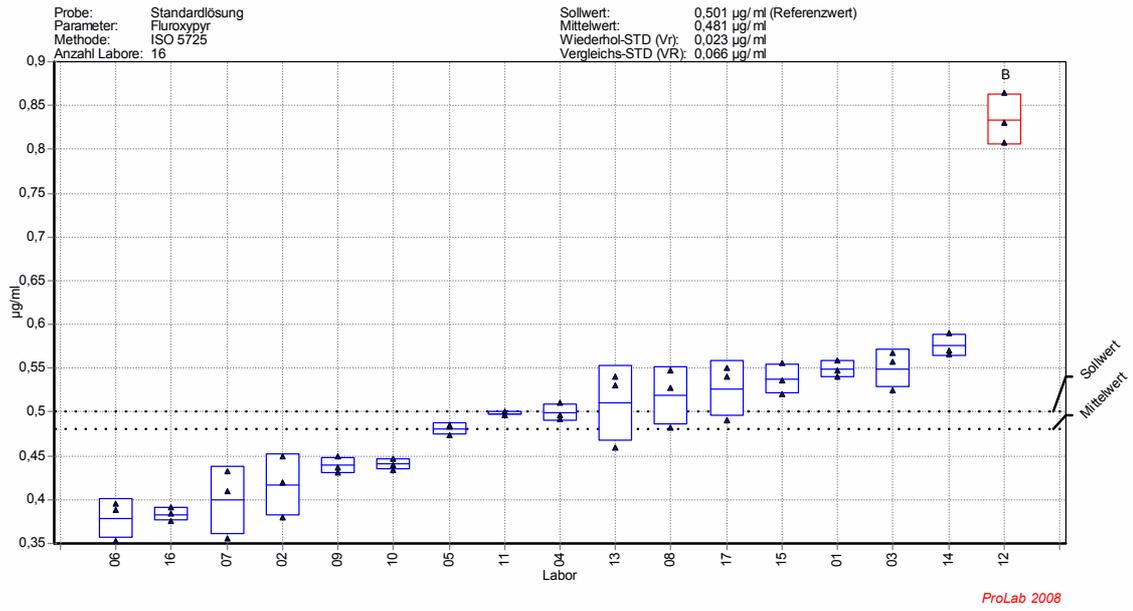


Bild 22.5: Fluroxypyr

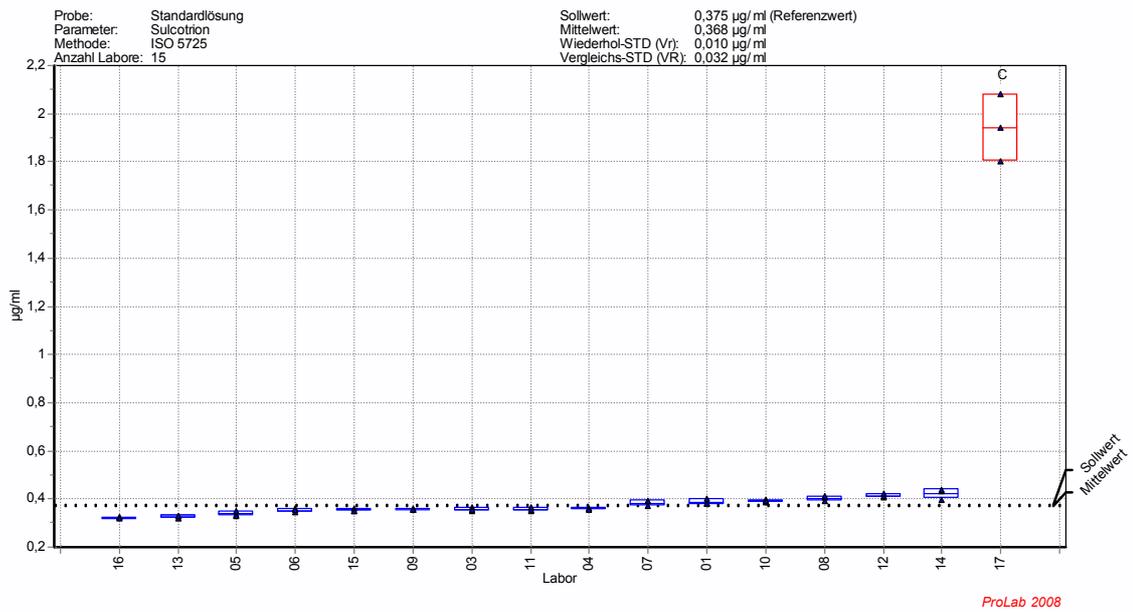


Bild 22.6: Sulcotrion

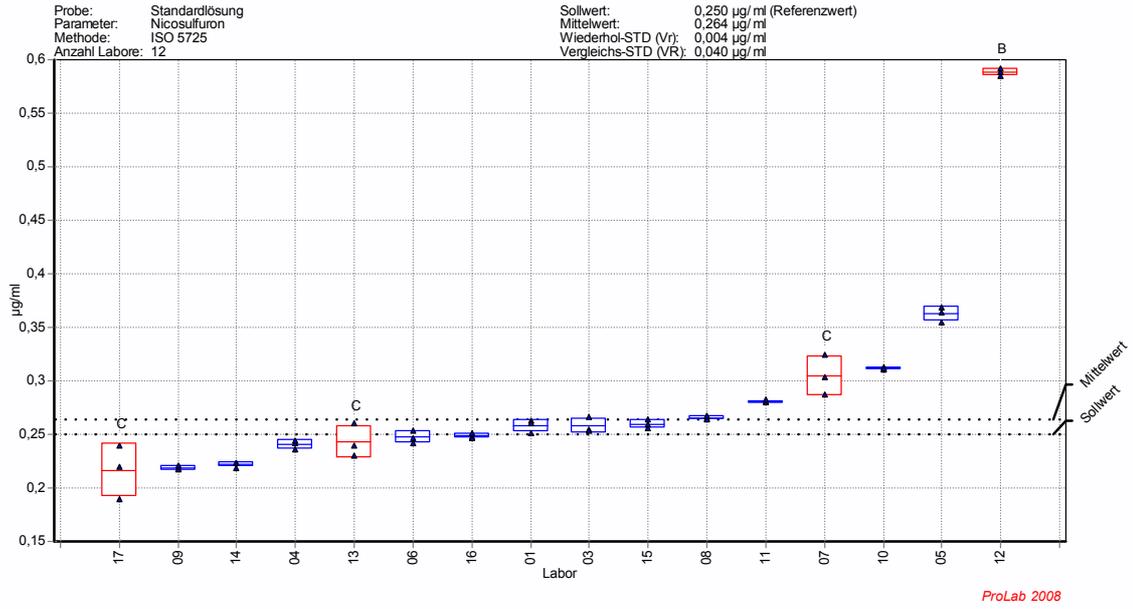


Bild 22.7: Nicosulfuron

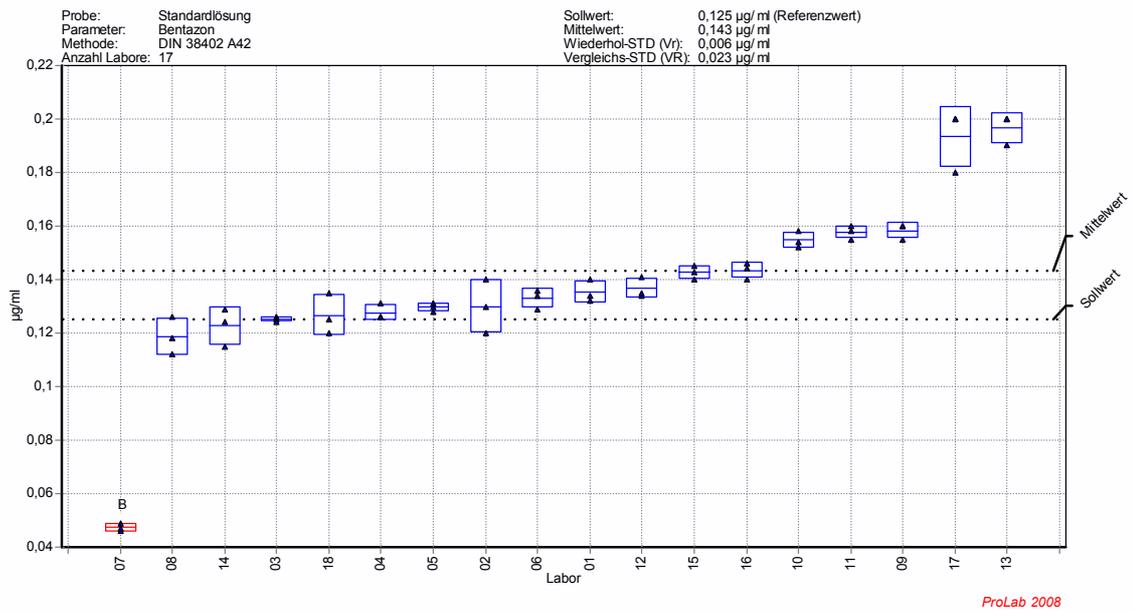


Bild 22.8: Bentazon

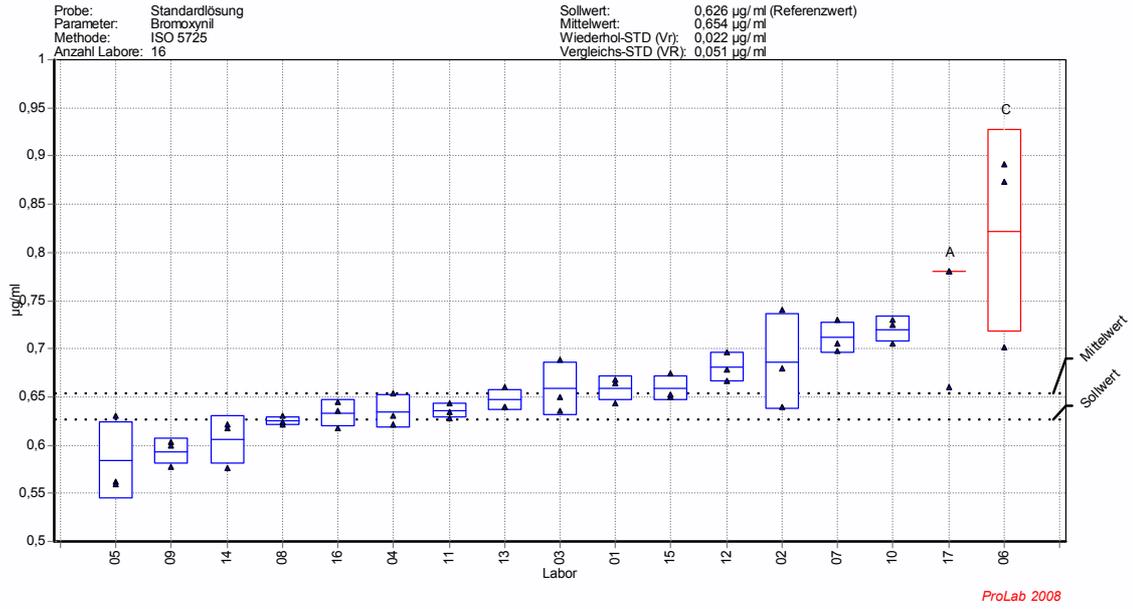


Bild 22.9: Bromoxynil

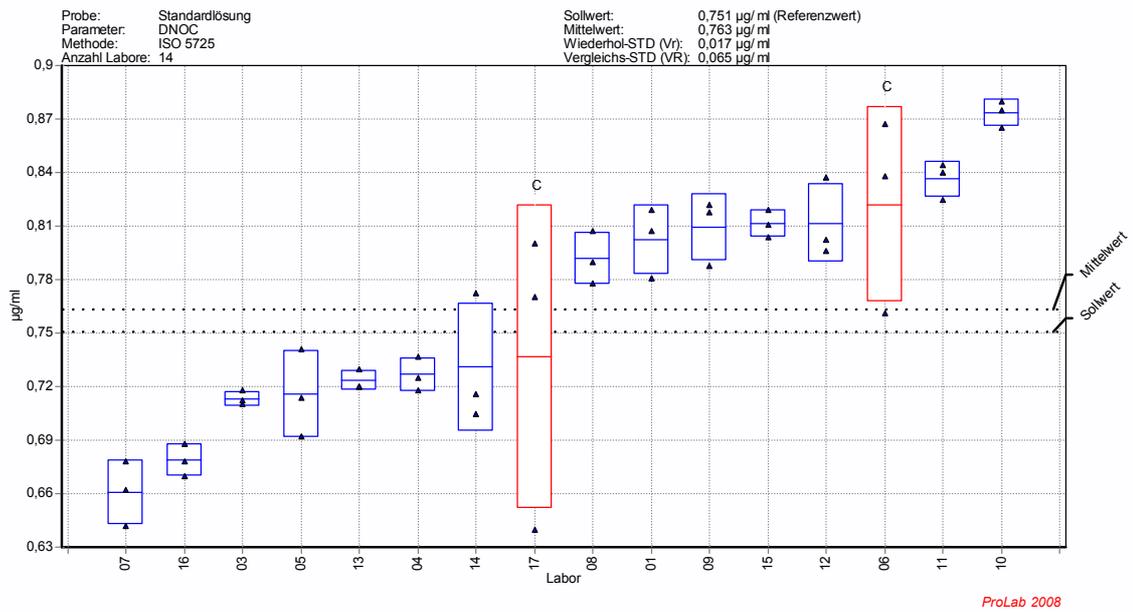


Bild 22.10: DNOC

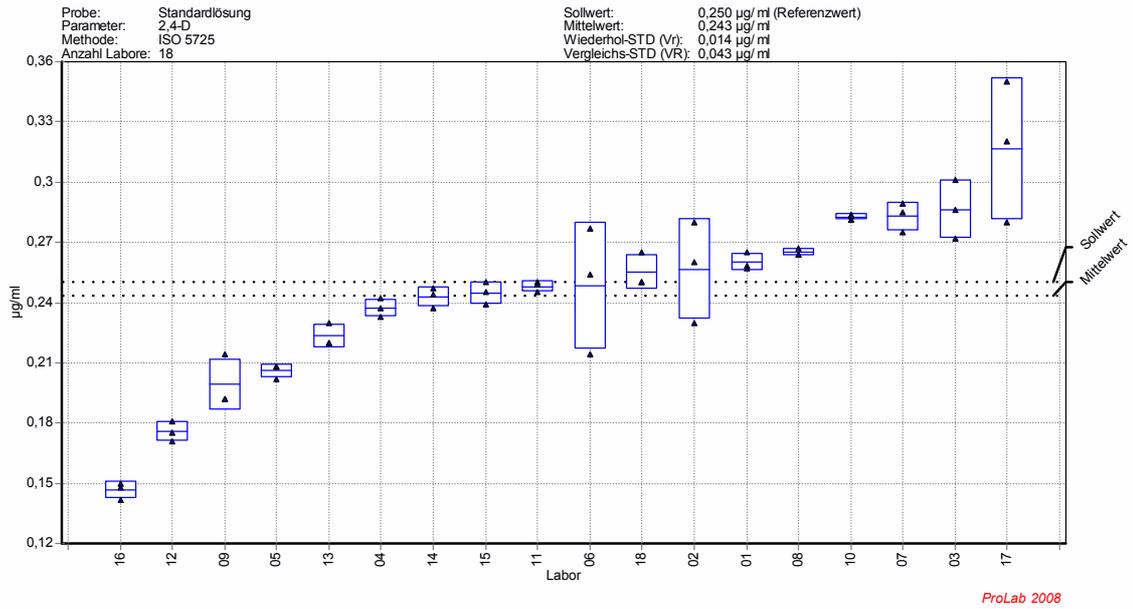


Bild 22.11: 2,4-D

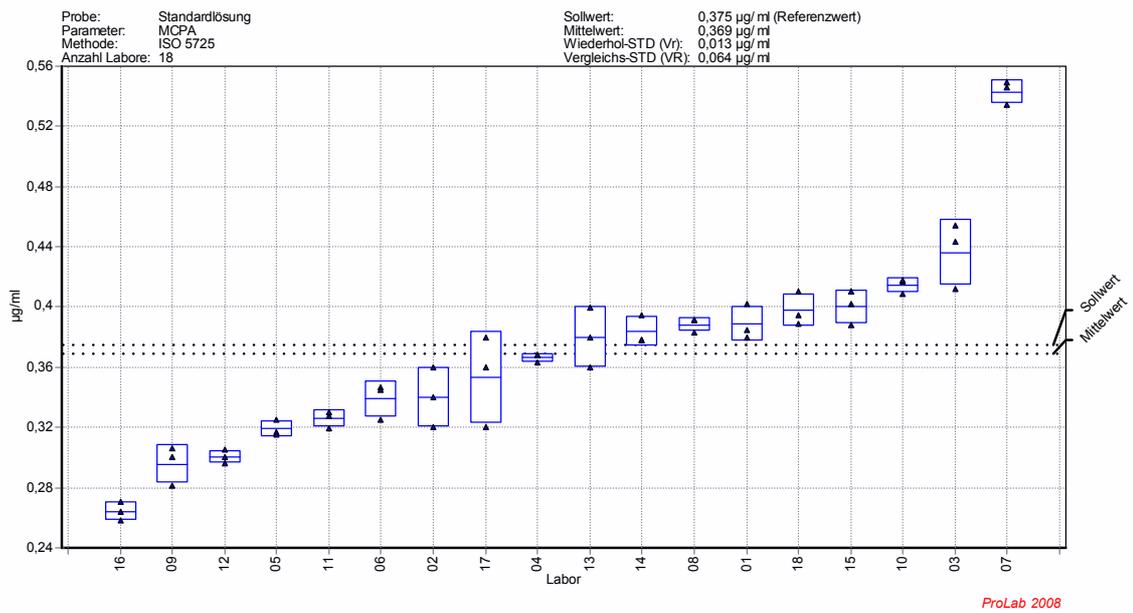


Bild 22.12: MCPA

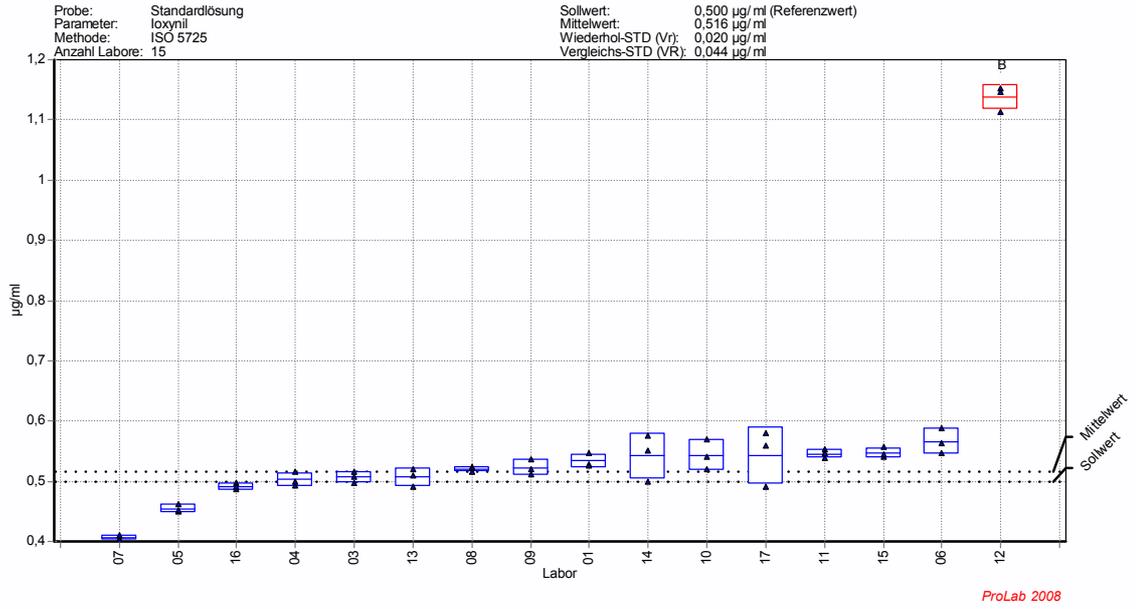


Bild 22.13: Ioxynil

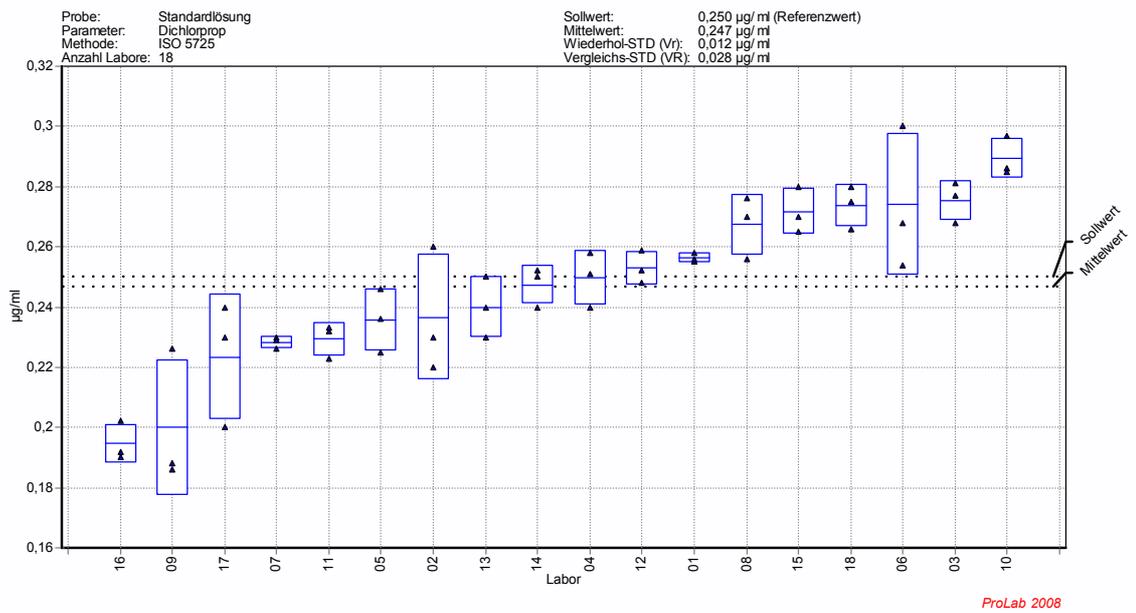


Bild 22.14: Dichlorprop

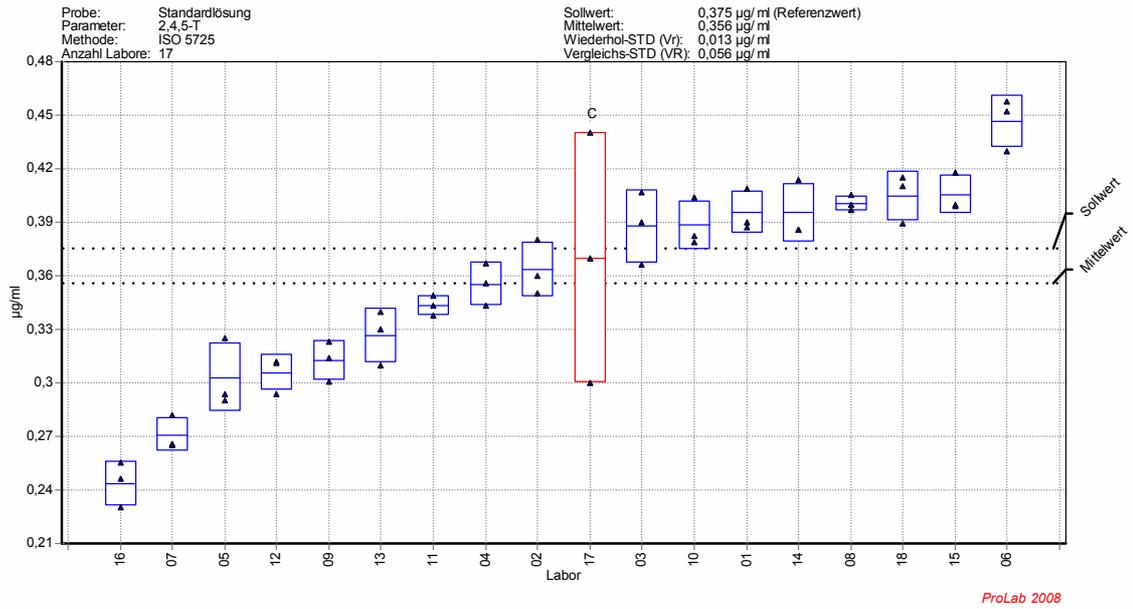


Bild 22.15: 2,4,5-T

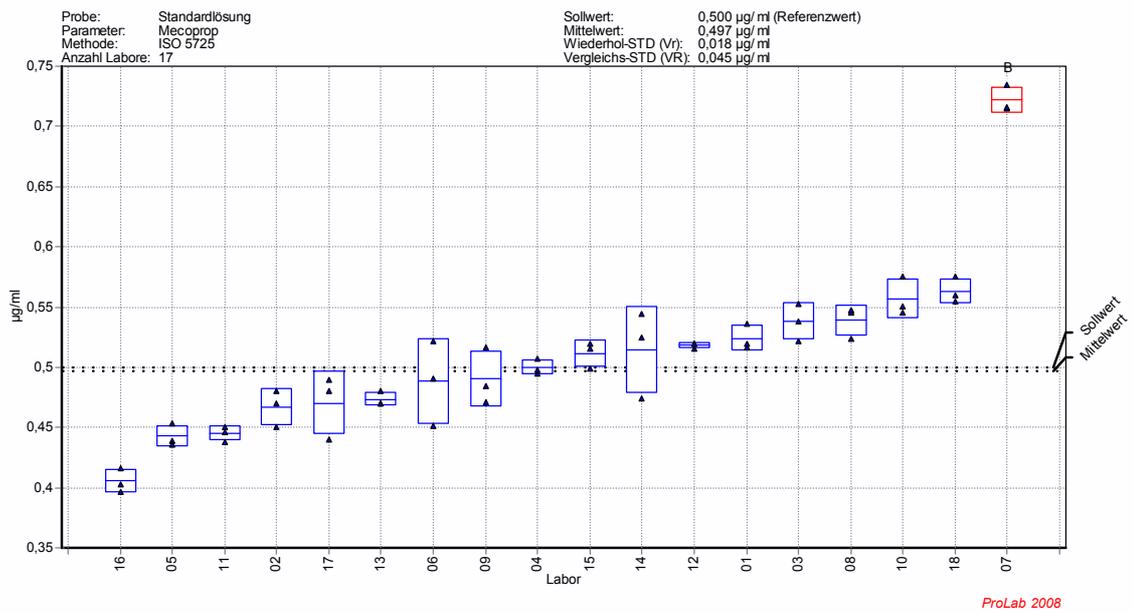


Bild 22.16: Mecoprop

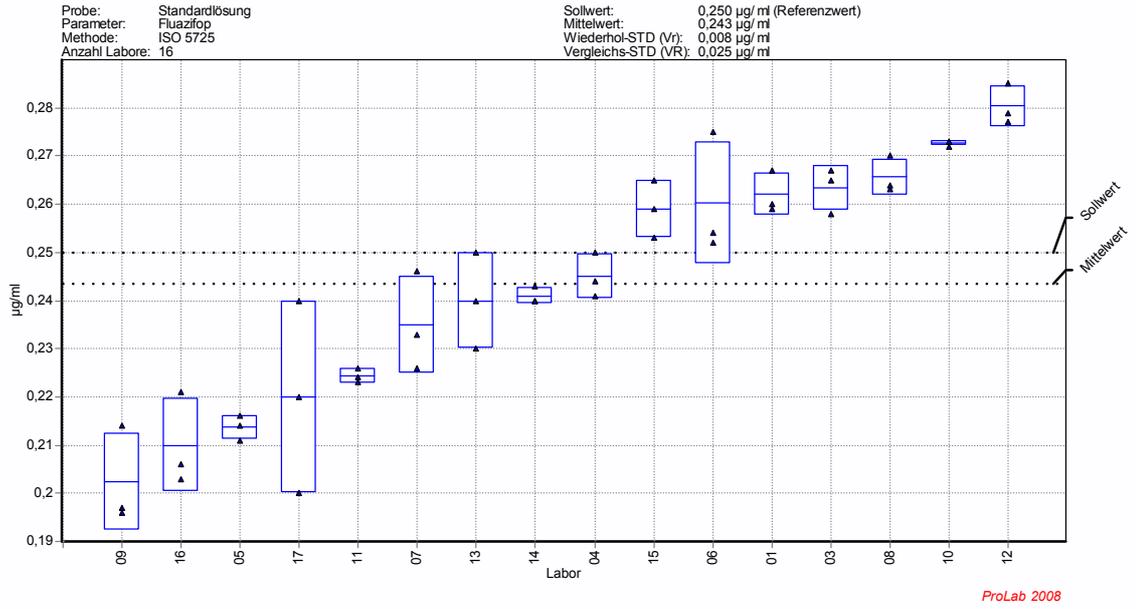


Bild 22.17: Fluazifop

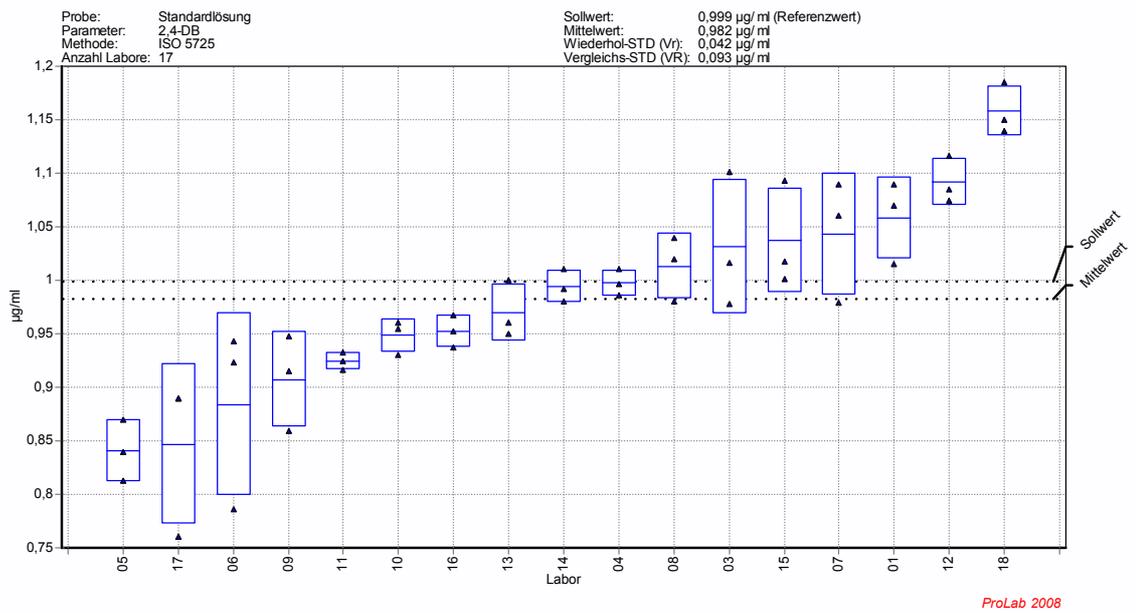


Bild 22.18: 2,4-DB

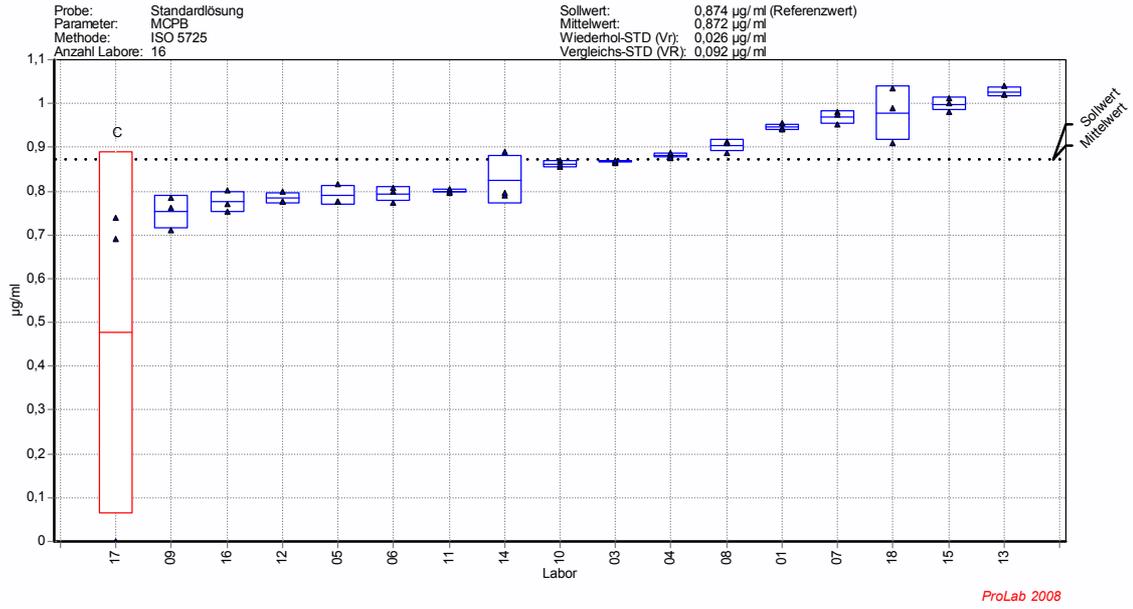


Bild 22.19: MCPB

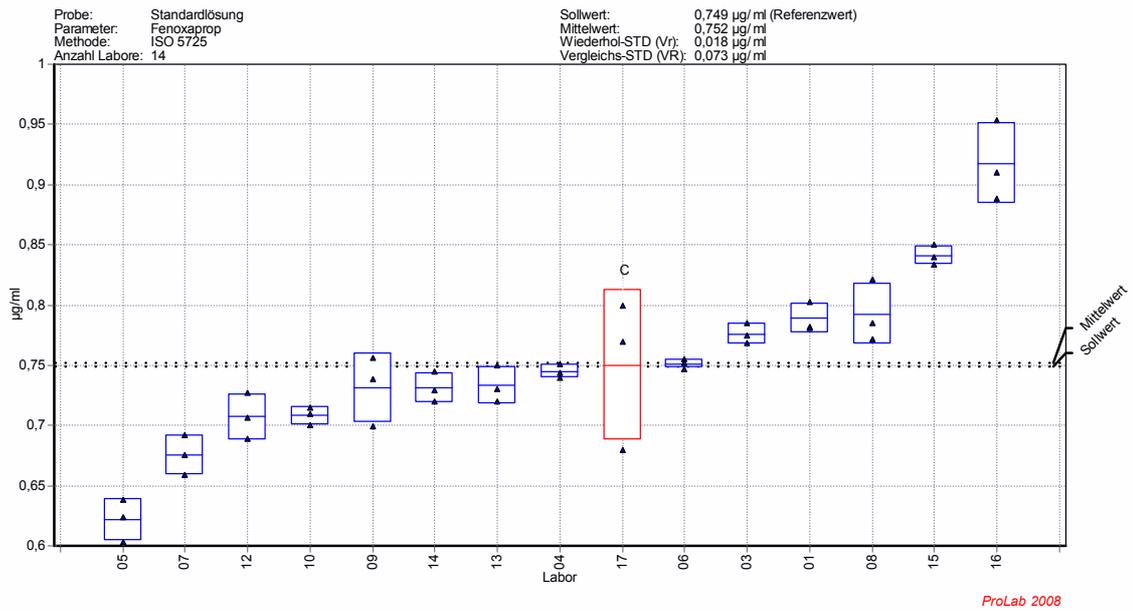


Bild 22.20: Fenoxaprop

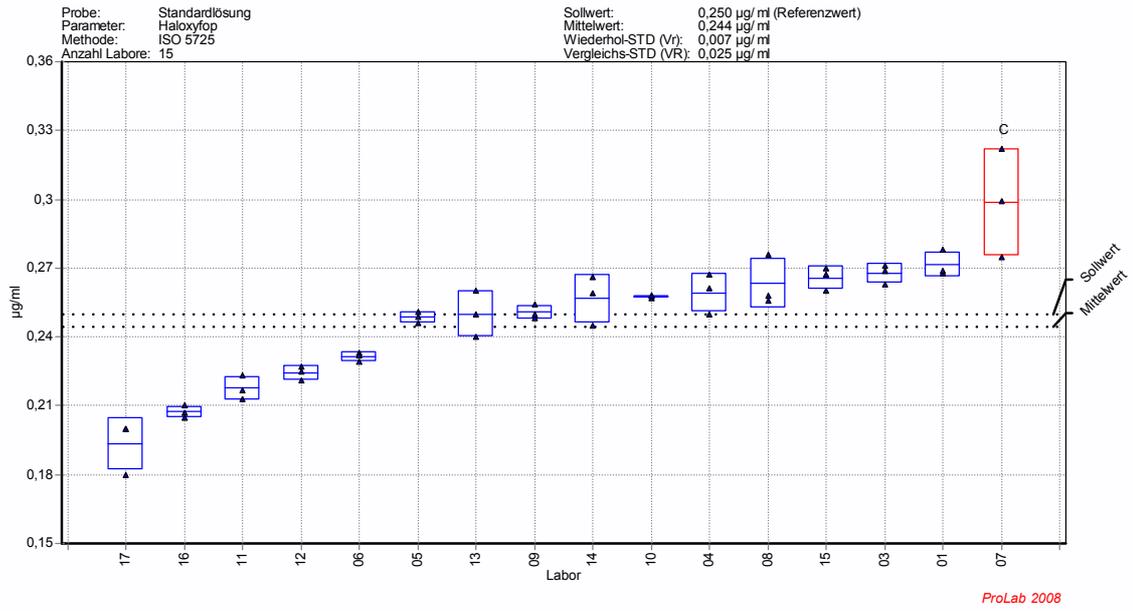


Bild 22.21: Haloxyfop

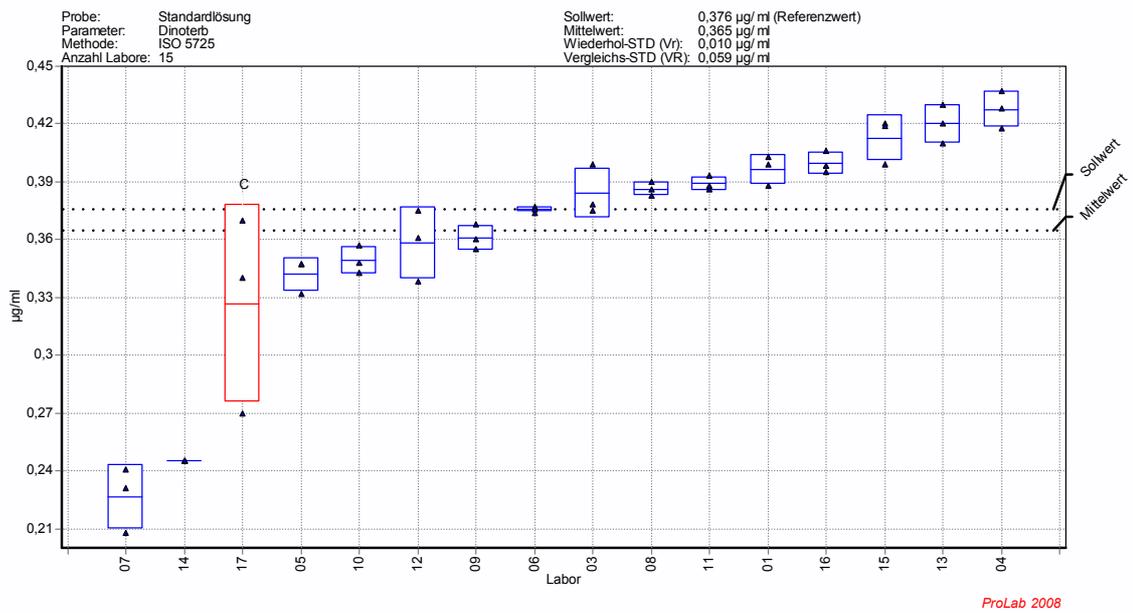


Bild 22.22: Dinoterb

Probe 2: Trinkwasser, aufgestockt

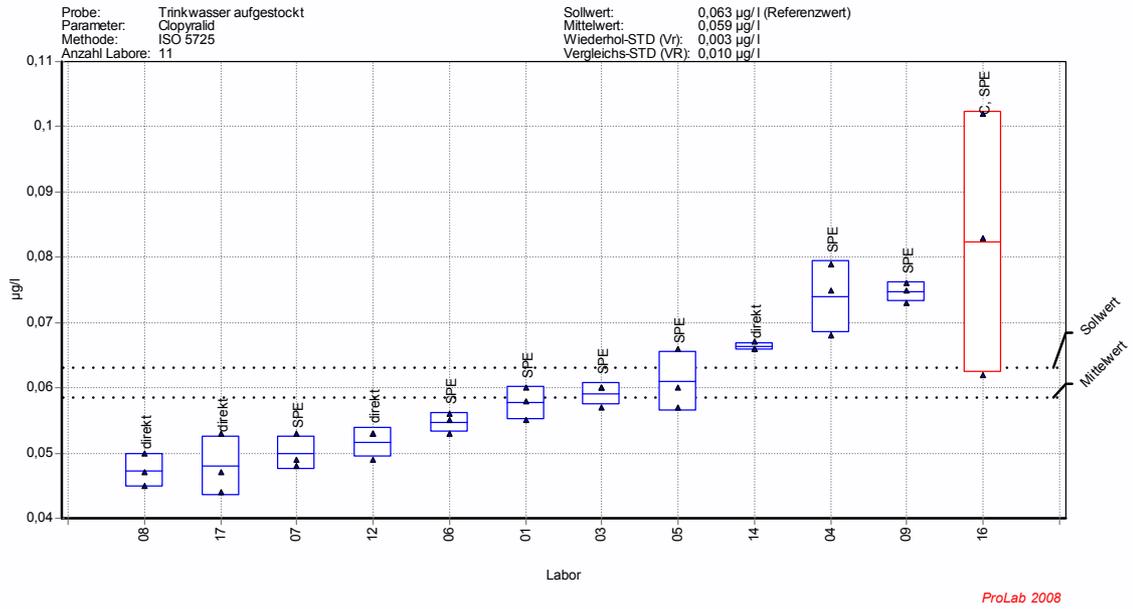


Bild 23.1: Clopyralid

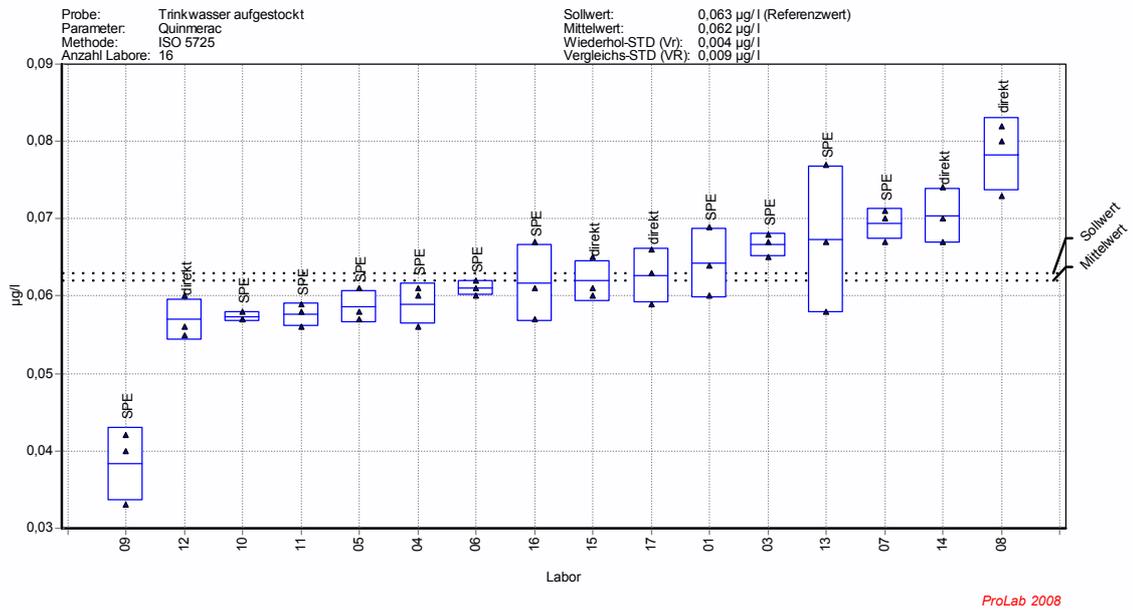


Bild 23.2: Quinmerac

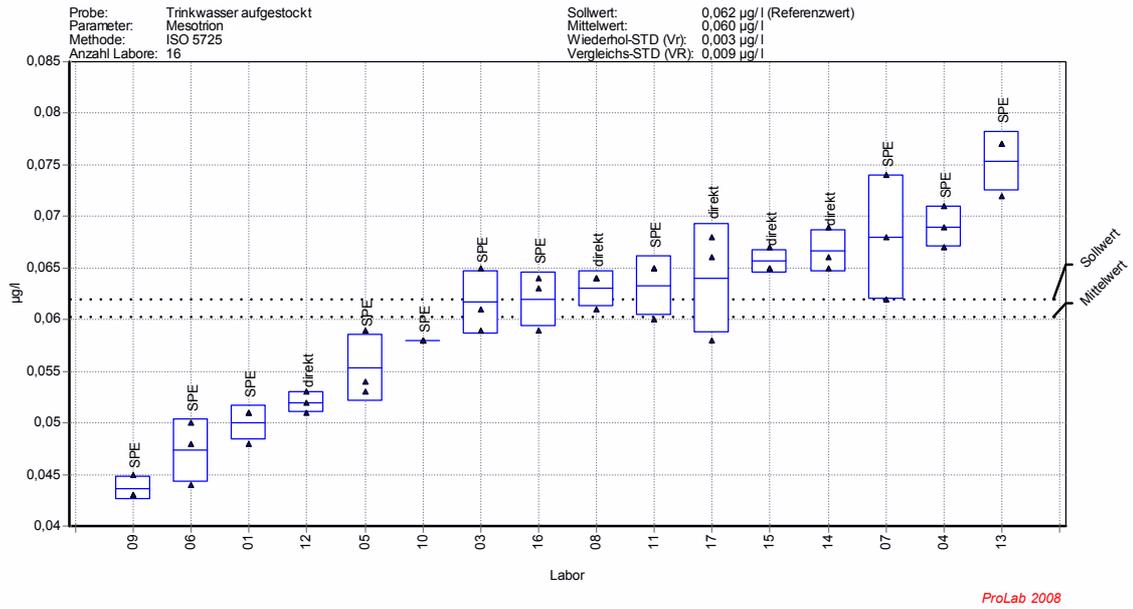


Bild 23.3: Mesotrion

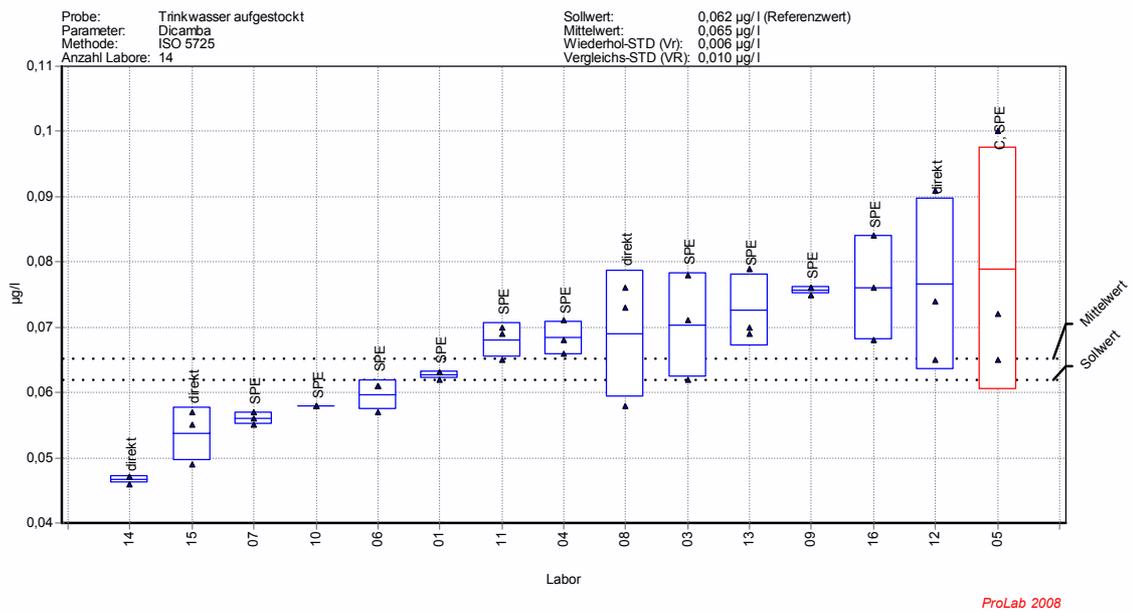


Bild 23.4: Dicamba

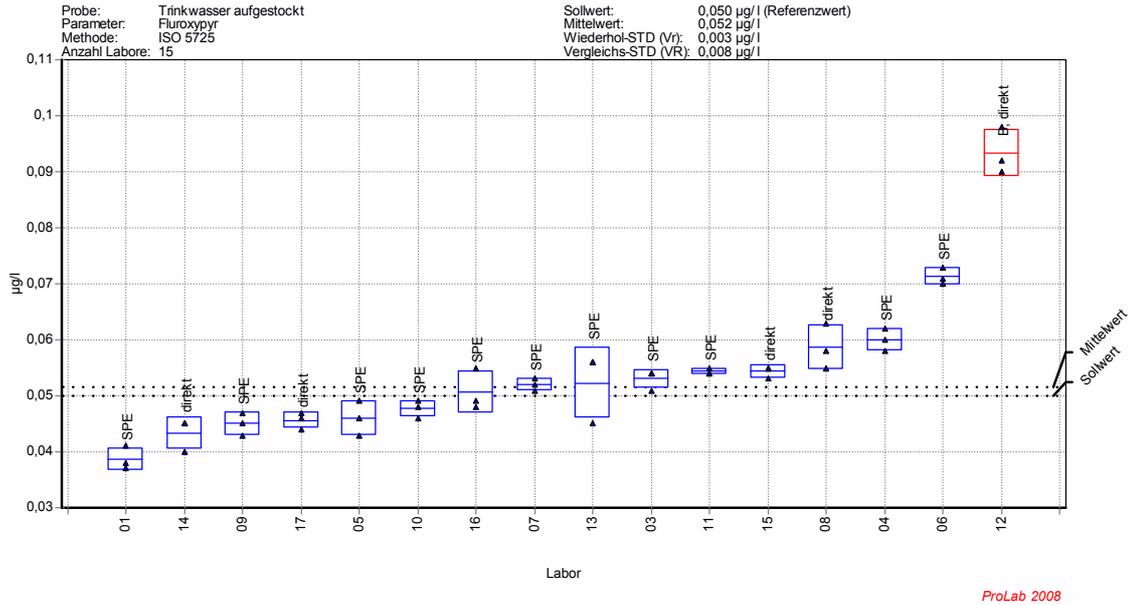


Bild 23.5: Fluroxypyr

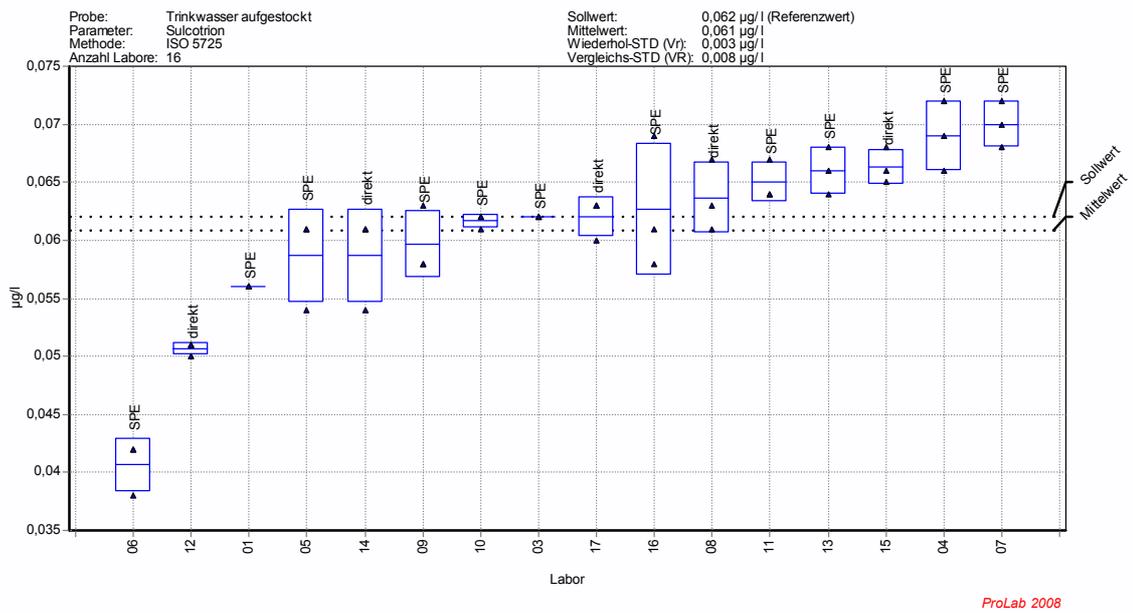


Bild 23.6: Sulcotrion

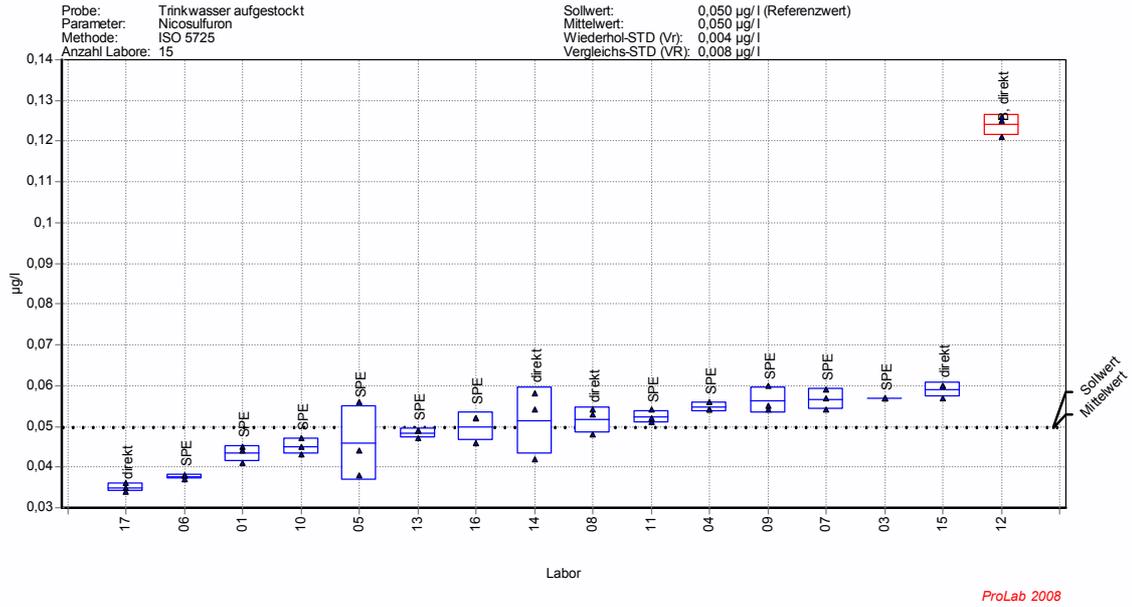


Bild 23.7: Nicosulfuron

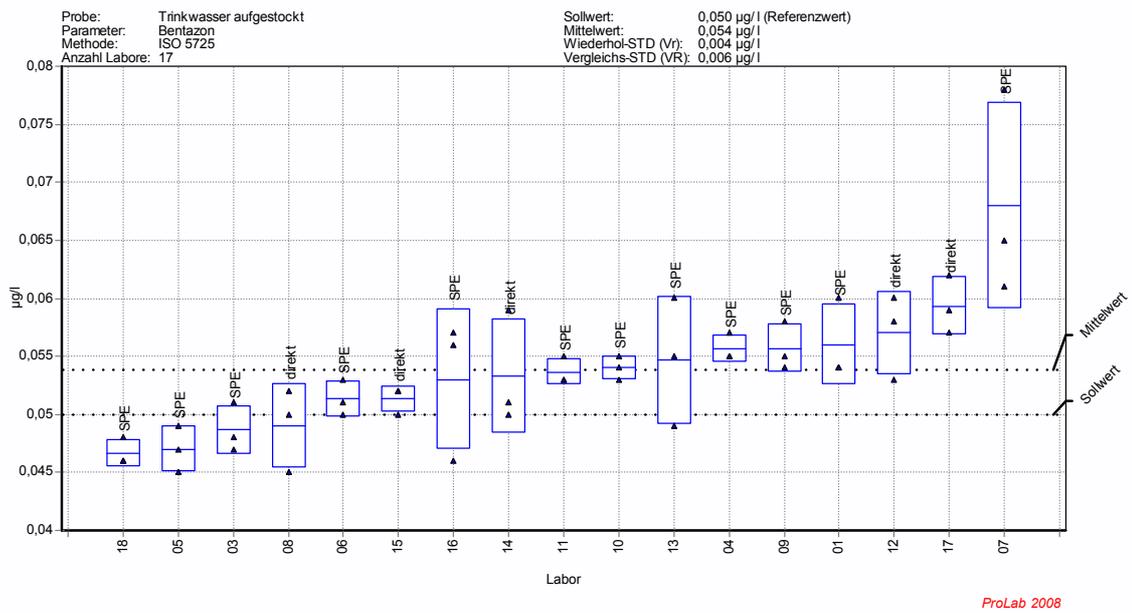


Bild 23.8: Bentazon

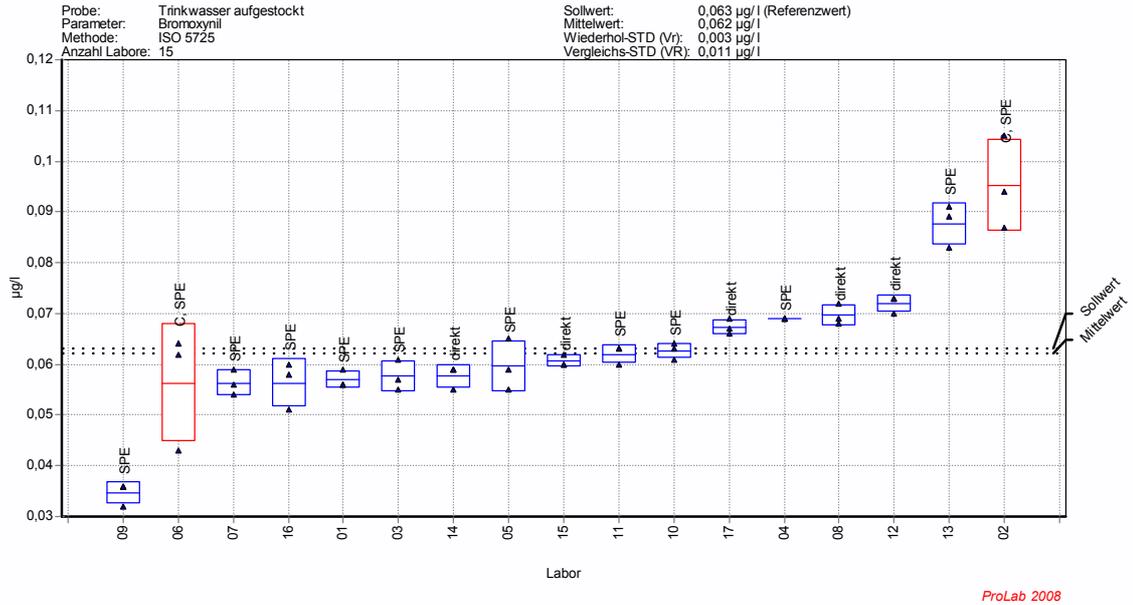


Bild 23.9: Bromoxynil

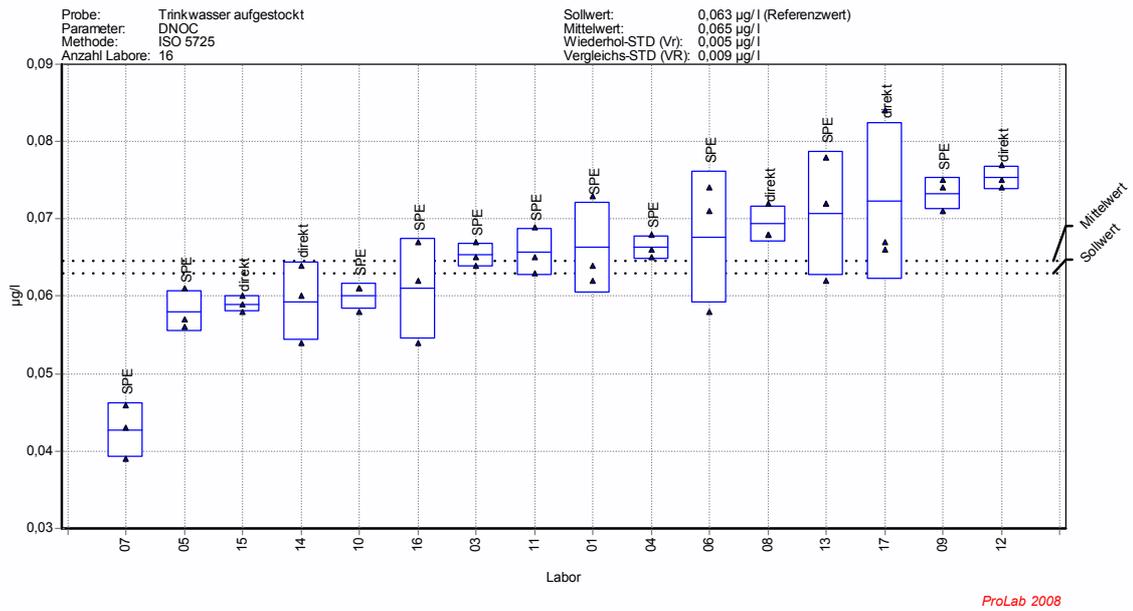


Bild 23.10: DNOC

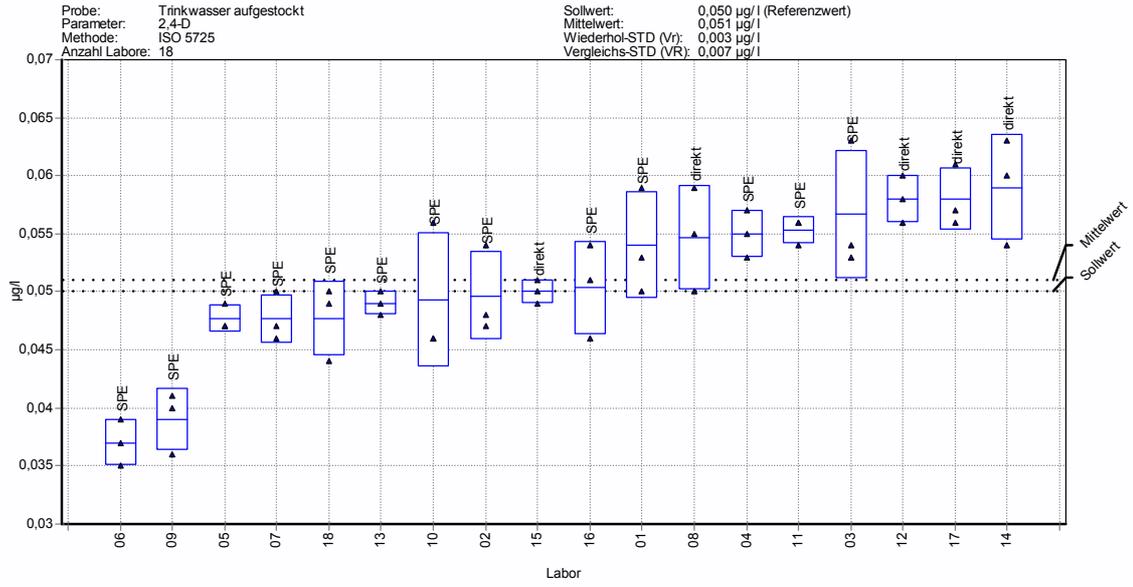


Bild 23.11: 2,4-D

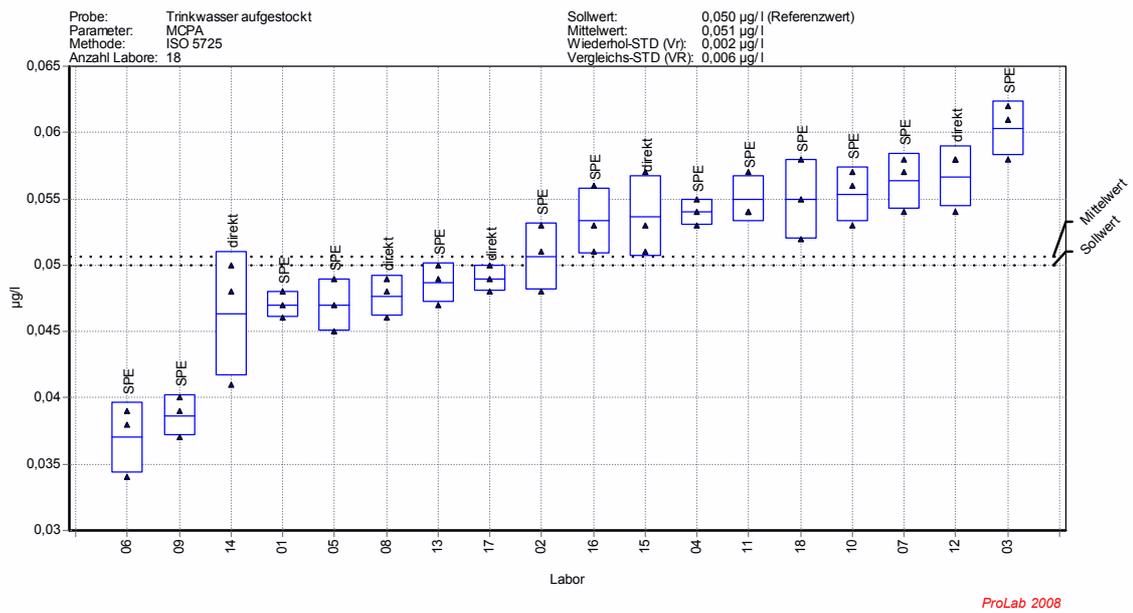


Bild 23.12: MCPA

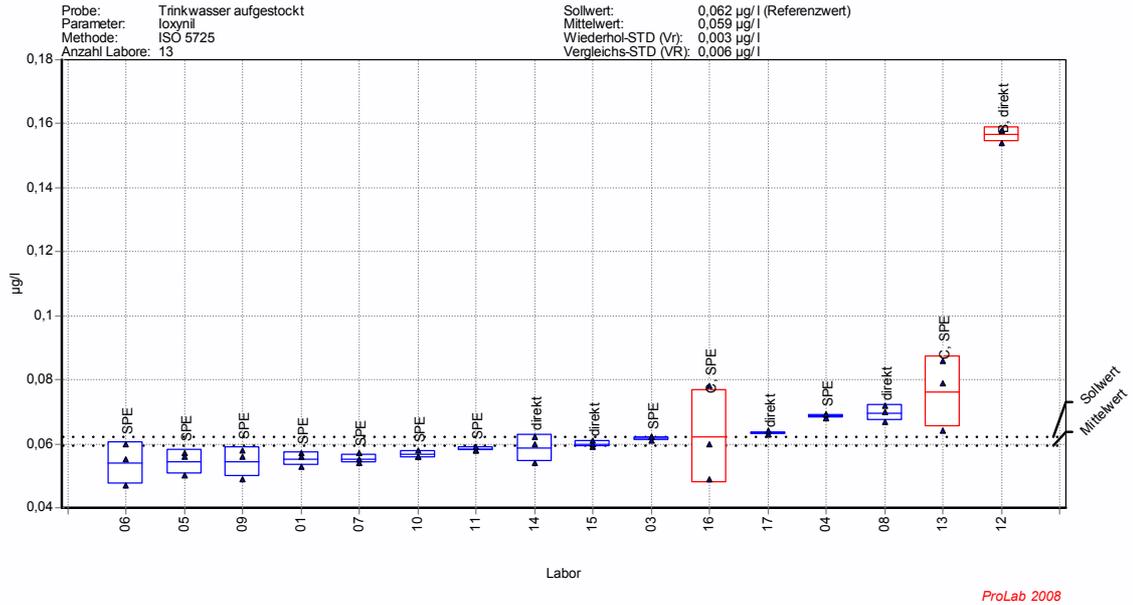


Bild 23.13: Ioxynil

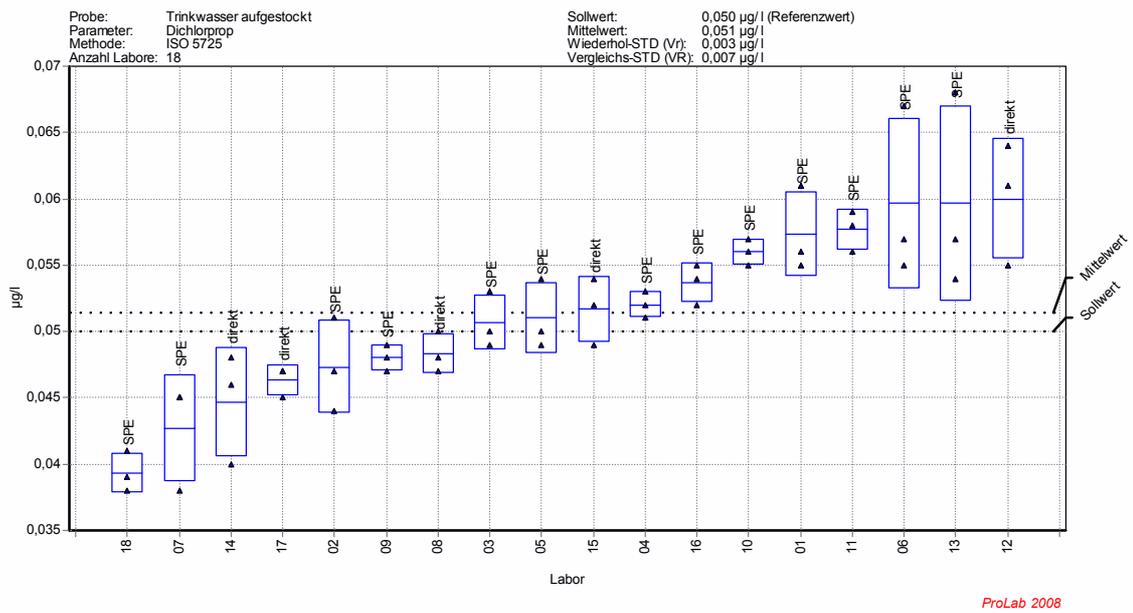


Bild 23.14: Dichlorprop

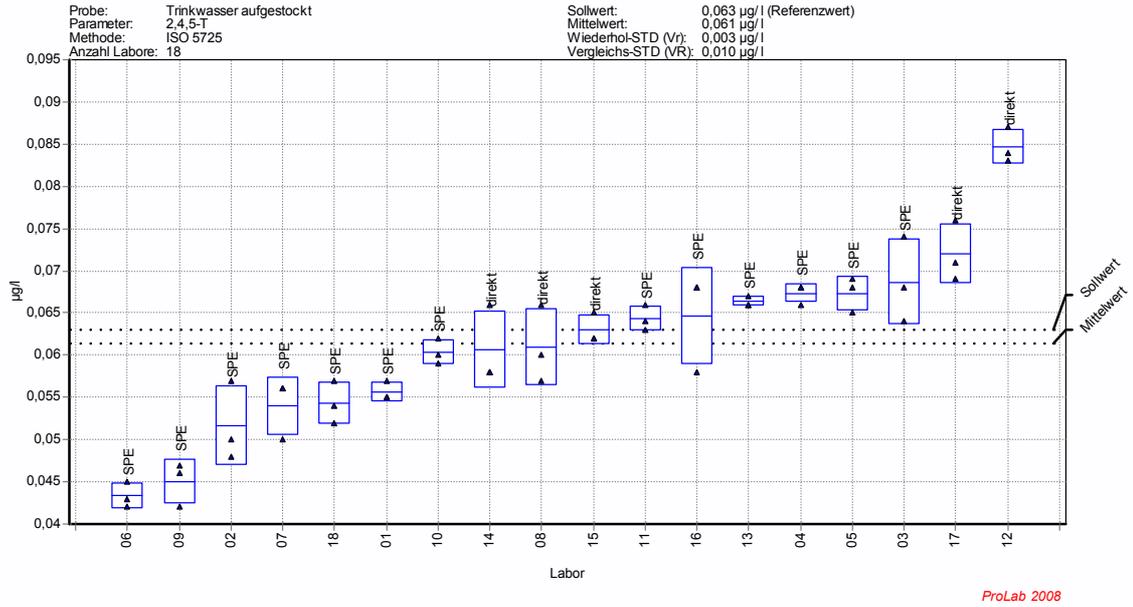


Bild 23.15: 2,4,5-T

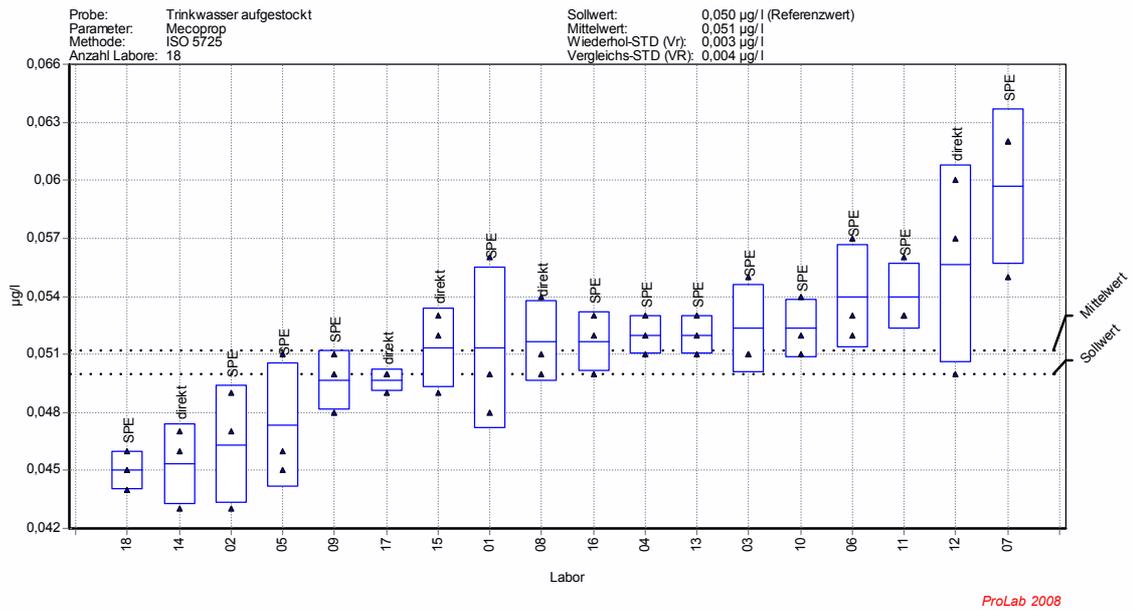


Bild 23.16: Mecoprop

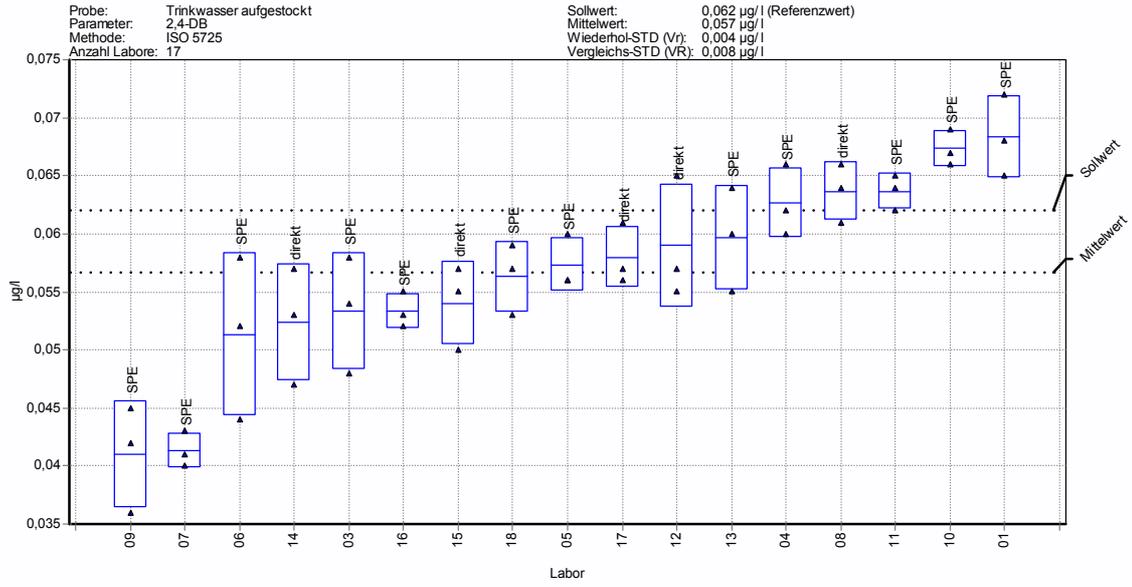


Bild 23.17: 2,4-DB

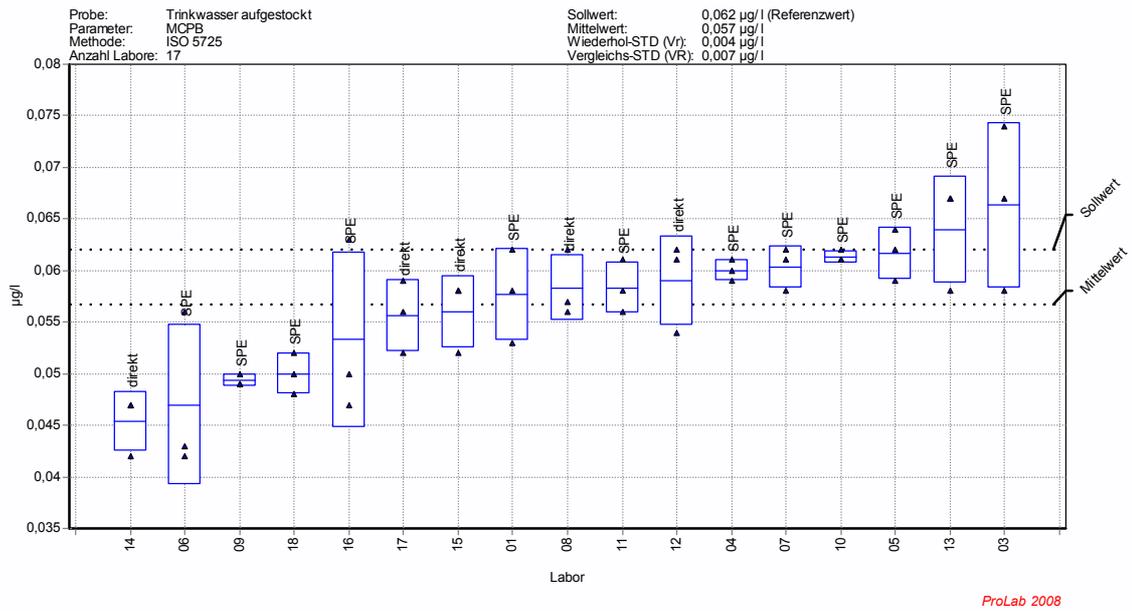


Bild 23.18: MCPB

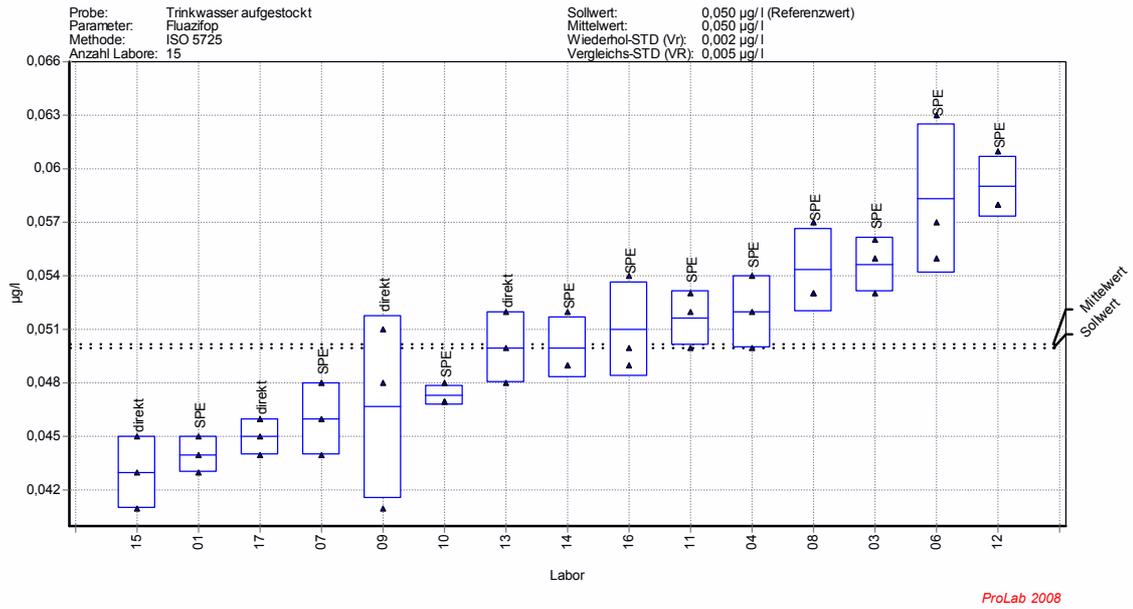


Bild 23.19: Fluazifop

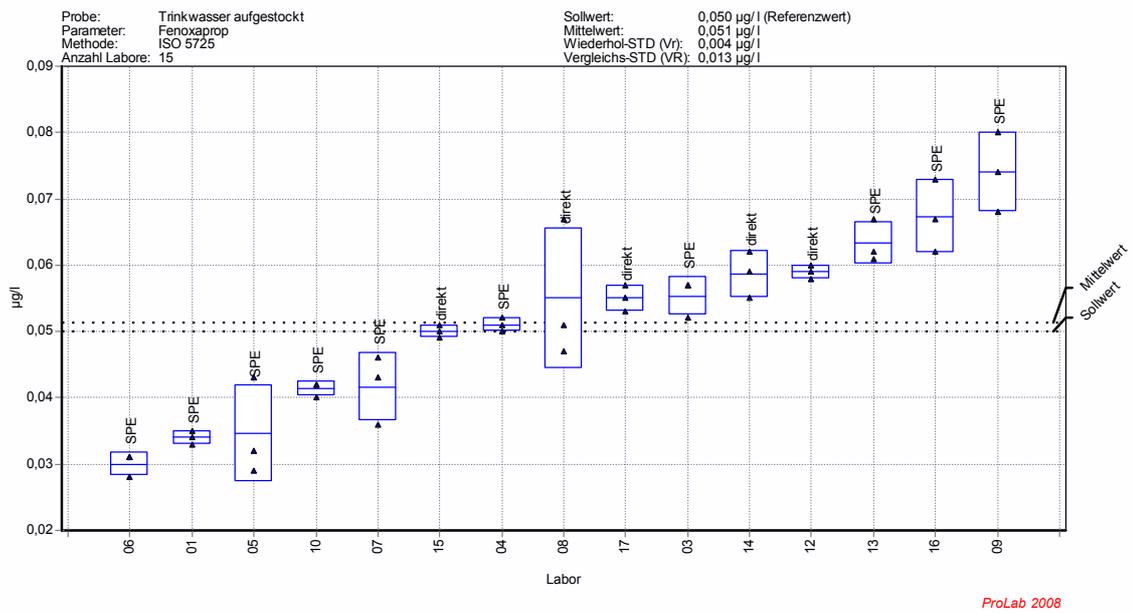


Bild 23.20: Fenoxaprop

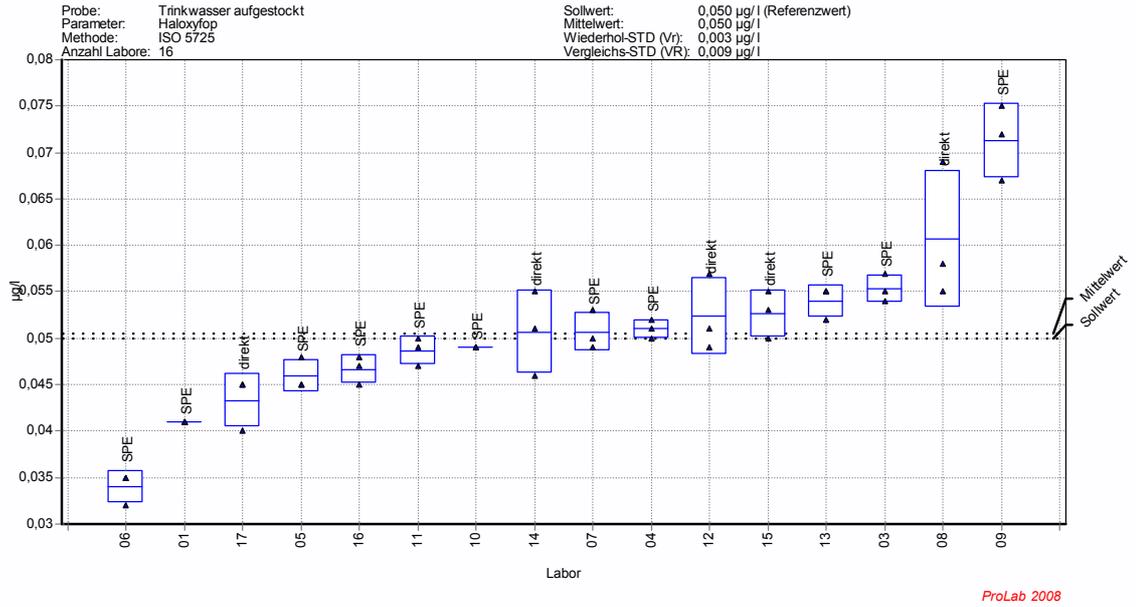


Bild 23.21: Haloxyfop

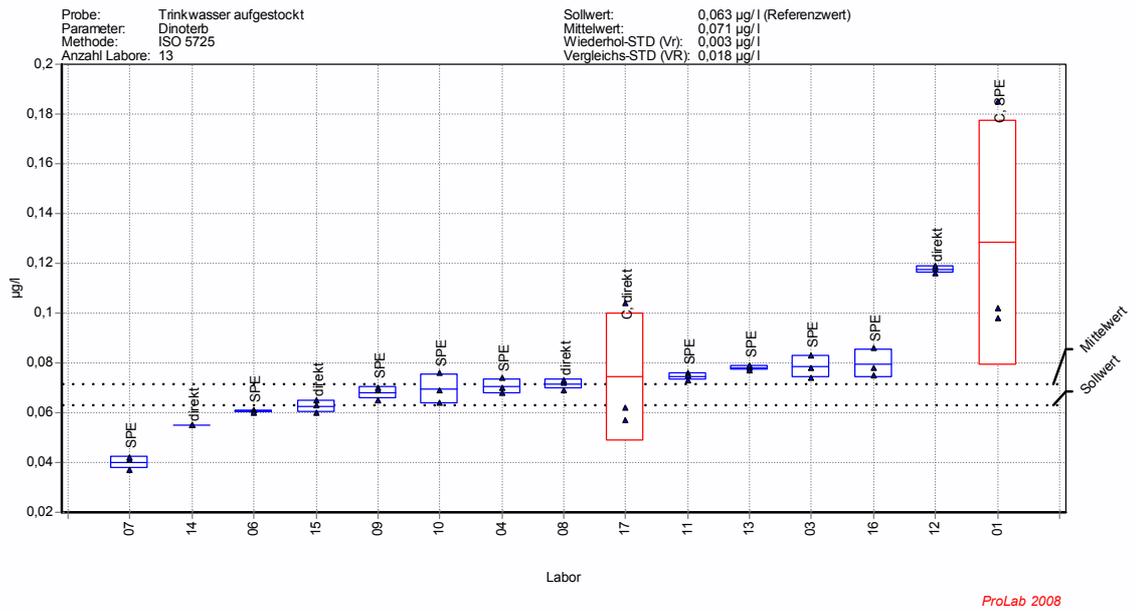


Bild 23.22: Dinoterb

Probe 3: Grundwasser, aufgestockt

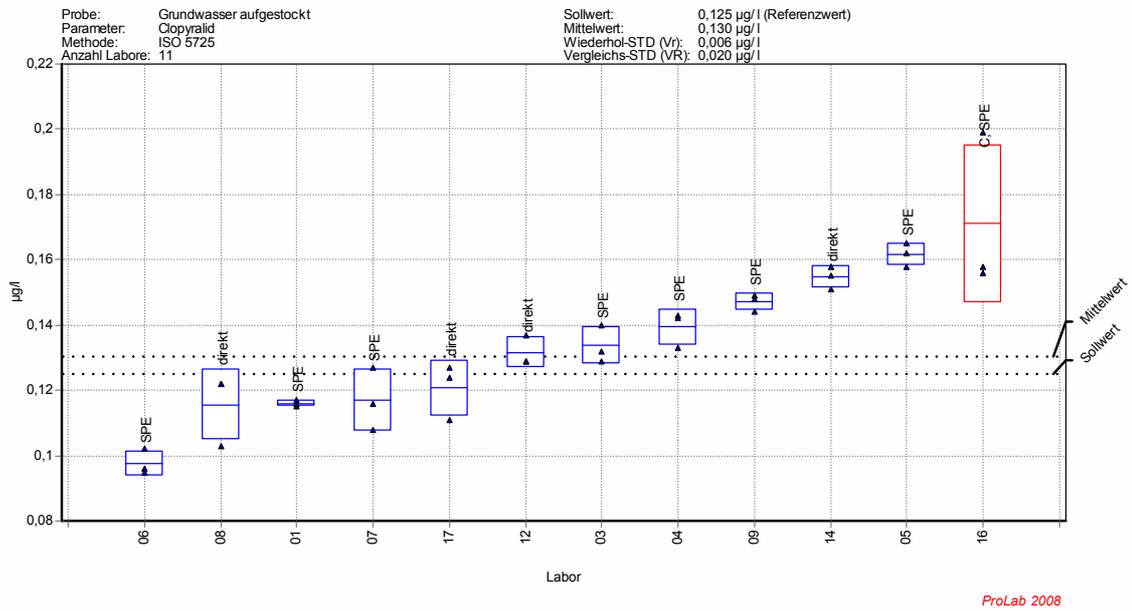


Bild 24.1: Clopyralid

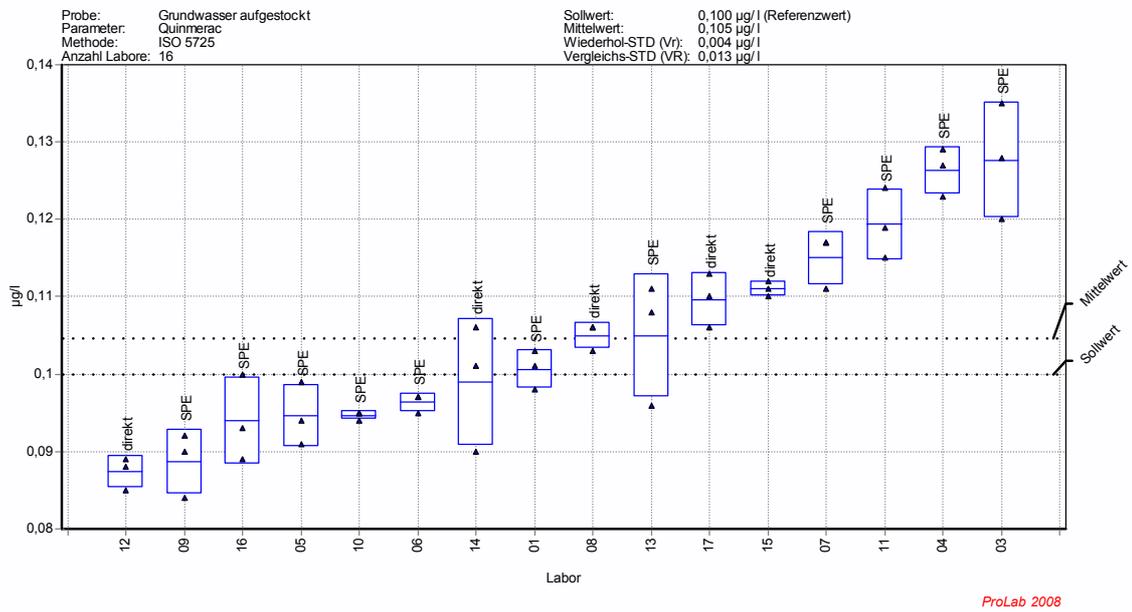


Bild 24.2: Quinmerac

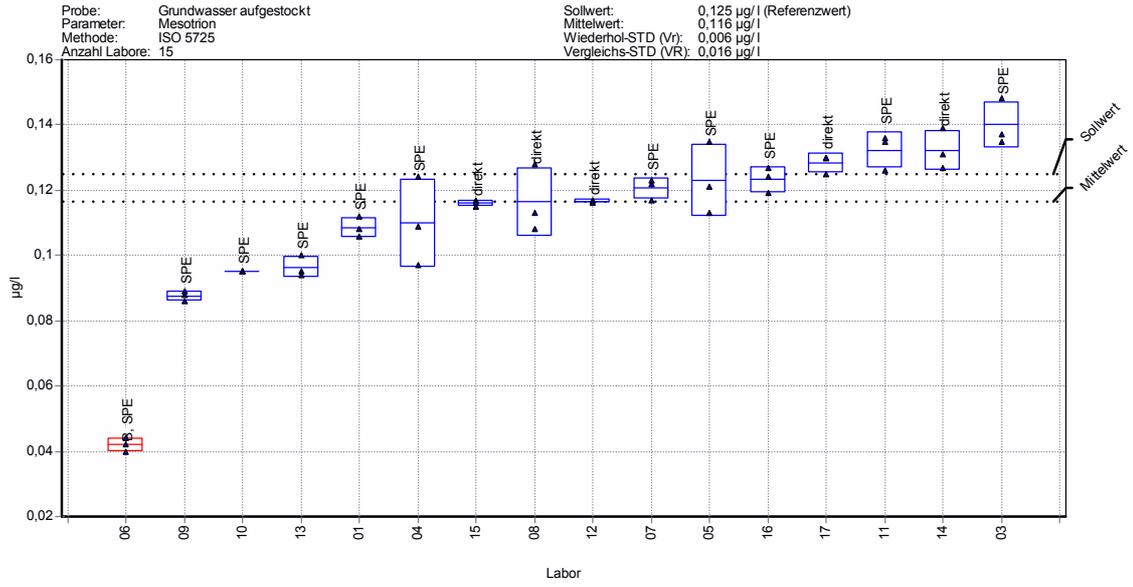


Bild 24.3: Mesotriol

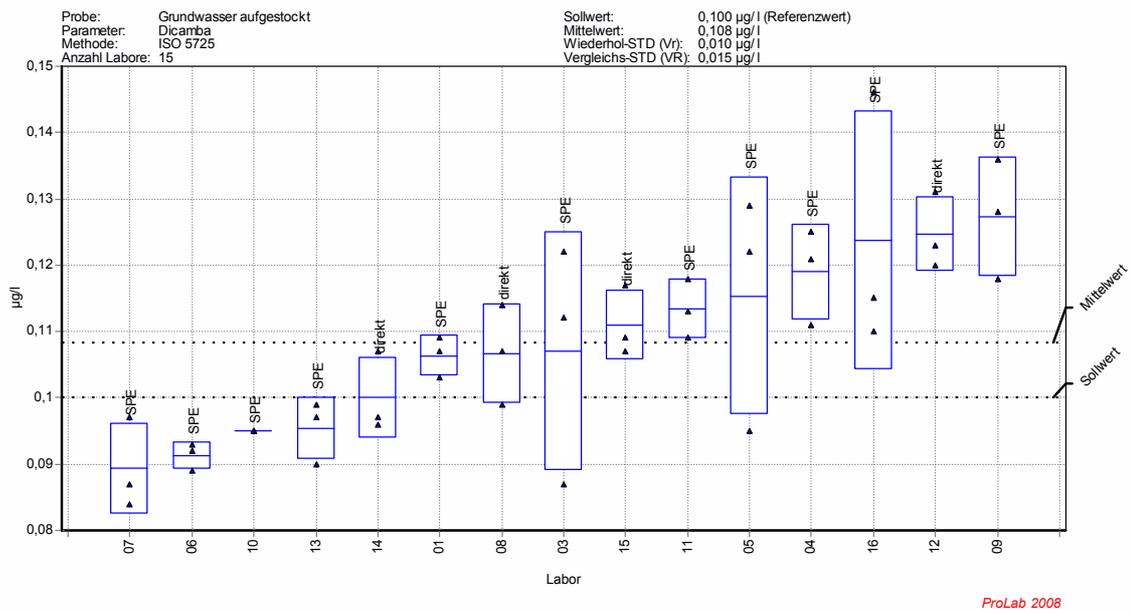


Bild 24.4: Dicamba

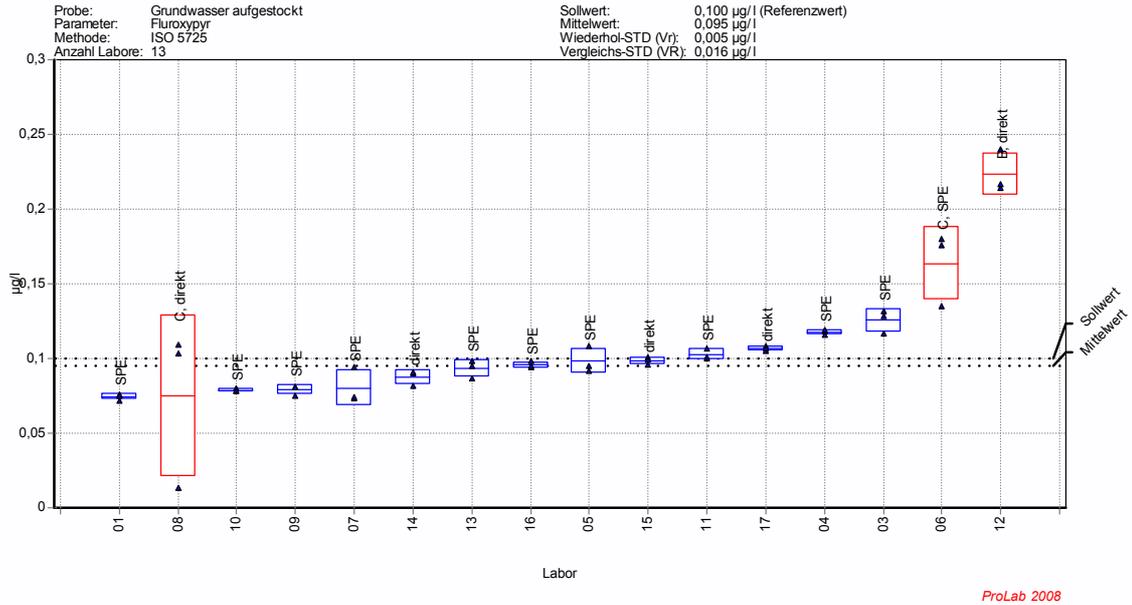


Bild 24.5: Fluroxypyr

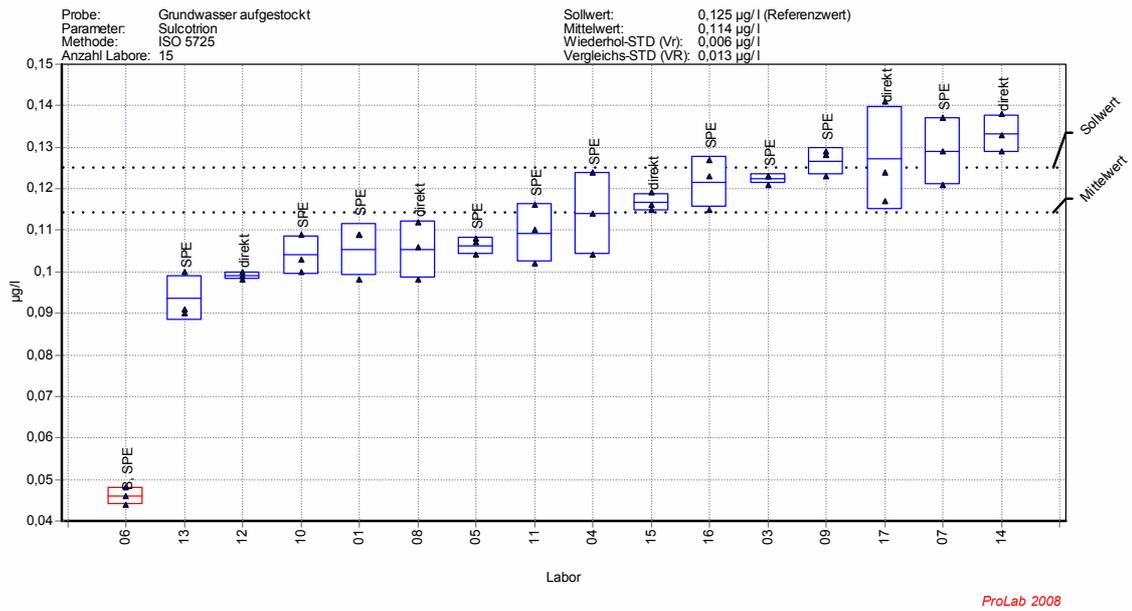


Bild 24.6: Sulcotrion

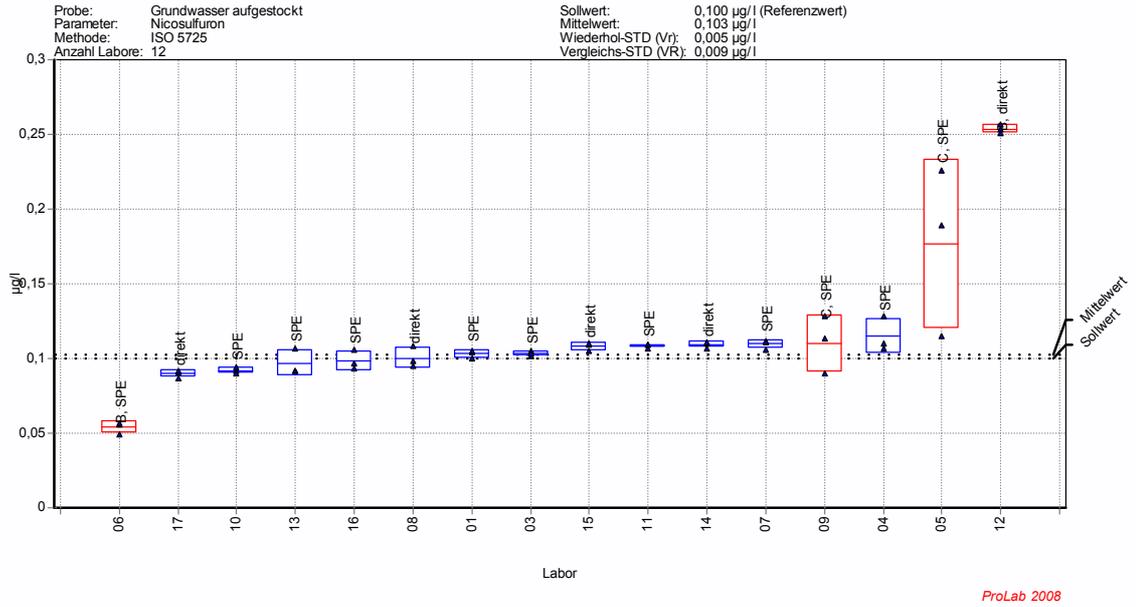


Bild 24.7: Nicosulfuron

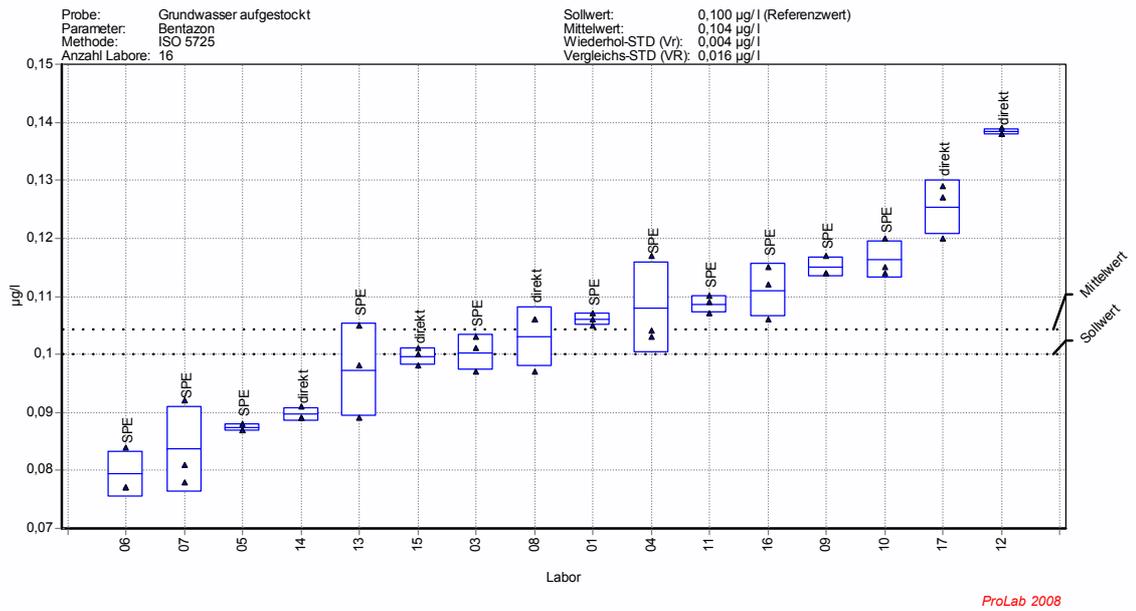


Bild 24.8: Bentazon

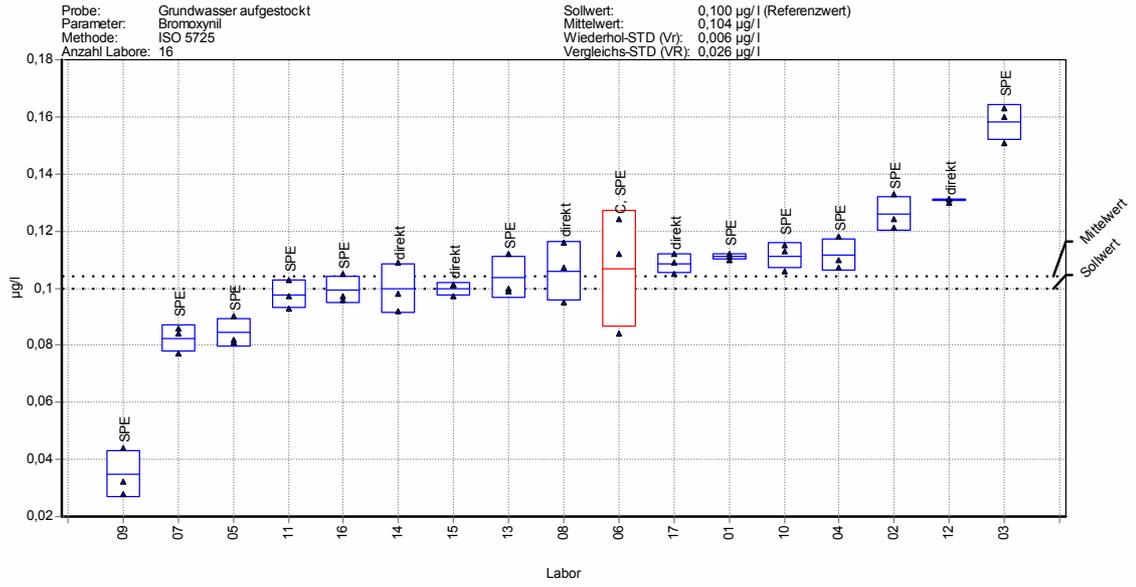


Bild 24.9: Bromoxynil

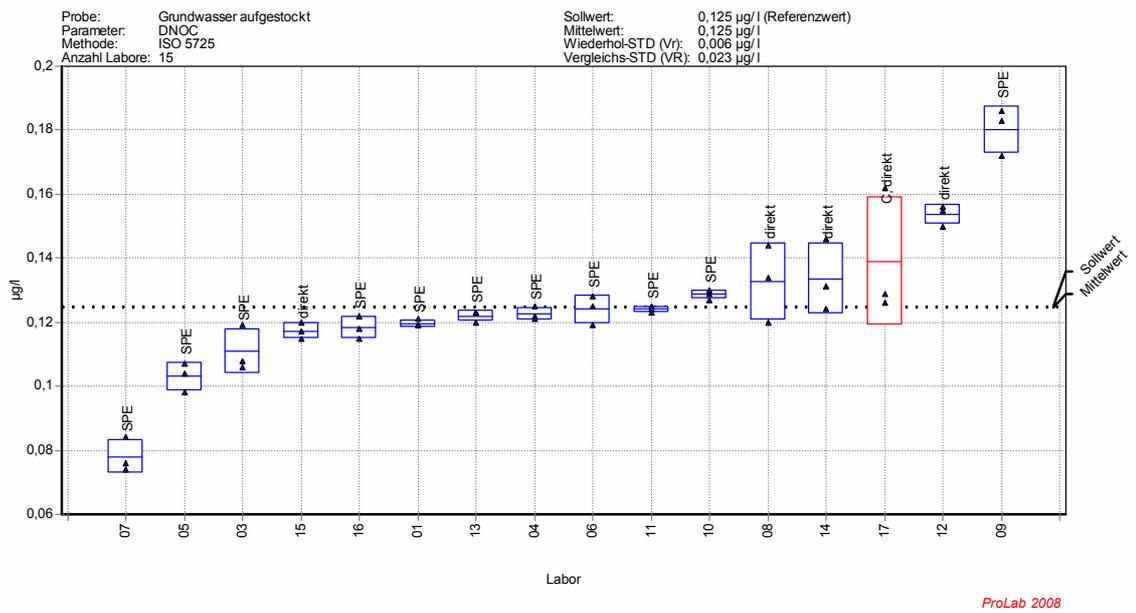
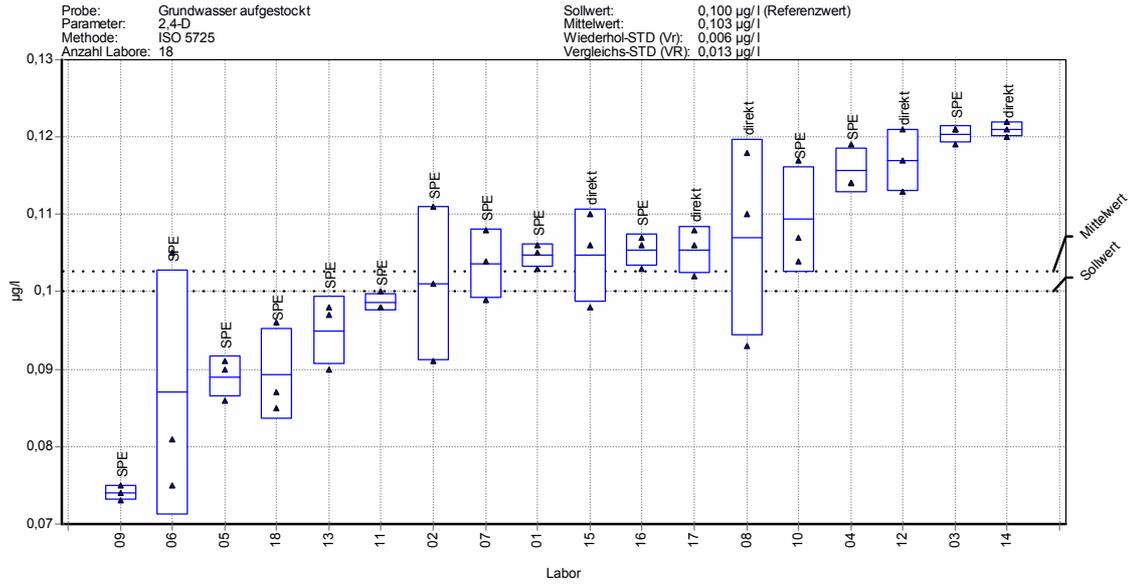
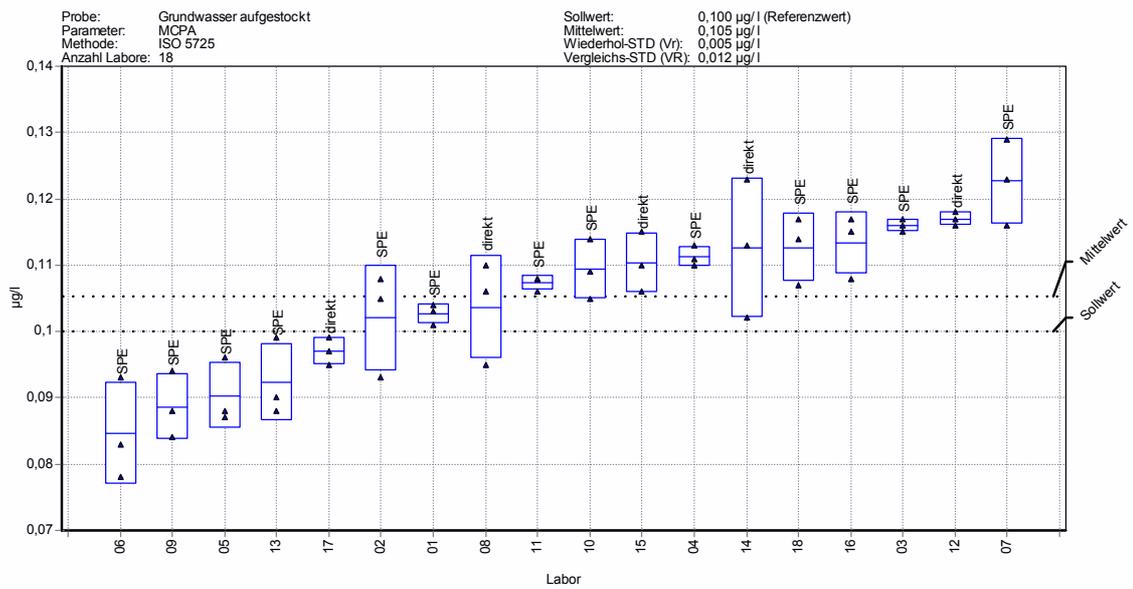


Bild 24.10: DNOC



ProLab 2008

Bild 24.11: 2,4-D



ProLab 2008

Bild 24.12: MCPA

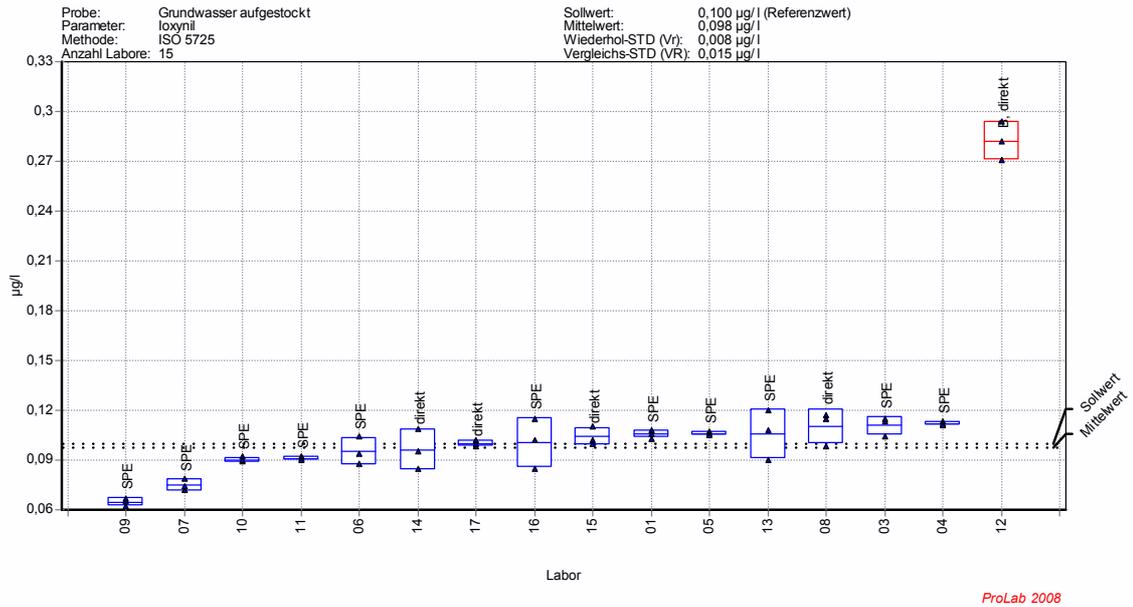


Bild 24.13: Ioxynil

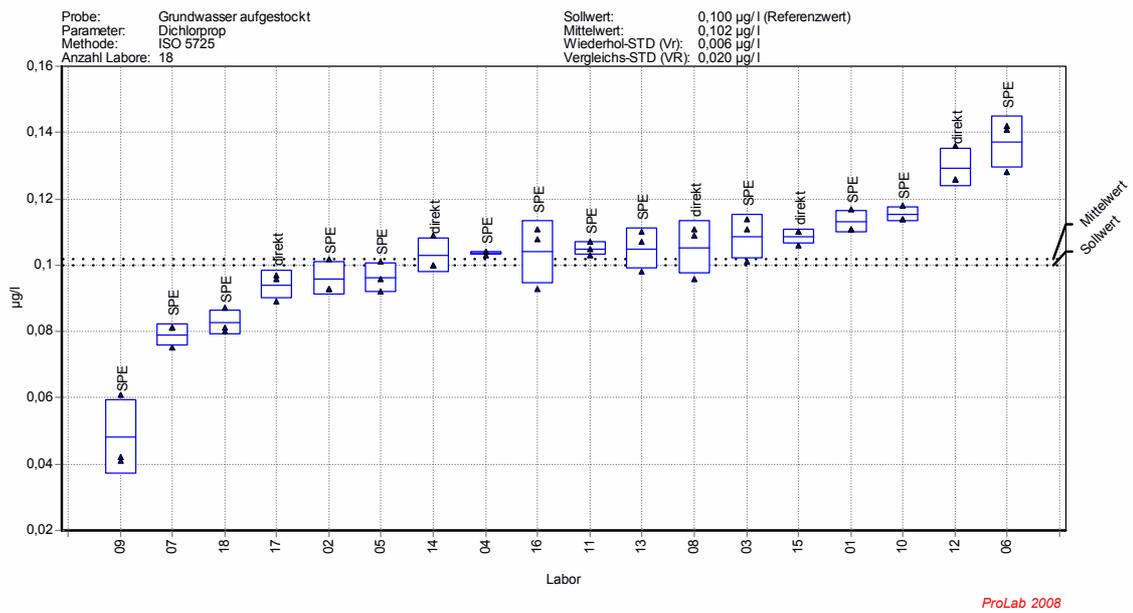


Bild 24.14: Dichlorprop

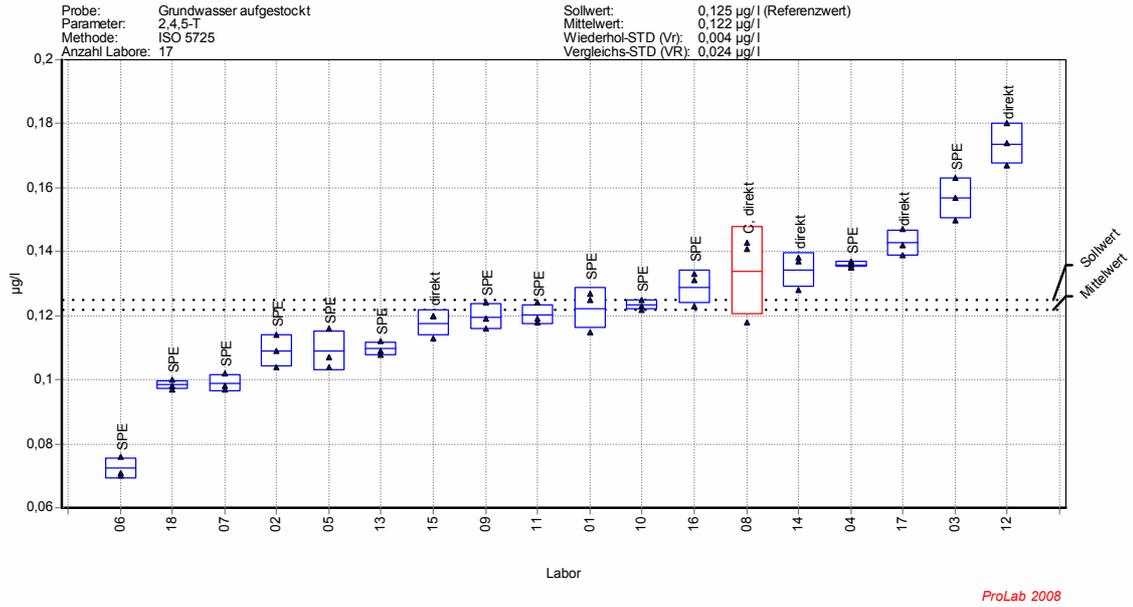


Bild 24.15: 2,4,5-T

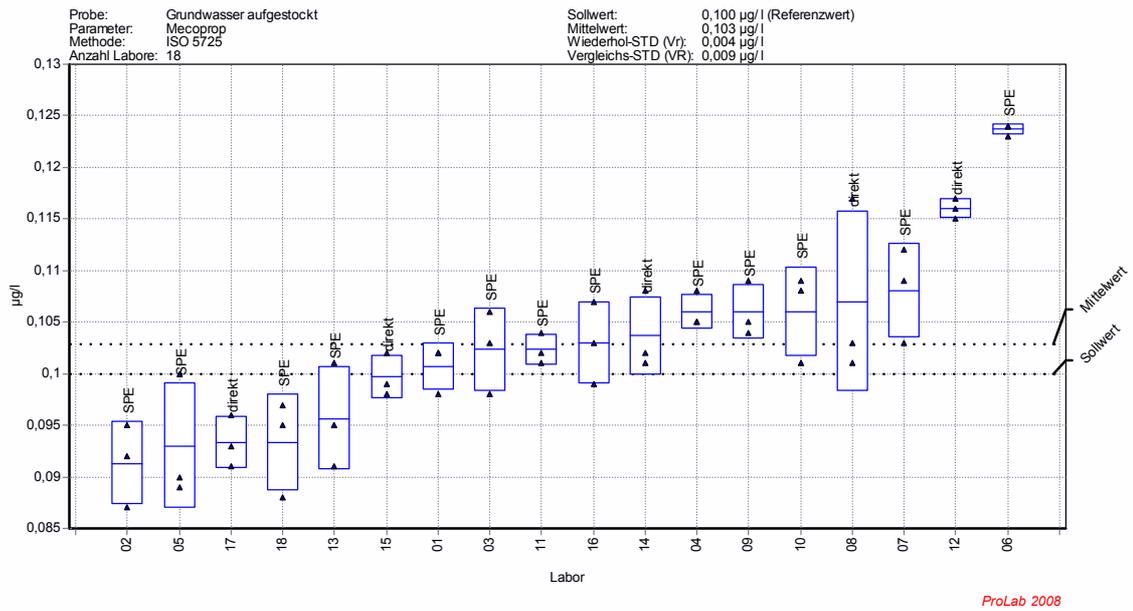


Bild 24.16: Mecoprop

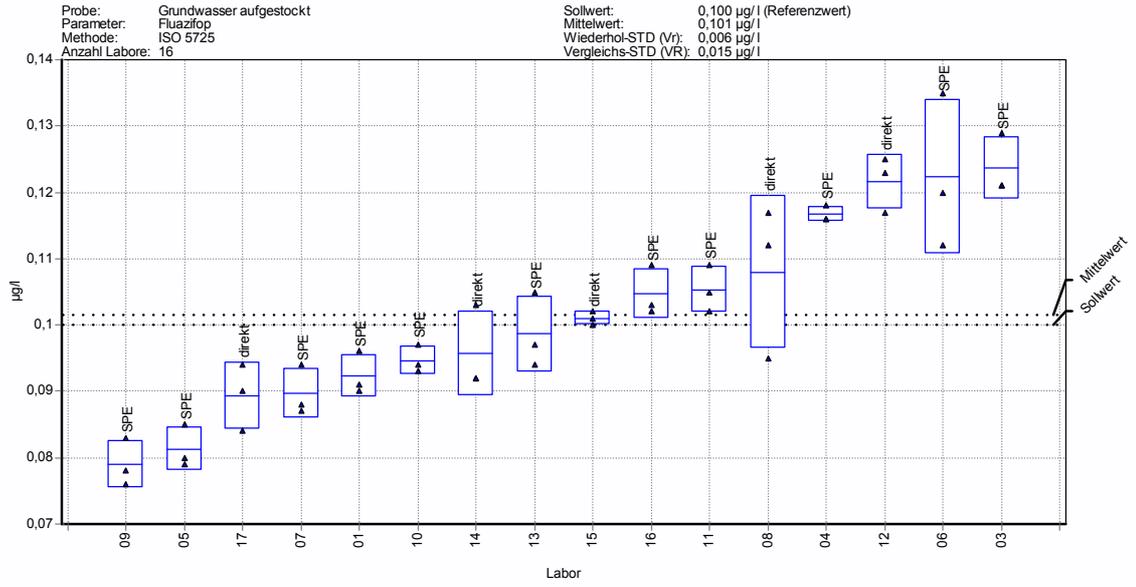


Bild 24.17: Fluazifop

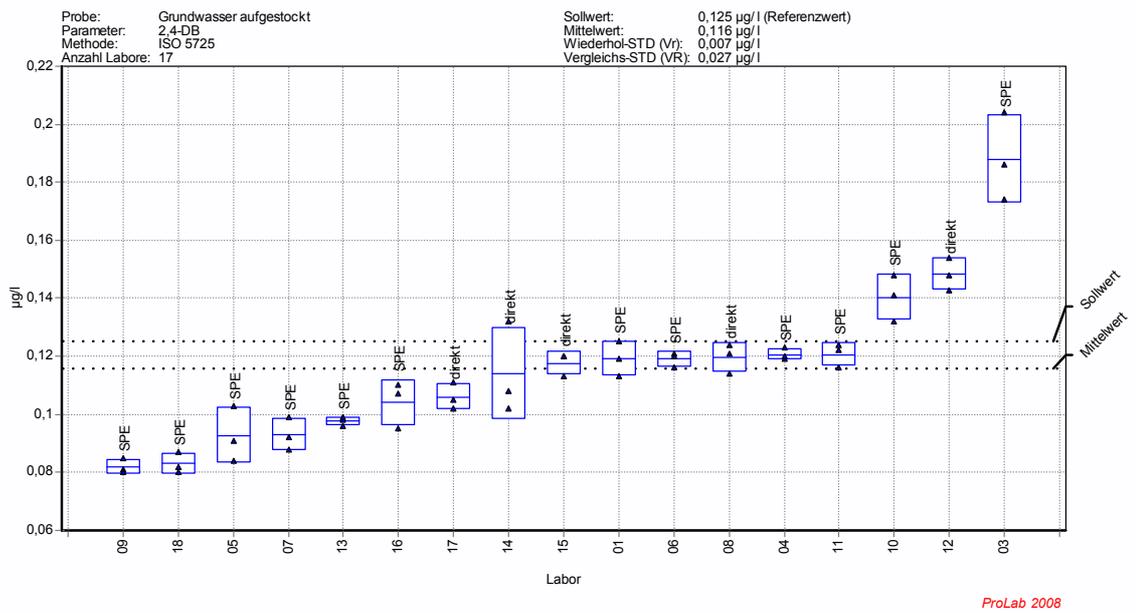


Bild 24.18: 2,4-DB

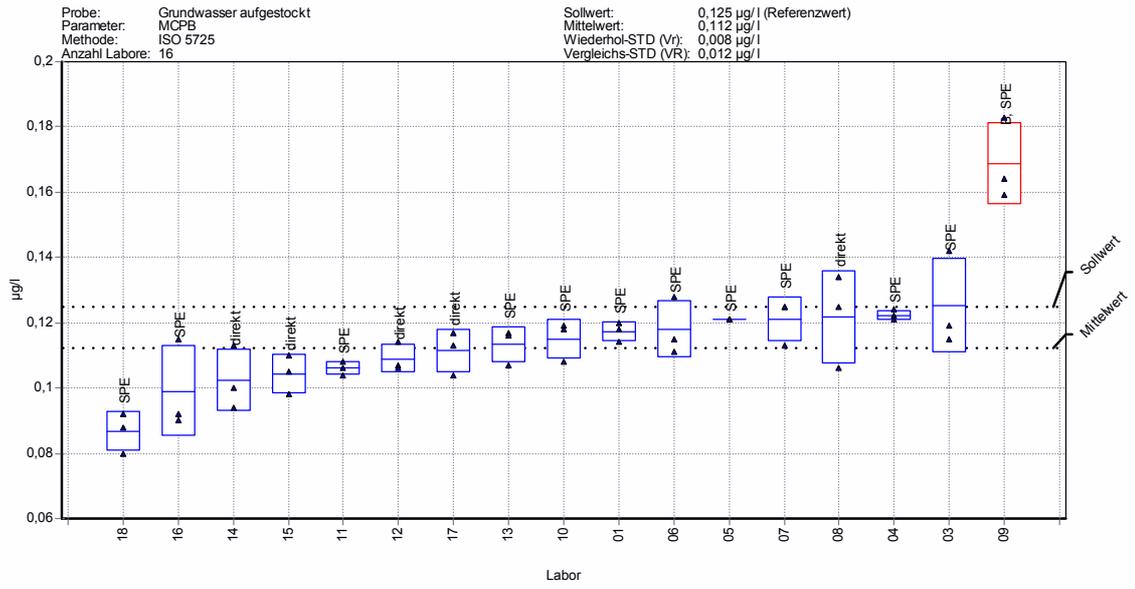


Bild 24.19: MCPB

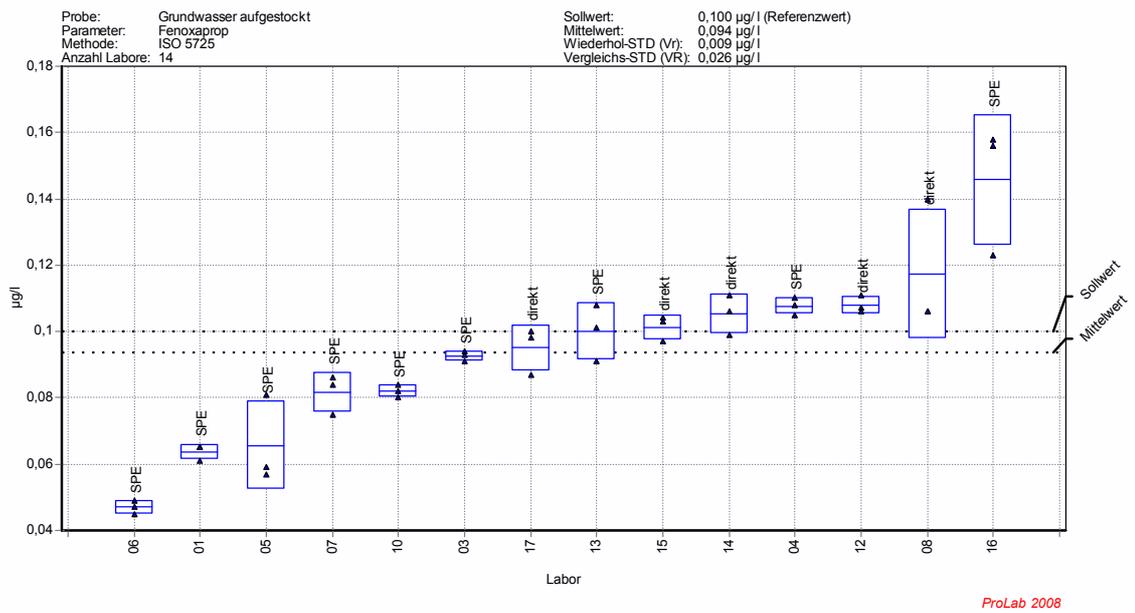


Bild 24.20: Fenoxaprop

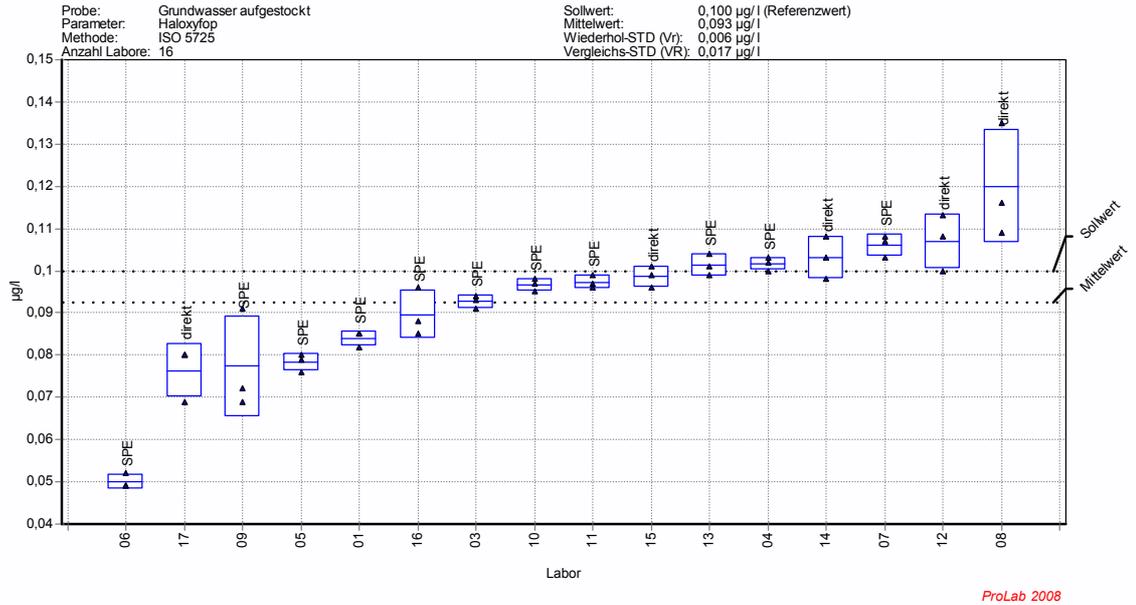


Bild 24.21: Haloxyfop

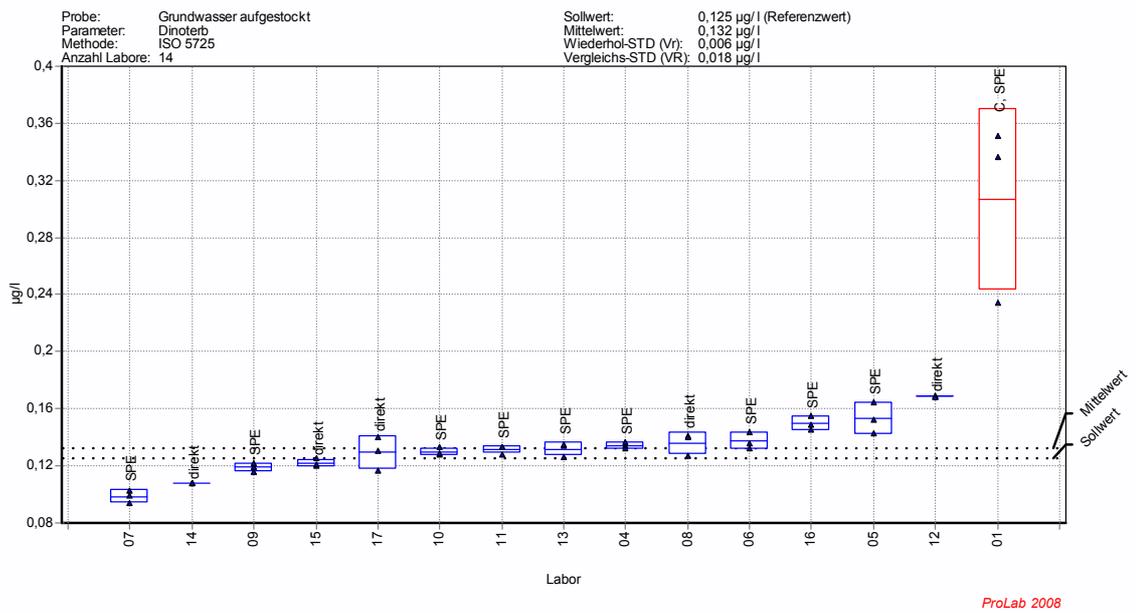
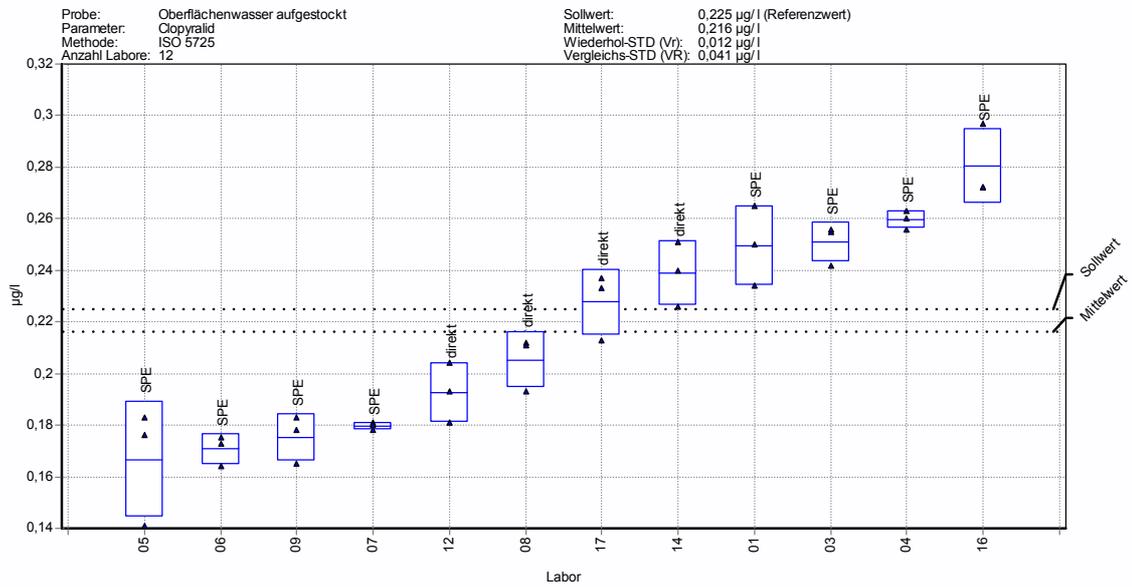


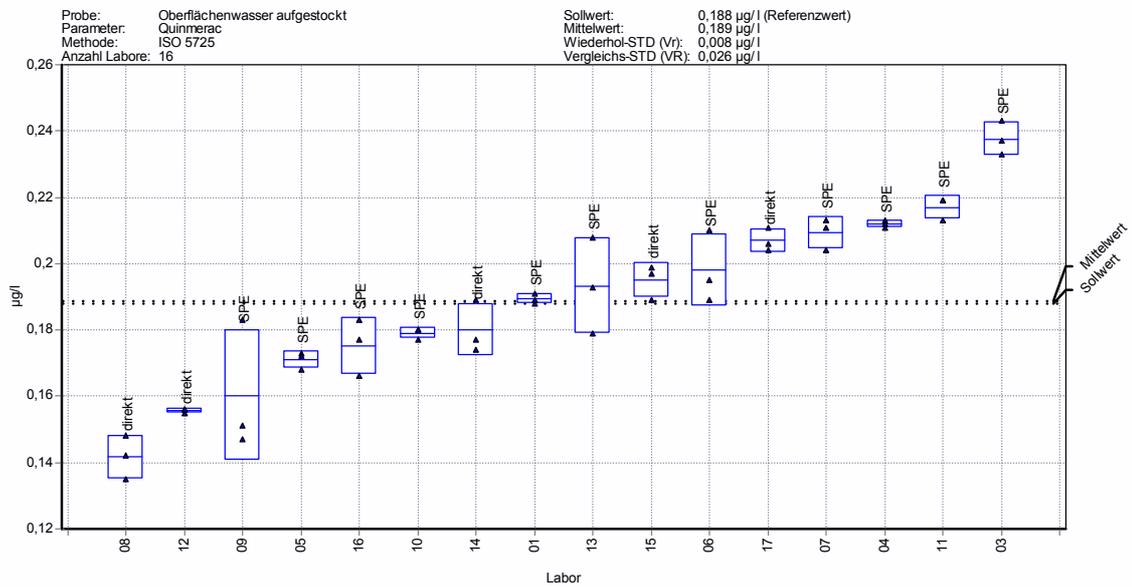
Bild 24.22: Dinoterb

Probe 4: Oberflächenwasser, aufgestockt



ProLab 2008

Bild 25.1: Clopyralid



ProLab 2008

Bild 25.2: Quinmerac

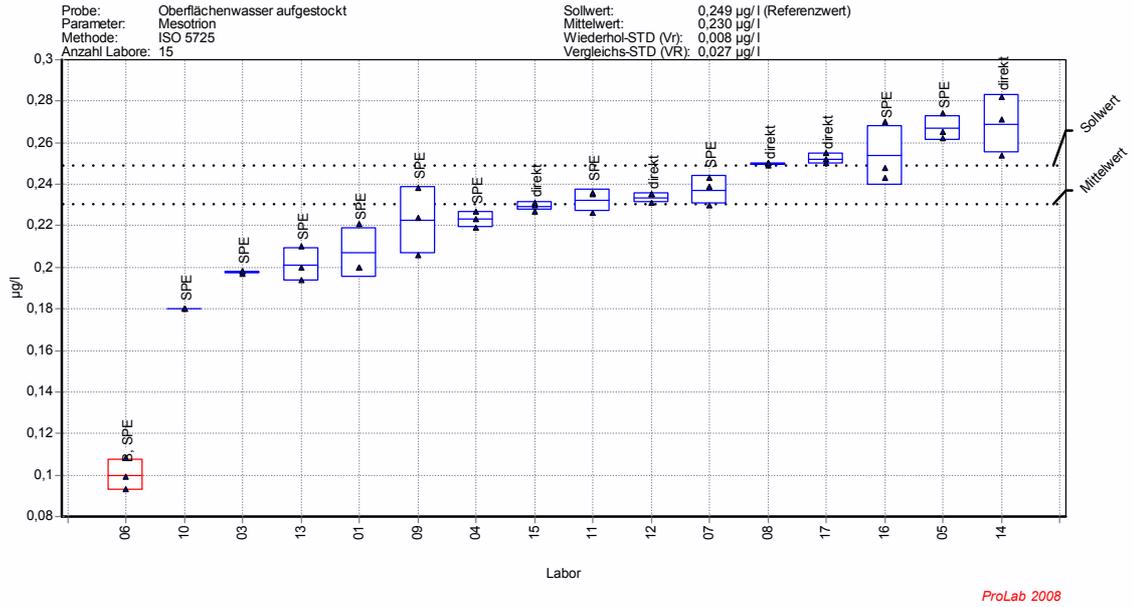


Bild 25.3: Mesotriol

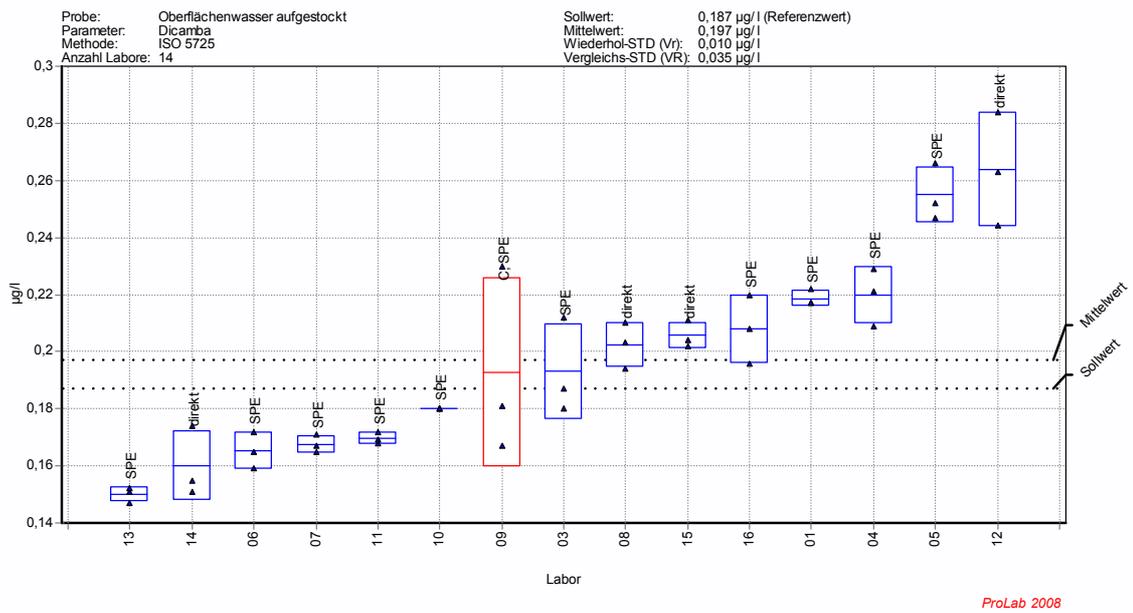


Bild 25.4: Dicamba

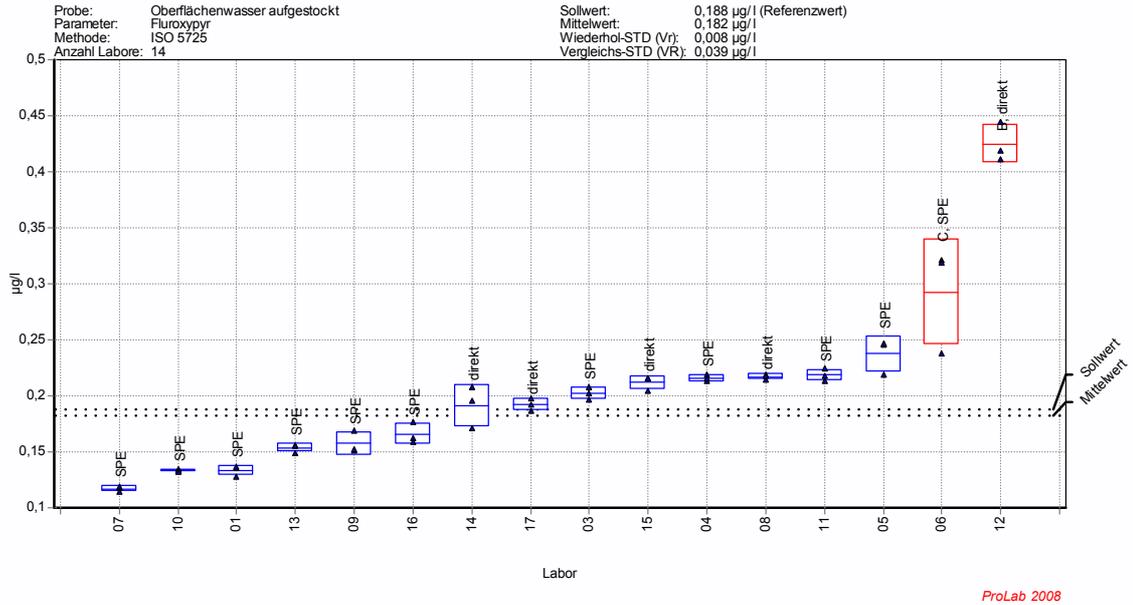


Bild 25-5: Fluroxypyr

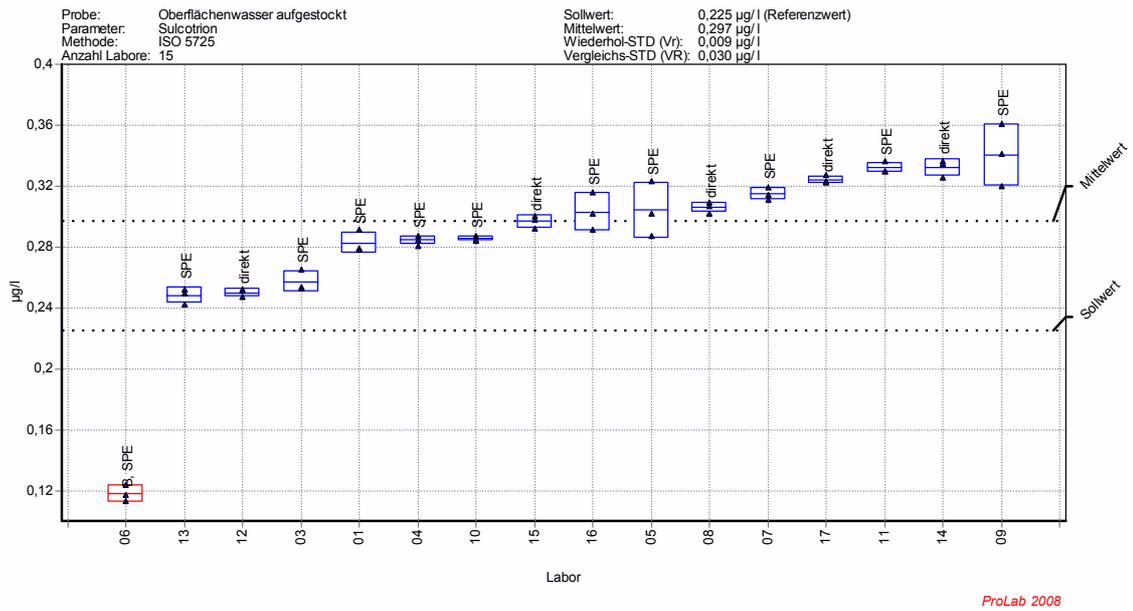


Bild 25.6: Sulcotrion

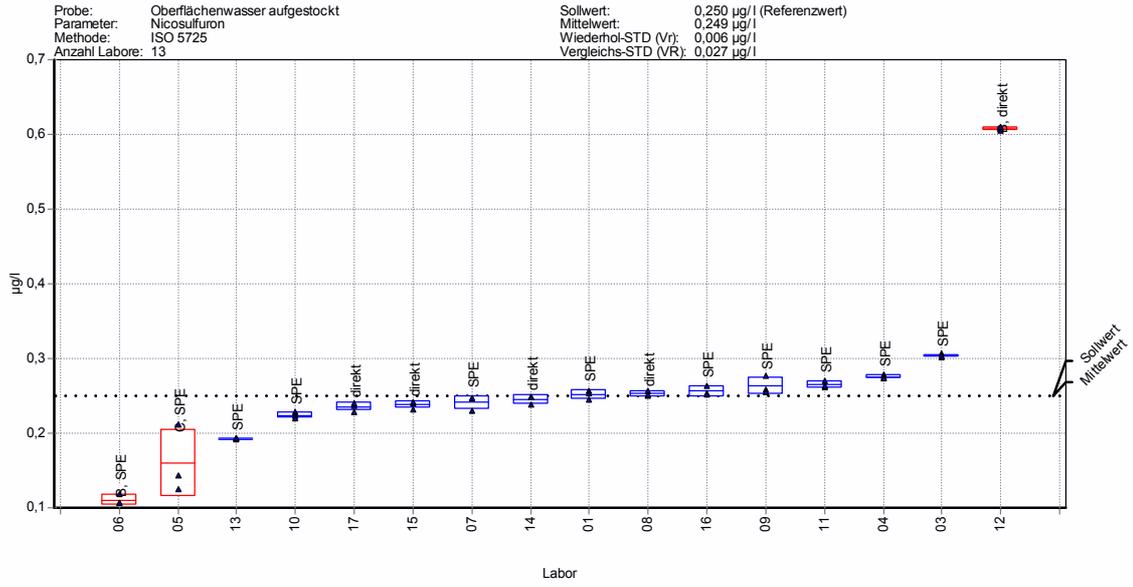


Bild 25.7: Nicosulfuron

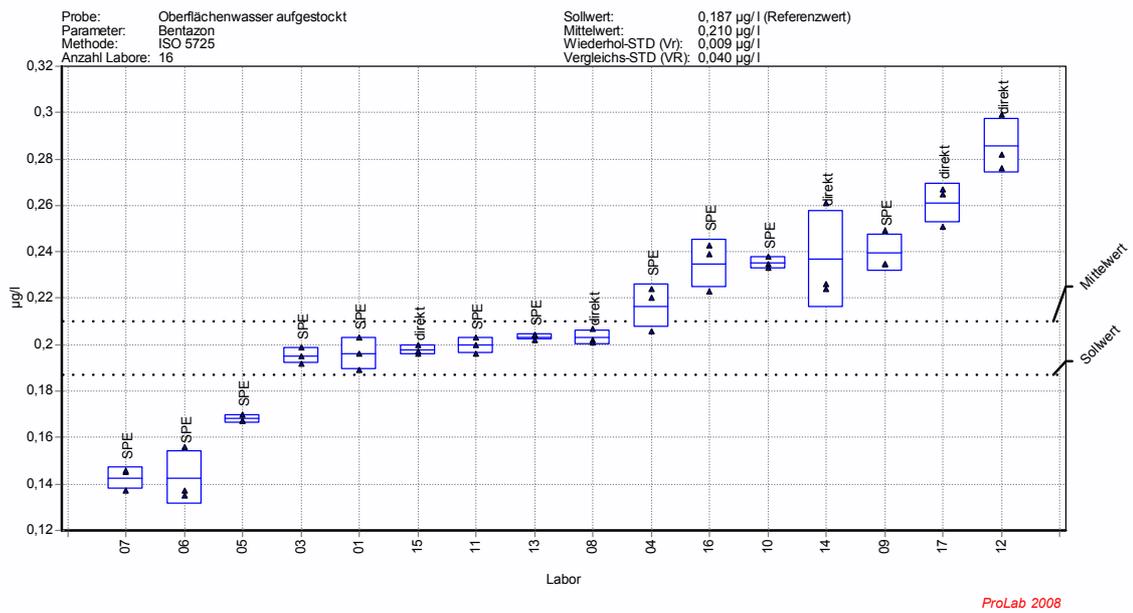


Bild 25.8: Bentazon

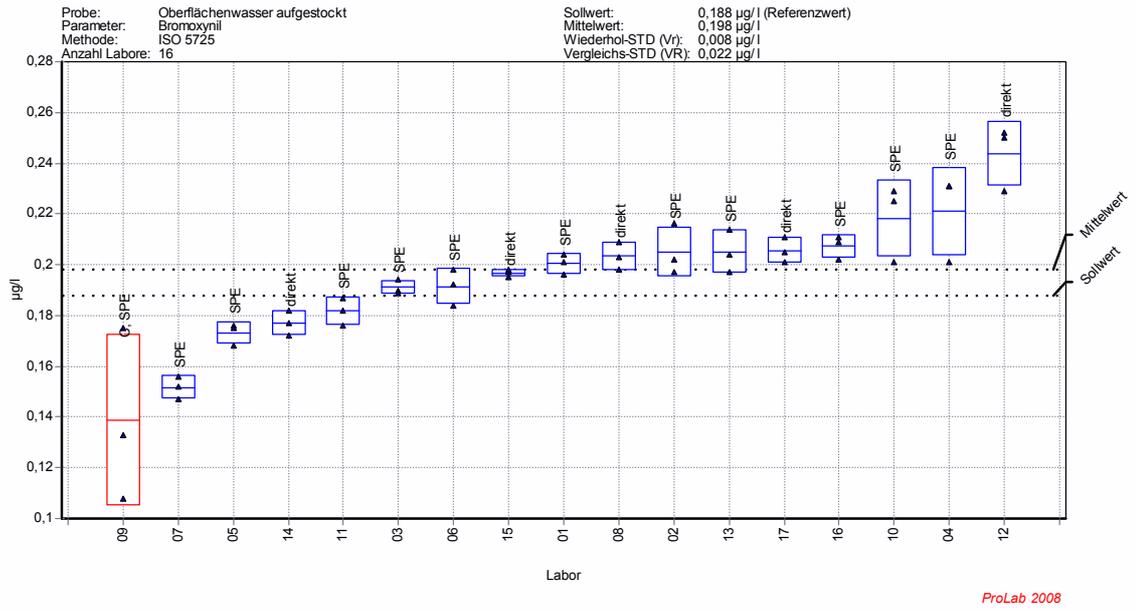


Bild 25.9: Bromoxynil

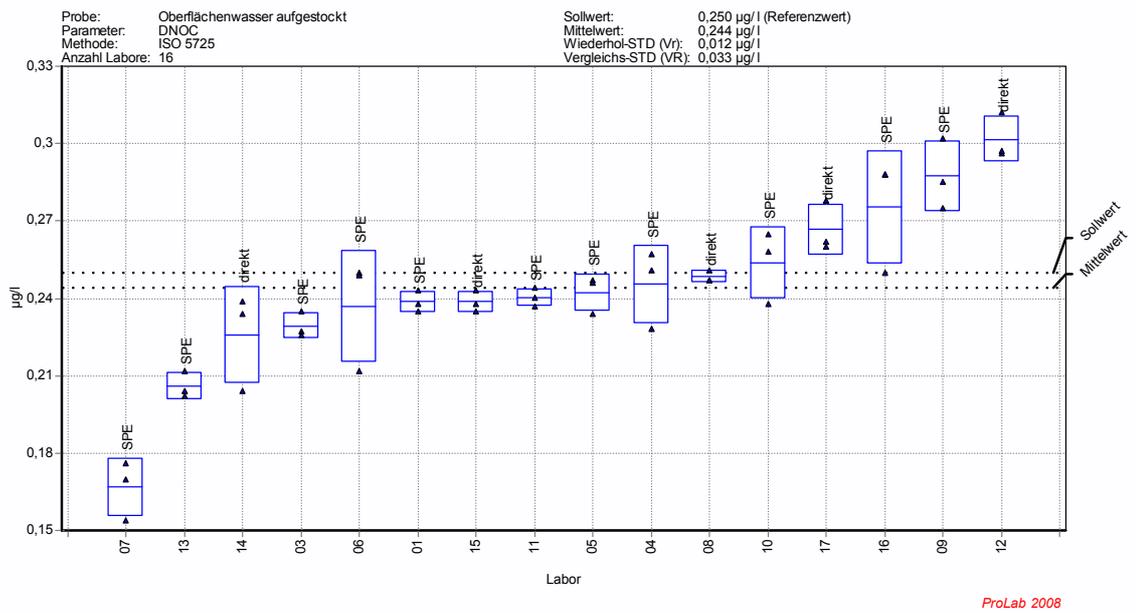


Bild 25.10: DNOC

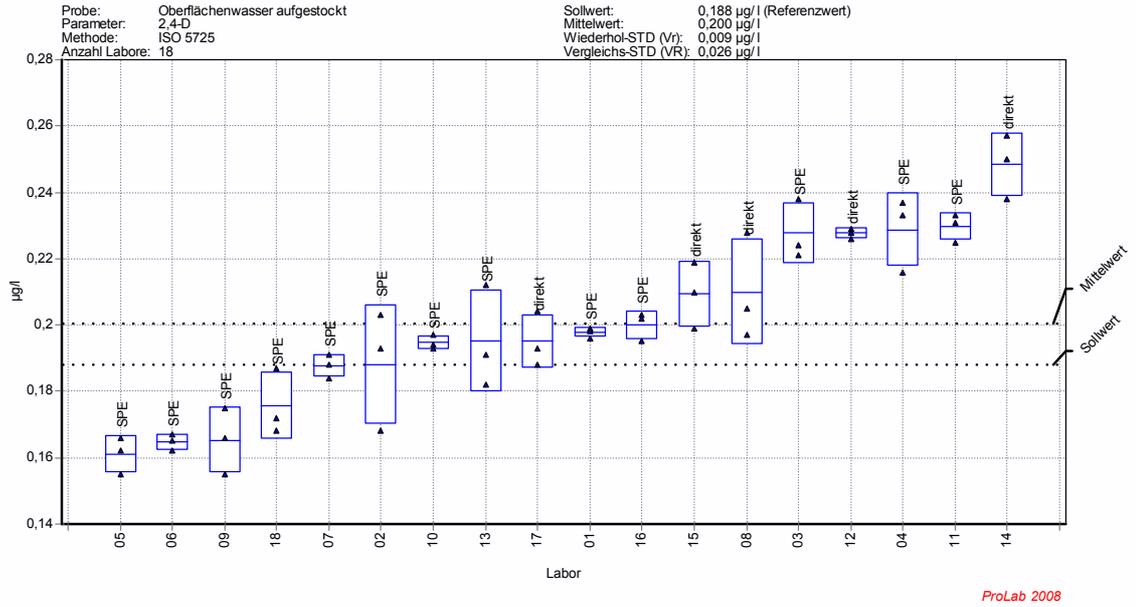


Bild 25.11: 2,4-D

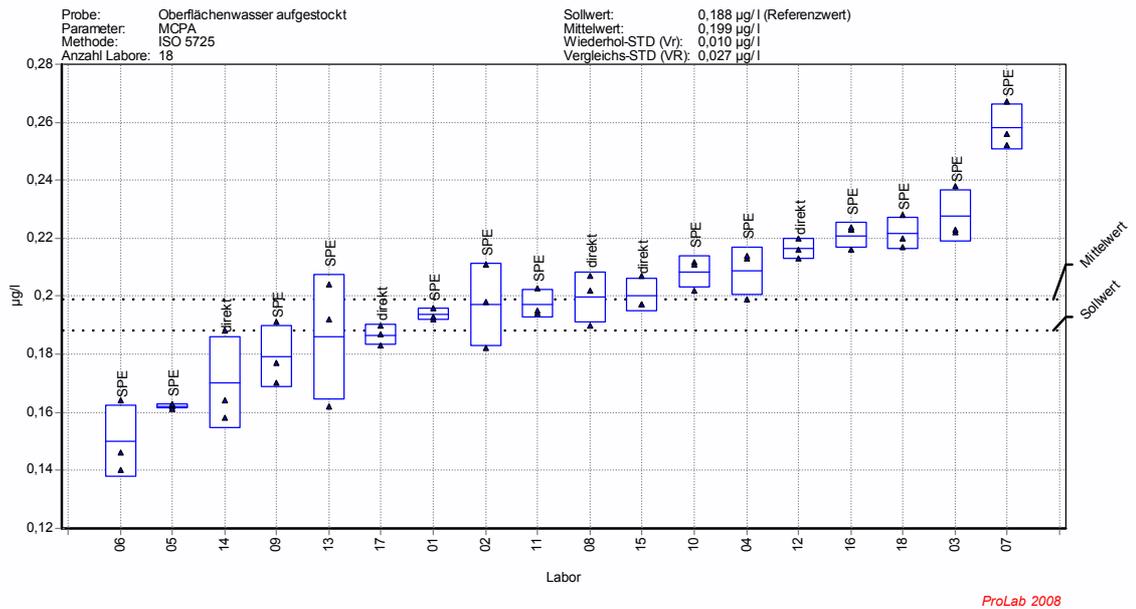


Bild 25.12: MCPA

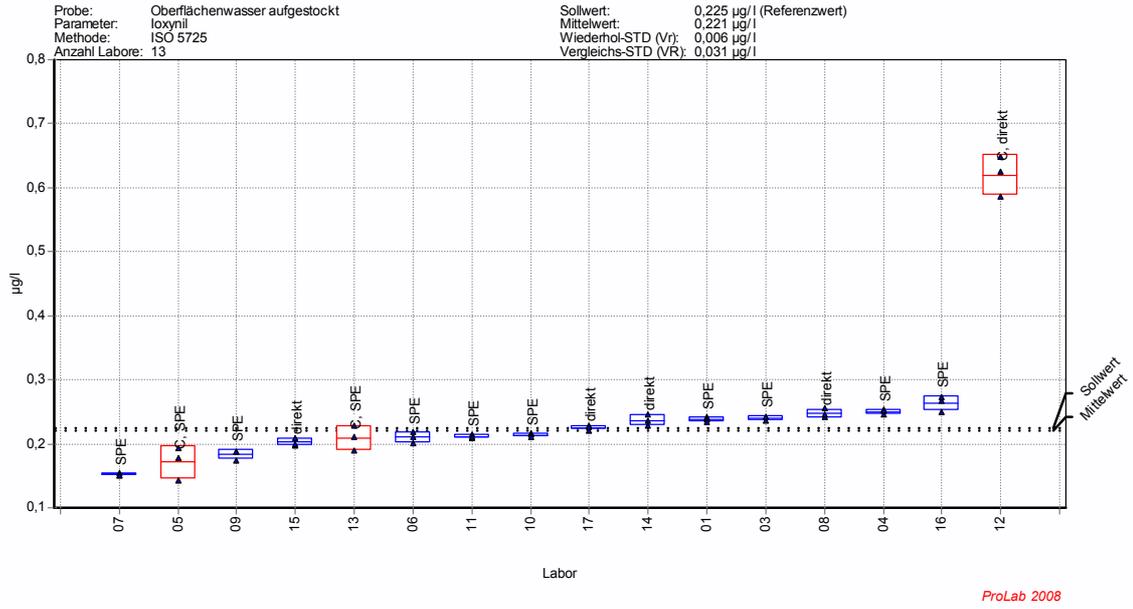


Bild 25.13: Ioxynil

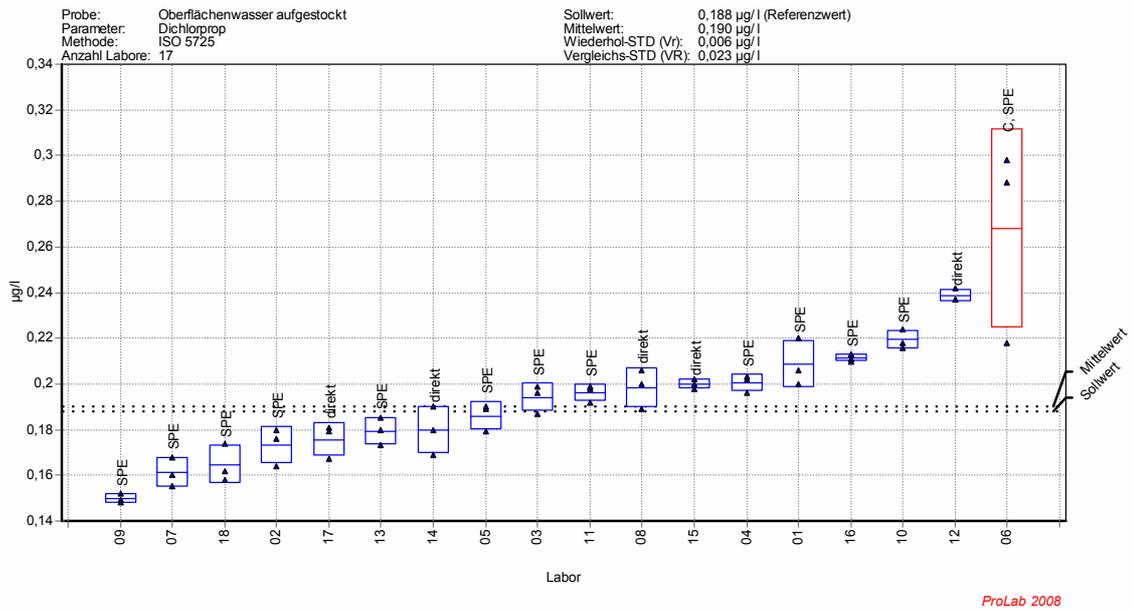


Bild 25.14: Dichlorprop

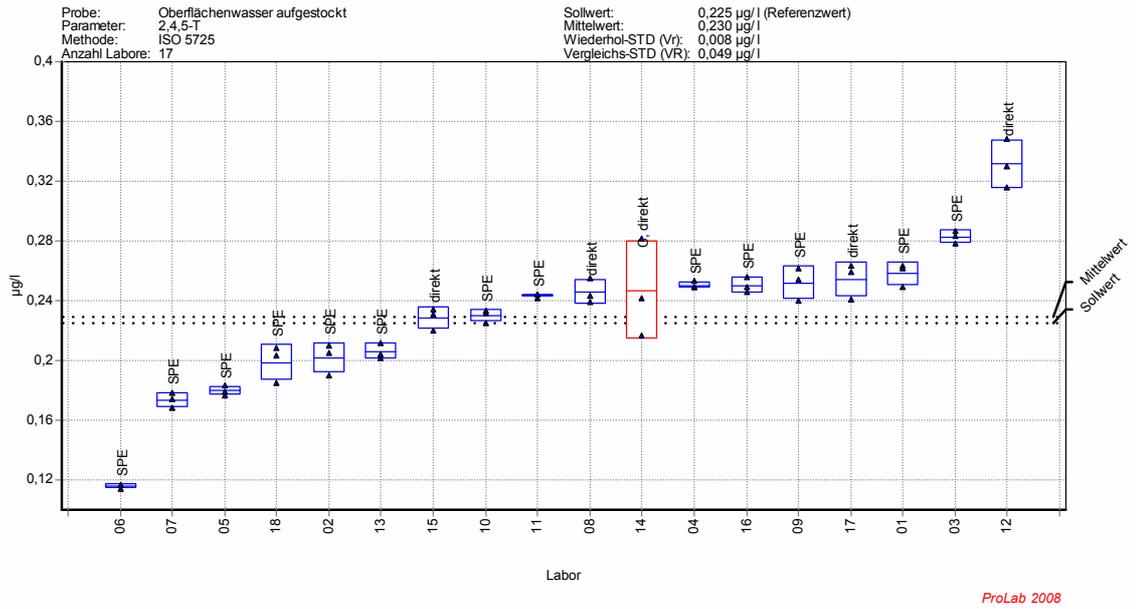


Bild 25.15: 2,4,5-T

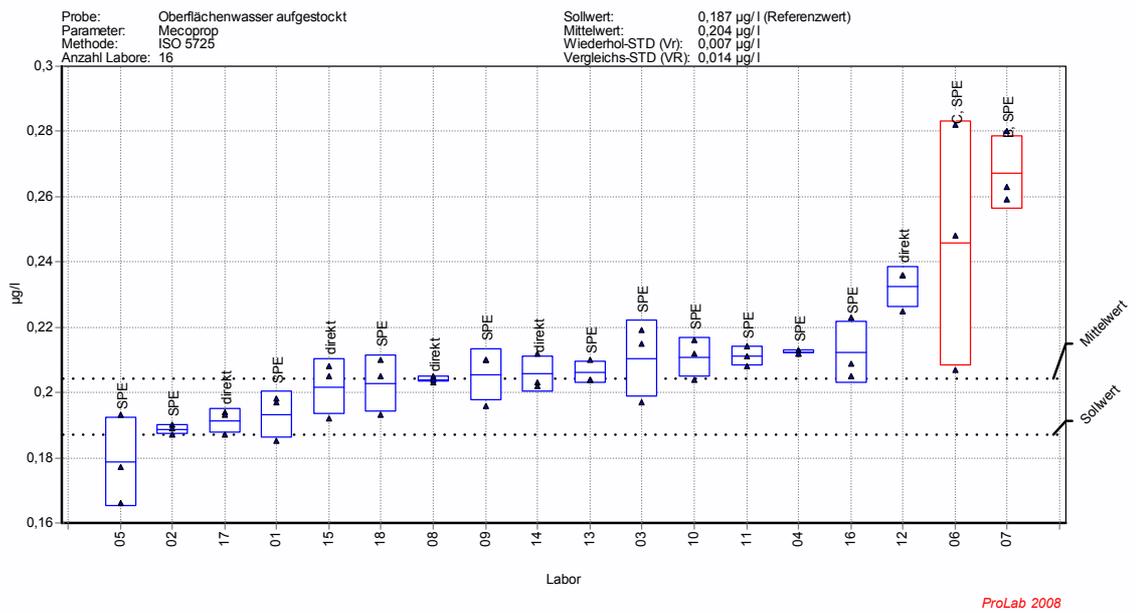


Bild 25.16: Mecoprop

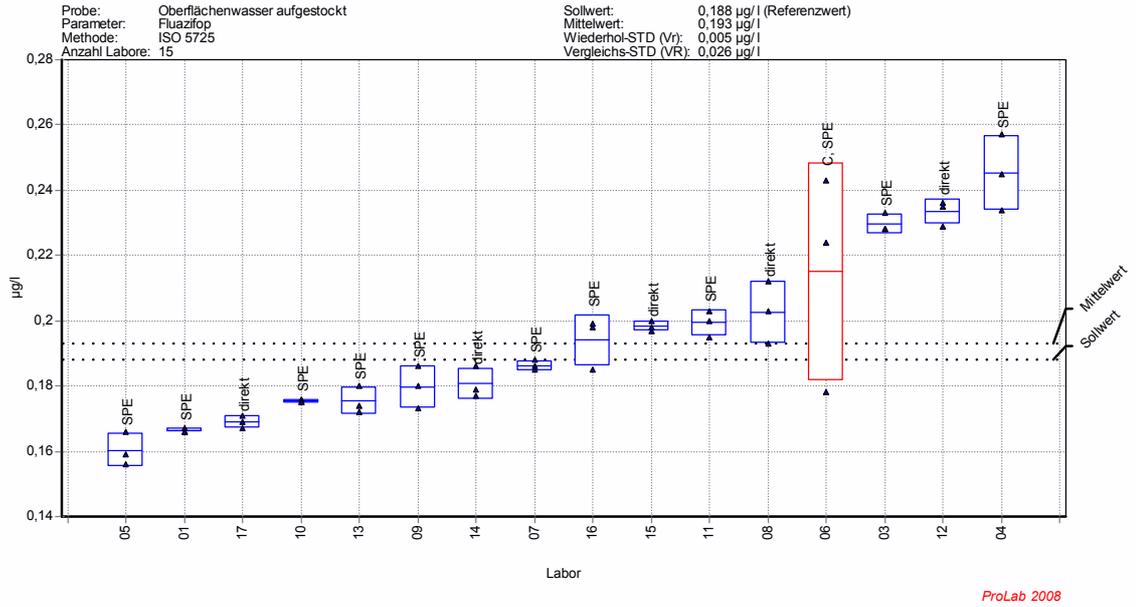


Bild 25.17: Fluazifop

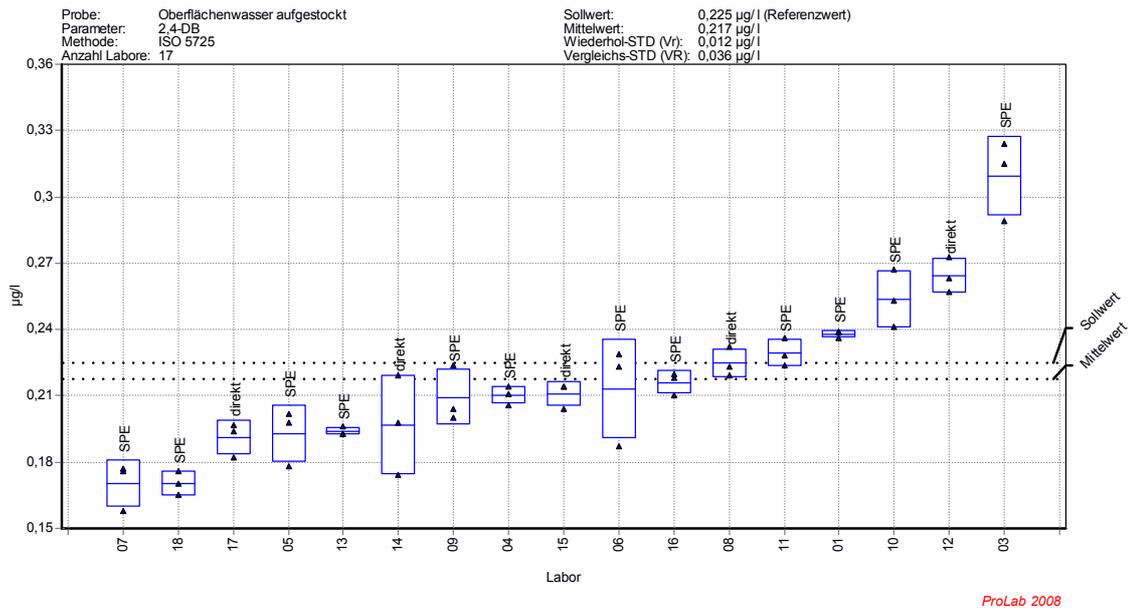


Bild 25.18: 2,4-DB

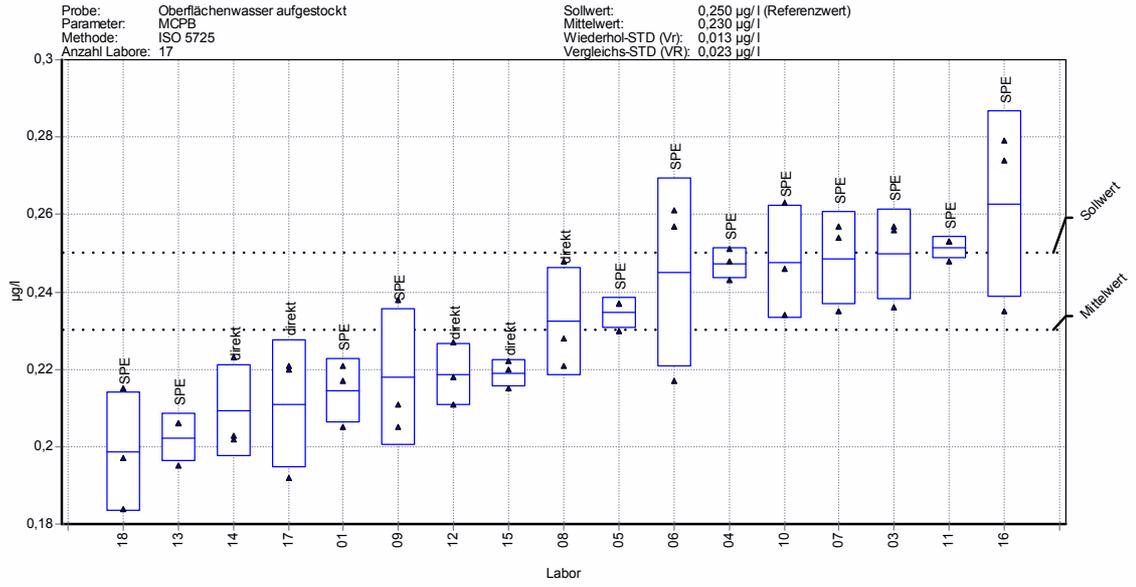


Bild 25.19: MCPB

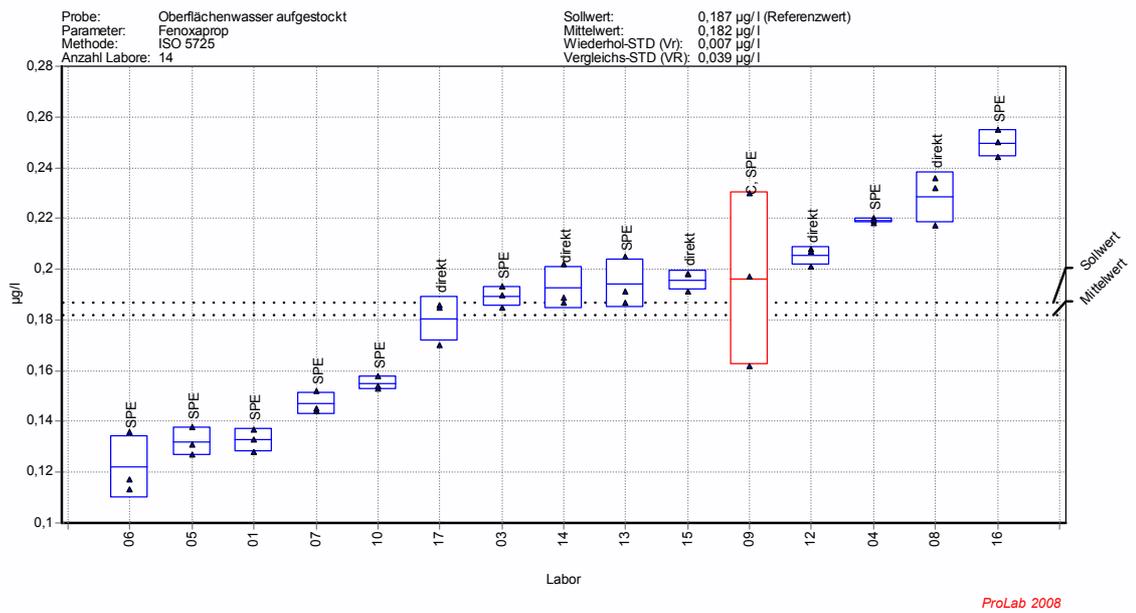


Bild 25.20: Fenoxaprop

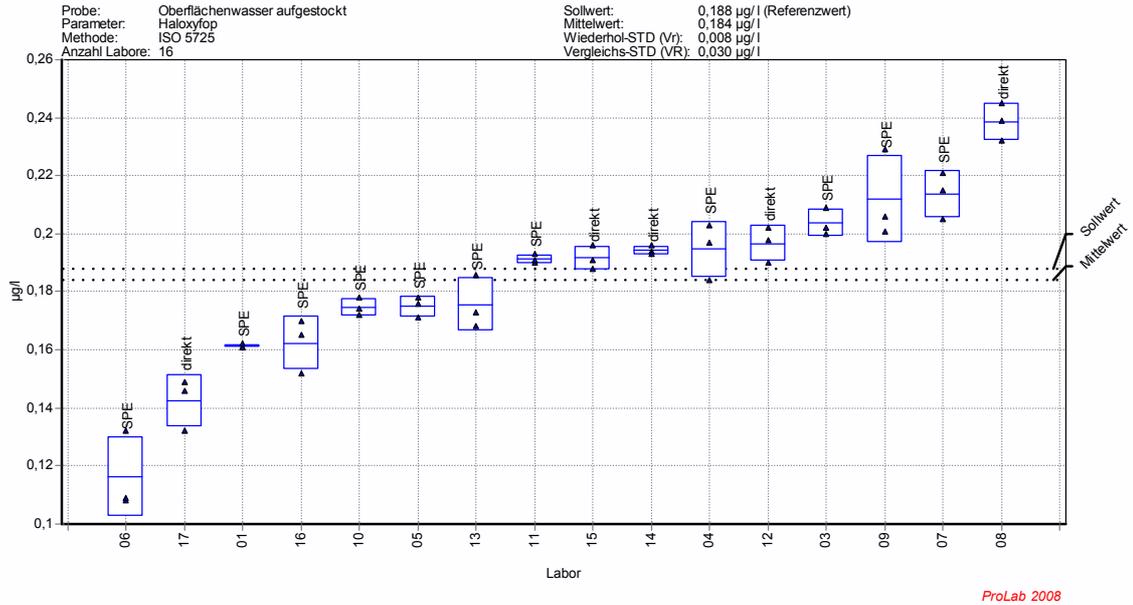


Bild 25.21: Haloxyfop

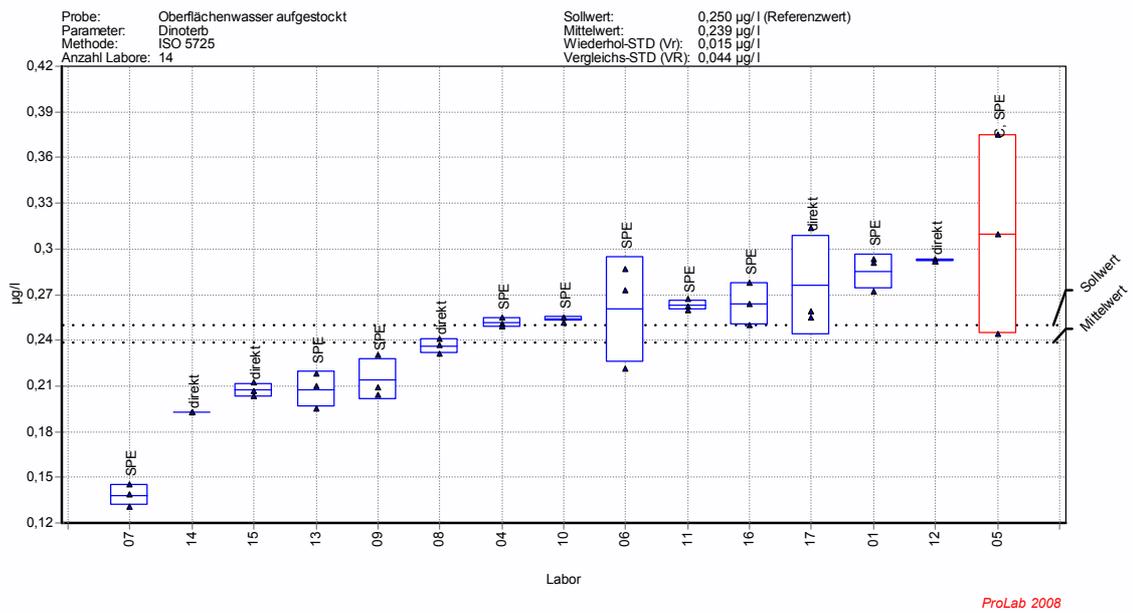


Bild 25.22: Dinoterb

12 Messunsicherheit

Tabelle 28 gibt die erweiterte Messunsicherheit für die Untersuchung von Trinkwasser wieder. Sie wurde laborintern ermittelt an einer dotierten Trinkwasserprobe auf dem Konzentrationsniveau 100 ng/l. Die Richtigkeit des Referenzwertes wurde mit $\pm 5\%$ angenommen.

Die Untersuchung erfolgte über einen Zeitbereich von 3 Wochen an 6 Messtagen mit jeweils 3 parallelen Bestimmungen. Die Ergebnisse wurden durch interne Standardauswertung ermittelt. Die Bezüge gehen aus Tabelle 28 hervor.

Tabelle 28 – Messunsicherheit für die Matrix Trinkwasser

Substanz	ISTD-Bezug	MW ng/l	STAW ng/l	n	U %
Clopyralid	1	85.5	5.95	18	34
Quinmerac	1	102.1	7.66	18	20
Dicamba d4	ISTD-1				
Dicamba	1	96.8	7.63	18	21
Mesotrion	1	87.8	8.76	18	34
Fluroxypyr	1	96.1	10.50	18	27
Sulcotrion	2	99.4	9.92	18	24
Nicosulfuron	2	97.0	7.01	18	20
Bentazon-isoprpyl d7	ISTD-2				
Bentazon	2	99.6	5.38	18	16
Bromoxynil	2	96.7	10.24	18	26
DNOC d5	ISTD-3				
DNOC	3	107.6	19.23	18	44
2,4-D ¹³C₆	ISTD-4				
2,4-D	4	102.2	6.03	18	17
MCPA d6	ISTD-5				
MCPA	5	93.3	5.70	18	22
loxynil	5	79.4	5.89	18	46
Dichlorprop ¹³C₆	ISTD-6				
Dichlorprop	6	100.7	6.77	18	18
2,4,5-T	6	101.7	7.85	18	20
Mecoprop d6	ISTD-7				
Mecoprop	7	99.8	6.54	18	18
Fluazifop	7	99.0	8.23	18	21
2,4-DB	7	83.0	6.89	18	40
MCPB	7	84.3	7.68	18	39
Fenoxaprop	7	89.0	6.99	18	30
Haloxypop	7	96.9	6.34	18	19
Dinoterb	7	72.5	10.43	18	64
MW	Mittlere Wiederfindungsrate, in %				
STAW	Standardabweichung unter Zwischenbedingungen				
n	Anzahl Einzelwerte				
U	Erweiterte Messunsicherheit, in %				

13 Auswertung

13.1 Bestätigung einzelner Verbindungen

Für die Bestätigung einzelner Substanzen müssen neben weiteren Anforderungen die Intensitäten der Produktionen in einem Verhältnis zu einander stehen, das dem unter Standardbedingungen für die Referenzsubstanz ermittelten Verhältnis für diese Ionen innerhalb einer Grenzabweichung von $\pm 30\%$ entspricht.

Untersuchungen in verschiedenen Laboren haben gezeigt, dass diese Anforderung auch an der unteren Anwendungsgrenze des Verfahrens eingehalten werden kann. Hier lässt die Norm Abweichungen bis zu 50 % zu.

Bild 20 gibt Beispiele aus der Anwendung des Verfahrens.

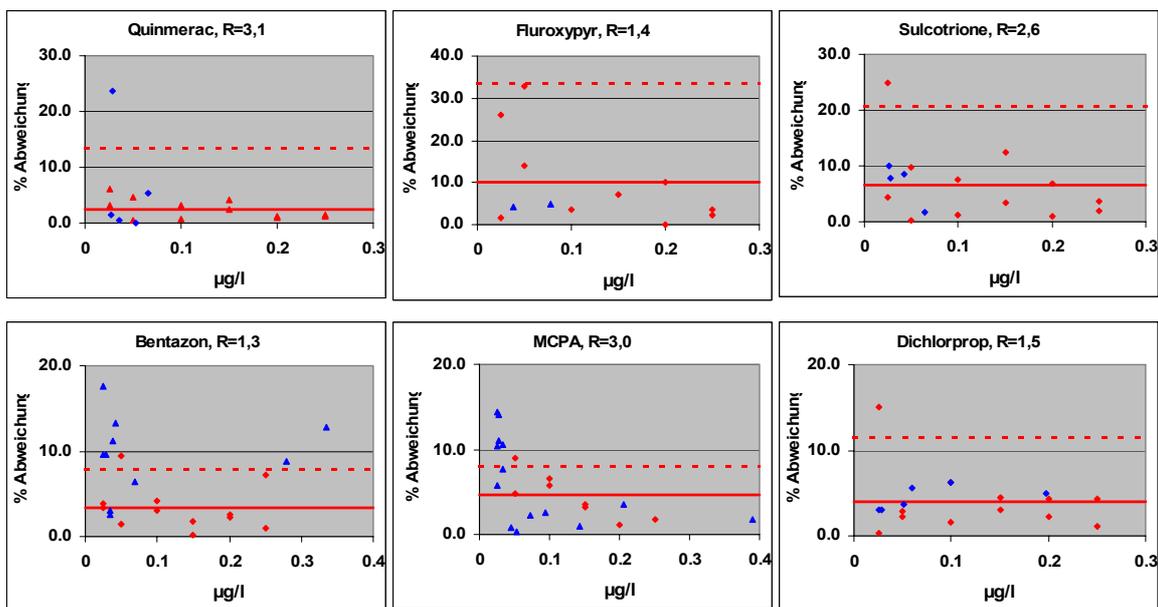


Bild 24 – Abweichung des Ionenverhältnisses (Peakfläche) unter Kalibrier- und Routinebedingungen

◆ Kalibrierläufe ▲ Proben, verschiedene Oberflächengewässer

13.2 Berechnungen

Tabelle 29 gibt eine Zusammenstellung der Berechnungen für die in der Norm beschriebenen Quantifizierungsmethoden wieder.

Tabelle 29 – Übersicht zu Berechnungen bei verschiedenen Quantifizierungsmethoden

Externer Standard	
Kalibrierung	$y_{ie} = b_i \rho_{ie} + a_i$
Prüfung der Kalibrierung	$v_\rho = \frac{100\%}{\rho_R} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \rho_R)^2}{n-1}}$
Auswertung	$\rho_{iP} = \frac{(y_{iP} - a_i)}{b_i \cdot F \cdot A_{iP}} \cdot f = \frac{\rho_{iM}}{F \cdot A_{iP}} \cdot f$ $F = \frac{V_P}{V_M}$
Wiederfindungsraten	$A_{iN} = \frac{\rho_{iNg}}{\rho_{iNv}} \cdot f$ $A_{i,Probe} = \frac{\rho_{iaP} - \rho_{i,P}}{\rho_{i,a}} \cdot f$
Interner Standard	
Kalibrierung	$m_{iIP} = \rho_{iie} \cdot V_M$ $\frac{y_{ie}}{y_{iie}} = b_i \frac{\rho_{ie}}{\rho_{iie}} + a_i$
Prüfung der Kalibrierung	$v_\rho = \frac{100\%}{\rho_R} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \rho_R)^2}{n-1}}$
Auswertung	$\rho_{iP} = \frac{y_{iP} - a_{ii}}{b_{ii}} \cdot \rho_{iIP} = \frac{\rho_{iM}}{\rho_{iIM}} \cdot \frac{m_{iIP}}{V_P}$ $\rho_{iP} = \rho_{iM} \frac{\rho_{iie}}{\rho_{iIM}} \cdot \frac{V_M}{V_P}$
Wiederfindungsraten	$A_{ii} = \frac{\rho_{iIM}}{\rho_{iie}} \cdot f \quad \rho_{iie} = \frac{m_{iIP}}{V_M}$
Standardaddition	
Kalibrierung	$y_{ia} = b_{ia} \cdot \rho_{ia} + a_{ia}$
Prüfung der Kalibrierung	$v_\rho = \frac{100\%}{\rho_R} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \rho_R)^2}{n-1}}$
Auswertung	$\rho_{iP} = \frac{a_{ia}}{b_{ia}}$
Wiederfindungsraten	$A_{iP} = \frac{\rho_{iaP} - \rho_{iP}}{\rho_{ia}} \cdot f$

Legende zu Tabelle 29

y_{ie}	– der Messwert (abhängige Variable) der Substanz i bei der Kalibrierung, abhängig von ρ_{ie} , Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert;
ρ_{ie}	– die Massenkonzentration (unabhängige Variable) der Substanz i in der Bezugslösung, in Nanogramm je Milliliter (ng/ml);
b_i	– die Steigung der Ausgleichsgeraden der Substanz i (entsprechend dem stoffspezifischen Responsefaktor), Einheit auswertabhängig, z.B. Flächenwert x Milliliter je Nanogramm (ml/ng);
a_i	– der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden der Substanz i auf der Ordinate, Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert; entfällt bei Ein-Punkt-Kalibrierung;
v_p	– ermittelte Massenkonzentration für die Substanz i , in Nanogramm je Milliliter (ng/ml) bzw. Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$);
ρ_i	– Massenkonzentration der Substanz i in dem Kontrollstandard (Referenzwert), in Nanogramm je Milliliter (ng/ml) bzw. Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$);
ρ_R	– Anzahl der Messungen
n	– die Massenkonzentration der Substanz i in der Wasserprobe, in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$);
ρ_{iP}	– der Messwert für die Substanz i in der Messlösung, Einheit auswertabhängig, z.B. Flächenwert
y_{iP}	– die Massenkonzentration der Substanz i in der Messlösung, in Nanogramm je Milliliter (ng/ml);
ρ_{iM}	– der Anreicherungsfaktor der Probenvorbereitung
F	– das Volumen der extrahierten Wasserprobe, in Milliliter (ml)
V_p	– Volumen der Messlösung aus der injiziert wird, in Milliliter (ml)
V_M	– die Wiederfindungsrate der Substanz i in der Probe, in Prozent (%);
A_{iP}	– die ermittelte Massenkonzentration für die Substanz i in der aufgestockten Probe, berechnet nach Gleichung (1), in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$);
ρ_{iaP}	– die ermittelte Massenkonzentration für die Substanz i in der Originalprobe, berechnet nach Gleichung (1), in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$);
ρ_i	– die zugesetzte Massenkonzentration für die Substanz i in der aufgestockten Probe, in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$);
ρ_{ia}	– der Umrechnungsfaktor, hier: $f=100$, in Prozent (%)
f	– die dem Probevolumen zugegebene Masse des internen Standards, in Mikrogramm (μg)
m_{iIP}	– gewählte Massenkonzentration des internen Standards i in der Bezugslösung, in Nanogramm je Milliliter (ng/ml);
ρ_{iie}	– der Messwert des internen Standards i bei der Kalibrierung, Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert;
y_{iie}	– die Steigung der Ausgleichsgeraden y_{ie}/y_{iie} abhängig vom Verhältnis ρ_{ie}/ρ_{iie} , ohne Dimension;
b_{ij}	– der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden auf der Ordinate; entfällt bei Ein-Punkt-Kalibrierung, ohne Dimension.
a_{ij}	– der Messwert für den internen Standard i in der Messlösung, Einheit auswertabhängig, z.B. Flächenwert;
y_{iIP}	– Wiederfindungsrate des internen Standards für die Substanz i , in Prozent (%);
A_{ij}	– die Massenkonzentration des internen Standards für die Substanz i in der Messlösung, in Nanogramm je Milliliter (ng/ml);
P_{iIM}	– der Messwert (abhängige Variable) der Substanz i abhängig von ρ_{ia} , Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert;
y_{ia}	– die aufgestockte Massenkonzentration (unabhängige Variable) der Substanz i in der Probe, in μg je Liter ($\mu\text{g/l}$);
ρ_{ia}	– die Steigung der Ausgleichsgeraden der Standardaddition der Substanz i (entsprechend dem stoffspezifischen Responsefaktor der Substanz i in der Probe), Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert x Liter je Mikrogramm ($\text{l}/\mu\text{g}$);
b_{ia}	– der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden der Standardaddition der Substanz i auf der Ordinate, Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert.
a_{ia}	

14 Anhang: Verfahrenskenndaten mit und ohne Anreicherung – Laborinterne Validierungsstudie

Für die Validierung der Analyseverfahren der sauren Herbizide (Tabelle A1), wurden folgende Validierungsparameter bearbeitet:

- Varianzhomogenität
- Linearität
- Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
- Wiederfindungsfunktion
- Richtigkeit
- Messpräzision
- Methodenpräzision
- Robustheit - Stabilität der Standards

Die einzelnen Validierungsparameter wurden für die beiden Analyseverfahren, Direkt- und Anreicherungsverfahren, durchgeführt und miteinander verglichen. Die Validierungspunkte Methodenpräzision und Robustheit (Stabilität der Standards) wurden lediglich für das Direktverfahren durchgeführt.

Tabelle A 1 – Angaben zu den Analyseverfahren und Geräten

Analyseverfahren	Direktverfahren	Verfahren mit Anreicherung
HPLC-Gerät	Serie 1200, Firma Agilent Technologies	
Massenspektrometer	API 5000 mit TurbolonSpray, Firma Applied Biosystems	
Festphasenextraktion	-	Isolute ENV+
Anreicherungsfaktor	-	100
Injektionsvolumen	100 µL Wasserprobe	10 µL Extrakt
Die angegebenen Geräte und Materialien sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Die Angaben dienen nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung dieser genannten Produkte durch das DIN		

14.1 Varianzhomogenität

Durch die beiden Varianzen am oberen und unteren Arbeitsbereich, wurden für den F-Test die Prüfgrößen (PG) ermittelt und mit den Vergleichsgrößen (VG) der F-Verteilung verglichen (Tabellen A2 – A5). Wenn $PG > VG$ ist, unterscheiden sich die Varianzen signifikant voneinander und es liegt eine Varianzhomogenität vor.

Tabelle A 2 – Direktverfahren - Varianzhomogenität - Prüf- und Vergleichsgrößen für Herbizide im Modus ESI+ (N = 10)

Herbizide	Unterer Arbeitsbereich 100 (ng/l)		Oberer Arbeitsbereich 1000 ng/l		PG	VG
	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW		
Fluroxypyr	5258	459	43460	5528	32,79	5,47
Haloxyfop	47540	4308	432500	59201	33,81	5,47
Mesotrion	22870	2333	219500	30602	40,31	5,47
Nicosulfuron	19820	1639	26130	11136	159,49	6,03
Quinmerac	46470	4569	431900	60644	32,32	5,47
Sulcotrion	26100	2428	247400	34368	41,31	5,47

Tabelle A 3 – Anreicherungsverfahren - Varianzhomogenität - Prüf- und Vergleichsgrößen für Herbizide im Modus ESI+ (N = 10)

Herbizide	Unterer Arbeitsbereich 100 (ng/l)		Oberer Arbeitsbereich 1000 ng/l		PG	VG
	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW		
Fluroxypyr	26330	490	230200	3084	39,61	5,35
Haloxyfop	57350	4933	539900	51557	109,22	5,35
Mesotrion	35060	1062	346300	5889	30,77	5,35
Nicosulfuron	18200	469	174700	2163	58,88	5,91
Quinmerac	158200	7193	1539000	19692	7,50	5,35
Sulcotrion	39520	1419	372300	5832	16,90	5,35

Die Varianzhomogenität wurde von keinem der untersuchten Herbizide im positiven ESI-Modus erfüllt.

Tabelle A 4 – Direktverfahren - Varianzhomogenität - Prüf- und Vergleichsgrößen für Herbizide im Modus ESI- (N = 10)

Herbizide	Unterer Arbeitsbereich 100 ng/L		Oberer Arbeitsbereich 1000 ng/L		PG	VG
	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW		
2,4,5-T	16860	1904	155800	10881	32,66	5,35
2,4-D	29670	2750	285300	17689	41,39	5,35
2,4-DB	13460	1242	131500	6005	23,37	5,35
Bentazon	396300	25312	3752000	242478	91,77	5,35
Bromoxynil	158100	10567	1539000	85563	65,57	5,35
Clopyralid	8712	4848	50960	5147	1,13	5,35
Dicamba*	20520	5256	30240	3280	2,57	5,35
Dichlorprop	36130	2623	334500	25470	94,26	5,35
Dinoterb	1136000	57194	7918000	405676	50,31	5,35
DNOC	106570	9616	1038900	62157	41,78	5,35
Fenoxaprop	15410	1435	160200	122218	72,51	5,35
Fluazifop	58650	4686	621300	42862	83,67	5,35
Ioxynil	566600	39540	5279000	288269	53,15	5,35
MCPA	50970	3045	555200	41662	187,17	5,35
MCPB	20280	1562	203800	14467	85,79	5,35
Mecoprop	89380	8851	878000	57279	41,88	5,35

* Unterer Arbeitsbereich: 500 ng/l

Dicamba zeigte im unteren Bereich eine ausreichende Signalintensität erst ab 500 ng/L. Aufgrund dessen wurde für Dicamba die Varianzhomogenität zwischen dem Konzentrationsniveau 500 und 1000 ng/L durchgeführt.

Tabelle A 5 – Anreicherungsverfahren - Varianzhomogenität - Prüf- und Vergleichsgrößen für Herbizide im Modus ESI- (N = 10)

Herbizide	Unterer Arbeitsbereich 100 (ng/l)		Oberer Arbeitsbereich 1000 ng/l		PG	VG
	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW	Mittlere Peakfläche (counts)	STABW		
2,4,5-T	61380	2817	572300	7514	7,11	5,35
2,4-D	92330	2061	814600	12385	36,12	5,35
2,4-DB	31510	1206	282900	4175	11,99	5,35
Bentazon	739100	10546	5027000	81384	13,49	5,47
Bromoxynil	234200	2011000	31780	70	5,35	5,35
Clopyralid	10790	623	102860	2567	17,00	5,35
Dicamba*	106200	5865	176500	9560	2,66	5,35
Dichlorprop	107550	5356	1018700	20188	14,21	5,35
Dinoterb	1855000	25495	9461000	192899	57,25	5,35
DNOC	278400	4274	1982000	19322	20,44	5,35
Fenoxaprop	12050	389	144200	5827	223,88	5,35
Fluazifop	176800	5329	1508000	15492	8,45	5,35
Ioxynil	584500	10648	5379000	54047	25,76	5,35
MCPA	152300	4270	1419000	19120	20,05	5,35
MCPB	49900	1400	460000	6716	23,02	5,35
Mecoprop	198000	11595	1750000	34641	8,93	5,35

* Unterer Arbeitsbereich: 50 ng/l und mit Auswertung über 2. Massenübergang

Die Varianzhomogenität wurde, mit Ausnahme von Clopyralid im Direktverfahren und von Dicamba in beiden Analysenverfahren, von keinem der untersuchten Herbizide erfüllt.

14.2 Linearität

Zur Überprüfung der Linearität nach Mandel wurden 10 Standards im Konzentrationsbereich 100-1000 ng/L für das Direktverfahren und 10-100 ng/L für das Anreicherungsverfahren gemessen. In diesen Bereichen erfolgt der Vergleich der linearen Kalibrierfunktion mit einer Funktion 2. Grades hinsichtlich der Varianz der Abweichungsquadrate in Y-Richtung mittels F-Test mit $P=95\%$. Neben der visuellen Überprüfung der Linearität, ergab der Linearitätstest nach Mandel für alle Substanzen, dass eine lineare Kalibrierfunktion signifikant besser ist als die quadratische Kalibrierfunktion (Tabellen A 6 – A 13).

Tabelle A 6 – Direktverfahren - Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 100 – 1000 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsen- abschnitt [counts]	Korrelations- koeffizient	Reststandard- abweichung Syx [counts]	Verfahrens- standard- abweichung Sxo [counts]	Verfahrens- variations- koeffizient [%]
Fluroxypyr	58	-199	0,9951	1837	31,9	5,80
Haloxypop	574	-5133	0,9970	14359	25,0	4,55
Mesotrione	305	-6173	0,9981	6083	19,9	3,62
Nicosulfuron	281	-5180	0,9965	7545	26,8	4,88
Quinmerac	578	-9947	0,9973	13781	23,8	4,33
Sulcotrione	333	-3300	0,9980	6768	20,3	3,69

Tabelle A 7 – Anreicherungsverfahren - Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsenabschnitt [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
Fluroxypyr	2301	3597	0,9996	1861	0,8	1,62
Haloxypop	5215	9387	0,9901	23727	4,5	8,27
Mesotrione	3729	-5260	0,9941	13091	3,5	6,38
Nicosulfuron	1852	-1740	0,9967	4851	2,6	4,76
Quinmerac	15402	32667	0,9989	23531	1,5	2,78
Sulcotrione	3797	4558	0,9995	3537	0,9	1,86

Tabelle A 8 – Direktverfahren - Kenndaten der quadratischen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 100 – 1000 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+	Empfindlichkeit [counts/(ng/L) ²]	A [counts]	B [counts]	C [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
Fluroxypyr	58	1370	50	0,00713	0,9956	1864	32,4	5,88
Haloxypop	574	14033	478	0,08712	0,9977	13356	23,3	4,23
Mesotrione	305	1168	268	0,03337	0,9985	5822	19,1	3,47
Nicosulfuron	281	6220	224	0,05182	0,9976	6694	23,8	4,33
Quinmerac	578	13203	463	0,10523	0,9983	11555	20,0	3,63
Sulcotrione	333	5850	287	0,04159	0,9985	6270	18,8	3,42

Tabelle A 9 – Anreicherungsverfahren - Kenndaten der quadratischen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+	Empfindlichkeit [counts/(ng/L) ²]	A [counts]	B [counts]	C [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
Fluroxypyr	2301	3179	2323	-0,22835	0,9996	2004	0,9	1,74
Haloxypop	5215	40537	3658	14,15909	0,9924	22185	4,3	7,73
Mesotrione	3729	14390	2746	8,93182	0,9959	11648	3,1	5,68
Nicosulfuron	1852	5585	1485	3,32955	0,9977	4305	2,3	4,23
Quinmerac	15402	37000	15186	1,96970	0,9989	25097	1,6	2,96
Sulcotrione	3797	1945	3939	-1,42532	0,9995	3681	1,0	1,94

Tabelle A 10 – Direktverfahren - Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 100 – 1000 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI-	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsenabschnitt [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
2,4,5-T	177	-2207	0,9994	2008	11,4	2,07
2,4-D	316	-2320	0,9968	8137	25,8	4,69
2,4-DB	145	853	0,9963	4024	27,8	5,06
Bentazon	4151	51467	0,9996	38102	9,2	1,67
Bromoxynil	1711	6133	0,9996	16444	9,6	1,75
Clopyralid	54	1859	0,9829	2938	54,9	9,14
Dicamba	30	3552	0,9183	3822	126,2	21,04
Dichlorprop	379	-2567	0,9993	4605	12,2	2,21
Dinoterb	8112	539333	0,9991	108811	13,4	2,44
DNOC	1156	4267	0,9995	12256	10,6	1,93
Fenoxaprop-P	167	2507	0,9977	3672	22,0	4,00
Fluazifop	693	-7093	0,9990	10040	14,5	2,64
Ioxynil	5708	66667	0,9995	57051	10,0	1,82
MCPA	598	-360	0,9977	12967	21,7	3,94
MCPB	228	-833	0,9991	3063	13,4	2,44
Mecoprop	953	6067	0,9993	11619	12,2	2,19

Tabelle A 11 – Anreicherungsverfahren - Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI-	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsenabschnitt [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
2,4,5-T	6497	-7813	0,9989	9613	1,5	2,69
2,4-D	8934	683	0,9999	4148	0,5	0,93
2,4-DB	3117	-3007	0,9992	4064	1,3	2,37
Bentazon	63089	264800	0,9980	129578	2,1	3,73
Bromoxynil	22003	46533	0,9997	16317	0,7	1,35
Clopyralid	1163	2909	0,9945	3572	3,1	5,12
Dicamba*	2035	-4614	0,9914	7089	3,5	5,36
Dichlorprop	11516	-19000	0,9975	26069	2,3	4,12
Dinoterb	68255	1646000	0,9853	380175	5,6	10,13
DNOC	20435	105600	0,9993	24937	1,2	2,22
Fenoxaprop-P*	1421	-3418	0,9892	7004	4,9	10,46
Fluazifop	16020	8800	0,9995	15474	1,0	1,76
Ioxynil	58906	61600	0,9985	102745	1,4	3,17
MCPA	16120	-25200	0,9980	32380	2,0	3,65
MCPB	5001	-3920	0,9990	7212	1,4	2,62
Mecoprop	20041	-18867	0,9987	32643	1,6	2,96

* Auswertung über 2.Massenübergang

Tabelle A 12 – Direktverfahren - Kenndaten der quadratischen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 100 – 1000 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI-	Empfindlichkeit [counts/(ng/L) ²]	A [counts]	B [counts]	C [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung S _{xo} [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
2,4,5-T	177	-1798	174	0,00186	0,9994	2141	12,1	2,21
2,4-D	316	9447	257	0,05349	0,9977	7355	23,3	4,24
2,4-DB	145	-4288	170	-0,02337	0,9971	3793	26,2	4,77
Bentazon	4151	11633	4351	-0,18106	0,9997	37575	9,1	1,65
Bromoxynil	1711	20967	1637	0,06742	0,9960	16575	9,7	1,76
Clopyralid	54	-5211	82	-0,02410	0,9880	2662	49,7	8,28
Dicamba	30	6152	20	0,00887	0,9203	4079	134,7	22,45
Dichlorprop	379	2917	352	0,02492	0,9994	4422	11,7	2,12
Dinoterb	8112	591833	7850	0,23864	0,9992	114463	14,1	2,57
DNOC	1156	-5733	1206	-0,04545	0,9995	12493	10,8	1,97
Fenoxaprop-P	167	-327	181	-0,01288	0,9978	3763	22,6	4,10
Fluazifop	693	9207	611	0,07409	0,9993	8590	12,4	2,25
Ioxynil	5708	38333	5850	-0,12879	0,9995	59956	10,5	1,91
MCPA	598	7190	560	0,03432	0,9978	13538	22,7	4,12
MCPB	228	1200	218	0,00924	0,9992	3174	13,9	2,53
Mecoprop	953	27567	845	0,09773	0,9996	9069	9,5	1,73

Tabelle A 13 – Anreicherungsverfahren - Kenndaten der quadratischen Kalibrierfunktion für Substanzen im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI-	Empfindlichkeit [counts/(ng/L) ²]	A [counts]	B [counts]	C [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung S _{xo} [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
2,4,5-T	6497	-3497	6281	1,96212	0,9990	10134	1,6	2,84
2,4-D	8934	3457	8783	1,51299	0,9999	4347	0,5	0,97
2,4-DB	3117	2302	2852	2,41288	0,9994	3806	1,2	2,22
Bentazon	63089	116633	70497	-67,34850	0,9983	125569	2,0	3,62
Bromoxynil	22003	21450	23257	-11,40150	0,9998	14361	0,7	1,19
Clopyralid	1163	6363	1022	1,17749	0,9948	3764	3,2	5,39
Dicamba*	2035	-6090	2086	-0,39881	0,9914	7763	3,8	5,87
Dichlorprop	11516	27500	9191	21,13636	0,9986	20968	1,8	3,31
Dinoterb	68255	1414333	79838	-105,30300	0,9860	396001	5,8	10,55
DNOC	20435	88267	21301	-7,87879	0,9993	25765	1,3	2,29
Fenoxaprop-P *	1454	-11614	1891	-4,63573	0,9915	6948	4,8	10,14
Fluazifop	16020	31550	14883	10,34091	0,9997	13892	0,9	1,58
Ioxynil	58905	80267	57972	8,48485	0,9985	109592	1,9	3,38
MCPA	16120	29717	13374	24,96212	0,9988	26986	1,7	3,04
MCPB	5001	9780	4316	6,22727	0,9995	5494	1,1	2,00
Mecoprop	20041	22300	17983	18,71212	0,9990	30881	1,5	2,80

* Auswertung über 2.Massenübergang

14.3 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Die Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für das Direkt- und Anreicherungsverfahren erfolgte nach DIN 32645 mit 10 Konzentrationsniveaus (N = 10) innerhalb einer Dekade unter Einschluss der Nachweisgrenze. Für die Berechnung wurde das Vertrauensband VB = 95 % und eine relative Unsicherheit von 33 % (k = 3) verwendet. In den Tabellen A 14 – A 17 sind die Kenndaten der zugrunde liegenden linearen Regression jeweils für Direkt- und Anreicherungsverfahren sowie ESI+ und ESI- zusammengestellt. In den Tabellen A 18 – A 21 ist die berechnete Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze jeweils für das Direkt- und Anreicherungsverfahren angegeben.

Tabelle A 14 – Direktverfahren - NG, EG und BG - Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsenabschnitt [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
Fluroxypyr	67	318	0,9850	375	5,6	10,22
Haloxyfop	667	572	0,9976	1493	2,2	4,07
Mesotrione	323	-633	0,9961	920	2,9	5,19
Nicosulfuron	267	-101	0,9990	386	1,4	2,63
Quinmerac	666	-368	0,9986	1130	1,7	3,09
Sulcotrione	371	-545	0,9972	901	2,4	4,42

Tabelle A 15 – Anreicherungsverfahren - NG, EG und BG - Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 1 – 10 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsenabschnitt [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
Fluroxypyr	2094	5484	0,9855	1157	0,6	10,05
Haloxyfop	5175	8760	0,9945	1752	0,3	6,16
Mesotrione	2934	4025	0,9948	961	0,3	5,96
Nicosulfuron	1406	2987	0,9941	493	0,4	6,37
Quinmerac	13439	24234	0,9967	3519	0,3	4,03
Sulcotrione	3316	3881	0,9950	1068	0,3	5,85

Tabelle A 16 – Direktverfahren - NG, EG und BG – Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI-	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsenabschnitt [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
2,4,5-T	156	-425	0,9963	434	2,8	5,06
2,4-D	319	500	0,9942	1104	3,5	6,29
2,4-DB	169	-497	0,9833	1006	5,9	10,81
Bentazon	4033	-1633	0,9993	4736	1,2	2,14
Bromoxynil	1665	180	0,9986	2824	1,7	3,08
Clopyralid *	54	3123	0,9815	1194	22,0	12,24
Dicamba **	37	3317	0,9786	2384	64,8	8,43
Dichlorprop	354	585	0,9920	1450	4,1	7,43
Dinoterb	7281	420933	0,9959	21131	2,9	5,28
DNOC	1006	2870	0,9967	2383	2,4	3,95
Fenoxaprop-P	151	238	0,9907	662	4,4	8,00
Fluazifop	611	-72	0,9970	1524	2,5	4,53
loxynil	5948	-1067	0,9988	9441	1,6	2,89
MCPA	498	2271	0,9968	1280	2,6	4,68
MCPB	230	-847	0,9948	756	3,3	5,96
Mecoprop	890	-300	0,9843	5124	5,8	10,47

* Konzentrationsbereich [ng/L] : 80 – 400
** Konzentrationsbereich [ng/L] : 490 – 1400

Tabelle A 17 – Anreicherungsverfahren - NG, EG und BG - Kenndaten der linearen Kalibrierfunktion im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 1 – 10 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI-	Empfindlichkeit [counts/(ng/L)]	Achsenabschnitt [counts]	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung Syx [counts]	Verfahrensstandardabweichung Sxo [counts]	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
2,4,5-T	5816	278	0,9948	1903	0,3	5,03
2,4-D	8297	7007	0,9953	2598	0,3	5,69
2,4-DB	2835	749	0,9954	880	0,3	5,64
Bentazon	70847	12520	0,9996	6088	0,1	1,56
Bromoxynil	22639	-1907	0,9986	3914	0,2	3,14
Clopyralid	1110	377	0,9954	364	0,3	3,82
Dicamba*	2078	-17985	0,9994	18000	8,7	2,85
Dichlorprop	9919	3083	0,9954	3053	0,3	5,60
Dinoterb	75858	776104	0,9889	35667	0,5	9,17
DNOC	20783	26983	0,9990	2693	0,1	2,59
Fenoxaprop-P	1003	448	0,9905	424	0,4	8,90
Fluazifop	16052	2127	0,9932	6023	0,4	6,82
loxynil	54237	-293	0,9992	6971	0,1	2,34
MCPA	14815	1900	0,9947	4926	0,3	6,05
MCPB	4192	2463	0,9915	1769	0,4	7,67
Mecoprop	19130	5347	0,9950	6145	0,3	5,84

*Auswertung über 2.Massenübergang

Tabelle A 18 – Direktverfahren - NG, EG und BG der sauren Herbizide im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+ [ng/L]	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
Fluroxypyr	12,66	25,32	41,21
Haloxyfop	5,04	10,07	17,44
Mesotrione	6,42	12,85	21,91
Nicosulfuron	3,26	6,51	11,53
Quinmerac	3,82	7,64	13,43
Sulcotrione	5,47	10,94	18,85

Tabelle A 19 – Anreicherungsverfahren - NG, EG und BG der sauren Herbizide im Modus ESI+ (Konzentrationsbereich 1 – 10 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI+ [ng/L]	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
Fluroxypyr	1,24	2,49	4,05
Haloxyfop	0,76	1,53	2,57
Mesotrione	0,74	1,48	2,49
Nicosulfuron	0,79	1,58	2,65
Quinmerac	0,62	1,24	2,09
Sulcotrione	0,73	1,45	2,45

Die Bestimmungsgrenzen liegen mit dem Direktverfahren für 14 von 22 Substanzen unterhalb von 25 ng/L. Des Weiteren sind die Bestimmungsgrenzen von 6 Herbiziden zwischen 25 und 43 ng/L. Mit dem Anreicherungsverfahren sind die Bestimmungsgrenzen für 21 von 22 Substanzen unterhalb von 4 ng/L. Dicamba besitzt dabei mit 66 ng/L die höchste Bestimmungsgrenze.

Tabelle A 20 – Direktverfahren - NG, EG und BG der sauren Herbizide im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 10 – 100 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI- [ng/L]	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
2,4,5-T	6,27	12,53	21,41
2,4-D	7,79	15,58	26,22
2,4-DB	13,39	26,79	43,47
Bentazon	2,64	5,29	9,44
Bromoxynil	3,82	7,64	13,43
Clopyralid	48,78	97,56	160,14
Dicamba	164,96	329,93	491,02
Dichlorprop	9,21	18,42	30,63
Dinoterb	6,54	13,07	22,26
DNOC	5,87	11,75	19,76
Fenoxaprop-P	9,91	19,82	32,78
Fluazifop	5,61	11,22	19,31
loxynil	3,57	7,15	12,60
MCPA	5,79	11,59	19,89
MCPB	7,38	14,77	24,95
Mecoprop	12,97	25,94	42,17

Tabelle A 21 – Anreicherungsverfahren - NG, EG und BG der sauren Herbizide im Modus ESI- (Konzentrationsbereich 1 – 10 [ng/L]; N = 10)

Herbizid ESI- [ng/L]	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
2,4,5-T	0,77	1,55	2,57
2,4-D	0,71	1,41	2,39
2,4-DB	0,70	1,40	2,37
Bentazon	0,19	0,39	0,70
Bromoxynil	0,61	1,21	1,95
Clopyralid	0,84	1,68	2,75
Dicamba*	18,27	36,54	66,03
Dichlorprop	0,69	1,39	2,35
Dinoterb	1,15	2,29	3,72
DNOC	0,30	0,61	1,08
Fenoxaprop-P	1,02	2,03	3,34
Fluazifop	0,84	1,69	2,83
loxynil	0,29	0,58	1,03
MCPA	0,75	1,50	2,53
MCPB	0,95	1,90	3,15
Mecoprop	0,72	1,45	2,45

*Auswertung über 2.Massenübergang

14.4 Wiederfindungsfunktion

Um auf systematische Abweichungen durch verschiedene Wassermatrizes zu prüfen, wurden Oberflächenwasser (Donau), Grundwasser (Schotthof) und Trinkwasser mit Standards im Bereich von 10 - 150 ng/L für das Anreicherungsverfahren und 100 - 1500 ng/L für das Direktverfahren dotiert und gemessen. Nach erfolgter Prüfung der Analysenpräzision, wurden die mittels Standardaddition gefundenen Konzentrationen auf der Ordinate gegen die Kalibrierkonzentrationen auf der Abszisse aufgetragen und so die Wiederfindungsfunktion ermittelt. Die Analysenpräzision zeigt die Gleichwertigkeit der Verfahrensstandardabweichungen s_{xoc} der Kalibrierfunktion des analytischen Grundverfahrens und der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion s_{yf} der Kalibrierfunktion für die dotierte Matrix (Tabellen A 22 - A 23). Die Prüfung der Analysenpräzision erfolgt über den Vergleich der Prüfgröße mit der Vergleichsgröße aus der F-Test-Tabelle.

In Tabelle A 24 und A 25 ist der Vertrauensbereich für den Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion ohne Berücksichtigung des t-Faktors angegeben. Umschließt der Vertrauensbereich (mit t-Faktor) den Wert Null, so liegt keine konstant-systematische Abweichung vor.

In Tabelle A 26 und A 27 ist der Vertrauensbereich für die Steigung der Wiederfindungsfunktion ohne Berücksichtigung des t-Faktors angegeben. Umschließt der Vertrauensbereich (mit t-Faktor) den Wert 1, so liegt keine proportional-systematische Abweichung vor.

Die Wiederfindungsraten für Direkt- und Anreicherungsverfahren mit ESI+ und ESI- in den Untersuchten Matrizes Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser sind in den Tabellen A 28 – A 31 angegeben.

Tabelle A 22 – Direktverfahren - Wiederfindungsfunktion - Prüfung der Analysenpräzision mit verschiedenen Matrices

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung 100 – 1500 [ng/L] mit N = 15 und
Konzentrationsbereich für Dotierung 100 - 1500 [ng/L] mit N = 15

Herbizid	Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierfunktion s_{xoc}			Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion s_{yf}		
	Oberflächen- wasser (Do- nau)	Grund- wasser (Schotthof)	Trink- Wasser	Oberflächen- wasser (Do- nau)	Grund- wasser (Schotthof)	Trink- Wasser
Fluroxypyr	24,24	24,24	24,24	16,07	15,38	21,49
Haloxypop	11,85	11,85	11,85	11,47	34,04	7,69
Mesotrion	10,69	10,69	10,69	15,61	23,75	22,53
Nicosulfuron	15,47	15,47	15,47	16,49	10,62	10,00
Quinmerac	6,58	6,58	6,58	10,95	19,58	23,22
Sulcotrion	8,54	8,54	8,54	14,56	22,98	9,22
2,4,5-T	21,99	21,99	21,99	29,08	19,16	24,45
2,4-D	59,81	59,81	59,81	51,18	16,67	29,00
2,4-DB	30,16	30,16	30,16	35,62	40,35	39,86
Bentazon	20,61	20,61	20,61	22,45	20,87	18,18
Bromoxynil	22,38	22,38	22,38	22,02	13,27	11,51
Clopyralid	26,26	26,26	26,26	19,00	19,63	38,31
Dicamba	47,25	47,25	47,25	23,33	25,02	24,14
Dichlorprop	24,76	24,76	24,76	12,27	14,29	14,25
Dinoterb	20,02	20,02	20,02	22,59	14,74	25,37
DNOC	20,61	20,61	20,61	21,20	20,21	14,39
Fenoxaprop-P	14,12	14,12	14,12	29,04	26,63	31,99
Fluazifop	25,87	25,87	25,87	11,54	7,69	18,14
Ioxynil	23,46	23,46	23,46	24,11	13,82	11,22
MCPA	57,96	57,96	57,96	26,95	19,11	13,24
MCPB	21,36	21,36	21,36	28,59	25,23	24,05
Mecoprop	21,28	21,28	21,28	22,59	19,92	18,89

Tabelle A 23 – Anreicherungsverfahren - Wiederfindungsfunktion - Prüfung der Analysenpräzision mit verschiedenen Matrices

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung: 10 – 150 [ng/L] mit N = 15 und
Konzentrationsbereich für Dotierung 10 - 150 [ng/L] mit N = 15

Herbizid	Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierfunktion s_{xoc}			Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion s_{yf}		
	Oberflächenwasser (Donau)	Grundwasser (Schotthof)	Trinkwasser	Oberflächenwasser (Donau)	Grundwasser (Schotthof)	Trinkwasser
Fluroxypyr	5,61	5,61	5,61	1,74	1,89	4,22
Haloxyfop	2,98	2,98	2,98	2,02	1,69	4,36
Mesotrion	6,18	6,18	6,18	2,62	2,69	8,42
Nicosulfuron	5,47	5,47	5,47	1,39	1,17	3,35
Quinmerac	4,43	4,43	4,43	1,65	1,18	3,90
Sulcotrion	8,54	8,54	8,54	2,69	3,41	11,30
2,4,5-T	2,24	2,24	2,24	2,15	2,40	4,68
2,4-D	1,98	1,98	1,98	1,54	1,90	3,25
2,4-DB	4,56	4,56	4,56	3,19	4,79	15,46
Bentazon	1,73	1,73	1,73	2,45	1,57	7,03
Bromoxynil	4,38	4,38	4,38	3,14	3,75	7,70
Clopyralid	3,82	3,82	3,82	3,44	3,57	3,51
Dicamba*	4,57	4,57	4,57	4,81	5,11	9,00
Dichlorprop	2,45	2,45	2,45	2,98	2,58	3,51
Dinoterb	23,31	23,31	23,31	10,41	20,32	43,99
DNOC	4,10	4,10	4,10	3,52	5,03	8,95
Fenoxaprop-P	5,90	5,90	5,90	6,31	5,26	7,36
Fluazifop	2,22	2,22	2,22	2,39	2,77	3,98
Ioxynil	11,89	11,89	11,89	4,30	8,34	18,49
MCPA	62,82	62,82	62,82	1,13	1,93	3,74
MCPB	97,45	97,45	97,45	2,89	5,70	15,21
Mecoprop	51,87	51,87	51,87	1,63	2,52	3,27

*Auswertung über 2. Massenübergang

Tabelle A 24 – Direktverfahren - Wiederfindungsfunktion – Vertrauensbereiche der Achsenabschnitte der Wiederfindungsfunktionen

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung 100 – 1500 [ng/L], N = 15 und Konzentrationsbereich für Dotierung 100 - 1500 [ng/L], N = 15)

Herbizid	Vertrauensbereich des Achsenabschnittes a_f der Wiederfindungsfunktion P=95% $t(95\%, 13, 13)$ ist nicht eingerechnet		
	Oberflächenwasser (Donau)	Grundwasser (Schotthof)	Trinkwasser
Fluroxypyr	-17,9 < 0,9 < 19,8	5,7 < 23,7 < 41,8	-15,0 < 10,2 < 35,4
Haloxyfop	9,3 < 22,8 < 36,3	-3,3 < 36,7 < 76,7	-0,2 < 8,9 < 17,9
Mesotrion	-0,2 < 18,1 < 36,4	25,6 < 53,5 < 81,4	-26,3 < 0,2 < 26,6
Nicosulfuron	-56,4 < -37,0 < -17,7	-27,3 < -14,9 < -2,4	-35,8 < -24,1 < -12,4
Quinmerac	4,7 < 17,5 < 30,4	20,7 < 43,7 < 66,6	-17,3 < 10,0 < 37,2
Sulcotrion	3,3 < 20,3 < 37,4	14,1 < 41,0 < 68,0	-1,2 < 9,6 < 20,4
2,4,5-T	-3,4 < 30,7 < 64,9	3,1 < 25,6 < 48,1	17,6 < 46,3 < 74,9
2,4-D	-56,0 < 4,1 < 64,2	0,4 < 19,9 < 39,5	20,2 < 54,2 < 88,3
2,4-DB	-2,0 < 39,8 < 81,7	-27,6 < 19,7 < 67,1	-23,4 < 23,4 < 70,2
Bentazon	7,4 < 33,7 < 60,1	-12,5 < 12,0 < 36,5	-6,7 < 14,7 < 36,0
Bromoxynil	-14,9 < 10,9 < 36,8	-12,2 < 3,3 < 18,9	-9,3 < 4,1 < 17,7
Clopyralid	-21,1 < 1,3 < 23,6	-19,1 < 3,9 < 26,9	-36,1 < 8,9 < 53,8
Dicamba	-41,3 < -9,6 < 22,1	-21,9 < 12,1 < 46,1	-8,0 < 24,8 < 57,6
Dichlorprop	12,2 < 26,8 < 41,2	8,9 < 25,7 < 42,5	17,18 < 33,9 < 50,6
Dinoterb	-10,8 < 15,8 < 42,3	-10,6 < 6,7 < 23,9	-5,8 < 23,9 < 53,7
DNOC	-6,6 < 18,3 < 43,2	-24,3 < -0,6 < 23,1	-9,8 < 7,1 < 24,0
Fenoxaprop-P	-68,6 < -34,5 < -0,4	-46,5 < -15,3 < 15,9	-39,3 < -1,7 < 35,8
Fluazifop	2,9 < 16,5 < 30,0	4,9 < 13,9 < 22,9	3,2 < 24,5 < 45,8
Ioxynil	12,0 < 40,3 < 68,6	10,6 < 26,8 < 43,0	6,4 < 19,6 < 32,8
MCPA	17,2 < 48,9 < 80,5	16,5 < 38,9 < 61,3	49,9 < 65,4 < 81,0
MCPB	-26,6 < 6,9 < 40,5	-26,9 < 2,7 < 32,3	-19,0 < 9,2 < 37,5
Mecoprop	6,8 < 33,9 < 59,8	-25,6 < -2,2 < 21,1	-17,3 < 4,9 < 27,1

Tabelle A 25 – Anreicherungsverfahren - Wiederfindungsfunktion – Vertrauensbereiche der Achsenabschnitte der Wiederfindungsfunktionen

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung: 10 – 150 [ng/L] mit N = 15 und
Konzentrationsbereich für Dotierung 10 - 150 [ng/L] mit N = 15

Herbizid	Vertrauensbereich des Achsenabschnittes a_f der Wiederfindungsfunktion P=95% $t(95\%, 13, 13)$ ist nicht eingerechnet		
	Oberflächenwasser (Donau)	Grundwasser (Schotthof)	Trinkwasser
Fluroxypyr	8,32 < 10,1 < 11,9	5,96 < 7,90 < 9,83	5,30 < 9,85 < 14,4
Haloxyfop	1,28 < 3,36 < 5,43	-1,99 < -0,26 < 1,48	-2,38 < 2,31 < 7,01
Mesotrion	-8,28 < -5,60 < -2,92	-3,54 < -0,78 < 1,97	-11,3 < -2,22 < 6,86
Nicosulfuron	8,11 < 9,53 < 11,0	7,47 < 8,67 < 9,86	5,29 < 8,90 < 12,5
Quinmerac	4,53 < 6,22 < 7,92	3,80 < 5,00 < 6,21	1,46 < 5,67 < 9,87
Sulcotrion	3,64 < 6,20 < 9,15	1,10 < 4,59 < 8,08	-9,81 < 2,37 < 14,6
2,4,5-T	-2,05 < 0,15 < 2,35	-1,63 < 0,83 < 3,28	-5,42 < -0,38 < 4,66
2,4-D	1,73 < 3,30 < 4,87	3,39 < 1,45 < 3,39	0,14 < 3,64 < 7,14
2,4-DB	-3,46 < -0,19 < 3,08	-7,26 < -2,35 < 2,55	-19,0 < -2,36 < 14,3
Bentazon	-3,18 < -0,68 < 1,83	2,94 < 4,55 < 6,16	-0,63 < 6,95 < 14,5
Bromoxynil	-2,77 < 0,44 < 3,65	-4,97 < -1,12 < 2,72	-8,11 < 0,19 < 8,49
Clopyralid	-5,16 < -1,64 < 1,88	-1,70 < 1,96 < 5,62	0,97 < 4,75 < 8,52
Dicamba*	-11,5 < -6,6 < -1,64	-8,73 < -3,50 < 1,73	-11,3 < -1,58 < 8,12
Dichlorprop	-2,97 < 0,08 < 3,13	-0,15 < 2,49 < 5,13	-1,93 < 1,86 < 5,64
Dinoterb	-17,5 < -6,8 < 3,83	-47,3 < -26,5 < -5,72	-77,3 < -11,5 < 54,2
DNOC	-4,1 < -0,49 < 3,11	-8,80 < -3,65 < 1,49	-13,4 < -0,07 < 13,3
Fenoxaprop-P	-4,91 < 1,55 < 8,01	-1,20 < 4,19 < 9,58	-9,21 < 1,79 < 12,8
Fluazifop	-1,36 < 1,09 < 3,56	-1,30 < 1,53 < 4,37	-2,83 < 3,12 < 9,06
Ioxynil	-2,26 < 2,15 < 6,56	-11,1 < -2,58 < 5,96	-31,0 < -3,34 < 24,3
MCPA	-1,29 < 0,65 < 2,60	1,15 < 3,12 < 5,10	-1,08 < 2,95 < 6,98
MCPB	-7,20 < -3,10 < 1,01	-10,7 < -2,59 < 5,50	-21,5 < -5,09 < 11,3
Mecoprop	1,17 < 2,84 < 4,50	-0,42 < 2,16 < 4,74	-2,13 < 1,40 < 4,92
*Auswertung über 2. Massenübergang			

Tabelle A 26 – Direktverfahren - Wiederfindungsfunktion – Vertrauensbereiche der Steigung der Wiederfindungsfunktionen

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung 100 – 1500 [ng/L] mit N = 15 und Konzentrationsbereich für Dotierung 100 - 1500 [ng/L] mit N = 15

Herbizid	Vertrauensbereich der Steigung b_f der Wiederfindungsfunktion P=95% t(95%, 13, 13) ist nicht eingerechnet		
	Oberflächenwasser (Donau)	Grundwasser (Schotthof)	Trinkwasser
Fluroxypyr	1,01 < 1,03 < 1,06	1,06 < 1,08 < 1,10	1,05 < 1,08 < 1,11
Haloxyfop	0,89 < 0,91 < 0,92	0,84 < 0,88 < 0,93	0,90 < 0,91 < 0,92
Mesotrion	0,93 < 0,95 < 0,97	0,83 < 0,86 < 0,89	0,81 < 0,84 < 0,87
Nicosulfuron	0,60 < 0,62 < 0,64	1,00 < 1,01 < 1,02	1,01 < 1,02 < 1,03
Quinmerac	0,94 < 0,96 < 0,97	0,85 < 0,87 < 0,90	0,80 < 0,83 < 0,86
Sulcotrion	0,92 < 0,94 < 0,96	0,84 < 0,87 < 0,90	0,75 < 0,77 < 0,78
2,4,5-T	0,97 < 1,01 < 1,05	1,05 < 1,07 < 1,10	1,02 < 1,05 < 1,08
2,4-D	0,98 < 1,05 < 1,12	1,09 < 1,11 < 1,13	1,02 < 1,06 < 1,10
2,4-DB	0,91 < 0,96 < 1,01	0,99 < 1,04 < 1,09	1,03 < 1,08 < 1,13
Bentazon	1,00 < 1,02 < 1,05	1,08 < 1,11 < 1,14	1,05 < 1,07 < 1,09
Bromoxynil	1,01 < 1,04 < 1,07	1,09 < 1,11 < 1,13	1,05 < 1,07 < 1,08
Clopyralid	0,98 < 1,01 < 1,03	0,97 < 0,99 < 1,02	0,94 < 0,99 < 1,04
Dicamba	0,98 < 1,02 < 1,05	0,98 < 1,02 < 1,05	0,96 < 0,99 < 1,03
Dichlorprop	0,98 < 0,99 < 1,01	1,05 < 1,07 < 1,08	1,02 < 1,04 < 1,06
Dinoterb	0,98 < 1,01 < 1,04	1,08 < 1,09 < 1,11	1,07 < 1,10 < 1,14
DNOC	1,00 < 1,03 < 1,05	1,10 < 1,13 < 1,15	1,07 < 1,08 < 1,10
Fenoxaprop-P	1,07 < 1,11 < 1,14	1,10 < 1,14 < 1,17	1,10 < 1,14 < 1,18
Fluazifop	0,98 < 1,00 < 1,01	1,05 < 1,06 < 1,07	1,03 < 1,05 < 1,07
Ioxynil	0,98 < 1,01 < 1,04	1,05 < 1,07 < 1,09	0,91 < 0,92 < 0,94
MCPA	0,96 < 1,00 < 1,03	1,07 < 1,09 < 1,11	1,02 < 1,04 < 1,06
MCPB	0,96 < 0,99 < 1,03	1,04 < 1,08 < 1,11	1,09 < 1,12 < 1,15
Mecoprop	0,99 < 1,01 < 1,04	1,08 < 1,11 < 1,14	1,05 < 1,07 < 1,10

Tabelle A 27 – Anreicherungsverfahren - Wiederfindungsfunktion – Vertrauensbereiche der Steigung der Wiederfindungsfunktionen

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung: 10 – 150 [ng/L] mit N = 15 und Konzentrationsbereich für Dotierung 10 - 150 [ng/L] mit N = 15

Herbizid	Vertrauensbereich der Steigung b_f der Wiederfindungsfunktion $P=95\%$ $t(95\%, 13, 13)$ ist nicht eingerechnet		
	Oberflächenwasser (Donau)	Grundwasser (Schotthof)	Trinkwasser
Fluroxypyr	1,03 < 1,05 < 1,07	1,02 < 1,04 < 1,06	1,01 < 1,05 < 1,09
Haloxyfop	0,93 < 0,95 < 0,98	0,96 < 0,98 < 0,997	0,94 < 0,98 < 1,02
Mesotrione	0,99 < 1,025 < 1,05	1,09 < 1,12 < 1,15	0,88 < 0,96 < 1,03
Nicosulfuron	0,92 < 0,93 < 0,95	0,89 < 0,91 < 0,92	0,91 < 0,94 < 0,97
Quinmerac	1,03 < 1,05 < 1,07	0,998 < 1,01 < 1,03	1,02 < 1,06 < 1,09
Sulcotrione	1,04 < 1,08 < 1,11	1,08 < 1,12 < 1,16	0,82 < 0,92 < 1,02
2,4,5-T	1,06 < 1,09 < 1,11	1,07 < 1,10 < 1,13	1,24 < 1,19 < 1,15
2,4-D	1,10 < 1,12 < 1,16	1,12 < 1,14 < 1,16	1,19 < 1,22 < 1,25
2,4-DB	1,10 < 1,13 < 1,17	1,09 < 1,14 < 1,20	0,98 < 1,12 < 1,26
Bentazon	1,20 < 1,23 < 1,25	1,18 < 1,20 < 1,22	1,22 < 1,29 < 1,35
Bromoxynil	1,13 < 1,16 < 1,20	1,13 < 1,17 < 1,22	1,13 < 1,19 < 1,26
Clopyralid	1,08 < 1,18 < 1,16	1,19 < 1,23 < 1,27	1,33 < 1,36 < 1,39
Dicamba*	1,24 < 1,29 < 1,35	1,25 < 1,31 < 1,37	1,33 < 1,42 < 1,50
Dichlorprop	1,06 < 1,09 < 1,13	1,06 < 1,10 < 1,13	1,15 < 1,18 < 1,21
Dinoterb	1,37 < 1,49 < 1,62	1,28 < 1,52 < 1,76	0,55 < 1,10 < 1,64
DNOC	1,16 < 1,20 < 1,24	1,18 < 1,20 < 1,24	1,17 < 1,28 < 1,39
Fenoxaprop-P	0,93 < 1,00 < 1,06	0,94 < 1,00 < 1,06	1,02 < 1,11 < 1,20
Fluazifop	1,07 < 1,10 < 1,13	1,10 < 1,13 < 1,17	1,14 < 1,19 < 1,24
loxynil	1,10 < 1,14 < 1,20	1,04 < 1,13 < 1,23	0,92 < 1,14 < 1,37
MCPA	1,10 < 1,13 < 1,15	1,10 < 1,13 < 1,15	1,22 < 1,25 < 1,29
MCPB	1,13 < 1,17 < 1,22	1,06 < 1,16 < 1,25	1,01 < 1,14 < 1,28
Mecoprop	1,07 < 1,09 < 1,11	1,05 < 1,09 < 1,12	1,18 < 1,21 < 1,23
*Auswertung über 2. Massenübergang			

Tabelle A 28 – Direktverfahren - Wiederfindungsfunktion - WFR der sauren Herbizide im Modus ESI+

WFR [%]	Oberflächenwasser	Grundwasser	Trinkwasser
Fluroxypyr	105,1	113,2	112,1
Haloxyfop	94,9	94,4	93,0
Mesotrione	99,6	96,5	85,2
Nicosulfuron	54,2	97,5	97,1
Quinmerac	99,2	95,3	85,3
Sulcotrione	97,9	94,1	78,9

Tabelle A 29 – Anreicherungsverfahren - Wiederfindungsfunktion - WFR der sauren Herbizide im Modus ESI+

WFR [%]	Oberflächenwasser	Grundwasser	Trinkwasser
Fluroxypyr	121,0	122,0	120,4
Haloxyfop	100,6	98,5	102,3
Mesotrione	114,4	115,1	94,4
Nicosulfuron	114,0	109,6	108,9
Quinmerac	120,4	111,6	113,7
Sulcotrione	119,4	123,7	98,1

Tabelle A 30 – Direktverfahren - Wiederfindungsfunktion - WFR der sauren Herbizide im Modus ESI-

WFR [%]	Oberflächenwasser	Grundwasser	Trinkwasser
2,4,5-T	107,8	113,4	115,4
2,4-D	98,1	107,9	108,6
2,4-DB	96,9	101,3	105,9
Bentazon	111,4	116,7	112,9
Bromoxynil	108,6	114,1	109,9
Clopyralid	89,1	88,1	88,1
Dicamba	73,9	77,0	76,2
Dichlorprop	98,2	105,0	104,3
Dinoterb	109,4	115,4	116,8
DNOC	109,2	109,7	112,5
Fenoxaprop-P	104,9	110,7	113,2
Fluazifop	98,8	104,3	105,6
loxynil	107,6	111,5	95,0
MCPA	98,1	105,5	105,5
MCPB	98,2	105,7	110,9
Mecoprop	103,4	106,9	104,9

Tabelle A 31 – Anreicherungsverfahren - Wiederfindungsfunktion - WFR der sauren Herbizide im Modus ESI-

WFR [%]	Oberflächenwasser	Grundwasser	Trinkwasser
2,4,5-T	108,6	114,7	118,3
2,4-D	118,6	118,2	126,9
2,4-DB	110,8	112,4	113,3
Bentazon	127,9	131,7	137,7
Bromoxynil	115,5	117,1	123,8
Clopyralid	125,1	137,0	143,9
Dicamba	118,3	124,7	138,0
Dichlorprop	134,3	123,0	112,0
Dinoterb	113,2	113,2	113,2
DNOC	117,8	118,1	129,0
Fenoxaprop-P	104,5	109,3	115,2
Fluazifop	112,3	117,3	123,6
Ioxynil	115,9	111,5	113,6
MCPA	114,8	119,7	129,4
MCPB	109,3	113,0	113,3
Mecoprop	116,2	113,2	123,4

14.5 Richtigkeit

Da kein zertifiziertes Referenzmaterial für die sauren Herbizide zur Verfügung stand, wurde die Richtigkeit der Methode über die Wiederfindungsrate ermittelt. Dazu wurden jeweils 7 Proben der Matrices Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser mit 1000 ng/L Herbizid-Standard für das Direktverfahren und 100 ng/L Herbizid-Standard für das Anreicherungsverfahren versetzt. Die Quantifizierung erfolgte gegen eine externe 15-Punkt-Kalibrierung. Aus der Differenz von zugesetzter und gefundener Konzentration wurde die Wiederfindungsrate ermittelt. Der Mittelwert der Wiederfindungsrate (N = 7) mit der relativen Standardabweichung ist in Tabelle A 32 für das Direktverfahren und in Tabelle A 33 für das Verbundverfahren für die 3 Matrices zusammengestellt.

Tabelle A 32 – Direktverfahren - Richtigkeit – Mittlere Wiederfindungsraten und relative Standardabweichungen in beiden Modi

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung 100 – 1500 [ng/L], N = 15 und Konzentration für Dotierung 1000 [ng/L], N = 7

Herbizid	Oberflächenwasser		Grundwasser		Trinkwasser	
	WFR [%]	RSD [%]	WFR [%]	RSD [%]	WFR [%]	RSD [%]
Fluroxypyr	111	2,6	117	1,6	119	2,8
Haloxyfop	86	1,5	91	1,5	98	0,5
Mesotrione	91	1,2	97	2,7	95	1,2
Nicosulfuron	103	1,2	101	1,8	103	1,9
Quinmerac	85	1,5	88	1,4	90	1,8
Sulcotrione	83	1,9	87	1,6	82	2,3
2,4,5-T	104	2,0	98	3,9	100	2,6
2,4-D	100	1,9	95	1,3	94	1,0
2,4-DB	105	5,9	97	4,2	99	3,3
Bentazon	109	1,8	104	1,5	107	1,3
Bromoxynil	105	1,3	100	1,1	102	2,0
Clopyralid	-	-	-	-	-	-
Dicamba	-	-	-	-	-	-
Dichlorprop	104	2,9	97	1,6	100	2,4
Dinoterb	92	1,9	90	2,3	97	2,0
DNOC	107	1,8	104	1,3	106	0,9
Fenoxaprop-P	-	-	-	-	-	-
Fluazifop	105	1,1	100	1,4	103	1,6
Ioxynil	105	1,2	99	1,8	100	1,8
MCPA	101	2,5	97	2,4	99	1,7
MCPB	104	4,3	99	1,6	101	2,4
Mecoprop	103	2,2	97	1,8	100	1,3

Tabelle A 33 – Anreicherungsverfahren - Richtigkeit – Mittlere Wiederfindungsraten und relative Standardabweichungen in beiden Modi

Konzentrationsbereich der externen Kalibrierung 10 – 150 [ng/L], N = 15 und
Konzentration für Dotierung 100 [ng/L], N = 7

Herbizid	Oberflächenwasser		Grundwasser		Trinkwasser	
	WFR [%]	RSD [%]	WFR [%]	RSD [%]	WFR [%]	RSD [%]
Fluroxypyr	102	1,9	104	1,4	103	2,6
Haloxyfop	94	2,6	94	5,1	96	4,4
Mesotrione	109	3,6	113	4,3	73	13,1
Nicosulfuron	98	2,0	101	1,8	98	11,0
Quinmerac	101	1,3	101	1,7	98	2,6
Sulcotrione	114	3,1	121	2,5	68	17,8
2,4,5-T	109	3,0	107	1,6	111	4,3
2,4-D	114	2,6	114	2,1	114	2,7
2,4-DB	105	5,7	102	8,6	108	11,5
Bentazon	123	2,9	126	1,9	123	2,4
Bromoxynil	117	3,9	113	4,8	113	5,8
Clopyralid	127	1,5	128	0,9	124	2,0
Dicamba *	71	5,6	76	7,1	72	5,3
Dichlorprop	108	3,7	109	0,7	110	2,9
Dinoterb	88	33,7	68	48,9	102	34,1
DNOC	123	6,4	117	4,0	116	6,8
Fenoxaprop-P	114	2,8	106	6,0	101	6,5
Fluazifop	110	1,4	113	2,0	113	1,6
Ioxynil	113	8,8	105	14,3	113	10,9
MCPA	116	2,2	117	2,1	99	1,7
MCPB	107	6,9	104	9,4	109	12,2
Mecoprop	114	2,3	114	3,5	115	3,9

*Auswertung über 2.Massenübergang

14.6 Messpräzision

Zur Ermittlung der Messpräzision wurde je eine 10-fach Messung der Standardlösung mit den Konzentrationen 100, 200, 500 und 1000 ng/L durchgeführt. Die erhaltenen Messwerte wurden einem Ausreißer-Test nach Grubbs unterworfen und mit den ausreißerfreien Werten die relative Standardabweichung berechnet. In den Tabellen A 34 und A 35 sind die Ergebnisse für die unterschiedlichen Konzentrationen für Direkt- und Anreicherungsverfahren zusammengestellt.

Tabelle A 34 – Direktverfahren - Messpräzision – Relative Standardabweichungen der Messpräzision bei verschiedenen Konzentrationen beider Modi (N = 10)

Herbizid	RSD [%]			
	100 [ng/L]	200 [ng/L]	500 [ng/L]	1000 [ng/L]
Fluroxypyr	8,7	16,3	16,0	5,8
Haloxypop	9,1	15,1	14,4	5,6
Mesotrione	10,2	9,1	15,2	6,5
Nicosulfuron	4,4	15,2	15,9	5,5
Quinmerac	9,8	9,4	15,2	5,8
Sulcotrione	9,3	15,7	13,5	6,1
2,4,5-T	11,3	7,3	7,7	7,0
2,4-D	9,8	7,5	6,6	6,2
2,4-DB	9,2	5,6	9,5	4,6
Bentazon	6,4	5,6	6,8	6,5
Bromoxynil	6,7	6,0	7,1	5,6
Clopyralid	55,7	46,4	16,2	10,1
Dicamba	-	33,9	25,6	10,8
Dichlorprop	7,3	6,7	8,4	7,6
Dinoterb	5,0	4,5	6,3	5,1
DNOC	9,0	6,1	7,2	6,0
Fenoxaprop-P	9,3	10,1	7,7	7,6
Fluazifop	6,9	8,3	6,2	8,0
Ioxynil	7,0	6,0	7,5	5,5
MCPA	6,0	6,5	8,4	7,5
MCPB	7,7	7,7	9,7	7,1
Mecoprop	9,9	4,9	7,6	6,5

* wurde erst ab 200 ng/L detektiert

Tabelle A 35 – Anreicherungsverfahren - Messpräzision – Relative Standardabweichungen der Messpräzision bei verschiedenen Konzentrationen beider Modi (N= 10)

Herbizid	RSD [%]			
	100 [ng/L]	200 [ng/L]	500 [ng/L]	1000 [ng/L]
Fluroxypyr	8,7	16,3	16,0	5,8
Haloxyfop	9,1	15,1	14,4	5,6
Mesotrione	10,2	9,1	15,2	6,5
Nicosulfuron	4,4	15,2	15,9	5,5
Quinmerac	9,8	9,4	15,2	5,8
Sulcotrione	9,3	15,7	13,5	6,1
2,4,5-T	11,3	7,3	7,7	7,0
2,4-D	9,8	7,5	6,6	6,2
2,4-DB	9,2	5,6	9,5	4,6
Bentazon	6,4	5,6	6,8	6,5
Bromoxynil	6,7	6,0	7,1	5,6
Clopyralid	55,7	46,4	16,2	10,1
Dicamba *	-	33,9	25,6	10,8
Dichlorprop	7,3	6,7	8,4	7,6
Dinoterb	5,0	4,5	6,3	5,1
DNOC	9,0	6,1	7,2	6,0
Fenoxaprop-P	9,3	10,1	7,7	7,6
Fluazifop	6,9	8,3	6,2	8,0
Ioxynil	7,0	6,0	7,5	5,5
MCPA	6,0	6,5	8,4	7,5
MCPB	7,7	7,7	9,7	7,1
Mecoprop	9,9	4,9	7,6	6,5

* wurde erst ab 200 ng/L detektiert

14.7 Methodenpräzision

Zur Ermittlung der Methodenpräzision des Direktverfahrens wurde eine Donauwasserprobe mit 1000 ng/L Standardlösung aufgestockt. Die Probe wurde an 6 verschiedenen Tagen je 6-fach bestimmt. Die ermittelten Konzentrationen wurden einem Ausreißer-Test nach Grubbs unterworfen. Die Tagesmittelwerte, der Gesamtmittelwert, die Standardabweichung des Mittelwertes (ohne Berücksichtigung des Faktors $\sqrt{6}$) und der Variationskoeffizient sind in der Tabelle A 36 zusammengestellt

Tabelle A 36 – Direktverfahren - Methodenpräzision - Relative Standardabweichungen der Methodenpräzision beider Modi (N = 6)

Herbizid	Oberflächenwasser-Donau 1000 [ng/L] , N = 6						Mittelwert	Standardabweichung	Verfahrensvariationskoeffizient [%]
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	Tag 6			
Fluroxypyr	742,7	693,3	797,5	874,0	678,2	618,8	734,1	91,4	12,4
Haloxypop	719,0	680,8	774,8	883,3	656,3	643,5	726,3	90,4	12,5
Mesotrione	717,3	679,7	760,0	862,5	666,7	616,5	717,1	86,1	12,0
Nicosulfuron	725,8	650,5	756,5	879,2	642,7	595,3	708,3	102,2	14,4
Quinmerac	748,0	703,2	797,3	886,2	684,7	657,3	746,1	84,6	11,3
Sulcotrione	739,3	676,8	782,8	872,2	655,7	624,3	725,2	92,2	12,7
2,4,5-T	886,7	917,8	963,7	947,8	840,8	845,2	900,3	51,7	5,7
2,4-D	868,5	912,8	950,3	944,2	840,3	859,8	896,0	46,3	5,2
2,4-DB	900,5	891,2	960,3	937,7	844,8	852,5	897,8	45,6	5,1
Bentazon	923,7	982,0	1023,2	1010,8	918,0	900,8	959,8	52,2	5,4
Bromoxynil	867,7	926,8	997,7	987,3	871,3	885,5	922,7	58,1	6,3
Clopyralid	839,3	916,0	908,3	872,5	885,0	865,8	881,2	28,4	3,2
Dicamba	889,8	953,3	946,0	988,5	761,0	839,5	896,4	84,6	9,4
Dichlorprop	884,3	911,8	959,8	927,3	851,0	830,7	894,2	48,4	5,4
Dinoterb	917,2	980,0	1018,8	1013,7	871,3	860,8	943,6	70,2	7,4
DNOC	897,8	944,7	987,3	973,2	908,2	879,8	931,8	43,3	4,6
Fenoxaprop-P	839,0	867,8	927,8	913,2	822,2	822,2	865,4	46,1	5,3
Fluazifop	878,0	905,8	957,7	942,2	848,3	850,0	897,0	46,3	5,2
Ioxynil	887,5	930,7	971,0	979,5	869,3	844,2	913,7	55,5	6,1
MCPA	878,3	895,5	961,0	937,8	869,5	863,0	900,9	39,8	4,4
MCPB	900,0	902,7	944,2	939,0	842,3	825,0	892,2	49,1	5,5
Mecoprop	881,7	879,0	913,2	928,0	858,2	862,8	887,1	27,8	3,1

14.8 Stabilität der Standards

Zur Überprüfung der Stabilität der Standards wurde eine Standardlösung mit einer Konzentration von 1000 ng/L 6-fach bestimmt. Davon wurden 3 weitere Standardproben unter verschiedenen Bedingungen gelagert und nach 14 Tagen erneut vermessen. Ein Arbeitsstandard wurde stets im Kühlschrank bei 8°C und Dunkelheit aufbewahrt. Ein anderer Teil dieses Standards wurde bei Raumtemperatur im Dunkeln und ein Teil bei Raumtemperatur und Tageslicht gelagert. Zusätzlich wurde ein frisch hergestellter Standard vermessen. In Bild A 1 werden mit den Konzentrationsmesswerte die Haltbarkeit der Standards dargestellt.

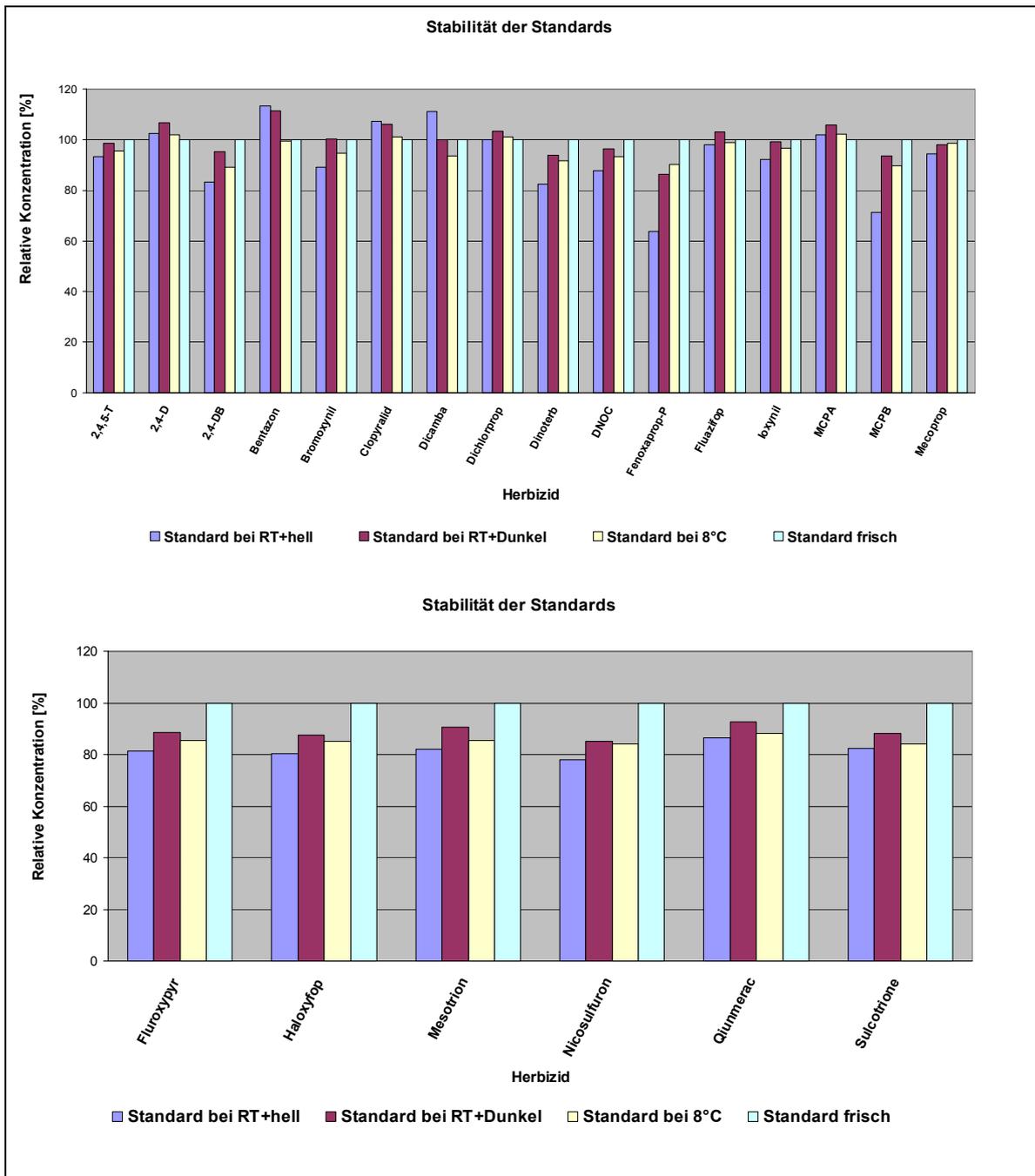


Bild A 1 – Direktverfahren - Stabilität der Standards

15 Literatur

- [1] Werner Perkow und Hartmut Ploss. Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 3. Auflage, 6 Ergänzungslieferung (Juni 2007). Parey Buchverlag – Berlin
- [2] The Pesticide Manual. Eleventh Edition (1997) – British Crop Protection Council, Farnham, UK
- [3] LC-MS/MS analysis of acidic pesticides –chromatography versus detection Anke Göbel, Oliver Rechel, Jens Dahlmann 6th European Pesticide Residue Workshop Corfu, Greece, 21-25 May 2006
- [4] DEV A0-2, Leitfaden zur primären Validierung von Analysenverfahren,