

**BESTIMMUNG VON TRIAZINEN,
PHENYLHARNSTOFFDERIVATEN UND
METAZACHLOR IN WASSER MIT DER
HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE (HPLC)
MIT PHOTODIODEARRAY – DETEKTION (DAD)**



**Bestimmung von Triazinen,
Phenylharnstoffderivaten und
Metazachlor in Wasser mit der
Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)
mit Photodiodearray–Detektion (DAD)**

**Peter SEIF
Peter REISINGER**

UBA–BE–030

Wien, April 1995

Bundesministerium für Umwelt



Impressum:

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

© Umweltbundesamt, Wien, April 1995

Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-232-8

Bestimmung von Triazinen, Phenylharnstoffderivaten und Metazachlor in Regen-, Grund- und schwach belastetem Oberflächenwasser mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Photodiodearray-Detektion (DAD)

1) Warn- und Sicherheitshinweise

Atrazin ist gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken (R20/22) und reizt die Augen (R36).

Desethylatrazin ist gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken (R20/22) und reizt die Augen (R36).

Cyanazin ist giftig beim Einatmen (R23), bei Berührung mit der Haut (R24) und beim Verschlucken (R25).

Terbutylazin ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken (R22).

Hexazinon ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken (R22).

Chlortoluron ist giftig beim Einatmen (R23).

Diuron reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut (R36/37/38).

Isoproturon ist giftig beim Einatmen (R23).

Linuron reizt die Haut (R38).

Methabenzthiazuron ist gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut (R21).

Metoxuron ist gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut (R20/21/22).

Monolinuron ist gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut (R20/21/22).

Acetonitril ist leichtentzündlich (R11) und giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut (R23/24/25).

2) Zweck und Anwendungsbereich

Mit dieser Methode können die in Tabelle 1 angeführten Pestizide und Metaboliten in Regen-, Grund- und schwach belastetem Oberflächenwasser in Konzentrationen von 50 - 500 ng/l bestimmt werden.

3) Referenzen

DIN 38407 Teil 12 (Vornorm Dezember 1993): Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel nach Fest-Flüssig-Extraktion und Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion (F12).

R. Reupert, E.Plöger: Bestimmung stickstoffhaltiger Pflanzenbehandlungsmittel in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser: Analytik und Ergebnisse. Vom Wasser, 72, 211-233 (1989).

R. Reupert, E.Plöger: Bestimmung von stickstoffhaltigen Pesticiden durch Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie mit Diodenarray-Detektion. Fresenius Z Anal Chem (1988) 331 : 503-509.

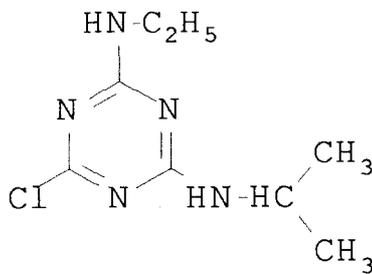
4) Grundzüge des Verfahrens

- Anreicherung der Pestizide an einer C18-Festphase (1:1000)
- Elution mit Acetonitril
- Entfernen des Elutionsmittels
- Aufnahme des Trockenrückstandes in Acetonitril/Acetatpuffer
- Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Photodiodearray-Detektion (DAD)

Tabelle 1: Bestimmbare Pestizide und Metaboliten

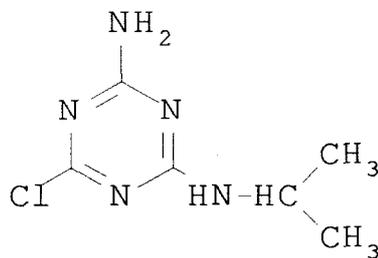
NAME
Stoffklasse
Strukturformel
Summenformel
molare Masse (M)
CAS-Nr. (Chemical Abstracts System)

ATRAZIN
Triazin



C₈H₁₄ClN₅
M = 215.7 g/mol
00192-24-9

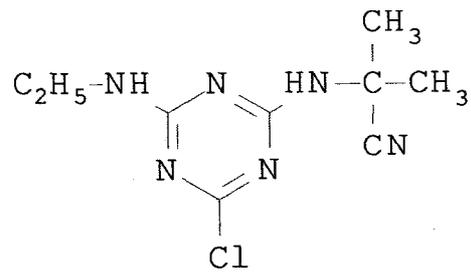
DESETHYLATRAZIN
Triazin (Metabolit von Atrazin)



C₆H₉ClN₅
M = 187.7 g/mol

CYANAZIN

Triazin



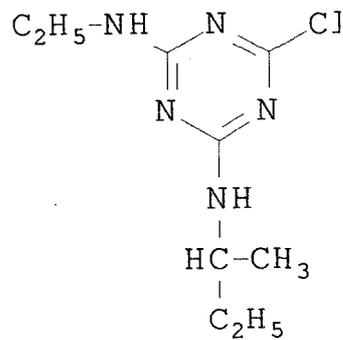
C₉H₁₃ClN₆

M = 240.7 g/mol

021725-46-2

SEBUTYLAZIN

Triazin



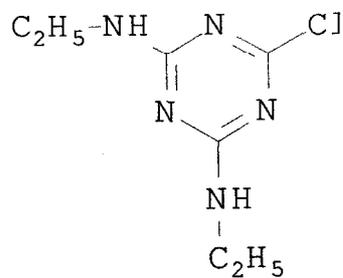
C₉H₁₆ClN₅

M = 229.7 g/mol

007586-69-3

SIMAZIN

Triazin

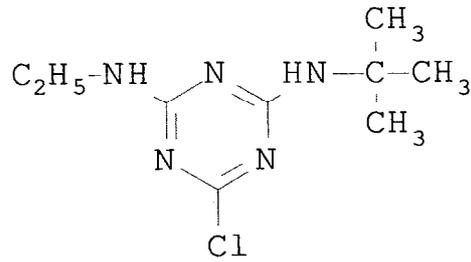


C₇H₁₂ClN₅

M = 201.7 g/mol

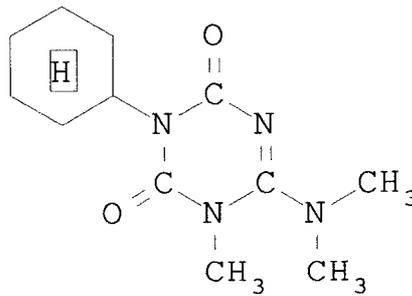
000122-34-9

TERBUTYLAZIN
Triazin



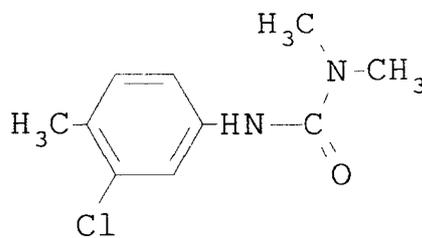
$C_9H_{16}ClN_5$
 $M = 229.7 \text{ g/mol}$
005915-41-3

HEXAZINON
Triazin



$C_{12}H_{20}N_4O_2$
 $M = 252.3 \text{ g/mol}$
051235-04-2

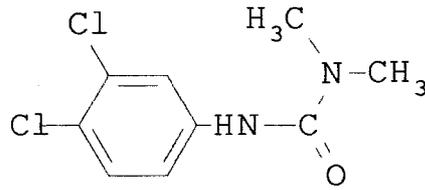
CHLORTOLURON
Phenylharnstoffderivat



$C_{10}H_{13}ClN_2O$
 $M = 212.7 \text{ g/mol}$
015545-48-9

DIURON

Phenylharnstoffderivat



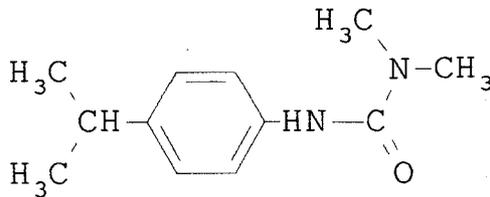
C₉H₁₀Cl₂N₂O

M = 233.1 g/mol

000300-54-1

ISOPROTURON

Phenylharnstoffderivat



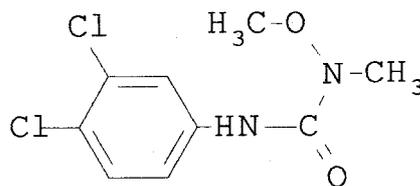
C₁₂H₁₈N₂O

M = 206.3 g/mol

034123-59-6

LINURON

Phenylharnstoffderivat

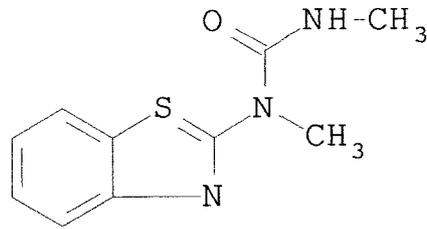


C₉H₁₀Cl₂N₂O₂

M = 249.1 g/mol

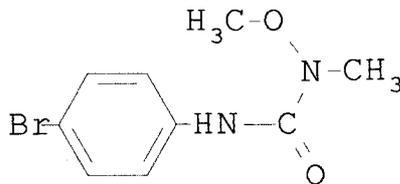
00330-55-2

METHABENZTHIAZURON
Phenylharnstoffderivat



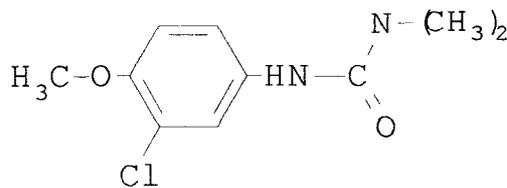
C₁₀H₁₁N₃OS
M = 221.3 g/mol
018691-97-9

METOBROMURON
Phenylharnstoffderivat



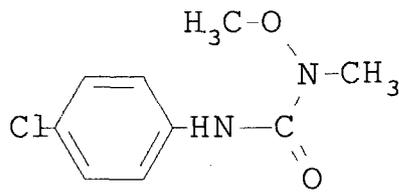
C₉H₁₁BrN₂O₂
M = 259.1 g/mol
003060-89-7

METOXURON
Phenylharnstoffderivat



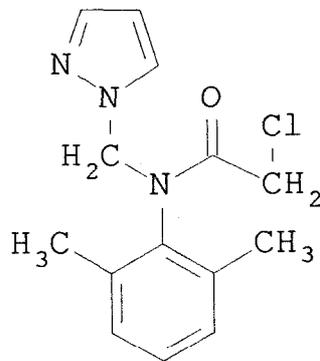
C₁₀H₁₃ClN₂O₂
M = 228.7 g/mol
19937-59-8

MONOLINURON
Phenylharnstoffderivat



C₉H₁₁ClN₂O₂
M = 214.7 g/mol
001746-81-2

METAZACHLOR
Substituiertes Anilid



C₁₄H₁₆ClN₃O
M = 277.8 g/mol
067129-08-2

5) Reagenzien und Materialien

Folgende Reagenzien und Materialien (oder solche gleicher Qualität) sind zu verwenden:

Referenzsubstanzen: Atrazin (Pestanal Riedel-de-Haen 45330)
Desethylatrazin (Pestanal Riedel-de-Haen 36629)
Cyanazin (Pestanal Riedel-de-Haen 45407)
Sebutylazin (Pestanal Riedel-de-Haen 36785)
Simazin (Pestanal Riedel-de-Haen 45659)
Terbutylazin (Pestanal Riedel-de-Haen 45678)
Hexazinon (Pestanal Riedel-de-Haen 45527)
Chlortoluron (Pestanal Riedel-de-Haen 45400)
Diuron (Pestanal Riedel-de-Haen 45463)
Isoproturon (Pestanal Riedel-de-Haen 45542)
Linuron (Pestanal Riedel-de-Haen 45549)
Methabenzthiazuron (Pestanal Riedel-de-Haen 45568)
Metobromuron (Pestanal Riedel-de-Haen 45578)
Metoxuron (Pestanal Riedel-de-Haen 45580)
Monolinuron (Pestanal Riedel-de-Haen 45590)
Metazachlor (Pestanal Riedel-de-Haen 45567)

Acetonitril, gradient grade (Merck 30)

Ammoniumacetat, p.A. ACS (Merck 1116)

Reinstwasser (hergestellt mit Milli-Q-Plus)

Festphasenextraktionssäule Isolute C18(EC), 1 g (IST 221-0100-C)

HPLC-Vorsäule: Guard-Pak Cartridge Nova-Pak C18 (Waters 15220)

HPLC-Hauptsäule: Hypersil ODS, 3 µm, 250 mm x 4.6 mm ID
(SRD-HPLC Refilldienst)

6) Geräte

Reinstwasseraufbereitungssystem Milli-Q-plus (Millipore)

Automatisches Festphasenextraktionssystem AutoTrace SPE Workstation (Zymark)

Rotationsvakuumkonzentrator Alpha RVC (Christ)

HPLC-System (Waters):

- 1 Pumpe 510
- 1 Pumpe 590
- Autosampler WISP 712
- Guard-Pak Holder
- Säulenofen CHM und Temperaturkontrollsystem TCM
- Photodiode Array Detector 990
- System Interface Module
- Gerätesteuer- und Auswertesoftware Maxima 820
- Software 991 für den Photodiode Array Detector

Pipette Varipette 4710, 100-1000 µl (Eppendorf)

7) Probenaufbewahrung

Die Probe wird in Glasflaschen bei 4 °C im Dunklen aufbewahrt.

8) Durchführung

8.1) Probenvorbereitung

Die Extraktion der Pestizide wird mit dem automatischen Festphasenextraktionssystem AutoTrace SPE Workstation (Zymark) durchgeführt (AutoTrace-Programm siehe Tabelle 2). Während des gesamten Vorgangs darf die Isolute-C18(EC)-Festphasenextraktionssäule nicht trockenlaufen!

8.1.1) Vorbehandlung der C18-Festphasenextraktionssäule

Die C18-Säule wird 2 x mit je 5 ml Acetonitril und 2 x mit je 5 ml Reinstwasser bei einem Fluß von 10 ml/min. gereinigt und aktiviert.

8.1.2) Extraktion und Anreicherung

500 ml Probe werden mit einem Fluß von 5 ml/min. über die C18-Säule gepumpt. Dann wird die Säule 30 min. im Stickstoffstrom getrocknet.

8.1.3) Elution und Aufnahme in Acetonitril/Wasser

Die Pestizide werden mit 4.5 ml Acetonitril (in Portionen von 2.0, 1.5 und 1.0 ml) bei einem Fluß von 1.5 ml/min. eluiert. Danach wird das Lösemittel im Rotationsvakuumpkonzentrator (Druck: 80 mbar, Temperatur: 30° C) entfernt und der Trockenrückstand in 500 µl Acetonitril/Acetatpufferlösung (1 mM Ammoniumacetat in Wasser) 15/85 (V/V) aufgenommen (= Probenextrakt).

8.2) Analyse

Vorsäule: Guard-Pak Cartridge Nova-Pak C18 (Waters 15220)

Hauptsäule: Hypersil ODS, 3 µm, 250 mm x 4.6 mm ID (SRD-HPLC Refilldienst)

Gradientenelution: Linearer Gradient

Zeit (min.)	Acetonitril (%)	1 mM Ammoniumacetat in Wasser (%)
0.0	15	85
60.0	55	45
63.0	70	30
68.0	70	30
77.0	15	85
85.0	15	85

Flußrate: 0.8 ml/min.
Injektionsvolumen: 50 µl Probenextrakt

Tabelle 2: AutoTrace-Programm für die Extraktion und Elution der Pestizide

EXTRAKTION:

Estimated Time for samples: 141.4 minutes

- Step 1: Process 6 samples using the following procedure:
- Step 2: Condition column with 5 ml of ACETONITRILE into SOLVENT WASTE
- Step 3: Condition column with 5 ml of ACETONITRILE into SOLVENT WASTE
- Step 4: Condition column with 5 ml of WATER into AQUEOUS WASTE
- Step 5: Condition column with 5 ml of WATER into AQUEOUS WASTE
- Step 6: Load 500 µl of sample onto column
- Step 7: Dry column with gas for 20 minutes
- Step 8: END

ELUTION:

Estimated Time for samples: 42.0 minutes

- Step 1: Process 6 samples using the following procedure:
- Step 2: Wash syringe with 5 ml of ACETONITRILE
- Step 3: Dry column with gas for 10 minutes
- Step 4: Soak and Collect 2 ml fraction using ACETONITRILE
- Step 5: Soak and Collect 1.5 ml fraction using ACETONITRILE
- Step 6: Collect 1 ml fraction into sample tube using ACETONITRILE
- Step 7: END

SETUP PARAMETERS

FLOW RATES

Cond Flow:	10.0 ml/min
Load Flow:	5.00 ml/min
Rinse Flow:	20.0 ml/min
Elute Flow:	1.50 ml/min
Cond Air Push:	15.0 ml/min
Rinse Air Push:	20.0 ml/min
Elute Air Push:	5.0 ml/min

SPE PARAMETERS

Push Delay:	5 sec
Air Factor:	1.0
Autowash Vol:	5.00 ml

- Photodiodearray-Detektion: Bandbreite: 1.4 nm
- 230 nm für Triazine und Methabenzthiazuron
 - 245 nm für Phenylharnstoffderivate und Hexazinon
 - 218 nm für Metazachlor

8.3) Kalibrierung

Die Kalibrierung wird mit externen Standards auf der Gerätesoftware durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit dem Anreicherungsschritt von 1:1000 und mit der mittleren Wiederfindungsrate korrigiert.

- Arbeitsbereich: 50 - 500 ng/l
- Kalibrierpunkte: 5
- Bezugsfunktion: linear
- Meßwert: Peakfläche

8.3.1) Herstellen der Lösungen der Einzelsubstanzen

Von jeder Referenzsubstanz werden je 25 mg in je einem 50 ml Meßkolben eingewogen und mit Acetonitril aufgefüllt.

Diese Lösungen der Einzelsubstanzen enthalten 500 mg Referenzsubstanz pro Liter Acetonitril.

8.3.2) Herstellen der Stammlösung

Je 500 µl der Lösungen der Einzelsubstanzen werden mit Acetatpufferlösung (1 mM Ammoniumacetat in Wasser) auf 50 ml verdünnt.

Diese Stammlösung enthält 5 mg der Referenzsubstanzen pro Liter Acetonitril/Acetatlösung 16/84 (V/V).

8.3.3) Herstellen der Kalibrierlösungen

In je einem 10 ml Meßkolben werden je 100 µl, 160 µl, 200 µl, 400 µl und 1 ml der Stammlösung mit Acetonitril/Acetatlösung 15/85 (V/V) auf 10 ml verdünnt.

Diese Kalibrierlösungen enthalten 50 µg, 80 µg, 100 µg, 200 µg und 500 µg der Referenzsubstanzen je Liter Acetonitril/Acetatlösung 15/85 (V/V).

Beim vorliegenden Anreicherungsschritt von 1:1000 entsprechen sie 50 ng, 80 ng, 100 ng, 200 ng und 500 ng Pestizidwirkstoff je Liter Wasserprobe.

8.3.4) Bestimmung der mittleren Wiederfindungsrate

Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten werden 500 ml Leitungswasser mit Lösungen der Referenzsubstanzen versetzt (Gehalte: 50 - 500 ng/l). Es werden je 4 Zuzugproben mit einer Pestizidwirkstoffkonzentration von 50 ng/l, 80 ng/l, 100 ng/l, 200 ng/l und 500 ng/l nach der Arbeitsvorschrift analysiert und die Gehalte an Pestiziden bestimmt.

Die mittlere Wiederfindungsrate (MWFR) für jedes Pestizid wird aus den Wiederfindungsraten der 20 Zumischungen bestimmt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Mittlere Wiederfindungsraten der Pestizidwirkstoffe

	MWFR %	(+/- s %)
Atrazin	87.2	(4.9)
Desethylatrazin	89.6	(3.8)
Cyanazin	96.5	(5.9)
Sebutylazin	93.5	(5.7)
Simazin	91.7	(5.1)
Terbutylazin	84.6	(5.0)
Hexazinon	88.9	(6.5)
Chlortoluron	94.3	(5.7)
Diuron	92.4	(6.5)
Isoproturon	91.4	(9.5)
Linuron	88.3	(8.8)
Methabenzthiazuron	90.5	(3.5)
Metobromuron	85.2	(9.5)
Metoxuron	96.5	(8.2)
Monolinuron	76.6	(10.7)
Metazachlor	86.1	(12.2)

MWFR % = mittlere Wiederfindungsrate aus 20 Meßwerten in %
 +/- s % = Standardabweichung in %

9) Qualitätssichernde Maßnahmen

9.1) Grundkalibrierung

Für jeden Pestizidwirkstoff wird eine Grundkalibrierung erstellt. Je 6 Kalibrierlösungen mit Pestizidgehalten von 50 µg/l, 80 µg/l, 100 µg/l, 200 µg/l und 500 µg/l werden mit der HPLC analysiert (bei einer Anreicherung von 1:1000 entsprechen sie 50 ng/l, 80 ng/l, 100 ng/l, 200 ng/l und 500 ng/l). Die dabei erhaltenen Peakflächen werden mit den dazugehörigen Konzentrationen zur Ermittlung der Verfahrenskenn-daten in die Qualitätssicherungssoftware ValiData eingegeben (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4 : Verfahrenskennndaten

ATRAZIN		
Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l		
Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)		
Steigung		508 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	501	515 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		-363 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-2080	1354 Fl.
Reststandardabweichung		3045 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		5.99 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.23 %
Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)		
Nachweisgrenze		5.02 ng/l
VB Nachweisgrenze	3.98	6.79 ng/l
Bestimmungsgrenze		17.9 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	14.2	24.2 ng/l

DESETHYLATRAZIN		
Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l		
Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)		
Steigung		298 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	292	303 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		-51.0 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1243	1141 Fl.
Reststandardabweichung		2115 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		7.10 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		4.25 %
Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)		
Nachweisgrenze		5.95 ng/l
VB Nachweisgrenze	4.72	8.05 ng/l
Bestimmungsgrenze		21.1 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	16.8	28.5 ng/l

CYANAZIN

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		376 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	370	382 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		157 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1285	1599 Fl.
Reststandardabweichung		2557 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		6.81 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.58 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		5.70 ng/l
VB Nachweisgrenze	4.52	7.70 ng/l
Bestimmungsgrenze		20.3 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	16.1	27.4 ng/l

SEBUTYLAZIN

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		980 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	963	996 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		-731 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-2523	1061 Fl.
Reststandardabweichung		3178 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		3.24 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.89 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		2.72 ng/l
VB Nachweisgrenze	2.16	3.67 ng/l
Bestimmungsgrenze		9.65 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	7.66	13.1 ng/l

SIMAZIN

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		517 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	510	524 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		39.8 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1470	1549 Fl.
Reststandardabweichung		2677 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		5.18 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.14 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		4.34 ng/l
VB Nachweisgrenze	3.44	5.87 ng/l
Bestimmungsgrenze		15.5 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	12.3	20.9 ng/l

TERBUTYLAZIN

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		506 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	494	517 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		1451 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1792	4695 Fl.
Reststandardabweichung		5201 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		10.3 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		4.88 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		9.50 ng/l
VB Nachweisgrenze	7.39	13.3 ng/l
Bestimmungsgrenze		33.6 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	26.2	47.2 ng/l

HEXAZINON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		232 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	228	235 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		-365 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1294	563 Fl.
Reststandardabweichung		1647 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		7.11 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.85 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		5.95 ng/l
VB Nachweisgrenze	4.72	8.05 ng/l
Bestimmungsgrenze		21.2 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	16.8	28.6 ng/l

CHLORTOLURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		302 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	296	307 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		2.29 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1208	1212 Fl.
Reststandardabweichung		2146 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		7.11 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		4.12 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		5.96 ng/l
VB Nachweisgrenze	4.73	8.06 ng/l
Bestimmungsgrenze		21.2 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	16.8	28.6 ng/l

DIURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		290 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	285	295 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		-284 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1320	751 Fl.
Reststandardabweichung		1836 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		6.34 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.99 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		5.31 ng/l
VB Nachweisgrenze	4.21	7.18 ng/l
Bestimmungsgrenze		18.6 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	15.0	25.5 ng/l

ISOPROTURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		304 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	297	310 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		1990 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	389	3591 Fl.
Reststandardabweichung		2839 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		9.35 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.06 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		7.83 ng/l
VB Nachweisgrenze	6.22	10.6 ng/l
Bestimmungsgrenze		27.7 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	22.0	37.5 ng/l

LINURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		301 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	294	309 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		2550 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	705	4395 Fl.
Reststandardabweichung		2958 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		9.82 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.27 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		9.08 ng/l
VB Nachweisgrenze	7.06	12.7 ng/l
Bestimmungsgrenze		32.1 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	24.9	45.0 ng/l

METHABENZTHIAZURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y=a+bx$)

Steigung		346 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	340	351 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		-93.1 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-2017	1831 Fl.
Reststandardabweichung		3413 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		9.88 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.60 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		8.27 ng/l
VB Nachweisgrenze	6.56	11.2 ng/l
Bestimmungsgrenze		29.4 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	23.4	39.8 ng/l

METOBROMURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		301 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	297	306 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		283 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-848	1413 Fl.
Reststandardabweichung		2005 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		6.66 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		3.60 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		5.58 ng/l
VB Nachweisgrenze	4.43	7.54 ng/l
Bestimmungsgrenze		19.8 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	15.7	26.8 ng/l

METOXURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		249 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	241	257 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		-60.8 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1886	1764 Fl.
Reststandardabweichung		3237 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		13.0 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		7.66 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		10.9 ng/l
VB Nachweisgrenze	8.64	14.7 ng/l
Bestimmungsgrenze		38.1 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	30.2	51.5 ng/l

MONOLINURON

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		374 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	367	381 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		406 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-1566	2378 Fl.
Reststandardabweichung		3498 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		9.35 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		4.63 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		7.83 ng/l
VB Nachweisgrenze	6.22	10.6 ng/l
Bestimmungsgrenze		27.7 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	22.0	37.5 ng/l

METAZACHLOR

Arbeitsbereich: 50 ng/l bis 500 ng/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		235 Fl. / (ng/l)
VB (Steigung)	229	241 Fl. / (ng/l)
Achsenabschnitt		3825 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	2205	5446 Fl.
Reststandardabweichung		2852 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		12.1 ng/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		6.50 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		10.9 ng/l
VB Nachweisgrenze	8.60	14.8 ng/l
Bestimmungsgrenze		38.3 ng/l
VB Bestimmungsgrenze	30.3	52.2 ng/l

9.2) Kontrollmessungen

9.2.1) Blindproben

Zur Überprüfung der eingesetzten Reagenzien, Materialien und Geräte werden vor jeder Meßserie mindestens 2 Blindwerte und während einer Meßserie nach jeweils 10 Proben, sowie beim Einsatz einer neuen Charge von Festphasenextraktionssäulen mindestens ein Blindwert bestimmt. Dafür werden 500 ml Leitungswasser nach der Arbeitsvorschrift analysiert.

Sind Blindwerte vorhanden, werden die Reagenzien, Materialien und Geräte auf Reinheit überprüft und bis zur Mangelbehebung jeweils weitere 2 Blindproben analysiert. Gegebenenfalls wird eine neue Charge von Festphasenextraktionssäulen verwendet.

9.2.2) Wiederfindungsproben

Während einer Meßserie nach jeweils 10 Proben sowie beim Einsatz einer neuen Charge von Festphasenextraktionssäulen wird die Wiederfindungsrate durch Analyse von zwei Zumischproben kontrolliert.

Liegen die Wiederfindungsraten dieser Kontrollproben nicht innerhalb der Wiederfindungsgrenzen (= MWFR% +/- s%), werden weitere zwei Zumischproben (eventuell mit einer neuen Charge von Festphasenextraktionssäulen) analysiert. Liegen diese wieder außerhalb der Wiederfindungsgrenzen, wird eine neue mittlere Wiederfindungsrate aus 12 Zumischungen bestimmt und daraus neue Wiederfindungsgrenzen errechnet.

9.2.3) Doppelbestimmungen

Proben, deren Pestizidgehalt über der Bestimmungsgrenze liegt, werden ein zweites Mal aufgearbeitet und analysiert (Doppelbestimmung).

Abbildung 1: HPLC-Chromatogramm einer Pestizid-Kalibrierlösung (500 ng/l), UV 230 nm

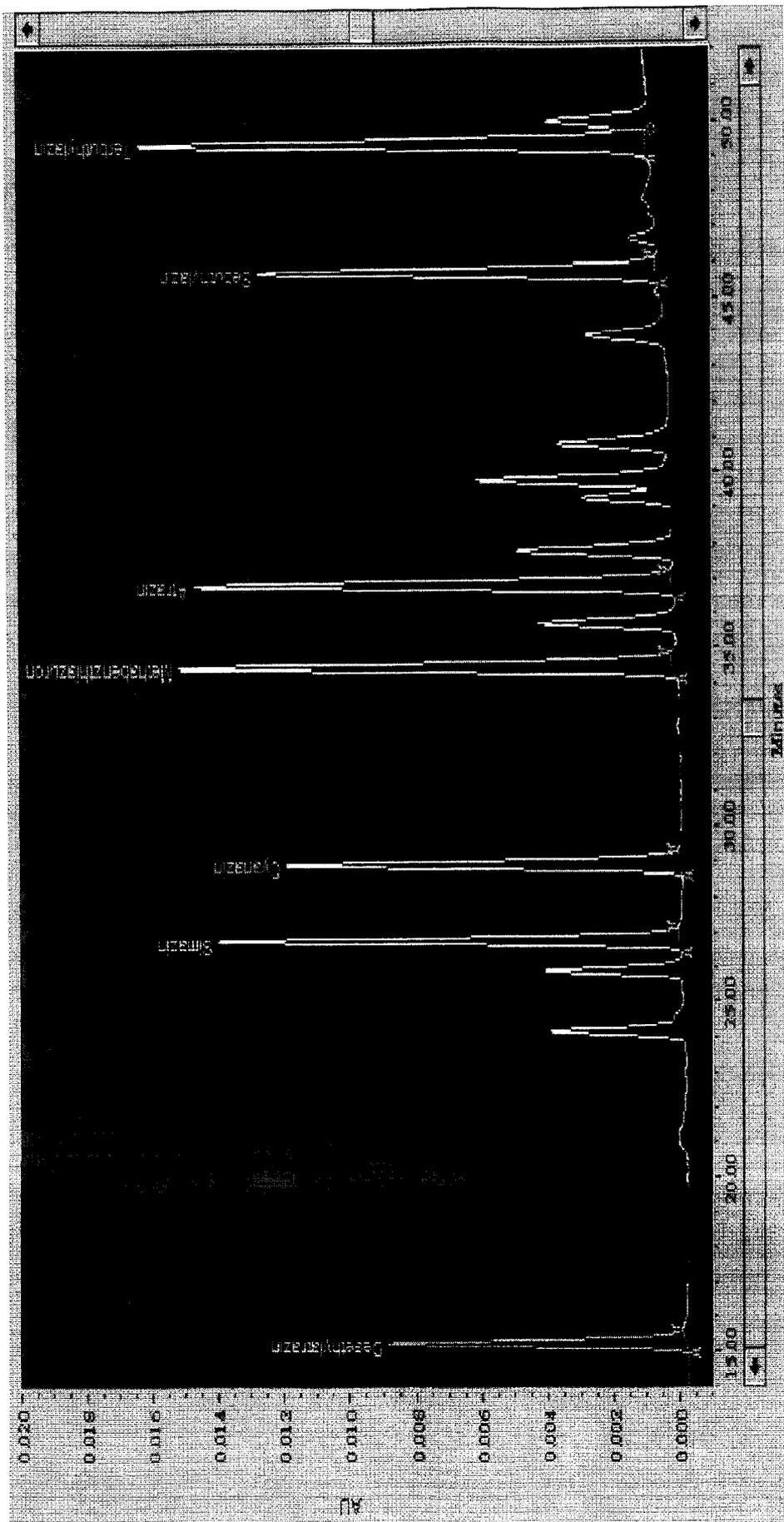


Abbildung 2: HPLC-Chromatogramm einer Pestizid-Kalibrierlösung (500 ng/l), UV 245 nm

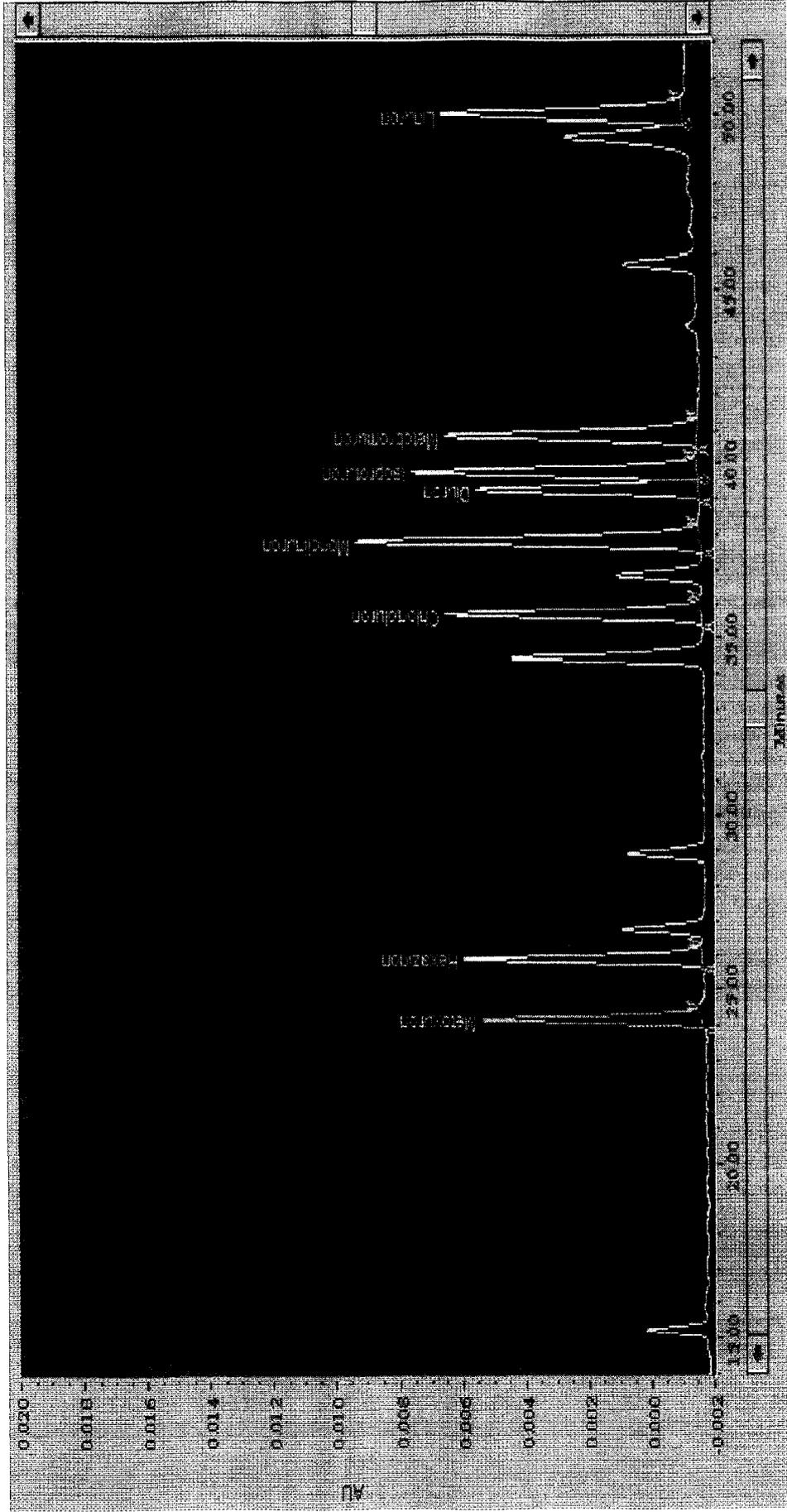


Abbildung 3: HPLC-Chromatogramm einer Pestizid-Kalibrierlösung (500 ng/l), UV 218 nm

