

Universität Stuttgart



Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Ringversuch 7/21

- TW S5 – Sulfonylharnstoffe -
Amidosulfuron, Metsulfuron-methyl, Rimsulfuron,
Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron

Abschlussbericht

organisiert und durchgeführt von der
AQS Baden-Württemberg am
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart-Büsnau

AQS Baden-
Württemberg

und dem
IWW Zentrum Wasser
Moritzstraße 26, 45476 Mülheim an der Ruhr



Stuttgart, im Dezember 2021

AQS Baden-Württemberg am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart

Bandtäle 2

D-70569 Stuttgart Bösau

<http://www.aqsbw.de>

Tel.: 0711 / 685-65446

Fax.: 0711 / 685-53769

E-Mail: info@aqsbw.de

Verantwortlich:

Wissenschaftlicher Leiter:

Dr.-Ing. Michael Koch

Ringversuchsleiter:

Dr.-Ing. Frank Baumeister

Stellvertretende Ringversuchsleiterin

Dipl.-Biol. Biljana Marić

Probenherstellung

Dr. Peter Balsaa (IWW),
Dr. Vassil Valkov (IWW)

Freigabe des Berichts durch:

Dr.-Ing. Michael Koch

am 21.12.21

Berichtsversion

1.0

Inhalt

1. Allgemeines	1
2. Ringversuchsdesign.....	1
3. Herstellung der Proben	1
4. Probenverteilung	1
5. Analysenverfahren	2
6. Ergebnistrücklauf	2
7. Grundlagen der Aus- und Bewertung.....	2
8. Auswertung	4
9. Erläuterungen zu den Anhängen	4
10. Messunsicherheit (MU)	4
11. Rückgeführte Referenzwerte	5
12. Internet.....	5

Anhang A

AMIDOSULFURON	A-1
METSULFURON-METHYL	A-4
RIMSULFURON	A-7
THIFENSULFURON-METHYL	A-10
TRIASULFURON	A-13

Anhang B

Anhang C

AMIDOSULFURON	C-1
METSULFURON-METHYL.....	C-10
RIMSULFURON	C-19
THIFENSULFURON-METHYL	C-28
TRIASULFURON	C-37

1. Allgemeines

Dieser Ringversuch wurde im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung Baden-Württemberg in Zusammenarbeit mit dem IWW Zentrum Wasser in Mülheim an der Ruhr und in Kooperation mit dem Netzwerk „NORMAN“ (Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants) durchgeführt. Das Parameterspektrum umfasste die Analytik folgender Substanzen:

Zu analysierende Parameter	CAS-Nummer der zu analysierenden Parameter
Amidosulfuron	120923-37-7
Metsulfuron-methyl	74223-64-6
Rimsulfuron	122931-48-0
Thifensulfuron-methyl	79277-27-3
Triasulfuron	82097-50-5

Die Art und Weise der Durchführung und der Auswertung des Ringversuchs richtete sich nach der DIN 38402 - A 45.

2. Ringversuchsdesign

Die Teilnehmer erhielten jeweils:

- 3 x 1 Probe zur Bestimmung von Amidosulfuron, Metsulfuron-methyl, Rimsulfuron, Thifensulfuron-methyl und Triasulfuron in 1000-ml-Glasschliffflaschen. Stabilisierung mit Natriumazid.

Es wurden 3 verschiedene Konzentrationsniveaus hergestellt. Alle Teilnehmer erhielten die gleichen Proben.

3. Herstellung der Proben

Die Proben zur Bestimmung der Sulfonylharnstoffe basierten auf einer realen Grundwassermatrix. Für die Herstellung der Proben wurde das Grundwasser ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Zur Herstellung der Proben wurde die Matrix mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, aufgestockt. Die mit den Analyten aufgestockten Proben deckten trink- bzw. grundwasserrelevante Konzentrationsbereiche ab.

4. Probenverteilung

Die Proben wurden am 26.10.2021 per Expressdienst versandt.

5. Analysenverfahren

Im Rahmen des Ringversuches konnten grundsätzlich alle Analysenverfahren angewandt werden, sofern sichergestellt war, dass für sämtliche Parameter folgende unteren Grenzen des Arbeitsbereiches werden konnten:

Parameter	Untere Grenze des Arbeitsbereichs [$\mu\text{g/l}$]
Amidosulfuron	0,03
Metsulfuron-methyl	0,03
Rimsulfuron	0,03
Thifensulfuron-methyl	0,03
Triasulfuron	0,03

Die Proben waren vom Teilnehmerlabor vollständig selbst zu untersuchen (im eigenen Labor, mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik war nicht zulässig.

Es waren je Probe zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen. Anzugeben war der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in $\mu\text{g/l}$ mit drei signifikanten Stellen.

6. Ergebnisrücklauf

Die Ergebnisse der Analysen mussten bis zum 22.11.2021 beim Veranstalter schriftlich vorliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

7. Grundlagen der Aus- und Bewertung

Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Auswertung der Ringversuche der AQS Baden-Württemberg ist in dem Dokument „Auswertung der Ringversuche und Erläuterungen zum Bericht“ beschrieben. Diese kann unter www.aqsbw.de/pdf/ausw_berichte_v1.pdf eingesehen und heruntergeladen werden.

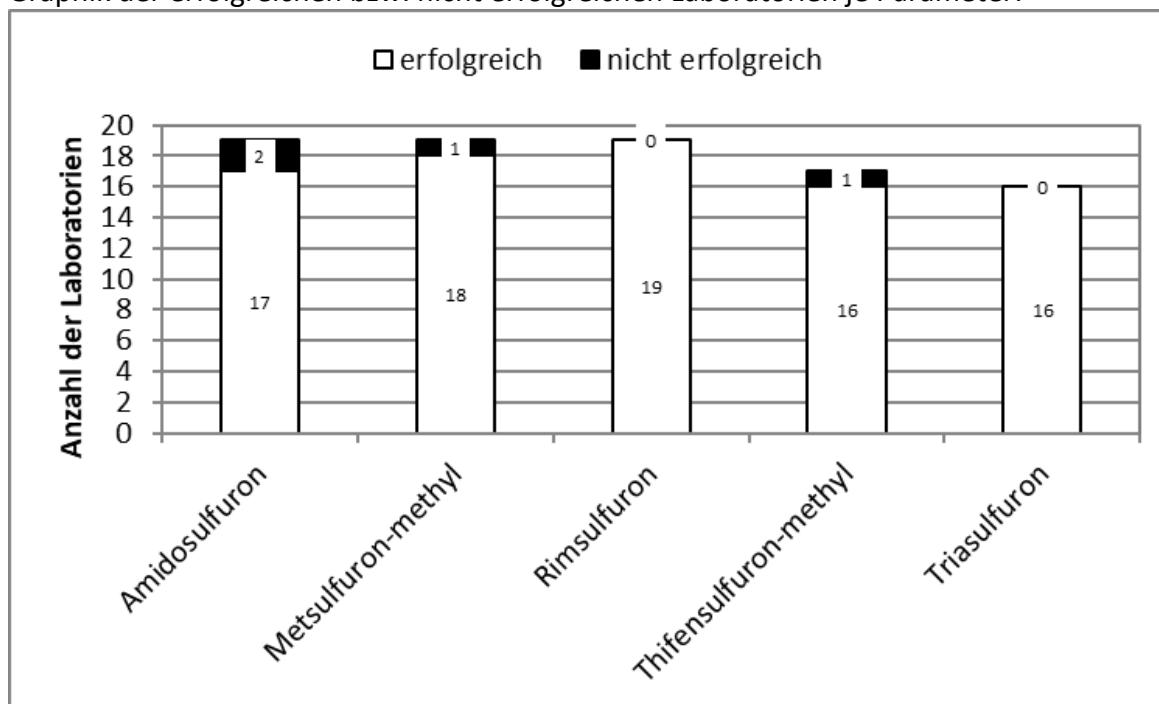
Der Ringversuch wurde wie folgt ausgewertet:

Zugewiesener Wert x_{pt} :	Robuster Mittelwert der Teilnehmerdaten (Hampel-Schätzer)
Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung σ_{pt} :	Q-Methode
Obere Limitierung von σ_{pt} :	25 %
Untere Limitierung von σ_{pt} :	5 %
Leistungsbewertung:	z_U -Score
Klassifizierung der Einzelergebnisse	$ z_u \leq 2,0$ erfolgreich $2,0 < z_u < 3,0$ fragwürdig $ z_u \geq 3,0$ unzureichend
Parameterbewertung:	Ein Parameter war dann erfolgreich bestimmt, wenn mindestens 2 von 3 Werten innerhalb der Toleranzgrenzen ($ z_u \leq 2$) des jeweiligen Parameters erfolgreich bestimmt waren.

8. Auswertung

Zahl der teilnehmenden Labore:	21
Zahl der abgegebenen Werte	270
Zahl der akzeptieren Werte:	249 (92,2 %)

Graphik der erfolgreichen bzw. nicht erfolgreichen Laboratorien je Parameter:



9. Erläuterungen zu den Anhängen

Die Erläuterungen zu den Anhängen entnehmen Sie bitte dem Dokument „Auswertung der Ringversuche und Erläuterungen zum Bericht“ auf unserer Internetseite unter www.agsbw.de/pdf/ausw_berichte_v1.pdf.

10. Messunsicherheit (MU)

Allgemein:

Anzahl Labore mit gültigen Werten	19
Anzahl an Labore mit gültigen Werten und Angabe der MU	12 (63,1 %)
Anzahl gültiger Werte	270
Anzahl gültiger Werte mit MU-Angabe	168 (62,2 %)

Angabe der Messunsicherheit in Abhängigkeit vom Akkreditierstatus:

Akkreditierstatus der Werte	Zahl der Werte	Zahl der Werte mit Messunsicherheitsangabe
akkreditiert	237	168 (70,9 %)
nicht akkreditiert	3	0
keine Angabe	30	0

Interpretation der MU-Angaben:

Bei den Diagrammen zur Darstellung der abgegebenen Messunsicherheiten fällt auf, dass die Spannweite recht groß ist (von 0,8% bis 38,9%), die meisten davon lagen aber schon in einem einigermaßen plausiblen Bereich zwischen 15% und 25 %.

Wenn Messunsicherheiten zu klein geschätzt werden, hat dies zur Folge, dass Werte, die im Ringversuch als „erfolgreich“ bewertet werden ($|z| \leq 2$), einen großen \bar{z} -Score haben. Wenn $|\bar{z}| > 2$ ist, heißt dies, dass die „eigenen“ Anforderungen an die Qualität der Werte (definiert durch die Angabe der Messunsicherheit) nicht erfüllt sind.

Anzahl an Werten mit MU für die $ z_U \leq 2,0$ gilt	153
Anzahl an Werten, deren Betrag des \bar{z} -scores > 2 beträgt Die eigenen Anforderungen des Labors sind nicht erfüllt, bzw. die MU ist zu klein geschätzt	10 (6,5 %)

11. Rückgeführte Referenzwerte

Die Erläuterungen zu rückgeführten Referenzwerten entnehmen Sie bitte dem Dokument „Auswertung der Ringversuche und Erläuterungen zum Bericht“ auf unserer Internetseite www.aqsbw.de/pdf/ausw_berichte_v1.pdf.

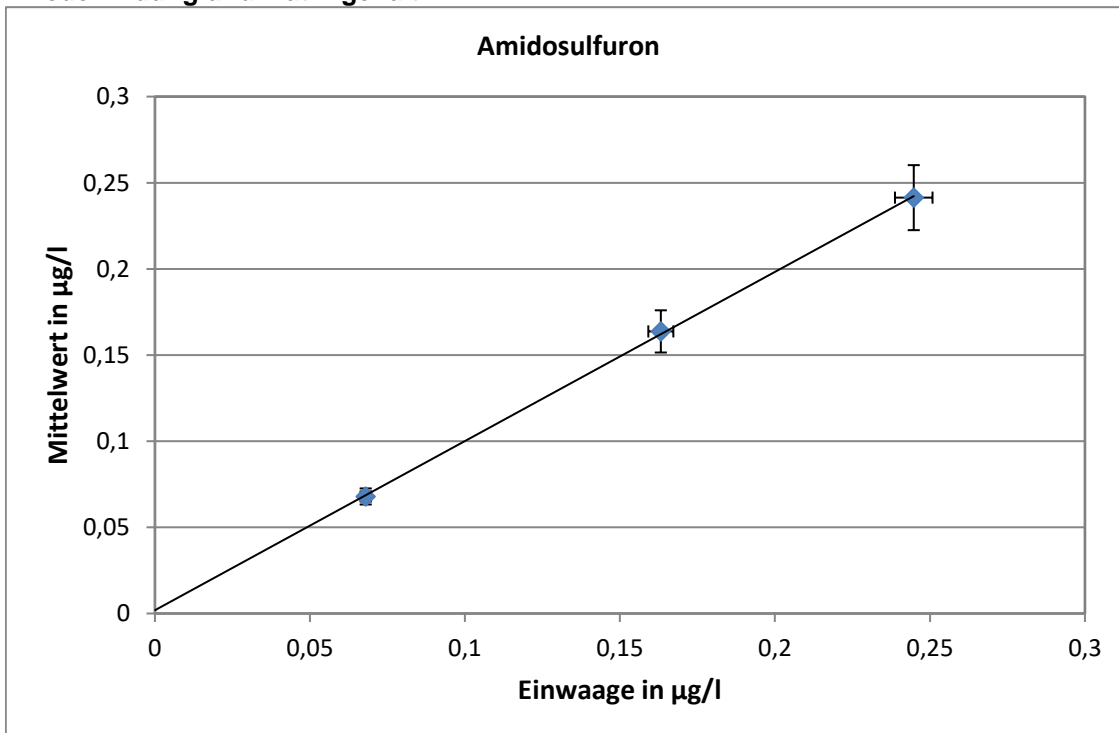
12. Internet

Der Bericht ist im Internet verfügbar unter www.aqsbw.de/pdf/261/bericht_261.pdf

Amidosulfuron

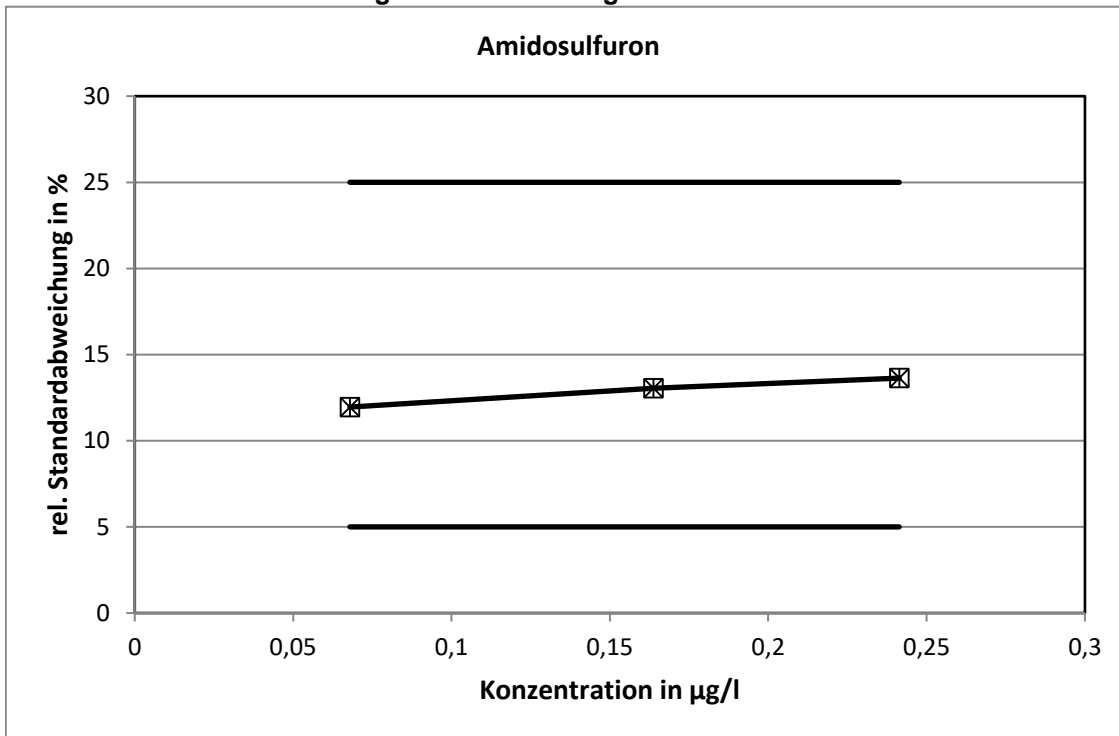
Niveau	Vorgabe [µg/l]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l]	Soil-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [µg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [µg/l]	Ausschlussgrenze unten [µg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,0679	6,86	0,0081	0,0081	11,96	0,0853	0,0525	25,51	-22,65	19	0	2	10,5
2	0,1637	7,48	0,0214	0,0214	13,05	0,2096	0,1234	28,02	-24,61	19	0	1	5,3
3	0,2414	7,82	0,0329	0,0329	13,64	0,3123	0,1794	29,39	-25,66	19	0	2	10,5
Summe										57	0	5	8,8

Wiederfindung und Matrixgehalt

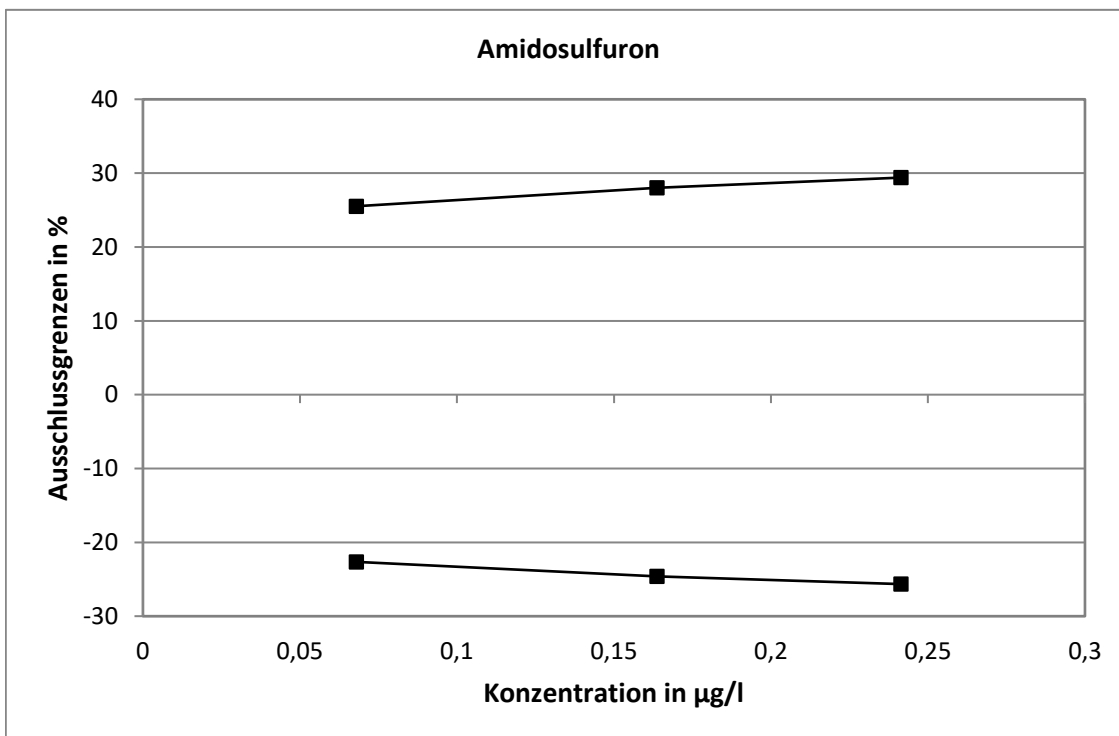


mittlere Wiederfindung: 98,2%

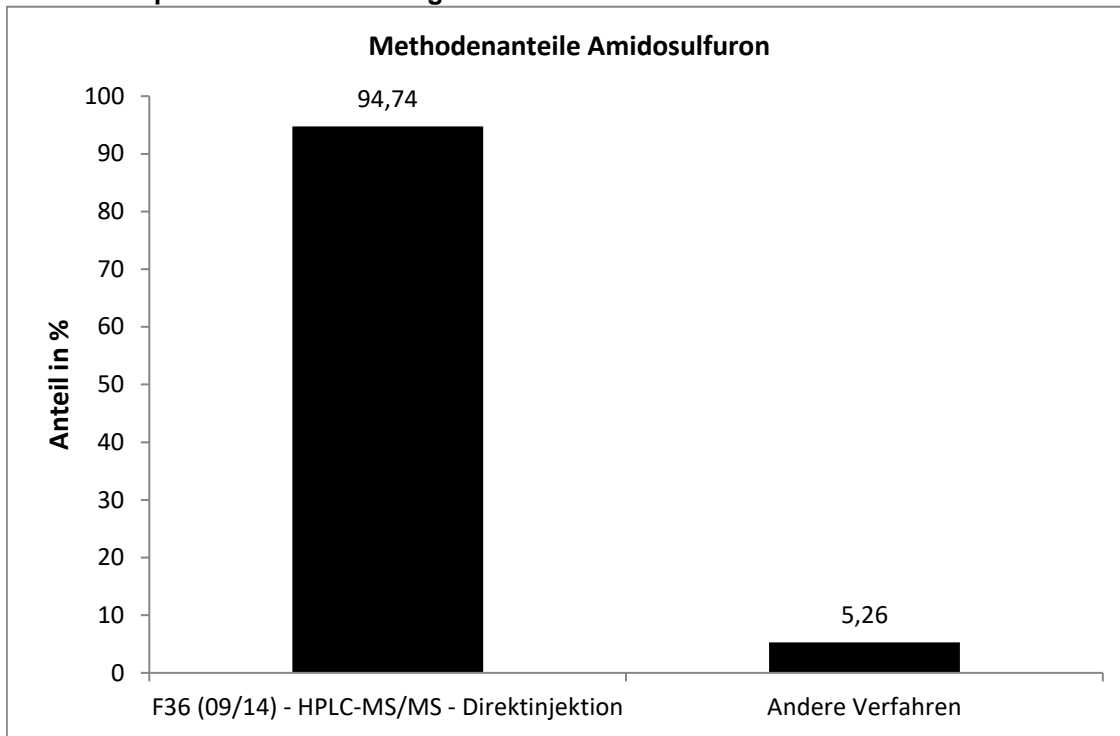
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten nicht die Grenzen.



Methodenspezifische Auswertung

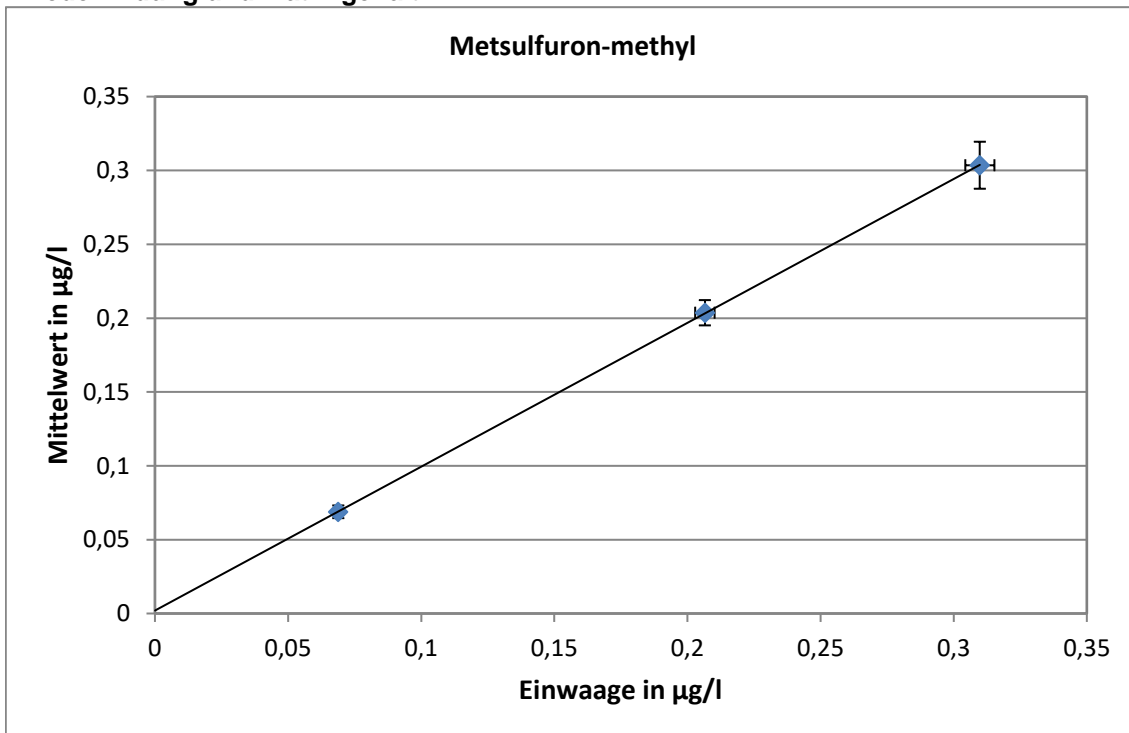


Da fast nur die F36 HPLC-MS/MS mit Direktinjektion verwendet wurden, entfällt der Methodenvergleich.

Metsulfuron-methyl

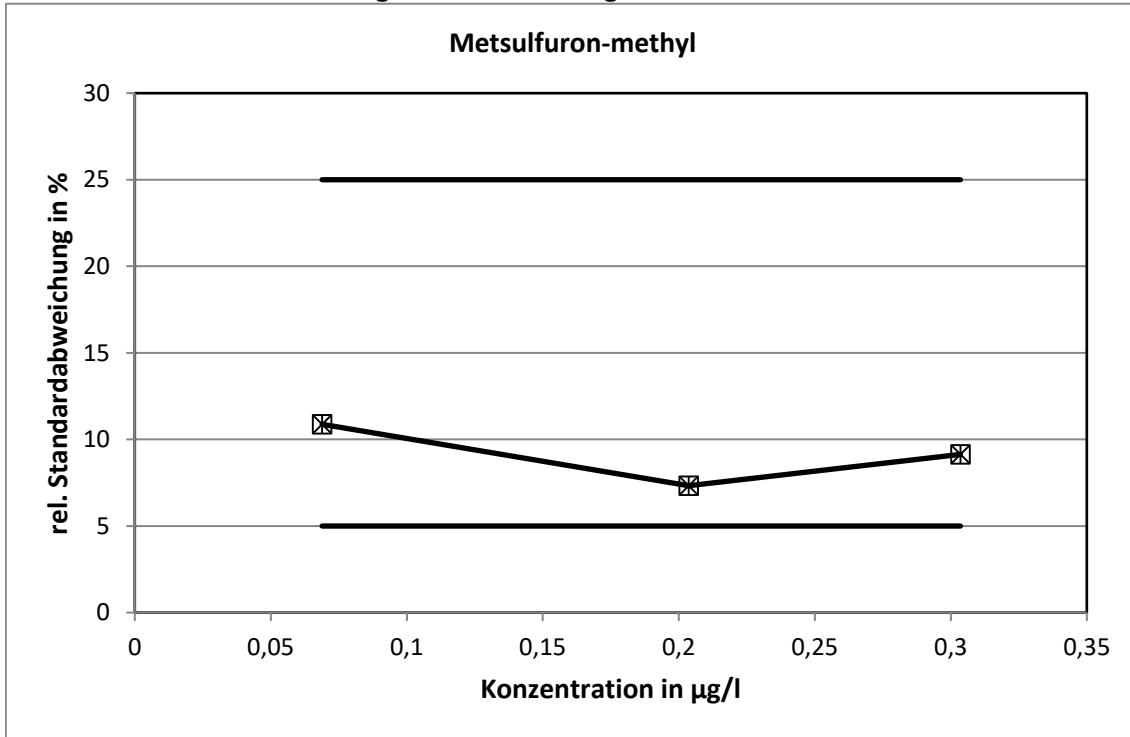
Niveau	Vorgabe [µg/l]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [µg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [µg/l]	Ausschlussgrenze unten [µg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,0689	6,24	0,0075	0,0075	10,88	0,0847	0,0546	23,07	-20,69	19	1	0	5,3
2	0,2037	4,20	0,0149	0,0149	7,33	0,2347	0,1748	15,24	-14,16	19	1	0	5,3
3	0,3035	5,24	0,0277	0,0277	9,14	0,3618	0,2504	19,19	-17,52	19	1	0	5,3
Summe										57	3	0	5,3

Wiederfindung und Matrixgehalt

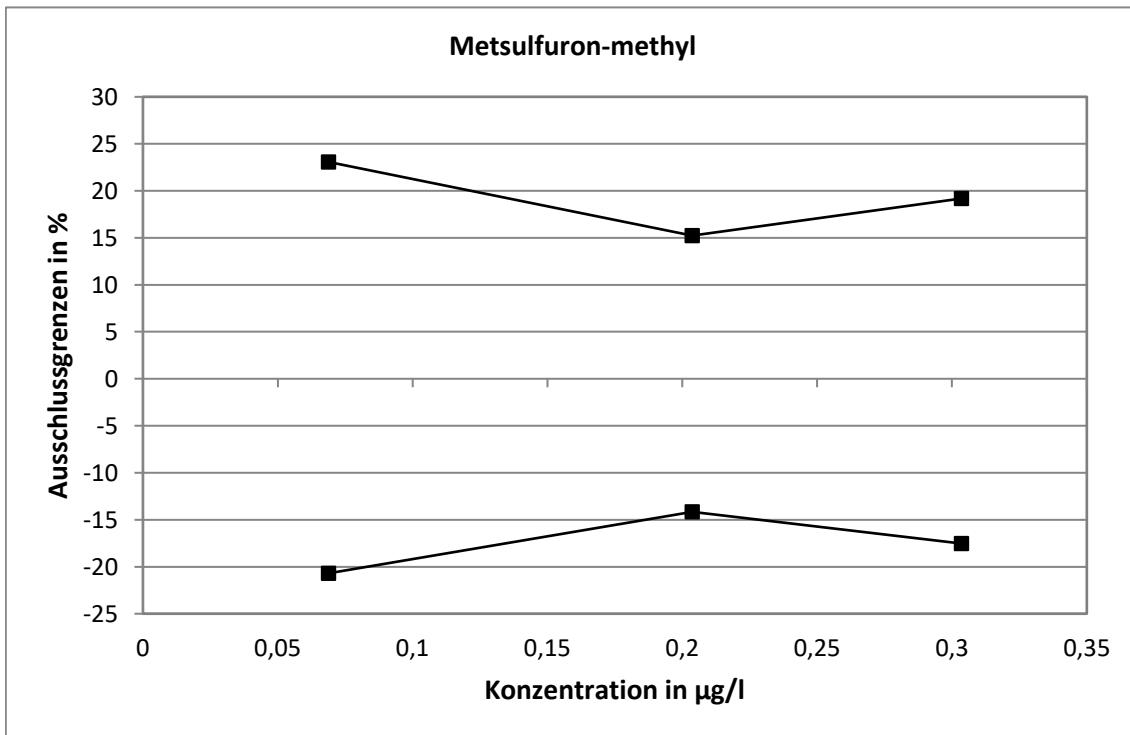


mittlere Wiederfindung: 97,40%

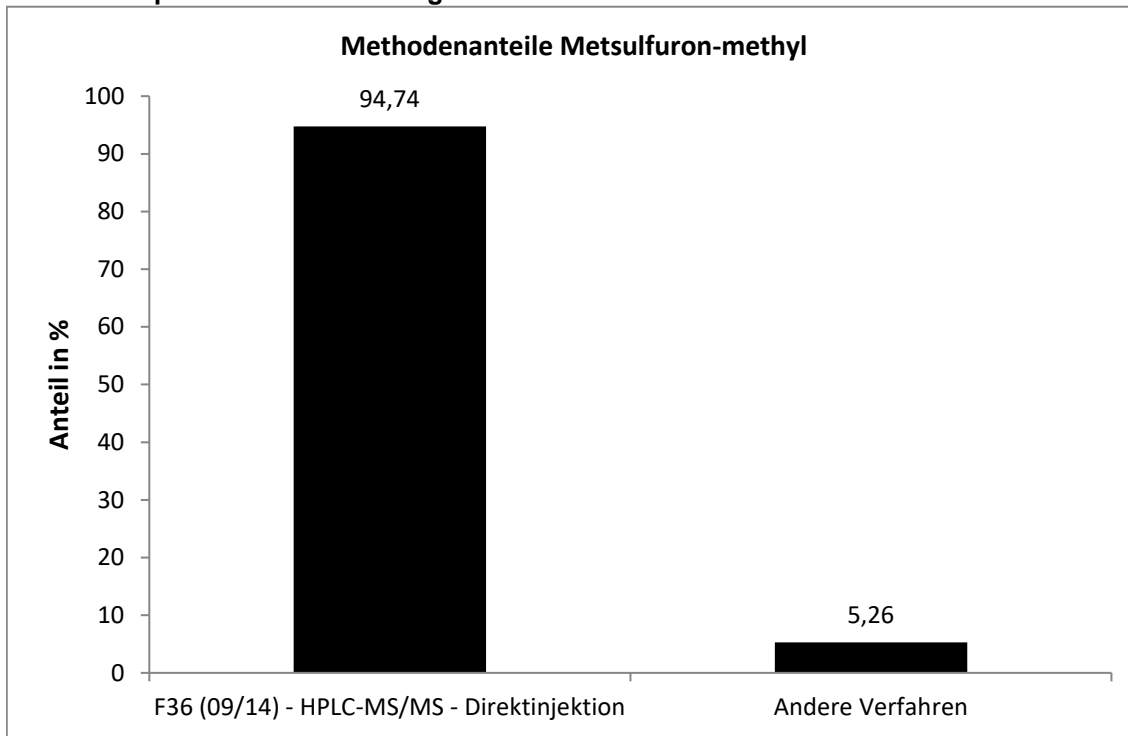
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten nicht die Grenzen.



Methodenspezifische Auswertung

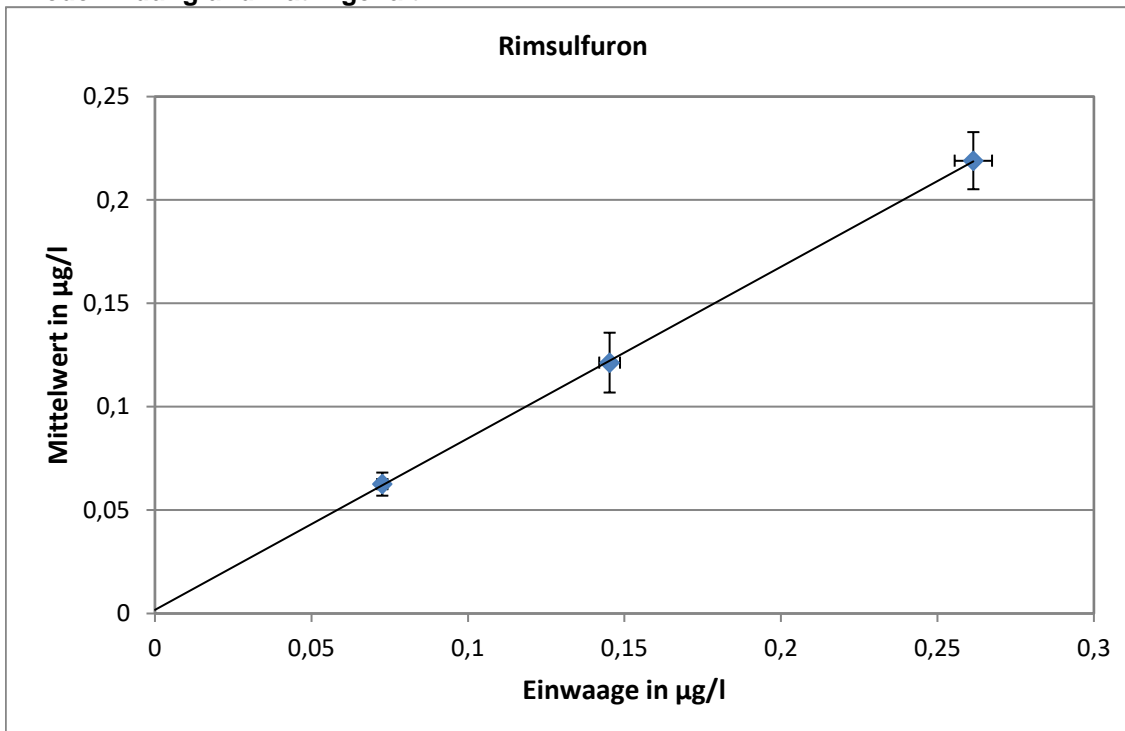


Da fast nur die F36 HPLC-MS/MS mit Direktinjektion verwendet wurden, entfällt der Methodenvergleich.

Rimsulfuron

Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,0626	8,92	0,0097	0,0097	15,56	0,0838	0,0444	33,93	-29,06	19	0	0	0,0
2	0,1213	11,92	0,0252	0,0252	20,79	0,1782	0,0751	46,86	-38,09	19	1	0	5,3
3	0,2190	6,31	0,0241	0,0241	11,00	0,2701	0,1732	23,34	-20,91	19	1	3	21,1
Summe										57	2	3	8,8

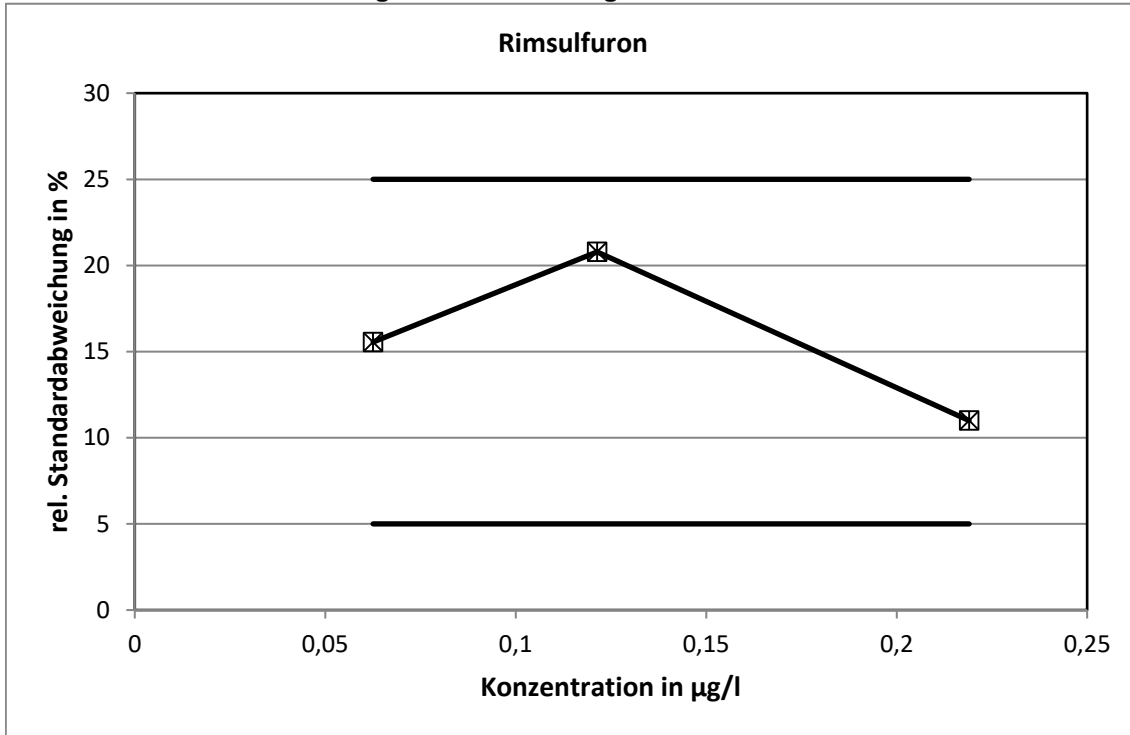
Wiederfindung und Matrixgehalt



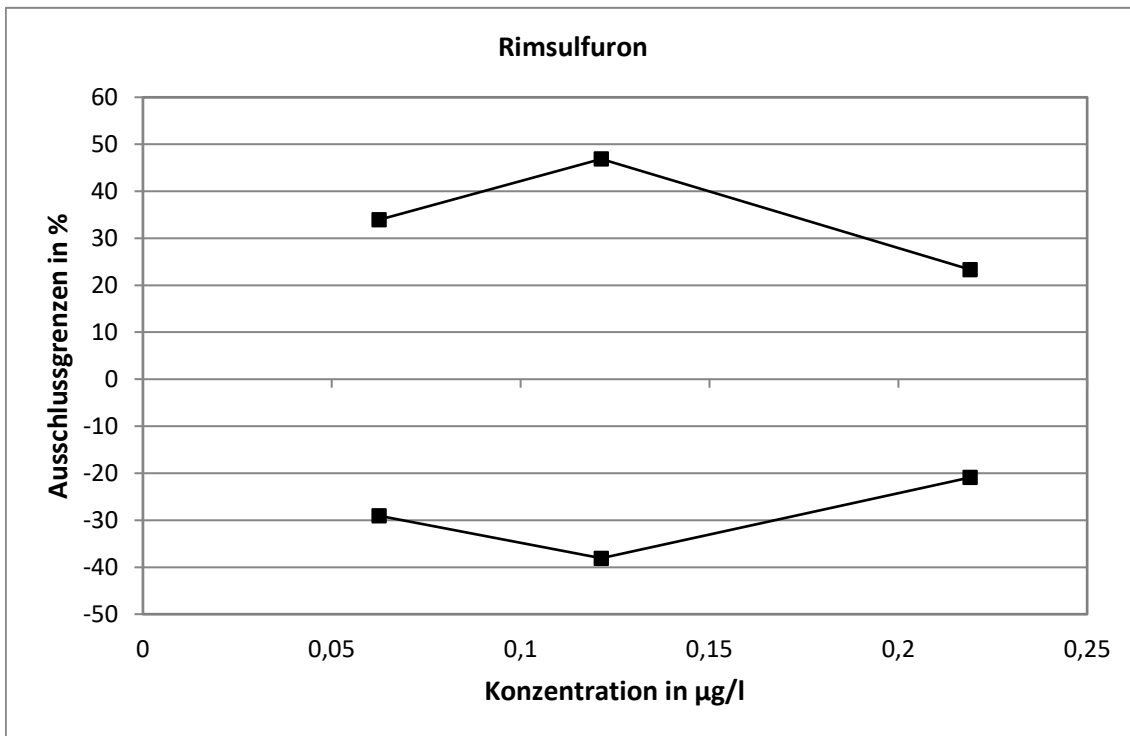
mittlere Wiederfindung: 83,00%

Es bestehen Zweifel an der Richtigkeit der Aufstockung. Die Ursache konnte aber nicht gefunden werden.

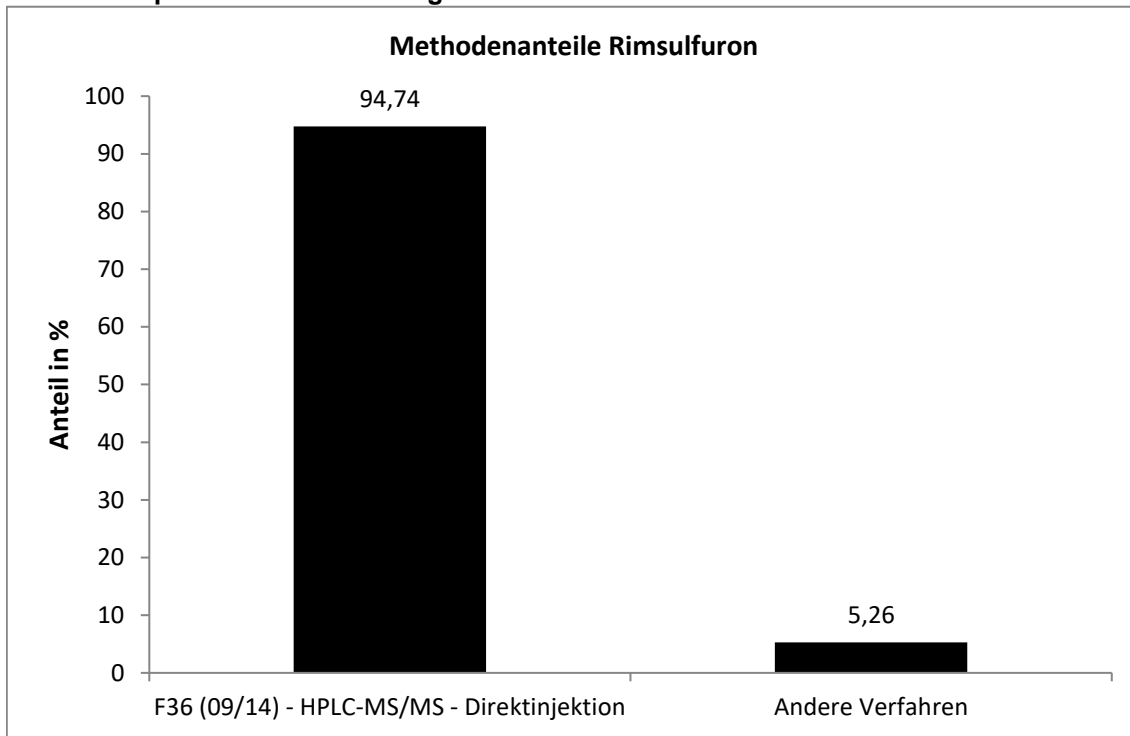
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten nicht die Grenzen.



Methodenspezifische Auswertung

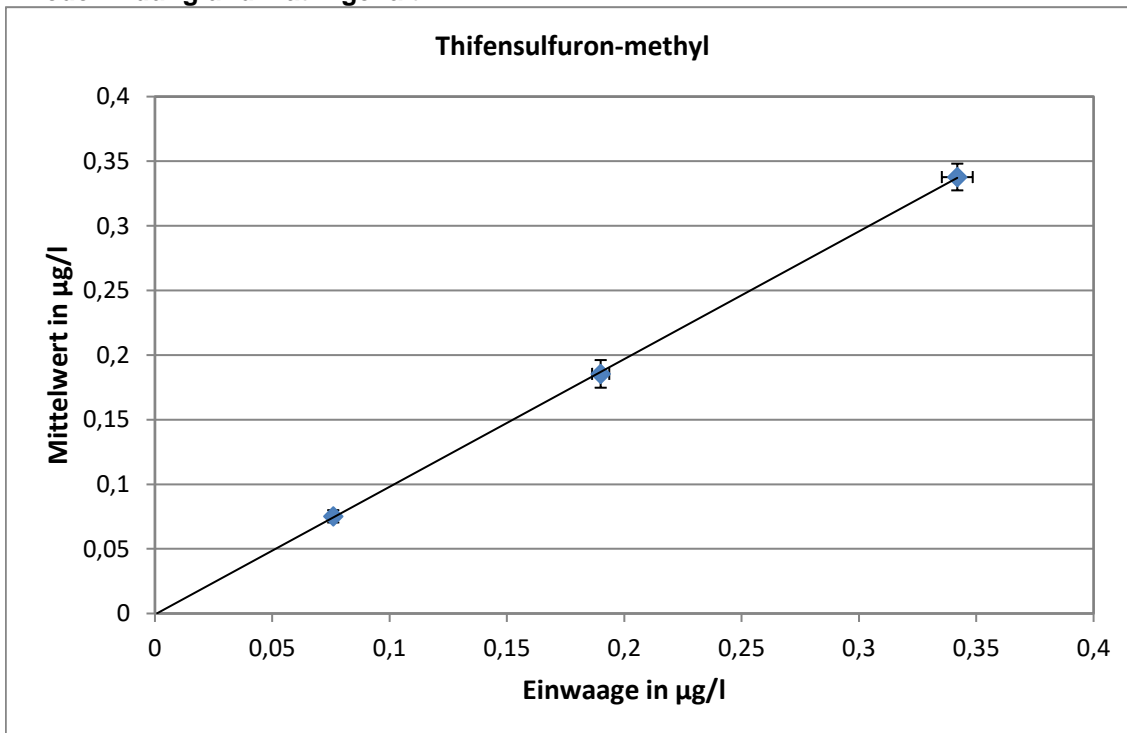


Da fast nur die F36 HPLC-MS/MS mit Direktinjektion verwendet wurden, entfällt der Methodenvergleich.

Thifensulfuron-methyl

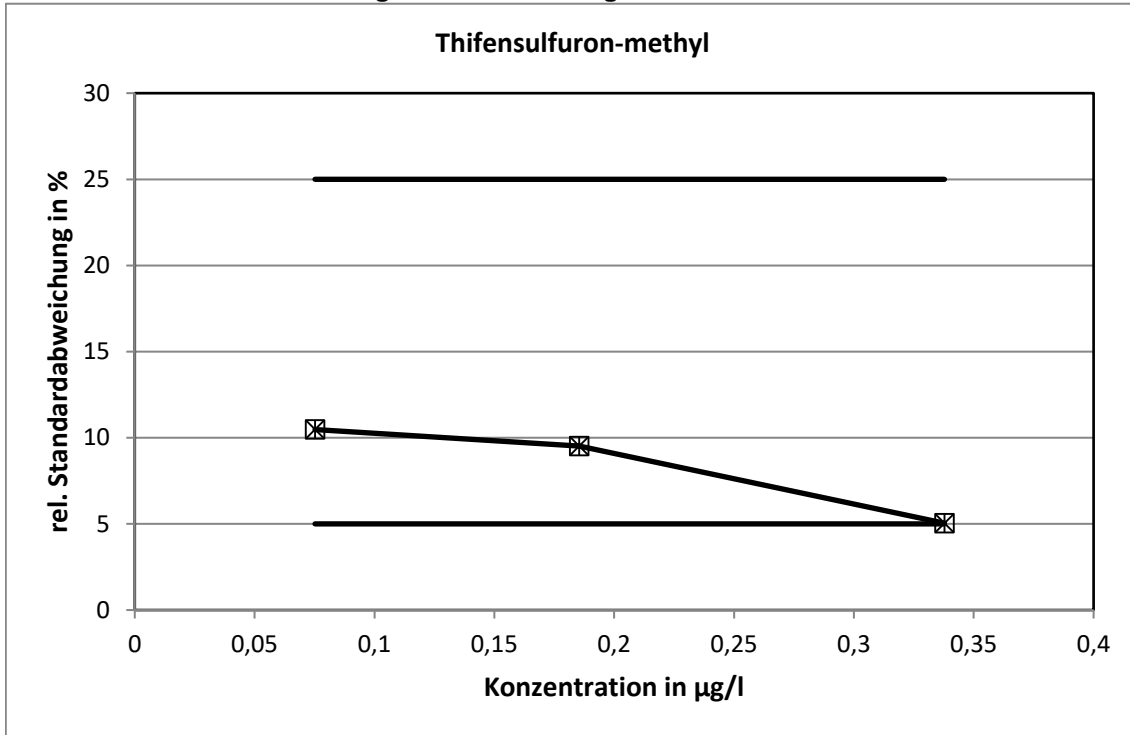
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,0752	6,35	0,0079	0,0079	10,48	0,0919	0,0602	22,17	-19,97	17	0	1	5,9
2	0,1854	5,77	0,0177	0,0177	9,52	0,2226	0,1516	20,03	-18,22	17	0	1	5,9
3	0,3378	3,06	0,0170	0,0170	5,04	0,3727	0,3045	10,35	-9,84	17	2	2	23,5
Summe										51	2	4	11,8

Wiederfindung und Matrixgehalt

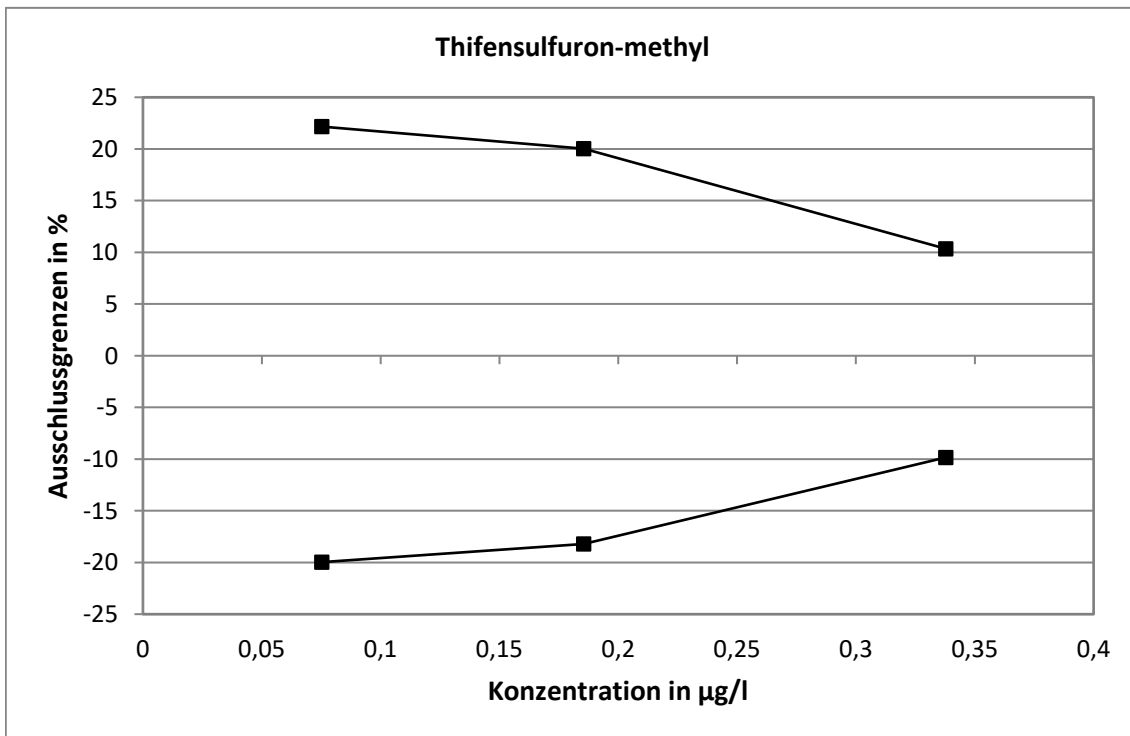


mittlere Wiederfindung: 98,80%

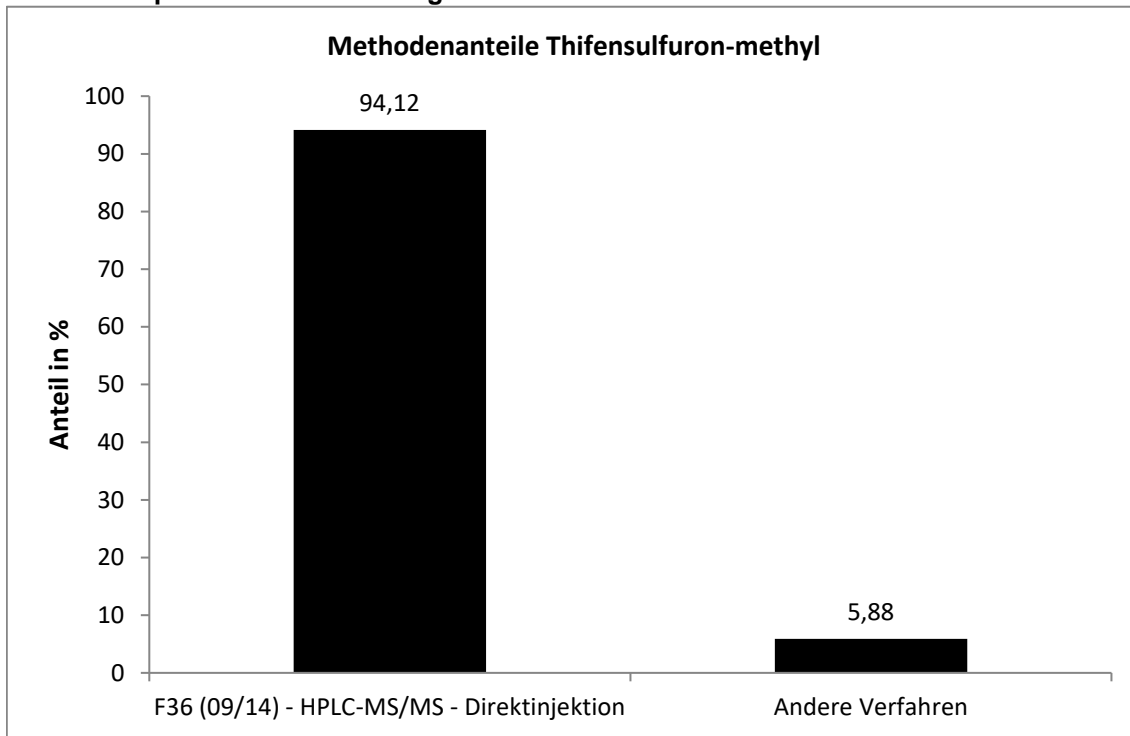
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten nicht die Grenzen.



Methodenspezifische Auswertung

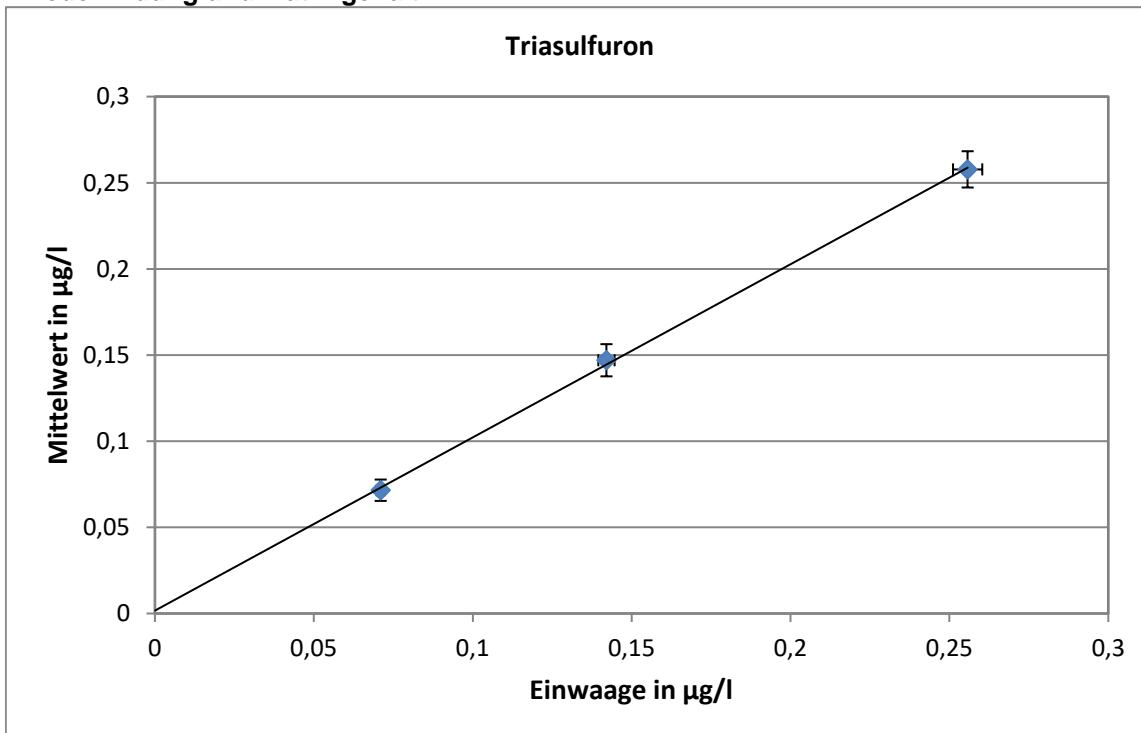


Da fast nur die F36 HPLC-MS/MS mit Direktinjektion verwendet wurden, entfällt der Methodenvergleich.

Triasulfuron

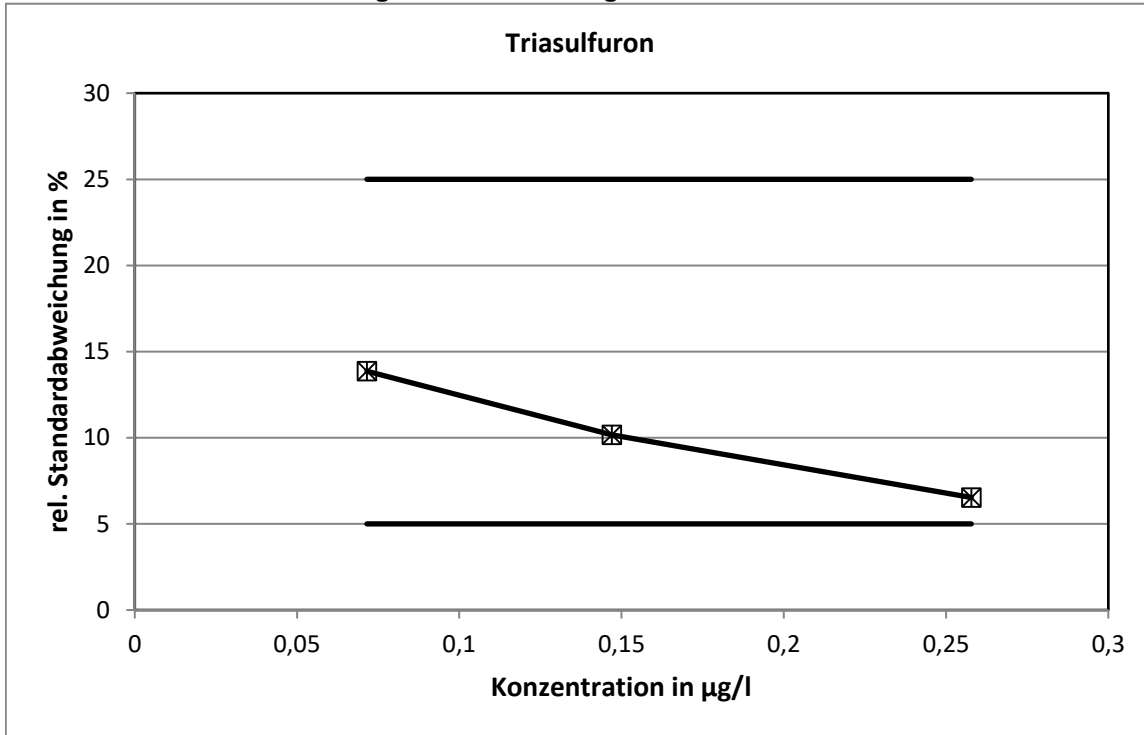
Niveau	Vorgabe [µg/l]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [µg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [µg/l]	Ausschlussgrenze unten [µg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,0715	8,66	0,0099	0,0099	13,86	0,0929	0,0529	29,92	-26,06	16	0	0	0,0
2	0,1470	6,36	0,0150	0,0150	10,17	0,1786	0,1184	21,49	-19,41	16	0	0	0,0
3	0,2578	4,08	0,0168	0,0168	6,53	0,2926	0,2251	13,52	-12,67	16	0	2	12,5
Summe										48	0	2	4,2

Wiederfindung und Matrixgehalt

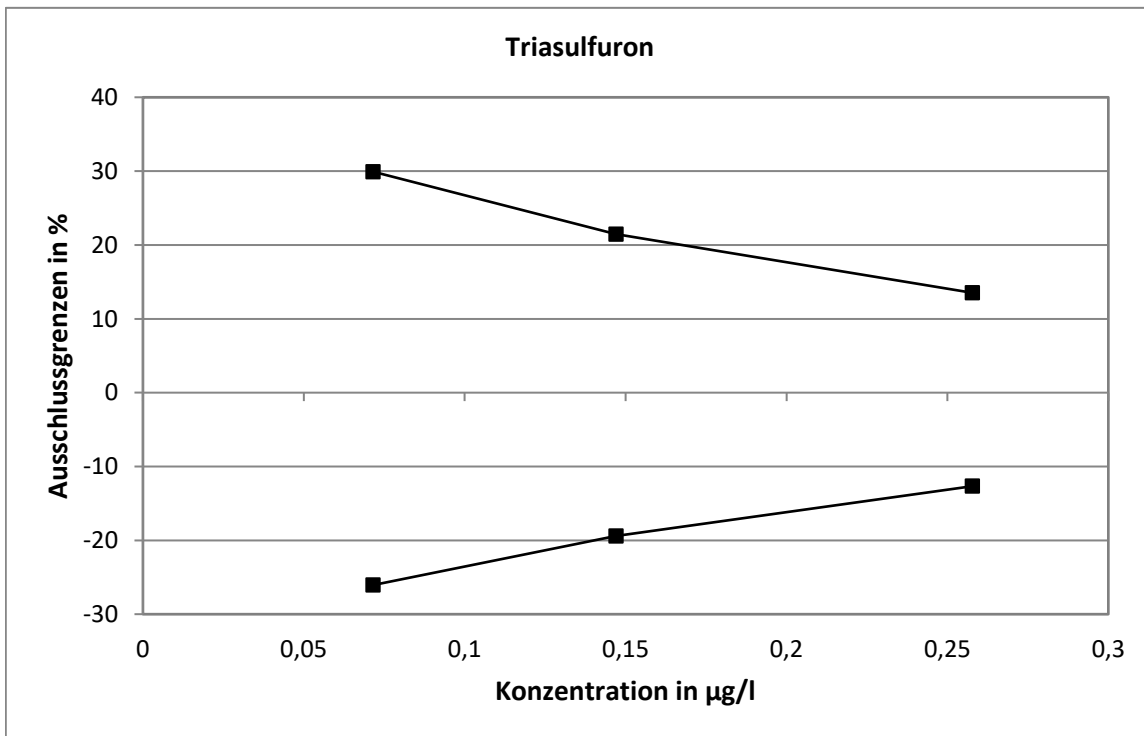


mittlere Wiederfindung: 100,50%

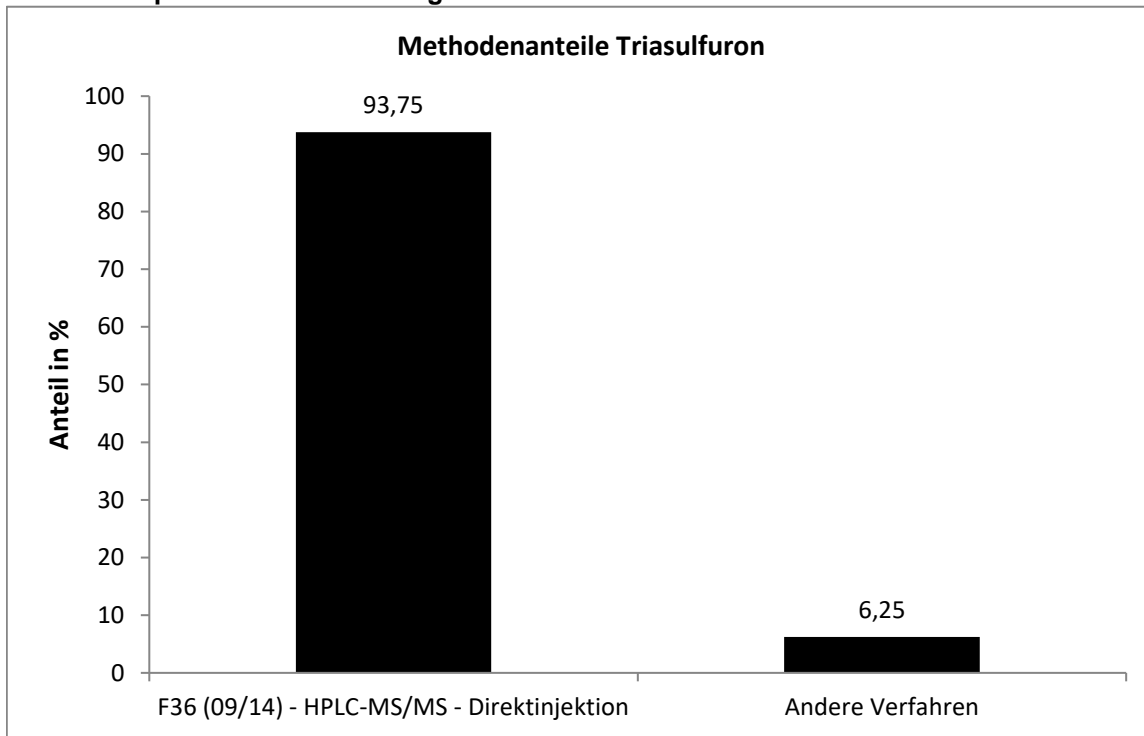
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



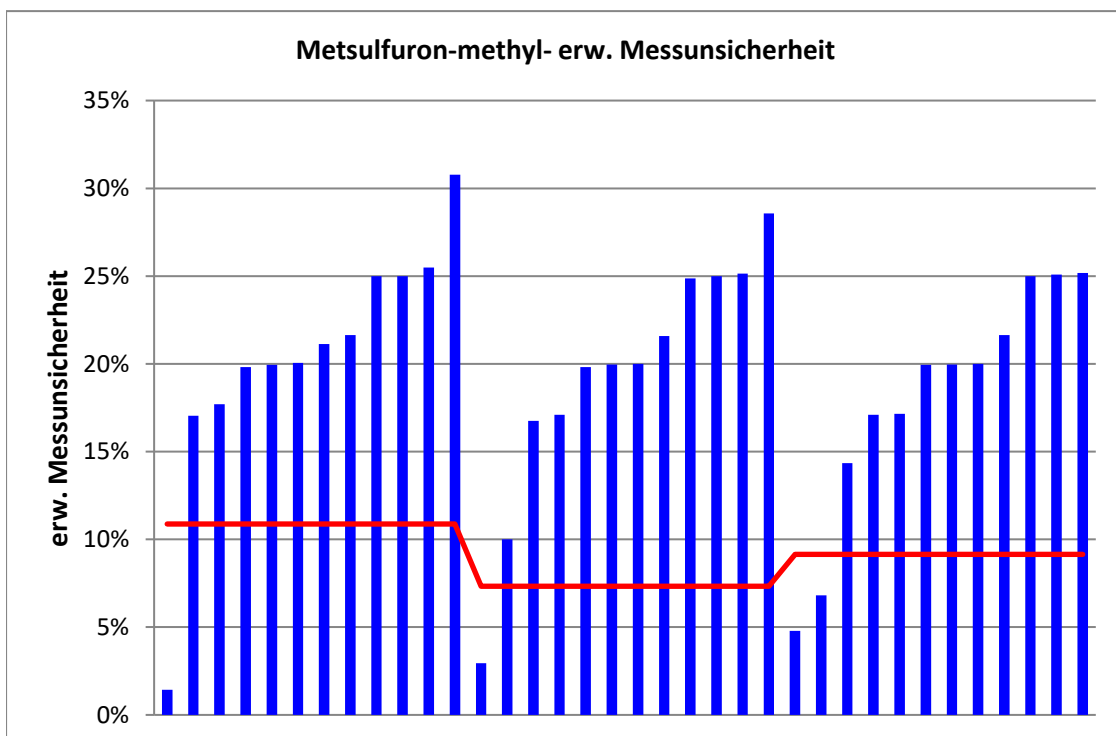
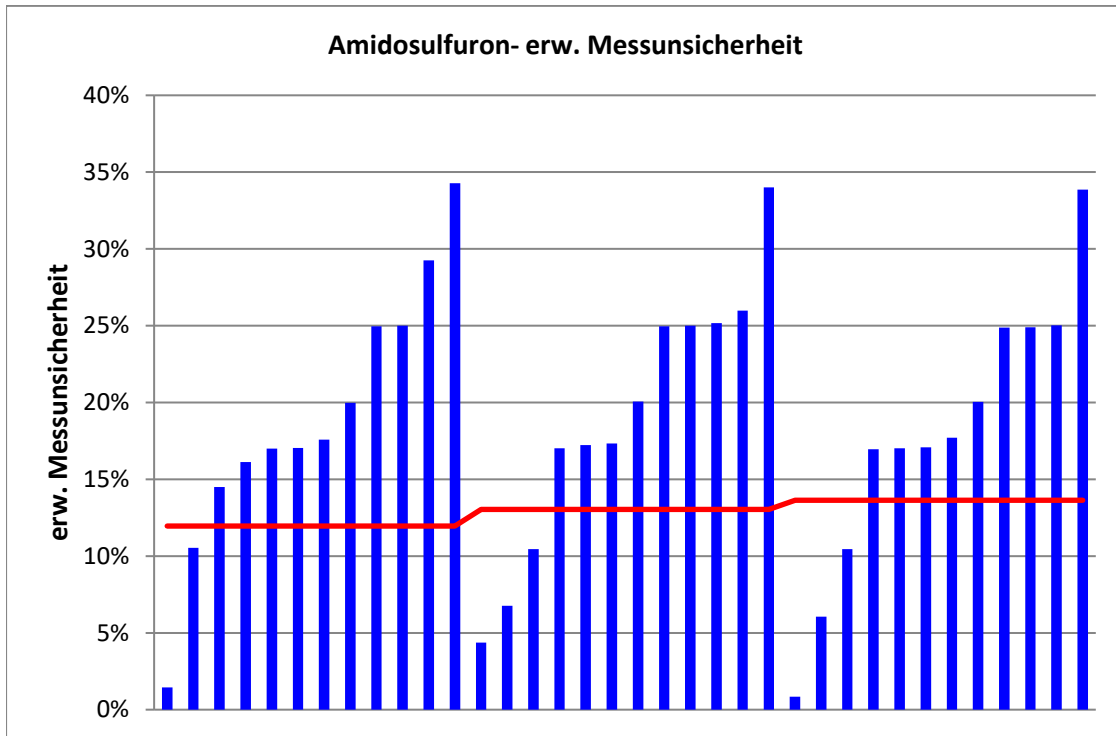
Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten nicht die Grenzen.

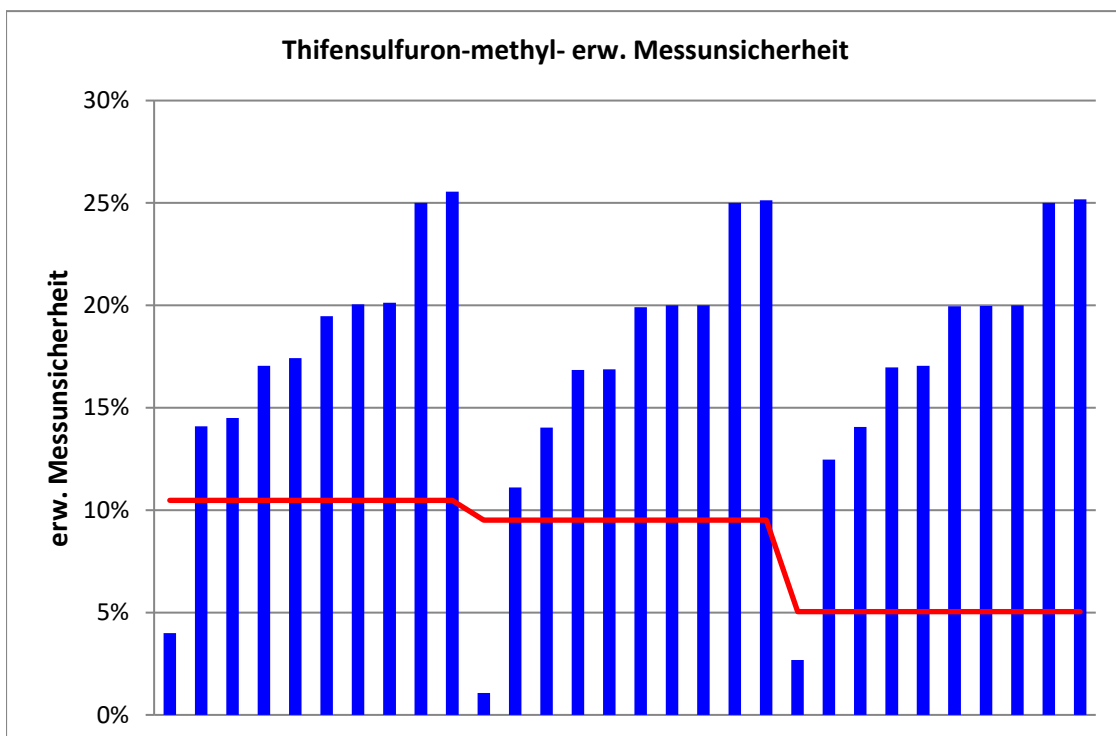
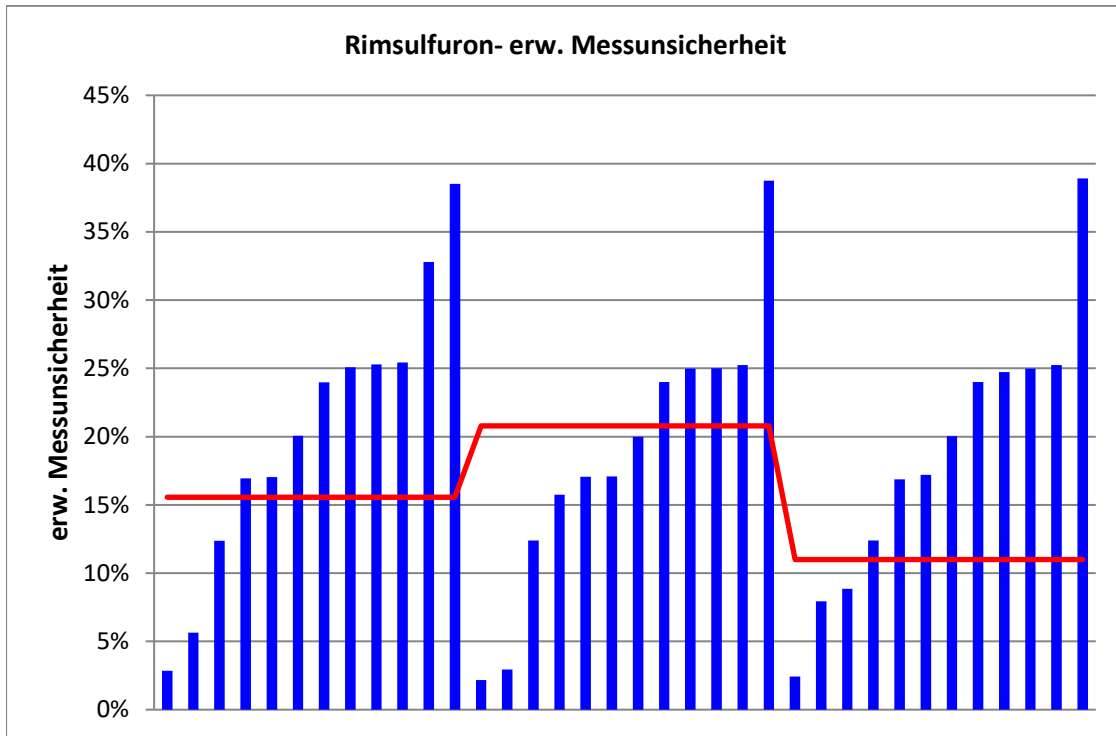


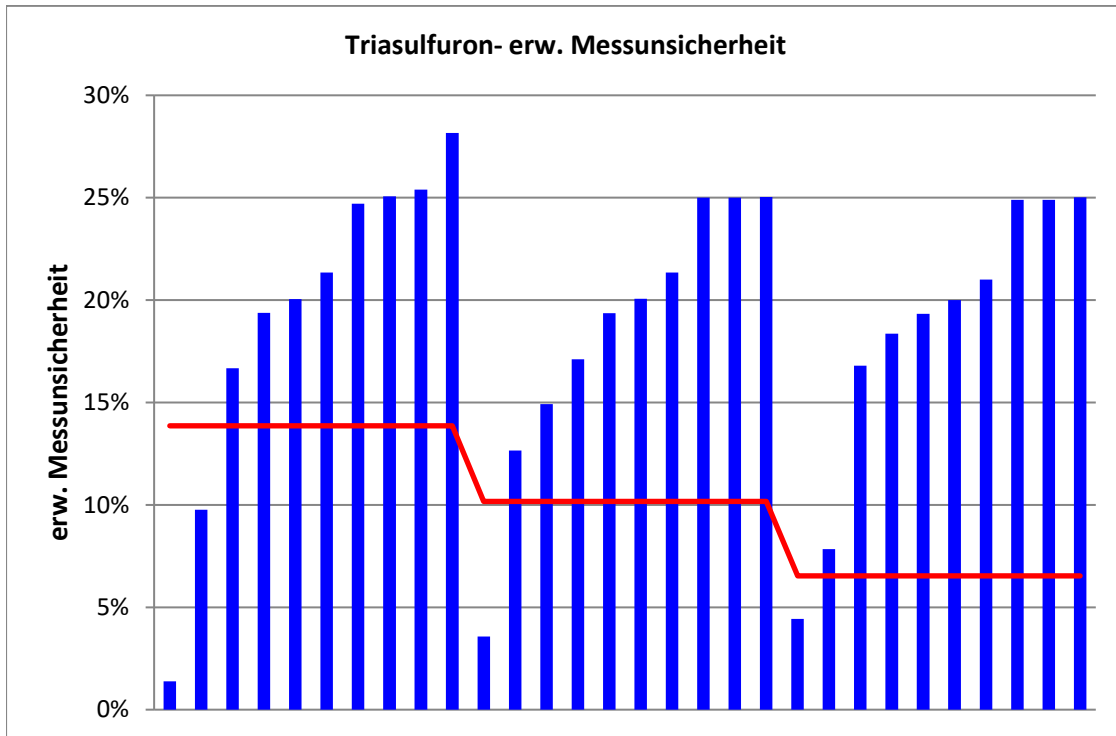
Methodenspezifische Auswertung



Da fast nur die F36 HPLC-MS/MS mit Direktinjektion verwendet wurden, entfällt der Methodenvergleich.



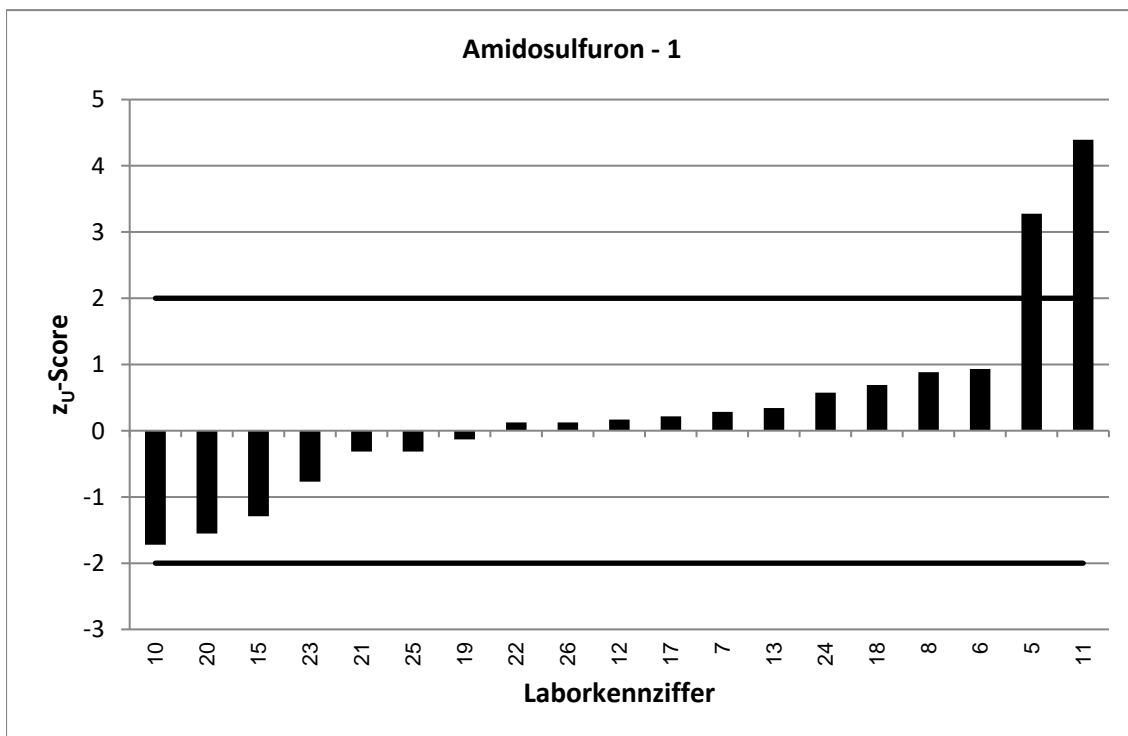
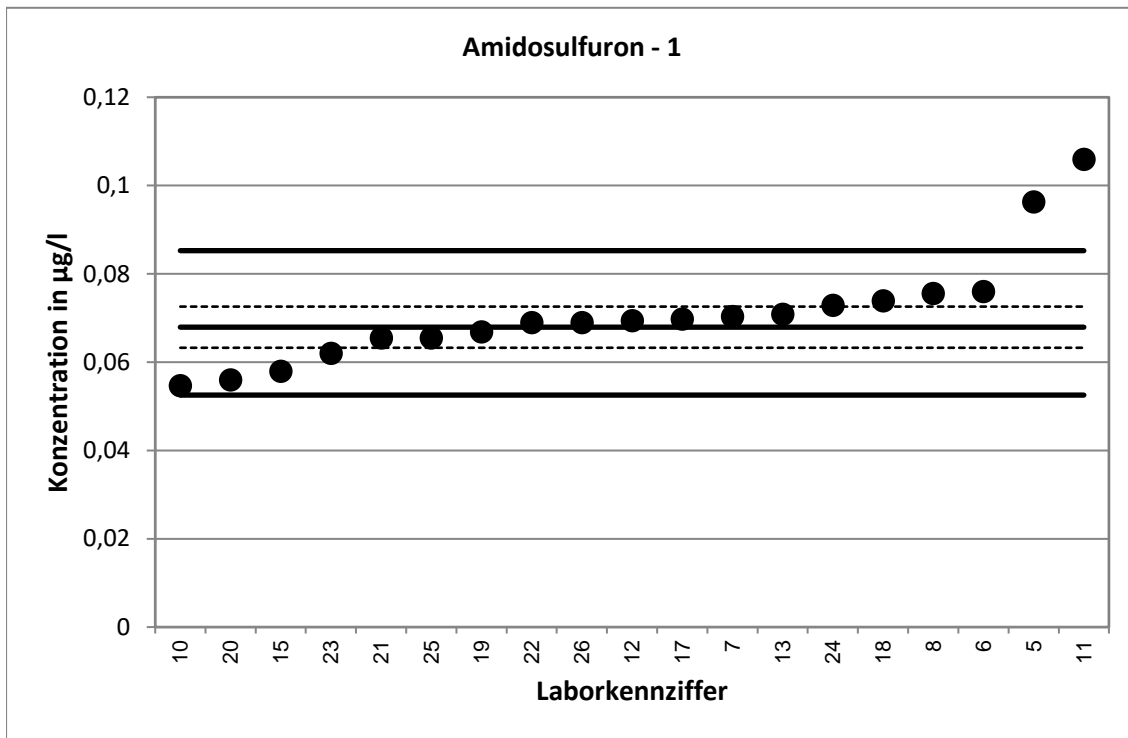


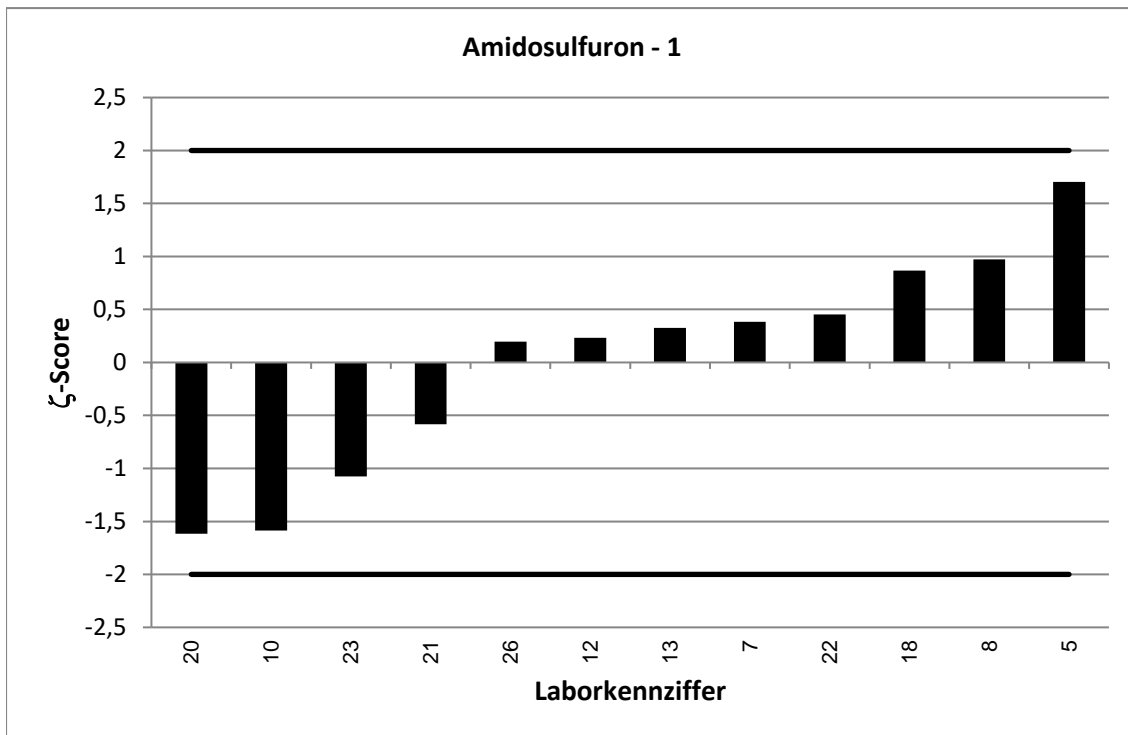
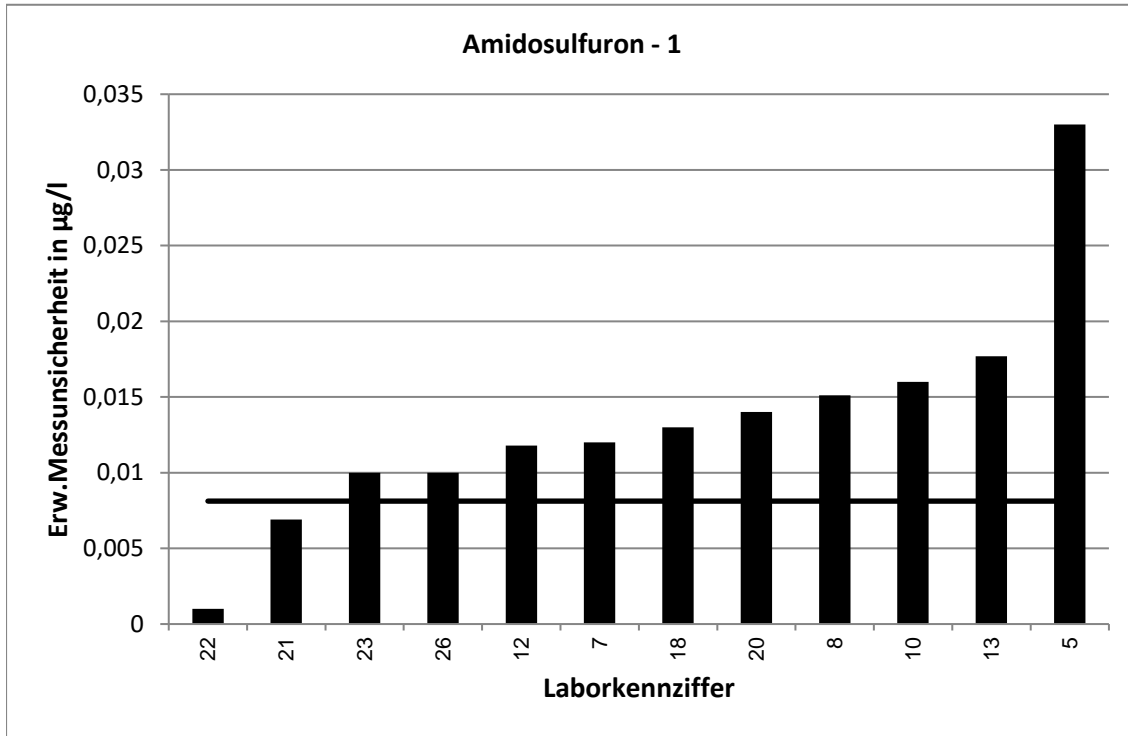


RV 7/21 - TW S5		Amidosulfuron - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,06792 \pm 0,00466			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,08525			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,05254			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,0963	0,033	1,7	3,3	u
6	0,076			0,9	e
7	0,0704	0,012	0,4	0,3	e
8	0,0756	0,015	1,0	0,9	e
10	0,0547	0,016	-1,6	-1,7	e
11	0,106			4,4	u
12	0,0694	0,012	0,2	0,2	e
13	0,0709	0,018	0,3	0,3	e
15	0,058			-1,3	e
17	0,0698			0,2	e
18	0,0739	0,013	0,9	0,7	e
19	0,0669			-0,1	e
20	0,056	0,014	-1,6	-1,6	e
21	0,0655	0,007	-0,6	-0,3	e
22	0,069	0,001	0,5	0,1	e
23	0,062	0,01	-1,1	-0,8	e
24	0,0729			0,6	e
25	0,0655			-0,3	e
26	0,069	0,01	0,2	0,1	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

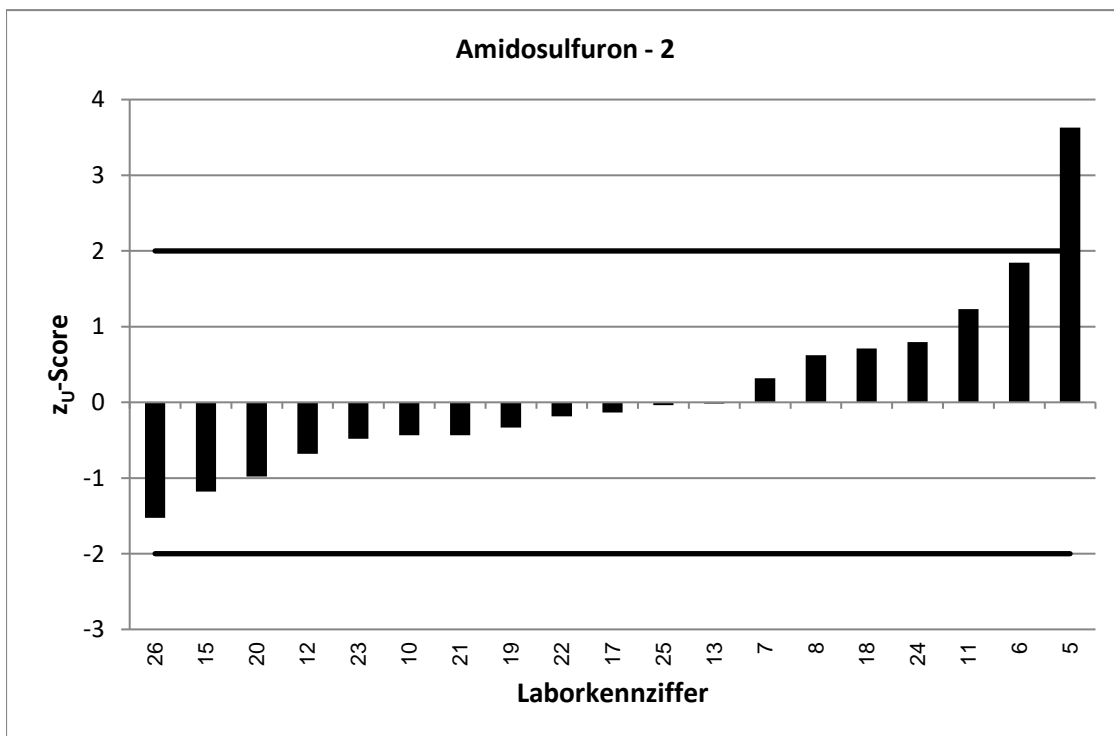
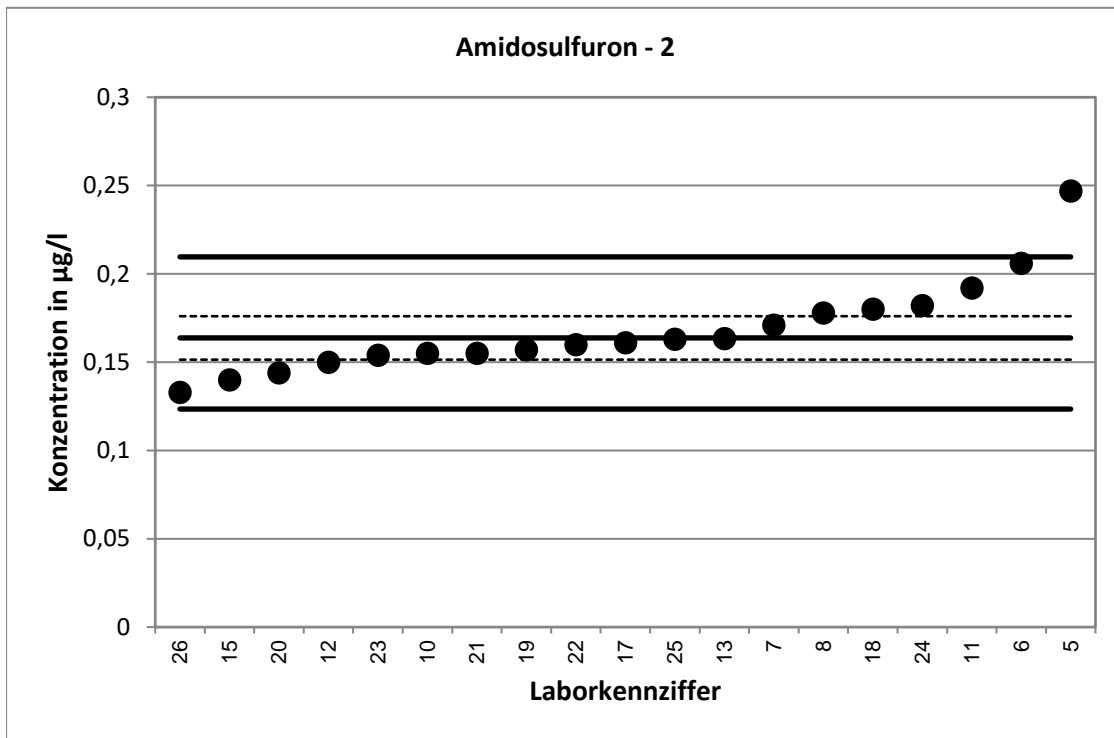


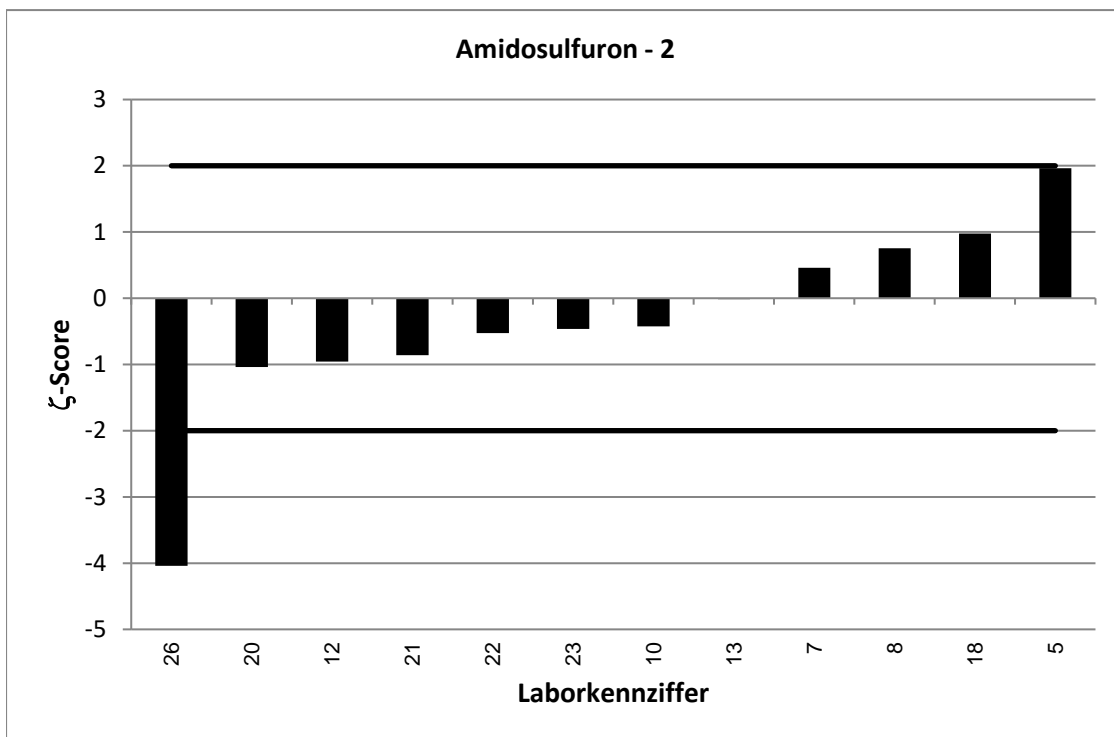
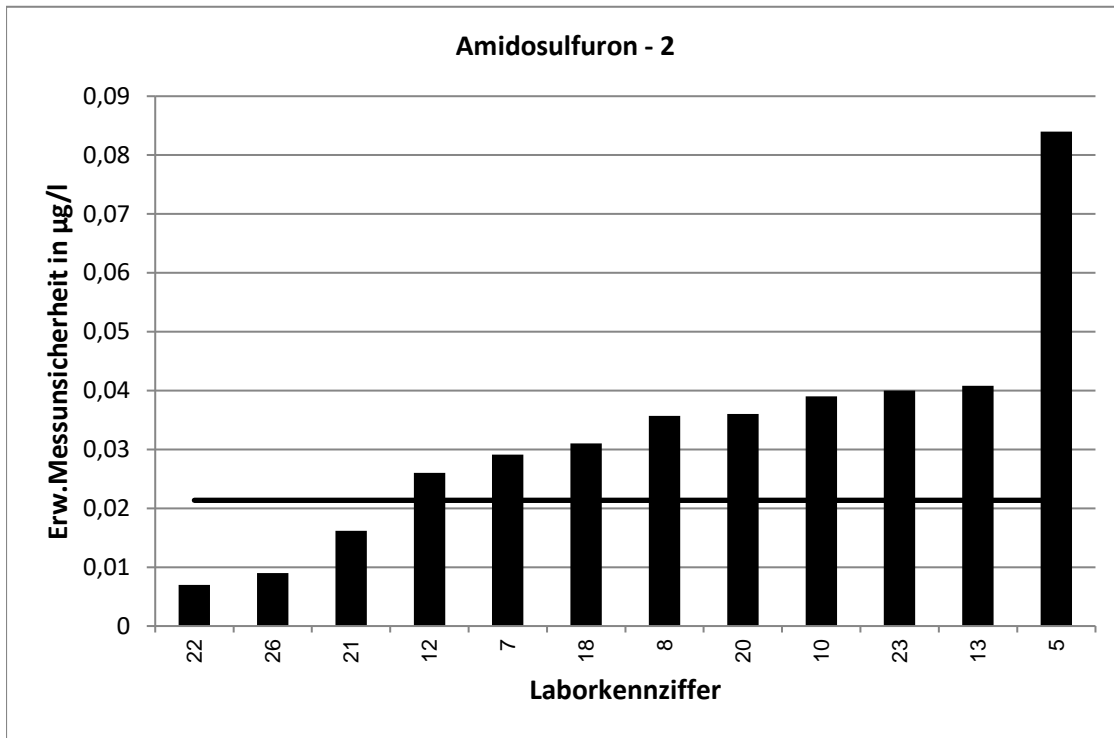


RV 7/21 - TW S5		Amidosulfuron - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,1637 \pm 0,0123			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,2096			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,1234			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,247	0,084	2,0	3,6	u
6	0,206			1,8	e
7	0,171	0,029	0,5	0,3	e
8	0,178	0,036	0,8	0,6	e
10	0,155	0,039	-0,4	-0,4	e
11	0,192			1,2	e
12	0,15	0,026	-1,0	-0,7	e
13	0,1634	0,041	0,0	0,0	e
15	0,14			-1,2	e
17	0,161			-0,1	e
18	0,18	0,031	1,0	0,7	e
19	0,157			-0,3	e
20	0,144	0,036	-1,0	-1,0	e
21	0,155	0,016	-0,9	-0,4	e
22	0,16	0,007	-0,5	-0,2	e
23	0,154	0,04	-0,5	-0,5	e
24	0,182			0,8	e
25	0,163			0,0	e
26	0,133	0,009	-4,0	-1,5	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

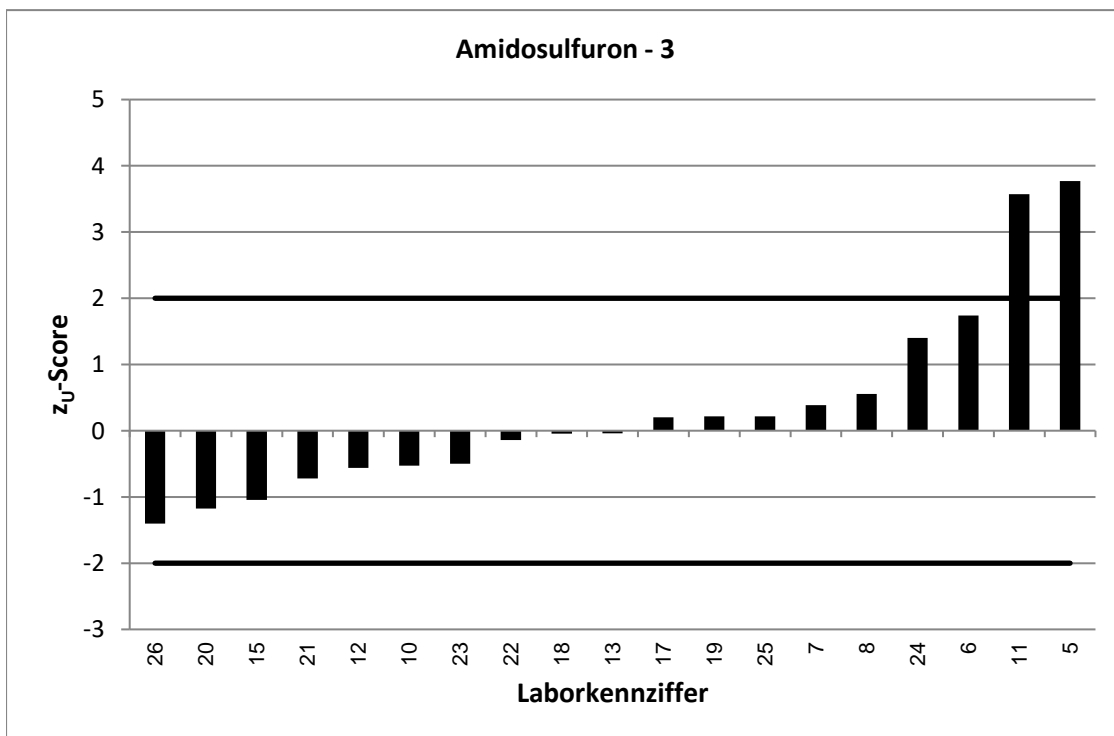
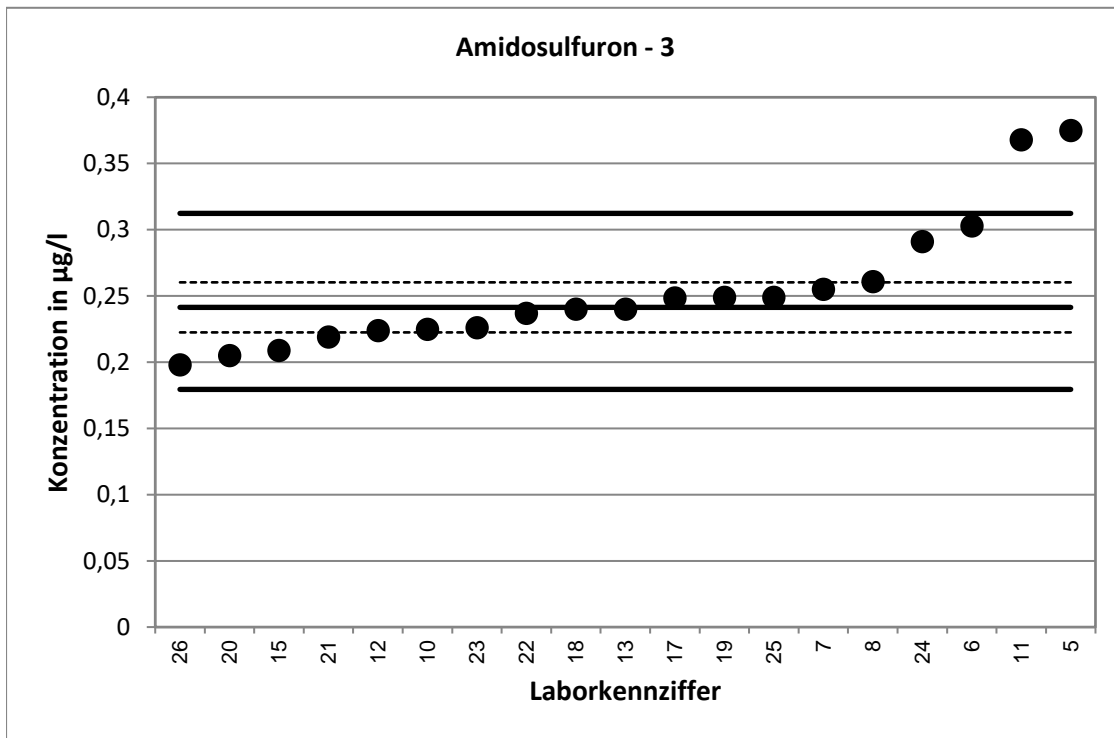


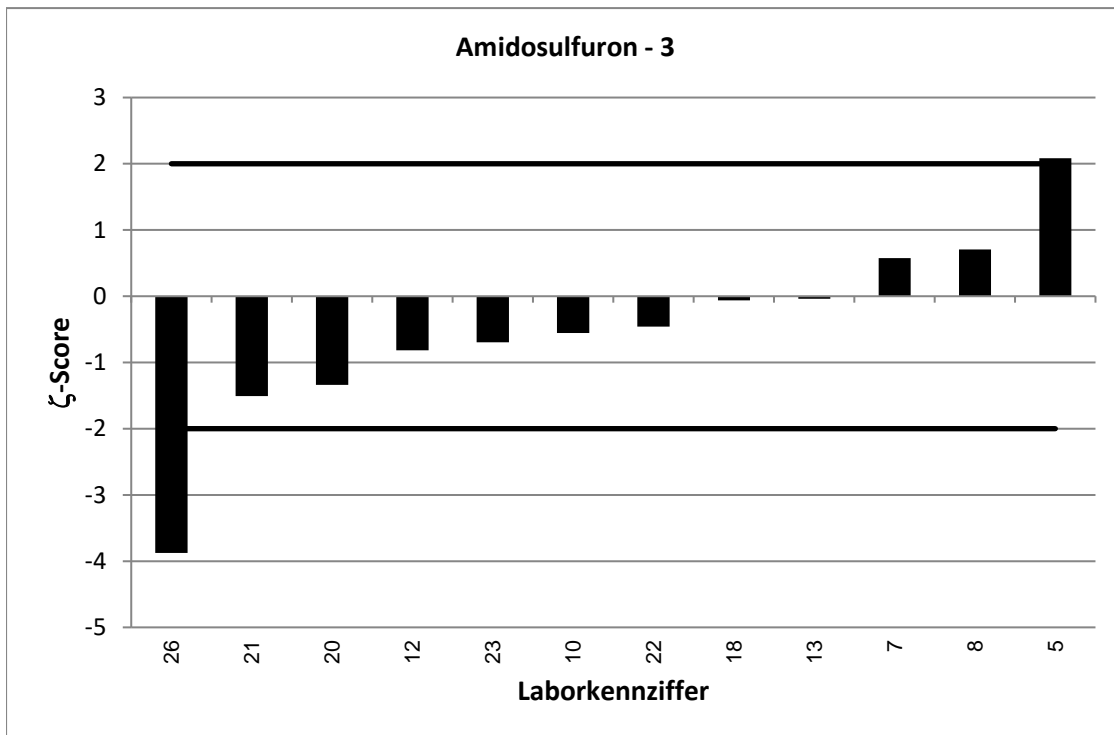
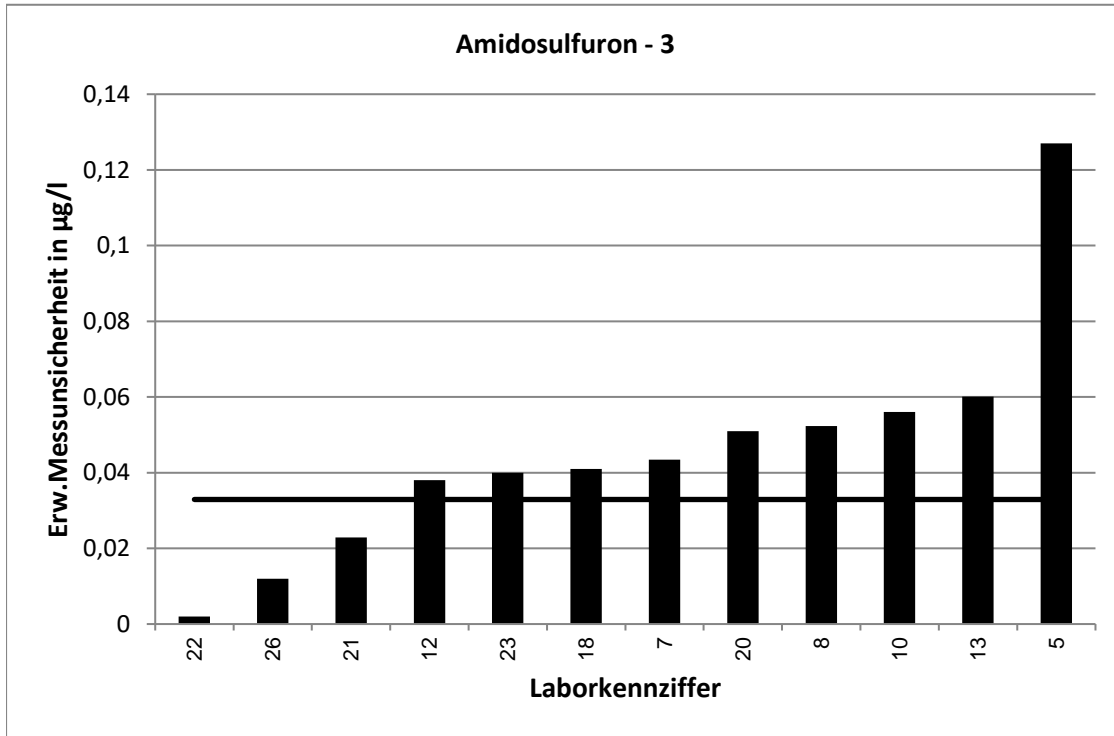


RV 7/21 - TW S5		Amidosulfuron - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,2414 \pm 0,0189			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,3123			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,1794			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,375	0,127	2,1	3,8	u
6	0,303			1,7	e
7	0,255	0,043	0,6	0,4	e
8	0,261	0,052	0,7	0,6	e
10	0,225	0,056	-0,6	-0,5	e
11	0,368			3,6	u
12	0,224	0,038	-0,8	-0,6	e
13	0,2402	0,06	0,0	0,0	e
15	0,209			-1,0	e
17	0,2486			0,2	e
18	0,24	0,041	-0,1	0,0	e
19	0,249			0,2	e
20	0,205	0,051	-1,3	-1,2	e
21	0,219	0,023	-1,5	-0,7	e
22	0,237	0,002	-0,5	-0,1	e
23	0,226	0,04	-0,7	-0,5	e
24	0,291			1,4	e
25	0,249			0,2	e
26	0,198	0,012	-3,9	-1,4	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

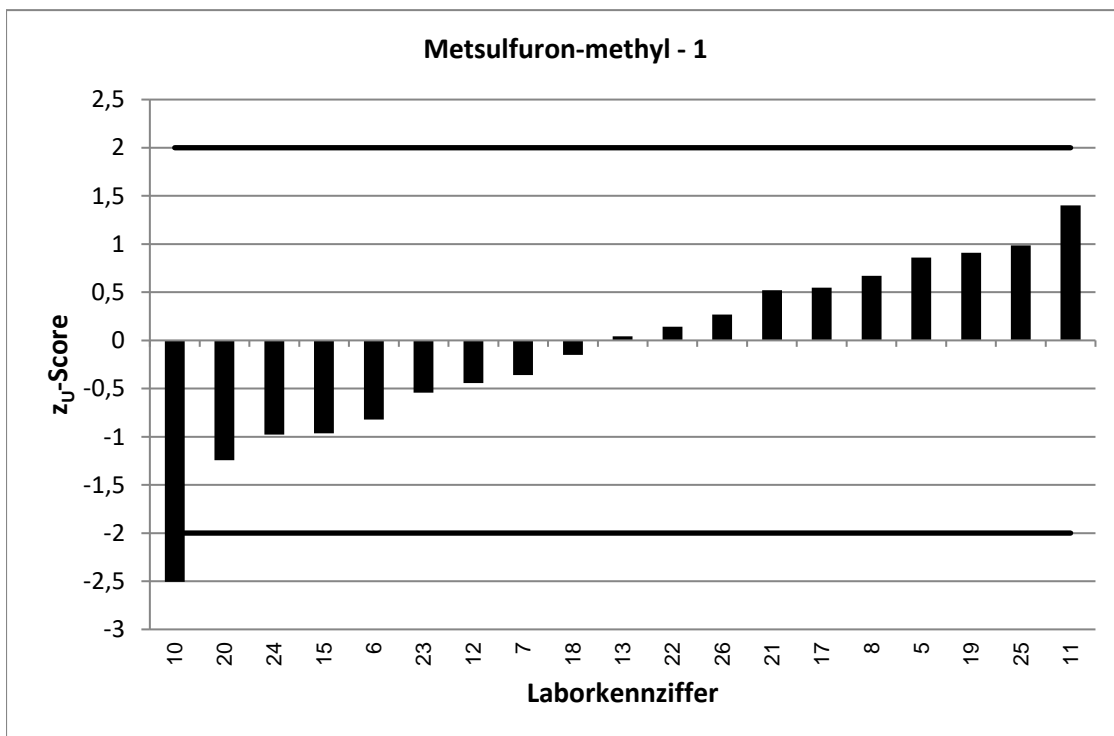
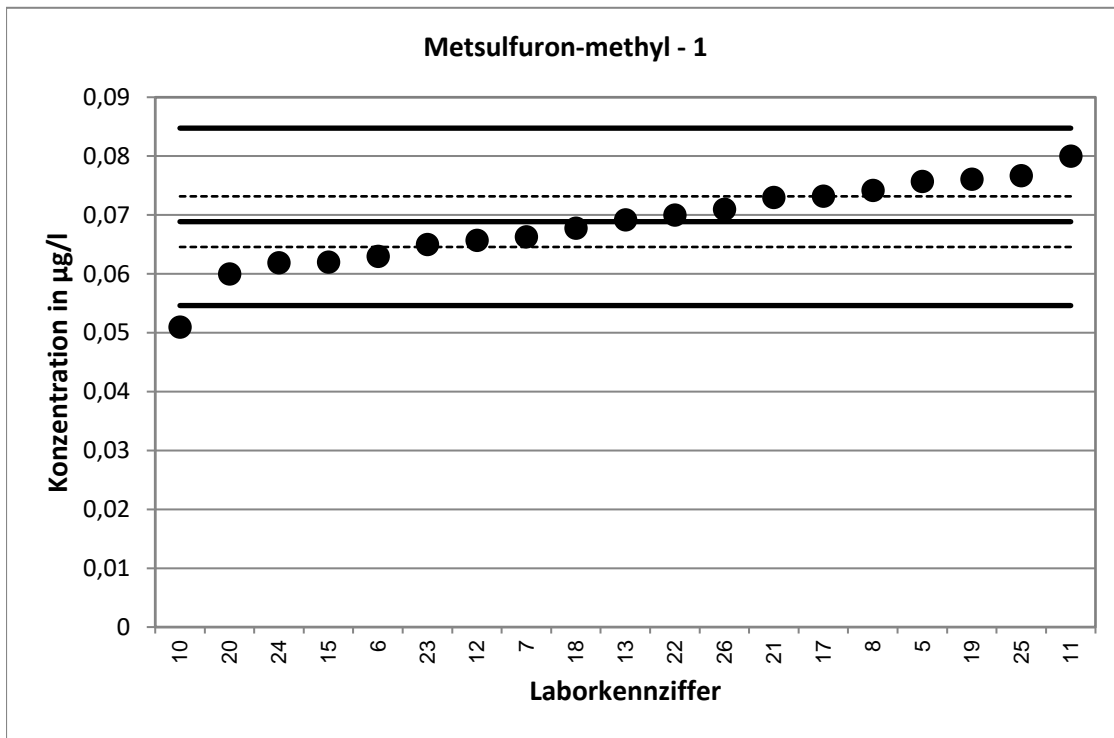


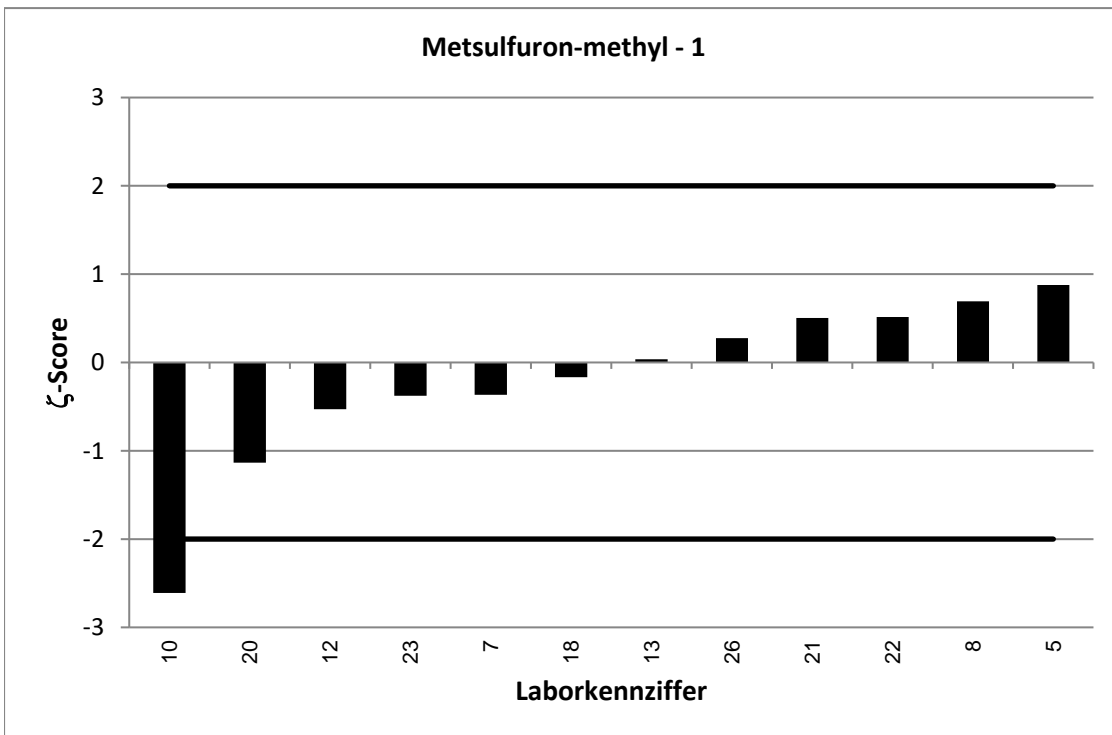
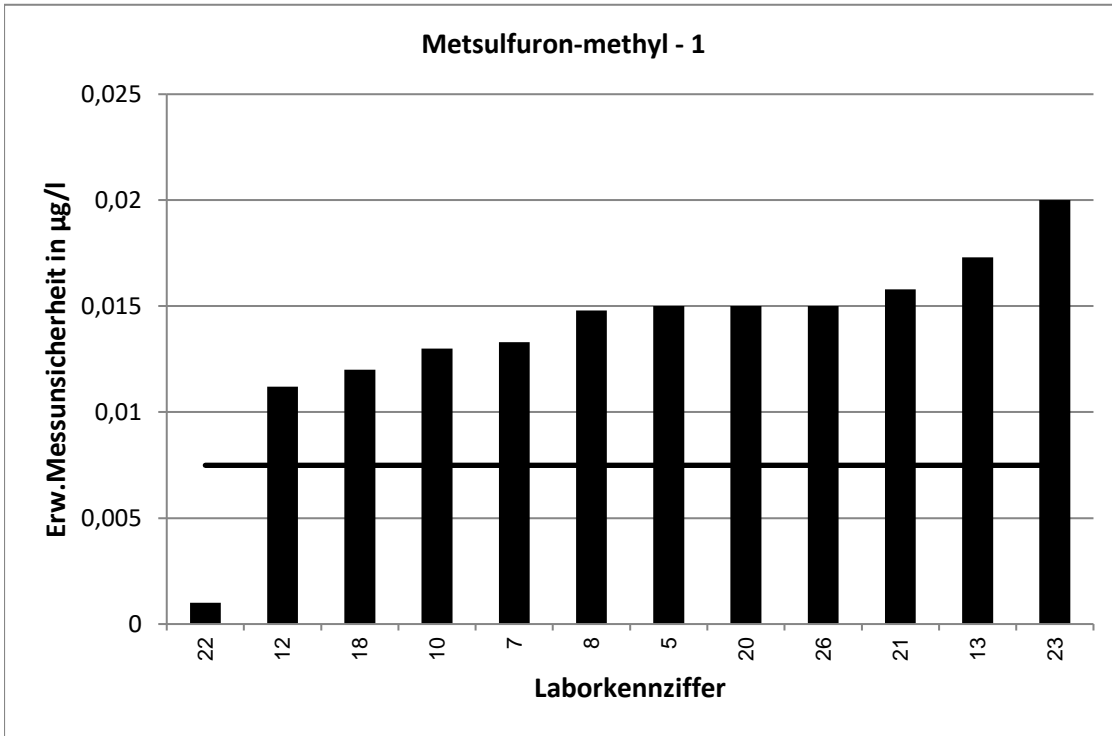


RV 7/21 - TW S5		Metsulfuron-methyl - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,06887 \pm 0,0043			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,08475			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,05461			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,0757	0,015	0,9	0,9	e
6	0,063			-0,8	e
7	0,0663	0,013	-0,4	-0,4	e
8	0,0742	0,015	0,7	0,7	e
10	0,051	0,013	-2,6	-2,5	f
11	0,08			1,4	e
12	0,0657	0,011	-0,5	-0,4	e
13	0,0692	0,017	0,0	0,0	e
15	0,062			-1,0	e
17	0,0732			0,5	e
18	0,0678	0,012	-0,2	-0,1	e
19	0,0761			0,9	e
20	0,06	0,015	-1,1	-1,2	e
21	0,073	0,016	0,5	0,5	e
22	0,07	0,001	0,5	0,1	e
23	0,065	0,02	-0,4	-0,5	e
24	0,0619			-1,0	e
25	0,0767			1,0	e
26	0,071	0,015	0,3	0,3	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

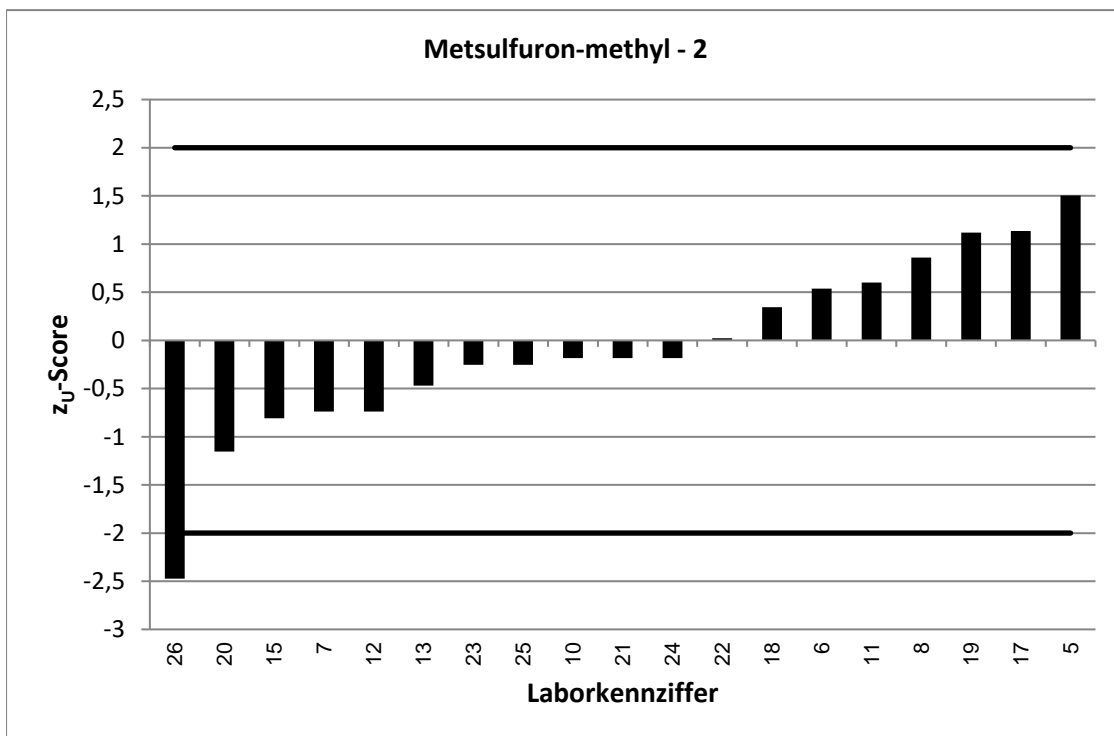
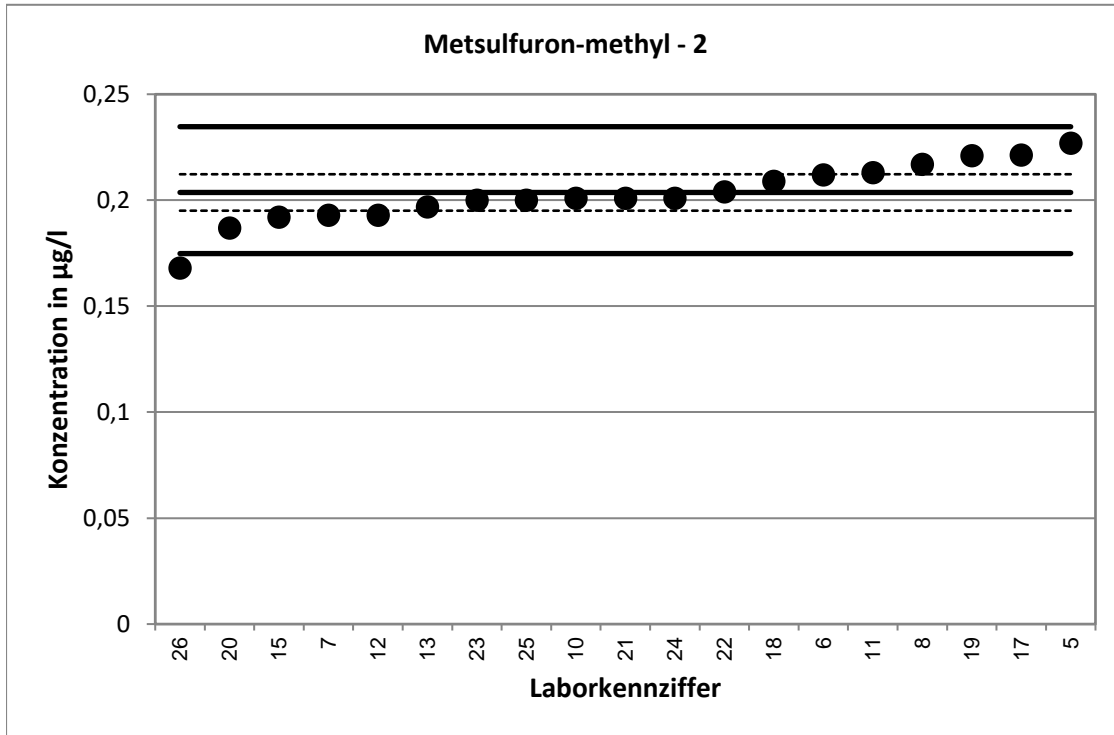


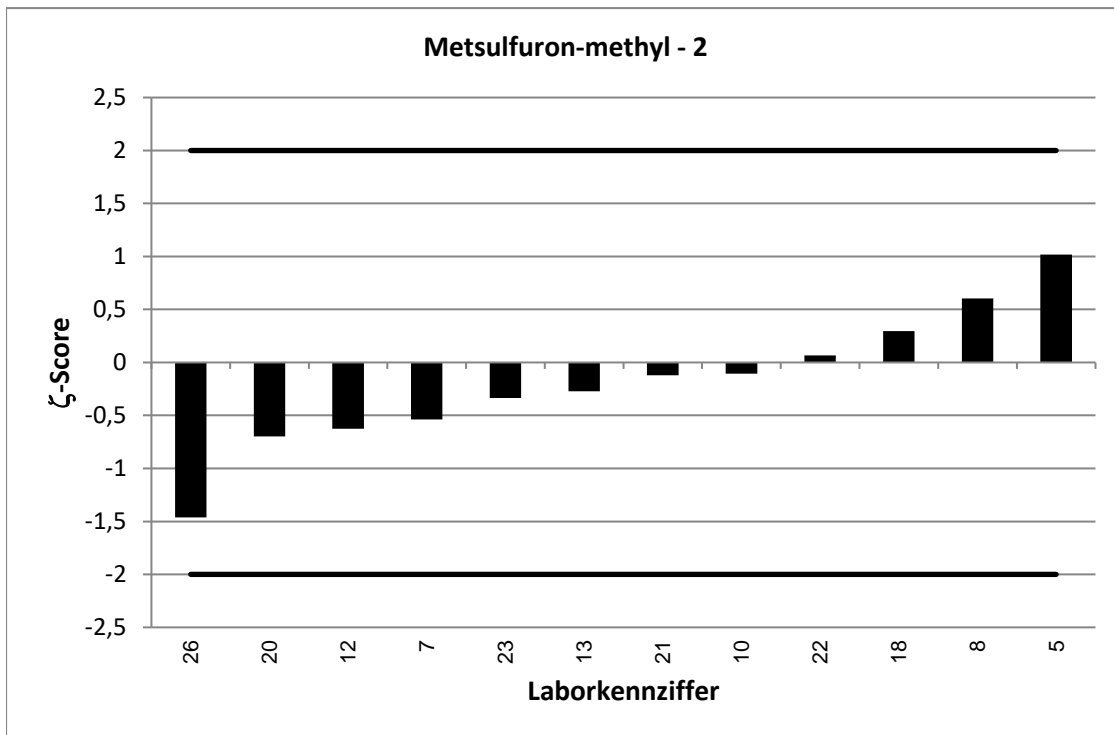
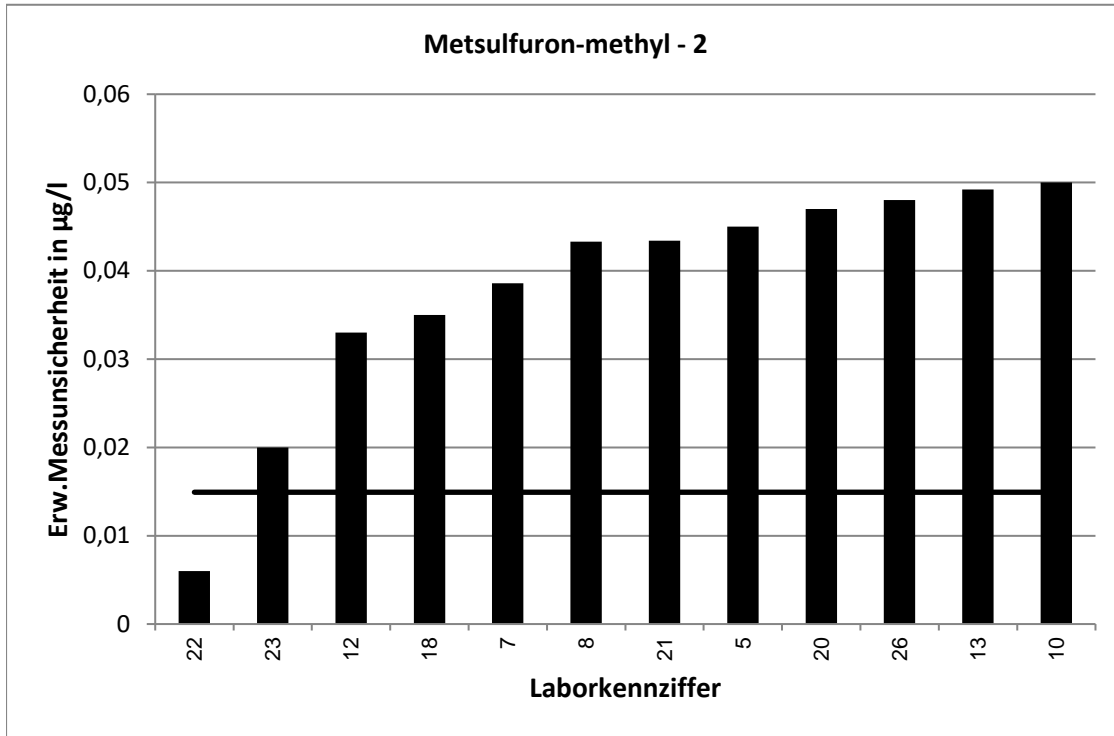


RV 7/21 - TW S5		Metsulfuron-methyl - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,2037 \pm 0,0086			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,2347			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,1748			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,227	0,045	1,0	1,5	e
6	0,212			0,5	e
7	0,193	0,039	-0,5	-0,7	e
8	0,217	0,043	0,6	0,9	e
10	0,201	0,05	-0,1	-0,2	e
11	0,213			0,6	e
12	0,193	0,033	-0,6	-0,7	e
13	0,1969	0,049	-0,3	-0,5	e
15	0,192			-0,8	e
17	0,2213			1,1	e
18	0,209	0,035	0,3	0,3	e
19	0,221			1,1	e
20	0,187	0,047	-0,7	-1,2	e
21	0,201	0,043	-0,1	-0,2	e
22	0,204	0,006	0,1	0,0	e
23	0,2	0,02	-0,3	-0,3	e
24	0,201			-0,2	e
25	0,2			-0,3	e
26	0,168	0,048	-1,5	-2,5	f

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

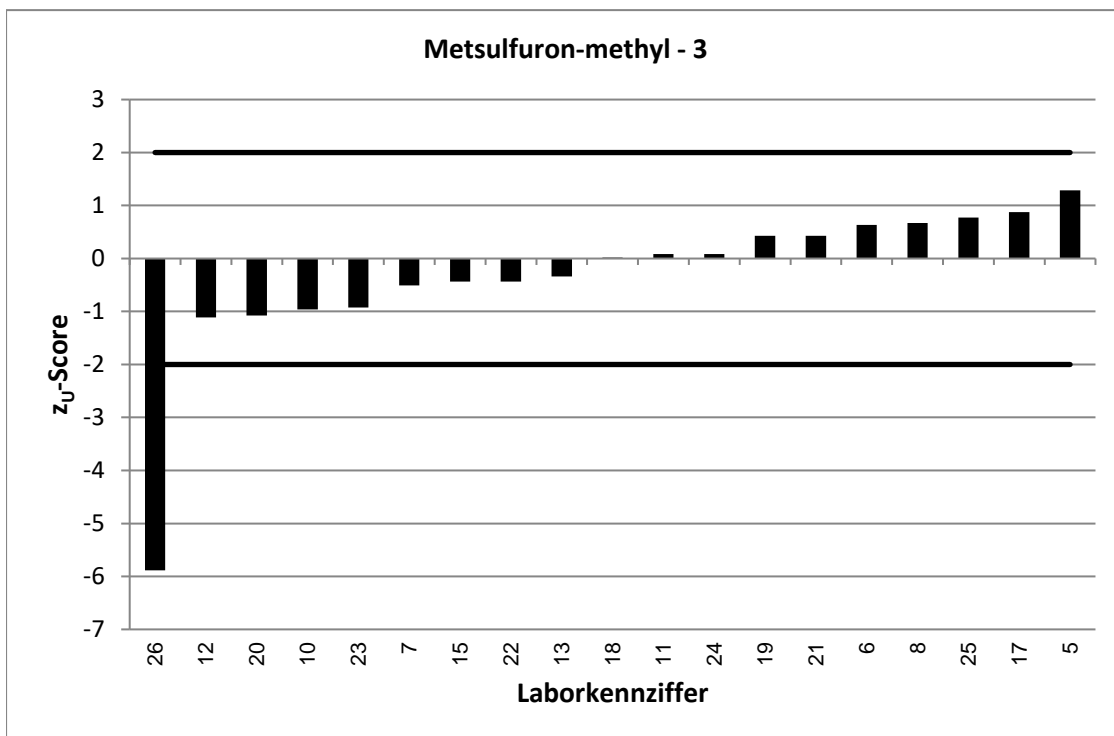
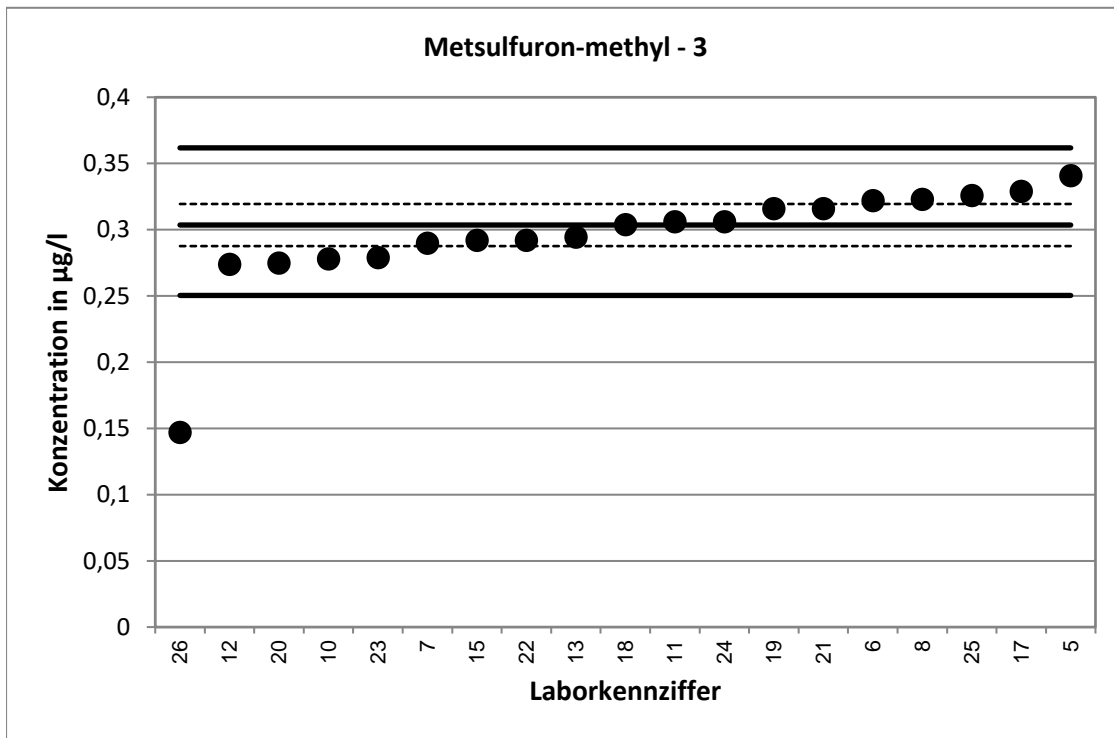


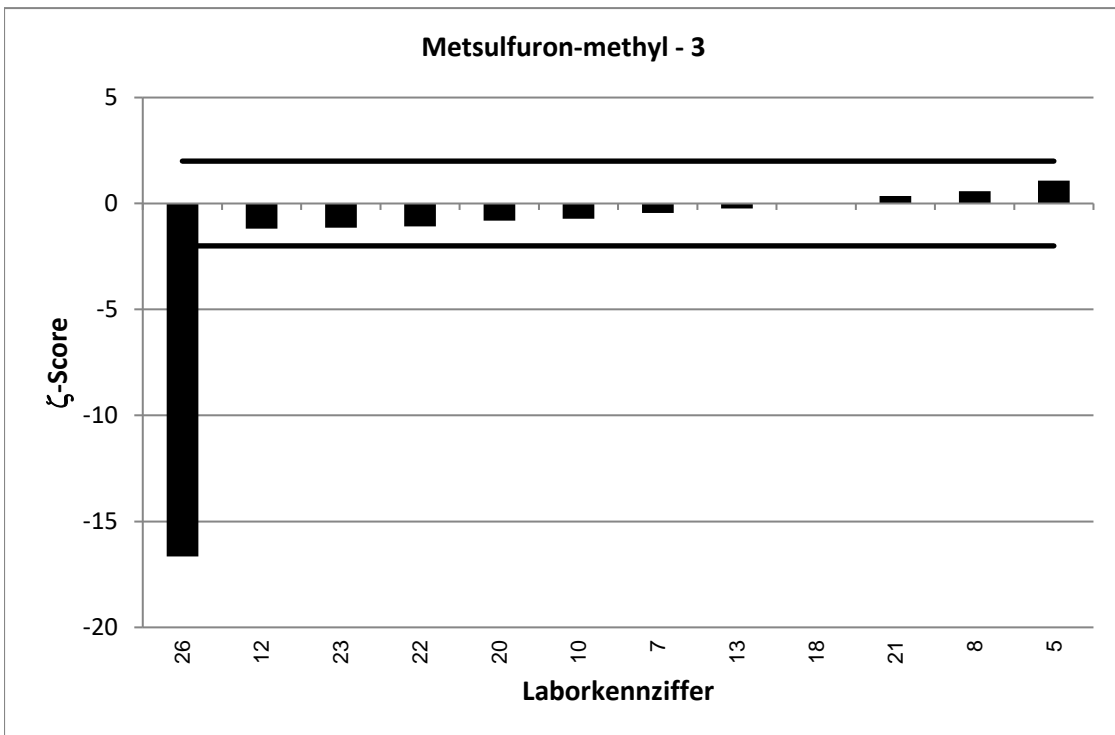
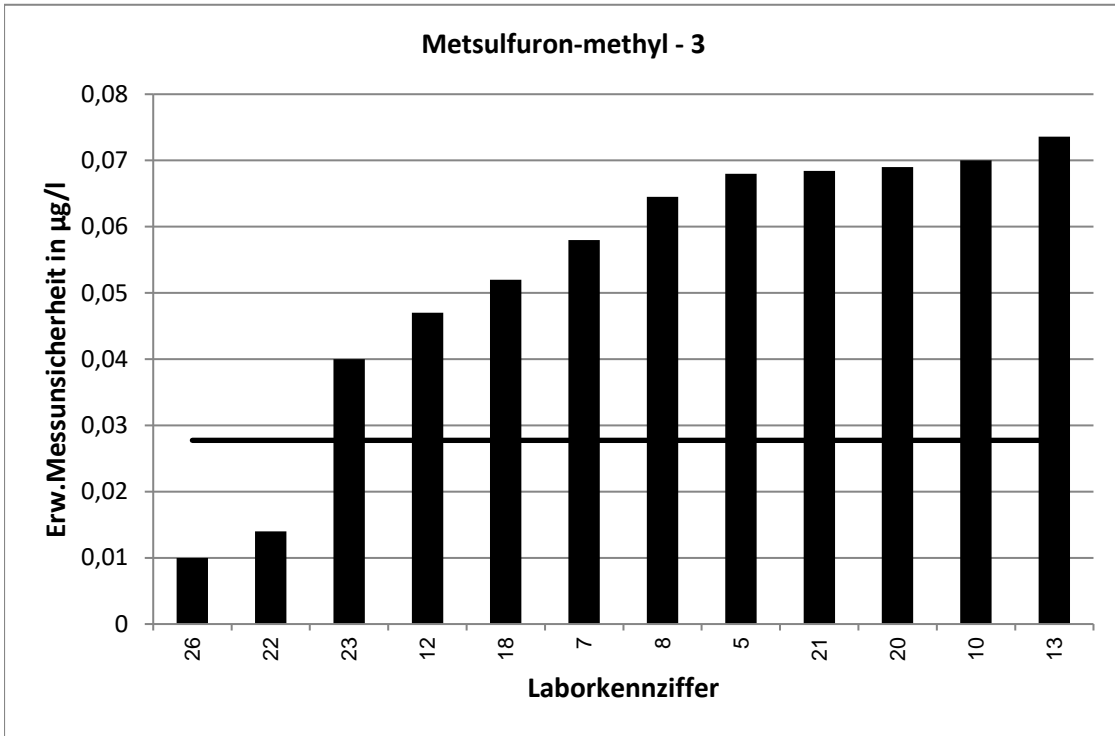


RV 7/21 - TW S5		Metsulfuron-methyl - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,3035 \pm 0,0159			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,3618			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,2504			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,341	0,068	1,1	1,3	e
6	0,322			0,6	e
7	0,29	0,058	-0,4	-0,5	e
8	0,323	0,065	0,6	0,7	e
10	0,278	0,07	-0,7	-1,0	e
11	0,306			0,1	e
12	0,274	0,047	-1,2	-1,1	e
13	0,2945	0,074	-0,2	-0,3	e
15	0,292			-0,4	e
17	0,329			0,9	e
18	0,304	0,052	0,0	0,0	e
19	0,316			0,4	e
20	0,275	0,069	-0,8	-1,1	e
21	0,316	0,068	0,4	0,4	e
22	0,292	0,014	-1,1	-0,4	e
23	0,279	0,04	-1,1	-0,9	e
24	0,306			0,1	e
25	0,326			0,8	e
26	0,147	0,01	-16,7	-5,9	u

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

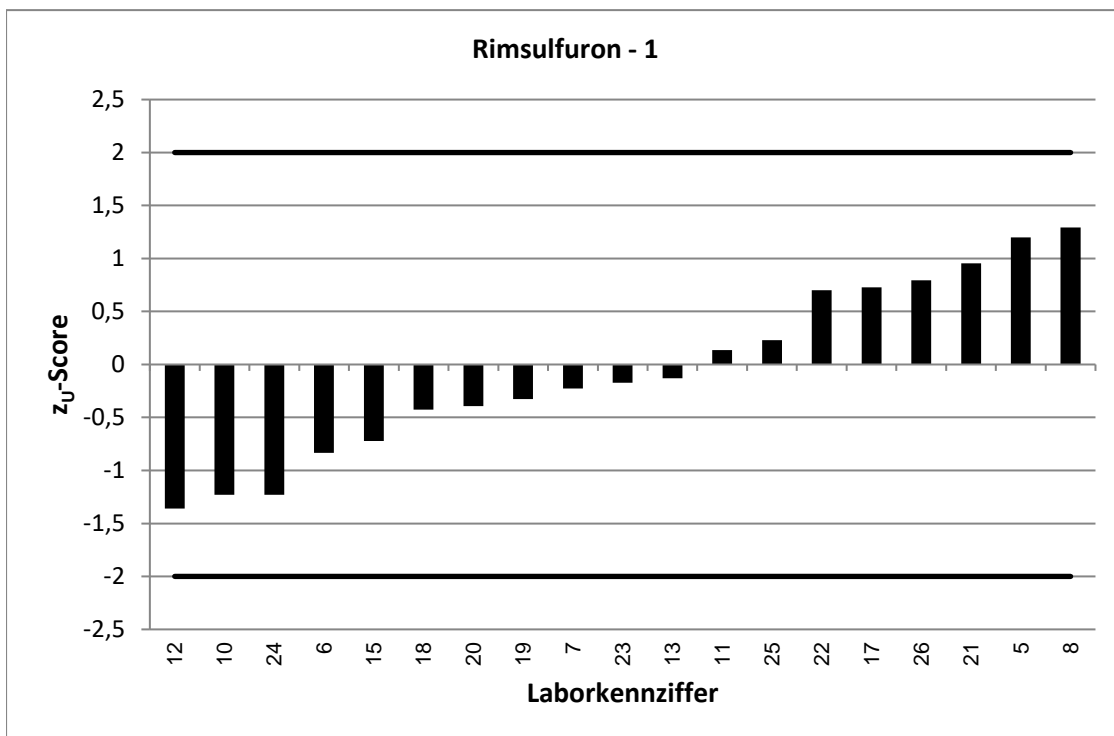
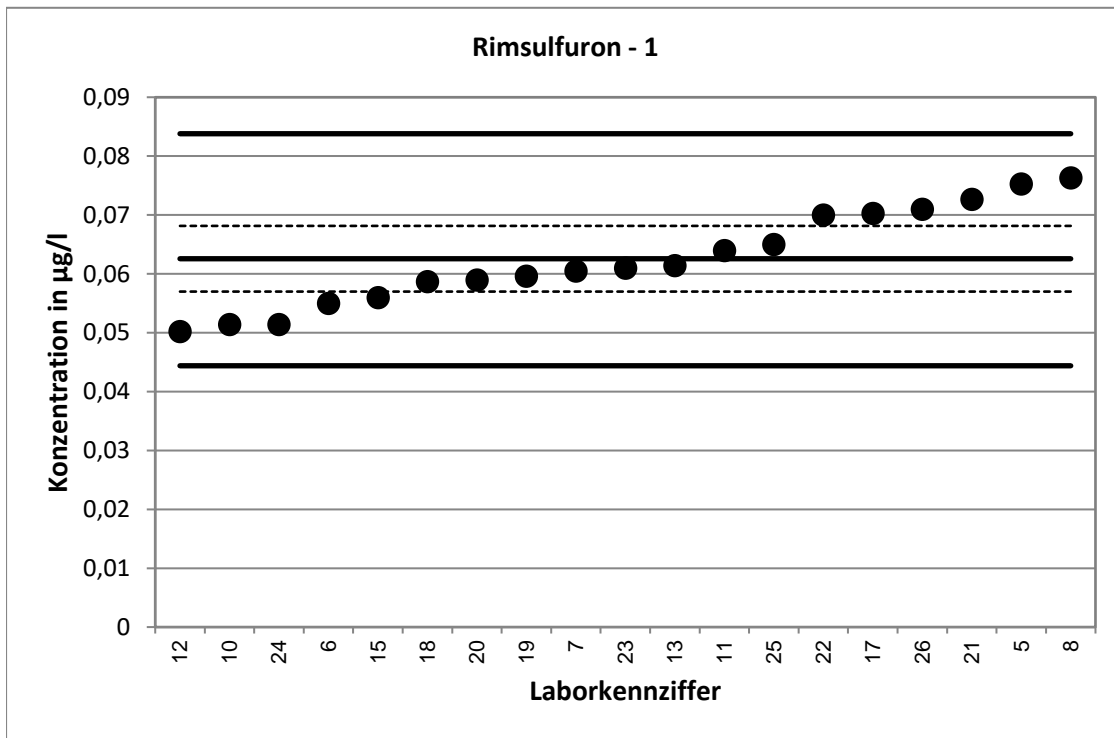


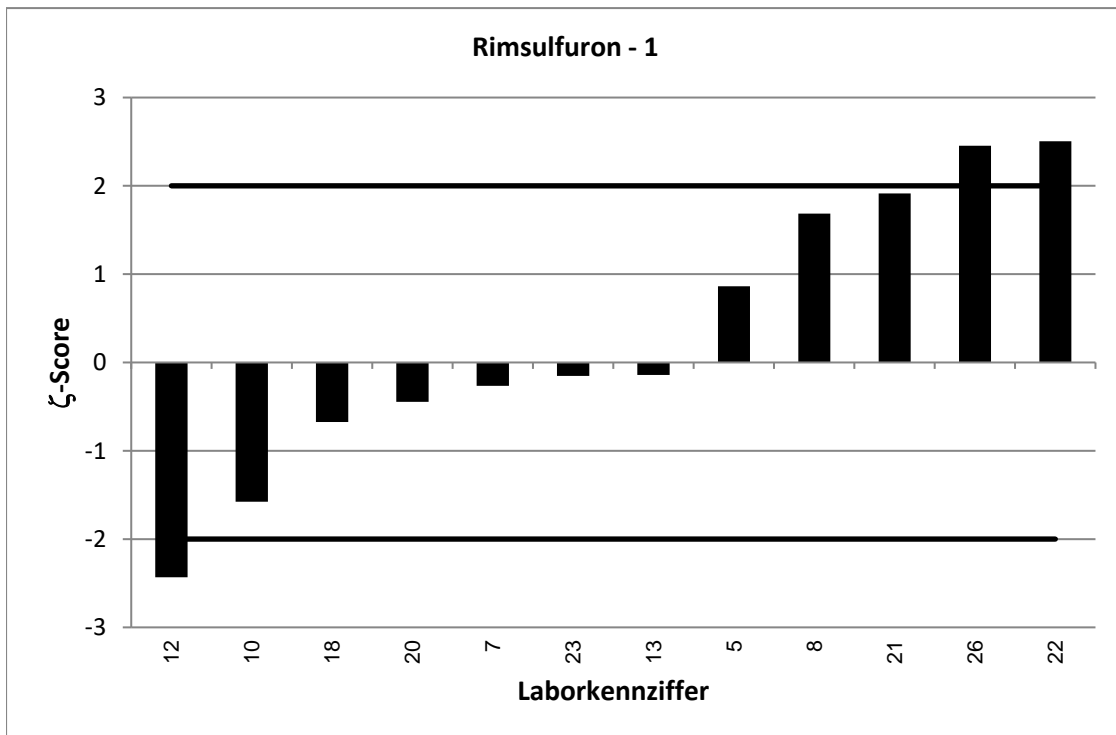
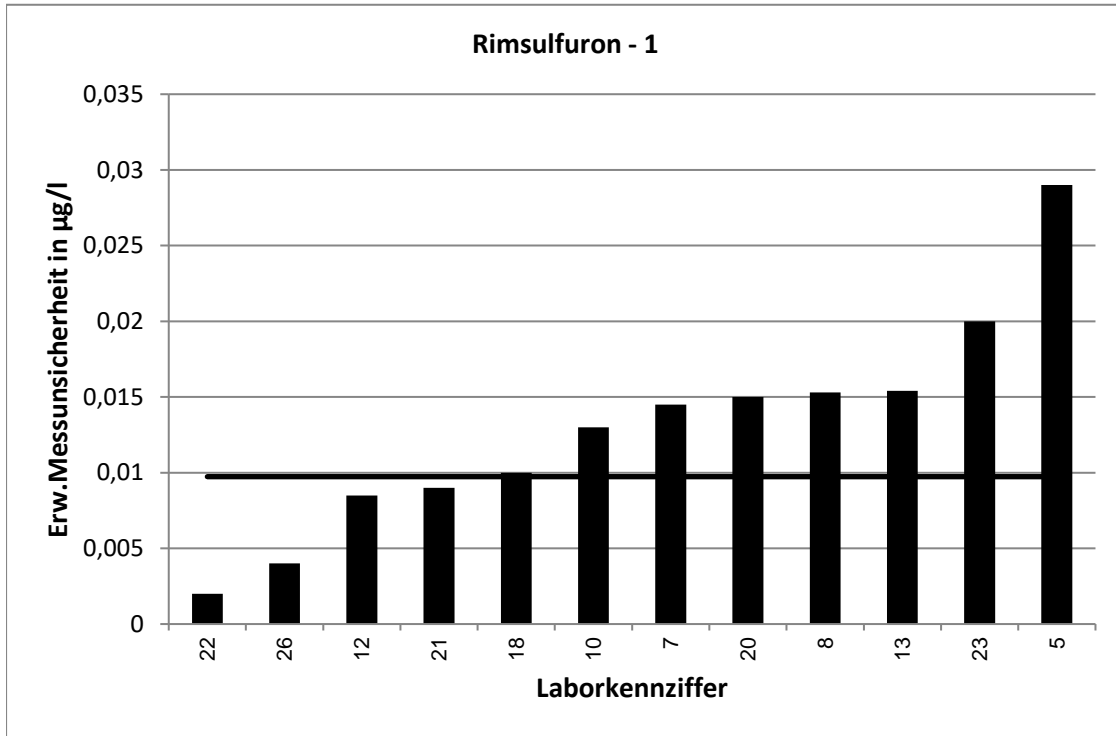


RV 7/21 - TW S5		Rimsulfuron - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,06257 \pm 0,00558			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,0838			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,04439			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,0753	0,029	0,9	1,2	e
6	0,055			-0,8	e
7	0,0605	0,015	-0,3	-0,2	e
8	0,0763	0,015	1,7	1,3	e
10	0,0514	0,013	-1,6	-1,2	e
11	0,064			0,1	e
12	0,0502	0,009	-2,4	-1,4	e
13	0,0614	0,015	-0,1	-0,1	e
15	0,056			-0,7	e
17	0,0703			0,7	e
18	0,0587	0,01	-0,7	-0,4	e
19	0,0596			-0,3	e
20	0,059	0,015	-0,4	-0,4	e
21	0,0727	0,009	1,9	1,0	e
22	0,07	0,002	2,5	0,7	e
23	0,061	0,02	-0,2	-0,2	e
24	0,0514			-1,2	e
25	0,065			0,2	e
26	0,071	0,004	2,5	0,8	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

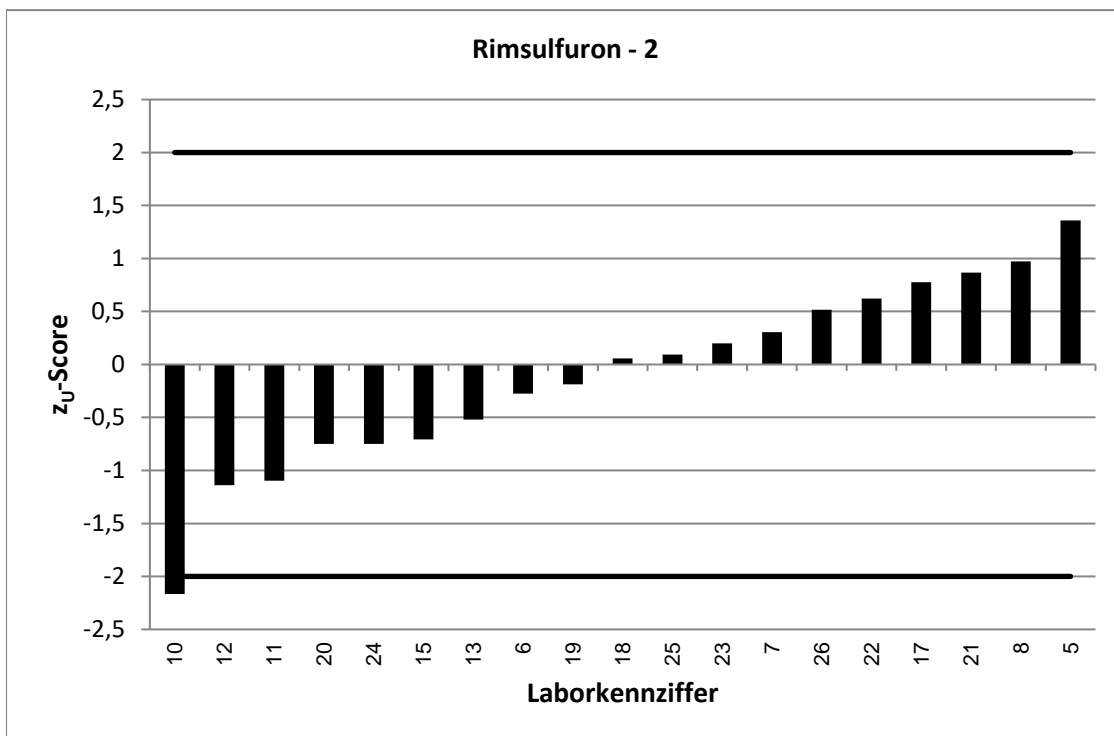
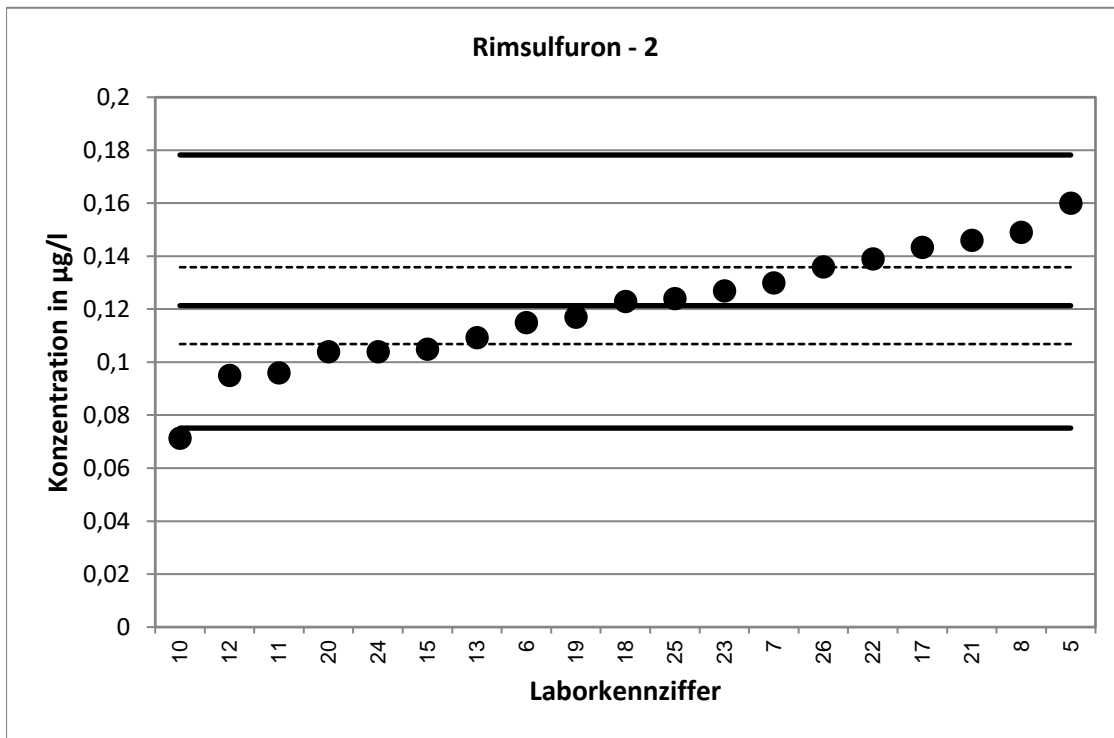


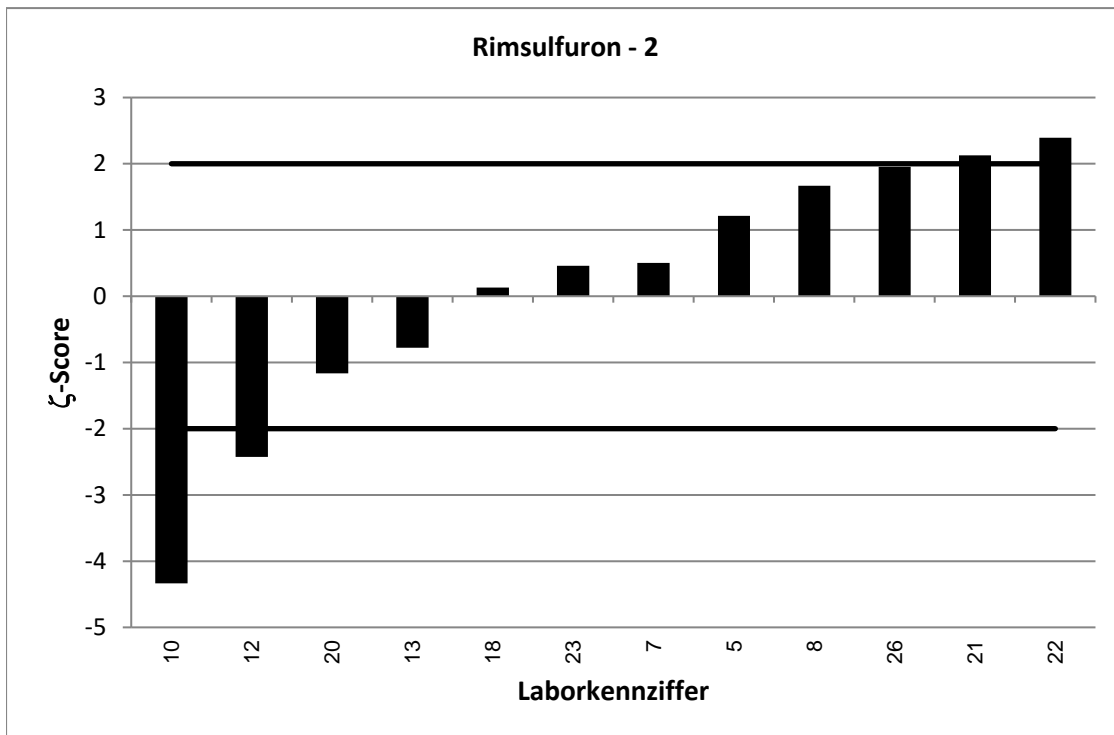
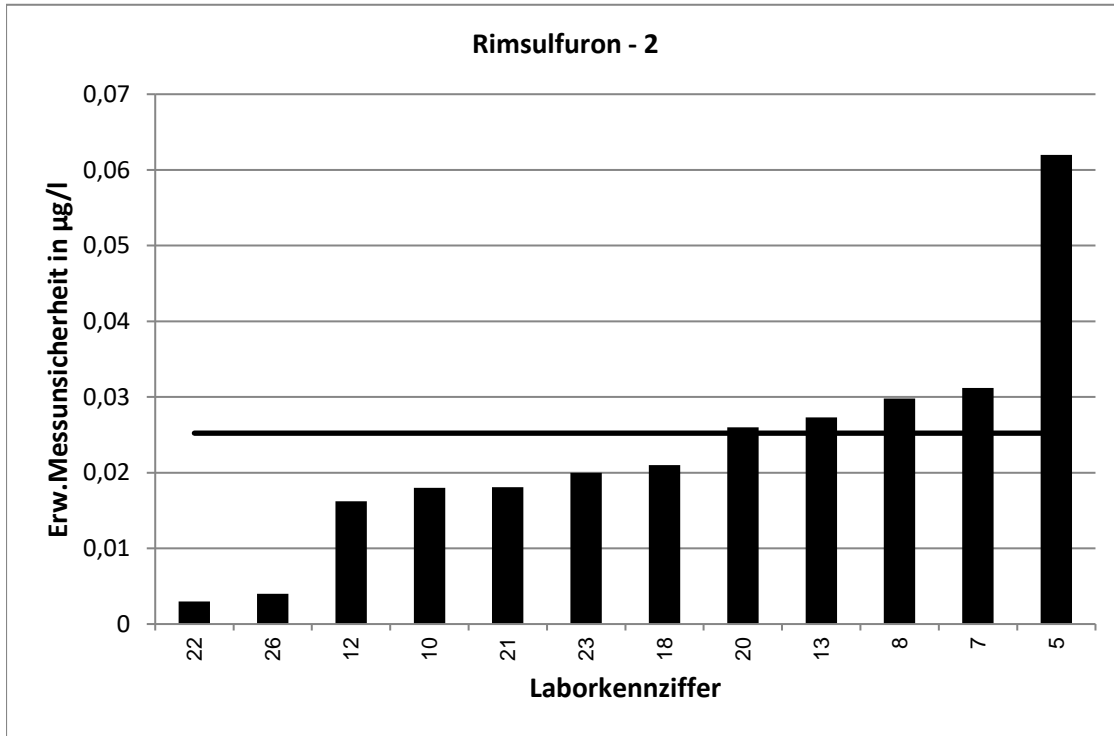


RV 7/21 - TW S5		Rimsulfuron - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,1213 \pm 0,0145			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,1782			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,07511			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,16	0,062	1,2	1,4	e
6	0,115			-0,3	e
7	0,13	0,031	0,5	0,3	e
8	0,149	0,03	1,7	1,0	e
10	0,0713	0,018	-4,3	-2,2	f
11	0,096			-1,1	e
12	0,095	0,016	-2,4	-1,1	e
13	0,1093	0,027	-0,8	-0,5	e
15	0,105			-0,7	e
17	0,1434			0,8	e
18	0,123	0,021	0,1	0,1	e
19	0,117			-0,2	e
20	0,104	0,026	-1,2	-0,8	e
21	0,146	0,018	2,1	0,9	e
22	0,139	0,003	2,4	0,6	e
23	0,127	0,02	0,5	0,2	e
24	0,104			-0,8	e
25	0,124			0,1	e
26	0,136	0,004	2,0	0,5	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

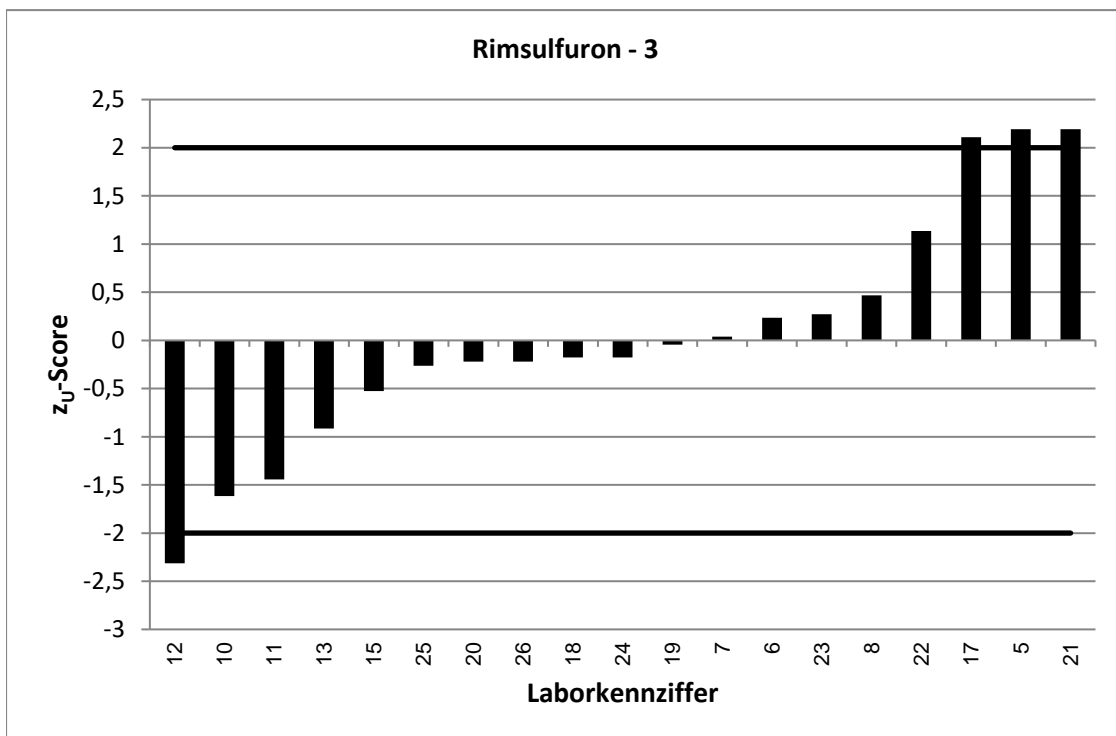
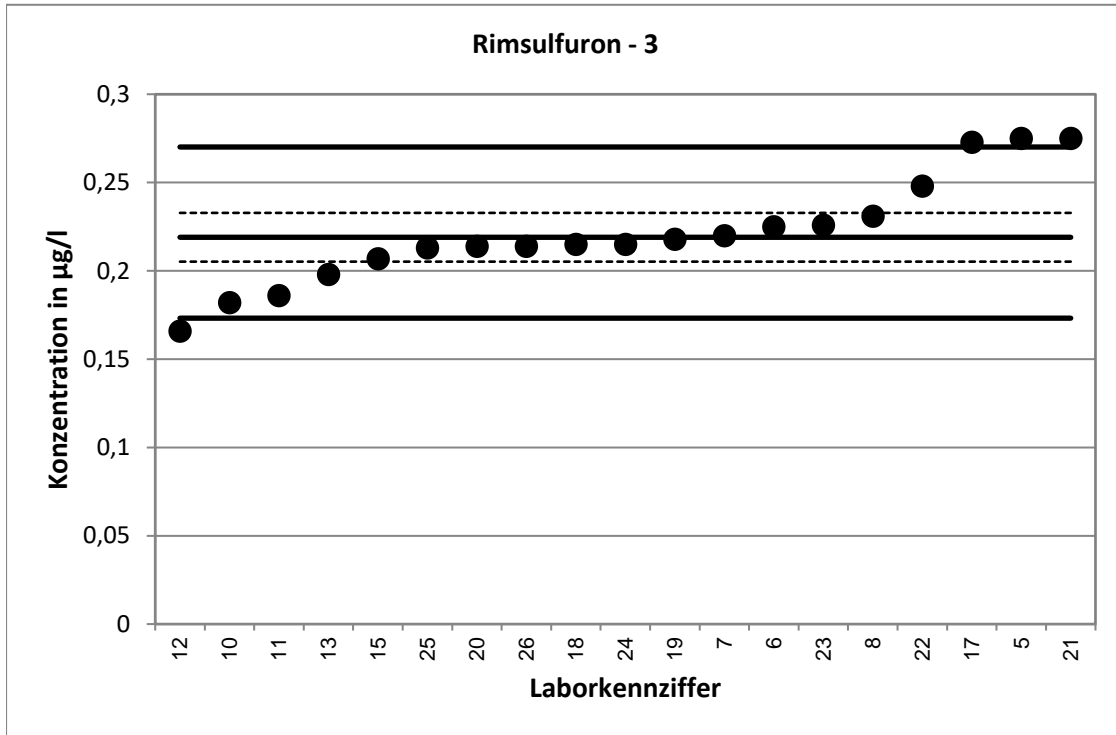


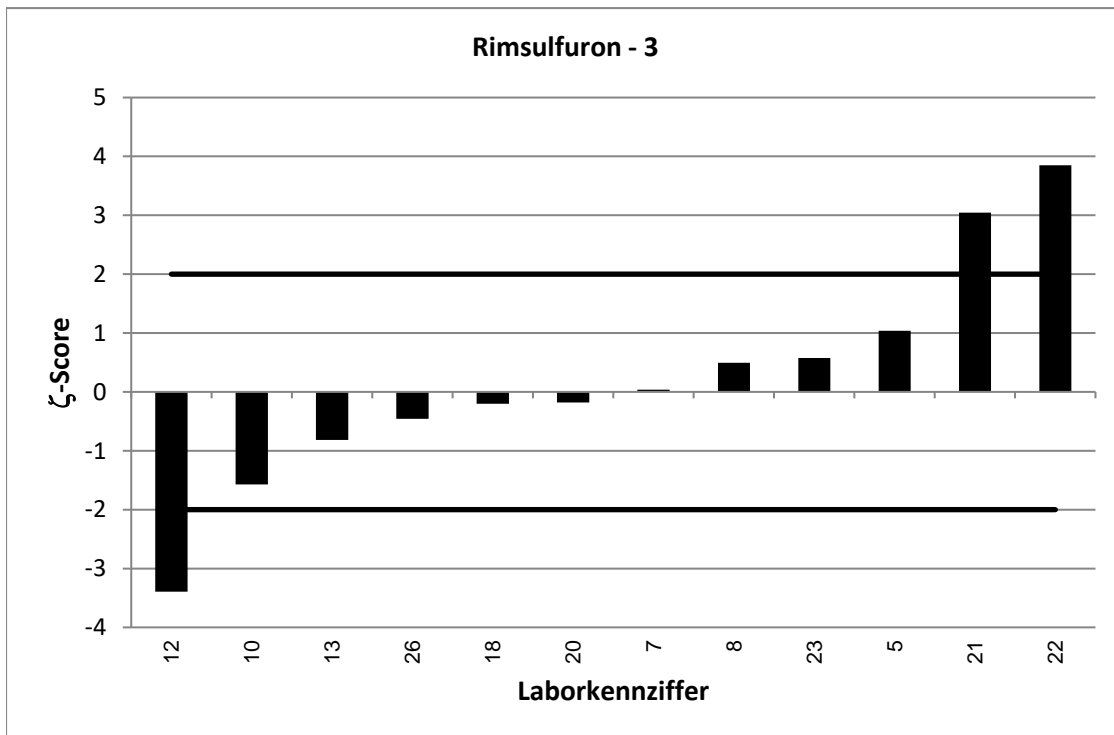
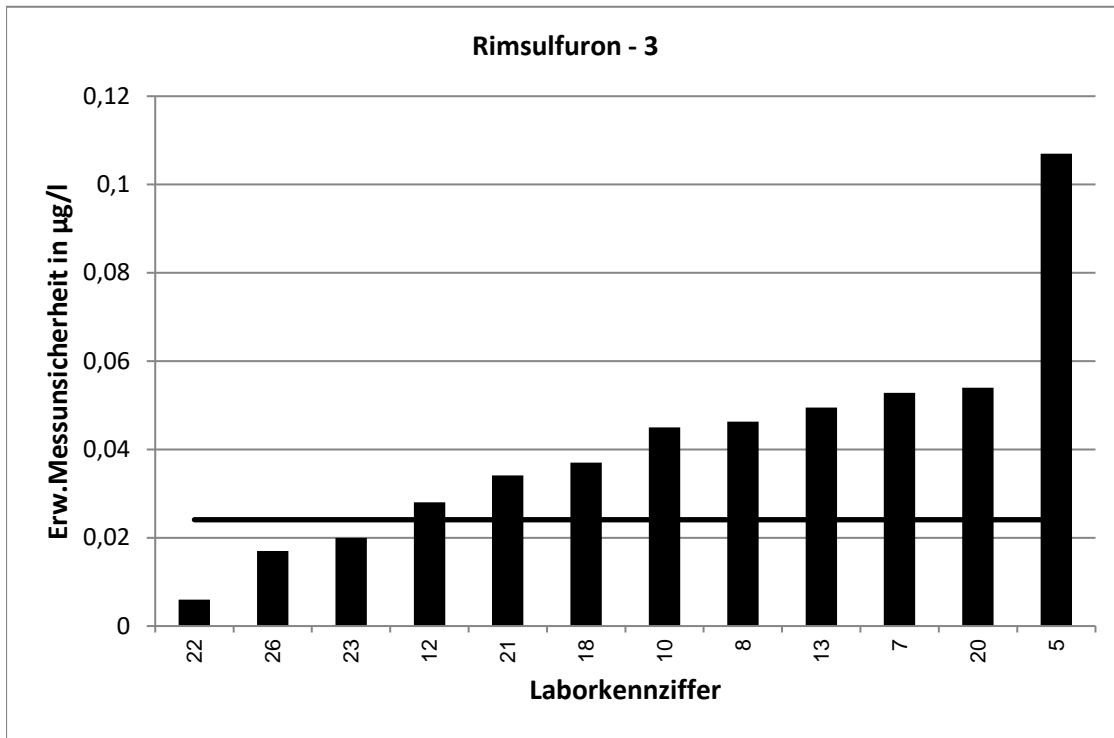


RV 7/21 - TW S5		Rimsulfuron - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,219 \pm 0,0138			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,2701			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,1732			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,275	0,107	1,0	2,2	f
6	0,225			0,2	e
7	0,22	0,053	0,0	0,0	e
8	0,231	0,046	0,5	0,5	e
10	0,182	0,045	-1,6	-1,6	e
11	0,186			-1,4	e
12	0,166	0,028	-3,4	-2,3	f
13	0,1981	0,05	-0,8	-0,9	e
15	0,207			-0,5	e
17	0,2729			2,1	f
18	0,215	0,037	-0,2	-0,2	e
19	0,218			0,0	e
20	0,214	0,054	-0,2	-0,2	e
21	0,275	0,034	3,0	2,2	f
22	0,248	0,006	3,8	1,1	e
23	0,226	0,02	0,6	0,3	e
24	0,215			-0,2	e
25	0,213			-0,3	e
26	0,214	0,017	-0,5	-0,2	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

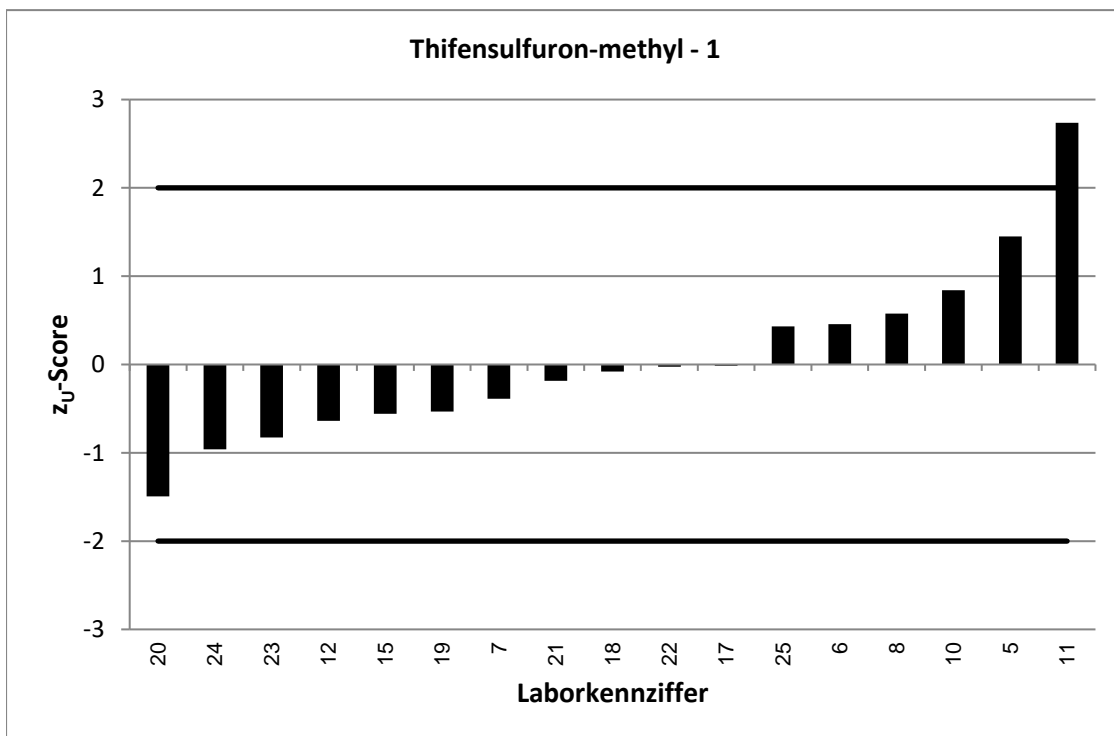
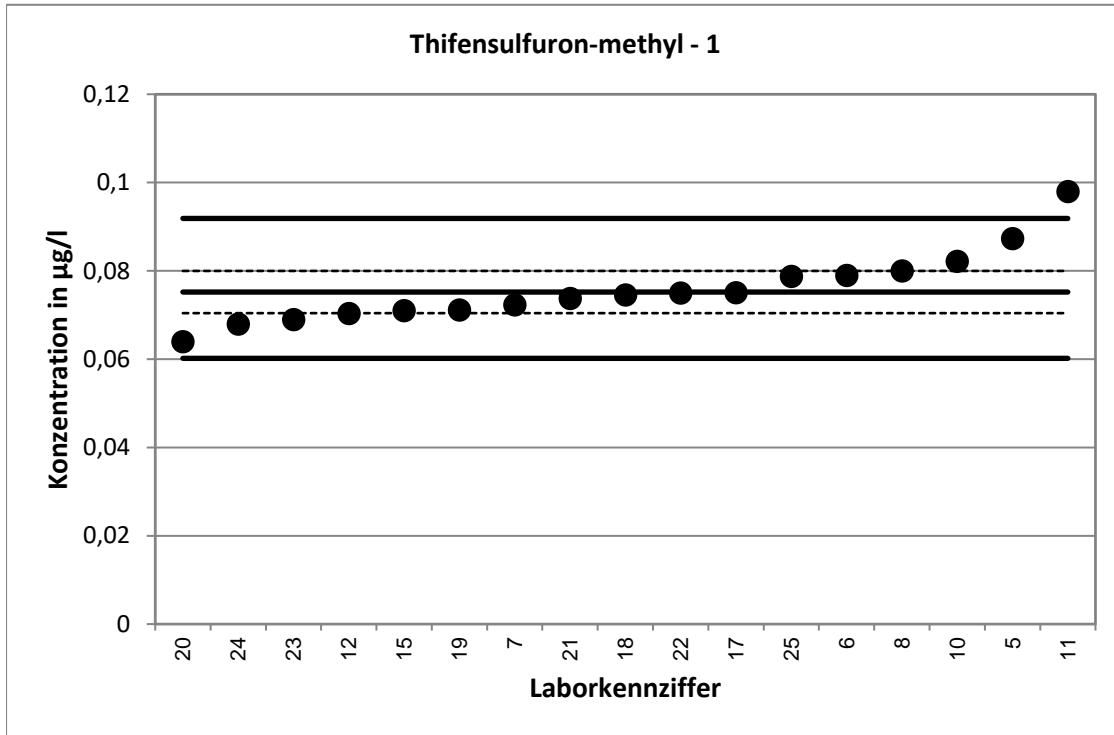


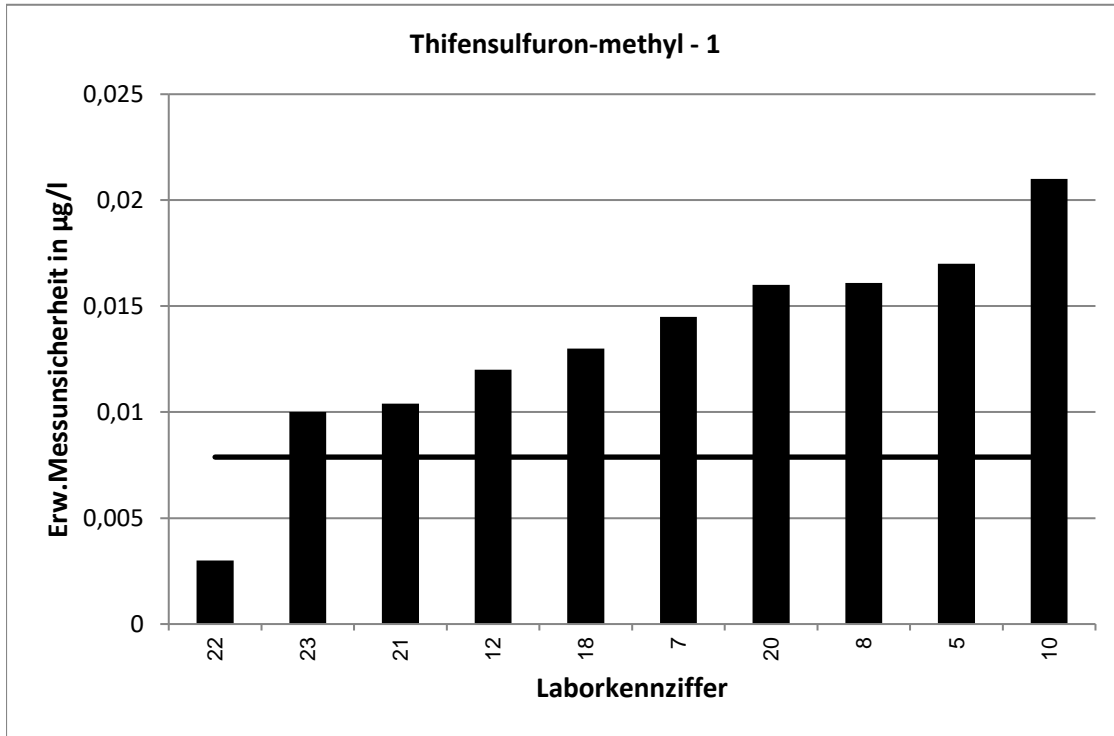


RV 7/21 - TW S5		Thifensulfuron-methyl - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,0752 \pm 0,00478			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,09187			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,06019			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,0873	0,017	1,4	1,5	e
6	0,079			0,5	e
7	0,0723	0,015	-0,4	-0,4	e
8	0,08	0,016	0,6	0,6	e
10	0,0822	0,021	0,6	0,8	e
11	0,098			2,7	f
12	0,0704	0,012	-0,7	-0,6	e
15	0,071			-0,6	e
17	0,0751			0,0	e
18	0,0746	0,013	-0,1	-0,1	e
19	0,0712			-0,5	e
20	0,064	0,016	-1,3	-1,5	e
21	0,0738	0,01	-0,2	-0,2	e
22	0,075	0,003	-0,1	0,0	e
23	0,069	0,01	-1,1	-0,8	e
24	0,068			-1,0	e
25	0,0788			0,4	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

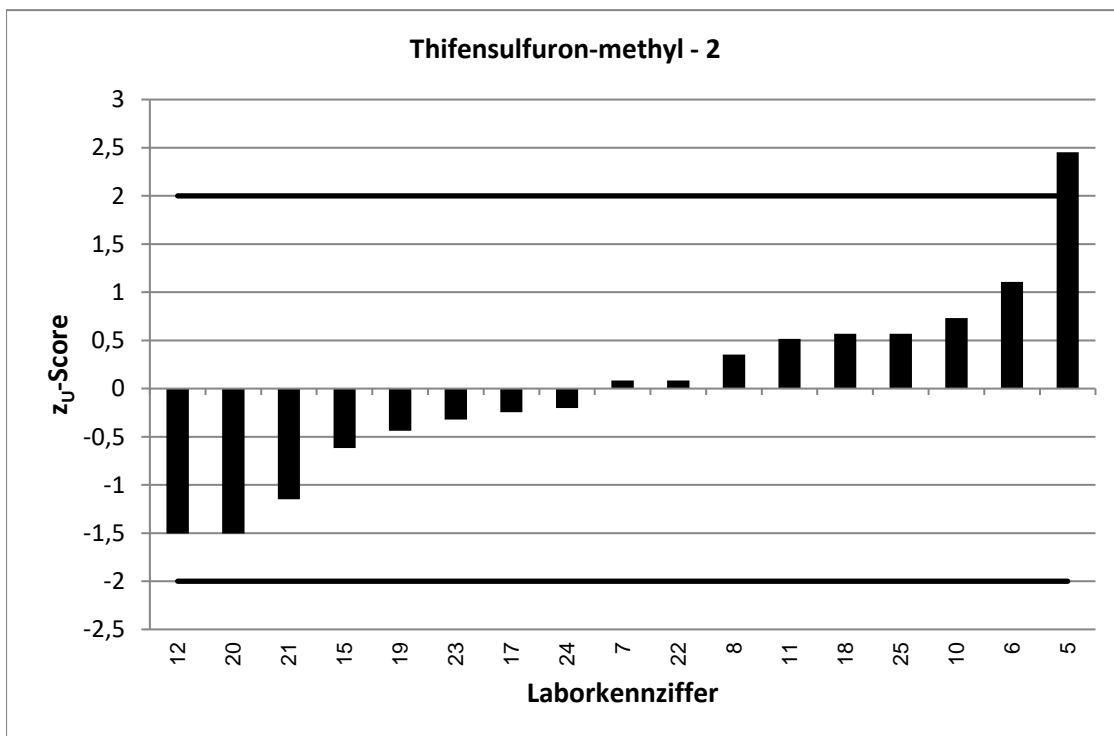
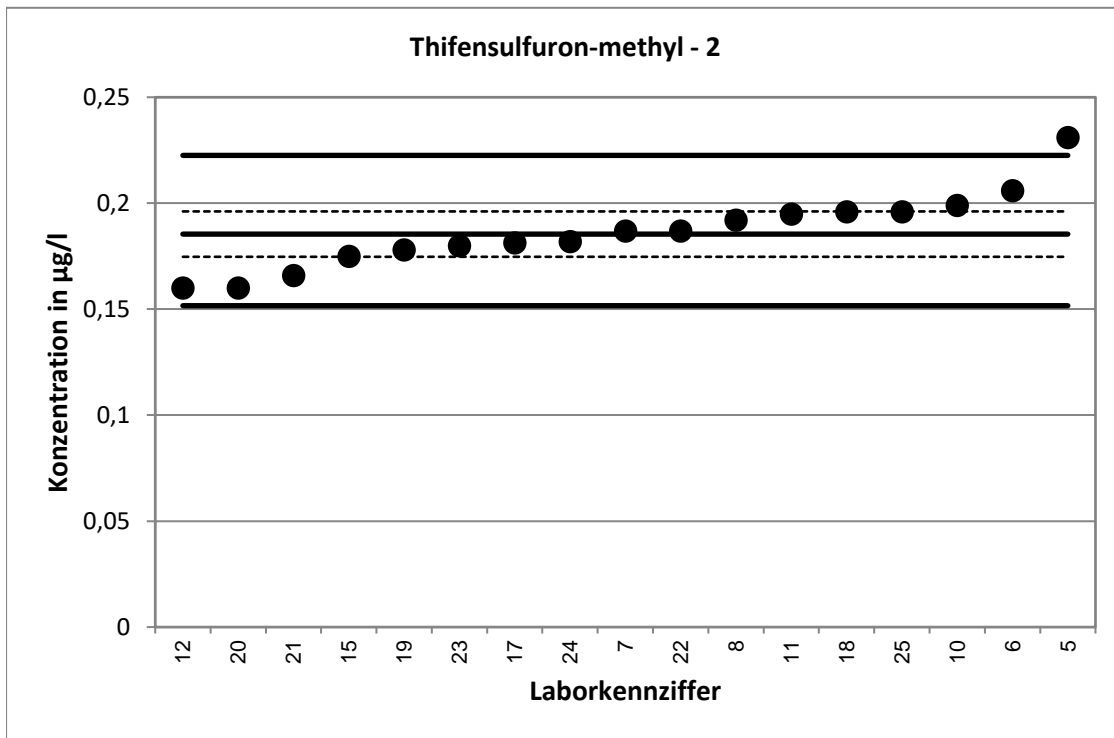


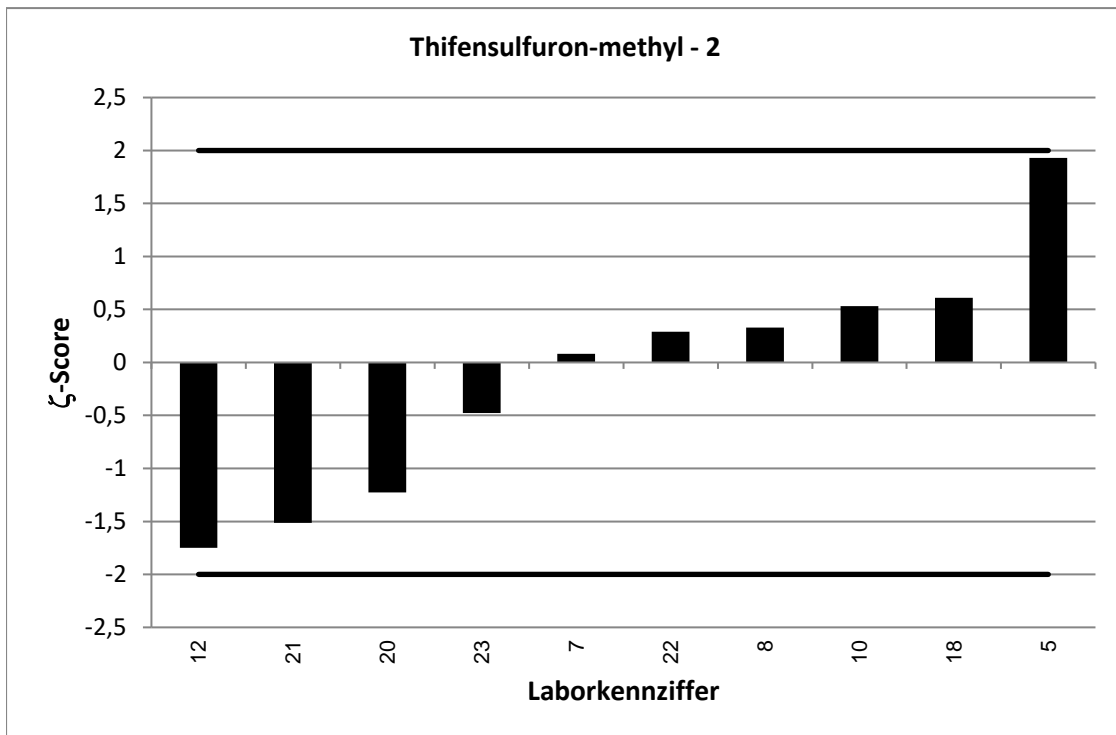
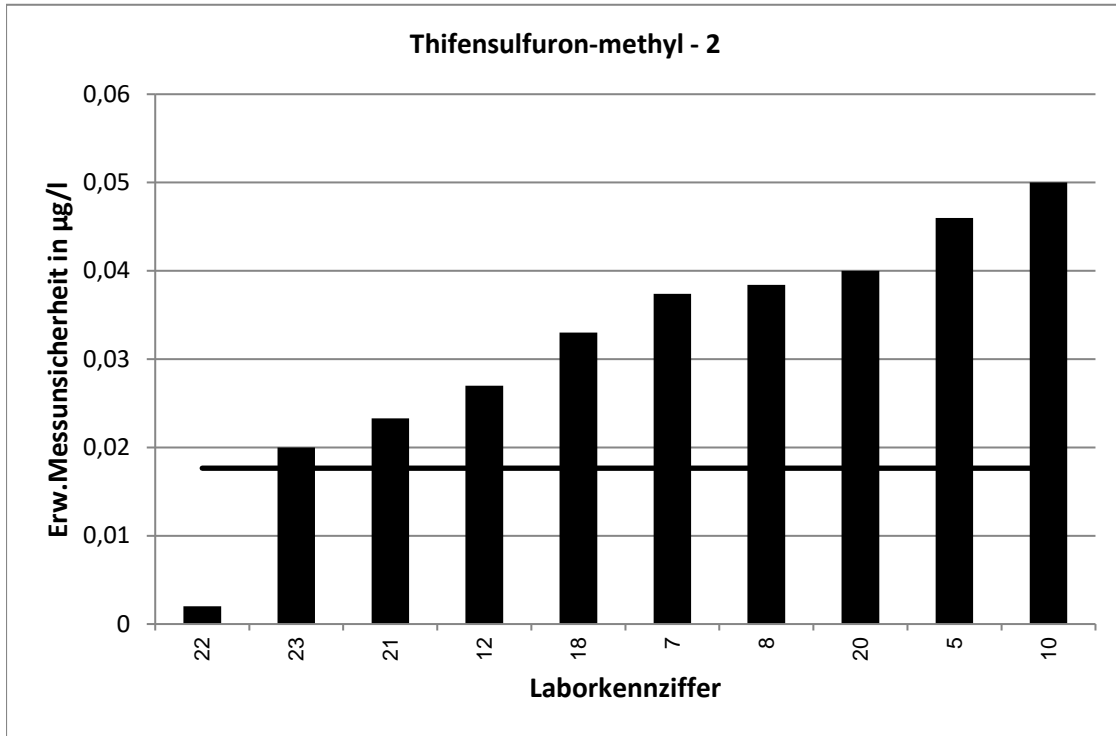


RV 7/21 - TW S5		Thifensulfuron-methyl - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,1854 \pm 0,0107			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,2226			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,1516			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,231	0,046	1,9	2,5	f
6	0,206			1,1	e
7	0,187	0,037	0,1	0,1	e
8	0,192	0,038	0,3	0,4	e
10	0,199	0,05	0,5	0,7	e
11	0,195			0,5	e
12	0,16	0,027	-1,8	-1,5	e
15	0,175			-0,6	e
17	0,1813			-0,2	e
18	0,196	0,033	0,6	0,6	e
19	0,178			-0,4	e
20	0,16	0,04	-1,2	-1,5	e
21	0,166	0,023	-1,5	-1,2	e
22	0,187	0,002	0,3	0,1	e
23	0,18	0,02	-0,5	-0,3	e
24	0,182			-0,2	e
25	0,196			0,6	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

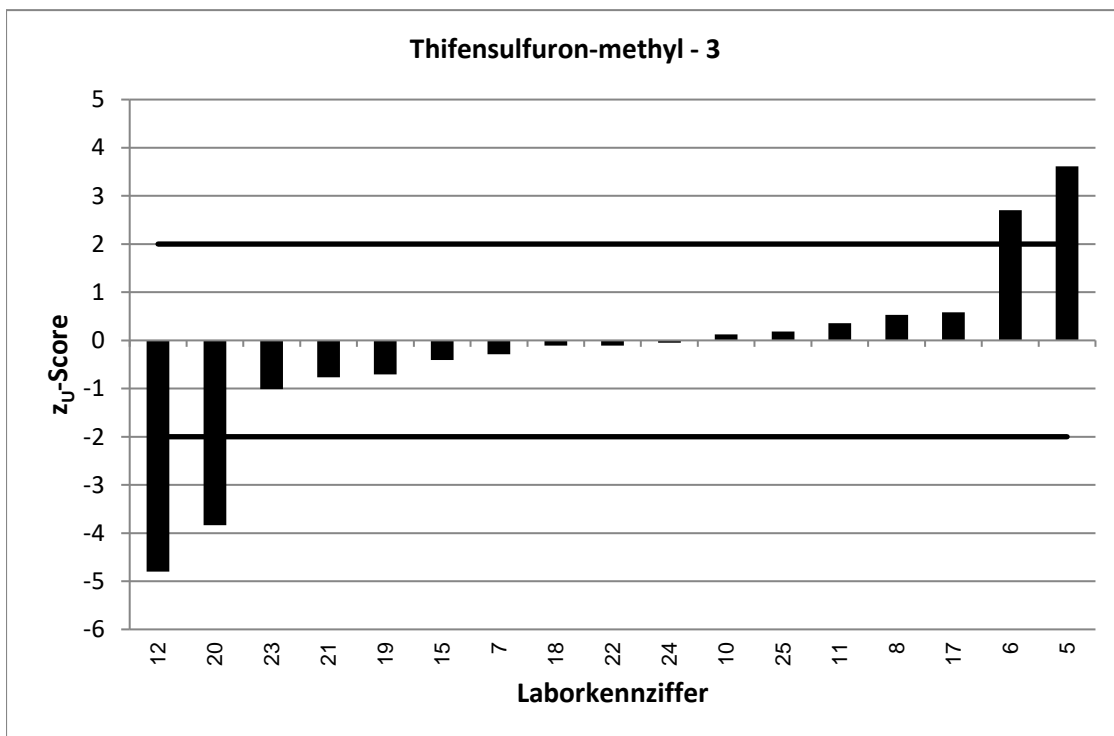
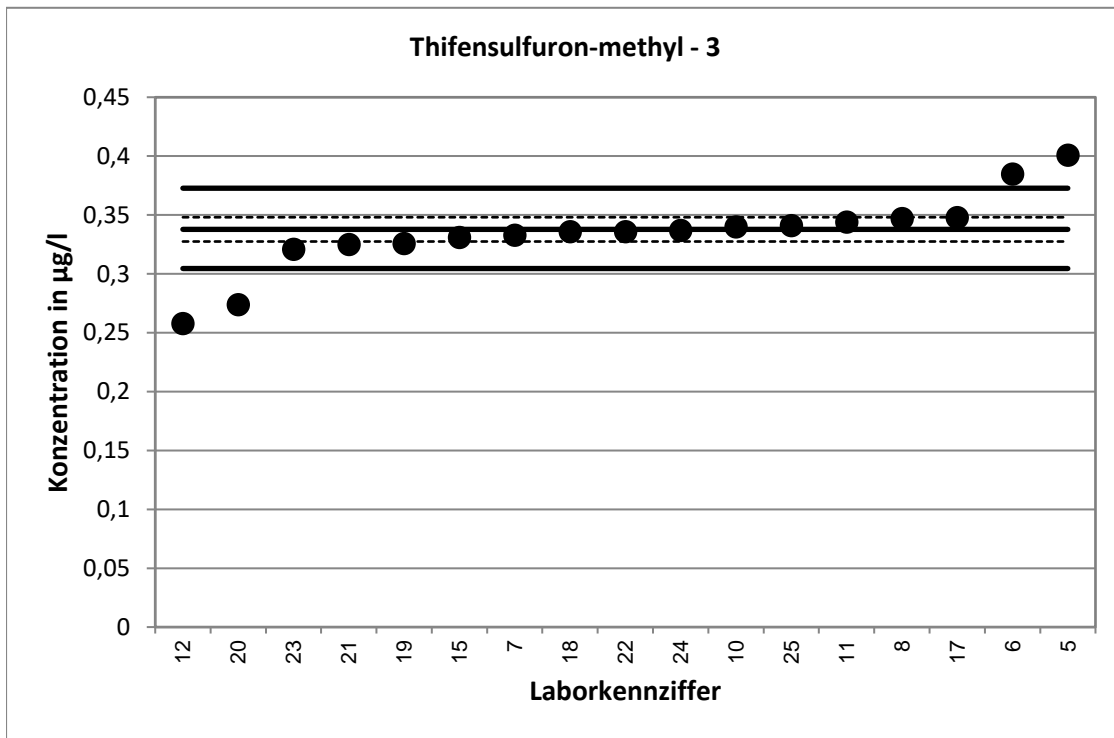


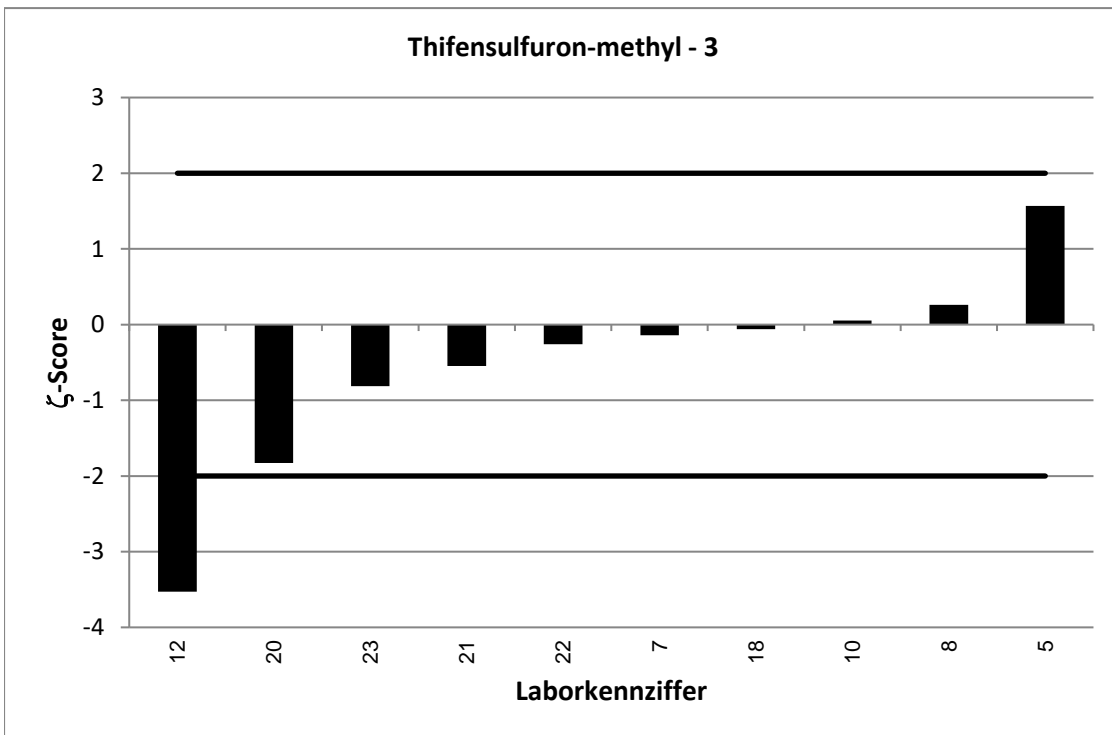
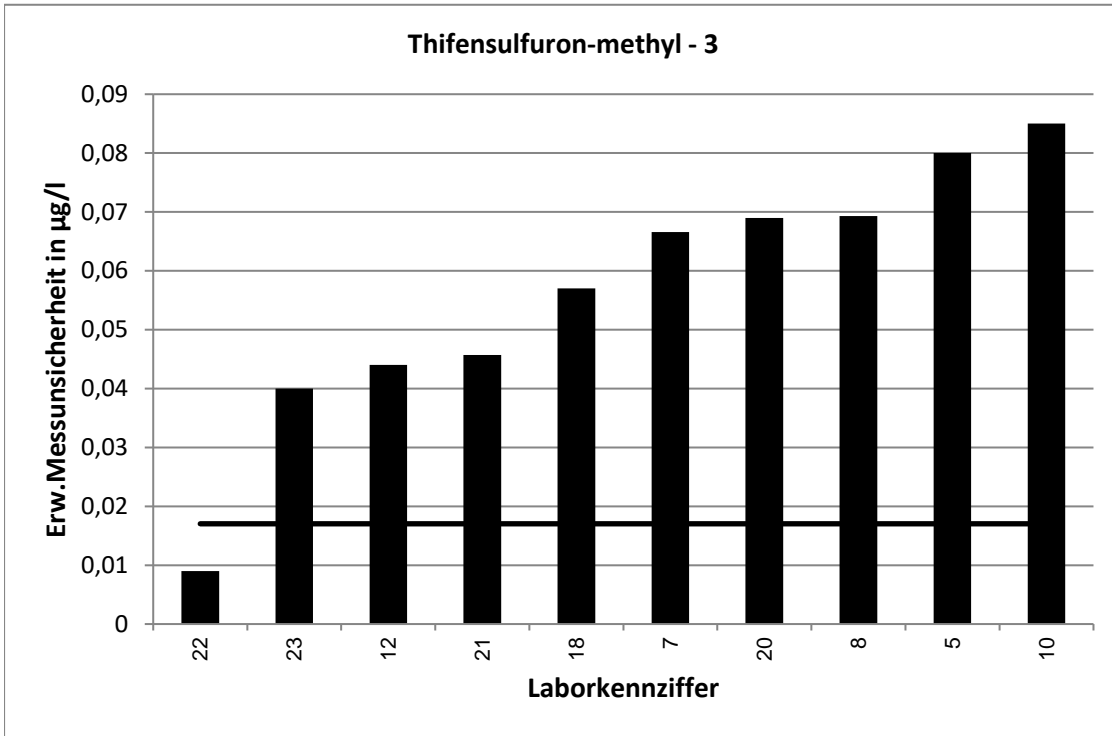


RV 7/21 - TW S5		Thifensulfuron-methyl - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,3378 \pm 0,0103			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,3727			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,3045			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,401	0,08	1,6	3,6	u
6	0,385			2,7	f
7	0,333	0,067	-0,1	-0,3	e
8	0,347	0,069	0,3	0,5	e
10	0,34	0,085	0,1	0,1	e
11	0,344			0,4	e
12	0,258	0,044	-3,5	-4,8	u
15	0,331			-0,4	e
17	0,348			0,6	e
18	0,336	0,057	-0,1	-0,1	e
19	0,326			-0,7	e
20	0,274	0,069	-1,8	-3,8	u
21	0,325	0,046	-0,5	-0,8	e
22	0,336	0,009	-0,3	-0,1	e
23	0,321	0,04	-0,8	-1,0	e
24	0,337			0,0	e
25	0,341			0,2	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

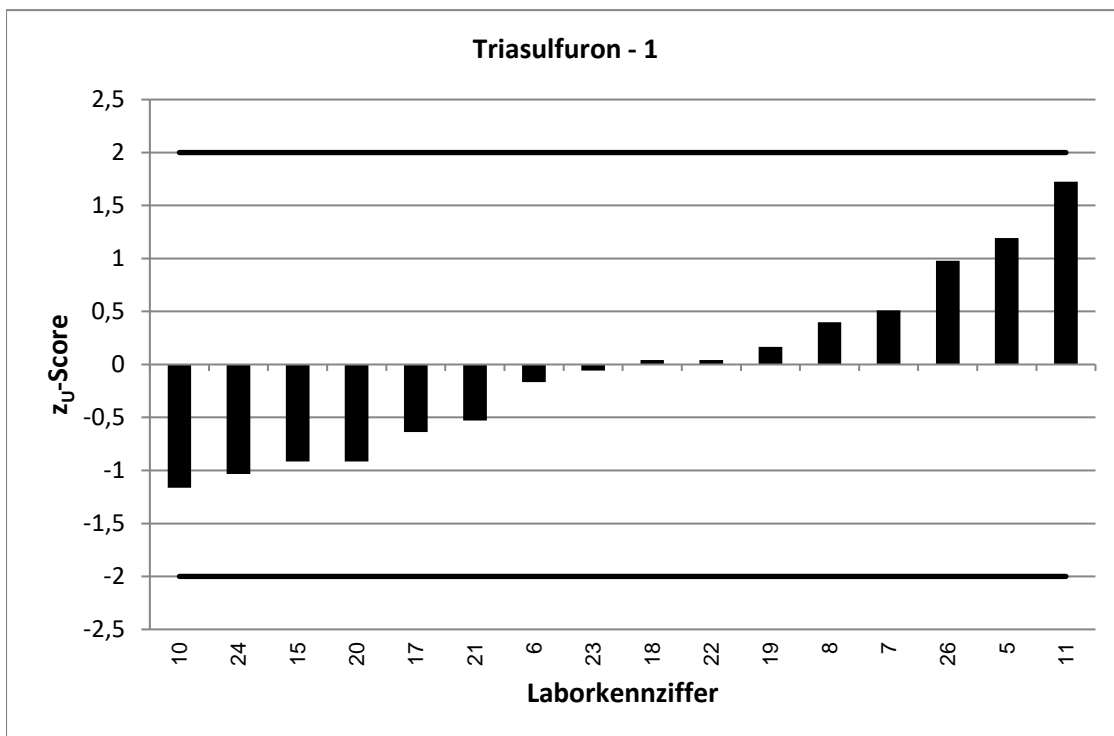
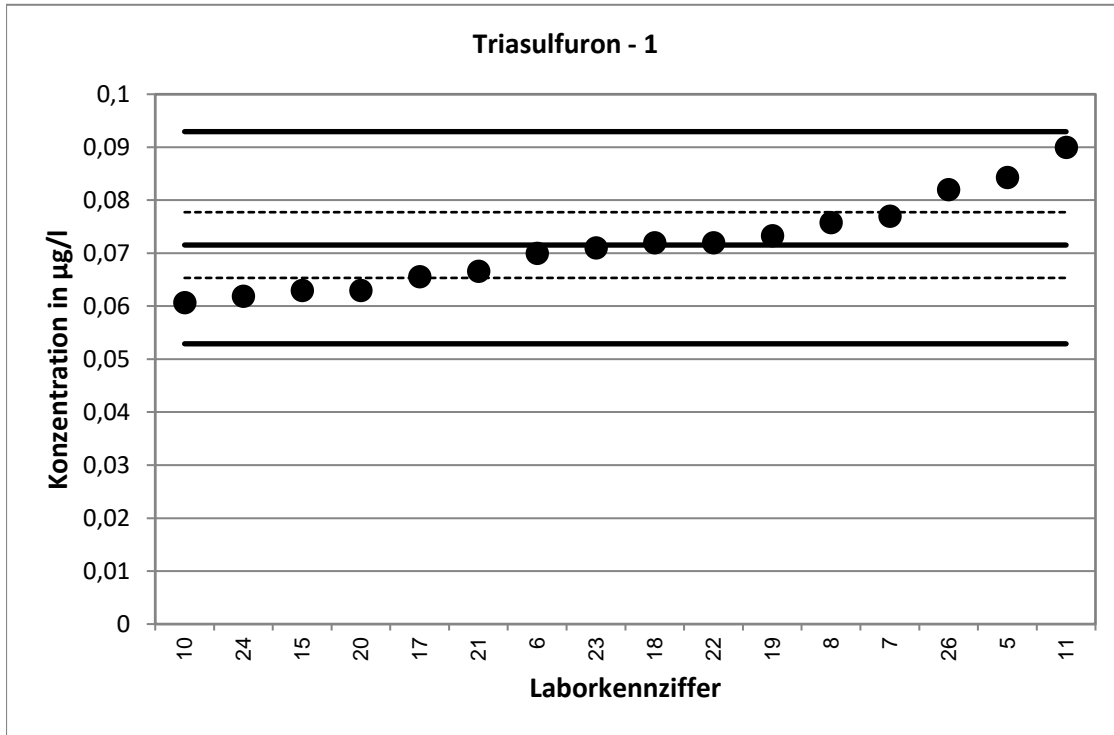


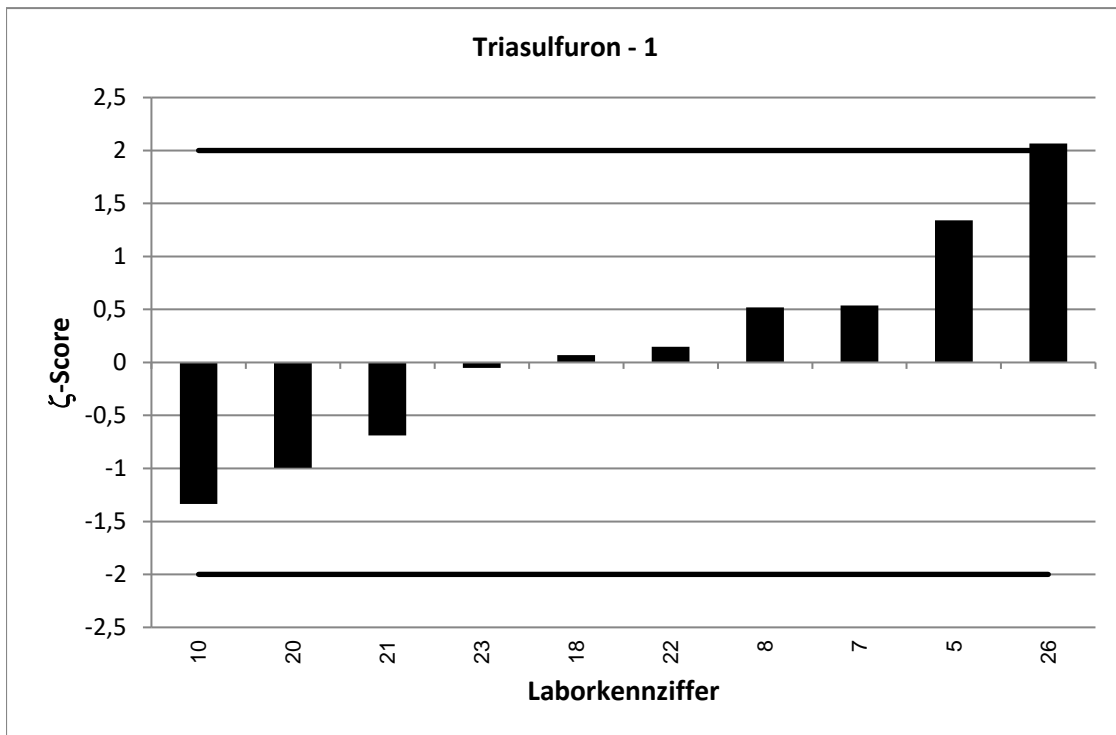
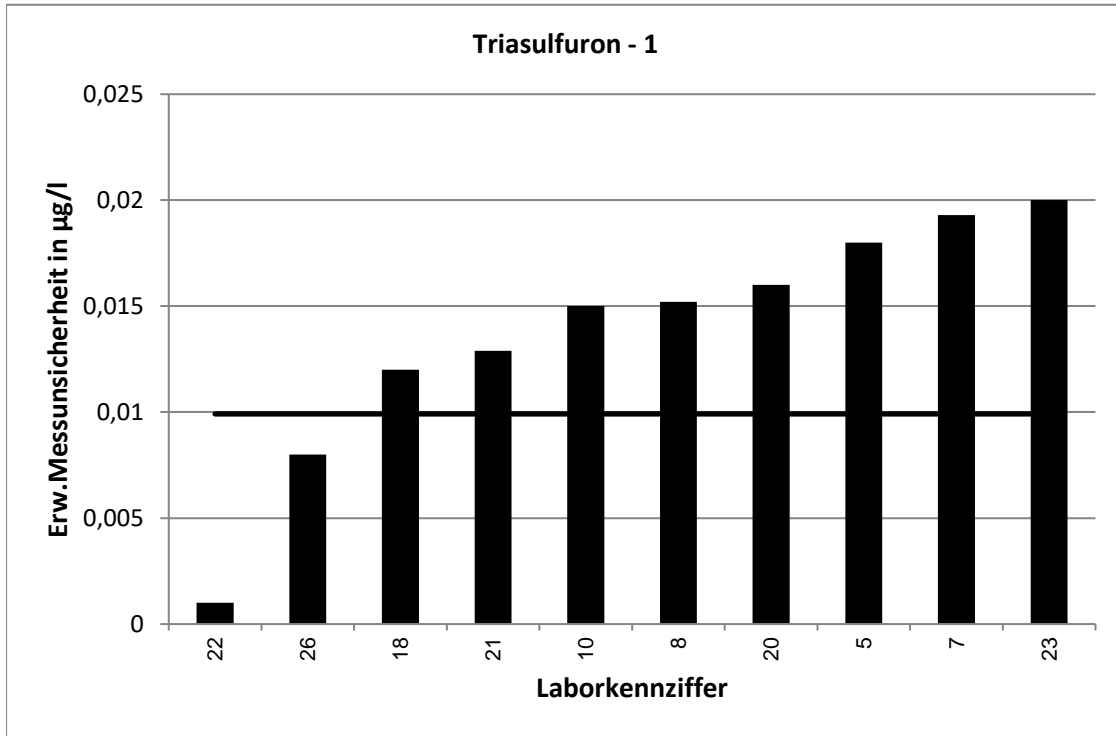


RV 7/21 - TW S5		Triasulfuron - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,07154 \pm 0,0062			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,09294			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,0529			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,0843	0,018	1,3	1,2	e
6	0,07			-0,2	e
7	0,077	0,019	0,5	0,5	e
8	0,0758	0,015	0,5	0,4	e
10	0,0607	0,015	-1,3	-1,2	e
11	0,09			1,7	e
15	0,063			-0,9	e
17	0,0656			-0,6	e
18	0,072	0,012	0,1	0,0	e
19	0,0733			0,2	e
20	0,063	0,016	-1,0	-0,9	e
21	0,0666	0,013	-0,7	-0,5	e
22	0,072	0,001	0,1	0,0	e
23	0,071	0,02	-0,1	-0,1	e
24	0,0619			-1,0	e
26	0,082	0,008	2,1	1,0	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

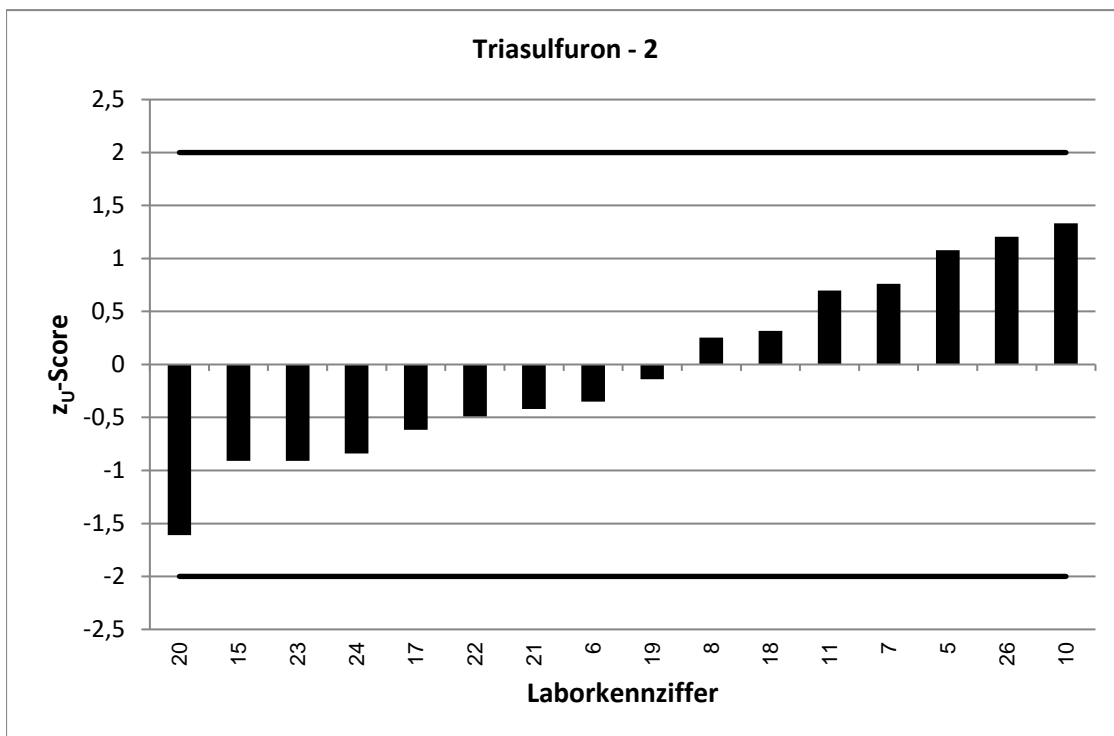
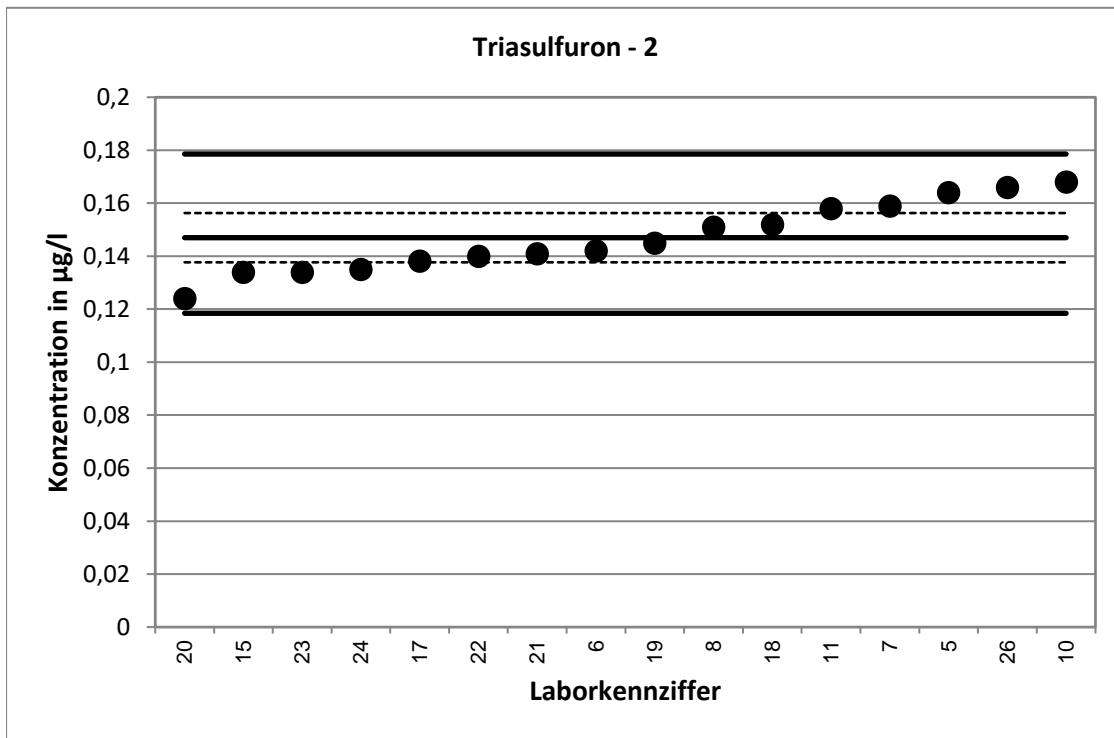


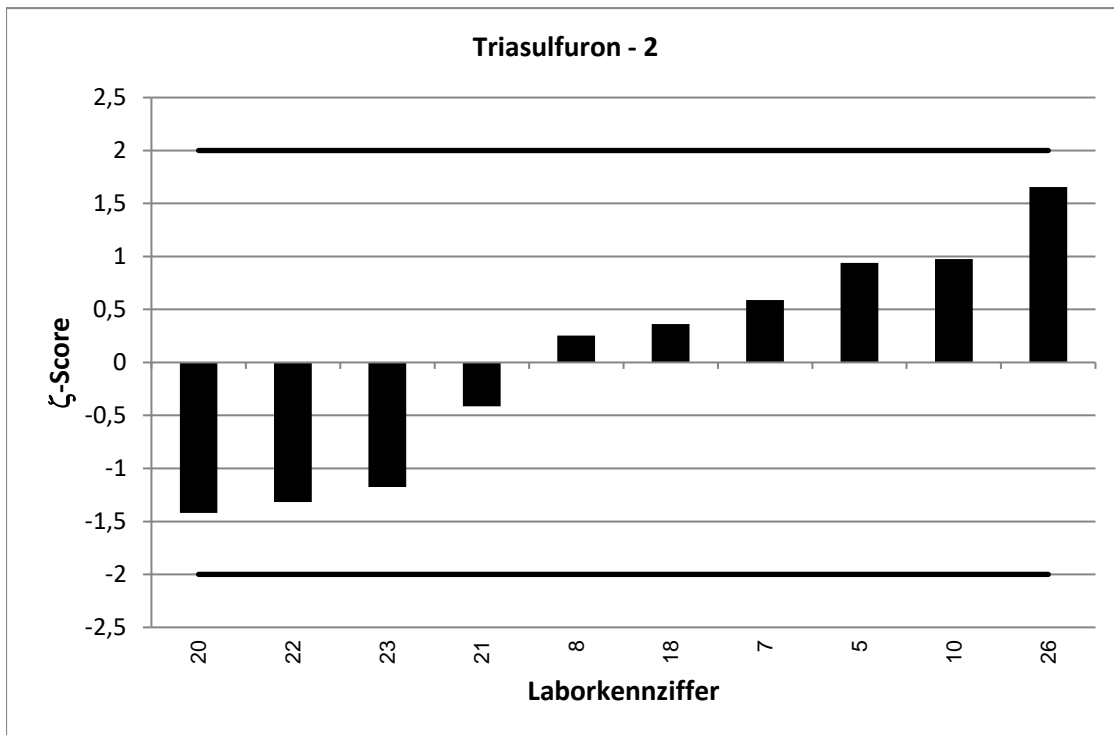
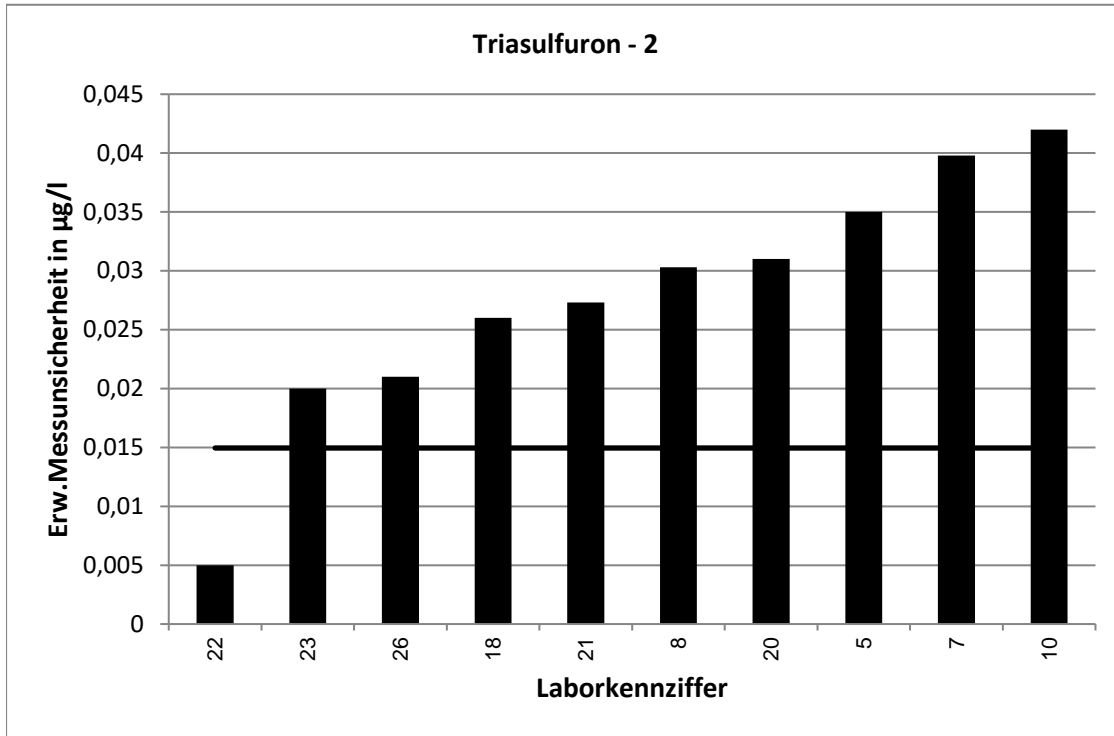


RV 7/21 - TW S5		Triasulfuron - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,147 \pm 0,0093			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,1786			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,1184			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,164	0,035	0,9	1,1	e
6	0,142			-0,3	e
7	0,159	0,04	0,6	0,8	e
8	0,151	0,03	0,3	0,3	e
10	0,168	0,042	1,0	1,3	e
11	0,158			0,7	e
15	0,134			-0,9	e
17	0,1382			-0,6	e
18	0,152	0,026	0,4	0,3	e
19	0,145			-0,1	e
20	0,124	0,031	-1,4	-1,6	e
21	0,141	0,027	-0,4	-0,4	e
22	0,14	0,005	-1,3	-0,5	e
23	0,134	0,02	-1,2	-0,9	e
24	0,135			-0,8	e
26	0,166	0,021	1,7	1,2	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend





RV 7/21 - TW S5		Triasulfuron - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,2578 \pm 0,0105			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,2926			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,2251			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
5	0,3	0,063	1,3	2,4	f
6	0,254			-0,2	e
7	0,275	0,069	0,5	1,0	e
8	0,268	0,054	0,4	0,6	e
10	0,241	0,06	-0,6	-1,0	e
11	0,313			3,2	u
15	0,246			-0,7	e
17	0,2715			0,8	e
18	0,25	0,042	-0,4	-0,5	e
19	0,253			-0,3	e
20	0,225	0,056	-1,2	-2,0	e
21	0,27	0,052	0,5	0,7	e
22	0,248	0,011	-1,3	-0,6	e
23	0,255	0,02	-0,2	-0,2	e
24	0,254			-0,2	e
26	0,245	0,045	-0,6	-0,8	e

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

** e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend

