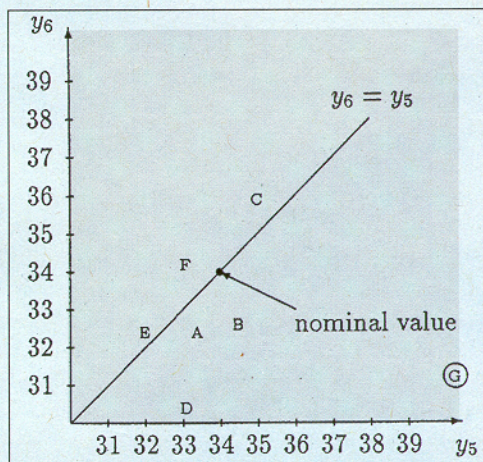


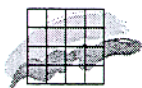


Pesticider i drikkevand 2

Præstationsprøvning

Faglig rapport fra DMU, nr. 279





Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Pesticider i drikkevand 2

Præstationsprøvning

*Faglig rapport fra DMU, nr. 279
1999*

Bente A. Nyeland
Afdeling for Miljøkemi

Datablad

Titel:	Pesticider i drikkevand 2	
Undertitel:	Præstationsprøvning	
Forfatter:	Bente A. Nyeland	
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 279	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©	
URL:	http://www.dmu.dk	
Udgivelsestidspunkt:	Juni 1999	
Faglig kommentering:	Lars Carlsen	
Layout:	Majbritt Pedersen-Ulrich	
Bedes citeret:	Nyeland, B. (1999): Pesticider i drikkevand 2. Præstationsprøvning. Danmarks Miljøundersøgelser . 263s. -Faglig rapport fra DMU nr. 279	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.	
Sammendrag:	DMU har den 9. juni 1998 afholdt en præstationsprøvning: Pesticider i drikkevand 2. Der deltog 13 laboratorier i præstationsprøvningen. Prøvningen omfattede 6 vandige prøver og 6 ampuller indeholdende 22 pesticidkomponenter. Koncentrationsniveauet i de analyserede, vandige prøver var på 0,040 - 0,080 µg/l for hver komponent. Resultaterne blev vurderet ud fra et statistisk program baseret på guiden ISO 5725.	
Frie emneord:	Pesticider, præstationsprøvning, drikkevand	
ISBN:	87-7772-467-4	
ISSN:	0905-815X	
Sideantal:	263	
Oplag:	200	
Pris:	kr. 80,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)	
Købes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Postboks 358 Frederiksborgvej 399 DK-4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax: 46 30 11 14	Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1-3 1201 København K Tlf.: 33 95 40 00 Fax: 33 92 76 90

Indholdsfortegnelse

Forord 5

1 Indledning 7

2 Tilrettelæggelse af præstationsprøvning 9

3 Statistisk databehandling 11

4 Resultater og kommentarer 13

5 Referencer 15

6 Bilagsoversigt 17

Danmarks Miljøundersøgelser 262

Faglig rapport fra DMU 263

Forord

Danmarks Miljøundersøgelser er Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Miljøfremmede Stoffer. Som en af opgaverne arrangerer Afdeling for Miljøkemi præstationsprøvninger efter aftale med Miljøstyrelsen og DANAK (Dansk Akkreditering). Denne præstationsprøvning blev afholdt i forbindelse med Miljøstyrelsens ønske om dokumentation af laboratoriernes analysekvalitet ved kontrol af drikkevand, boringskontrol samt ved eventuel deltagelse i analyseprogrammer vedrørende overvågning af det ydre miljø.

1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi, har efter aftale med Miljøstyrelsen og DANAK udført en præstationsprøvning: Pesticider 2 i drikkevand, den 9. juni 1998. Efter aftale med Miljøstyrelsen indgik der 22 pesticid komponenter i præstationsprøvningen. Matricen var uspiket taphanevand. Laboratorierne skulle selv tilsætte de relevante komponenter til matricen ved hjælp af stofblandinger i ampuller, som ledsagede de tilsendte matricer.

2 Tilrettelæggelse af præstationsprøvningen

Der deltog i alt 13 danske og udenlandske laboratorier i præstationsprøvningen. De udsendte prøver blev analyseret med laboratoriernes egne analysemetoder.

Der blev udsendt 6 prøver som tre prøvepar. Prøverne bestod dels af en vandig matrice, som blev fremsendt i laboratoriernes egne prøveflasker, og dels af ampuller indeholdende de relevante komponenter i tre koncentrationsniveauer. Laboratorierne skulle efter modtagelse af prøverne og før en oparbejdning af prøverne spike den vandige matrice med det vedlagte ampulmateriale (Bilag 1).

Tabel 1

Vandig prøve	Koncentrationsniveau efter spike ($\mu\text{g/l}$)
A og D	0,040
C og F	0,060
B og E	0,080

Den gravimetriske koncentration af de enkelte komponenter i de anvendte ampuller fremgår af kopi af certifikater samt chromatogrammer fra leverandøren Dr. Ehrenstorfer (Bilag 2).

Prøvefremstillingen på Referencelaboratoriet er beskrevet i Bilag 3.

Ampullerne blev testet for homogenitet og stabilitet på udvalgte komponenter (Bilag 4). Ampullerne, der blev anvendt til fremstilling af prøveparrene A og D samt C og F var fremstillet ved fortynding af opløsningen til prøveparret B og E.

Laboratoriernes foreløbige resultater blev udsendt den 8. september 1998.

I resultatarkene indgik oplysninger om prøveparrenes gennemsnitlige værdi, nominel værdi, afvigelse fra nominel værdi samt relativ standard deviation (RSD%) for hvert laboratorium og for hver komponent. Endelig blev antallet af analyserede komponenter, den gennemsnitlige RSD% samt gennemsnitlige afvigelse fra nominel værdi for hvert laboratorium angivet. Laboratorierne havde desuden mulighed for at kommentere egne resultater (Bilag 5).

3 Statistisk databehandling

Databehandlingen i rapporten er foretaget i overensstemmelse med ISO 5725 (*DS/ISO 5725, 1995 samt Spliid, H. 1994*). Databehandlingen blev udført af VKI i samarbejde med DMU. I Bilag 6 findes en kort gennemgang af statistikken, og i Bilag 7 findes en symbolforklaring over de anvendte forkortelser og symboler.

Der blev udført Cochran's og Grubb's outliertest på datamaterialet. Laboratorier, som er identificeret som outliers eller stragglers, er markeret i Youden plottene. Outliers er udelukket fra den videre databehandling.

Koncentrationen af hver komponent i hver prøve er tildelt en nominel værdi. Denne værdi er fremkommet ved brug af de gravimetriske værdier af hver komponent i hvert ampulsæt multipliceret med den relevante fortyndingsfaktor.

4 Resultater og kommentarer

Fristen for aflevering af analyseresultater var sat til den 14. august 1998. Resultaterne blev afrapporteret dels elektronisk på diskette og dels i en papir kopi. Desuden afleverede laboratorierne et sæt chromatogrammer af de 6 analyserede, vandige prøver.

Laboratoriernes resultater fremgår af Bilag 8. I bilaget indgår blandt andet også en grafisk fremstilling af resultaterne som Youden plot.

Der har været anvendt adskillige og meget forskellige analysemetoder til oparbejdning og analyse af prøverne, idet pesticid komponenterne kemisk består af sure, neutrale og basiske stoffer, som ikke har kunnet forbehandles i én enkelt proces. Generelt har der været anvendt ekstraktionsmidler, som har relateret sig til den enkelte komponents kemiske egenskaber. Derpå har størstedelen af laboratorierne anvendt LC-MS og GC-MS metoder til kvantificering af stofferne (Bilag 9).

Laboratorierne har udført analyserne med relative standard afvigelser RSD% (på basis af repeterbarhed) på højst 15%-16% for prøvepar A/D og på under 10% for størstedelen af prøveparrene B/E og C/F.

I betragtning af, at komponentkoncentrationerne i de vandige prøver har været i en størrelsesorden på fra 4 til 8 gange den forventede detektionsgrænse (0,01 µg/l), er de fundne relative standard afvigelser overraskende lave.

For hydroxysimazin, trichloreddikesyre, maleinhydrazid og thiram har det ved prøvningen vist sig, at der er en overvejende sandsynlighed for, at stofferne er ustabile i vandigt medium. Specielt for thiram gælder det, at Referencelaboratoriet i oktober 1998 har modtaget skriftligt materiale (fortroligt) fra firmaet ubc-Chemicals, som beskriver denne risiko.

For en mindre gruppe pesticider, som har krævet vanskelige og nyudviklede analysemetoder har der været specielle, analytiske problemer, som enten kan tilskrives analysemetoderne eller prøvernes ustabilitet (Tabel 2).

Tabel 2

Pesticid	Genfindning	Kommentar
Dalapon	85%	-
Glyphosat	A/D: 88%	For prøvepar C/F er der påvist signifikans forskellig fra 0 inden for prøveparret. Prøverne C og F kan ikke tillægges den nominelle værdi.
Hydroxysimazin	-	Data kan ikke anvendes i vurderingen. Stoffet er formentlig uholdbart i vandigt medium.
Maleinhydrazid	-	Et laboratorium kan analysere stoffet, som formentlig er uholdbart i vandigt medium.
Pirimicarb	113-117%	-
Thiram	-	To laboratorier har analyseret stoffet, uden at kunne genfinde den nominelle værdi. Stoffet er formentlig uholdbart i vandigt medium.
Trichloreddikesyre	-	Et laboratorium har analyseret stoffet uden at kunne genfinde den nominelle værdi. Stoffet er formentlig uholdbart i vandigt medium.

5 Referencer

1. DS/ISO 5725, 21.03.1995
2. Spliid H. (1994): Procedures and Analyses of Data in Environmental Parallel Studies. January 1994.
3. ucb-Chemicals: Stability of Thiram at low concentration (fortroligt notat)

6 Bilagsoversigt

Bilag 1	Prøvefremstilling, laboratorierne	19
Bilag 2	Certifikater	23
Bilag 3	Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet	35
Bilag 4	Test for homogenitet og stabilitet	37
Bilag 5	Laboratoriernes bemærkninger	39
Bilag 6	Statistisk databehandling	41
Bilag 7	Symbolforklaring	43
Bilag 8	Resultater	45
Bilag 9	Analysemetoder	261

Bilag 1 Prøvefremstilling, laboratorierne

Laboratorierne modtog i alt 6 vandige prøver i egne prøveflasker. Alle prøver skulle efter modtagelsen på laboratoriet spikes med det medsendte ampul materiale efter medfølgende instruks.

«Firma»
«Firma2»
Att.: «Navn»
«Adresse1»
«Adresse2»
«By»
«Land»

DANMARKS
MILJØUNDERSØGELSER

Afdeling for Miljøkemi

J.nr. 131/1-0022
Ref. ban

**Vedrørende præstationsprøvningen: Pesticider i drikkevand 2
den 9. juni 1998.**

Den 8. juni 1998

Hermed leveres 12 ampuller mærket: Pesticider 2, Prøve A, B, C, D, E og F samt Prøve a, b, c, d, e, og f, juni 1998. Desuden leveres 6 vandprøver mærket: Præstationsprøvning, Pesticider 2, prøve A, B, C, D, E og F, juni 1998.

Deres laboratorium er tilfældigt tildelt kodenummer:

.....

Ved afrapportering på vedlagte diskette bedes det tildelte kodenummer anført øverst på skema 1 og skema 2. Laboratoriets navn og adresse skal **ikke** anføres på disketten.

De 6 vandprøver kan være spiket med et antal af de relevante komponenter (se skema 1). Laboratorierne skal yderligere spike de 6 vandprøver med ampulmaterialet på følgende måde:

Ampulkoncentraterne fortyndes i alt med en faktor 100 000, således at koncentrationsniveauet i de færdige vandprøver vil være: 0,01-0,1 µg/l.

Prøveforberedelsen skal påbegyndes snarest muligt i uge 24 og afsluttes senest 4 uger herefter. Eventuel konservering af prøverne foretages af det enkelte laboratorium.

Fremstilling af vandige prøver:

1. Alle ampuller fortyndes med en faktor 100 over i et for hvert laboratorium egnet solvent samt i vand. Ampul A, B, C, D, E og F fortyndes i vand, mens ampul a, b, c, d, e og f fortyndes i et egnet solvent. Opløsningsmidlet i ampul a, b, c, d, e og f er ethylacetat.

Eksempel:

Der udtages 500 µl fra ampullen **Prøve A**. Dette volumen overføres til en 50 ml målekolbe delvist fyldt op med vand. Målekolben mærkes: **målekolbe A**. Der efterfyldes med vand, og der blandes godt.

*Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf. 46 30 12 00
Fax 46 30 11 14*

*Tagensvej 135, 4. sal
2200 København N
Tlf. 35 82 14 15
Fax 35 82 14 20*

*Vejlsøvej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf. 89 20 14 00
Fax 89 20 14 14*

*Kalø
Grenåvej 12
8410 Rønde
Tlf. 89 20 17 00
Fax 89 20 15 14*

*Fælles e-mail adresse:
dmu@dmu.dk
WWW: <http://www.dmu.dk>*

Der udtages 500 µl fra ampullen **Prøve a**. Dette volumen overføres til en 50 ml målekolbe delvist fyldt med laboratoriets solvent. Målekolben mærkes: **målekolbe a**. Der efterfyldes med solvent, og der blandes godt.

2. De mærkede vandprøver og mærkede målekolber opstilles, og der fortyndes med en faktor 1000:

Vandprøve **A** (1000 ml) spikes med 1000 µl fra målekolbe **A** og med 1000 µl fra målekolbe **a**.

Vandprøve **B** (1000 ml) spikes med 1000 µl fra målekolbe **B** og med 1000 µl fra målekolbe **b**.

Vandprøve **C** (1000 ml) spikes med 1000 µl fra målekolbe **C** og med 1000 µl fra målekolbe **c**.

Vandprøve **D** (1000 ml) spikes med 1000 µl fra målekolbe **D** og med 1000 µl fra målekolbe **d**.

Vandprøve **E** (1000 ml) spikes med 1000 µl fra målekolbe **E** og med 1000 µl fra målekolbe **e**.

Vandprøve **F** (1000 ml) spikes med 1000 µl fra målekolbe **F** og med 1000 µl fra målekolbe **f**.

Der efterfyldes med vandprøve , og der blandes godt.

Der foretages kun én oparbejdning af hver prøve.

Den beskrevne procedure **skal følges nøje**, og det er vigtigt kun at analysere på prøverne og ikke på den medfølgende matrice alene. Hvis det konstateres, at den beskrevne procedure ikke følges, vil der blive givet information herom til Miljøstyrelsen.

Resultaterne korrigeret for genfinding og blindværdi anføres i skemaet på den medsendte diskette og på papirkopien heraf. Resultaterne anføres i µg/l med 3 cifre efter kommaet.

Resultaterne skal være fremsendt senest den 14. august 1998 kl. 16.00 til:

Danmarks Miljøundersøgelser

Afdeling for Miljøkemi

att: Bente A. Nyeland

Fredrikshøjvej 399

Postboks 358

4000 Roskilde

Senere indsendte resultater vil ikke blive behandlet statistisk.

Eventuelle opklarende spørgsmål i forbindelse med ovenstående aktiviteter rettes til Bente Nyeland eller Birte Kvamm.

Med venlig hilsen

Bente Nyeland

[Tom side]

Gravimetric Certificate

Bilag 2 Certifikater

Dr. Ehrenstorfer

A/D

Reference Materials for
Residue Analysis

Product Identification

180271 Pesticide Mix 271

Please Note: The expiry date is valid under recommended storage conditions only

Expiry Date 01.06.2001

Lot Number 80514EA

Store at 20 °C in the dark

Gravimetric Data

Product Name	Conc. (mg/l)	Lot. No.	Stock solution	added (ml)	RT (min)
1 Pesticide Mix 269	4.0	80514EA	8.0 mg/l	50.000 ml	0.00

Tolerance of the weighing procedure and the dilution error add to a maximum of +/- 0.5 %

Solvent Information

Ethylacetate

Lot: 26748

Exact Quantity (ml): 100

Analytical Data

Method 1 GC/MSD Column DB-5, 60 m, ID 0.25 mm
Inj. Volume (µl) 5 Temperature (°C) 120-280 / 280

Method 2 Column
Inj. Volume (µl) Flow (ml/min.)

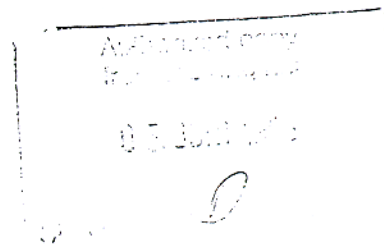
Eluent A

Eluent B

Gradient

Comment Not all components are detectable by GC/MS

Certified ~~05.06.1998~~
by DR. HEIDRICH



Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers · Bgm.-Schlosser-Str. 6 A · D 86199 Augsburg · Germany
The information herein is believed to be correct, but is provided without warranty of any kind.

ER

23

ISO 9001

1. Application

This standard solution is designed for calibration or recalibration of chromatographic systems for the determination of the specified chemical compounds concerning identity and quantification. The product can also be used as reference material for interlaboratory studies to validate analytical procedures.

2. Raw Materials

All raw materials used to prepare this multicomponent mixture are of the highest purity (see front page). After our production process each material is checked by several of the following methods, if applicable: UV-, IR-Spectroscopy, Elemental analysis, chromatographical properties (GC/FID, GC/ECD, HPLC/DAD, TLC) and physical properties (phase, colour, odor, melting point) and Karl-Fischer-Titration for detection of water content.

3. Manufacturing

Prior to the production for each standard solution we calculate the necessary weight of the neat material to compensate the difference of the purity of the compound to 100 %. We use an electronic balance capable of weighing to 0.000001 g with a built in automatic calibration function, which is executed minimum once a week. Once a month the balance is calibrated with weights complying with the OIML-IR 20 design requirements and traceable to the national prototype of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, the German office of weights and measurement. Every year the balance is calibrated by the manufacturer service technician. This company is also certified by the DQS following the ISO 9001. All steps are documented conform to ISO 9001 requirements. The single components are weighed and filled into a volumetric flask (class A glassware) with the exact quantity of solvent as indicated on the certificate. Solvents are stored and handled in special rooms, which have the constant ambient temperature required from the manufacturer of the volumetric equipment. The tolerance of the weighing procedure and the dilution error adds to a maximum of $\pm 0,5 \%$.

4. Packaging and Storage

The final formulation was packaged in amber OPC ampoules to prevent photodegradation and then sealed by hand. Every reference material is stored under controlled conditions. One sample of each lot is kept according to GLP rules to bring our staff in a position to check the specific lot even years after the last item was sold.

5. Stability

In regular intervals each lot is checked for stability. We guarantee the stability of the solution until the expiry date given in the Gravimetric Certificate. In case, that the tests show a degradation within this period the customer will be notified by Dr. Ehrenstorfer. We recommend to store the ampoules in the dark at $20^\circ \pm 4^\circ \text{C}$.

6. Gravimetric Certificate

The documentation gives all the data of the production process with all the information necessary for traceability of each lot. Following GLP rules you are obliged to note the used product, lot number of the product, purity, exact weight/quantity of the product, name of the solvent, lot number of the solvent, exact quantity of the solvent, date of production, date of expiry and signature of the person in charge. Copies have to be authorized by stamp, signature of the person in charge following the quality management handbook and date of authorization.

7. Analytical Quality Control

The summary of the quality control procedure is documented in the separate Certificate of Analysis. Our company holds the Quality System Certificate DQS-Reg.No.: 2874-01 for the standard from the ISO 9001 / EN 29000 series and the scope as specified. The audit performed by the DQS has verified, that our quality system fulfills the requirements of DIN ISO 9001. © Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers

Gravimetric Certificate

Dr. Ehrenstorfer  A/D

Reference Materials for
Residue Analysis

Product Identification

180268 Pesticide Mix 268

Please Note: The expiry date is valid under recommended storage conditions only

Expiry Date 01.05.1999

Lot Number 80514WA

Store at 20 °C in the dark

Gravimetric Data

Product Name	Conc. (mg/l)	Lot. No.	Stock solution	added (ml)	RT (mi)
1 Pesticide Mix 266	4.0	80514WA	8.0 mg/l	50.000 ml	0.00

Tolerance of the weighing procedure and the dilution error add to a maximum of +/- 0.5 %

Solvent Information

H2O

Lot: 80890

Exact Quantity (ml): 100

Analytical Data

Method 1

Column

Inj. Volume (µl)

Temperature (°C) /

Method 2

Column

Inj. Volume (µl)

Flow (ml/min.)

Eluent A


Eluent B

Gradient

Comment

Certified 03.06.1998

by DR. HEIDRICH

Authorized copy
for analysis only
03.06.1998




Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers · Bgm.-Schlosser-Str. 6 A · D 86199 Augsburg · Germany
The information herein is believed to be correct, but is provided without warranty of any kind.

 25

ISO 9001

1. Application

This standard solution is designed for calibration or recalibration of chromatographic systems for the determination of the specified chemical compounds concerning identity and quantification. The product can also be used as reference material for interlaboratory studies to validate analytical procedures.

2. Raw Materials

All raw materials used to prepare this multicomponent mixture are of the highest purity (see front page). After our production process each material is checked by several of the following methods, if applicable: UV-, IR-Spectroscopy, Elemental analysis, chromatographical properties (GC/FID, GC/ECD, HPLC/DAD, TLC) and physical properties (phase, colour, odor, melting point) and Karl-Fischer-Titration for detection of water content.

3. Manufacturing

Prior to the production for each standard solution we calculate the necessary weight of the neat material to compensate the difference of the purity of the compound to 100 %. We use an electronic balance capable of weighing to 0.000001 g with a built in automatic calibration function, which is executed minimum once a week. Once a month the balance is calibrated with weights complying with the OIML-IR 20 design requirements and traceable to the national prototype of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, the German office of weights and measurement. Every year the balance is calibrated by the manufacturer service technician. This company is also certified by the DQS following the ISO 9001. All steps are documented conform to ISO 9001 requirements. The single components are weighed and filled into a volumetric flask (class A glassware) with the exact quantity of solvent as indicated on the certificate. Solvents are stored and handled in special rooms, which have the constant ambient temperature required from the manufacturer of the volumetric equipment. The tolerance of the weighing procedure and the dilution error adds to a maximum of $\pm 0,5 \%$.

4. Packaging and Storage

The final formulation was packaged in amber OPC ampoules to prevent photodegradation and then sealed by hand. Every reference material is stored under controlled conditions. One sample of each lot is kept according to GLP rules to bring our staff in a position to check the specific lot even years after the last item was sold.

5. Stability

In regular intervals each lot is checked for stability. We guarantee the stability of the solution until the expiry date given in the Gravimetric Certificate. In case, that the tests show a degradation within this period the customer will be notified by Dr. Ehrenstorfer. We recommend to store the ampoules in the dark at $20^\circ \pm 4^\circ \text{C}$.


6. Gravimetric Certificate

The documentation gives all the data of the production process with all the information necessary for traceability of each lot. Following GLP rules you are obliged to note the used product, lot number of the product, purity, exact weight/quantity of the product, name of the solvent, lot number of the solvent, exact quantity of the solvent, date of production, date of expiry and signature of the person in charge. Copies have to be authorized by stamp, signature of the person in charge following the quality management handbook and date of authorization.

7. Analytical Quality Control

The summary of the quality control procedure is documented in the separate Certificate of Analysis. Our company holds the Quality System Certificate DQS-Reg.No.: 2874-01 for the standard from the ISO 9001 / EN 29000 series and the scope as specified. The audit performed by the DQS has verified, that our quality system fulfills the requirements of DIN ISO 9001. © Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers

Gravimetric Certificate

Dr. Ehrenstorfer  C/F

Reference Materials for
Residue Analysis

Product Identification

180270 Pesticide Mix 270

Please Note: The expiry date is valid under recommended storage conditions only

Expiry Date 01.06.2001

Lot Number 80514EA

Store at 20 °C in the dark

Gravimetric Data

Product Name	Conc. (mg/l)	Lot. No.	Stock solution	added (ml)	RT (min.)
1 Pesticide Mix 269	6.0	80514EA	8.0 mg/l	75.000 ml	0.00

Tolerance of the weighing procedure and the dilution error add to a maximum of +/- 0.5 %

Solvent Information

Ethylacetate

Lot: 26748

Exact Quantity (ml): 100

Analytical Data

Method 1 GC/MSD Column DB-5, 60 m, ID 0.25 mm
Inj. Volume (µl) 5 Temperature (°C) 60-280 / 280

Method 2 Column
Inj. Volume (µl) Flow (ml/min.)

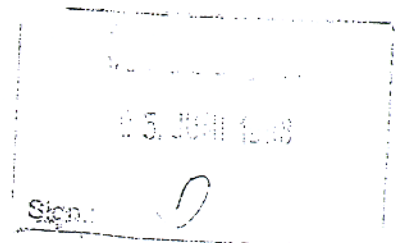
Eluent A

Eluent B

Gradient

Comment Not all components are detectable by GC/MS

Certified 05.06.1998
by DR. HEIDRICH



1. Application

This standard solution is designed for calibration or recalibration of chromatographic systems for the determination of the specified chemical compounds concerning identity and quantification. The product can also be used as reference material for interlaboratory studies to validate analytical procedures.

2. Raw Materials

All raw materials used to prepare this multicomponent mixture are of the highest purity (see front page). After our production process each material is checked by several of the following methods, if applicable: UV-, IR-Spectroscopy, Elemental analysis, chromatographical properties (GC/FID, GC/ECD, HPLC/DAD, TLC) and physical properties (phase, colour, odor, melting point) and Karl-Fischer-Titration for detection of water content.

3. Manufacturing

Prior to the production for each standard solution we calculate the necessary weight of the neat material to compensate the difference of the purity of the compound to 100 %. We use an electronic balance capable of weighing to 0.000001 g with a built in automatic calibration function, which is executed minimum once a week. Once a month the balance is calibrated with weights complying with the OIML-IR 20 design requirements and traceable to the national prototype of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, the German office of weights and measurement. Every year the balance is calibrated by the manufacturer service technician. This company is also certified by the DQS following the ISO 9001. All steps are documented conform to ISO 9001 requirements. The single components are weighed and filled into a volumetric flask (class A glassware) with the exact quantity of solvent as indicated on the certificate. Solvents are stored and handled in special rooms, which have the constant ambient temperature required from the manufacturer of the volumetric equipment. The tolerance of the weighing procedure and the dilution error adds to a maximum of $\pm 0,5\%$.

4. Packaging and Storage

The final formulation was packaged in amber OPC ampoules to prevent photodegradation and then sealed by hand. Every reference material is stored under controlled conditions. One sample of each lot is kept according to GLP rules to bring our staff in a position to check the specific lot even years after the last item was sold.

5. Stability

In regular intervals each lot is checked for stability. We guarantee the stability of the solution until the expiry date given in the Gravimetric Certificate. In case, that the tests show a degradation within this period the customer will be notified by Dr. Ehrenstorfer. We recommend to store the ampoules in the dark at $20^{\circ} \pm 4^{\circ} \text{C}$.

6. Gravimetric Certificate

The documentation gives all the data of the production process with all the information necessary for traceability of each lot. Following GLP rules you are obliged to note the used product, lot number of the product, purity, exact weight/quantity of the product, name of the solvent, lot number of the solvent, exact quantity of the solvent, date of production, date of expiry and signature of the person in charge. Copies have to be authorized by stamp, signature of the person in charge following the quality management handbook and date of authorization.

7. Analytical Quality Control

The summary of the quality control procedure is documented in the separate Certificate of Analysis. Our company holds the Quality System Certificate DQS-Reg.No.: 2874-01 for the standard from the ISO 9001 / EN 29000 series and the scope as specified. The audit performed by the DQS has verified, that our quality system fulfills the requirements of DIN ISO 9001. © Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers

Gravimetric Certificate

Dr. Ehrenstorfer

C/F

Reference Materials for
Residue Analysis

Product Identification

180267 Pesticide Mix 267

Please Note: The expiry date is valid under recommended storage conditions only

Expiry Date 01.05.1999

Lot Number 80514WA

Store at 20 °C in the dark

Gravimetric Data

Product Name	Conc. (mg/l)	Lot. No.	Stock solution	added (ml)	RT (min)
1 Pesticide Mix 266	6.0	80514WA	8.0 mg/l	75.000 ml	0.00

Tolerance of the weighing procedure and the dilution error add to a maximum of +/- 0.5 %

Solvent Information

H2O

Lot: 80890

Exact Quantity (ml): 100

Analytical Data

Method 1

Column

Inj. Volume (µl)

Temperature (°C) /

Method 2

Column

Inj. Volume (µl)

Flow (ml/min.)

Eluent A

Eluent B

Gradient

Comment

Certified 03.05.1998

by DR. HEIDRICH

Authorized copy
from the original

01.05.1999

D



1. Application

This standard solution is designed for calibration or recalibration of chromatographic systems for the determination of the specified chemical compounds concerning identity and quantification. The product can also be used as reference material for interlaboratory studies to validate analytical procedures.

2. Raw Materials

All raw materials used to prepare this multicomponent mixture are of the highest purity (see front page). After our production process each material is checked by several of the following methods, if applicable: UV-, IR-Spectroscopy, Elemental analysis, chromatographical properties (GC/FID, GC/ECD, HPLC/DAD, TLC) and physical properties (phase, colour, odor, melting point) and Karl-Fischer-Titration for detection of water content.

3. Manufacturing

Prior to the production for each standard solution we calculate the necessary weight of the neat material to compensate the difference of the purity of the compound to 100 %. We use an electronic balance capable of weighing to 0.000001 g with a built in automatic calibration function, which is executed minimum once a week. Once a month the balance is calibrated with weights complying with the OIML-IR 20 design requirements and traceable to the national prototype of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, the German office of weights and measurement. Every year the balance is calibrated by the manufacturer service technician. This company is also certified by the DQS following the ISO 9001. All steps are documented conform to ISO 9001 requirements. The single components are weighed and filled into a volumetric flask (class A glassware) with the exact quantity of solvent as indicated on the certificate. Solvents are stored and handled in special rooms, which have the constant ambient temperature required from the manufacturer of the volumetric equipment. The tolerance of the weighing procedure and the dilution error adds to a maximum of $\pm 0,5 \%$.

4. Packaging and Storage

The final formulation was packaged in amber OPC ampoules to prevent photodegradation and then sealed by hand. Every reference material is stored under controlled conditions. One sample of each lot is kept according to GLP rules to bring our staff in a position to check the specific lot even years after the last item was sold.

5. Stability

In regular intervals each lot is checked for stability. We guarantee the stability of the solution until the expiry date given in the Gravimetric Certificate. In case, that the tests show a degradation within this period the customer will be notified by Dr. Ehrenstorfer. We recommend to store the ampoules in the dark at $20^{\circ} \pm 4^{\circ} \text{C}$.

6. Gravimetric Certificate

The documentation gives all the data of the production process with all the information necessary for traceability of each lot. Following GLP rules you are obliged to note the used product, lot number of the product, purity, exact weight/quantity of the product, name of the solvent, lot number of the solvent, exact quantity of the solvent, date of production, date of expiry and signature of the person in charge. Copies have to be authorized by stamp, signature of the person in charge following the quality management handbook and date of authorization.

7. Analytical Quality Control

The summary of the quality control procedure is documented in the separate Certificate of Analysis. Our company holds the Quality System Certificate DQS-Reg.No.: 2874-01 for the standard from the ISO 9001 / EN 29000 series and the scope as specified. The audit performed by the DQS has verified, that our quality system fulfills the requirements of DIN ISO 9001. © Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers

Gravimetric Certificate

Dr. Ehrenstorfer **B/E**

Reference Materials for
Residue Analysis

Product Identification

180269 Pesticide Mix 269

Please Note: The expiry date is valid under recommended storage conditions only

Expiry Date 01.05.2001

Lot Number 80514EA

Store at 20 °C in the dark

Gravimetric Data

Product Name	Conc. (mg/l)	Lot. No.			RT (min.)
1 Atrazine-desethyl-desisopropyl	8.0	50823	99.0 %	2.024 mg	18.18
2 Bromoxynil	8.0	60903	99.3 %	2.018 mg	0.00
3 Carbofuran	8.0	61029	98.0 %	2.041 mg	20.28
4 Carbofuran-3-hydroxy	8.0	71028	99.3 %	2.014 mg	0.00
5 Chloridazon	8.0	61113	99.0 %	2.023 mg	0.00
6 Chlorsulfuron	8.0	70922	98.0 %	2.045 mg	0.00
7 Dalapon	8.0	70905	99.5 %	2.013 mg	0.00
8 Ethofumesate	8.0	70116	98.5 %	2.034 mg	22.47
9 Fenpropimorph	8.0	60503	92.0 %	2.175 mg	23.13
10 Ioxynil	8.0	70605	99.4 %	2.015 mg	0.00
11 Lenacil	8.0	70130	98.5 %	2.031 mg	26.55
12 Metribuzin	8.0	70926	99.5 %	2.013 mg	22.07
13 Metsulfuron methyl	8.0	51211	97.6 %	2.050 mg	0.00
14 Pirimicarb	8.0	60318	98.0 %	2.041 mg	21.33
15 Propiconazole	8.0	61105	97.0 %	2.066 mg	26.44
16 Simazine-2-hydroxy	8.0	40823	97.1 %	2.065 mg	0.00
17 TCA	8.0	80528EA	1000.0 mg/l	2.000 ml	0.00

Tolerance of the weighing procedure and the dilution error add to a maximum of +/- 0.5 %

Continued page 2

Solvent Information

Ethylacetate

Lot: 26748

Exact Quantity (ml): 250

Analytical Data

Method 1 GC/MSD Column DB-5, 60 m, ID 0.25 mm
Inj. Volume (µl) 5 Temperature (°C) 60-280 / 280

Method 2 Column
Inj. Volume (µl) Flow (ml/min.)

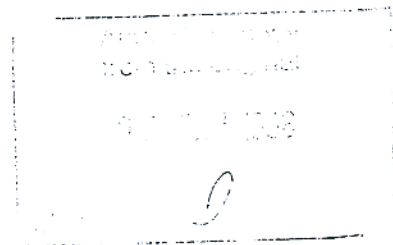
Eluent A

Eluent B

Gradient

Comment Not all components are detectable by GC/MS

Certified 05.06.1998
by DR. HEIDRICH



Gravimetric Certificate

Page 2 Art.No.:180269 Lot: 80514EA

Product Name	Conc. (mg/l)	Lot. No.		RT (min.)
18 Terbutylazine-desethyl	8.0	40418	99.2 %	2.019 mg 19.46
19 Thiram	8.0	40216	98.6 %	2.027 mg 0.00

Tolerance of the weighing procedure and the dilution error add to a maximum of +/- 0,5%

Gravimetric Certificate

Dr. Ehrenstorfer **B/E**

*Reference Materials for
Residue Analysis*

Product Identification

180266 Pesticide Mix 266

Please Note: The expiry date is valid under recommended storage conditions only

Expiry Date 01.05.1999

Lot Number 80514WA

Store at 20 °C in the dark

Gravimetric Data

Product Name	Conc. (mg/l)	Lot. No.	Purity	Weight (mg)	RT (min.)
1 Aminomethyl phosphonic acid	8.0	70916	98.5 %	2.030 mg	0.00
2 Glyphosate	8.0	70213	97.5 %	2.052 mg	0.00
3 Maleic hydrazide	8.0	41220	99.2 %	2.019 mg	0.00

Tolerance of the weighing procedure and the dilution error add to a maximum of +/- 0.5 %

Solvent Information

H₂O

Lot: 80890

Exact Quantity (ml): 250

Analytical Data

Method 1
Inj. Volume (µl) Column
Temperature (°C) /

Method 2
Inj. Volume (µl) Column
Flow (ml/min.)

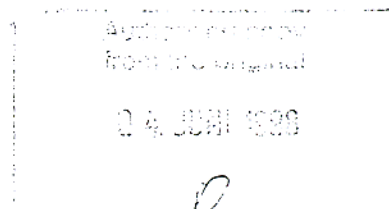
Eluent A

Eluent B

Gradient

Comment

Certified 03.06.1998
by DR. HEIDRICH



1. Application

This standard solution is designed for calibration or recalibration of chromatographic systems for the determination of the specified chemical compounds concerning identity and quantification. The product can also be used as reference material for interlaboratory studies to validate analytical procedures.

2. Raw Materials

All raw materials used to prepare this multicomponent mixture are of the highest purity (see front page). After our production process each material is checked by several of the following methods, if applicable: UV-, IR-Spectroscopy, Elemental analysis, chromatographical properties (GC/FID, GC/ECD, HPLC/DAD, TLC) and physical properties (phase, colour, odor, melting point) and Karl-Fischer-Titration for detection of water content.

3. Manufacturing

Prior to the production for each standard solution we calculate the necessary weight of the neat material to compensate the difference of the purity of the compound to 100 %. We use an electronic balance capable of weighing to 0.000001 g with a built in automatic calibration function, which is executed minimum once a week. Once a month the balance is calibrated with weights complying with the OIML-IR 20 design requirements and traceable to the national prototype of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, the German office of weights and measurement. Every year the balance is calibrated by the manufacturer service technician. This company is also certified by the DQS following the ISO 9001. All steps are documented conform to ISO 9001 requirements. The single components are weighed and filled into a volumetric flask (class A glassware) with the exact quantity of solvent as indicated on the certificate. Solvents are stored and handled in special rooms, which have the constant ambient temperature required from the manufacturer of the volumetric equipment. The tolerance of the weighing procedure and the dilution error adds to a maximum of $\pm 0,5 \%$.

4. Packaging and Storage

The final formulation was packaged in amber OPC ampoules to prevent photodegradation and then sealed by hand. Every reference material is stored under controlled conditions. One sample of each lot is kept according to GLP rules to bring our staff in a position to check the specific lot even years after the last item was sold.

5. Stability

In regular intervals each lot is checked for stability. We guarantee the stability of the solution until the expiry date given in the Gravimetric Certificate. In case, that the tests show a degradation within this period the customer will be notified by Dr. Ehrenstorfer. We recommend to store the ampoules in the dark at $20^{\circ} \pm 4^{\circ} \text{C}$.

6. Gravimetric Certificate

The documentation gives all the data of the production process with all the information necessary for traceability of each lot. Following GLP rules you are obliged to note the used product, lot number of the product, purity, exact weight/quantity of the product, name of the solvent, lot number of the solvent, exact quantity of the solvent, date of production, date of expiry and signature of the person in charge. Copies have to be authorized by stamp, signature of the person in charge following the quality management handbook and date of authorization.

7. Analytical Quality Control

The summary of the quality control procedure is documented in the separate Certificate of Analysis. Our company holds the Quality System Certificate DQS-Reg.No.: 2874-01 for the standard from the ISO 9001 / EN 29000 series and the scope as specified. The audit performed by the DQS has verified, that our quality system fulfills the requirements of DIN ISO 9001. © Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers

Bilag 3 Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet

Prøvefremstillingen bestod i påfyldning af prøveflasker med taphanevand. Der blev udtaget ekstra vandprøver til kontrol og til brug ved eventuelt tab af prøveflasker under transport og lignende.

Bilag 4 Test for homogenitet og stabilitet

Homogenitet Ampul A/D								
Komponent	1		2		Nominel	RSD%	Lab. RSD%	Andet lab/kontrol mg/L
	\bar{X}	mg/L	\bar{X}	mg/L				
Bromoxynil	3,46		3,19		4,0	5,7	-	-
Carbofuran	5,43		4,41		4,0	14,7	4,2	4,2
Chloridazon	5,68		5,68		4,0	0,0	3,6	3,6
Chlorsulfuran	4,32		-		4,0	-	-	-
Desethylterbutylazin	5,04		4,82		4,0	3,2	2,3	-
Ethofumesat	4,49		5,86		4,0	18,7	3,8	3,8
Pirimicarb	4,88		4,91		4,0	0,4	3,3	3,3
Propiconazol	5,72		5,58		4,0	1,8	3,9	3,9

Homogenitet Ampul B/E								
Komponent	1		2		Nominel	RSD%	Lab. RSD%	Andet lab/kontrol mg/L
	\bar{X}	mg/L	\bar{X}	mg/L				
Bromoxynil	6,16		6,35		8,0	2,1	-	-
Carbofuran	8,92		-		8,0	-	8,6	8,6
Chloridazon	10,51		10,47		8,0	0,3	6,8	6,8
Chlorsulfuran	-		8,74		8,0	-	-	-
Desethylterbutylazin	11,33		11,19		8,0	0,9	2,3	-
Ethofumesat	-		-		8,0	-	7,4	7,4
Pirimicarb	10,35		10,69		8,0	2,3	7,0	7,0
Propiconazol	-		-		8,0	-	8,0	8,0

Homogenitet Ampul C/F								
Komponent	1		2		Nominel	RSD%	Lab. RSD%	Andet lab/kontrol mg/L
	\bar{X}	mg/L	\bar{X}	mg/L				
Bromoxynil	4,79		4,94		6,0	0,22	1,7	-
Carbofuran	6,88		5,10		6,0	21	15,0	6,3
Chloridazon	8,27		7,96		6,0	2,7	-	4,9
Chlorsulfuran	7,36		7,03		6,0	3,2	1,7	-
Desethylterbutylazin	8,45		8,39		6,0	0,5	-	-
Ethofumesat	-		-		6,0	-	-	5,8
Pirimicarb	8,12		7,85		6,0	2,4	10,9	5,1
Propiconazol	8,56		9,20		6,0	5,1	9,6	5,7

[Tom side]

Bilag 5 Laboratoriernes bemærkninger

Ingen.

Laboratorium 3 har efter ønske oplyst telefonisk, at man har afrapporteret med en faktor på 1000 for højt.

Bilag 6 Statistisk databehandling

Præstationsprøvningen er gennemført ved split-level teknik, også kaldet Youden prøvepar teknik. Prøverne er udsendt som prøvepar, i hvilken hver prøve har den samme matrix, men kan have en lille forskel (split) i koncentrationen af analyseparameteren. Analysen af de to prøver fra et par kan betragtes som en dobbeltbestemmelse af én prøve, idet split er elimineret inden databehandlingen.

Da hvert resultat betragtes som en del af en dobbeltbestemmelse er det meget vigtigt, at hvert modtaget resultat er resultatet fra en enkeltbestemmelse. Dette fremgår tydeligt af det informationsmateriale, der er udsendt til laboratorierne inden præstationsprøvningen. Denne metode anvendes for så godt som muligt at eliminere den indflydelse, som det første resultat af en dobbeltbestemmelse ubevidst har på resultat af den anden bestemmelse.

Indledende databehandling

Resultaterne er først korrigeret for det split, som er tilført ved fremstillingen af prøverne.

Cochran's test gennemføres for at identificere par med usædvanlig stor spredning. Derefter gennemføres Grubb's test for at identificere par med et afvigende gennemsnit sammenlignet med resultaterne fra alle deltagerne. Signifikant afvigende resultater på 99%-niveau (outliers) ifølge disse test udelukkes fra den fortsatte statistiske databehandling, mens resultater, som kun afviger på 95%-niveau (stragglers), bibeholdes.

Overensstemmelse mellem datasættene og den statistiske model

Standardafvigelsen for resultaterne fra alle laboratorierne for hver prøve beregnes. Standardafvigelsen for hver prøve i et par sammenlignes ved anvendelse af en F-test på 95%-niveau. Hvis testen udviser en signifikant forskel mellem de to standardafvigelser, holder forventningen om, at de to bestemmelser inden for et prøvepar kan anses for en dobbeltbestemmelse, når split korrektionen er foretaget, ikke, og beregningerne af den generelle analysekvalitet (reperterbarhed og reproducerbarhed) foretages ikke.

Den gennemsnitlige forskel mellem de to resultater fra hver prøvepar og fra hver deltager beregnes, og en t-test på 95%-niveau gennemføres for at teste, hvorvidt forskellen afviger signifikant fra den forventede værdi på nul.

I forbindelse med variansanalysen, som gennemføres for at beskrive den generelle analysekvalitet (se senere), gennemføres en test af, hvorvidt de to prøver inden for et par er ens.

Testen er en F-test på 95%-niveau af variansen mellem prøven og rest varians. Testen vurderes i forbindelse med testen for gennemsnitlig forskel, der er omtalt tidligere.

Den samlede gennemsnitsværdi for alle resultater fra alle deltagere for hvert prøvepar sammenlignes med den nominelle værdi under anvendelse af en t-test på 95%-niveau.

Hvis nogle af de to test af split og nominel værdi udviser signifikans, udføres en minutiøs gennemgang for at søge at opklare årsagen til forskellen, og det kommenteres i rapporten.

Generel kvalitet af analyser

Den generelle analysekvalitet fremkommer fra variansanalyse af resultaterne fra hver prøvepar. Fra denne analyse stammer variansen mellem laboratorierne, mellem prøverne og rest varians. Standardafvigelsen s_r og reproducerbarhed s_R beregnes på følgende måde:

$$\begin{aligned}s_r^2 &= \text{restvarians} \\ s_L^2 &= 1/2 \cdot (\text{laboratorievarians} - \text{restvarians}) \\ s_R^2 &= s_L^2 + s_r^2\end{aligned}$$

Fra variansen på repeterbarheden og reproducerbarheden kan repeterheds og reproducerbarhedsgrænserne beregnes ved multiplikation af de respektive standardafvigelser med en faktor 2,8:

$$\begin{aligned}r &= 2,8 \cdot s_r \\ R &= 2,8 \cdot s_R\end{aligned}$$

Disse værdier er rapporteret i en tabel sammen med de nominelle værdier, og det samlede gennemsnit for alle deltagende laboratorier.

Bilag 7 Symbolforklaring

Tabeller:

<	“Mindre end” er ikke medtaget i beregningerne
U, UL	Manuelt udelukkede resultater
UC	Cochran’s outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling
UG	Grubb’s outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling

Youden Plot:

<	“Mindre end” er ikke medtaget i beregningerne
U, UL	Manuelt udelukkede resultater, ikke medtaget i plots
●	Nominel værdi

Hvert tal i plottet repræsenterer et laboratoriums resultater for det pågældende prøvepar.

Resultater, som er udelukket ved Cochran’s test eller ved Grubb’s test, er i selve plottet markeret med en ring omkring laboratorienummeret og med angivelse af outliertype.

I hvert plot er der indtegnet linien for ligningen $y = x$.

Symboler:

μ	Nominel værdi
n	Antal resultater
y	Gennemsnit
d	Den gennemsnitlige differens mellem resultater fra et prøvepar, korrigeret for split
t	Test størrelse ved Student’s t-test
p	Et sandsynlighedsniveau for en statistisk test
s	Standardafvigelse
F	Test størrelse for F-test
s_r	Standardafvigelse inden for ét laboratorium
s_r^2	Repeterbarhed
s_L^2	Laboratorievarians
s_R	Standardafvigelse på reproducerbarheden
s_R^2	Reproducerbarhed $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$
r	Repeterbarhedsgænse
R	Reproducerbarhedsgænse
CV_r	Variationskoefficient inden for ét laboratorium $s_r \cdot \frac{100}{\mu}$
CV_R	Total variationskoefficient $s_R \cdot \frac{100}{\mu}$
RS	Resistent standardafvigelse $\frac{\text{Interkvartil range}}{1,349}$

Bilag 8 Resultater

Resultaterne som kun kan ses i den trykte udgave går fra side 45 - 260.
Den trykte udgave kan købes hos Danmarks Miljøundersøgelser.

Bilag 9 Analysemetoder

Der er ikke i denne rapport gjort rede for hvert enkelt laboratoriums analysemetoder, idet disse metoder varierer meget hvilket kunne medføre, at det enkelte laboratorium muligvis ville kunne identificeres ved angivelse af analysemetoden. I tabel 3 er samtlige metoder for oparbejdning af prøver og brug af analyseapparatur anført uden relation til analyselaboratorierne.

Tabel 3.

Oparbejdning	Derivatisering	Apparatur
Ionbytning, SPE		GC-MS, LC-MS, HPLC/MSD
Fastfaseextraktion		GC, HPLC/fluorescens
Væske-væske ekstraktion	Enkelte forbindelser	HPLC/MS APCI/ESI
Dichlormethan ekstraktion	Deriv. med FMOCCI	
Brug af cartridge		
Extraktion (LLE)	Methylering	
Ionbytning	Dobbeltderivatisering	

[Tom side]

DMU har den 9. juni 1998 afholdt en præstationsprøvning: Pesticider i drikkevand 2. Der deltog 13 laboratorier i præstationsprøvningen. Prøvningen omfattede 6 vandige prøver og 6 ampuller indeholdende 22 pesticid komponenter. Koncentrationsniveauet i de analyserede, vandige prøver var på 0,040 - 0,080 µg/l for hver komponent. Resultaterne blev vurderet ud fra et statistisk program baseret på guiden ISO 5725.

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

ISBN 87-7772-467-4
ISSN 0905-815X