Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-U111

Kontaminierter Boden

ausverkauft / out of stock

Zertifizierte Werte

Mit Königswasser extrahierbare Massenanteile:
(Extraktion gemäß DIN ISO 11466)

Element	Massenanteil in mg/kg*	Unsicherheit *U* in mg/kg*
As	43,2	1,6
Cd	4,84	0,19
Co	17,2	1,0
Cr	216	9
Cu	81,2	2,3
Hg	6,32	0,22
Ni	84	4
Pb	220	7
V	40,1	1,9
Zn	566	21

*bezogen auf die nach DIN ISO 11465 ermittelte Trockenmasse der Bodenprobe bei 105 °C

U ist die erweiterte Unsicherheit (Erweiterungsfaktor $k = 2$), ermittelt nach:

$$U = k \times u_{zert} = 2 \times \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2}$$

u_{zert} kombinierte Unsicherheit gemäß GUM

u_{char} aus den Ergebnissen der in der BAM durchgeführten Analysen ermittelter Unsicherheitsbeitrag

u_{hom} durch die Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag

Datum der Zertifizierung: Oktober 2007

Ausgangsmaterial und Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Referenzmaterials diente ein sandiger Boden von einer Altlastenfläche im Berliner Raum. Der feldfeuchte Boden wurde zunächst an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend der Feinbodenanteil (< 2 mm) abgesiebt. Danach erfolgte das vollständige Aufmahlen dieser Siebfraktion bis auf Korngrößen < 63 µm mit einer Planeten-Kugelmühle mit Zirkonoxid-Mahlwerkzeugen.
Homogenisierung und Konfektionierung des Mahlgutes wurden mit Hilfe eines rotierenden Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („cross-riffling“) durchgeführt.

Charakterisierung der Probenmatrix

Mittels halbquantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden für die Hauptbestandteile der Bodenprobe die folgenden, nicht zertifizierten Gesamtgehalte ermittelt:

Element	Si	Al	Ca	Fe	K	Mg
Massenanteil in %	36,4	4,3	2,8	2,5	1,7	1,0

Die Massenanteile aller übrigen mit der RFA detektierbaren Elemente lagen unter 0,5%.
Weitere Analysenergebnisse sind nachstehend zusammengefasst:

Parameter	Massenanteil in %	Bestimmungsverfahren
Trockensubstanz bei 105 °C	99,1	DIN ISO 11465
Glühverlust bei 550 °C	5,0	DIN 38414-3
organischer Kohlenstoff (TOC)	2,1	DIN ISO 10694
anorganischer Kohlenstoff (TIC)	0,4	DIN ISO 10694

Nach DIN ISO 10390 ermittelte pH-Werte: 8,7 (in Wasser) und 8,2 (in $CaCl_2$-Lösung).

Homogenitätsprüfung

Die Homogenitätsprüfung des Referenzmaterials bzgl. der mit Königswasser extrahierbaren Massenanteile erfolgte an 10 Probenflaschen (von insgesamt 256 konfektionierten Proben), wobei jeweils Teilmengen von 0,5 g und 3,0 g extrahiert und analysiert wurden.
Die Ermittlung der durch mögliche Probeninhomogenitäten bedingten parameterspezifischen Unsicherheitsbeiträge u_{hom} erfolgte nach den im ISO Guide 35 (*Reference materials – General and statistical principles for certification*) beschriebenen Algorithmen.

Stabilität des Referenzmaterials

Ausgehend von den in der BAM bei der Untersuchung einer Vielzahl von Referenzmaterialien für die anorganische Bodenanalytik gesammelten Erfahrungen sind zeitliche Veränderungen der mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalte bei sachgemäßer Lagerung und Handhabung der Proben auch nach mehreren Jahren nicht zu erwarten. Bei einer Lagerung bei Temperaturen unter 30 °C beträgt die Mindesthaltbarkeit 3 Jahre (ab Versanddatum). Es ist davon auszugehen, dass sich diese Frist im Ergebnis des im Abstand von zunächst jeweils einem Jahr geplanten Stabilitätsmonitorings verlängern wird. Sollte aufgrund der bei den Kontrollanalysen erhaltenen Ergebnisse eine längere Nutzungsdauer der Bodenprobe BAM-U111 zugesichert werden können, wird die BAM alle Käufer des Materials entsprechend informieren.

Zertifizierung

Die Zertifizierung der Bodenprobe BAM-U111 erfolgte auf Grundlage der in vier BAM-Arbeitsgruppen an insgesamt 11 unabhängigen Messplätzen erhaltenen Analysenergebnisse. Bei der Durchführung der Extraktionen wurden die Vorgaben der DIN ISO 11466 strikt eingehalten und zur Herstellung der matrixangepassten Kalibrierlösungen wurden ausnahmslos Metalle bekannter Reinheit oder zertifizierte kommerzielle Standardlösungen verwendet.
Die in die statistische Auswertung gemäß ISO Guide 35 einbezogenen Mittelwerte der an den Analysen beteiligten Arbeitsgruppen sind in der Tabelle auf Seite 3 zusammengestellt. In keinem Falle wurden einzelne Mittelwerte nach Grubbs-Test (99%-Vertrauensniveau) als Ausreißer indiziert und bei den Berechnungen der zertifizierten Werte ausgeklammert.

Messreihenmittelwerte der an den Zertifizierungsanalysen beteiligten Arbeitsgruppen

(mit Königswasser gemäß DIN ISO 11466 extrahierbare Massenanteile; Angaben in mg/kg)

Lfd. Nr.	As		Cd		Co		Cr		Cu		Hg		Ni		Pb		V		Zn	
	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM
1	41,1	ET AAS	4,64	F AAS	15,9	ICP-MS	204	ICP-MS	78,3	ICP OES	6,13	ICP OES	77,9	ICP-MS	215	ICP OES	38,0	ICP-MS	545	ICP-MS
2	42,6	ICP-MS	4,68	ET AAS	16,1	F AAS	216	ET AAS	81,4	ICP OES	6,26	ICP-MS	81,9	ICP OES	216	ET AAS	39,1	ICP OES	547	ICP OES
3	42,8	ICP OES	4,71	F AAS	16,9	ET AAS	218	ICP OES	81,6	ET AAS	6,45	CV AAS	85,3	ET AAS	222	ICP-MS	40,5	ET AAS	571	F AAS
4	42,9	HG AAS	4,90	ICP-MS	17,4	ICP OES	219	ICP OES	82,2	ICP-MS	6,46	CV AAS	86,8	ICP OES	223	ICP OES	41,2	ICP OES	583	ICP OES
5	43,5	ICP OES	4,92	ICP OES	18,2	F AAS	222	ICP OES	82,8	ICP OES			87,3	ICP OES	226	ICP OES	41,7	ICP OES	585	ICP OES
6	44,2	ET AAS	5,02	ICP OES	18,4	ICP OES							87,3	F AAS						
7	45,3	ICP OES	5,03	ICP OES																
M/M	**43,2**		**4,84**		**17,2**		**216**		**81,2**		**6,32**		**84,4**		**220**		**40,1**		**566**	
s	1,35		0,164		1,03		7,2		1,76		0,156		3,81		4,6		1,56		19,2	
s/√N	0,51		0,062		0,42		3,2		0,79		0,078		1,55		2,1		0,70		8,6	

M	Messreihenmittelwert
M/M	arithmetisches Mittel der Messreihenmittelwerte
s	Standardabweichung der Messreihenmittelwerte
N	Anzahl der Messreihenmittelwerte

AM	eingesetzte Analysenmethode
CV AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
ET AAS	elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie
F AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
HG AAS	Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP OES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Hinweise zum korrekten Einsatz des Referenzmaterials

Die Bodenprobe BAM-U111 wird als Pulver mit Korngrößen < 63 µm in 100 mL – Braunglasflaschen mit jeweils (43 ± 1) g Inhalt geliefert. Sie kann im Rahmen der laborinternen Qualitätssicherung zur Verifizierung (Ermittlung der Richtigkeit und Präzision) der mit bekannten Prüfverfahren erhaltenen Analysenergebnisse sowie zur Validierung modifizierter oder neuer Verfahren eingesetzt werden.

Die zertifizierten Werte gelten für eine Analyseneinwaage von mindestens 500 mg.

Bei sachgemäßer Handhabung und Lagerung der konfektionierten Proben endet die Nutzungsdauer 3 Jahre nach Erwerb des Referenzmaterials. Damit ist nicht ausgeschlossen, dass die zertifizierten Werte auch nach diesem Zeitraum weiterhin Gültigkeit haben.

Die Probe ist während der Lagerung fest zu verschließen und bei Temperaturen unter 30 °C aufzubewahren. Vor Entnahme der Analyseneinwaagen ist die Probenflasche zwecks Rehomogenisierung des Inhalts zu schütteln. Ein längeres Stehenlassen der geöffneten Probenflasche ist im Hinblick auf einen möglichen Eintrag von Verunreinigungen zu vermeiden.

Bei der Durchführung der Extraktion mit Königswasser ist auf eine exakte Einhaltung der in der Norm DIN ISO 11466 angegebenen Vorschrift zu achten.

Die bei den Elementbestimmungen erhaltenen Analysenergebnisse sind auf die Trockenmasse der Bodenprobe zu beziehen. Der nach der Konfektionierung des Referenzmaterials ermittelte Trockenmasseanteil von 99,1 % ist lediglich als Richtwert anzusehen und – insbesondere nach mehrmaliger Materialentnahme aus der Probenflasche oder längerer Lagerung – unter Verwendung einer separaten Probeneinwaage zu überprüfen (Durchführung gemäß DIN ISO 11465).

Ein ausführlicher Zertifizierungsbericht kann bei Bedarf als PDF-Datei angefordert werden.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
12200 Berlin, 2007-10-23

Abteilung I
Analytische Chemie;
Referenzmaterialien

Prof. Dr. U. Panne
(Abteilungsleiter)

Fachgruppe I.1
Anorganisch-chemische Analytik;
Referenzmaterialien

Dr. R. Matschat
(Fachgruppenleiter)

Verkauf dieses Materials:

(Versanddatum)

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin

Tel.: 030-8104 2061
Fax: 030-8104 1117

E-Mail: sales.crm@bam.de
Internet: www.bam.de

Certified Reference Material

BAM-U111

Contaminated Soil

ausverkauft / out of stock

Certified Values

Aqua regia extractable mass fractions:
(extraction according to ISO 11466)

Element	Mass fraction in mg/kg*	Uncertainty *U* in mg/kg*
As	43.2	1.6
Cd	4.84	0.19
Co	17.2	1.0
Cr	216	9
Cu	81.2	2.3
Hg	6.32	0.22
Ni	84	4
Pb	220	7
V	40.1	1.9
Zn	566	21

* corrected for dry matter content of the soil sample at 105 °C determined according to ISO 11465

U is the expanded uncertainty (coverage factor $k = 2$), which gives a level of confidence of approximately 95 %. It was calculated according to GUM following the equation:

$$U = k \times u_{cert} = 2 \times \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2}$$

u_{cert} combined uncertainty

u_{char} uncertainty contribution calculated from the results of an in-house certification study

u_{hom} uncertainty contribution calculated from the results of the homogeneity test

Date of Certification: October 2007

Source and Preparation of the Material

The starting material for preparing CRM BAM-U111 was a sandy soil from a contaminated site in the Berlin area. The raw material was dried at ambient air to constant mass and then passed over a vibrating 2 mm screen discarding the fraction > 2 mm. The material passing the screen was ground in a ball mill (with grinding bowls and balls made of zirconia) completely to particle sizes below 63 µm. Homogenisation and bottling of the ground material was performed using a spinning riffler. The overall number of bottled units was 256.

Matrix Composition

Determination of main matrix constituents of the bottled reference material performed at BAM by semi-quantitative X-ray fluorescence analysis gave the following non-certified results:

Element	Si	Al	Ca	Fe	K	Mg
Mass Fraction in %	36.4	4.3	2.8	2.5	1.7	1.0

Further analytical results characterising the sample matrix:

Parameter	Mass Fraction in %	Analytical Method
Dry Matter Content at 105 °C	99.1	DIN ISO 11465
Loss on Ignition 550 °C	5.0	DIN 38414-3
Organic Carbon (TOC)	2.1	DIN ISO 10694
Inorganic Carbon (TIC)	0.4	DIN ISO 10694

pH values in water and $CaCl_2$ solution (according to ISO 10390): 8.7 and 8.2, respectively.

Homogeneity Test

The homogeneity of the CRM was tested with respect to aqua regia extractable mass fractions of elements. For analysis a subset of 10 bottled units was selected following the sequence of bottling. From these units sub-samples of approximately 0.5 g and 3.0 g were taken and extracted with aqua regia according to ISO 11466. Analyses of extracts were carried out under repeatability conditions by ICP OES and AAS.
The element specific standard uncertainties u_{hom}, reflecting a possible heterogeneity of the bottled samples and being a component of the combined uncertainties u_{cert}, were calculated in accordance with the statistical approaches given in ISO Guide 35 (*Reference materials – General and statistical principles for certification*).

Stability of the Material

Based on many years of experience gained at BAM with reference materials for inorganic soil analysis it can be expected that aqua regia extractable mass fractions of elements will not change under appropriate storage conditions at least within a period of 3 years. Nevertheless, stability monitoring of CRM BAM-U111 will be performed at regular intervals. If there will be any evidence of deterioration of the material, all known users will be informed by BAM.

Certification

CRM BAM-U111 was certified on the basis of analytical results obtained in four BAM working groups with eleven independent measuring facilities in total. Thereby the extraction procedure given in ISO 11466 was strictly followed and all analyses were carried out with matrix matched calibration solutions prepared either from metals of well-defined purity or from commercial solutions with certified element concentrations.
All calculations were performed in accordance with ISO Guide 35. Individual data sets were not rejected because none of them could be identified as an outlier by a Grubbs test (with a level of confidence of 99 %). The mean values for the aqua regia extractable mass fractions of the elements under investigation obtained by the working groups participating in the certification exercise are given in the table on page 3.

Results of BAM working groups participating in certification analyses of CRM BAM-U111

(with aqua regia according to ISO 11466 extractable mass fractions; values are given in mg/kg)

cont. no.	As		Cd		Co		Cr		Cu		Hg		Ni		Pb		V		Zn	
	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM	M	AM
1	41.1	ET AAS	4.64	F AAS	15.9	ICP-MS	204	ICP-MS	78.3	ICP OES	6.13	ICP OES	77.9	ICP-MS	215	ICP OES	38.0	ICP-MS	545	ICP-MS
2	42.6	ICP-MS	4.68	ET AAS	16.1	F AAS	216	ET AAS	81.4	ICP OES	6.26	ICP-MS	81.9	ICP OES	216	ET AAS	39.1	ICP OES	547	ICP OES
3	42.8	ICP OES	4.71	F AAS	16.9	ET AAS	218	ICP OES	81.6	ET AAS	6.45	CV AAS	85.3	ET AAS	222	ICP-MS	40.5	ET AAS	571	F AAS
4	42.9	HG AAS	4.90	ICP-MS	17.4	ICP OES	219	ICP OES	82.2	ICP-MS	6.46	CV AAS	86.8	ICP OES	223	ICP OES	41.2	ICP OES	583	ICP OES
5	43.5	ICP OES	4.92	ICP OES	18.2	F AAS	222	ICP OES	82.8	ICP OES			87.3	ICP OES	226	ICP OES	41.7	ICP OES	585	ICP OES
6	44.2	ET AAS	5.02	ICP OES	18.4	ICP OES							87.3	F AAS						
7	45.3	ICP OES	5.03	ICP OES																
M/M	**43.2**		**4.84**		**17.2**		**216**		**81.2**		**6.32**		**84.4**		**220**		**40.1**		**566**	
s	1.35		0.164		1.03		7.2		1.76		0.156		3.81		4.6		1.56		19.2	
s/√N	0.51		0.062		0.42		3.2		0.79		0.078		1.55		2.1		0.70		8.6	

M	individual working group mean
M/M	arithmetic mean of individual working group means
s	standard deviation of individual working group means
N	number of individual working group means

AM	used analytical method
CV AAS	cold vapour atomic absorption spectrometry
ET AAS	electrothermal atomic absorption spectrometry
F AAS	flame atomic absorption spectrometry
HG AAS	hydride generation atomic absorption spectrometry
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry

Recommendations for Correct Use and Storage

The CRM BAM - U111 is available as a powder with particle sizes below 63 µm and is supplied in 100 ml brown glass bottles containing (43 ± 1) g.

The material is intended for the verification of analytical results obtained by standardised procedures as well as for the validation of modified or new analytical methods.

The certified values are valid for a minimum sample intake per analysis of at least 500 mg.

The expiry date is three years after the date of shipment provided the sample will be stored at a temperature below 30 °C in a dust-free and dry environment avoiding any kind of contamination. The validity of certified values may be extended as further evidence of stability becomes available.

The material should be used as it is from the bottle. However, before taking a sub-sample a re-homogenisation by manual shaking of the closed bottle is strongly recommended. The bottle shall be left unclosed as shortly as possible.

When extracting the sample with aqua regia the analytical protocol prescribed by ISO 11466 must strictly be followed. All analytical results have to be corrected for dry matter content of the material which should be determined according to ISO 11465 using a separate sub-sample.

A detailed certification report (in German) is available as pdf-file on request.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
D-12200 Berlin, Germany, 2007-10-23

Department I
Analytical Chemistry;
Reference Materials

Division I.1
Inorganic Chemical Analysis;
Reference Materials

Prof. Dr. U. Panne
(Head of Department)

Dr. R. Matschat
(Head of Division)

Supply of this Reference Material:

(Shipment Date)

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11
D- 12489 Berlin, Germany

Phone: +49 30 8104 2061
Fax: +49 30 8104 1117

E-mail: sales.crm@bam.de
Internet: www.bam.de