BERICHT

ausverkauft / out of stock

zur

Zertifizierung der mit Königswasser extrahierbaren Gehalte der Elemente

As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V und Zn

in einer Bodenprobe

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-U111

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachgruppe I.1: Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien
Richard-Willstätter-Str. 11
12489 Berlin

Oktober 2007

Koordinator:	Dr. Holger Scharf (BAM-I.1)
Auswertung u. Bericht:	Dr. Holger Scharf (BAM-I.1)
	Dr. Wolfram Bremser (BAM-I.4)

Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt die Herstellung sowie die analytischen Untersuchungen zur Charakterisierung und Zertifizierung der Bodenprobe BAM-U111.
Die zertifizierten Werte für die mit Königswasser extrahierbaren Massenanteile der analysierten Elemente (Extraktion nach DIN ISO 11466) sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

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 mit dem Faktor $k = 2$ erweiterte kombinierte Unsicherheit u_{zert}, ermittelt nach:

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

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

u_{hom} durch die Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag

Das zertifizierte Referenzmaterial wird als Pulver mit Korngrößen unter 63 µm in Braunglasflaschen mit jeweils (43 ± 1) g Inhalt angeboten. Es 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 Probe endet die zugesicherte Mindesthaltbarkeit 3 Jahren nach Erwerb des Referenzmaterials.

Verwendete Abkürzungen

(soweit nicht in den einzelnen Abschnitten des Berichtes erläutert)

CV AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (cold vapour atomic absorption spectrometry)
ET AAS	elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie
F AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
HG AAS	Hydrid- Atomabsorptionsspektrometrie (hydride generation atomic absorption spectrometry)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP OES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
KW	Königswasser
M	Messreihenmittelwert
M(AG)	Mittelwert bei Berücksichtigung aller Einzelwerte einer an den Zertifizierungsanalysen beteiligten Arbeitsgruppe (AG)
M/M	arithmetisches Mittel der Messreihenmittelwerte
N	Anzahl der Mittelwerte M(AG)
n	Anzahl der Einzelergebnisse einer Arbeitsgruppe
RSD	relative Standardabweichung (relative standard deviation)
SD	Standardabweichung (standard deviation)
TS	Trockensubstanzgehalt nach DIN ISO 11465

Inhalt

	Seite
1. Hintergrund des Zertifizierungsprojektes	1
2. Beschreibung der Probe	1
2.1 Ausgangsmaterial	1
2.2 Probenpräparation	1
2.3 Charakterisierung der Probenmatrix	2
3. Homogenitätsprüfung	2
4. Stabilität des Referenzmaterials	3
5. Zertifizierung	3
5.1 Durchführung der Zertifizierungsanalysen	3
5.2 Eingesetzte analytische Methoden	4
5.3 Statistische Auswertung	4
5.4 Zertifizierte Werte mit Angabe ihrer Unsicherheit	6
6. Zusätzliche Informationen	7
7. Hinweise für den Benutzer	7
8. Literatur	8
Anhang 1: Tabellarische Zusammenstellung und grafische Darstellung der individuellen Analysenergebnisse für die mit Königswasser gemäß DIN ISO 11466 extrahierbaren Massenanteile	9
Anhang 2: Ergebnisse der Homogenitätsprüfung	19

1. Hintergrund des Zertifizierungsprojektes

Die Bestimmung der Elementgehalte von Böden gehört zu den am häufigsten nachgefragten Dienstleistungen der auf dem Gebiet der Umweltanalytik tätigen Prüflaboratorien. Diese sind nicht zuletzt aufgrund gesetzlicher Regelungen (Bundes-Bodenschutz- und Altlasten-verordnung [1]) sowie im Hinblick auf die Erfüllung der Anforderungen an eine Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025 [2] verpflichtet, die Zuverlässigkeit (Richtigkeit und Reproduzierbarkeit) der erhaltenen Analysenergebnisse zu gewährleisten. Das erfordert umfangreiche Maßnahmen der internen und externen Qualitätssicherung, zu denen im Hinblick auf die geforderte Rückführung der Messergebnisse auf anerkannte Bezugsnormale die regelmäßige Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM) gehört.
Beim Einsatz von ZRM ist zu beachten, dass diese den in der Routine zu untersuchenden Proben bzgl. der Analytgehalte sowie der Matrixzusammensetzung weitestgehend angepasst sein müssen. In Anbetracht der großen Variationsbreite von Böden hinsichtlich ihrer mineralischen Bestandteile, der Gehalte an organischen Stoffen sowie der anthropogen eingetragenen Verunreinigungen ergibt sich somit ganz zwangsläufig die Forderung nach Bereitstellung einer möglichst breiten Palette unterschiedlicher Boden-Referenzmaterialien.

Mit der im vorliegenden Bericht beschriebenen Zertifizierung der Bodenprobe BAM-U111 soll ein Beitrag zur Erweiterung des Angebotes von ZRM für die anorganische Bodenanalytik geleistet werden. Ziel war die Ermittlung von Referenzwerten für die mit Königswasser extrahierbaren Massenanteile der Elemente As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V und Zn.
Bei der Auswahl der zu zertifizierenden Parameter wurde dem Umstand Rechnung getragen, dass die Bestimmung der Elementgehalte von Böden nach Extraktion mit Königswasser gemäß DIN ISO 11466 [3] im Hinblick auf die Bewertung von umweltrelevanten Schadstoff-belastungen in der täglichen Praxis von Prüflaboratorien nicht nur in Deutschland eine immer größere Rolle spielt und in zahlreichen nationalen und internationalen Verordnungen gefordert wird.

Die Zertifizierung der Bodenprobe BAM-U111 erfolgte auf der Grundlage der relevanten ISO-Richtlinien [4 - 6] sowie des Leitfadens für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien [7].

Sowohl die präparativen Arbeiten als auch alle analytischen Untersuchungen zur Charakterisierung und Zertifizierung der Bodenprobe BAM-U111 wurden innerhalb der Abteilung I „Analytische Chemie; Referenzmaterialien“ der Bundesanstalt für Material-forschung und -prüfung (BAM) durchgeführt. Die Zertifizierung der mit Königswasser gemäß DIN ISO 11466 extrahierbaren Massenanteile der interessierenden Elemente erfolgte auf der Grundlage von Analysenergebnissen, die in vier Arbeitsgruppen (AGs) der Fachgruppe I.1 „Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“ erhalten wurden.

2. Beschreibung der Probe

2.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Referenzmaterials BAM-U111 diente ein sandiger Boden, der im Sommer 2005 auf einer Altlastenfläche im Berliner Raum aus einem Haufwerk (Sanierungsaushub) entnommen wurde.

2.2 Probenpräparation

Das feldfeuchte Ausgangsmaterial (ca. 40 kg) wurde zunächst an der Luft bis zur Gewichts-konstanz getrocknet und anschließend der Feinbodenanteil (< 2 mm) abgesiebt. Danach

erfolgte das vollständige Aufmahlen dieser Siebfraktion bis auf Korngrößen < 63 µm mit Hilfe einer Planeten-Kugelmühle mit Zirkonoxid-Mahlwerkzeugen (*pulverisette 5*, Fa. Fritsch).
Homogenisierung und Konfektionierung des Mahlgutes wurden im März 2006 mit Hilfe eines Rotations-Probenteilers mit 8 Fallrohren (*laborette 27*, Fa. Fritsch) nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („cross-riffling“ [8]) durchgeführt. Insgesamt wurden 256 Einzelproben mit jeweils (43 ± 1) g in 100 ml-Braunglasflaschen mit Schraubverschluss und PE-Dichtung abgefüllt. Die Lagerung erfolgte anschließend bei Raumtemperatur; ab Mai 2007 wurden dann für eine systematische Stabilitätsprüfung jeweils zwei konfektionierte Einzelproben bei Temperaturen von -20 °C bzw. +40 °C eingelagert (siehe Abschnitt 5).

2.3 Charakterisierung der Probenmatrix

Mittels halbquantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden für die Hauptbestandteile der konfektionierten Bodenprobe die folgenden, nicht zertifizierten Gesamtgehalte (bezogen auf die Trockenmasse der Probe bei 105 °C) 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%.
Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Charakterisierung der Bodenprobe BAM-U111 sind nachstehend zusammengefasst:

Parameter	Massenanteil in %	Bestimmungsverfahren
Trockensubstanz bei 105 °C	99,1	DIN ISO 11465 [9]
Glühverlust bei 550 °C	5,0	DIN 38414-3 [10]
organischer Kohlenstoff (TOC)	2,1	DIN ISO 10694 [11]
anorganischer Kohlenstoff (TIC)	0,4	DIN ISO 10694 [11]

Die nach DIN ISO 10390 [12] ermittelten pH-Werte lagen bei 8,7 (in Wasser) bzw. bei 8,2 (in $CaCl_2$-Lösung).

3. Homogenitätsprüfung

Die Homogenitätsprüfung der Bodenprobe BAM-U111 bzgl. der mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalte erfolgte an zufällig ausgewählten konfektionierten Einzelproben, wobei unterschiedliche Probeneinwaagen verwendet wurden.

Variante A: 10 Probenflaschen, aus denen jeweils 2 Teilmengen von ca. 3 g entnommen und extrahiert wurden. Die Extraktion erfolgte in einer offenen Rückfluss-Apparatur nach dem Normverfahren DIN ISO 11 466 [3].

Variante B: 9 Probenflaschen, aus denen jeweils 2 Teilmengen von ca. 0,5 g entnommen und extrahiert wurden. Die Extraktion erfolgte mit 4,5 ml HCl und 1,5 ml HNO_3 unter Druck (geschlossenes Gefäß) in einer Mikrowellen-Apparatur (*Multiwave 3000*, Fa. Anton Paar) bei ca. 180 °C.

In Abhängigkeit von den zu bestimmenden Elementen wurden zur Analyse der Extrakte die AAS und die ICP OES eingesetzt, wobei bei der Optimierung der Messbedingungen nicht die Richtigkeit sondern die Präzision der Ergebnisse im Vordergrund stand. Dadurch sowie aufgrund der veränderten Extraktionsbedingungen bei Verwendung einer Mikrowellen-Apparatur ergaben sich ganz zwangsläufig gewisse Unterschiede zwischen den erhaltenen

Analysenergebnissen und den zertifizierten Werten für die bei Einsatz des Normverfahrens [3] mit Königswasser extrahierbaren Massenanteile. Die Ergebnisse der Homogenitätsprüfung sind im Anhang 2 zusammengestellt; die Probennummer gibt dabei die Reihenfolge der Abfüllung wieder.
Die statistische Auswertung erfolgte mit Hilfe der einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA). Dabei wurden die Streuungen der Analysenergebnisse "innerhalb" der Proben mit denen "zwischen" den Proben verglichen und nach den im ISO Guide 35 [6] beschriebenen Algorithmen für jedes Element ein durch mögliche Probeninhomogenitäten bedingter Unsicherheitsbeitrag u_{hom} berechnet. Die entsprechenden, auf den jeweiligen zertifizierten Massenanteil bezogenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, wobei in jedem Falle der größere der beiden im Anhang 2 angegebenen prozentualen Unsicherheitsbeiträge u_{hom} (Probeneinwaage 0,5 g bzw. 3 g) berücksichtigt wurde:

Element	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
u_{hom} in % (bezogen auf den zertifizierten Massenanteil)	0,72	0,97	0,67	0,95	0,43	0,95	0,59	0,82	1,12	0,69

4. 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. Die Berücksichtigung eines spezifischen Beitrags zur Gesamtunsicherheit der zertifizierten Werte, der eventuellen Instabilitäten der Probe Rechnung trägt, wurde daher nicht als erforderlich angesehen.

Bei einer Lagerung der Bodenprobe bei Temperaturen unter 30 °C beträgt die Mindesthaltbarkeit 3 Jahre (ab Verkaufsdatum). Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich diese Frist im Ergebnis des im Abstand von zunächst jeweils einem Jahr (beginnend im Mai 2008) geplanten Stabilitätsmonitorings verlängert. Sollte aufgrund der bei den Kontrollanalysen erhaltenen Ergebnisse eine längere Nutzungsdauer der Bodenprobe BAM-U111 zugesichert werden können, wird die BAM alle Käufer dieses zertifizierten Referenzmaterials entsprechend informieren.

5. Zertifizierung

5.1 Durchführung der Zertifizierungsanalysen

Die Analysen zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-U111 wurden im Zeitraum von Mai bis September 2006 in vier Arbeitsgruppen der Fachgruppe I.1 „Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“ durchgeführt.
Da es sich bei den mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalten von Bodenproben um verfahrensdefinierte Parameter handelt, erfolgten die Extraktionen unter strikter Einhaltung der in der DIN ISO 11466 [3] festgelegten Vorschrift. Die ermittelten Massenanteile wurden auf die nach DIN ISO 11465 [9] bestimmte Trockenmasse der Bodenprobe bei 105 °C bezogen.

5.2 Eingesetzte analytische Methoden

Für die Durchführung der Analysen der Königswasserextrakte standen den beteiligten Arbeitsgruppen insgesamt 11 unabhängige Messplätze zur Verfügung, denen die in den Tabellen des Anhangs 1 angegebenen Nummern (AG-Codes) zugeordnet wurden.
Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wurden ausnahmslos Metalle bekannter Reinheit oder kommerziell erhältliche Standardlösungen mit zertifizierten Elementkonzentrationen verwendet. Bei der Analyse der Königswasserextrakte mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES) erfolgte eine Anpassung der Kalibrierlösungen an die Probenlösungen sowohl bzgl. der Konzentrationen an HCl und HNO_3 als auch der Matrixelemente Al, Ca, Fe, K und Mg. Bei Einsatz der Atomabsorptionsspektrometrie wurden die Kalibrierlösungen bzgl. der Säuren angepasst bzw. Analysen nach dem Standard-Additionsverfahren durchgeführt.

5.3 Statistische Auswertung

Die von den beteiligten Arbeitsgruppen erhaltenen Analysenergebnisse sind – für jeden der zu bestimmenden Parameter nach aufsteigenden Mittelwerten sortiert – in den Tabellen des Anhangs 1 zusammengestellt. Die in den grafischen Darstellungen den Mittelwerten zugeordneten Balken geben dabei die jeweilige Wiederholstandardabweichung $SD/\sqrt{n}$ wieder, bei den eingezeichneten zertifizierten Werten kennzeichnen sie deren erweiterte Unsicherheit.

Bei der Auswertung der Ergebnisse der Zertifizierungsanalysen, die mit Hilfe des Programms *SoftCRM* [13] erfolgte, wurde aufgrund der geringen Anzahl von Wiederholungsanalysen an ein und derselben konfektionierten Einzelprobe auf die Durchführung des Cochran-Tests zur Ermittlung von Ausreißern bzgl. der Varianz verzichtet. Als Ausreißer bzgl. des Mittelwertes M(AG) wurden mittels Grubbs-Test lediglich ein Wert für Cr (AG-Code 06) und ein Wert für Cu (AG-Code 07) mit einer statistischen Sicherheit von 95 % indiziert. Beide Werte wurden jedoch auf einem höheren Konfidenzniveau nicht mehr als Ausreißer ausgewiesen und deshalb bei der statistischen Auswertung ebenfalls berücksichtigt.
Die Berechnung der zertifizierten Werte erfolgte in allen Fällen auf der Grundlage der Mittelwerte M(AG), für die die Annahme einer Normalverteilung durch den Kolmogorov-Smirnov-Test nicht widerlegt wurde.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Dabei sind

M/M(AG)	arithmetisches Mittel der Mittelwerte M(AG),
N	Anzahl der Mittelwerte M(AG),
u_R	Standardabweichung des Mittelwertes der Mittelwerte M(AG) (SD/√N; siehe Anhang 1);
u_r	mittlere Wiederholstandardabweichung bei Berücksichtigung aller aus Doppelbestimmungen ermittelten Messreihenmittelwerte:

$$u_r = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (SD_i)^2 / 2 \cdot n}$$

Zusätzlich werden der durch Inhomogenitäten der Bodenprobe bedingte Unsicherheitsbeitrag u_{hom} (siehe hierzu auch Abschnitt 4) sowie die entsprechend dem ISO-Leitfaden GUM [14] berechnete kombinierte Unsicherheit u_{zert} angegeben.

Mit Königswasser extrahierbare Massenanteile der Bodenprobe BAM-U111 (Extraktion nach DIN ISO 11466):

Element	M/M(AG)*	N	u_R*	u_r*	u_{hom}*	u_{zert}*
As	43,20	7	0,5090	0,5296	0,3110	0,7977
Cd	4,843	7	0,0618	0,0468	0,0470	0,0906
Co	17,16	6	0,4192	0,1844	0,1150	0,4722
Cr	215,8	5	3,2127	1,8350	2,0501	4,2298
Cu	81,24	5	0,7856	0,7054	0,3493	1,1121
Hg	6,323	4	0,0778	0,0439	0,0601	0,1077
Ni	84,41	6	1,5540	0,5894	0,4980	1,7350
Pb	220,4	5	2,0562	1,3986	1,8073	3,0741
V	40,08	5	0,6980	0,3978	0,4489	0,9203
Zn	566,0	5	8,6049	4,2945	3,9054	10,3798

***** Massenanteile und Unsicherheitsbeiträge in mg/kg Trockensubstanz

5.4 Zertifizierte Werte mit Angabe ihrer Unsicherheit

Die zertifizierten Massenanteile der Bodenprobe BAM-U111 entsprechen den arithmetischen Mittelwerten der in die statistische Auswertung einbezogenen Mittelwerte M(AG).

Die Berechnung der erweiterten Unsicherheiten *U* der zertifizierten Werte erfolgte nach

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

mit $u_{char}^2 = u_R^2 + u_r^2$. Durch die Erweiterung der kombinierten Unsicherheiten u_{zert} um den Faktor $k = 2$ ergibt sich dabei ein Konfidenzniveau von 95 %.

Die nachfolgend tabellierten zertifizierten Massenanteile sowie deren erweiterte Unsicherheiten wurden nach den in [15] festgelegten Regeln gerundet; die angegebenen Werte beziehen sich auf die bei 105 °C gemäß DIN ISO 11465 [9] ermittelte Trockenmasse der Bodenprobe.

Zertifizierte Königswasser-extrahierbare Massenanteile (Extraktion nach 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

6. Zusätzliche Informationen

Ein Teil der konfektionierten Proben des Referenzmaterials BAM-U111 wurde im September 2006 für einen Ringversuch zur Kompetenzbewertung von Prüflaboratorien bereitgestellt. Zu bestimmen waren wie bei den BAM-internen Zertifizierungsanalysen die mit Königswasser gemäß DIN ISO 11466 extrahierbaren Massenanteile. Gefordert wurde von jedem Teilnehmer die Extraktion und Analyse von zwei Teilproben, die Ergebnisse sollten auf den bei 105 °C ermittelten Trockensubstanzanteil der Bodeprobe bezogen werden.
Die Auswertung dieses Ringversuchs erfolgte nach den in der DIN 38402-45 [16] beschriebenen robusten Verfahren; die erhaltenen statistischen Kenndaten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Wie zu erkennen ist, weicht für keines der Elemente der Gesamtmittelwert des Ringversuchs signifikant vom zertifizierten Wert ab.

Element	X in mg/kg	s_R in mg/kg	s_r in mg/kg	N
As	43,0	3,92	0,66	80
Cd	4,76	0,443	0,080	80
Co	17,2	1,59	0,28	62
Cr	215	16,9	3,0	80
Cu	81,2	4,60	0,94	80
Hg	6,35	0,750	0,113	80
Ni	83,6	6,16	0,93	80
Pb	218	13,8	3,2	80
V	40,0	5,71	0,84	60
Zn	569	32,6	6,2	80

X Gesamtmittelwert des Ringversuches (HAMPEL-Schätzer)

s_R Vergleichsstandardabweichung (berechnet nach der Q-Methode)

s_r Wiederholstandardabweichung (berechnet nach der Q-Methode)

N Anzahl der Ringversuchsteilnehmer

7. Hinweise für den Benutzer

Die Bodenprobe BAM-U111 wird als Pulver mit Korngrößen unter 63 µm in Braunglasflaschen mit jeweils (43 ± 1) g Inhalt geliefert. Das zertifizierte Referenzmaterial 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 der Bodenanalytik 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 [3] 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 Gehalt an Trockensubstanz von 99,1 % ist dabei 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 [9]).

8. Literatur

[1] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999; BGBl. 1999 Teil I, Nr. 36, S. 1554 - 1582

[2] DIN EN ISO/IEC 17025 (2005): Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien

[3] DIN ISO 11466 (1997): Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente

[4] ISO Guide 31 (2000): Reference materials – Contents of certificates and labels

[5] ISO Guide 34 (2000): General requirements for the competence of reference material producers

[6] ISO Guide 35 (2006): Reference materials - General and statistical principles for certification

[7] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien, 2006

[8] A.M.H. van der Veen and D.A.G. Natter: Sample preparation from bulk samples: an overview, *Fuel Processing Technology*, 36 (1993) 1 - 7

[9] DIN ISO 11465 (1996): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse. Gravimetrisches Verfahren

[10] DIN 38414-3 (1985): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (S 3)

[11] DIN ISO 10694 (1996): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung

[12] DIN ISO 10390 (2005): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes

[13] G. Bonas, M. Zervou, T. Papaeoannou and M. Lees: “SoftCRM”: a new software for the Certification of Reference Materials, *Accred Qual Assur*, 8 (2003) 101-107

[14] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, 1993

[15] DIN 1333 (1992): Zahlenangaben

[16] DIN 38402-45 (2002): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A 45)

Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **As**

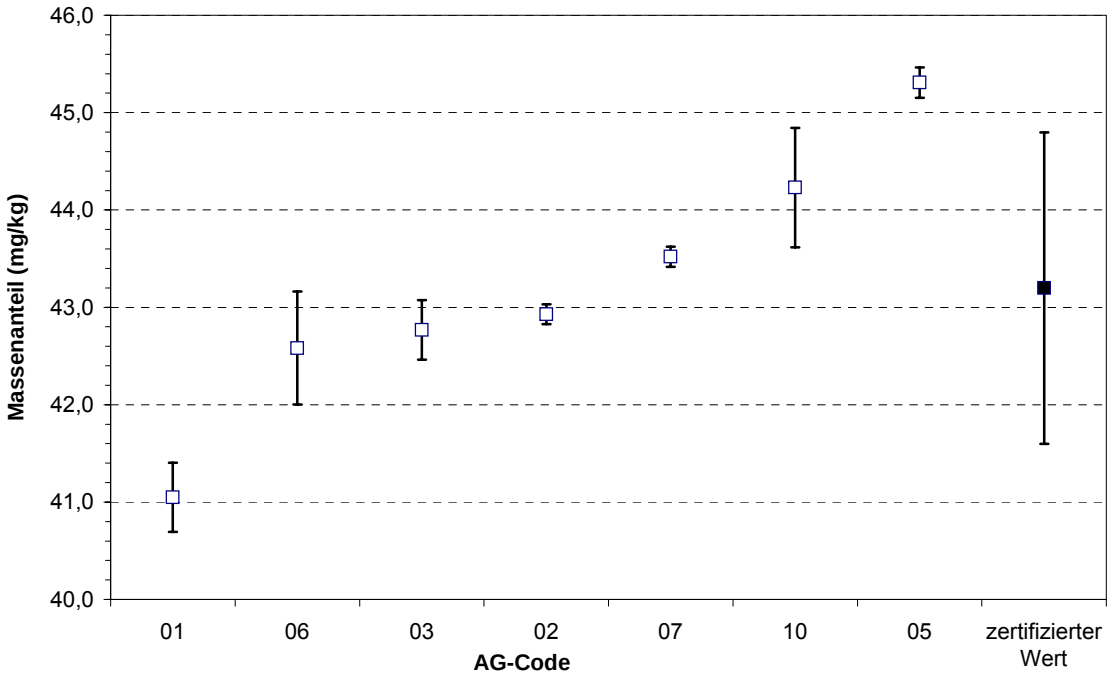
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
01	1	41,84	40,38		41,11	1,032				ET AAS
	2	41,45	40,52		40,99	0,658	**41,05**	0,710	0,355	ET AAS
06	1	40,18	41,85		41,02	1,181				ICP-MS
	2	42,42	43,72		43,07	0,919				ICP-MS
	3	43,41	43,91		43,66	0,354	**42,58**	1,420	0,580	ICP-MS
03	1	41,87	43,52	42,04	42,48	0,908				ICP OES
	2	44,13	41,77	44,00	43,30	1,327				ICP OES
	3	42,05	41,78		41,92	0,191				ICP OES
	4	43,57	42,96		43,27	0,431	**42,77**	0,969	0,306	ICP OES
02	1	42,87	42,94	42,99	42,93	0,060				HG AAS
	2	43,48	43,12	42,83	43,14	0,326				HG AAS
	3	42,21	42,84		42,53	0,445				HG AAS
	4	43,15	42,86		43,01	0,205	**42,93**	0,322	0,102	HG AAS
07	1	43,76	43,50		43,63	0,184				ICP OES
	2	43,26	43,56		43,41	0,212	**43,52**	0,206	0,103	ICP OES
10	1	45,99	43,40		44,70	1,831				ET AAS
	2	44,14	43,39		43,77	0,530	**44,23**	1,225	0,612	ET AAS
05	1	44,55	45,51		45,03	0,679				ICP OES
	2	45,37	45,46		45,42	0,064				ICP OES
	3	45,58	45,38		45,48	0,141	**45,31**	0,380	0,155	ICP OES

M/M(AG)	**43,20**
SD	1,347
SD/√N	0,509

* Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / As (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Cd**

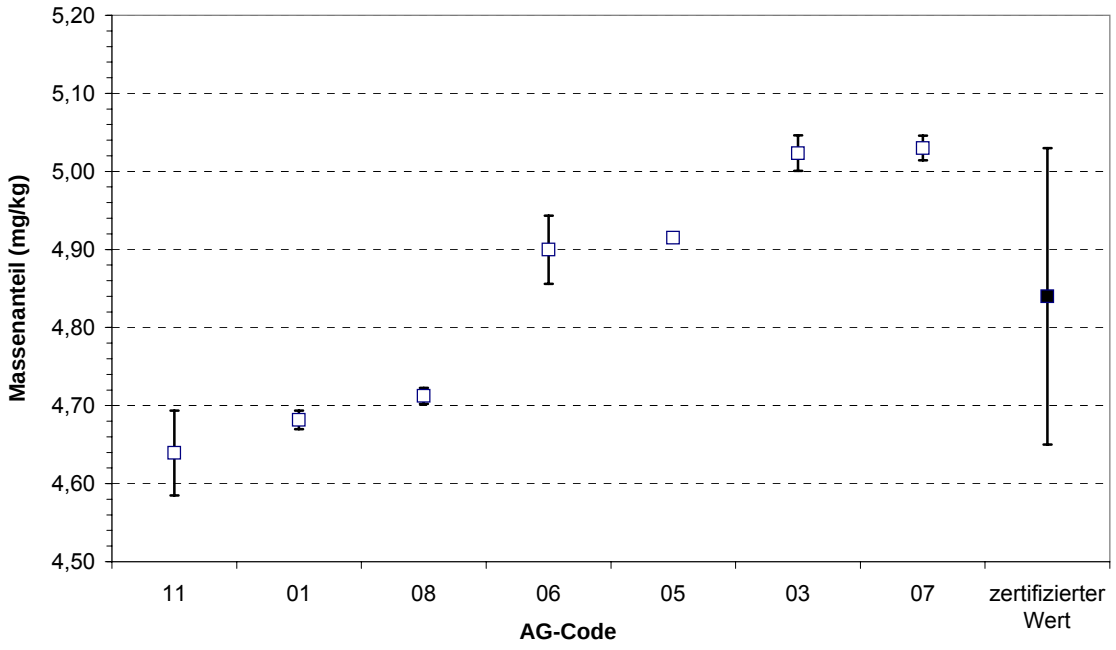
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
11	1	4,740	4,699		4,720	0,0290				F AAS
	2	4,492	4,626		4,559	0,0948	**4,639**	0,1089	0,0545	F AAS
01	1	4,729	4,657	4,668	4,685	0,0388				ET AAS
	2	4,643	4,613	4,725	4,660	0,0580				ET AAS
	3	4,67	4,708		4,691	0,0240				ET AAS
	4	4,687	4,713		4,700	0,0184	**4,682**	0,0378	0,0120	ET AAS
08	1	4,700	4,730		4,715	0,0212				F AAS
	2	4,690	4,730		4,710	0,0283	**4,713**	0,0206	0,0103	F AAS
06	1	5,099	4,817		4,958	0,1993				ICP-MS
	2	4,849	4,943		4,896	0,0666				ICP-MS
	3	4,831	4,860		4,846	0,0206	**4,900**	0,1070	0,0437	ICP-MS
05	1	4,911	4,901		4,906	0,0071				ICP OES
	2	4,913	4,927		4,920	0,0099				ICP OES
	3	4,937	4,902		4,920	0,0247	**4,915**	0,0142	0,0058	ICP OES
03	1	5,107	5,002	4,904	5,004	0,1015				ICP OES
	2	5,024	4,904	5,077	5,002	0,0886				ICP OES
	3	5,045	5,076		5,061	0,0219				ICP OES
	4	5,091	5,004		5,048	0,0615	**5,023**	0,0723	0,0229	ICP OES
07	1	5,040	5,010		5,025	0,0212				ICP OES
	2	5,000	5,070		5,035	0,0495	**5,030**	0,0316	0,0158	ICP OES

M/M(AG)	**4,843**
SD	0,1635
SD/√N	0,0618

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Cd (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Co**

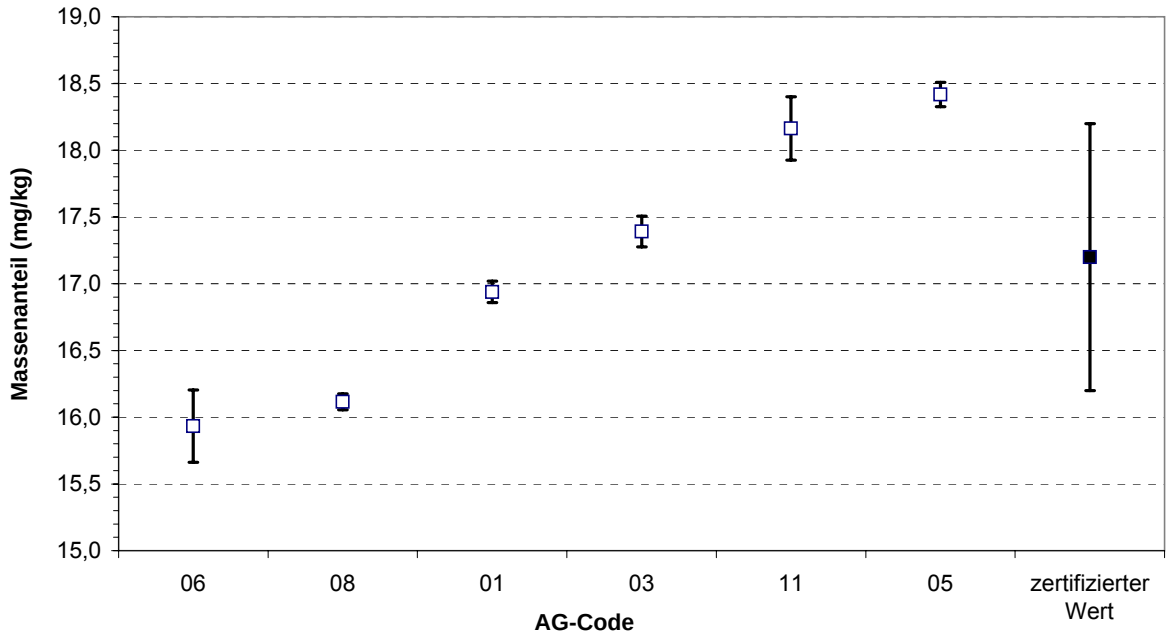
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
06	1	14,85	15,56		15,20	0,503				ICP-MS
	2	15,83	16,44		16,14	0,432				ICP-MS
	3	16,30	16,62		16,46	0,227	**15,93**	0,663	0,271	ICP-MS
08	1	16,23	16,03		16,13	0,141				F AAS
	2	16,01	16,22		16,12	0,148	**16,12**	0,119	0,059	F AAS
01	1	17,04	16,79	16,67	16,83	0,190				ET AAS
	2	16,94	16,85	16,47	16,75	0,249				ET AAS
	3	17,07	17,35		17,21	0,200				ET AAS
	4	17,04	17,16		17,10	0,084	**16,94**	0,254	0,080	ET AAS
03	1	17,62	17,60	16,98	17,40	0,364				ICP OES
	2	17,84	17,27	18,03	17,71	0,396				ICP OES
	3	17,29	17,04		17,17	0,177				ICP OES
	4	17,20	17,04		17,12	0,113	**17,39**	0,363	0,115	ICP OES
11	1	18,60	18,47		18,54	0,092				F AAS
	2	18,03	17,55		17,79	0,339	**18,16**	0,476	0,238	F AAS
05	1	18,09	18,31		18,20	0,156				ICP OES
	2	18,45	18,48		18,47	0,021				ICP OES
	3	18,77	18,41		18,59	0,255	**18,42**	0,223	0,091	ICP OES

M/M(AG)	**17,16**
SD	1,027
SD/√N	0,419

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Co (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Cr**

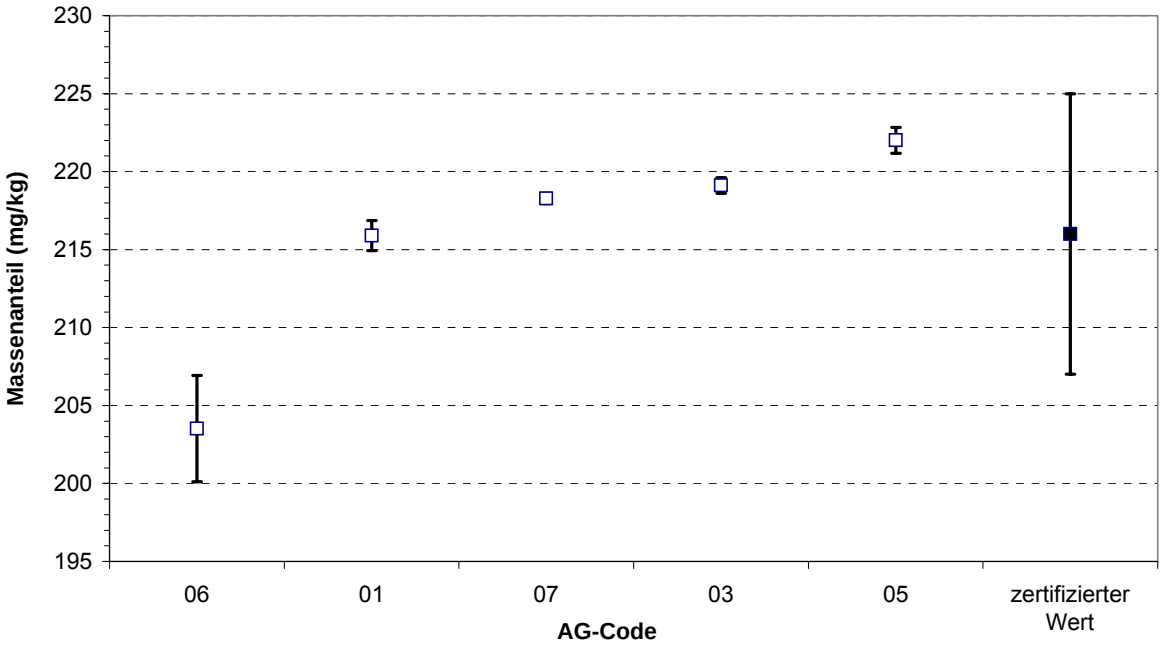
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
06	1	190,1	198,4		194,3	5,90				ICP-MS
	2	202,3	209,1		205,7	4,81				ICP-MS
	3	208,5	212,7		210,6	2,97	**203,5**	8,35	3,41	ICP-MS
01	1	215,6	212,7	214,3	214,2	1,45				ET AAS
	2	221,6	220,9	215,5	219,3	3,34				ET AAS
	3	215,7	214,8		215,3	0,64				ET AAS
	4	212,5	215,4		214,0	2,05	**215,9**	3,05	0,96	ET AAS
07	1	217,4	218,6		218,0	0,85				ICP OES
	2	218,2	218,9		218,6	0,49	**218,3**	0,65	0,32	ICP OES
03	1	219,3	219,5	218,5	219,1	0,53				ICP OES
	2	222,7	219,2	219,9	220,6	1,85				ICP OES
	3	216,7	219,2		218,0	1,77				ICP OES
	4	218,3	217,8		218,1	0,35	**219,1**	1,57	0,50	ICP OES
05	1	218,9	223,0		220,9	2,84				ICP OES
	2	219,9	223,6		221,8	2,61				ICP OES
	3	222,9	223,7		223,3	0,52	**222,0**	2,04	0,83	ICP OES

M/M(AG)	**215,8**
SD	7,18
SD/√N	3,21

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Cr (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Cu**

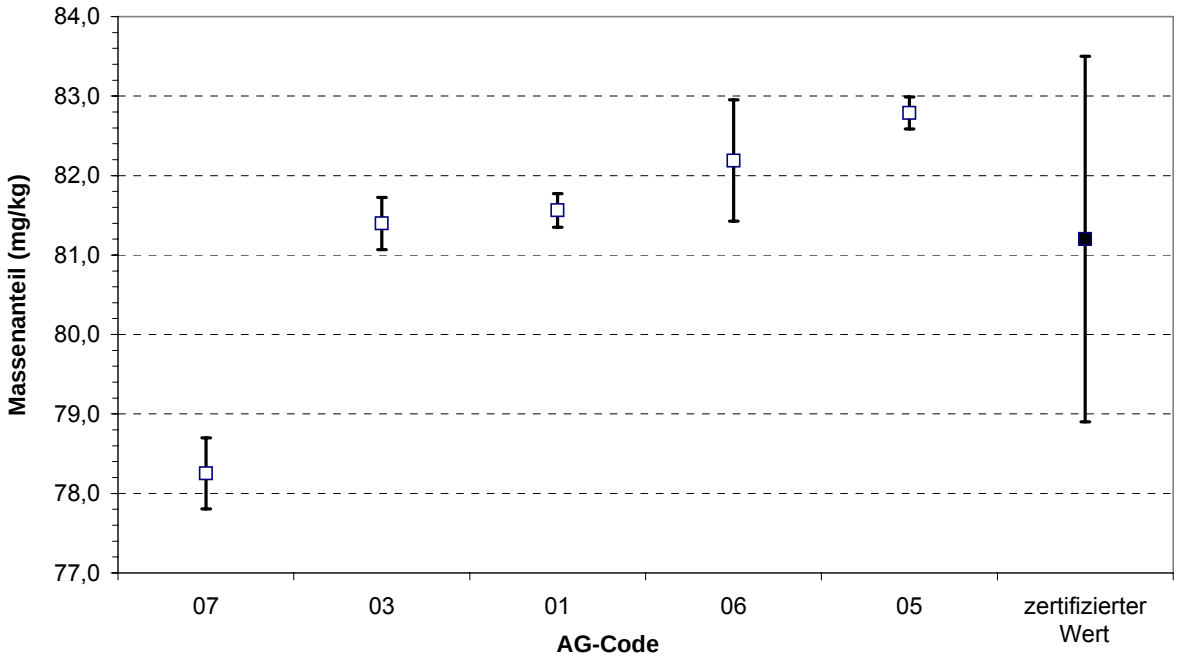
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
07	1	78,43	77,89		78,16	0,382				ICP OES
	2	77,29	79,40		78,35	1,492	**78,25**	0,896	0,448	ICP OES
03	1	83,30	82,04	81,00	82,11	1,152				ICP OES
	2	82,56	80,91	81,48	81,65	0,838				ICP OES
	3	79,71	81,56		80,64	1,308				ICP OES
	4	80,57	80,84		80,71	0,191	**81,40**	1,036	0,328	ICP OES
01	1	82,33	81,63	82,72	82,23	0,553				ET AAS
	2	81,34	81,54	80,68	81,19	0,450				ET AAS
	3	80,63	81,82		81,22	0,841				ET AAS
	4	81,88	81,07		81,47	0,576	**81,56**	0,671	0,212	ET AAS
06	1	80,73	81,17		80,95	0,314				ICP-MS
	2	81,06	82,23		81,64	0,833				ICP-MS
	3	82,14	85,80		83,97	2,586	**82,19**	1,871	0,764	ICP-MS
05	1	82,66	82,13		82,40	0,375				ICP OES
	2	83,13	82,76		82,95	0,262				ICP OES
	3	82,50	83,54		83,02	0,735	**82,79**	0,493	0,201	ICP OES

M/M(AG)	**81,24**
SD	1,757
SD/√N	0,786

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Cu (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Hg**

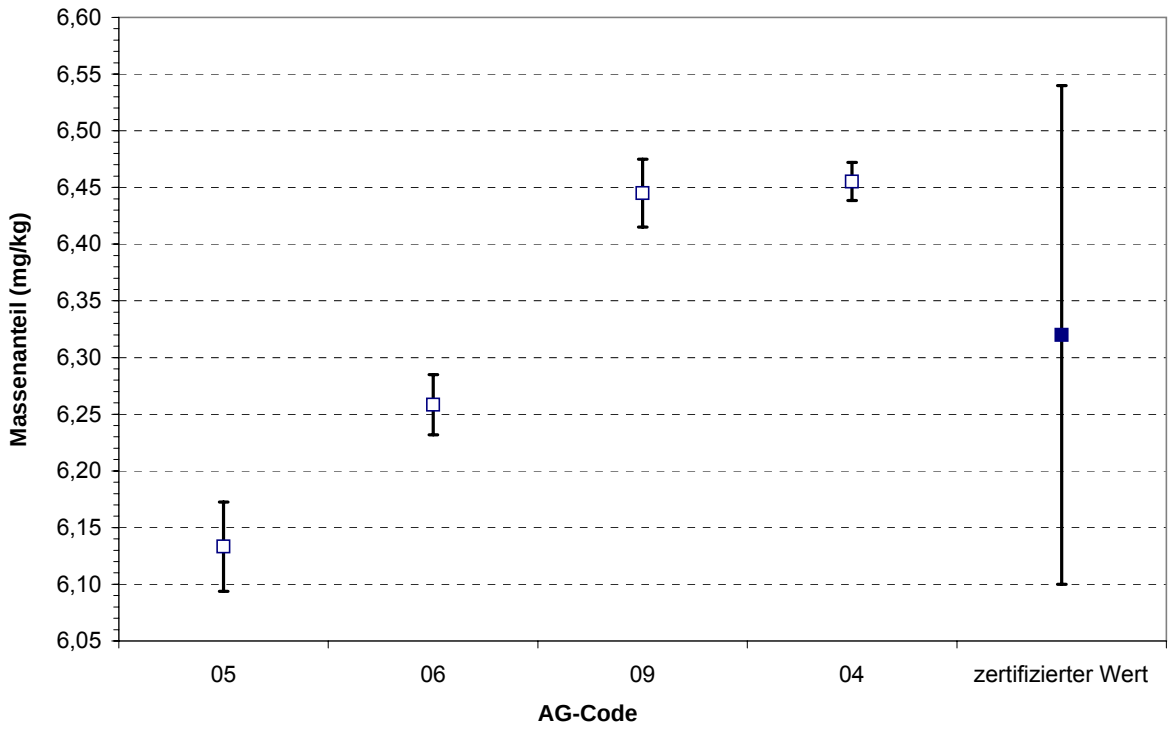
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
05	1	6,093	6,170		6,132	0,0544				ICP OES
	2	6,231	6,240		6,236	0,0064				ICP OES
	3	6,065	6,000		6,033	0,0460	**6,133**	0,0963	0,0393	ICP OES
06	1	6,326	6,241		6,284	0,0600				ICP-MS
	2	6,193	6,320		6,256	0,0900				ICP-MS
	3	6,176	6,294		6,235	0,0834	**6,258**	0,0649	0,0265	ICP-MS
09	1	6,460	6,500		6,480	0,0283				CV AAS
	2	6,460	6,360		6,410	0,0707	**6,445**	0,0597	0,0299	CV AAS
04	1	6,517	6,446	6,451	6,471	0,0396				CV AAS
	2	6,484	6,452	6,377	6,438	2,6092				CV AAS
	3	6,353	6,497		6,425	0,1018				CV AAS
	4	6,479	6,496		6,488	0,0120	**6,455**	0,0530	0,0168	CV AAS

M/M(AG)	**6,323**
SD	0,1555
SD/√N	0,0778

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Hg (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Ni**

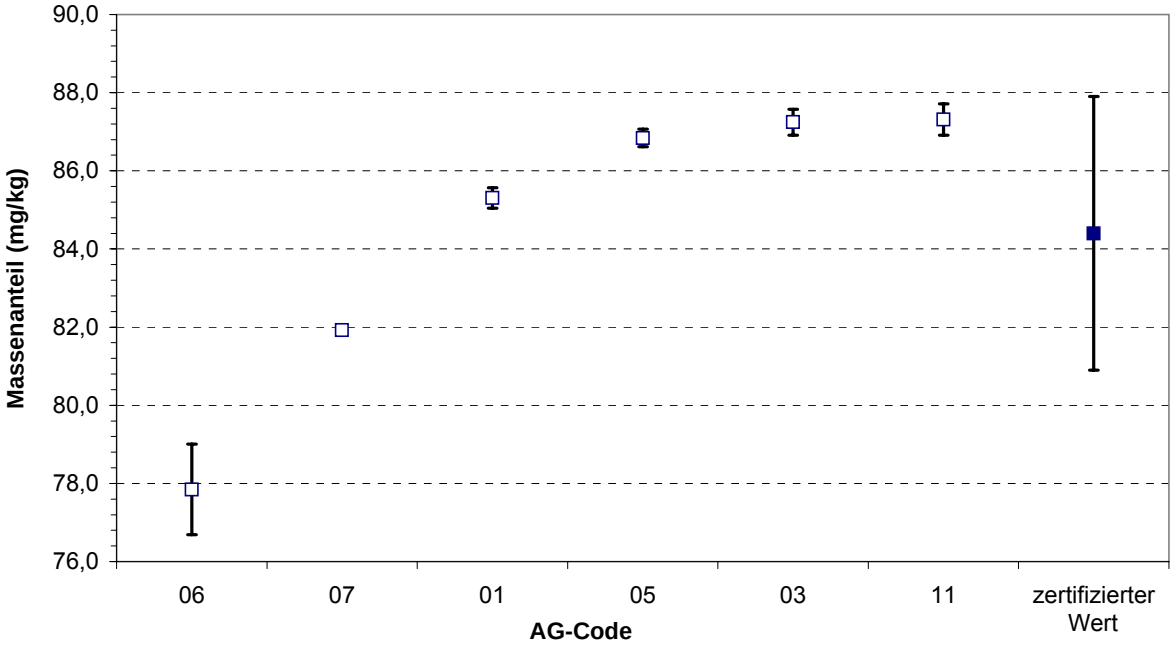
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
06	1	73,14	76,27		74,70	2,211				ICP-MS
	2	77,49	79,84		78,66	1,660				ICP-MS
	3	79,53	80,82		80,17	0,911	**77,85**	2,843	1,160	ICP-MS
07	1	81,63	81,97		81,80	0,240				ICP OES
	2	82,04	82,05		82,05	0,007	**81,92**	0,198	0,099	ICP OES
01	1	84,77	84,52	85,43	84,91	0,468				ET AAS
	2	84,11	85,75	84,47	84,77	0,861				ET AAS
	3	85,28	85,93		85,61	0,461				ET AAS
	4	86,59	86,22		86,41	0,264	**85,31**	0,825	0,261	ET AAS
05	1	86,17	86,50		86,34	0,233				ICP OES
	2	87,73	87,17		87,45	0,396				ICP OES
	3	86,88	86,60		86,74	0,198	**86,84**	0,552	0,225	ICP OES
03	1	87,00	86,87		86,94	0,092				ICP OES
	2	88,57	87,59		88,08	0,693				ICP OES
	3	86,70	85,51		86,11	0,841				ICP OES
	4	88,02	87,70		87,86	0,226	**87,25**	0,940	0,332	ICP OES
11	1	86,34	87,45		86,90	0,785				F AAS
	2	87,18	88,29		87,74	0,785	**87,32**	0,804	0,402	F AAS

M/M(AG)	**84,41**
SD	3,807
SD/√N	1,554

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Ni (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Pb**

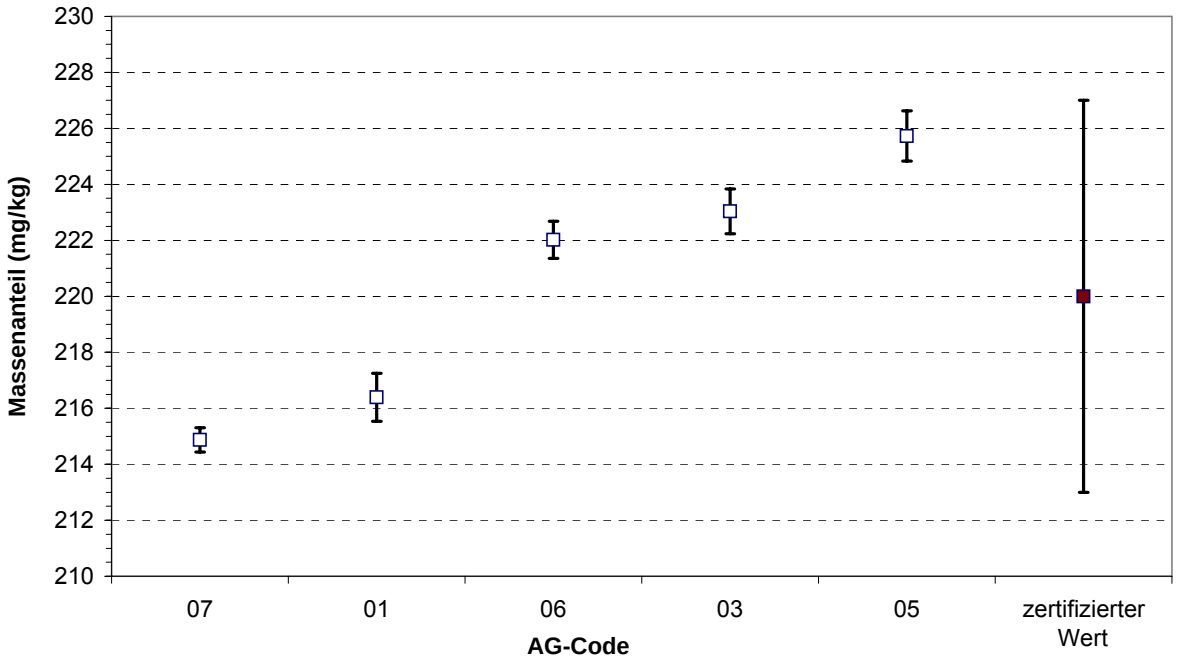
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
07	1	213,8	214,7		214,3	0,64				ICP OES
	2	215,1	215,9		215,5	0,57	**214,9**	0,87	0,44	ICP OES
01	1	215,1	212,7	215,4	214,4	1,48				ET AAS
	2	217,1	220,1	217,1	218,1	1,73				ET AAS
	3	216,8	221,2		219,0	3,11				ET AAS
	4	213,1	215,3		214,2	1,56	**216,4**	2,72	0,86	ET AAS
06	1	223,3	220,8		222,1	1,77				ICP-MS
	2	221,0	224,1		222,6	2,19				ICP-MS
	3	220,0	222,9		221,5	2,05	**222,0**	1,63	0,67	ICP-MS
03	1	225,5	222,8	220,4	222,9	2,55				ICP OES
	2	226,9	223,7	226,2	225,6	1,68				ICP OES
	3	221,0	221,3		221,2	0,21				ICP OES
	4	223,0	219,6		221,3	2,40	**223,0**	2,53	0,80	ICP OES
05	1	223,7	222,3		223,0	1,03				ICP OES
	2	227,3	226,9		227,1	0,28				ICP OES
	3	227,7	226,5		227,1	0,88	**225,7**	2,19	0,90	ICP OES

M/M(AG)	**220,4**
SD	4,60
SD/√N	2,06

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Pb (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **V**

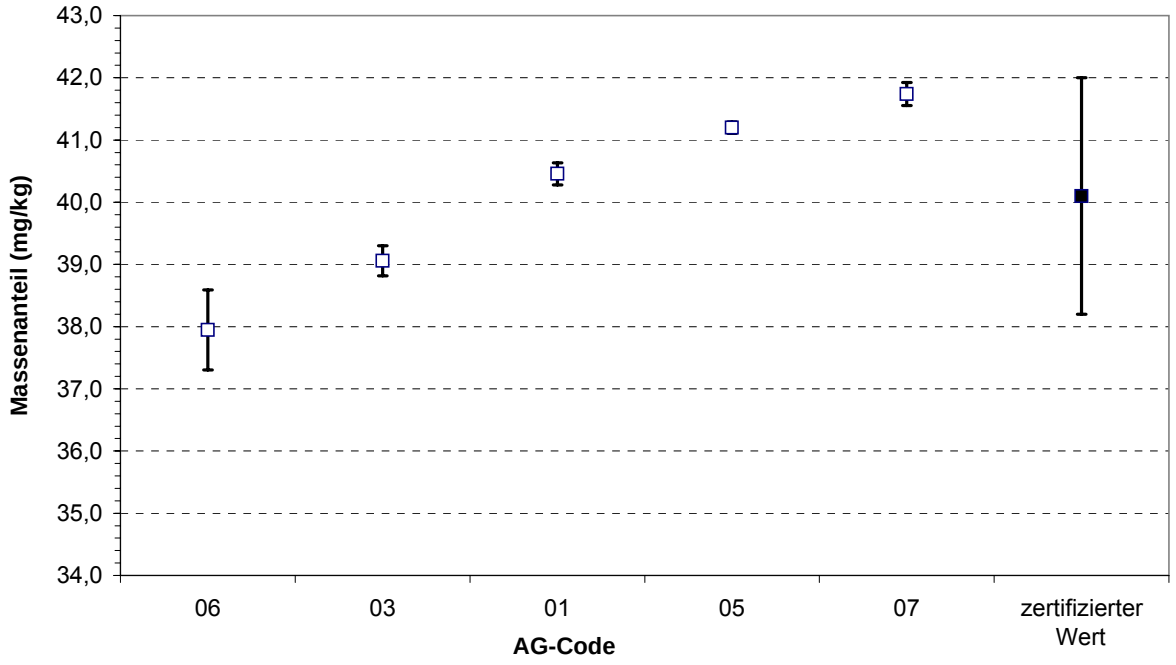
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
06	1	35,53	36,78		36,16	0,884				ICP-MS
	2	37,68	39,04		38,36	0,962				ICP-MS
	3	39,02	39,63		39,33	0,431	**37,95**	1,578	0,644	ICP-MS
03	1	38,78	39,38	38,16	38,77	0,610				ICP OES
	2	40,39	38,72	40,29	39,80	0,937				ICP OES
	3	38,81	38,59		38,70	0,156				ICP OES
	4	39,17	38,30		38,74	0,615	**39,06**	0,765	0,242	ICP OES
01	1	39,21	40,21	40,57	39,99	0,708				ET AAS
	2	40,95	40,37	40,32	40,55	0,350				ET AAS
	3	40,12	41,29		40,70	0,827				ET AAS
	4	40,71	40,81		40,76	0,069	**40,46**	0,568	0,180	ET AAS
05	1	41,21	40,91		41,06	0,212				ICP OES
	2	41,34	41,43		41,39	0,064				ICP OES
	3	41,37	40,94		41,16	0,304	**41,20**	0,225	0,092	ICP OES
07	1	41,58	41,32		41,45	0,184				ICP OES
	2	41,90	42,16		42,03	0,184	**41,74**	0,367	0,183	ICP OES

M/M(AG)	**40,08**
SD	1,561
SD/√N	0,698

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / V (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Zn**

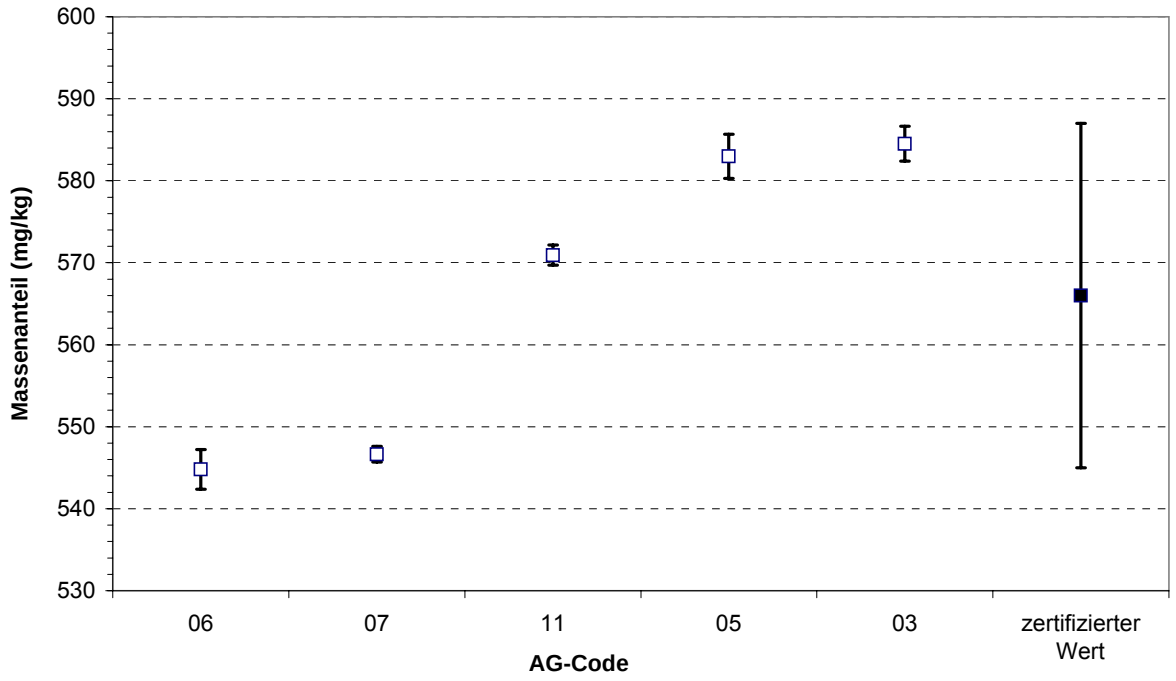
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	3. Wert	M	SD_i	M(AG)*	SD(AG)*	SD(AG)/√n	Best.-methode
06	1	539,3	544,4		541,8	3,59				ICP-MS
	2	545,6	541,7		543,7	2,76				ICP-MS
	3	541,6	556,0		548,8	10,16	**544,8**	5,93	2,42	ICP-MS
07	1	544,7	545,5		545,1	0,57				ICP OES
	2	548,9	547,5		548,2	0,99	**546,7**	1,91	0,95	ICP OES
11	1	572,8			572,8					F AAS
	2	571,4	568,6		570,0	1,98	**570,9**	2,14	1,23	F AAS
05	1	571,8	585,1		578,4	9,41				ICP OES
	2	582,7	582,7		582,7	0,04				ICP OES
	3	583,4	592,3		587,9	6,34	**583,0**	6,61	2,70	ICP OES
03	1	592,2	584,1	577,4	584,6	7,41				ICP OES
	2	593,7	571,7	584,5	583,3	11,05				ICP OES
	3	579,6	588,8		584,2	6,51				ICP OES
	4	587,7	585,5		586,6	1,56	**584,5**	6,77	2,14	ICP OES

M/M(AG)	**566,0**
SD	19,24
SD/√N	8,60

***** Berücksichtigung aller AG-Einzelwerte

BAM-U111 / Zn (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **As**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: HG AAS

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	44,16	44,35	44,25	0,134	0,30
069	43,95	44,12	44,04	0,120	0,27
088	44,40	44,76	44,58	0,260	0,58
096	44,24	43,60	43,92	0,453	1,03
117	44,45	44,75	44,60	0,209	0,47
146	44,43	44,64	44,53	0,154	0,35
167	44,57	44,16	44,36	0,295	0,66
194	43,83	44,24	44,03	0,289	0,66
225	44,03	44,86	44,45	0,580	1,31
253	44,37	44,45	44,41	0,055	0,12
M	44,24	44,39	**44,32**		
SD	0,243	0,385	0,246	**(M/M)**	
RSD (%)	0,55	0,87	0,56		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,140
u_{hom} *(rel.)*: 0,32%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	45,23	47,03	46,13	1,269	2,75
088	46,57	46,93	46,75	0,255	0,55
096	46,86	47,34	47,10	0,339	0,72
117	45,30	46,45	45,87	0,819	1,79
146	45,32	45,88	45,60	0,402	0,88
167	46,00	46,79	46,39	0,560	1,21
194	47,28	46,14	46,71	0,804	1,72
225	46,45	45,31	45,88	0,802	1,75
253	46,49	46,17	46,33	0,230	0,50
M	46,16	46,45	**46,31**		
SD	0,745	0,639	0,487	**(M/M)**	
RSD (%)	1,61	1,38	1,05		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,335
u_{hom} *(rel.)*: 0,72%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Cd**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ET AAS

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	4,454	4,507	4,480	0,0375	0,84
069	4,525	4,426	4,475	0,0695	1,55
088	4,542	4,534	4,538	0,0054	0,12
096	4,533	4,622	4,577	0,0629	1,37
117	4,438	4,640	4,539	0,1426	3,14
146	4,479	4,637	4,558	0,1116	2,45
167	4,370	4,596	4,483	0,1598	3,56
194	4,463	4,651	4,557	0,1327	2,91
225	4,581	4,532	4,557	0,0345	0,76
253	4,586	4,598	4,592	0,0088	0,19
M	4,497	4,574	**4,536**		
SD	0,0682	0,0723	0,0418	**(M/M)**	
RSD (%)	1,52	1,58	0,92		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,0442
u_{hom} *(rel.)*: 0,97%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	4,728	4,674	4,701	0,0383	0,81
088	4,769	4,713	4,741	0,0393	0,83
096	4,709	4,782	4,746	0,0513	1,08
117	4,685	4,786	4,735	0,0712	1,50
146	4,715	4,744	4,730	0,0205	0,43
167	4,646	4,791	4,719	0,1031	2,19
194	4,827	4,639	4,733	0,1331	2,81
225	4,718	4,673	4,696	0,0317	0,67
253	4,770	4,720	4,745	0,0357	0,75
M	4,730	4,725	**4,727**		
SD	0,0531	0,0554	0,0184	**(M/M)**	
RSD (%)	1,12	1,17	0,39		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,0331
u_{hom} *(rel.)*: 0,70%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Co**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ICP OES

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	16,47	16,66	16,56	0,135	0,82
069	16,30	16,58	16,44	0,197	1,20
088	16,51	16,56	16,54	0,034	0,21
096	16,34	16,40	16,37	0,037	0,23
117	16,44	16,55	16,49	0,077	0,47
146	16,37	16,46	16,42	0,069	0,42
167	16,46	16,43	16,44	0,024	0,15
194	16,27	16,24	16,25	0,025	0,15
225	16,67	16,47	16,57	0,142	0,86
253	16,38	16,45	16,42	0,045	0,28
M	16,42	16,48	**16,45**		
SD	0,116	0,117	0,096	**(M/M)**	
RSD (%)	0,71	0,71	0,59		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,068
u_{hom} *(rel.)*: 0,41%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	18,03	18,13	18,08	0,070	0,39
088	17,99	18,00	17,99	0,005	0,03
096	18,01	18,16	18,08	0,109	0,61
117	18,04	18,24	18,14	0,141	0,78
146	18,22	18,04	18,13	0,131	0,72
167	18,29	18,19	18,24	0,075	0,41
194	18,87	17,92	18,39	0,674	3,66
225	18,18	17,99	18,08	0,136	0,75
253	18,51	18,25	18,38	0,185	1,01
M	18,24	18,10	**18,17**		
SD	0,291	0,119	0,139	**(M/M)**	
RSD (%)	1,59	0,66	0,76		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,122
u_{hom} *(rel.)*: 0,67%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Cr**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ICP OES

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	232,1	233,9	233,0	1,24	0,53
069	230,7	233,2	232,0	1,79	0,77
088	231,7	233,1	232,4	1,05	0,45
096	228,9	233,2	231,1	3,03	1,31
117	231,1	232,1	231,6	0,72	0,31
146	229,9	231,7	230,8	1,26	0,54
167	229,9	231,0	230,5	0,73	0,32
194	229,2	229,4	229,3	0,14	0,06
225	231,2	231,1	231,1	0,08	0,04
253	231,2	230,0	230,6	0,87	0,38
M	230,6	231,9	**231,2**		
SD	1,06	1,52	1,07	**(M/M)**	
RSD (%)	0,46	0,65	0,46		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,64
u_{hom} *(rel.)*: 0,28%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	239,3	247,4	243,3	5,75	2,36
088	245,9	244,7	245,3	0,88	0,36
096	258,9	249,1	254,0	6,96	2,74
117	256,0	253,8	254,9	1,60	0,63
146	251,0	241,1	246,0	6,96	2,83
167	248,0	244,7	246,4	2,29	0,93
194	251,0	244,1	247,5	4,90	1,98
225	250,2	248,1	249,1	1,47	0,59
253	250,3	247,1	248,7	2,24	0,90
M	250,1	246,7	**248,4**		
SD	5,64	3,61	3,88	**(M/M)**	
RSD (%)	2,25	1,46	1,56		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 2,37
u_{hom} *(rel.)*: 0,95%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Cu**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ICP OES

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	85,37	84,54	84,96	0,585	0,69
069	84,14	84,40	84,27	0,184	0,22
088	85,50	84,66	85,08	0,596	0,70
096	85,14	83,74	84,44	0,987	1,17
117	85,19	83,92	84,55	0,894	1,06
146	84,41	85,04	84,72	0,446	0,53
167	84,70	83,96	84,33	0,520	0,62
194	83,96	82,99	83,48	0,684	0,82
225	85,46	83,62	84,54	1,297	1,53
253	83,68	83,71	83,70	0,015	0,02
M	84,75	84,06	**84,41**		
SD	0,669	0,601	0,505	**(M/M)**	
RSD (%)	0,79	0,72	0,60		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,339
u_{hom} *(rel.)*: 0,40%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	83,52	82,53	83,03	0,699	0,84
088	84,28	84,13	84,21	0,104	0,12
096	82,42	82,70	82,56	0,195	0,24
117	82,89	84,69	83,79	1,270	1,52
146	82,19	83,48	82,83	0,917	1,11
167	82,64	82,80	82,72	0,113	0,14
194	83,01	84,33	83,67	0,933	1,11
225	83,84	82,96	83,40	0,621	0,75
253	84,75	83,60	84,17	0,813	0,97
M	83,28	83,47	**83,37**		
SD	0,872	0,780	0,621	**(M/M)**	
RSD (%)	1,05	0,93	0,75		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,359
u_{hom} *(rel.)*: 0,43%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Hg**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: CV AAS

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	6,042	6,132	6,087	0,0635	1,04
069	6,207	6,090	6,149	0,0831	1,35
088	6,229	6,120	6,174	0,0777	1,26
096	6,221	6,222	6,222	0,0009	0,01
117	6,242	6,203	6,223	0,0275	0,44
146	6,201	6,164	6,182	0,0262	0,42
167	6,194	6,194	6,194	0,0004	0,01
194	6,128	6,182	6,155	0,0383	0,62
225	6,124	6,169	6,147	0,0317	0,52
253	6,175	6,090	6,132	0,0597	0,97
M	6,176	6,157	**6,167**		
SD	0,0614	0,0466	0,0415	**(M/M)**	
RSD (%)	0,99	0,76	0,67		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,0234
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,38%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	6,665	6,678	6,672	0,0090	0,14
088	6,508	6,572	6,540	0,0456	0,70
096	6,389	6,368	6,378	0,0150	0,24
117	6,463	6,632	6,548	0,1196	1,83
146	6,537	6,462	6,500	0,0529	0,81
167	6,551	6,632	6,592	0,0578	0,88
194	6,657	6,419	6,538	0,1679	2,57
225	6,565	6,787	6,676	0,1571	2,35
253	6,464	6,554	6,509	0,0633	0,97
M	6,533	6,567	**6,550**		
SD	0,0902	0,1331	0,0909	**(M/M)**	
RSD (%)	1,38	2,03	1,39		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,0620
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,95%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Ni**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ICP OES

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	87,29	87,92	87,61	0,444	0,51
069	86,68	86,24	86,46	0,316	0,37
088	86,28	87,09	86,69	0,573	0,66
096	85,62	86,91	86,27	0,917	1,06
117	86,19	86,16	86,17	0,019	0,02
146	85,81	85,89	85,85	0,057	0,07
167	85,58	85,89	85,73	0,215	0,25
194	85,63	85,91	85,77	0,199	0,23
225	86,88	86,48	86,68	0,278	0,32
253	86,60	87,65	87,12	0,739	0,85
M	86,26	86,61	**86,43**		
SD	0,599	0,746	0,610	**(M/M)**	
RSD (%)	0,69	0,86	0,71		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,513
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,59%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	84,60	84,28	84,44	0,224	0,27
088	85,24	84,86	85,05	0,273	0,32
096	84,33	84,76	84,55	0,307	0,36
117	84,24	85,43	84,83	0,840	0,99
146	84,90	84,28	84,59	0,441	0,52
167	84,63	85,18	84,90	0,393	0,46
194	86,27	84,15	85,21	1,497	1,76
225	84,67	84,68	84,68	0,006	0,01
253	86,25	85,83	86,04	0,298	0,35
M	85,02	84,83	**84,92**		
SD	0,765	0,567	0,487	**(M/M)**	
RSD (%)	0,90	0,67	0,57		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,307
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,36%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Pb**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ICP OES

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	233,9	233,0	233,5	0,61	0,26
069	232,2	234,0	233,1	1,34	0,57
088	232,7	232,7	232,7	0,03	0,01
096	234,2	232,9	233,6	0,94	0,40
117	235,2	231,7	233,4	2,43	1,04
146	232,3	232,4	232,3	0,07	0,03
167	231,3	231,1	231,2	0,10	0,04
194	230,6	230,7	230,6	0,05	0,02
225	230,3	231,4	230,9	0,78	0,34
253	229,0	231,0	230,0	1,42	0,62
M	232,2	232,1	**232,1**		
SD	1,92	1,09	1,34	**(M/M)**	
RSD (%)	0,83	0,47	0,58		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 1,10
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,48%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	217,6	219,4	218,5	1,31	0,60
088	222,5	216,8	219,6	4,08	1,86
096	225,4	219,9	222,6	3,86	1,73
117	215,1	223,7	219,4	6,10	2,78
146	217,7	217,1	217,4	0,45	0,21
167	218,0	216,7	217,3	0,88	0,41
194	216,9	212,8	214,8	2,93	1,36
225	219,7	214,3	217,0	3,82	1,76
253	221,3	213,8	217,6	5,25	2,41
M	219,3	217,2	**218,3**		
SD	3,20	3,44	2,18	**(M/M)**	
RSD (%)	1,46	1,58	1,00		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 1,79
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,82%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **V**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ICP OES

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	41,29	40,72	41,01	0,397	0,97
069	41,63	41,28	41,46	0,245	0,59
088	41,75	40,67	41,21	0,764	1,85
096	39,89	41,05	40,47	0,822	2,03
117	39,47	41,28	40,38	1,286	3,18
146	38,67	40,22	39,45	1,098	2,78
167	40,65	40,43	40,54	0,158	0,39
194	41,01	39,26	40,13	1,236	3,08
225	41,44	39,73	40,59	1,208	2,98
253	39,23	41,15	40,19	1,354	3,37
M	40,50	40,58	**40,54**		
SD	1,107	0,682	0,580	**(M/M)**	
RSD (%)	2,73	1,68	1,43		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,453
$u_{hom\ (rel.)}$: 1,12%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	43,60	42,93	43,26	0,473	1,09
088	43,52	43,41	43,47	0,076	0,18
096	44,34	44,37	44,35	0,021	0,05
117	44,28	44,69	44,49	0,288	0,65
146	44,39	44,13	44,26	0,185	0,42
167	43,94	43,94	43,94	0,002	0,01
194	45,44	43,86	44,65	1,118	2,50
225	44,88	44,71	44,80	0,121	0,27
253	44,80	43,50	44,15	0,919	2,08
M	44,35	43,95	**44,15**		
SD	0,622	0,600	0,516	**(M/M)**	
RSD (%)	1,40	1,36	1,17		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 0,360
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,82%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U111**) **Zn**
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

Bestimmungsmethode: ICP OES

A) Probeneinwaage 3 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	602,7	609,9	606,3	5,11	0,84
069	602,8	605,5	604,1	1,95	0,32
088	602,1	607,9	605,0	4,09	0,68
096	599,8	607,0	603,4	5,09	0,84
117	600,6	604,8	602,7	2,96	0,49
146	597,7	600,5	599,1	1,99	0,33
167	599,3	599,4	599,3	0,07	0,01
194	597,9	597,1	597,5	0,54	0,09
225	603,1	598,1	600,6	3,59	0,60
253	606,6	597,4	602,0	6,54	1,09
M	601,3	602,8	**602,0**		
SD	2,74	4,79	2,83	**(M/M)**	
RSD (%)	0,46	0,79	0,47		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 1,78
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,30%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M	SD	RSD (%)
002	577,4	574,9	576,1	1,80	0,31
088	584,6	578,0	581,3	4,66	0,80
096	581,0	585,0	583,0	2,79	0,48
117	595,3	583,7	589,5	8,22	1,39
146	587,4	581,8	584,6	3,96	0,68
167	582,1	588,6	585,4	4,58	0,78
194	580,7	575,9	578,3	3,36	0,58
225	588,4	591,4	589,9	2,15	0,36
253	589,2	589,5	589,4	0,20	0,03
M	585,1	583,2	**584,2**		
SD	5,50	6,03	4,98	**(M/M)**	
RSD (%)	0,94	1,03	0,85		

→ durch mögliche Inhomogenität der Probe bedingter Unsicherheitsbeitrag:
(entspricht u_{bb} gemäß ISO Guide 35)

u_{hom}: 4,04
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,69%