BERICHT

zur
Zertifizierung der mit Königswasser extrahierbaren Gehalte der Elemente
As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V und Zn
in einer Bodenprobe

ausverkauft / out of stock

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-U112

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

Oktober 2008

Koordination u. Bericht: Dr. Holger Scharf (BAM-I.1)

Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt die Herstellung sowie die analytischen Untersuchungen zur Charakterisierung und Zertifizierung der Bodenprobe BAM-U112.
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	10,4	0,4
Cd	3,91	0,24
Co	3,58	0,23
Cr	78	5
Cu	74	5
Hg	16,9	1,4
Ni	9,8	0,5
Pb	195	8
V	12,6	0,8
Zn	197	11

* 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_c, ermittelt nach:

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

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 125 µm in Braunglasflaschen mit jeweils (52 ± 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 drei 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	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
KW	Königswasser
M_i	Mittelwert der an zwei separaten Teilmengen einer konfektionierten Einzelprobe durchgeführten Analysen
M	Messreihenmittelwert einer an den Zertifizierungsanalysen beteiligten Arbeitsgruppe (AG) bei Berücksichtigung aller ermittelten Einzelwerte
M/M	arithmetisches Mittel der Messreihenmittelwerte
N	Anzahl der Messreihenmittelwerte M
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-U112 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-U112 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-U112 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-U112 diente ein sandiger Boden, der auf einer Altlastenfläche im Berliner Raum aus einem Haufwerk (Sanierungsaushub) entnommen wurde.

2.2 Probenpräparation

Das feldfeuchte Ausgangsmaterial 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 < 125 µm mit Hilfe einer Planeten-Kugelmühle mit Zirkonoxid-Mahlwerkzeugen (*pulverisette 5*, Fa. Fritsch).
Homogenisierung und Konfektionierung des Mahlgutes wurden im März 2007 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 (52 ± 1) g in 100 ml-Braunglasflaschen mit Schraubverschluss und PE-Dichtung abgefüllt. Die Lagerung erfolgte anschließend bei Raumtemperatur.
Mit Beginn der Zertifizierungsanalysen im Mai 2008 wurden dann für die Prüfung der Langzeitstabilität (post-certification monitoring) 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 konfektionierte lufttrockne Probe) ermittelt:

Element	Si	Al	Ca	Fe	K
Massenanteil in %	41,1	2,1	1,6	0,9	0,9

Die Massenanteile aller übrigen mit der RFA detektierbaren Elemente lagen unter 0,5%.
Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Charakterisierung der Bodenprobe BAM-U112 sind nachstehend zusammengefasst:

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

Die nach DIN ISO 10390 [12] ermittelten pH-Werte lagen bei 8,8 (in Wasser) bzw. bei 8,5 (in $CaCl_2$-Lösung).

3. Homogenitätsprüfung

Die Homogenitätsprüfung der Bodenprobe BAM-U112 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: 10 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 für eine Probeneinwaage von 500 mg sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Sie liegen für alle Elemente über den bei einer Probeneinwaage von 3 g ermittelten u_{hom} - Werten (siehe Anhang 2).

Element	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
u_{hom} in % (bezogen auf den zertifizierten Massenanteil)	1,37	1,65	1,70	0,92	1,18	2,48	1,41	0,94	1,75	0,60

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 drei Jahre (ab Verkaufsdatum). Damit wird nicht ausgeschlossen, dass das Material auch über einen längeren Zeitraum genutzt werden kann. Eine regelmäßige Kontrolle der Stabilität des ZRM (post-certification monitoring) ist von der BAM zunächst im Abstand von zwei Jahren geplant, wobei in Abhängigkeit von den dabei erhaltenen Ergebnissen ggf. eine Verlängerung der Intervalle vorgenommen werden kann.

5. Zertifizierung

5.1 Durchführung der Zertifizierungsanalysen

Die Analysen zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-U112 wurden im Zeitraum von Mai bis September 2007 in vier Arbeitsgruppen der Fachgruppe I.1 „Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“ durchgeführt. Von ausgewählten konfektionierten Einzelproben wurden dabei jeweils zwei separate Teilmengen analysiert.
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 optischer Emissionsspektrometrie 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 (AAS) 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 Messreihenmittelwerten M 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 wurden mittels Grubbs-Test lediglich ein Wert für V (AG-Code 07) und ein Wert für Zn (AG-Code 07) mit einer statistischen Sicherheit von 95 % indiziert. Beide Werte wurden jedoch bei einem Konfidenzniveau von 99 % 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 Messreihenmittelwerte M, 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 arithmetisches Mittel der Messreihenmittelwerte M,
- N Anzahl der Messreihenmittelwerte
- u_R Standardabweichung des Mittelwertes M/M (SD/√N; siehe Anhang 1);
- u_r mittlere Wiederholstandardabweichung bei Berücksichtigung aller *m* aus Doppelbestimmungen ermittelten Standardabweichungen SD_i (siehe Anhang 1):

$$u_r = \sqrt{\frac{\sum (SD_i)^2}{2 * m}}$$

u_r liefert einen pragmatischen Schätzwert für die mittlere, durch zufällige Einflüsse bedingte Streuung der Analysenergebnisse und wurde deshalb bei der Berechnung eines vollständigen (und eher konservativen) Unsicherheitsbudgets als zusätzliche Komponente berücksichtigt.

Weiterhin werden in der Tabelle der auf Inhomogenitäten der Bodenprobe zurückzuführende Unsicherheitsbeitrag u_{hom} (siehe hierzu auch Abschnitt 4) sowie die entsprechend dem ISO-Leitfaden GUM [14] berechnete kombinierte Unsicherheit u_c angegeben.

Mit Königswasser extrahierbare Massenanteile der Bodenprobe BAM-U112 (Extraktion nach DIN ISO 11466):

Element	M/M*	N	u_R^*	u_r^*	u_{hom}^*	u_c^*
As	10,42	4	0,0871	0,1095	0,1428	0,1999
Cd	3,909	5	0,0833	0,0498	0,0645	0,1165
Co	3,579	5	0,0763	0,0581	0,0608	0,1136
Cr	77,88	6	1,9011	0,4909	0,7165	2,0901
Cu	73,62	5	1,7542	1,1451	0,8687	2,2678
Hg	16,87	5	0,2274	0,4591	0,4184	0,6615
Ni	9,766	5	0,1092	0,1244	0,1377	0,2153
Pb	195,3	5	0,9448	2,8459	1,8358	3,5160
V	12,61	6	0,2452	0,1310	0,2207	0,3550
Zn	197,1	5	4,9887	1,5811	1,1826	5,3652

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

5.4 Zertifizierte Werte mit Angabe ihrer Unsicherheit

Die zertifizierten Massenanteile der Bodenprobe BAM-U112 entsprechen den arithmetischen Mittelwerten der in die statistische Auswertung einbezogenen Messreihenmittelwerte M.

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

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

mit $u_{char}^2 = u_R^2 + u_r^2$. Durch die Erweiterung der kombinierten Unsicherheiten u_c 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	10,4	0,4
Cd	3,91	0,24
Co	3,58	0,23
Cr	78	5
Cu	74	5
Hg	16,9	1,4
Ni	9,8	0,5
Pb	195	8
V	12,6	0,8
Zn	197	11

6. Zusätzliche Informationen

Ein Teil der konfektionierten Proben des Referenzmaterials BAM-U112 wurde im September 2007 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 Bodenprobe 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	10,2	0,89	0,26	82
Cd	4,03	0,305	0,082	82
Co	3,67	0,525	0,094	57
Cr	78,4	6,23	1,10	82
Cu	73,9	3,94	1,14	82
Hg	16,7	2,02	0,41	82
Ni	9,54	1,121	0,227	82
Pb	193	12,8	3,0	82
V	12,2	1,36	0,27	54
Zn	196	13,0	2,9	82

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-U112 wird als Pulver mit Korngrößen unter 125 µm in Braunglasflaschen mit jeweils (52 ± 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.
Die Mindesthaltbarkeit des Referenzmaterials beträgt bei sachgemäßer Handhabung und Lagerung der konfektionierten Proben drei Jahre. 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 99,5 % 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-U112**) **As**

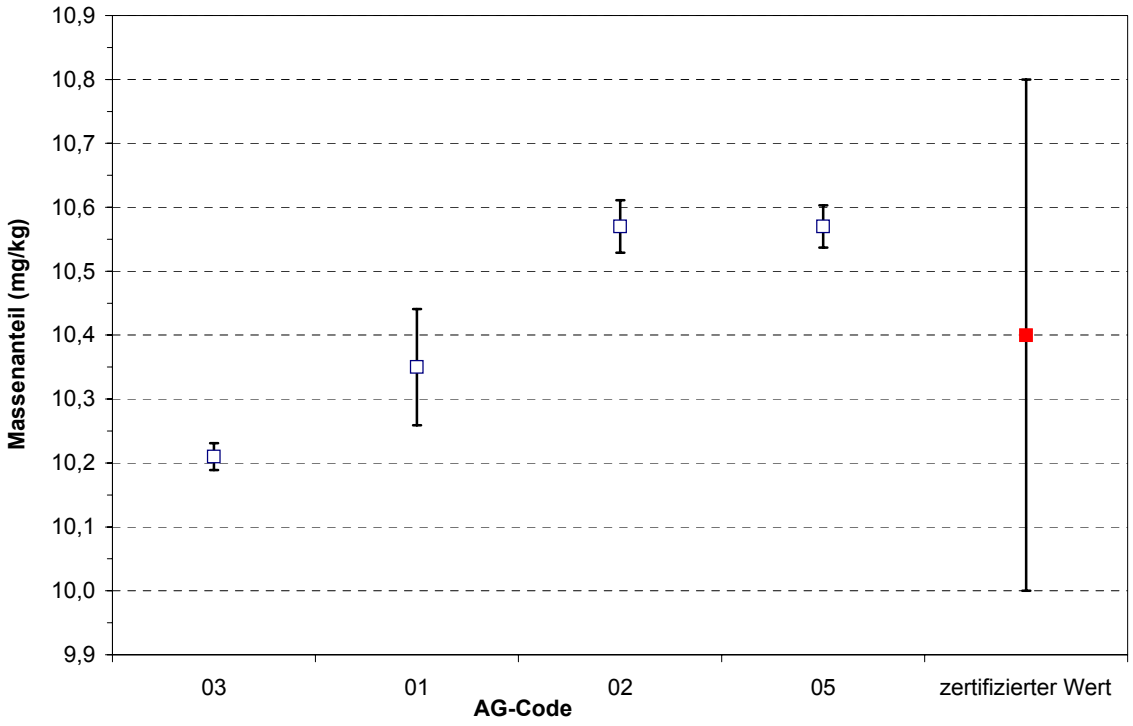
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
	1	10,12	10,32	10,22	0,139				
	2	10,06	10,29	10,18	0,159				
	3	10,17	10,38	10,28	0,154				
	4	10,10	10,38	10,24	0,198				
03	5	10,24	10,20	10,22	0,027				HG AAS
	6	10,20	10,27	10,24	0,048				
	7	10,14	10,22	10,18	0,055				
	8	10,33	10,21	10,27	0,087				
	9	10,10	10,22	10,16	0,084				
	10	10,19	10,11	10,15	0,054	**10,21**	0,094	0,021	
01	1	10,24	10,15	10,20	0,062				ET AAS
	2	10,54	10,48	10,51	0,042	**10,35**	0,183	0,091	
	1	10,52	10,71	10,61	0,136				
	2	10,75	10,28	10,52	0,331				
	3	10,88	10,49	10,69	0,274				
	4	10,55	10,84	10,70	0,201				
02	5	10,60	10,42	10,51	0,127				ICP OES
	6	10,50	10,36	10,43	0,098				
	7	10,69	10,46	10,58	0,160				
	8	10,25	10,63	10,44	0,275				
	9	10,55	10,84	10,69	0,205				
	10	10,40	10,68	10,54	0,197	**10,57**	0,183	0,041	
	1	10,66	10,64	10,65	0,014				
05	2	10,55	10,52	10,54	0,021				ICP OES
	3	10,58	10,44	10,51	0,099	**10,57**	0,081	0,033	

M/M	**10,42**
SD	0,174
SD/√N	0,087

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / As (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Cd**

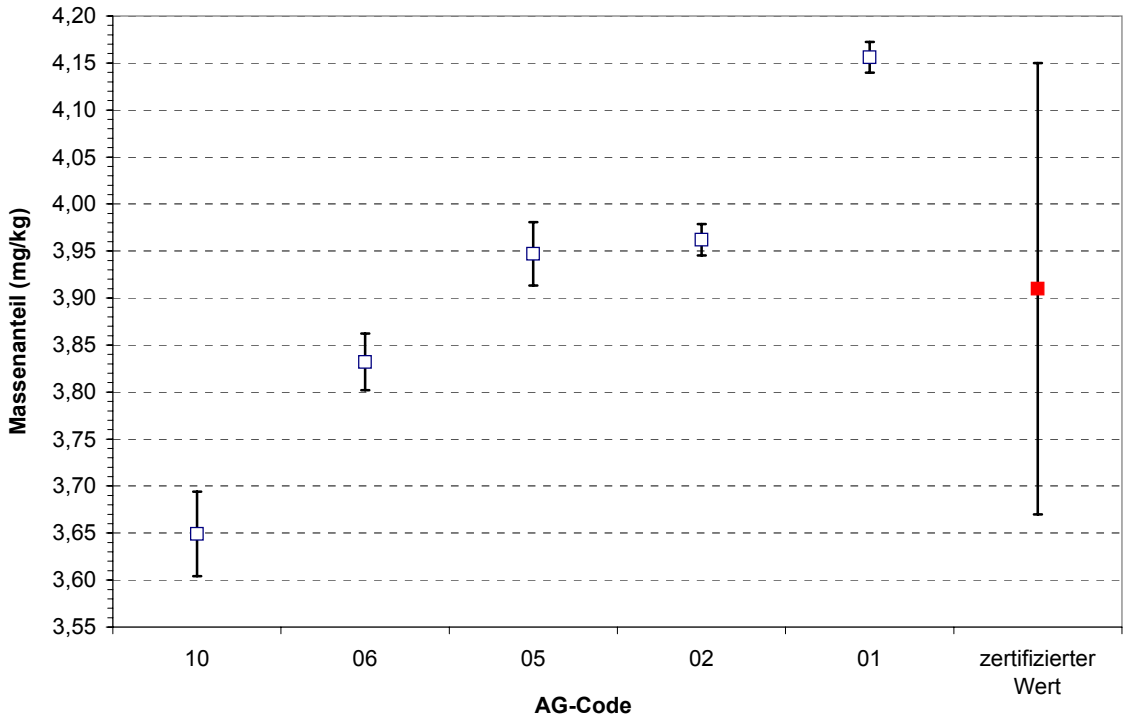
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
10	1	3,660	3,552	3,606	0,0764				F AAS
	2	3,766	3,616	3,691	0,1061	**3,649**	0,0900	0,0450	
06	1	3,91	3,87	3,890	0,0283				ICP-MS
	2	3,8	3,71	3,755	0,0636				
	3	3,89	3,81	3,850	0,0566	**3,832**	0,0739	0,0302	
05	1	4,080	4,000	4,040	0,0566				ICP OES
	2	3,930	3,860	3,895	0,0495				
	3	3,940	3,870	3,905	0,0495	**3,947**	0,0829	0,0338	
02	1	3,890	4,147	4,018	0,1822				ICP OES
	2	3,892	3,986	3,939	0,0670				
	3	4,012	4,072	4,042	0,0425				
	4	3,952	3,911	3,932	0,0293				
	5	3,979	3,883	3,931	0,0678				
	6	4,051	3,964	4,007	0,0617				
	7	3,917	3,969	3,943	0,0372				
	8	3,837	3,956	3,896	0,0844				
	9	3,869	3,965	3,917	0,0677				
	10	3,978	4,021	4,000	0,0299	**3,962**	0,0751	0,0168	
01	1	4,125	4,189	4,157	0,0453				ET AAS
	2	4,130	4,178	4,154	0,0339	**4,156**	0,0327	0,0164	

M/M	**3,909**
SD	0,1863
SD/√N	0,0833

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Cd (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Co**

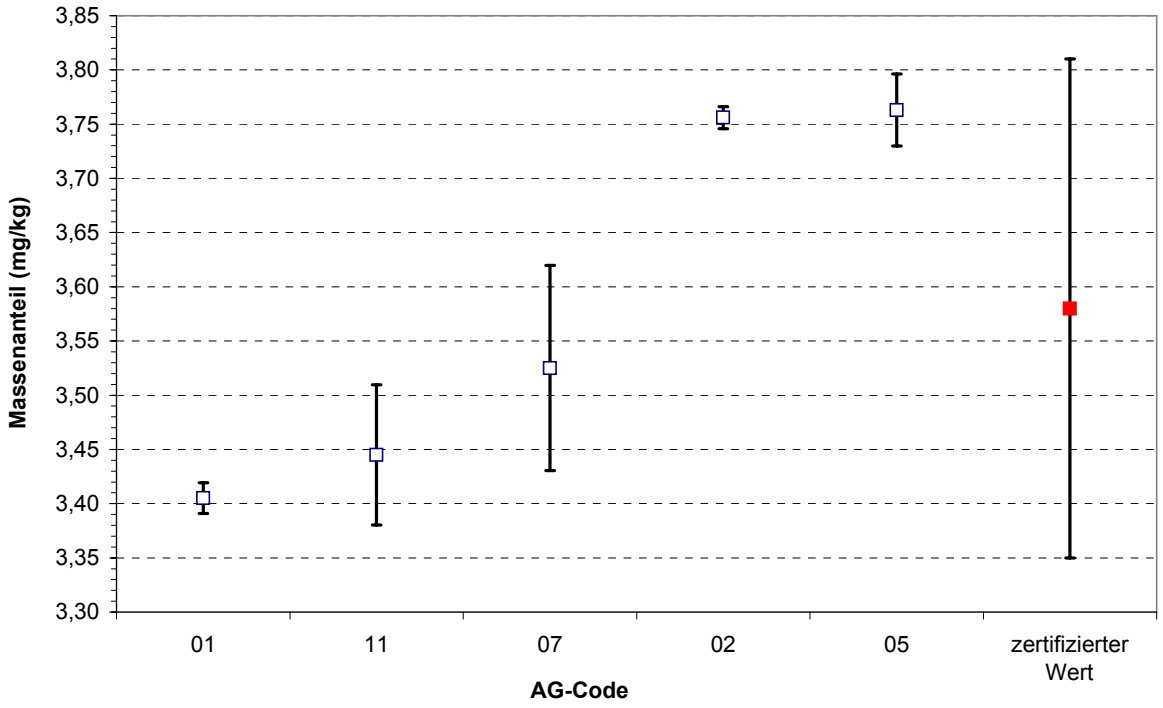
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
01	1	3,370	3,396	3,383	0,0184				ET AAS
	2	3,434	3,421	3,428	0,0092	**3,405**	0,0283	0,0142	
11	1	3,511	3,590	3,551	0,0559				ET AAS
	2	3,370	3,307	3,339	0,0445	**3,445**	0,1292	0,0646	
07	1	3,500	3,400	3,450	0,0707				ICP OES
	2	3,400	3,800	3,600	0,2828	**3,525**	0,1893	0,0946	
02	1	3,727	3,719	3,723	0,0060				ICP OES
	2	3,723	3,777	3,750	0,0385				
	3	3,745	3,699	3,722	0,0326				
	4	3,729	3,781	3,755	0,0371				
	5	3,824	3,707	3,765	0,0823				
	6	3,780	3,699	3,740	0,0574				
	7	3,857	3,724	3,791	0,0939				
	8	3,738	3,777	3,758	0,0271				
	9	3,787	3,823	3,805	0,0256				
	10	3,791	3,712	3,752	0,0563	**3,756**	0,0457	0,0102	
05	1	3,870	3,830	3,850	0,0283				ICP OES
	2	3,780	3,650	3,715	0,0919				
	3	3,750	3,700	3,725	0,0354	**3,763**	0,0814	0,0332	

M/M	**3,579**
SD	0,1707
SD/√N	0,0763

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Co (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Cr**

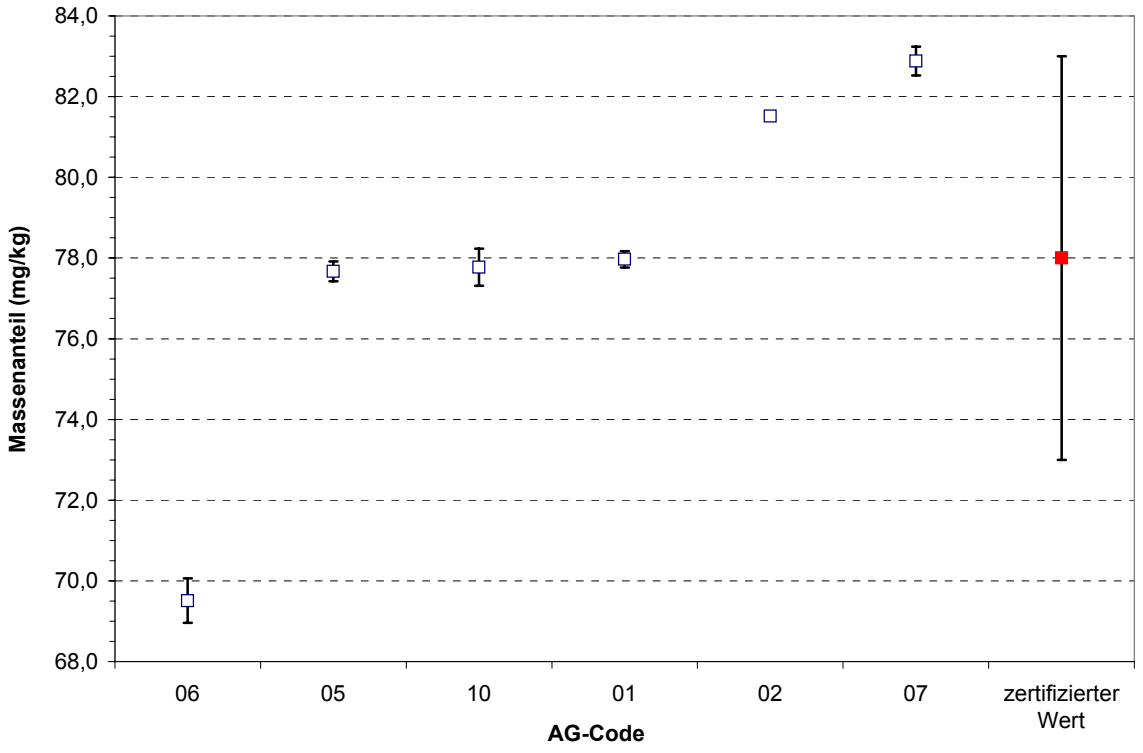
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
06	1	67,93	69,67	68,80	1,230				ICP-MS
	2	69,84	67,90	68,87	1,372				
	3	70,44	71,25	70,85	0,573	**69,51**	1,350	0,551	
05	1	78,53	78,18	78,36	0,247				ICP OES
	2	77,27	77,31	77,29	0,028				
	3	77,76	76,98	77,37	0,552	**77,67**	0,596	0,243	
10	1	78,40	76,99	77,70	0,997				F AAS
	2	78,71	76,96	77,84	1,237	**77,77**	0,921	0,461	
01	1	77,43	78,20	77,82	0,544				ET AAS
	2	77,89	78,34	78,12	0,318	**77,97**	0,403	0,202	
02	1	82,07	81,80	81,93	0,192				ICP OES
	2	82,13	81,03	81,58	0,777				
	3	81,45	81,64	81,55	0,129				
	4	81,02	81,33	81,18	0,218				
	5	81,41	80,86	81,14	0,385				
	6	81,38	81,87	81,62	0,341				
	7	82,27	81,03	81,65	0,876				
	8	81,13	81,52	81,32	0,281				
	9	81,31	81,94	81,63	0,448				
	10	81,47	81,78	81,62	0,219	**81,52**	0,405	0,091	
07	1	82,10	83,70	82,90	1,131				ICP OES
	2	83,20	82,50	82,85	0,495	**82,88**	0,714	0,357	

M/M	**77,88**
SD	4,657
SD/√N	1,901

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Cr (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Cu**

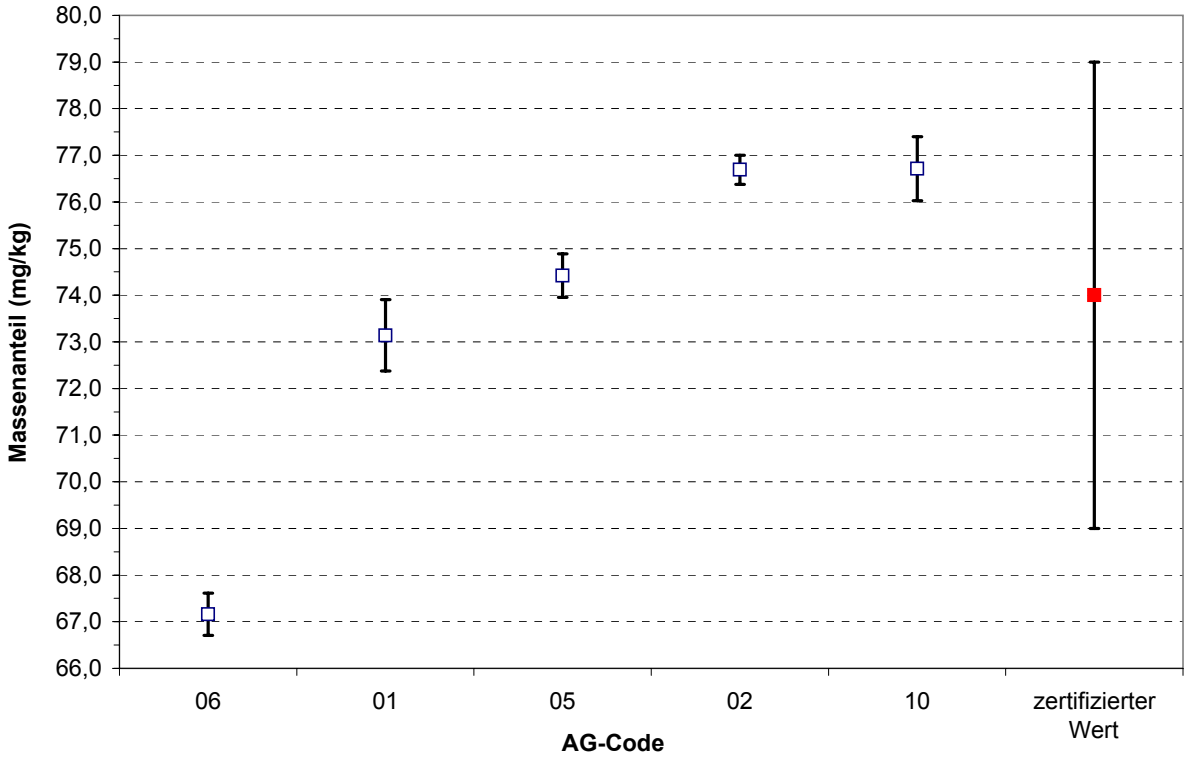
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
06	1	66,07	67,72	66,90	1,167				ICP-MS
	2	67,31	66,00	66,66	0,926				
	3	66,90	68,97	67,94	1,464	**67,16**	1,115	0,455	
01	1	75,25	72,01	73,63	2,294				ET AAS
	2	73,28	72,00	72,64	0,907	**73,14**	1,535	0,767	
05	1	74,74	74,50	74,62	0,170				ICP OES
	2	75,05	73,82	74,44	0,870				
	3	75,89	72,54	74,22	2,369	**74,42**	1,146	0,468	
02	1	75,75	77,34	76,54	1,119				ICP OES
	2	77,60	76,12	76,86	1,049				
	3	79,90	77,02	78,46	2,041				
	4	78,55	75,70	77,12	2,016				
	5	76,74	74,36	75,55	1,678				
	6	78,83	76,60	77,72	1,575				
	7	74,90	76,72	75,81	1,287				
	8	75,51	77,81	76,66	1,621				
	9	75,78	76,41	76,10	0,446				
	10	75,08	77,09	76,08	1,414	**76,69**	1,392	0,311	
10	1	78,35	75,60	76,97	1,941				F AAS
	2	77,34	75,55	76,44	1,266	**76,71**	1,373	0,686	

M/M	**73,62**
SD	3,923
SD/√N	1,754

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Cu (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Hg**

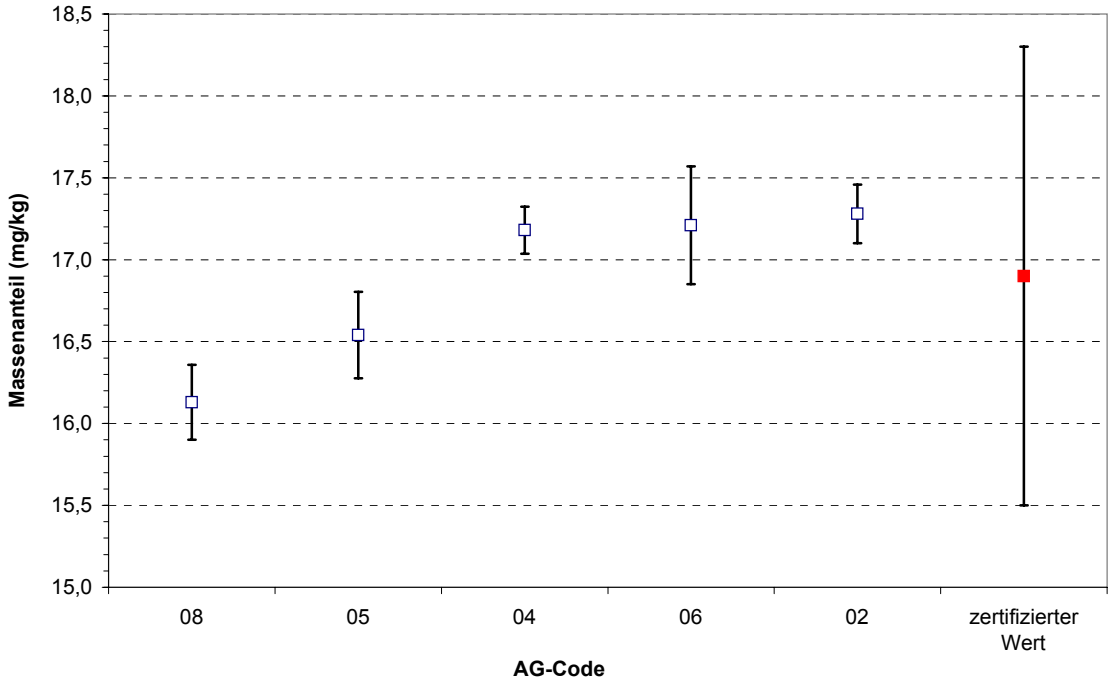
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
08	1	16,20	16,70	16,45	0,354				CV AAS
	2	15,60	16,00	15,80	0,283	**16,13**	0,457	0,229	
05	1	17,54	16,60	17,07	0,665				ICP OES
	2	15,91	15,77	15,84	0,099				
	3	16,62	16,81	16,72	0,134	**16,54**	0,644	0,263	
04	1	16,49	17,39	16,94	0,633				CV AAS
	2	17,20	18,08	17,64	0,623				
	3	17,73	16,64	17,18	0,768				
	4	18,13	17,49	17,81	0,455				
	5	18,23	16,91	17,57	0,937				
	6	17,60	17,69	17,64	0,064				
	7	16,05	17,17	16,61	0,792				
	8	17,15	17,00	17,08	0,103				
	9	17,02	16,12	16,57	0,632				
	10	16,28	17,19	16,74	0,643	**17,18**	0,640	0,143	
06	1	18,56	17,67	18,12	0,629				ICP-MS
	2	17,13	15,90	16,52	0,870				
	3	17,01	16,96	16,99	0,035	**17,21**	0,879	0,359	
02	1	16,51	17,65	17,08	0,807				ICP OES
	2	17,13	18,55	17,84	2,609				
	3	17,67	17,04	17,35	3,609				
	4	18,36	18,09	18,23	4,609				
	5	18,43	16,93	17,68	5,609				
	6	17,69	17,62	17,65	6,609				
	7	16,08	16,98	16,53	7,609				
	8	17,06	17,18	17,12	8,609				
	9	16,64	16,18	16,41	0,322				
	10	15,74	17,99	16,87	1,591	**17,28**	0,801	0,179	

M/M	**16,87**
SD	0,508
SD/√N	0,227

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Hg (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Ni**

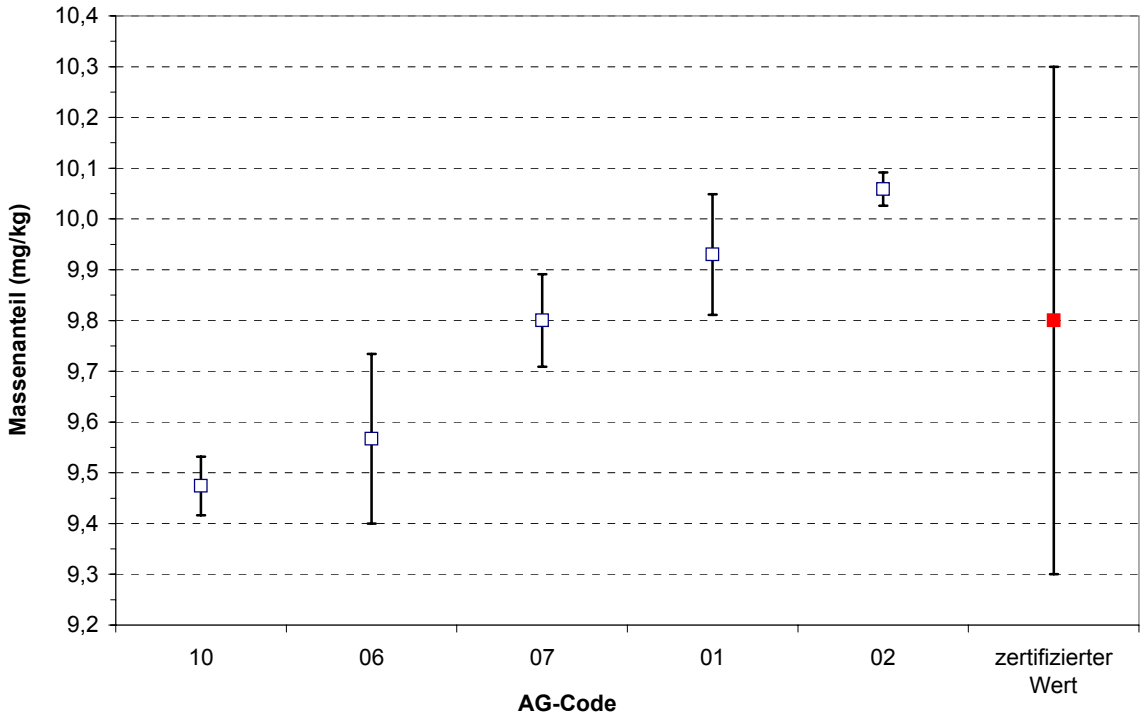
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
10	1	9,628	9,381	9,505	0,1747				F AAS
	2	9,497	9,391	9,444	0,0750	**9,474**	0,1152	0,0576	
06	1	9,230	9,170	9,200	0,0424				ICP-MS
	2	9,280	9,680	9,480	0,2828				
	3	10,190	9,850	10,020	0,2404	**9,567**	0,4085	0,1668	
07	1	9,600	9,700	9,650	0,0707				ICP OES
	2	10,000	9,900	9,950	0,0707	**9,800**	0,1826	0,0913	
01	1	9,857	10,268	10,063	0,2906				ET AAS
	2	9,882	9,712	9,797	0,1202	**9,930**	0,2376	0,1188	
02	1	10,027	9,919	9,973	0,0763				ICP OES
	2	10,143	9,988	10,066	0,1092				
	3	10,364	10,073	10,219	0,2054				
	4	9,905	10,396	10,150	0,3475				
	5	9,950	10,066	10,008	0,0820				
	6	9,955	10,136	10,045	0,1278				
	7	9,951	10,068	10,010	0,0827				
	8	9,913	10,052	9,983	0,0982				
	9	9,905	10,288	10,096	0,2708				
	10	9,965	10,107	10,036	0,1001	**10,059**	0,1473	0,0329	

M/M	**9,766**
SD	0,2441
SD/√N	0,1092

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Ni (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Pb**

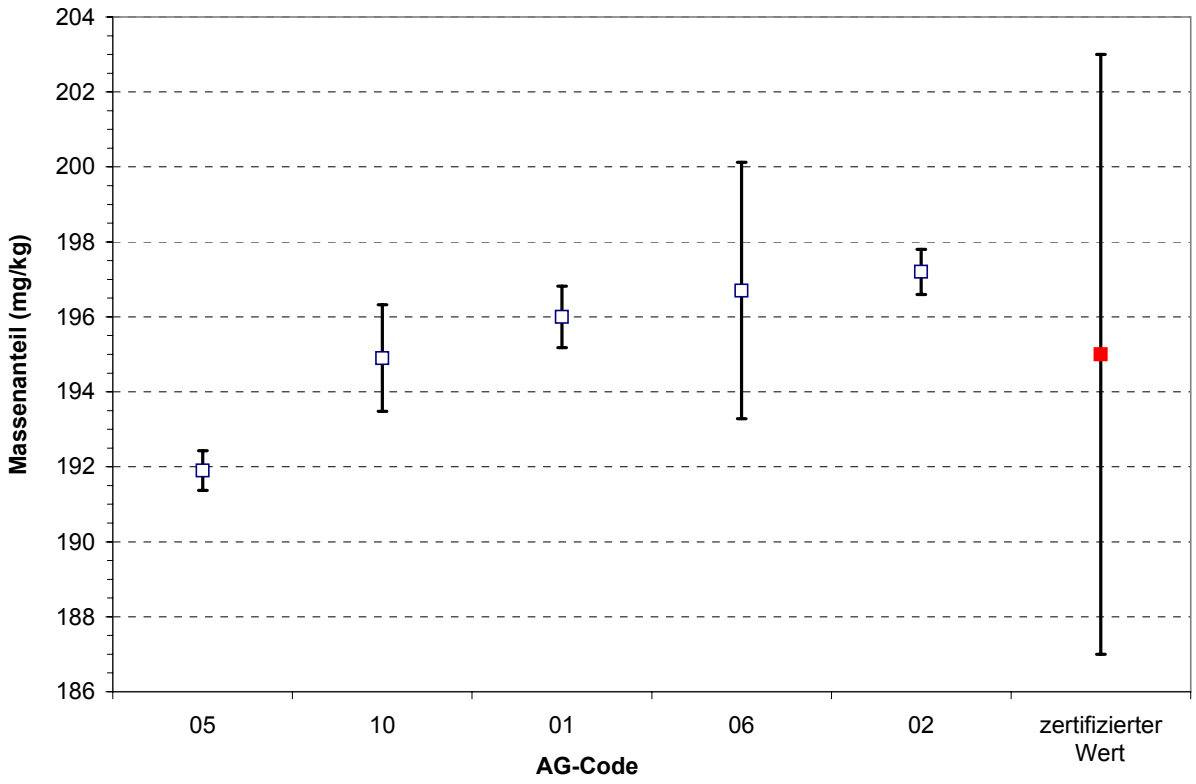
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
05	1	192,7	191,0	191,8	1,20				ICP OES
	2	191,3	193,5	192,4	1,53				
	3	192,8	190,1	191,5	1,96	**191,9**	1,31	0,53	
10	1	197,6	191,3	194,4	4,45				F AAS
	2	196,7	194,0	195,3	1,87	**194,9**	2,84	1,42	
01	1	193,7	196,6	195,1	2,05				ET AAS
	2	197,5	196,3	196,9	0,83	**196,0**	1,64	0,82	
06	1	210,7	193,6	202,1	12,08				ICP-MS
	2	192,6	201,0	196,8	6,00				
	3	195,9	186,3	191,1	6,77	**196,7**	8,37	3,42	
02	1	201,3	196,2	198,7	3,56				ICP OES
	2	197,2	195,2	196,2	1,41				
	3	194,4	197,1	195,8	1,94				
	4	196,4	196,4	196,4	0,05				
	5	201,8	198,7	200,2	2,17				
	6	199,9	195,3	197,6	3,19				
	7	195,5	197,3	196,4	1,25				
	8	198,0	197,1	197,6	0,64				
	9	190,0	196,7	193,3	4,69				
	10	198,6	201,1	199,8	1,71	**197,2**	2,68	0,60	

M/M	**195,3**
SD	2,11
SD/√N	0,94

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Pb (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **V**

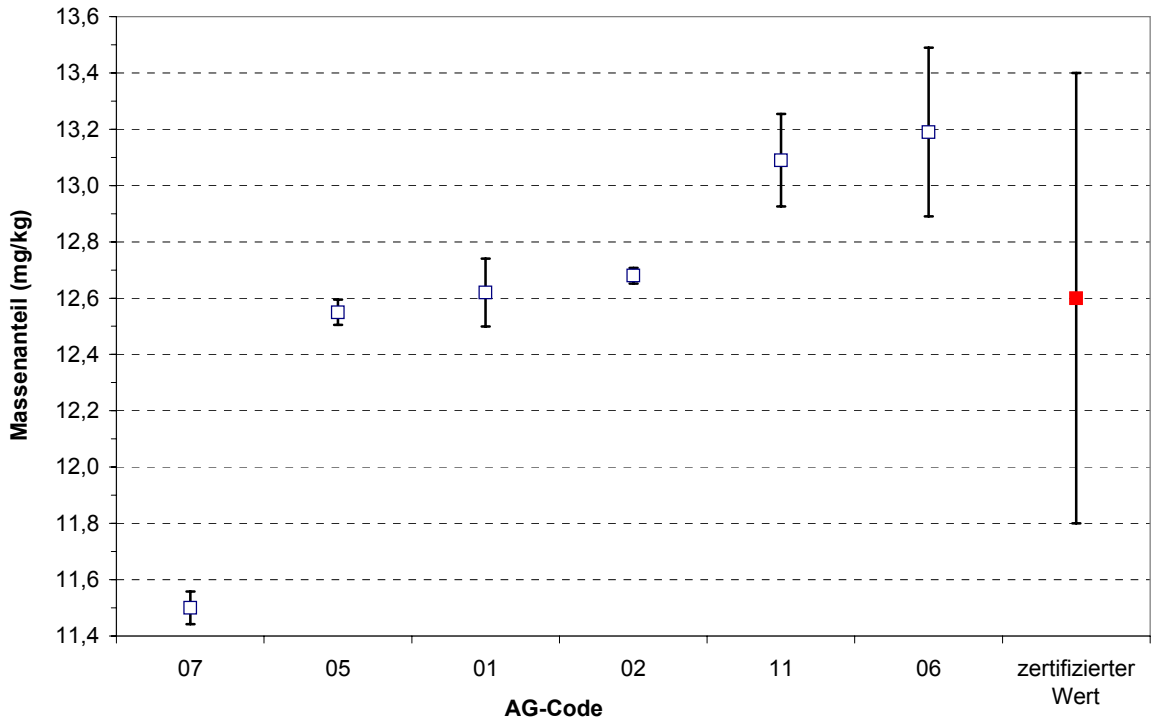
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
07	1	11,40	11,40	11,40	0,000				ICP OES
	2	11,60	11,60	11,60	0,000	**11,50**	0,115	0,058	
05	1	12,52	12,61	12,57	0,064				ICP OES
	2	12,52	12,37	12,45	0,106				
	3	12,69	12,61	12,65	0,057	**12,55**	0,110	0,045	
01	1	12,73	12,44	12,58	0,205				ET AAS
	2	12,92	12,41	12,66	0,359	**12,62**	0,243	0,121	
02	1	12,56	12,83	12,69	0,192				ICP OES
	2	12,49	12,73	12,61	0,172				
	3	12,60	12,68	12,64	0,057				
	4	12,59	12,71	12,65	0,082				
	5	12,59	12,58	12,58	0,007				
	6	12,63	12,89	12,76	0,181				
	7	12,61	12,80	12,70	0,134				
	8	12,57	12,76	12,66	0,137				
	9	12,64	13,00	12,82	0,253				
	10	12,74	12,65	12,70	0,063	**12,68**	0,126	0,028	
11	1	13,11	12,83	12,97	0,199				ET AAS
	2	12,87	13,54	13,21	0,477	**13,09**	0,328	0,164	
06	1	12,51	12,57	12,54	0,042				ICP-MS
	2	12,81	13,05	12,93	0,170				
	3	14,26	13,93	14,10	0,233	**13,19**	0,735	0,300	

M/M	**12,61**
SD	0,601
SD/√N	0,245

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / V (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Zn**

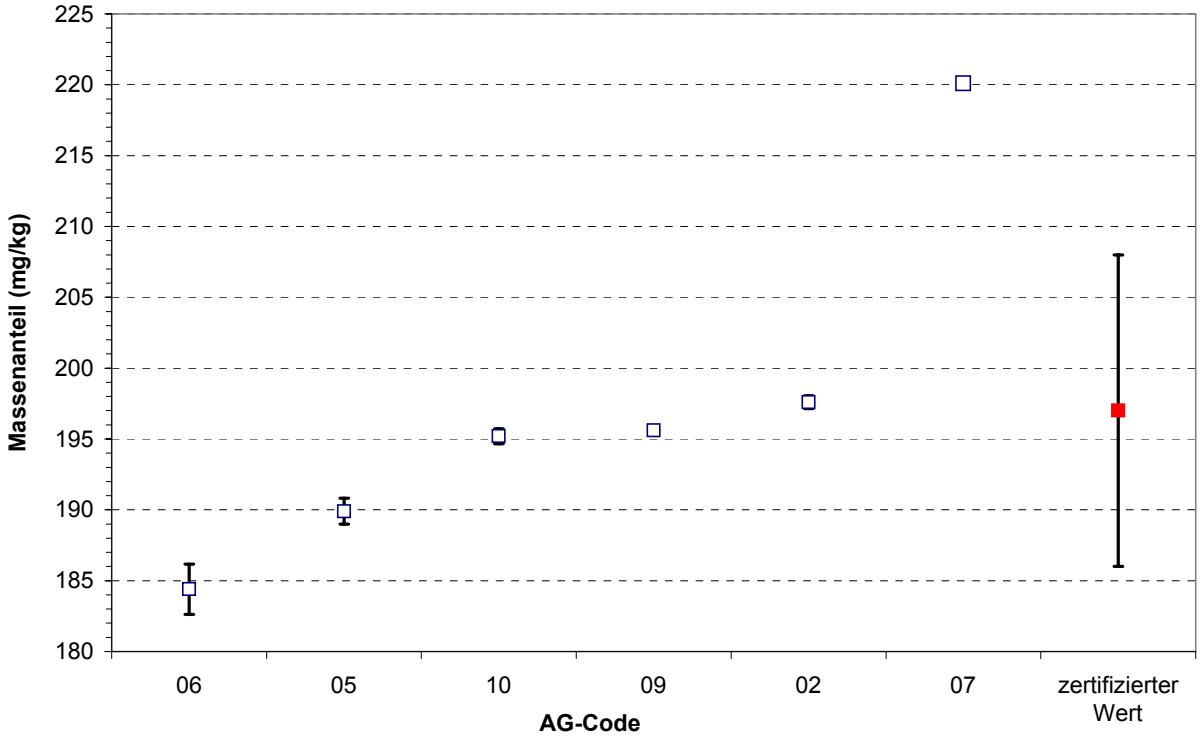
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
06	1	176,6	185,6	181,1	6,36				ICP-MS
	2	185,4	182,5	184,0	2,05				
	3	188,1	188,1	188,1	0,00	**184,4**	4,34	1,77	
05	1	192,8	191,7	192,2	0,75				ICP OES
	2	190,4	187,4	188,9	2,17				
	3	189,8	187,3	188,5	1,73	**189,9**	2,23	0,91	
10	1	195,9	193,7	194,8	1,56				F AAS
	2	195,9	195,4	195,6	0,32	**195,2**	1,06	0,53	
09	1	196,0	196,0	196,0	0,01				F AAS
	2	194,5	195,8	195,1	0,88	**195,6**	0,72	0,36	
02	1	198,8	196,9	197,8	1,36				ICP OES
	2	201,5	196,5	199,0	3,54				
	3	199,5	197,2	198,3	1,67				
	4	194,8	196,4	195,6	1,11				
	5	197,9	194,0	196,0	2,72				
	6	196,2	197,2	196,7	0,76				
	7	202,2	195,5	198,8	4,71				
	8	198,6	197,9	198,2	0,50				
	9	199,4	197,1	198,3	1,67				
	10	196,1	197,8	197,0	1,15	**197,6**	2,02	0,45	
07	1	219,3	220,0	219,7	0,49				ICP OES
	2	219,9	221,0	220,5	0,78	**220,1**	0,70	0,35	

M/M	**197,1**
SD	12,22
SD/√N	4,99

* Berücksichtigung aller n Einzelwerte einer AG

BAM-U112 / Zn (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	10,12	10,32	10,22	0,139	1,36
037	10,06	10,29	10,18	0,159	1,57
061	10,17	10,38	10,28	0,154	1,50
093	10,10	10,38	10,24	0,198	1,93
101	10,24	10,20	10,22	0,027	0,26
162	10,20	10,27	10,24	0,048	0,47
187	10,14	10,22	10,18	0,055	0,54
210	10,33	10,21	10,27	0,087	0,85
226	10,10	10,22	10,16	0,084	0,82
240	10,19	10,11	10,15	0,054	0,53
M	10,17	10,26	**10,21**		
SD	0,079	0,086	0,044		
RSD (%)	0,77	0,84	0,44		

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

u_{hom}: 0,054
u_{hom} *(rel.)*: 0,53%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	10,13	9,86	10,00	0,187	1,87
037	10,25	10,20	10,23	0,033	0,33
061	10,37	10,57	10,47	0,138	1,32
101	10,42	10,02	10,22	0,285	2,79
124	9,89	9,97	9,93	0,061	0,61
143	10,38	10,27	10,33	0,081	0,79
162	10,10	9,84	9,97	0,182	1,82
187	9,96	10,14	10,05	0,129	1,29
210	9,89	9,95	9,92	0,040	0,41
226	9,93	10,37	10,15	0,310	3,06
M	10,13	10,12	**10,12**		
SD	0,214	0,234	0,184		
RSD (%)	2,11	2,31	1,82		

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

u_{hom}: 0,138
u_{hom} *(rel.)*: 1,37%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **Cd**
(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_i	SD_i	RSD (%)
003	3,890	4,147	4,018	0,1822	4,53
037	3,892	3,986	3,939	0,0670	1,70
061	4,012	4,072	4,042	0,0425	1,05
093	3,952	3,911	3,932	0,0293	0,74
101	3,979	3,883	3,931	0,0678	1,73
162	4,051	3,964	4,007	0,0617	1,54
187	3,917	3,969	3,943	0,0372	0,94
210	3,837	3,956	3,896	0,0844	2,17
226	3,869	3,965	3,917	0,0677	1,73
240	3,978	4,021	4,000	0,0299	0,75
M	3,938	3,987	**3,962**		
SD	0,0680	0,0768	0,0496		
RSD (%)	1,73	1,92	1,25		

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

u_{hom}: 0,0375
u_{hom} *(rel.)*: 0,95%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	3,881	3,897	3,889	0,0113	0,29
037	3,981	3,940	3,961	0,0290	0,73
061	4,039	3,947	3,993	0,0651	1,63
101	4,111	4,132	4,122	0,0148	0,36
124	4,010	3,946	3,978	0,0453	1,14
143	3,811	3,936	3,874	0,0884	2,28
162	4,152	4,001	4,077	0,1068	2,62
187	3,961	3,966	3,964	0,0035	0,09
210	4,016	3,876	3,946	0,0990	2,51
226	3,924	3,892	3,908	0,0226	0,58
M	3,989	3,953	**3,971**		
SD	0,1019	0,0729	0,0784		
RSD (%)	2,56	1,84	1,97		

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

u_{hom}: 0,0655
u_{hom} *(rel.)*: 1,65%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	3,727	3,719	3,723	0,0060	0,16
037	3,723	3,777	3,750	0,0385	1,03
061	3,745	3,699	3,722	0,0326	0,88
093	3,729	3,781	3,755	0,0371	0,99
101	3,824	3,707	3,765	0,0823	2,19
162	3,780	3,699	3,740	0,0574	1,53
187	3,857	3,724	3,791	0,0939	2,48
210	3,738	3,777	3,758	0,0271	0,72
226	3,787	3,823	3,805	0,0256	0,67
240	3,791	3,712	3,752	0,0563	1,50
M	3,770	3,742	**3,756**		
SD	0,0455	0,0436	0,0262		
RSD (%)	1,21	1,17	0,70		

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

u_{hom}: 0,0248
u_{hom} *(rel.)*: 0,66%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	3,811	3,930	3,870	0,0845	2,18
037	3,558	3,587	3,573	0,0208	0,58
061	3,868	3,764	3,816	0,0739	1,94
101	3,846	3,749	3,797	0,0686	1,81
124	3,878	3,748	3,813	0,0921	2,42
143	3,736	3,686	3,711	0,0354	0,95
162	3,721	3,702	3,711	0,0135	0,36
187	3,835	3,748	3,792	0,0619	1,63
210	3,789	3,554	3,672	0,1663	4,53
226	3,718	3,884	3,801	0,1177	3,10
M	3,776	3,735	**3,756**		
SD	0,0967	0,1153	0,0879		
RSD (%)	2,56	3,09	2,34		

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

u_{hom}: 0,0639
u_{hom} *(rel.)*: 1,70%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	82,07	81,80	81,93	0,192	0,23
037	82,13	81,03	81,58	0,777	0,95
061	81,45	81,64	81,55	0,129	0,16
093	81,02	81,33	81,18	0,218	0,27
101	81,41	80,86	81,14	0,385	0,47
162	81,38	81,87	81,62	0,341	0,42
187	82,27	81,03	81,65	0,876	1,07
210	81,13	81,52	81,32	0,281	0,35
226	81,31	81,94	81,63	0,448	0,55
240	81,47	81,78	81,62	0,219	0,27
M	81,56	81,48	**81,52**		
SD	0,435	0,392	0,242		
RSD (%)	0,53	0,48	0,30		

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

u_{hom}: 0,215
u_{hom} *(rel.)*: 0,26%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	78,66	75,93	77,30	1,926	2,49
037	75,22	76,80	76,01	1,116	1,47
061	77,60	74,41	76,01	2,256	2,97
101	75,62	77,79	76,70	1,534	2,00
124	80,48	77,94	79,21	1,793	2,26
143	78,40	75,64	77,02	1,950	2,53
162	78,84	77,86	78,35	0,698	0,89
187	77,73	78,42	78,07	0,493	0,63
210	77,87	78,34	78,10	0,335	0,43
226	79,70	77,45	78,57	1,594	2,03
M	78,01	77,06	**77,53**		
SD	1,632	1,331	1,097		
RSD (%)	2,09	1,73	1,41		

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

u_{hom}: 0,714
u_{hom} *(rel.)*: 0,92%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	75,75	77,34	76,54	1,119	1,46
037	77,60	76,12	76,86	1,049	1,37
061	79,90	77,02	78,46	2,041	2,60
093	78,55	75,70	77,12	2,016	2,61
101	76,74	74,36	75,55	1,678	2,22
162	78,83	76,60	77,72	1,575	2,03
187	74,90	76,72	75,81	1,287	1,70
210	75,51	77,81	76,66	1,621	2,11
226	75,78	76,41	76,10	0,446	0,59
240	75,08	77,09	76,08	1,414	1,86
M	76,87	76,52	**76,69**		
SD	1,756	0,968	0,896		
RSD (%)	2,28	1,26	1,17		

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

u_{hom}: 0,707
u_{hom} *(rel.)*: 0,92%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	73,82	74,32	74,07	0,354	0,48
037	71,07	71,30	71,19	0,163	0,23
061	73,44	71,57	72,50	1,319	1,82
101	73,69	71,82	72,75	1,321	1,82
124	75,22	74,68	74,95	0,385	0,51
143	75,55	74,23	74,89	0,930	1,24
162	73,66	74,17	73,91	0,364	0,49
187	75,49	72,92	74,20	1,822	2,45
210	74,99	72,26	73,62	1,930	2,62
226	73,31	72,60	72,96	0,504	0,69
M	74,02	72,99	**73,50**		
SD	1,362	1,268	1,165		
RSD (%)	1,84	1,74	1,59		

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

u_{hom}: 0,869
u_{hom} *(rel.)*: 1,18%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	16,49	17,39	16,94	0,633	3,74
037	17,20	18,08	17,64	0,623	3,53
061	17,73	16,64	17,18	0,768	4,47
093	18,13	17,49	17,81	0,455	2,56
101	18,23	16,91	17,57	0,937	5,33
162	17,60	17,69	17,64	0,064	0,36
187	16,05	17,17	16,61	0,792	4,77
210	17,15	17,00	17,08	0,103	0,60
226	17,02	16,12	16,57	0,632	3,81
240	16,28	17,19	16,74	0,643	3,84
M	17,19	17,17	**17,18**		
SD	0,751	0,550	0,464		
RSD (%)	4,37	3,20	2,70		

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

u_{hom}: 0,296

$u_{hom\ (rel.)}$: 1,72%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	16,88	16,09	16,48	0,563	3,41
037	17,73	17,56	17,64	0,123	0,70
061	16,77	15,91	16,34	0,609	3,73
101	16,47	16,24	16,36	0,161	0,99
124	16,20	15,79	16,00	0,290	1,81
143	16,13	16,42	16,28	0,209	1,28
162	15,45	16,34	15,89	0,631	3,97
187	16,76	15,36	16,06	0,988	6,15
210	16,89	17,51	17,20	0,434	2,52
226	16,80	16,12	16,46	0,483	2,93
M	16,61	16,33	**16,47**		
SD	0,602	0,700	0,548		
RSD (%)	3,62	4,29	3,32		

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

u_{hom}: 0,409

$u_{hom\ (rel.)}$: 2,48%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	10,03	9,92	9,97	0,076	0,77
037	10,14	9,99	10,07	0,109	1,09
061	10,36	10,07	10,22	0,205	2,01
093	9,90	10,40	10,15	0,348	3,42
101	9,95	10,07	10,01	0,082	0,82
162	9,95	10,14	10,05	0,128	1,27
187	9,95	10,07	10,01	0,083	0,83
210	9,91	10,05	9,98	0,098	0,98
226	9,90	10,29	10,10	0,271	2,68
240	9,97	10,11	10,04	0,100	1,00
M	10,01	10,11	**10,06**		
SD	0,144	0,139	0,078		
RSD (%)	1,44	1,37	0,77		

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

u_{hom}: 0,082
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,82%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	10,69	10,06	10,37	0,442	4,26
037	9,67	9,40	9,53	0,188	1,97
061	9,93	9,62	9,78	0,213	2,18
101	9,95	10,01	9,98	0,040	0,40
124	10,14	9,72	9,93	0,298	3,00
143	10,35	9,68	10,02	0,470	4,69
162	9,94	10,21	10,08	0,187	1,86
187	10,29	9,67	9,98	0,438	4,39
210	10,33	9,99	10,16	0,238	2,34
226	10,29	10,10	10,20	0,131	1,28
M	10,16	9,85	**10,00**		
SD	0,291	0,260	0,232		
RSD (%)	2,87	2,64	2,31		

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

u_{hom}: 0,141
$u_{hom\ (rel.)}$: 1,41%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	201,3	196,2	198,7	3,56	1,79
037	197,2	195,2	196,2	1,41	0,72
061	194,4	197,1	195,8	1,94	0,99
093	196,4	196,4	196,4	0,05	0,02
101	201,8	198,7	200,2	2,17	1,08
162	199,9	195,3	197,6	3,19	1,61
187	195,5	197,3	196,4	1,25	0,63
210	198,0	197,1	197,6	0,64	0,32
226	190,0	196,7	193,3	4,69	2,43
240	198,6	201,1	199,8	1,71	0,85
M	197,3	197,1	**197,2**		
SD	3,49	1,71	2,05		
RSD (%)	1,77	0,87	1,04		

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

u_{hom}: 1,16
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,59%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	191,5	197,6	194,5	4,31	2,21
037	198,7	192,9	195,8	4,16	2,12
061	189,8	187,6	188,7	1,56	0,83
101	188,6	191,4	190,0	1,97	1,03
124	195,8	191,2	193,5	3,21	1,66
143	201,5	194,7	198,1	4,79	2,42
162	189,2	192,7	190,9	2,50	1,31
187	193,8	193,2	193,5	0,37	0,19
210	186,7	191,5	189,1	3,39	1,79
226	185,4	194,3	189,8	6,28	3,31
M	192,1	192,7	**192,4**		
SD	5,25	2,61	3,15		
RSD (%)	2,73	1,36	1,64		

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

u_{hom}: 1,81
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,94%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	12,56	12,83	12,69	0,192	1,51
037	12,49	12,73	12,61	0,172	1,36
061	12,60	12,68	12,64	0,057	0,45
093	12,59	12,71	12,65	0,082	0,65
101	12,59	12,58	12,58	0,007	0,05
162	12,63	12,89	12,76	0,181	1,42
187	12,61	12,80	12,70	0,134	1,05
210	12,57	12,76	12,66	0,137	1,08
226	12,64	13,00	12,82	0,253	1,98
240	12,74	12,65	12,70	0,063	0,50
M	12,60	12,76	**12,68**		
SD	0,066	0,123	0,071		
RSD (%)	0,52	0,96	0,56		

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

u_{hom}: 0,069
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,55%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	13,51	13,53	13,52	0,013	0,09
037	12,79	13,23	13,01	0,307	2,36
061	13,28	13,42	13,35	0,099	0,74
101	13,35	13,19	13,27	0,118	0,89
124	13,12	12,76	12,94	0,250	1,93
143	13,38	12,96	13,17	0,300	2,28
162	13,56	13,12	13,34	0,306	2,29
187	12,60	12,78	12,69	0,127	1,00
210	13,02	12,55	12,78	0,333	2,61
226	13,68	13,25	13,47	0,303	2,25
M	13,23	13,08	**13,15**		
SD	0,346	0,311	0,286		
RSD (%)	2,61	2,38	2,18		

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

u_{hom}: 0,230
$u_{hom\ (rel.)}$: 1,75%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U112**) **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_i	SD_i	RSD (%)
003	198,8	196,9	197,8	1,36	0,69
037	201,5	196,5	199,0	3,54	1,78
061	199,5	197,2	198,3	1,67	0,84
093	194,8	196,4	195,6	1,11	0,57
101	197,9	194,0	196,0	2,72	1,39
162	196,2	197,2	196,7	0,76	0,39
187	202,2	195,5	198,8	4,71	2,37
210	198,6	197,9	198,2	0,50	0,25
226	199,4	197,1	198,3	1,67	0,84
240	196,1	197,8	197,0	1,15	0,58
M	198,5	196,6	**197,6**		
SD	2,33	1,14	1,18		
RSD (%)	1,17	0,58	0,60		

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

u_{hom}: 1,09
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,55%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
003	191,3	189,3	190,3	1,43	0,75
037	190,8	188,6	189,7	1,49	0,79
061	193,5	194,3	193,9	0,59	0,30
101	189,7	191,2	190,4	1,05	0,55
124	189,2	188,8	189,0	0,28	0,15
143	197,0	191,8	194,4	3,66	1,88
162	186,4	192,4	189,4	4,22	2,23
187	194,4	189,3	191,9	3,60	1,88
210	190,1	187,5	188,8	1,85	0,98
226	194,0	190,7	192,3	2,34	1,22
M	191,6	190,4	**191,0**		
SD	3,10	2,07	2,03		
RSD (%)	1,62	1,09	1,06		

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

u_{hom}: 1,15
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,60%