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-U113

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

April 2009

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-U113.
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	41,9	2,4
Cd	3,6	0,4
Co	32,3	2,2
Cr	35,5	2,0
Cu	458	19
Hg	1,95	0,23
Ni	37,6	1,7
Pb	220	11
V	26,7	1,3
Zn	614	13

* 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 (40 ± 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)
CV AFS	Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (cold vapour atomic fluorescence 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-U113 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-U113 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-U113 wurden innerhalb der Abteilung I „Analytische Chemie; Referenzmaterialien“ der BAM Bundesanstalt für Material-forschung und -prüfung durchgeführt. Die Zertifizierung der mit Königswasser gemäß Norm-verfahren 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-U113 diente ein mit Asphaltresten durchsetzter sandiger Lehmboden, der auf einem ehemaligen Industriegelände 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 2008 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 (40 ± 1) g in 100 ml-Braunglasflaschen mit Schraubverschluss und PE-Dichtung abgefüllt. Die Lagerung erfolgte anschließend bei Raumtemperatur.
Mit Beginn der Zertifizierungsanalysen im April 2008 wurden 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 %	24,3	2,7	6,6	7,6	0,7

Die Massenanteile aller übrigen mit der RFA detektierbaren Elemente lagen unter 0,7%.
Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Charakterisierung der Bodenprobe BAM-U113 sind nachstehend zusammengefasst:

Parameter	Massenanteil in %	Bestimmungsverfahren
Trockensubstanz bei 105 °C	97,7	DIN ISO 11465 [9]
Glühverlust bei 550 °C	11,1	DIN 38414-3 [10]
organischer Kohlenstoff (TOC)	5,8	DIN ISO 10694 [11]
anorganischer Kohlenstoff (TIC)	0,8	DIN ISO 10694 [11]

Die nach DIN ISO 10390 [12] ermittelten pH-Werte lagen bei 7,8 (in Wasser) bzw. bei 7,5 (in $CaCl_2$-Lösung).

3. Homogenitätsprüfung

Die Homogenitätsprüfung der Bodenprobe BAM-U113 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 9 ml HCl und 3 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)	1,48	3,60	1,23	1,29	0,85	4,30	0,99	1,44	1,08	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 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-U113 wurden im Zeitraum von April bis September 2008 in vier Arbeitsgruppen der Fachgruppe I.1 „Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“ durchgeführt. Von jeder Arbeitsgruppe wurden dabei jeweils zwei separate Teilmengen aus zwei konfektionierten Einzelproben 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 13 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 Hg (AG-Code 05) und ein Wert für Zn (AG-Code 10) 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-U113 (Extraktion nach DIN ISO 11466):

Element	M/M*	N	u_R^*	u_r^*	u_{hom}^*	u_c^*
As	41,88	6	0,9047	0,4842	0,6203	1,1990
Cd	3,616	5	0,0654	0,0864	0,1302	0,1694
Co	32,32	5	0,9511	0,2104	0,3975	1,0521
Cr	35,47	6	0,6818	0,5230	0,4576	0,9735
Cu	457,8	5	6,7190	5,2170	3,8913	9,3544
Hg	1,954	4	0,0239	0,0719	0,0840	0,1131
Ni	37,55	5	0,6926	0,1883	0,3718	0,8083
Pb	219,7	6	3,0206	2,8294	3,1637	5,2095
V	26,68	5	0,4226	0,3252	0,2881	0,6061
Zn	613,7	5	2,3637	4,1664	4,2345	6,3935

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

5.4 Zertifizierte Werte mit Angabe ihrer Unsicherheit

Die zertifizierten Massenanteile der Bodenprobe BAM-U113 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	41,9	2,4
Cd	3,6	0,4
Co	32,3	2,2
Cr	35,5	2,0
Cu	458	19
Hg	1,95	0,23
Ni	37,6	1,7
Pb	220	11
V	26,7	1,3
Zn	614	13

6. Zusätzliche Informationen

Ein Teil der konfektionierten Proben des Referenzmaterials BAM-U113 wurde im September 2008 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	40,50	4,147	0,854	69
Cd	3,551	0,3604	0,1204	69
Co	31,01	3,349	0,543	48
Cr	34,42	3,655	0,647	69
Cu	452,6	30,32	5,70	59
Hg	1,918	0,4045	0,0760	66
Ni	37,55	3,943	0,853	69
Pb	217,3	19,79	4,85	69
V	25,64	3,125	0,846	43
Zn	606,6	40,71	5,88	69

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-U113 wird als Pulver mit Korngrößen unter 125 µm in Braunglasflaschen mit jeweils (40 ± 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 97,7 % 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-U113**) **As**

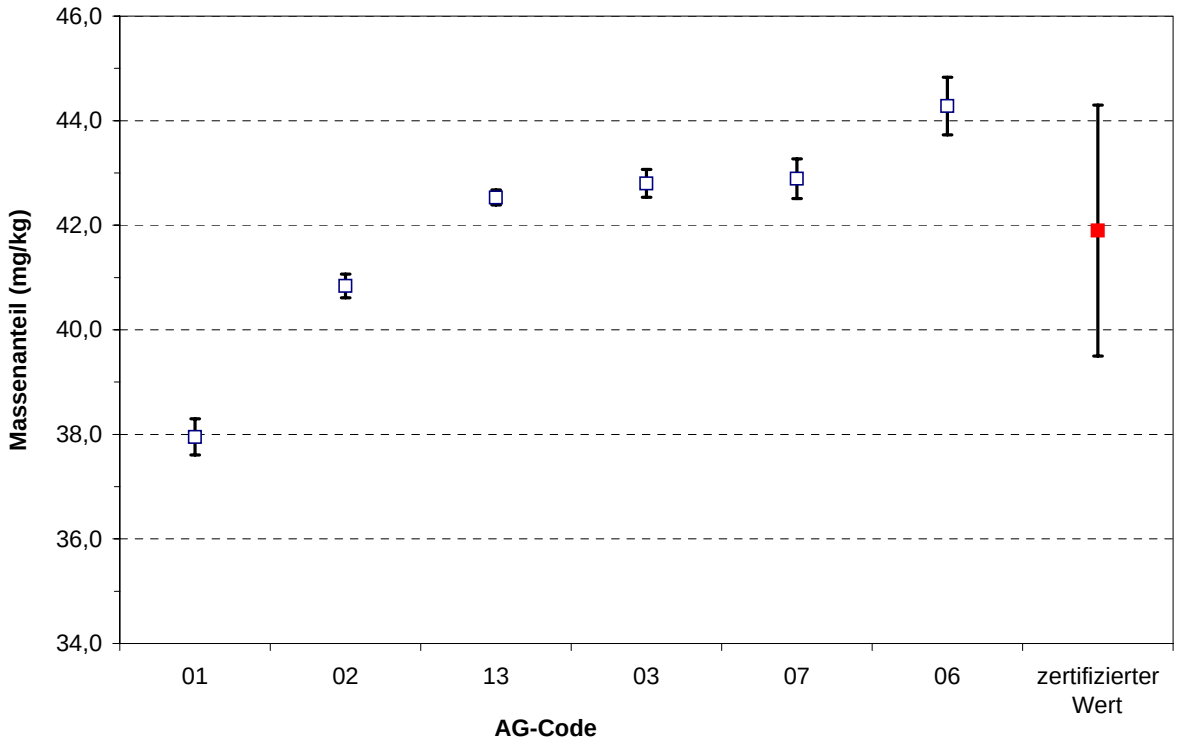
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
01	1	37,22	38,86	38,04	1,158				ET AAS
	2	38,00	37,73	37,86	0,189	**37,95**	0,685	0,343	
02	1	41,19	40,40	40,80	0,556				ICP OES
	2	40,50	41,26	40,88	0,541	**40,84**	0,451	0,225	
13	1	42,67	42,86	42,77	0,134				HG AAS
	2	42,32	42,26	42,29	0,042	**42,53**	0,286	0,143	
03	1	42,02	43,01	42,52	0,700				HG AAS
	2	42,96	43,21	43,09	0,177	**42,80**	0,531	0,266	
07	1	41,86	43,68	42,77	1,287				ICP-MS
	2	42,94	43,08	43,01	0,099	**42,89**	0,758	0,379	
06	1	43,77	43,3	43,54	0,332				ICP OES
	2	44,21	45,84	45,03	1,153	**44,28**	1,104	0,552	

M/M	**41,88**
SD	2,216
SD/√N	0,9047

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / As (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Cd**

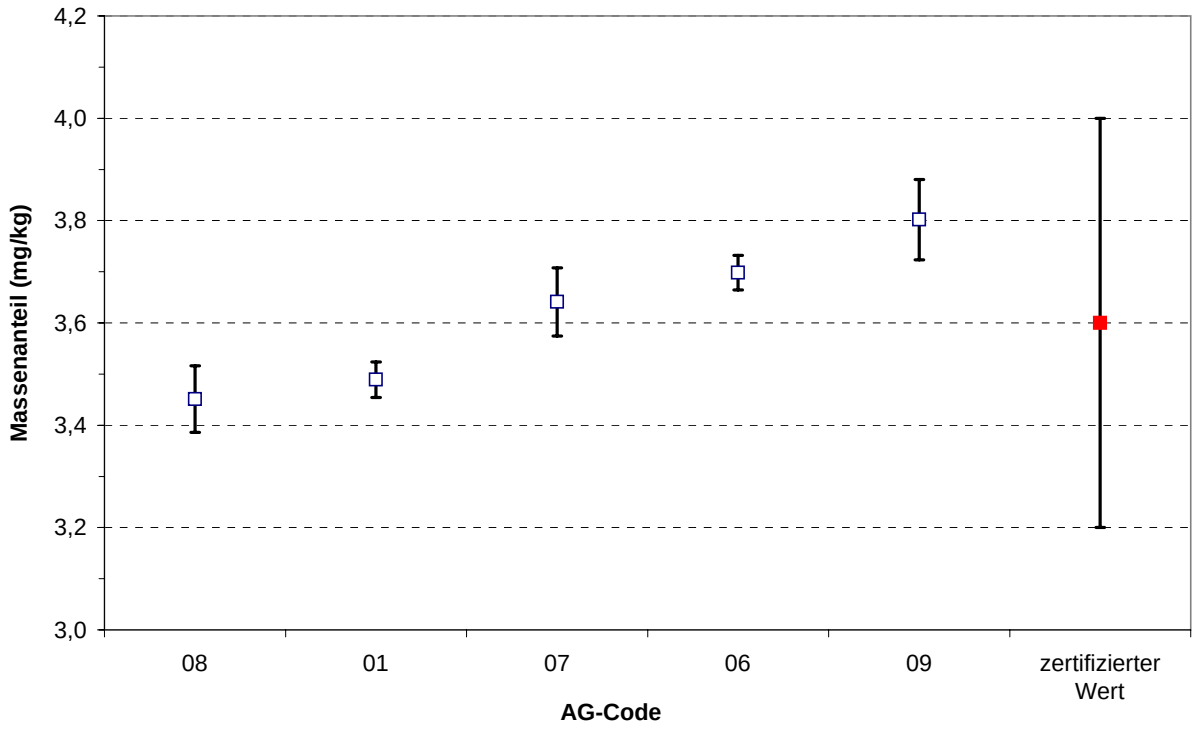
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
08	1	3,274	3,435	3,355	0,1138				ET AAS
	2	3,53	3,566	3,548	0,0255	**3,451**	0,1304	0,0652	
01	1	3,542	3,508	3,525	0,0240				ET AAS
	2	3,387	3,517	3,452	0,0919	**3,489**	0,0692	0,0346	
07	1	3,473	3,710	3,592	0,1676				ICP-MS
	2	3,602	3,778	3,690	0,1245	**3,641**	0,1333	0,0666	
06	1	3,654	3,756	3,705	0,0721				ICP OES
	2	3,756	3,627	3,692	0,0912	**3,698**	0,0676	0,0338	
09	1	3,629	3,908	3,769	0,1973				F AAS
	2	3,960	3,712	3,836	0,1754	**3,802**	0,1573	0,0786	

M/M	**3,616**
SD	0,1462
SD/√N	0,0654

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Cd (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Co**

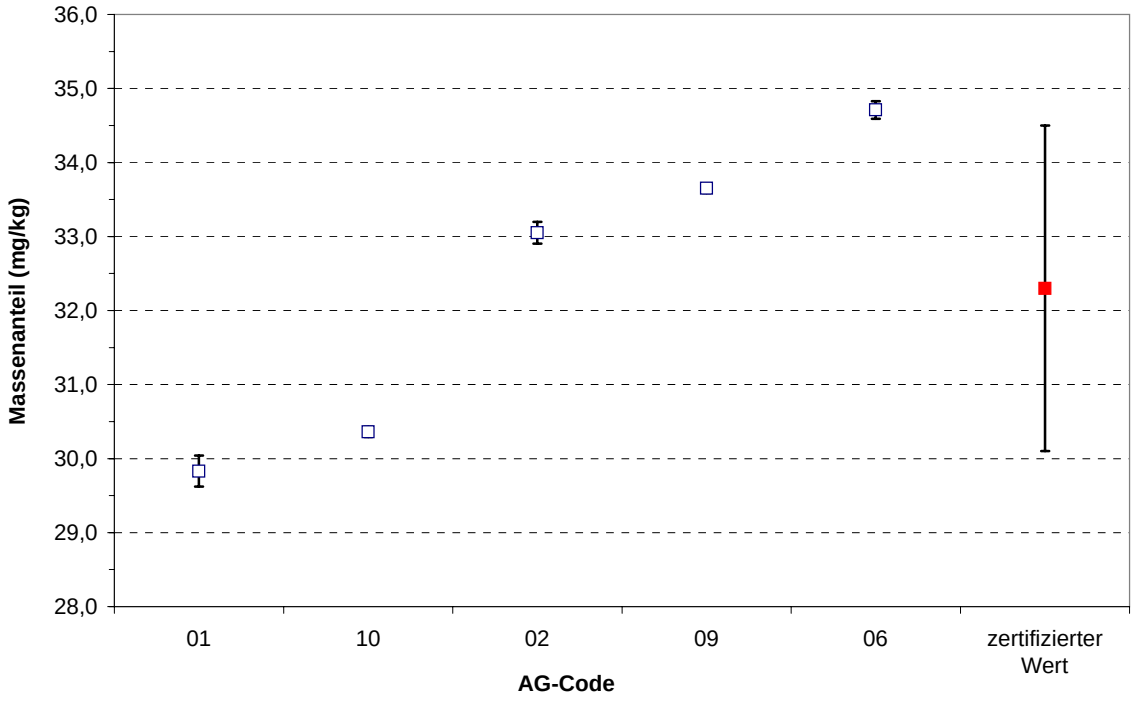
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
01	1	29,50	30,21	29,86	0,502				ET AAS
	2	29,43	30,16	29,80	0,516	**29,83**	0,417	0,209	
10	1	30,51	30,42	30,47	0,064				ICP OES
	2	30,30	30,19	30,25	0,078	**30,36**	0,140	0,070	
02	1	32,81	33,41	33,11	0,425				ICP OES
	2	32,81	33,17	32,99	0,255	**33,05**	0,293	0,147	
09	1	33,75	33,55	33,65	0,141				F AAS
	2	33,52	33,77	33,65	0,177	**33,65**	0,131	0,065	
06	1	34,64	34,45	34,55	0,134				ICP OES
	2	35,02	34,73	34,88	0,205	**34,71**	0,237	0,119	

M/M	**32,32**
SD	2,127
SD/√N	0,9511

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Co (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Cr**

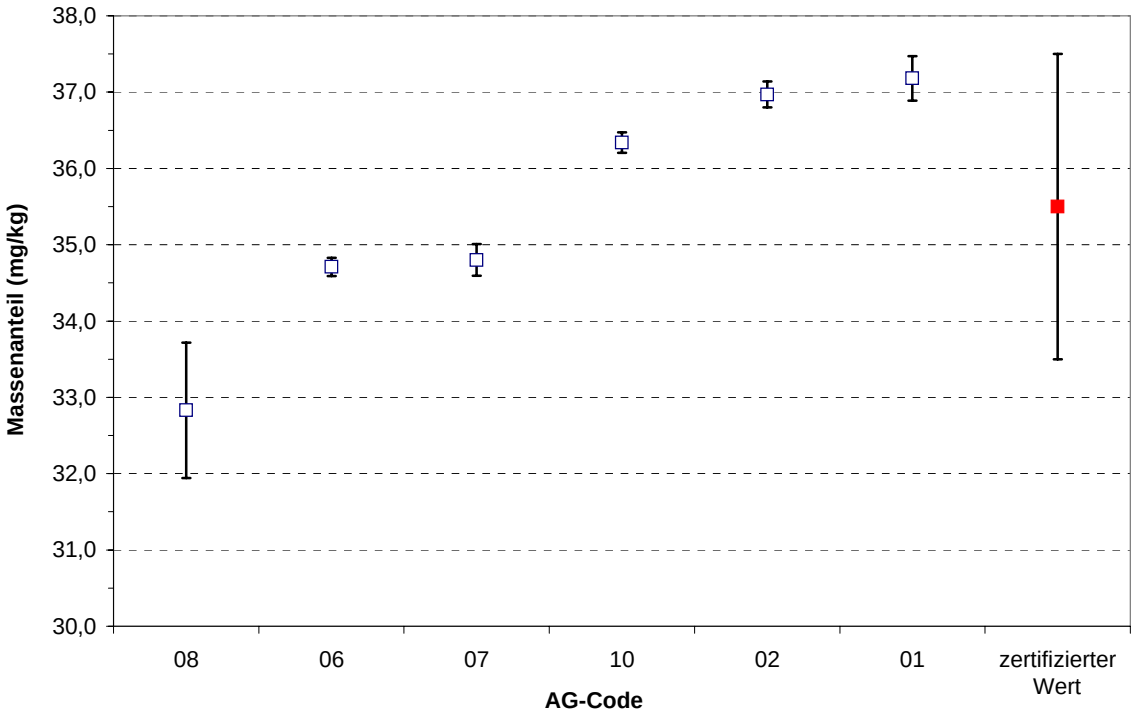
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
08	1	33,44	34,28	33,86	0,593				ET AAS
	2	33,34	30,24	31,79	2,192	**32,83**	1,774	0,887	
06	1	34,64	34,45	34,55	0,134				ICP OES
	2	35,02	34,73	34,88	0,205	**34,71**	0,237	0,119	
07	1	35,42	34,59	35,01	0,587				ICP-MS
	2	34,62	34,56	34,59	0,042	**34,80**	0,416	0,208	
10	1	36,69	36,26	36,48	0,304				ICP OES
	2	36,05	36,37	36,21	0,226	**36,34**	0,267	0,134	
02	1	36,56	37,23	36,89	0,473				ICP OES
	2	36,83	37,27	37,05	0,310	**36,97**	0,339	0,170	
01	1	37,68	37,37	37,53	0,219				ET AAS
	2	37,32	36,33	36,83	0,700	**37,18**	0,585	0,293	

M/M	**35,47**
SD	1,670
SD/√N	0,6818

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Cr (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Cu**

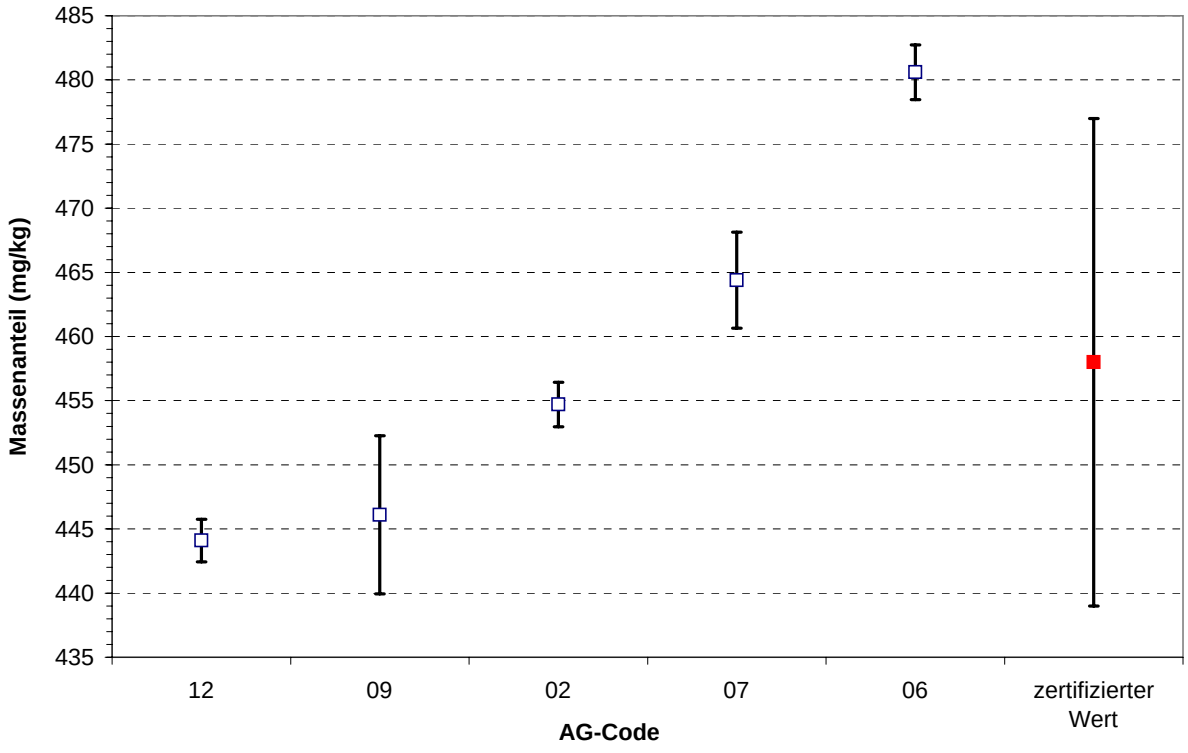
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
12	1	442,7	444,3	443,5	1,13				F AAS
	2	448,5	440,7	444,6	5,52	**444,1**	3,31	1,66	
09	1	427,7	450,6	439,2	16,19				F AAS
	2	454,0	451,9	453,0	1,48	**446,1**	12,31	6,16	
02	1	456,2	454,2	455,2	1,41				ICP OES
	2	449,3	457,1	453,2	5,51	**454,2**	3,48	1,74	
07	1	454,2	471,9	463,1	12,52				ICP-MS
	2	467,2	464,1	465,7	2,19	**464,4**	7,49	3,74	
06	1	486,0	475,6	480,8	7,35				ICP OES
	2	480,8	480,0	480,4	0,57	**480,6**	4,26	2,13	

M/M	**457,8**
SD	15,02
SD/√N	6,7190

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Cu (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Hg**

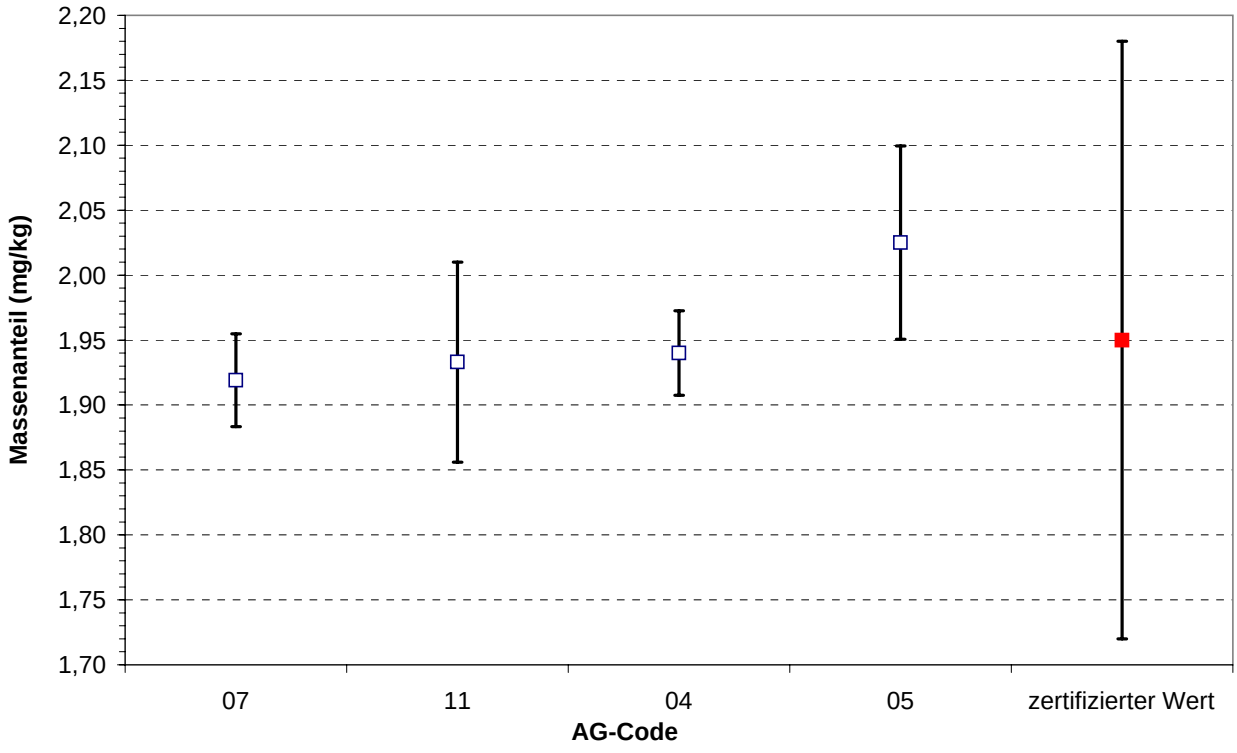
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
07	1	1,852	1,978	1,915	0,0891				ICP-MS
	2	1,862	1,983	1,923	0,0856	**1,919**	0,0714	0,0357	
11	1	1,730	1,910	1,820	0,1273				CV AAS
	2	2,000	2,090	2,045	0,0636	**1,933**	0,1537	0,0769	
04	1	1,904	2,009	1,957	0,0742				CV AAS
	2	1,868	1,978	1,923	0,0778	**1,940**	0,0650	0,0325	
05	1	2,049	2,176	2,113	0,0898				CV AFS
	2	1,819	2,054	1,937	0,1662	**2,025**	0,1491	0,0745	

M/M	**1,954**
SD	0,0479
SD/√N	0,0239

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Hg (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Ni**

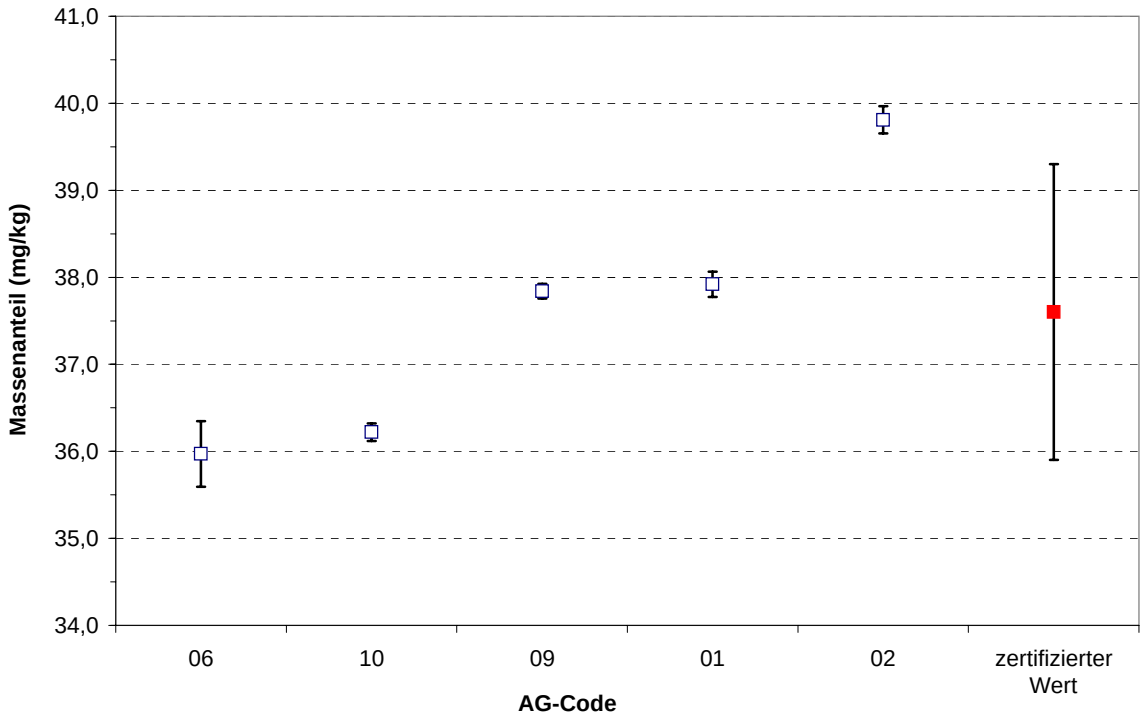
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
06	1	35,49	35,27	35,38	0,156				ICP OES
	2	36,16	36,95	36,56	0,559	**35,97**	0,756	0,378	
10	1	36,46	36,29	36,38	0,120				ICP OES
	2	36,15	35,99	36,07	0,113	**36,22**	0,200	0,100	
09	1	37,97	37,90	37,94	0,049				F AAS
	2	37,88	37,59	37,74	0,205	**37,84**	0,168	0,084	
01	1	38,17	37,58	37,88	0,418				ET AAS
	2	37,78	38,16	37,97	0,270	**37,92**	0,292	0,146	
02	1	39,98	39,62	39,80	0,250				ICP OES
	2	40,16	39,48	39,82	0,477	**39,81**	0,311	0,156	

M/M	**37,55**
SD	1,549
SD/√N	0,6926

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Ni (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Pb**

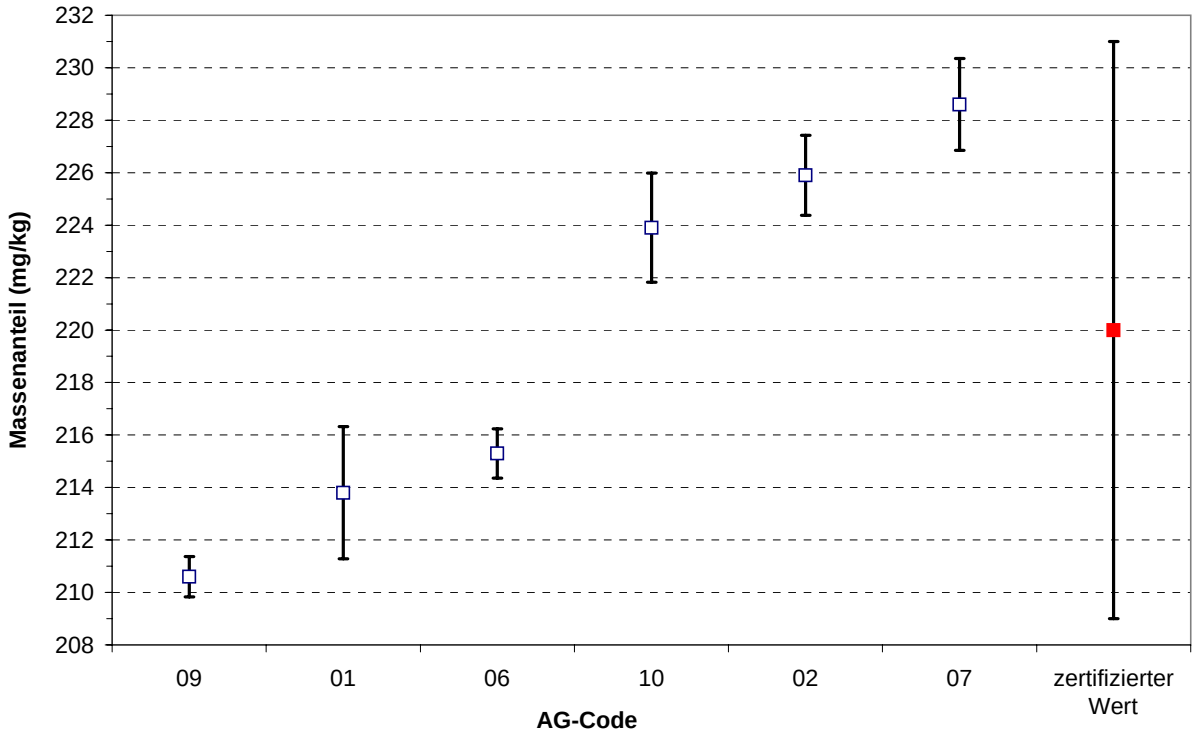
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
09	1	208,5	212,1	210,3	2,55				F AAS
	2	211,3	210,5	210,9	0,57	**210,6**	1,54	0,77	
01	1	213,4	210,8	212,1	1,87				ET AAS
	2	209,9	221,0	215,4	7,84	**213,8**	5,04	2,52	
06	1	213,3	215,3	214,3	1,40				ICP OES
	2	214,7	217,8	216,2	2,23	**215,3**	1,89	0,94	
10	1	219,4	229,3	224,4	7,00				ICP OES
	2	224,5	222,5	223,5	1,41	**223,9**	4,15	2,08	
02	1	226,8	223,6	225,2	2,31				ICP OES
	2	229,8	223,4	226,6	4,53	**225,9**	3,04	1,52	
07	1	224,8	231,9	228,4	5,03				ICP-MS
	2	231,3	226,5	228,9	3,37	**228,6**	3,51	1,75	

M/M	**219,7**
SD	7,40
SD/√N	3,0206

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Pb (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **V**

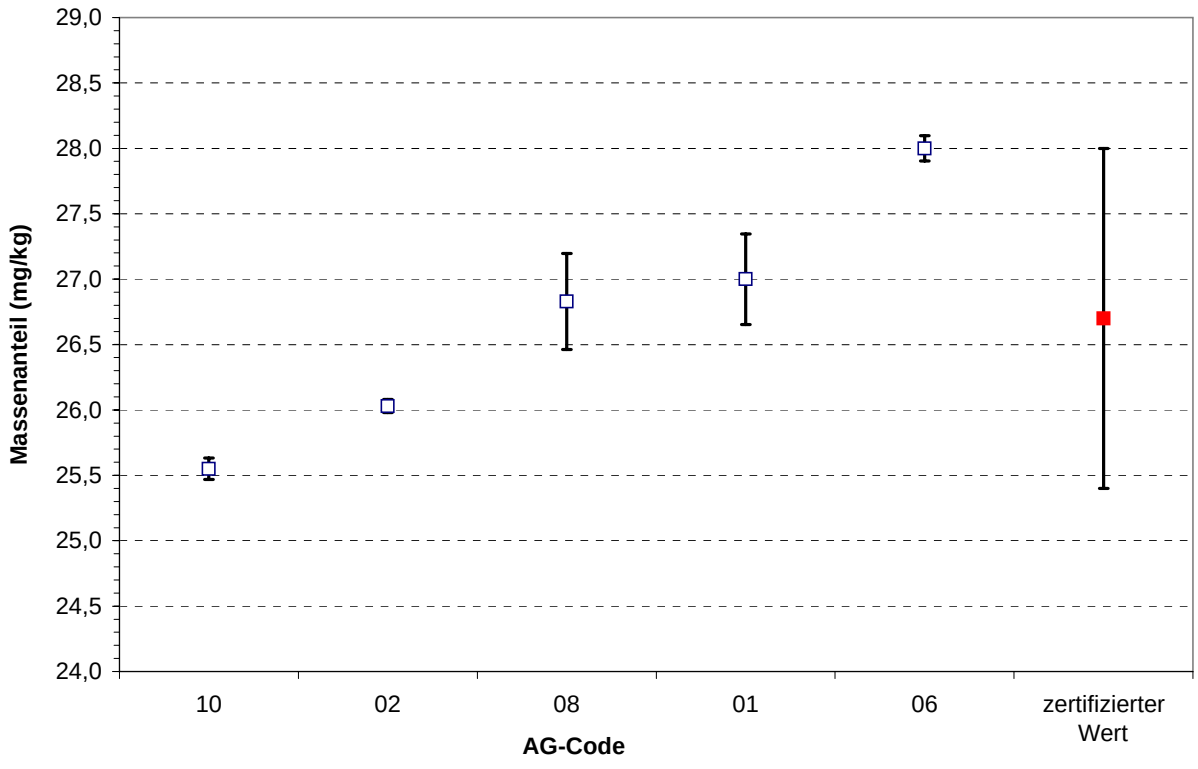
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
10	1	25,50	25,60	25,55	0,071				ICP OES
	2	25,35	25,74	25,55	0,276	**25,55**	0,164	0,082	
02	1	25,93	26,09	26,01	0,113				ICP OES
	2	26,14	25,96	26,05	0,126	**26,03**	0,101	0,050	
08	1	25,84	27,56	26,70	1,216				ET AAS
	2	26,77	27,15	26,96	0,269	**26,83**	0,735	0,367	
01	1	26,08	26,93	26,50	0,603				ET AAS
	2	27,29	27,71	27,50	0,294	**27,00**	0,692	0,346	
06	1	27,85	27,82	27,84	0,021				ICP OES
	2	28,13	28,20	28,17	0,049	**28,00**	0,193	0,097	

M/M	**26,68**
SD	0,945
SD/√N	0,4226

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / V (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 1: **Analysenergebnisse** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Zn**

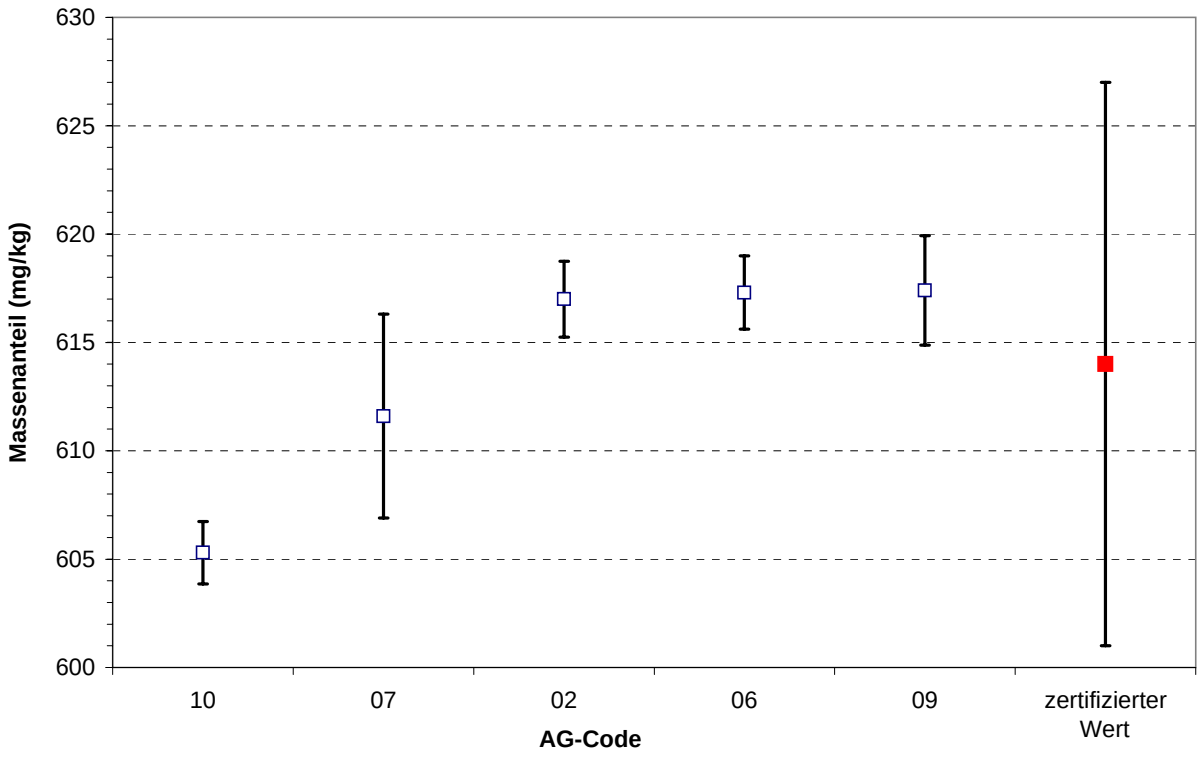
(mit Königswasser extrahierbarer Massenanteil; Angaben in mg/kg $TS_{105°C}$)

AG-Code	Probe	1. Wert	2. Wert	M_i	SD_i	M	SD*	SD*/√n	Best.-methode
10	1	607,5	606,3	606,9	0,90				ICP OES
	2	606,5	601,1	603,8	3,79	**605,3**	2,88	1,44	
07	1	597,7	618,2	607,9	14,48				ICP-MS
	2	616,2	614,3	615,3	1,31	**611,6**	9,41	4,70	
02	1	613,6	620,0	616,8	4,51				ICP OES
	2	620,0	614,3	617,1	4,05	**617,0**	3,51	1,75	
06	1	615,6	618,0	616,8	1,65				ICP OES
	2	614,0	621,8	617,9	5,52	**617,3**	3,38	1,69	
09	1	611,4	618,2	614,8	4,83				F AAS
	2	616,2	623,6	619,9	5,24	**617,4**	5,05	2,52	

M/M	**613,7**
SD	5,29
SD/√N	2,3637

***** Berücksichtigung aller 4 Einzelwerte einer AG

BAM-U113 / Zn (Extraktion mit Königswasser gem. DIN ISO 11466)



Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **As**
(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 (%)
007	42,78	42,77	42,77	0,007	0,02
034	42,46	43,12	42,79	0,465	1,09
061	43,19	43,56	43,38	0,264	0,61
080	43,74	44,40	44,07	0,462	1,05
088	41,65	43,50	42,57	1,305	3,07
115	42,65	43,55	43,10	0,638	1,48
141	43,38	43,33	43,35	0,034	0,08
189	43,31	40,41	41,86	2,050	4,90
205	41,75	42,54	42,14	0,558	1,32
229	42,12	39,90	41,01	1,571	3,83
M	42,70	42,71	**42,70**		
SD	0,711	1,440	0,870		
RSD (%)	1,67	3,37	2,04		

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

u_{hom}: 0,5269
u_{hom} *(rel.)*: 1,23%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	44,64	41,94	43,29	1,914	4,42
034	41,57	44,42	42,99	2,018	4,69
061	43,46	42,96	43,21	0,355	0,82
080	42,55	42,18	42,37	0,265	0,62
088	42,36	43,03	42,70	0,474	1,11
115	41,98	44,55	43,26	1,812	4,19
141	40,80	43,87	42,33	2,174	5,14
189	41,85	42,23	42,04	0,269	0,64
205	43,05	41,55	42,30	1,064	2,51
229	44,18	43,19	43,68	0,704	1,61
M	42,64	42,99	**42,82**		
SD	1,199	1,039	0,547		
RSD (%)	2,81	2,42	1,28		

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

u_{hom}: 0,6320
u_{hom} *(rel.)*: 1,48%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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_i	SD_i	RSD (%)
007	3,590	3,743	3,667	0,1081	2,95
034	3,479	3,720	3,600	0,1702	4,73
061	3,802	3,737	3,770	0,0458	1,22
080	3,762	3,806	3,784	0,0310	0,82
088	3,632	3,565	3,599	0,0476	1,32
115	3,687	3,767	3,727	0,0565	1,51
141	3,825	3,543	3,684	0,1997	5,42
189	3,510	3,813	3,662	0,2145	5,86
205	3,557	3,528	3,542	0,0199	0,56
229	3,483	3,542	3,512	0,0423	1,20
M	3,633	3,677	**3,655**		
SD	0,1309	0,1174	0,0914		
RSD (%)	3,60	3,19	2,50		

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

u_{hom}: 0,0554
u_{hom} *(rel.)*: 1,52%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	3,468	3,697	3,583	0,1619	4,52
034	3,173	3,671	3,422	0,3519	10,28
061	3,448	3,638	3,543	0,1344	3,79
080	3,293	3,507	3,400	0,1509	4,44
088	3,750	3,719	3,735	0,0220	0,59
115	3,746	3,491	3,619	0,1802	4,98
141	4,397	3,622	4,009	0,5480	13,67
189	3,777	3,587	3,682	0,1346	3,66
205	3,522	3,962	3,742	0,3115	8,32
229	4,259	3,722	3,991	0,3793	9,51
M	3,683	3,662	**3,672**		
SD	0,3940	0,1331	0,2076		
RSD (%)	10,70	3,64	5,65		

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

u_{hom}: 0,1323
u_{hom} *(rel.)*: 3,60%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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 (%)
007	30,49	30,17	30,33	0,229	0,76
034	29,50	30,21	29,86	0,503	1,68
061	29,83	30,24	30,04	0,288	0,96
080	29,63	30,99	30,31	0,964	3,18
088	29,89	30,26	30,08	0,263	0,87
115	29,55	30,72	30,14	0,823	2,73
141	29,73	30,85	30,29	0,793	2,62
189	29,94	30,37	30,16	0,299	0,99
205	29,43	30,16	29,79	0,515	1,73
229	30,60	30,72	30,66	0,088	0,29
M	29,86	30,47	**30,16**		
SD	0,399	0,316	0,251		
RSD (%)	1,34	1,04	0,83		

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

u_{hom}: 0,2613
u_{hom} *(rel.)*: 0,87%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	29,24	30,51	29,88	0,898	3,01
034	29,65	29,35	29,50	0,213	0,72
061	31,79	29,39	30,59	1,697	5,55
080	31,59	30,14	30,86	1,023	3,32
088	30,19	30,55	30,37	0,253	0,83
115	29,62	31,02	30,32	0,989	3,26
141	30,90	31,58	31,24	0,478	1,53
189	30,53	30,30	30,42	0,165	0,54
205	30,74	31,34	31,04	0,429	1,38
229	30,52	30,22	30,37	0,212	0,70
M	30,48	30,44	**30,46**		
SD	0,832	0,738	0,518		
RSD (%)	2,73	2,42	1,70		

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

u_{hom}: 0,3755
u_{hom} *(rel.)*: 1,23%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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 (%)
007	37,50	37,77	37,64	0,189	0,50
034	36,56	37,23	36,89	0,473	1,28
061	37,24	38,20	37,72	0,678	1,80
080	37,15	38,29	37,72	0,808	2,14
088	37,54	36,99	37,27	0,395	1,06
115	36,98	37,41	37,19	0,308	0,83
141	36,72	38,12	37,42	0,986	2,63
189	37,87	37,57	37,72	0,213	0,56
205	36,83	37,27	37,05	0,310	0,84
229	37,71	37,27	37,49	0,310	0,83
M	37,21	37,61	**37,41**		
SD	0,441	0,459	0,300		
RSD (%)	1,19	1,22	0,80		

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

u_{hom}: 0,2517
u_{hom} *(rel.)*: 0,67%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	36,68	39,28	37,98	1,838	4,84
034	38,59	38,41	38,50	0,127	0,33
061	37,44	35,34	36,39	1,482	4,07
080	37,28	37,67	37,47	0,276	0,74
088	37,26	36,75	37,00	0,361	0,98
115	37,30	38,47	37,88	0,831	2,19
141	37,92	39,01	38,47	0,768	2,00
189	38,13	38,92	38,53	0,557	1,45
205	38,95	37,29	38,12	1,177	3,09
229	38,20	36,27	37,23	1,364	3,66
M	37,77	37,74	**37,76**		
SD	0,702	1,311	0,717		
RSD (%)	1,86	3,47	1,90		

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

u_{hom}: 0,4877
u_{hom} *(rel.)*: 1,29%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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 (%)
007	469,3	459,6	464,4	6,85	1,47
034	456,2	454,2	455,2	1,41	0,31
061	459,9	455,1	457,5	3,41	0,74
080	468,4	461,1	464,7	5,13	1,10
088	449,3	457,1	453,2	5,51	1,22
115	458,7	462,2	460,5	2,44	0,53
141	458,9	456,5	457,7	1,72	0,38
189	463,2	467,7	465,5	3,22	0,69
205	455,5	462,3	458,9	4,77	1,04
229	458,9	461,3	460,1	1,64	0,36
M	459,8	459,7	**459,8**		
SD	5,95	4,09	4,13		
RSD (%)	1,29	0,89	0,90		

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

u_{hom}: 2,9979
u_{hom} *(rel.)*: 0,65%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	462,5	452,3	457,4	7,18	1,57
034	469,2	449,7	459,5	13,77	3,00
061	469,2	445,4	457,3	16,85	3,69
080	465,1	477,1	471,1	8,45	1,79
088	457,5	458,9	458,2	0,98	0,21
115	449,6	452,7	451,2	2,22	0,49
141	467,6	467,0	467,3	0,38	0,08
189	457,8	462,3	460,0	3,18	0,69
205	449,7	460,8	455,2	7,80	1,71
229	461,1	457,0	459,1	2,95	0,64
M	460,9	458,3	**459,6**		
SD	7,28	9,19	5,73		
RSD (%)	1,58	2,01	1,25		

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

u_{hom}: 3,9058
u_{hom} *(rel.)*: 0,85%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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 (%)
007	1,888	2,042	1,965	0,1084	5,52
034	1,802	1,803	1,803	0,0011	0,06
061	1,811	1,914	1,863	0,0729	3,91
080	1,806	2,223	2,015	0,2945	14,62
088	1,797	1,796	1,797	0,0006	0,03
115	1,808	1,839	1,823	0,0218	1,20
141	2,198	1,885	2,041	0,2212	10,84
189	1,835	1,817	1,826	0,0127	0,70
205	1,809	1,937	1,873	0,0911	4,86
229	1,821	1,850	1,835	0,0208	1,14
M	1,857	1,911	**1,884**		
SD	0,1224	0,1326	0,0898		
RSD (%)	6,59	6,94	4,77		

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

u_{hom}: 0,0602

$u_{hom\ (rel.)}$: 3,20%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Bestimmungsmethode: CV AFS

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	2,132	1,826	1,979	0,2164	10,94
034	1,665	2,096	1,881	0,3048	16,21
061	1,758	1,818	1,788	0,0428	2,39
080	1,844	1,800	1,822	0,0308	1,69
088	1,836	1,731	1,783	0,0739	4,14
115	1,815	1,905	1,860	0,0633	3,40
141	1,914	2,326	2,120	0,2913	13,75
189	2,185	1,879	2,032	0,2164	10,65
205	1,840	1,907	1,873	0,0470	2,51
229	1,828	1,997	1,913	0,1195	6,25
M	1,881	1,928	**1,905**		
SD	0,1600	0,1739	0,1089		
RSD (%)	8,51	9,02	5,72		

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

u_{hom}: 0,0819

$u_{hom\ (rel.)}$: 4,30%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **Ni**
(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_i	SD_i	RSD (%)
007	38,56	37,67	38,12	0,635	1,67
034	38,37	37,99	38,18	0,268	0,70
061	38,24	37,98	38,11	0,185	0,49
080	37,74	37,19	37,47	0,391	1,04
088	38,17	37,58	37,88	0,418	1,10
115	38,60	37,34	37,97	0,889	2,34
141	37,44	38,21	37,82	0,543	1,43
189	37,69	37,18	37,44	0,364	0,97
205	37,78	37,67	37,72	0,075	0,20
229	38,03	38,11	38,07	0,054	0,14
M	38,06	37,69	**37,88**		
SD	0,393	0,374	0,267		
RSD (%)	1,03	0,99	0,70		

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

u_{hom}: 0,2148
u_{hom} *(rel.)*: 0,57%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Bestimmungsmethode: ICP OES

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	38,59	37,15	37,87	1,018	2,69
034	38,55	36,56	37,56	1,408	3,75
061	37,84	35,98	36,91	1,311	3,55
080	37,91	39,07	38,49	0,822	2,14
088	36,70	37,03	36,86	0,234	0,63
115	37,36	36,78	37,07	0,417	1,12
141	38,19	38,86	38,52	0,475	1,23
189	36,86	37,39	37,12	0,377	1,01
205	38,04	37,59	37,82	0,320	0,85
229	37,87	37,51	37,69	0,252	0,67
M	37,79	37,39	**37,59**		
SD	0,642	0,958	0,605		
RSD (%)	1,70	2,56	1,61		

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

u_{hom}: 0,3715
u_{hom} *(rel.)*: 0,99%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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 (%)
007	231,2	234,0	232,6	1,99	0,85
034	226,8	229,6	228,2	1,93	0,85
061	233,7	235,5	234,6	1,25	0,53
080	230,4	230,7	230,6	0,24	0,10
088	229,8	228,4	229,1	0,99	0,43
115	233,3	228,9	231,1	3,12	1,35
141	233,2	231,0	232,1	1,55	0,67
189	234,9	235,4	235,1	0,33	0,14
205	230,5	234,3	232,4	2,69	1,16
229	235,1	228,7	231,9	4,57	1,97
M	231,9	231,6	**231,8**		
SD	2,60	2,86	2,17		
RSD (%)	1,12	1,24	0,94		

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

u_{hom}: 1,4709
u_{hom} *(rel.)*: 0,63%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	230,1	219,8	225,0	7,25	3,22
034	239,3	223,7	231,5	11,10	4,79
061	223,1	214,9	219,0	5,80	2,65
080	226,1	218,4	222,2	5,46	2,46
088	219,2	221,2	220,2	1,42	0,65
115	216,1	228,0	222,1	8,46	3,81
141	218,4	232,1	225,2	9,70	4,31
189	227,7	226,4	227,0	0,96	0,42
205	223,7	225,9	224,8	1,56	0,70
229	211,4	221,7	216,5	7,27	3,36
M	223,5	223,2	**223,4**		
SD	7,92	5,05	4,29		
RSD (%)	3,55	2,26	1,92		

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

u_{hom}: 3,2173
u_{hom} *(rel.)*: 1,44%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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 (%)
007	26,03	26,04	26,03	0,013	0,05
034	25,93	26,09	26,01	0,113	0,44
061	27,16	26,37	26,76	0,563	2,10
080	26,09	26,56	26,32	0,333	1,27
088	26,48	26,13	26,31	0,250	0,95
115	26,26	25,88	26,07	0,266	1,02
141	26,41	26,43	26,42	0,014	0,05
189	26,09	26,54	26,32	0,316	1,20
205	26,14	25,96	26,05	0,126	0,48
229	26,01	26,08	26,05	0,051	0,19
M	26,26	26,21	**26,23**		
SD	0,362	0,244	0,240		
RSD (%)	1,38	0,93	0,91		

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

u_{hom}: 0,1514
$u_{hom\ (rel.)}$: 0,58%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	25,71	26,36	26,03	0,459	1,76
034	26,21	25,81	26,01	0,279	1,07
061	26,87	24,98	25,92	1,340	5,17
080	26,63	26,96	26,79	0,229	0,85
088	26,59	25,57	26,08	0,721	2,77
115	26,87	26,51	26,69	0,258	0,96
141	26,40	27,65	27,02	0,885	3,28
189	26,36	26,20	26,28	0,109	0,42
205	26,34	26,71	26,53	0,264	1,00
229	26,65	26,26	26,45	0,272	1,03
M	26,46	26,30	**26,38**		
SD	0,345	0,745	0,376		
RSD (%)	1,31	2,83	1,42		

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

u_{hom}: 0,286
$u_{hom\ (rel.)}$: 1,08%

Anhang 2: **Homogenitätsprüfung** (Bodenprobe **BAM-U113**) **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 (%)
007	625,3	624,6	624,9	0,51	0,08
034	619,1	614,4	616,7	3,30	0,54
061	616,5	624,8	620,7	5,84	0,94
080	623,6	624,5	624,0	0,67	0,11
088	613,0	614,2	613,6	0,87	0,14
115	620,5	619,0	619,8	1,05	0,17
141	622,9	620,3	621,6	1,86	0,30
189	624,0	625,4	624,7	0,98	0,16
205	623,3	624,9	624,1	1,11	0,18
229	624,7	626,8	625,7	1,52	0,24
M	621,3	621,9	**621,6**		
SD	3,99	4,63	3,97		
RSD (%)	0,64	0,75	0,64		

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

u_{hom}: 3,5979
u_{hom} *(rel.)*: 0,58%

B) Probeneinwaage 0,5 g

Proben-Nr.	Teilprobe 1	Teilprobe 2	M_i	SD_i	RSD (%)
007	616,5	617,0	616,7	0,31	0,05
034	638,1	611,9	625,0	18,50	2,96
061	618,3	593,9	606,1	17,22	2,84
080	615,5	609,9	612,7	3,92	0,64
088	612,8	609,2	611,0	2,54	0,42
115	614,6	617,1	615,9	1,80	0,29
141	625,1	630,4	627,8	3,77	0,60
189	621,6	610,3	615,9	7,97	1,29
205	624,4	616,7	620,6	5,45	0,88
229	619,5	610,0	614,7	6,73	1,09
M	620,6	612,6	**616,6**		
SD	7,37	9,16	6,44		
RSD (%)	1,19	1,49	1,04		

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

u_{hom}: 4,2729
u_{hom} *(rel.)*: 0,69%