

## Qualitätskontrollprobe

### Boden BRM#03

Mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbare Gehalte  
der Elemente As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn

Element	Gehalt (mg/kg) ***		n
	Referenzwert *	Unsicherheit **	
As	11,5	± 1,8	5
Cd	36,5	± 1,0	4
Cr	6010	± 90	6
Cu	592	± 9	6
Hg	6,06	± 0,13	4
Ni	211	± 5	7
Pb	353	± 10	5
Zn	2850	± 50	5

n Anzahl der bei der Auswertung berücksichtigten  
Datensätze/Labormittelwerte

\* Mittelwert aus n Labormittelwerten

\*\* 95 % - Vertrauensintervall des Referenzwertes

\*\*\* Die Gehaltsangaben beziehen sich auf die nach DIN ISO 11465  
bei 105°C ermittelte Trockenmasse der Bodenprobe.

Die Qualitätskontrollprobe wurde in der Fachgruppe I.1 „Anorganisch-  
chemische Analytik; Referenzmaterialien“ der BAM hergestellt.

Substanzmenge:  $(33 \pm 1)$  g in 100-ml-Braunglasflasche mit  
Schraubverschluß und PE-Dichtung

Berlin, August 1998



## 1. Beschreibung der Probe (Präparation, Sekundäreigenschaften)

Als Ausgangsmaterial diente ein lehmiger Sandboden vom Areal eines ehemaligen Rieselfeldes an der nördlichen Stadtgrenze Berlins. Die Probenahme erfolgte aus dem A-Horizont; Schürftiefe 5 - 15 cm.

Der feldfrische Boden wurde an der Luft getrocknet, wobei in regelmäßigen Abständen eine manuelle Durchmischung sowie die Aussonderung visuell erkennbarer Fremdkörper, Wurzelreste u.ä. erfolgten. Der Feinbodenanteil ( $\leq 2$  mm) wurde anschließend abgesiebt und sukzessive mit einer Stiftmühle bzw. einer Kugelmühle vollständig bis auf Korngrößen  $\leq 100$   $\mu\text{m}$  aufgemahlen.

Die vorliegende Probenmenge wurde durch Bestrahlung ( $\text{Co}^{60}$ ; Dosis: 27,8 kGy) sterilisiert und abschließend mit Hilfe eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Schema für die Vermischung von Teilmengen untereinander (cross-riffing) homogenisiert und in 256 Einzelproben von  $(33 \pm 1)$  g aufgeteilt.

Korngrößenverteilung der konfektionierten Proben (Bestimmung nach DIN 18123):

$\leq 10$ $\mu\text{m}$ : ca. 40 %	30 – 70 $\mu\text{m}$ : ca. 20 %
10 – 30 $\mu\text{m}$ : ca. 30 %	70 – 100 $\mu\text{m}$ : ca. 10 %

Mittels halbquantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse wurde folgende Zusammensetzung der Probenmatrix ermittelt (in %, bezogen auf luftgetrocknete Probe):

Si: 14,2	P: 1,8	Cr: 0,7
Al: 2,6	S: 1,5	K: 0,6
Fe: 2,1	Ca: 1,4	Mg: 0,4

Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) nach DIN ISO 10694 ergab einen Gehalt von 22,7 %. Dieser Wert wurde durch eine CHN-Analyse bestätigt; für Wasserstoff und Stickstoff ergaben sich Gehalte von 2,7 % bzw. 1,8 %.

Der nach DIN ISO 11465 (Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$ ) bestimmte Gehalt an Trockensubstanz der konfektionierten Proben beträgt 94,5 %, der Glühverlust bei  $550^\circ\text{C}$  (nach DIN 38414-S3) ca. 46 %.

## 2. Homogenitätsprüfung

Die Prüfung der Homogenität innerhalb und zwischen den konfektionierten Einzelproben erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an direkt aus den Probengefäßen eingewogenen und ohne Bindemittel verpreßten Teilmengen von ca. 1,5 g. Die Homogenitätsprüfung zwischen den Proben umfaßte die Analyse von insgesamt 12 Preßlingen, die innerhalb der konfektionierten Proben die Analyse von jeweils 7 aus 4 unterschiedlichen Probengefäßen entnommenen Teilmengen.

Inhomogenitäten konnten - bei einem elementspezifischen relativen Zufallsfehler des Analysenverfahrens von  $\leq 1,6$  % - weder innerhalb noch zwischen den einzelnen untersuchten Proben nachgewiesen werden. Die sehr gute Homogenität des präparierten Probenmaterials wurde durch die Ergebnisse eines von der BAM durchgeführten Ringversuches (siehe Pkt. 4) bestätigt.

## 3. Stabilitätsprüfung

Probenpräparation und Konfektionierung wurden im Juli 1997 abgeschlossen. Seit diesem Zeitpunkt durchgeführte Analysen ergaben keine Hinweise auf zeitliche Veränderungen der bei Raumtemperatur gelagerten Proben.

Im Rahmen verschiedener EU/BCR-Projekte durchgeführte Untersuchungen an vergleichbaren Referenzmaterialien haben ebenfalls gezeigt, daß sich die mit Königswasser aus Böden extrahierbaren Elementgehalte über einen Zeitraum von

mehreren Jahren nicht signifikant verändern. Sollten die von der BAM in regelmäßigen Abständen weitergeführten Analysen bzgl. der Qualitätskontrollprobe BRM#03 in den nächsten 3 Jahren zu einem anderen Ergebnis führen, werden die Nutzer der Probe darüber informiert.

#### 4. Ermittlung der Referenzwerte

Die Referenzwerte für die mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbaren Elementgehalte wurden aus den Ergebnissen BAM-interner Vergleichsuntersuchungen mit 4 beteiligten Laboratorien ermittelt. Dabei wurde auf die strikte Einhaltung der vorgegebenen Extraktionsvorschrift sowie weitreichender Maßnahmen der Qualitätssicherung geachtet. Als Untersuchungsmethoden kamen sowohl die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) als auch die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) zum Einsatz.

Vorrangiger Anlaß für die Präparation der Qualitätskontrollprobe BRM#03 war ein von der BAM organisierter Ringversuch zur Kompetenzbewertung von Prüflaboratorien (3. BAM-Ringversuch „Altlasten“; April 1998).

Die nach Auswertung dieses Ringversuches gemäß DIN ISO 5725 erhaltenen statistischen Kenndaten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Für keines der relevanten Elemente weicht der Gesamtmittelwert des Ringversuches signifikant vom BAM-Referenzwert ab.

Element	$\bar{X}$ (mg/kg)	SR (mg/kg)	VR (%)	SI (mg/kg)	VI (%)	N	N <sub>A</sub>
As	10,16	2,79	27,4	0,43	4,2	368	5
Cd	35,64	2,10	5,9	0,55	1,5	372	6
Cr	5968	360	6,0	74	1,3	364	8
Cu	582,6	35,9	6,2	7,9	1,4	372	6
Hg	6,01	0,87	14,5	0,17	2,9	368	6
Ni	205,6	15,2	7,4	4,1	2,0	380	4
Pb	343,4	18,8	5,5	5,4	1,6	380	4
Zn	2795	198	7,1	41	1,5	380	4

$\bar{X}$  Gesamtmittelwert des Ringversuches (ohne Berücksichtigung der Ausreißer)

SR Vergleichsstandardabweichung

VR Vergleichsvariationskoeffizient

SI Wiederholstandardabweichung

VI Wiederholvariationskoeffizient

N Anzahl der nach Cochran- und Dixon-Tests bei der Auswertung berücksichtigten Meßwerte (von jedem Ringversuchsteilnehmer waren die Ergebnisse von 4 unabhängigen Analyseneinwaagen/Extraktionen zu übermitteln)

N<sub>A</sub> Anzahl der „Ausreißer-Laboratorien“ (Meßwerte wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt)

## 5. Hinweise zum sachgemäßen Einsatz der Qualitätskontrollprobe

Die Probe BRM#03 ist vorgesehen für die Kontrolle der Richtigkeit der mit atomspektrometrischen Verfahren (ICP-AES oder AAS) durchgeführten Bestimmungen der mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbaren Elementgehalte von Böden.

Bei der Lagerung der Probe sind Temperaturen über 25°C zu vermeiden.

Die Probe ist wie angeliefert, d.h. ohne weitere Aufarbeitung zu analysieren. Vor Entnahme der Analyseneinwaagen ist die Probenflasche ca. 2 min zu schütteln. Ein längeres Stehenlassen der geöffneten Probenflasche ist zu vermeiden.

Bei der Durchführung der Extraktion mit Königswasser ist auf eine exakte Einhaltung der in der Norm DIN ISO 11466 (1997-06) angegebenen Vorschrift zu achten.

Erfolgt die Bestimmung der extrahierten Elemente durch ICP-AES, sind die Kalibrierlösungen hinsichtlich der Gehalte an Königswasser und Matrixelementen (Fe, Ca, Al, Mg) den Probenlösungen anzupassen. Bei der Bestimmung mittels AAS sollten vorrangig die im Norm-Entwurf E DIN ISO 11047 (1995-06) beschriebenen Verfahren zur Anwendung kommen. Werden Verfahren aus dem Bereich der Wasseruntersuchungen (DEV) eingesetzt, muß die Kalibrierung mit angepaßten Säurekonzentrationen erfolgen.

Die ermittelten Elementgehalte sind auf die Trockenmasse der Probe zu beziehen. Der nach der Konfektionierung bestimmte Gehalt an Trockensubstanz von 94,5 % ist nach mehrmaligem Einsatz der Probe zu überprüfen (Einwaage 2...3 g; Durchführung gemäß DIN ISO 11465).

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin / 28. August 1998

  
Prof. Dr. A. Zschunke  
Leiter der Abteilung I  
„Analytische Chemie;  
Referenzmaterialien“



  
Prof. Dr. K. Meyer  
Leiter der Fachgruppe I.1  
„Anorganisch-chemische Analytik;  
Referenzmaterialien“

Die Qualitätskontrollprobe ist zu bestellen bei:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Fachgruppe I.1 „Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“  
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Telefon: (030) 8104-4122 (Fr. Selmkke) oder -1119 (Sekretariat)    Telefax: (030) 8104-1117

Ansprechpartner bei fachlichen Fragen:

Dr. H. Scharf    BAM-Zweiggelände Adlershof, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin  
Telefon: (030) 6392-5854    Telefax: (030) 6392-5569    e-mail: holger.scharf@bam.de