

Qualitätskontrollprobe

Boden BRM#06a

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

Element	Gehalt (mg/kg) ***		n
	Referenzwert *	Unsicherheit **	
As	64,1	± 2,9	3
Cd	6,45	± 0,89	3
Co	30,7	± 3,9	3
Cr	471	± 20	4
Cu	185	± 10	3
Hg	31,6	± 1,9	3
Mn	609	± 19	2
Ni	186	± 13	2
Pb	268	± 16	3
Zn	1110	± 40	2

n Anzahl der bei der Ermittlung des Referenzwertes berücksichtigten Datensätze / Labormittelwerte

* Mittelwert aus n Labormittelwerten

** 95 % - Vertrauensintervall des Referenzwertes

*** bezogen 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: (50 ± 1) g in 100-ml-Braunglasflasche mit Schraubverschluss und PE-Dichtung

Berlin, März 2005

1. Beschreibung der Probe (Präparation, Sekundäreigenschaften)

Als Ausgangsmaterialien für die Probenpräparation dienten vier Böden (schluffiger Ton bis lehmiger Sand), die auf unterschiedlichen Altlasten- bzw. Altlastenverdachtsflächen aus dem A-Horizont entnommen wurden.

Die feldfrischen Böden wurden zunächst jeweils separat aufgearbeitet. Das umfasste die Trocknung an der Luft bis zur Gewichtskonstanz, das Absieben der Feinbodenanteile (≤ 2 mm) sowie deren Aufmahlen auf Korngrößen ≤ 63 μm . Danach wurden definierte Teilmengen dieser Korngrößenfraktionen vereinigt, mit Hilfe eines Rhönrad-Mischers vorhomogenisiert und anschließend unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema ("Cross-Riffling") homogenisiert und in Einzelproben von (50 ± 1) g aufgeteilt. Die Konfektionierung erfolgte im April 2000, die Proben wurden danach bei Raumtemperatur gelagert.

Mittels halbquantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden für die Hauptbestandteile der Probe die folgenden Gehalte ermittelt (in %, bezogen auf die luftgetrocknete Probe):

Si: 30,8	Al: 8,3	Fe: 3,1
Ca: 2,2	K: 2,2	

Die Gehalte aller übrigen mit der RFA detektierbaren Elemente lagen unter 0,6 %.

Die zur Probencharakterisierung durchgeführten Analysen ergaben weiterhin:

- Gehalt an organisch-gebundenem Kohlenstoff nach DIN ISO 10694: 1,8 %
- Gehalt an anorganisch-gebundenem Kohlenstoff nach DIN ISO 10694: 0,4 %
- Gehalt an Trockensubstanz nach DIN ISO 11465 (bei 105 °C): 98,1 %
- Glühverlust nach DIN 38414 – S3 (bei 550 °C): 7,4 %
- pH-Wert nach DIN ISO 10390: 8,3 (in Wasser) bzw. 8,1 (in CaCl_2 -Lösung)

2. Homogenitätsprüfung

Aufgrund der sehr feinen Körnung des Materials sowie der bei vorangegangenen Probenpräparationen bzgl. Homogenisierung und Konfektionierung gesammelten Erfahrungen war eine inhomogene Verteilung der relevanten Elemente innerhalb und zwischen den einzelnen Teilproben nicht zu erwarten. Die Homogenitätsprüfung beschränkte sich daher auf diejenigen Elemente, die sich mittels Photonenaktivierungsanalyse mit hoher Präzision bestimmen ließen.

Die Untersuchungen erfolgten an 8 nach einer festgelegten Systematik ausgewählten Einzelproben. Von jeder dieser Proben wurden 4 Teilmengen von ca. 250 mg bestrahlt und die Gehalte von As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb und Zn ermittelt. Für keines dieser Elemente lag die relative Standardabweichung der Ergebnisse über 3,0 % (innerhalb einer konfektionierten Einzelprobe; $n = 4$) bzw. über 2,0 % (zwischen den konfektionierten Einzelproben; $n = 8$). Stellt man in Rechnung, dass gemäß DIN ISO 11466 bei der Extraktion mit Königswasser 3 g Probenmaterial einzusetzen sind (also das 12-fache der bei der Homogenitätsprüfung eingesetzten Menge), kann eine Beeinflussung der Analysenergebnisse durch Probeninhomogenitäten folglich vernachlässigt werden.

3. Stabilitätsprüfung

Die in der BAM in der Vergangenheit bei der Untersuchung einer Vielzahl von Bodenproben gesammelten Erfahrungen belegen, dass sich bei sachgemäßer Handhabung und Lagerung der konfektionierten Proben selbst nach 10 Jahren bezüglich der mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalte keine signifikanten Veränderungen feststellen lassen.

Sollten die von der BAM in regelmäßigen Abständen durchgeführten Kontrollanalysen Hinweise auf eine beginnende Instabilität der Qualitätskontrollprobe BRM#06a ergeben, 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 der unter Beteiligung von drei Arbeitsgruppen durchgeführten BAM-internen Vergleichsuntersuchungen ermittelt. Dabei wurde auf die strikte Einhaltung der vorgegebenen Extraktionsvorschrift sowie weitreichender Maßnahmen der internen Qualitätssicherung geachtet. Als Untersuchungsmethoden kamen sowohl die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) als auch die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) zum Einsatz.

Anlass für die Präparation der Qualitätskontrollprobe BRM#06a war ein von der BAM organisierter Ringversuch zur Kompetenzbewertung von Prüflaboratorien (6. BAM-Ringversuch "Altlasten" vom September 2000).

Die nach Auswertung dieses Ringversuches gemäß ISO 5725 - 2 erhaltenen statistischen Kenndaten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Für keines der Elemente weicht der Gesamtmittelwert des Ringversuches signifikant vom BAM-Referenzwert ab.

Element	X (mg/kg)	SR (mg/kg)	VR (%)	SI (mg/kg)	VI (%)	N	N _A
As	61,85	4,709	7,61	1,310	2,12	94	5
Cd	6,382	0,7158	11,22	0,1365	2,14	94	3
Co	29,72	2,846	9,58	0,724	2,44	94	1
Cr	472,6	35,90	7,60	8,42	1,78	94	1
Cu	183,8	10,60	5,77	3,66	1,99	94	-
Hg	31,98	3,186	9,96	0,816	2,55	94	2
Mn	598,3	40,32	6,74	7,45	1,25	94	1
Ni	183,4	13,02	7,10	3,89	2,12	94	3
Pb	267,1	21,88	8,19	4,95	1,85	94	-
Zn	1094	54,7	5,00	19,2	1,76	94	1

X Gesamtmittelwert des Ringversuches (nach Eliminierung der Grubbs-Ausreißer)

SR Vergleichsstandardabweichung

VR Vergleichsvariationskoeffizient

SI Wiederholstandardabweichung

VI Wiederholvariationskoeffizient

N Anzahl der nach Eliminierung der Grubbs-Ausreißer in die Auswertung einbezogenen Datensätze

N_A Anzahl der nach Grubbs-Test eliminierten Datensätze (wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt)

5. Hinweise zum sachgemäßen Einsatz der Qualitätskontrollprobe

Die Probe BRM#06a ist vorgesehen für die Qualitätskontrolle (Richtigkeit und Reproduzierbarkeit) der mit atomspektrometrischen (AAS, ICP-AES, ICP-MS) oder anderen Verfahren durchgeführten Bestimmungen der mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbaren Elementgehalte von Böden. Die angegebenen Referenzwerte gelten für eine Probeneinwaage von 3 g.

Die Probe ist während der Lagerung fest zu verschließen und bei Temperaturen unter 30 °C aufzubewahren.

Die Probe ist wie angeliefert zu analysieren. Vor Entnahme der Analyseneinwaagen ist die Probenflasche ca. 2 Minuten 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 (1997-06) angegebenen Vorschrift zu achten.

Erfolgt die Bestimmung der extrahierten Elemente mittels ICP-AES, sind die Kalibrierlösungen hinsichtlich der Konzentrationen von Königswasser und Matrixelementen (Fe, Ca, Al, Mg) den Probenlösungen anzupassen. Bei der Bestimmung mit AAS sollten vorrangig die in der Norm DIN ISO 11047 (2003-05) beschriebenen Verfahren zur Anwendung kommen. Werden Verfahren aus dem Bereich der Wasseruntersuchungen (DEV) eingesetzt, muss die Kalibrierung mit angepassten Säurekonzentrationen erfolgen.

Bei der Analyse der Königswasserextrakte mittels ICP-MS sind die in der DIN 38406 - E29 gegebenen Hinweise auf mögliche Störungen zu beachten.

Die ermittelten Elementgehalte sind auf die Trockenmasse der Probe zu beziehen. Der nach der Konfektionierung bestimmte Gehalt an Trockensubstanz von 98,1 % ist nach mehrmaligem Einsatz der Probe zu überprüfen (Einwaage 2 - 3 g; Durchführung gemäß DIN ISO 11465).

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM); Berlin, den 11. März 2005

Prof. Dr. U. Panne
Leiter der Abteilung I
"Analytische Chemie;
Referenzmaterialien"

Dr. R. Matschat
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"
Richard-Willstätter-Str. 11
12489 Berlin
Telefon: (030) 8104 2061 (Fr. Selmke) Telefax: (030) 8104 1117
E-Mail: angelika.selmke@bam.de

Ansprechpartner bei fachlichen Fragen:

Dr. H. Scharf / Fachgruppe I.1
Telefon: (030) 8104 1114 E-Mail: holger.scharf@bam.de