

## **Praktijkrichtlijn voor het meten van Zn, Pb, Cu en As gehalten in bodems verontreinigd met zinkassen met behulp van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie**

GC 05-2010

Datum	Juli 2010
Auteur(s)	N. Walraven
Rapportnummer	GC 05-2010 (aangepaste versie van GC 02-2008)
Oplage	1
Aantal pagina's	22
Aantal bijlagen	2
Opdrachtgever	ABdK

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar worden gemaakt door middel van druk, fotokopie of welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van GeoConnect.

Indien dit rapport in opdracht wordt uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan GeoConnect, dan wel de betreffende overeenkomst gesloten tussen de partijen.

Het ter inzage geven van het GeoConnect-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

## Inhoudsopgave

Inleiding .....	3
1. Onderwerp en toepassingsgebied .....	3
2. Normatieve verwijzingen .....	4
3. Termen en definities .....	4
4. Veiligheid .....	5
5. Meetprincipe .....	6
6. Meetinstrument .....	8
7. Reagentia en standaard referentie materialen .....	9
8. Interferenties en foutenbronnen .....	10
9. Monstername en monstervoorbehandeling .....	11
10. Meetprocedure .....	11
11. Kwaliteitscontrole .....	13
12. Meetresultaten en berekeningen .....	14
13. Test rapport .....	15
14. Referenties .....	15
A Geëiste prestatiekenmerken van de HXRF spectrometers .....	16
B Standaard referentiematerialen voor kwaliteitscontrole .....	22

## Inleiding

Röntgen Fluorescentie is een snelle en betrouwbare methode voor de bepaling van het totaalgehalte van diverse elementen. In de periode 2005-2007 heeft Actief Bodembeheer de Kempen aangetoond dat Zn, Pb, Cu en As gehalten van bodems verontreinigd met zinkassen nauwkeurig, reproduceerbaar en betrouwbaar gemeten kunnen worden met ‘handheld’ röntgen fluorescentie (HXRF) spectrometers uitgerust met een röntgenbuis van tenminste 40kV [1,2].

HXRF spectrometers worden sinds 2006 in Zuidoost- Nederland (De Kempen) gebruikt om,

1. de voortgang van de saneringen van landbodems – verontreinigd met zinkassen – te monitoren;
2. de hoeveelheid en omvang van bodems verontreinigd met zinkassen mee in kaart te brengen.

Om de kwaliteit van bodemonderzoek, uitgevoerd met HXRF spectrometers, te waarborgen is onderhavige praktijkrichtlijn opgesteld.

## 1 Onderwerp en toepassingsgebied

- 1.1. Deze praktijkrichtlijn is van toepassing op de bepaling van Zn, Pb, Cu en As gehalten in landbodems verontreinigd met zinkassen ten gevolge van de voormalige zinkverwerkende industrie in Zuidoost-Nederland (De Kempen).
- 1.2. Deze praktijkrichtlijn is niet van toepassing op de bepaling van Zn, Pb, Cu en As gehalten in waterbodems verontreinigd met zinkassen ten gevolge van de voormalige zinkverwerkende industrie in Zuidoost-Nederland (De Kempen).
- 1.3. Deze praktijkrichtlijn is alleen van toepassing op ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometers (HXRF) welke zijn uitgerust met een röntgenbuis van tenminste 40kV.
- 1.4. Deze praktijkrichtlijn is niet van toepassing op HXRF spectrometers uitgerust met radio-isotopen als röntgenbron.
- 1.5. Alleen HXRF spectrometers die voldoen aan de prestatiekenmerken zoals gesteld door ABdK mogen worden ingezet voor A) de bepaling van de hoeveelheid zinkassen en de omvang van verontreiniging van de onder- en naastliggende landbodem en B) het monitoren van de voortgang van de sanering van landbodems verontreinigd met zinkassen. De gestelde prestatiekenmerken zijn weergegeven in Bijlage A. De in Bijlage A genoemde prestatiekenmerken kunnen worden vastgesteld middels de methoden beschreven in Bijlage A. HXRF spectrometrie is een hulpmiddel bij bodemonderzoek. De meetresultaten hebben (nog) geen wettelijke status. De metingen dienen ten allen tijde gevalideerd te worden met geaccrediteerde laboratorium analyses.

Hoe de HXRF spectrometers mogen worden ingezet in De Kempen staat beschreven in de protocollen ‘Milieukundige begeleiding landbodemsanering met inzet van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie’ en ‘Protocol Bodemonderzoek Zivest / Zinkassen met behulp van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie’.

- 1.6. Deze methode mag alleen worden gebruikt door getraind personeel met kennis van röntgen fluorescentie spectrometrie of door personeel onder de supervisie van een getraind persoon met verstand van zaken op het gebied van röntgen fluorescentie. De uitvoerder of de supervisor dient te beschikken over het certificaat ‘Stralingsdeskundige Niveau 5A’ of kennis welke tenminste gelijkwaardig is aan het niveau van een stralingsdeskundige niveau 5A. Gelijkwaardigheid dient erkend te worden door SenterNovem, Afdeling Stralingsbescherming.

## 2 Normatieve verwijzingen

De volgende normatieve documenten bevatten bepalingen die, doordat ernaar wordt verwezen, tevens bepalingen van deze norm zijn. Op het ogenblik van publicatie van de onderhavige praktijkrichtlijn waren de vermelde versies van kracht. Alle normatieve documenten kunnen echter worden herzien; partijen die overeenkomsten sluiten op basis van deze praktijkrichtlijn wordt daarom aanbevolen na te gaan of het mogelijk is de meest recente versie van het onderstaande normatieve document toe te passen.

Besluit Stralingsbescherming. Besluit van 16 juli 2001. (<http://wetten.overheid.nl>)

NEN 5709:2004 *Bodem, monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische en anorganische parameters in grond*

NEN 7777:2003 *Milieu – Prestatiekenmerken van meetmethoden*

NEN 7778:2003 *Milieu – Gelijkwaardigheid van meetmethoden*

NEN 7779: 2008 *Milieu - Meetonzekerheid*

NPR 6603: 1988 *Water en slib – Richtlijnen voor interne kwaliteitsbeheersing met controlekaarten bij chemische analyses.*

Protocol bodemonderzoek Zivest / Zinkassen met behulp van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie. ABdK protocol. Versie 1.1 (februari 2009).

Protocol milieukundige begeleiding bodemsanering met inzet van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie. ABdK protocol Versie 1.1 (februari 2009).

## 3 Termen en definities

Voor de toepassing van deze praktijkrichtlijn gelden de volgende termen en definities:

### 3.1 Aantoonbaarheidsgrens

Dit is het laagste gehalte van een component (element) in het monster waarvan de aanwezigheid nog met een bepaalde betrouwbaarheid kan worden vastgesteld. Bij röntgen fluorescentie spectrometrie wordt de aantoonbaarheidsgrens ook wel ‘limit of detection (LOD)’ genoemd.

OPMERKING: De door de leverancier gehanteerde aantoonbaarheidsgrens kan afwijken van de aantoonbaarheidsgrens zoals door NEN gedefinieerd.

### 3.2 Correctie factor

Numerieke factor waarmee het ongecorrigeerde meetresultaat wordt gecorrigeerd om een systematische afwijking te compenseren.

### 3.3 Nauwkeurigheid

De nauwkeurigheid van een analyse is de mate waarin met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde de 'ware' meetwaarde<sup>1</sup> benaderd.

### 3.4 Precisie

Precisie is de mate van overeenstemming tussen meetresultaten bij herhaalde metingen onder voorgeschreven condities.

### 3.5 Röntgen lijn (analyse lijn)

Specifieke energiewaarde in het emissie spectrum (in keV) waarbij het gehalte van een element wordt bepaald.

## 4 Veiligheid

WAARSCHUWING: HXRF toestellen produceren röntgenstralen. Röntgenstraling kan de gezondheid ernstige schade toebrengen. Blootstelling aan röntgenstraling dient te worden vermeden.

### 4.1 Het Besluit Stralingsbescherming is van toepassing op alle handelingen met HXRF toestellen. In dit besluit staat ondermeer het volgende (Artikel 77):

De ondernemer zorgt ervoor dat voor blootgestelde werknemers ten gevolge van handelingen die onder zijn verantwoordelijkheid worden verricht, de volgende doses niet worden overschreden:

**a.** een effectieve dosis van 20 mSv in een kalenderjaar, en met inachtneming daarvan:

**b.** een equivalente dosis van:

**1°.** 150 mSv in een kalenderjaar voor de ooglenzen,

**2°.** 500 mSv in een kalenderjaar voor de huid, gemiddeld over enig blootgesteld huidoppervlak van 1 cm<sup>2</sup>, of

**3°.** 500 mSv in een kalenderjaar voor handen, onderarmen, voeten en enkels.

Potentieel blootgestelde werknemers dienen minimaal 18 jaar te zijn. Dit geldt niet als de blootgestelde werknemers ouder zijn dan 15 jaar en uit hoofde van hun opleiding verplicht zijn handelingen te verrichten.

Voor overige informatie wordt verwezen naar Het Besluit Stralingsbescherming.

---

<sup>1</sup> De 'ware' meetwaarde is de meetwaarde die is vermeld op het certificaat van een gecertificeerd referentiemonster. De meetwaarde die staat vermeld op het certificaat wordt (internationaal) erkend als de 'ware' meetwaarde.

4.2 Bij iedere onderneming die in het bezit is van een HXRF spectrometer dient een stralingsdeskundige (stralingsniveau 5A of ten minste gelijkwaardig) in dienst te zijn. De ondernemer dient ervoor te zorgen dat een handeling met de HXRF wordt uitgevoerd door of onder toezicht van de stralingsdeskundige (Artikel 9 Besluit Stralingsbescherming). De ondernemer legt de toedeling van bevoegdheden en verantwoordelijkheden met betrekking tot de bescherming tegen ioniserende straling schriftelijk vast (Artikel 9 Besluit Stralingsbescherming).

De ondernemer zorgt ervoor dat door of onder toezicht van de stralingsdeskundige, met het oog op de bescherming tegen ioniserende straling, ten minste (Artikel 10 Besluit Stralingsbescherming):

- a. de plannen voor handelingen voorafgaand aan de uitvoering ervan kritisch worden bestudeerd, de risico's ervan geïnventariseerd en geëvalueerd en toestemming verleend, voordat met de handeling wordt aangevangen;
- b. wordt geadviseerd over de beveiligingsmiddelen en technieken ter waarborging van een doelmatige bescherming van personen;
- c. regelmatig, maar ten minste eenmaal per jaar de doeltreffendheid en het juiste gebruik van de beveiligingsmiddelen en technieken worden geverifieerd;
- d. regelmatig, maar ten minste eenmaal per jaar de goede werking en het juiste gebruik van bronnen en instrumenten voor meting van ioniserende straling wordt gecontroleerd;
- e. deze instrumenten regelmatig worden gekalibreerd.

4.3 Informatie over stralingsveiligheid is ook terug te vinden in de bedieningshandleidingen van de HXRF spectrometers.

4.4 Een ander gevaar van HXRF spectrometers, behalve het gevaar voor blootstelling aan straling, is elektrische shock door het hoge voltage van de röntgenbuis.

4.5 Het is verplicht om een logboek bij te houden van de data, de tijden dat de HXRF spectrometer in gebruik was en door welke personen de HXRF spectrometer gebruikt is.

4.6 Het is verplicht om een risico inventarisatie en evaluatie (RI&E) op te stellen en, indien gevraagd, te kunnen overhandigen aan ABdK. Eisen ten aanzien van de RI&E staan in het Besluit Stralingsbescherming en kunnen bij AgentschapNL, afdeling stralingsbescherming, worden opgevraagd.

4.7 De beste voorzorgsmaatregelen om blootstelling aan straling te voorkomen is de meettijd te beperken (niet langer meten dan de nodig met het oog op de gestelde prestatie-eisen), afstand te bewaren en beschermende maatregelen te treffen (o.a. meten met stralingskap, extend-a-pole of in loden meetopstelling).

## 5 Meetprincipe

5.1 Fluorescerende röntgenstraling wordt gecreëerd wanneer een foton met voldoende energie een atoom in een bodemonster raakt en een elektron uit de binnenste orbitalen (elektronen schil) 'verplaatst'. Hierdoor wordt het atoom instabiel. De stabiliteit wordt hersteld als een elektron uit een 'hogere' orbitaal (elektronen schil) de plek opvult van het 'verplaatste' elektron. Door deze verplaatsing komt fluorescerende röntgenstraling vrij. Deze straling, uitgedrukt in elektron Volt (eV) is karakteristiek

voor ieder atoom (lees: element). De intensiteit van de straling is een maat voor het gehalte van de diverse aanwezige elementen.

5.2 Drie orbitalen (elektronen schillen) zijn over het algemeen betrokken bij de emissie van röntgenstralen tijdens de HXRF analyse van bodemmonsters: de K, L en M schil. Over het algemeen bestaat een emissie patroon van een element, ook wel emissie spectrum genoemd, uit meerdere (intensiteits) pieken welke zijn gegenereerd door de emissie van elektronen uit de K,L of M schil. De voornaamste gemeten röntgenemissies zijn van de K en L schillen; alleen elementen met een atoomnummer groter dan 57 hebben meetbare M schil emissies.

5.3 Elke karakteristieke röntgen lijn wordt genoteerd met de letters K, L of M waarmee wordt aangegeven uit welke schil het elektron is ‘verplaatst’ en met een alpha ( $\alpha$ ) of beta ( $\beta$ ) in subscript waarmee wordt aangegeven waar de het elektron vandaan kwam die de vrijgekomen plek heeft opgevuld. Bijvoorbeeld, een  $K_{\alpha}$  lijn komt tot stand doordat een elektron uit de K schil is ‘verplaatst’ en de vrijgekomen plaats is opgevuld met een elektron uit de L schil. Een  $K_{\beta}$  lijn komt tot stand doordat een elektron uit de K schil is ‘verplaatst’ en de vrijgekomen plaats is opgevuld met een elektron uit de M schil. De  $K_{\alpha}$  transitie is gemiddeld 6 tot 7 keer waarschijnlijker dan de  $K_{\beta}$  transitie; daarom is de  $K_{\alpha}$  lijn ongeveer 7 keer sterker (intenser) dan de  $K_{\beta}$  lijn van eenzelfde element. Dit is de reden dat  $K_{\alpha}$  lijn vaak de keuze is om elementgehalten te kwantificeren.

5.4 Een meting met een HXRF spectrometer wordt verricht door het bodemmonster voor het venster te plaatsen. Dit kan op twee manieren: 1) door de HXRF spectrometer op de bodem te plaatsen, zonder een monster te nemen (in-situ) of 2) door een monster te nemen, al dan niet voor te behandelen, een glad oppervlak te maken en dit op of tegen het venster van de HXRF spectrometer te plaatsen (ex-situ).

De analyse vindt vervolgens plaats door het bodemmonster te bestralen met primaire röntgenstraling, welke wordt gegenereerd door de röntgenbuis. Fluorescerende en teruggekaatste röntgenstraling van het bodemmonster komt via het venster in de energie-dispersieve detector waar ze door de detector worden omgezet naar elektrische pulsen. Energieën van karakteristieke röntgenstralen worden in de detector omgezet naar een reeks elektronische pulsen, waarvan de amplitude lineair gerelateerd is aan de energieën van de röntgenstralen. Een elektronische multi-channel analyzer (MCA) meet de amplitudes van de elektronische pulsen. Het aantal ‘counts’ bij een bepaald energieniveau per tijdseenheid is gerelateerd aan het elementgehalte in een bodemmonster. Dit is de basis van de kwantitatieve analyse. De meeste HXRF spectrometers kunnen worden aangestuurd middels software in het meetinstrument en/of via een computer.

Via het softwareprogramma kan de meettijd door de gebruiker worden ingesteld. Hoe langer de meettijd hoe lager de aantoonbaarheidsgrens en hoe kleiner de meetfout.

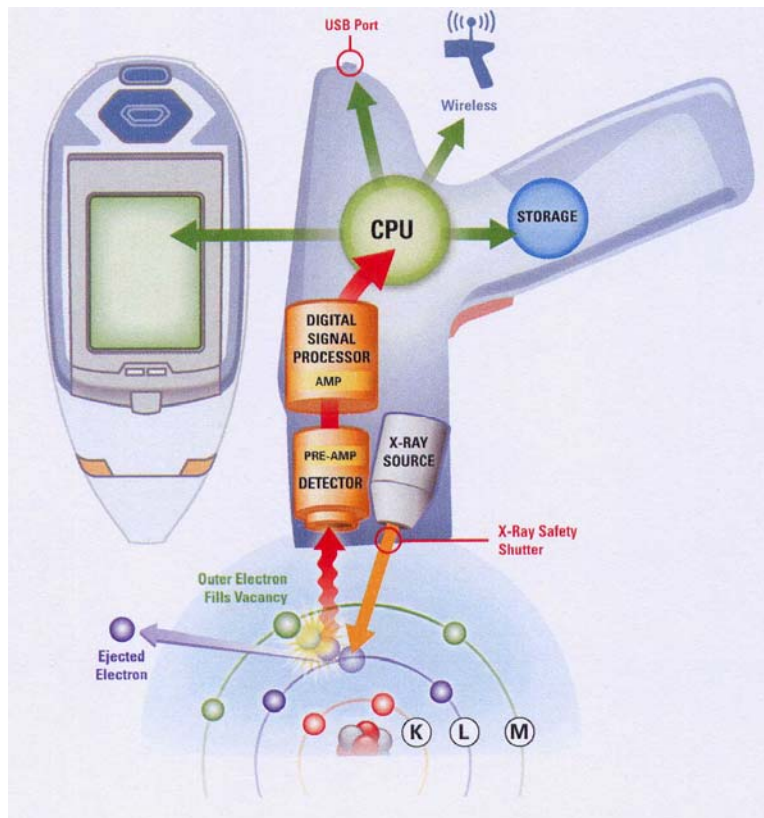
HXRF spectrometers worden veelal door de producent gekalibreerd. Dit kan op verschillende manieren zijn gedaan: 1) op basis van fundamentele parameters, 2) empirisch op basis van locatie specifieke kalibratie standaarden en 3) op basis van Compton piek ratio's<sup>2</sup>. De meeste HXRF spectrometers kunnen door de gebruiker, indien gewenst, zelf gekalibreerd worden.

---

<sup>2</sup> Zolang de HXRF spectrometers voldoen aan de eisen die door ABdK worden gesteld aan de HXRF metingen, zijn de onder 6.1 genoemde kalibraties toegestaan. Voor meer informatie over de verschillen tussen de kalibratie methodes wordt verwezen naar de producent/leverancier.

## 6 Meetinstrument

- 6.1 Een HXRF spectrometer bestaat uit 3 hoofdcomponenten: A) een röntgen bron (alleen röntgenbuizen toegestaan), B) een energie dispersieve detector die de geëmitteerde fotonen omzet naar meetbare elektronische signalen en C) een data processor die de meetsignalen omzet in elementgehalten (figuur 1). Deze componenten worden hieronder kort beschreven.



**Figuur 1.** Schematische weergave van een HXRF spectrometer (A. röntgen bron = X-ray source; B. energie-dispersieve detector = (pre-amp) detector; C. data processor = digital signal processor).

- 6.1.1. Voor de beoogde toepassing zijn alleen röntgenbuizen toegestaan als bron voor de productie van röntgenstraling. Een röntgenbuis bestaat uit een glazen buis waarbinnen grote onderdruk heerst, meestal wordt er gesproken over een vacuümbuis. In deze buis bevinden zich twee elektroden, een elektrisch negatief geladen kathode en een elektrisch positief geladen anode. De anode wordt ook wel trefplaat of focus genoemd. Deze is in HXRF spectrometers veelal gemaakt van of gecoat met zilver of goud. Door een gloeistroompje door de kathode te laten lopen wordt deze verhit en gaat elektronen uitzenden. Het spanningsverschil tussen anode en kathode zorgt ervoor dat de uitgezonden elektronen versneld naar de anode bewegen. De maximale energie van de elektronen is gelijk aan het spanningsverschil tussen kathode en anode. Het is noodzakelijk dat er in de buis nagenoeg vacuüm heerst zodat de elektronen zich zonder botsingen met lucht moleculen naar de anode kunnen begeven. Bij de afremming in de anode wordt de bewegingsenergie van de elektronen omgezet naar elektromagnetische straling, röntgenstraling.



- 6.1.2. De energie-dispersieve detectoren in HXRF instrumenten zijn meestal vaste-fase (solid-state) detectoren of gasgevulde proportionele teldetectoren. Veelgebruikte vaste-fase detectoren zijn kwikiodide ( $\text{HgI}_2$ ), silicium pin diode en lithium-drifted silicium (Si)Li. De meeste vaste-fase detectoren moeten gekoeld worden. Proportionele teldetectoren zijn robuust en licht wat betreft gewicht. De resolutie van proportionele teldetectoren is echter lager dan die van vaste-fase detectoren. Hoe hoger de resolutie van de detector des te groter het piekonderscheidend vermogen (dit is bijvoorbeeld van belang bij het onderscheiden van Pb en As).
- 6.1.3. De hoofdcomponent van de dataprocessor is de multi-channel analyzer (MCA). De MCA ontvangt energie pulsen van de detector en sorteert deze op basis van energie niveau. De MCA telt de pulsen per seconde om de piekhoogte vast te kunnen stellen. De piekhoogte is een maat voor het elementgehalte van het onderzochte monster.

## 7 Reagentia en standaard referentie materialen

### 7.1 Blanco monster.

Het blanco monster dient te bestaan uit 'schoon' kwarts (ultrapuur kwarts) of een silicium dioxide matrix welke geen meetbare hoeveelheden aan andere elementen bevat (< aantoonbaarheidsgrens). Dit monster wordt gebruikt om mogelijke contaminatie van (het venster van) de HXRF spectrometer te meten en daardoor tegen te gaan.

### 7.2. Standaard referentiematerialen.

Standaard referentiematerialen (SRM) zijn standaarden (bodem of sediment monsters) welke een gecertificeerde hoeveelheid elementen bevatten. Deze monsters kunnen worden gebruikt om de nauwkeurigheid van de bepaling vast te stellen of om de HXRF spectrometer mee te kalibreren (zie Bijlage A.2). SRMs kunnen bij diverse organisaties worden besteld, waaronder WEPAL in Nederland (niet gecertificeerd, wel bruikbaar en toegestaan door ABdK), National Institute of Standards and Technology (NIST) en U.S Geological Survey in the USA. De SRMs die voor de kwaliteitscontrole in het kader van zinkassenonderzoek kunnen worden gebruikt zijn opgenomen in tabel 2 (Bijlage A). Indien men een andere SRM wil gebruiken dan dient dit vooraf gemeld aan en geaccordeerd door ABdK te worden.

### 7.3. Gebiedsspecifieke kalibratie standaarden.

Voor HXRF instrumenten die gebruik maken van fundamentele parameters of vergelijkbare mathematische modellen om matrix effecten te minimaliseren is het niet per definitie nodig om gebiedsspecifieke kalibratie standaarden in te zetten. Als het fundamentele kalibratie model geoptimaliseerd dient te worden of als een empirische kalibratie noodzakelijk is (zie paragraaf 10) dan kunnen gebiedsspecifieke kalibratie standaarden worden ingezet. Deze monsters dienen representatief te zijn voor het onderzoeksgebied (bodemmonsters verontreinigd met zinkassen in De Kempen).

## 8. Interferenties en foutenbronnen

De totale meetfout bij HXRF analyse is gedefinieerd als de wortel van de som van de kwadraten van zowel de instrument precisie als de fout veroorzaakt door de gebruiker en/of gebruikstoepassing. Over het algemeen is de fout geïntroduceerd door de gebruiker en/of gebruikstoepassing groter dan de precisie van het meetinstrument. Sommige bronnen van interferentie kunnen worden geminimaliseerd en gecontroleerd door de gebruiker. Veel voorkomende oorzaken van gebruikers- of applicatie gerelateerd fouten worden hieronder besproken.

- 8.1 Vocht kan de nauwkeurigheid van de metingen van bodemmonsters beïnvloeden. Als het vochtgehalte kleiner is dan 20%, dan in de invloed van het vochtgehalte (verwaarloosbaar) klein. Bij vochtgehaltes groter dan 20%, zoals in waterbodemonsters, dan kan dit resulteren in significante fouten. Indien het vochtgehalte echter bekend is, dan kan voor dit effect gecorrigeerd worden. Op de markt zijn draagbare vochtgehalte sensoren verkrijgbaar. Vanwege het effect van het vochtgehalte op de HXRF bepaling, is onderhavige praktijkrichtlijn uitsluitend van toepassing op landbodems in De Kempen en niet op waterbodems (zie 1.2)<sup>3</sup>. Indien de gebruiker van de HXRF spectrometer van mening is dat het vochtgehalte van het te meten monster groter is dan 20%, dan wordt aangeraden om voor dit effect te corrigeren of het bodemmonsters eerst te drogen alvorens de HXRF meting te verrichten.
- 8.2 Organisch stof kan de nauwkeurigheid van de metingen van bodemmonsters beïnvloeden. Bij hoge organisch stofgehaltes (veenmonsters) zijn significante fouten bij HXRF metingen waargenomen. Door aparte kalibraties voor veenmonsters op te stellen kan voor dit effect gecorrigeerd worden. In De Kempen komt veen in de ondiepe ondergrond (0,5-2,0 m-mv) nagenoeg niet voor. Indien de gebruiker van de HXRF een veenmonster analyseert met de HXRF dient dit in het test rapport vermeld te worden (zie 13.1). Een labanalyse kan in overleg met ABdK ingezet worden.
- 8.3 Inconsistente positionering van bodemmonsters voor het venster van het meetinstrument kan de meting ook nadelig beïnvloeden, omdat de afstand van de röntgenbuis tot het monster constant dient te blijven. Bij een toenemende afstand van de röntgen buis tot het bodemmonster neemt het röntgen signaal af. Voor het beste resultaat dient het bodemmonster in direct contact te staan met het venster van de HXRF. Dit gaat het best als het oppervlak van het bodemmonster vlak en glad is.
- 8.4 Chemische matrix effecten kunnen worden veroorzaakt door variërende elementgehaltes van storende elementen. Deze effecten kunnen optreden als piekoverlap, als röntgen absorptie- en versterkingseffecten. Deze effecten kunnen optreden in bodems die verontreinigd zijn met (zware) metalen. Een voorbeeld van absorptie- en versterkingseffecten is de absorptie van Cu röntgenstraling door Fe en de versterking van Cr ten koste van Fe. Over het algemeen worden deze effecten softwarematig gecorrigeerd door het meetinstrument. Door een locatiespecifieke kalibratie uit te voeren, kunnen eventuele meetfouten gerelateerd aan chemische matrix effecten ook opgelost worden.
- 8.5 De röntgenlijnen (pieken) van enkele elementen liggen dicht bij elkaar. Dit kan ook resulteren in meetfouten. De mate waarin de detector de lijnen kan onderscheiden hangt af van de energie resolutie

<sup>3</sup> Het vochtgehalte in landbodems in De Kempen is, voor zover bekend, <20% (gebaseerd op vochtbepalingen in >300 landbodems in De Kempen).

van de detector. Als het energie verschil tussen twee pieken in eV kleiner is dan de resolutie van de detector in eV dan kan de detector de 2 pieken niet van elkaar onderscheiden. Een voorbeeld van een dergelijke piekoverlap is As  $K_{\alpha}$  met Pb  $L_{\alpha}$ . Mathematische correcties worden automatisch softwarematig uitgevoerd om te corrigeren voor piekoverlap<sup>4</sup>. Dergelijke correcties zijn echter beperkt (voor meer informatie wordt verwezen naar de producent/leverancier van de HXRF spectrometer).

- 8.6 Piek posities zijn temperatuur afhankelijk. Piek posities dienen dagelijks te worden vastgelegd middels een energie kalibratie. Bij de meeste HXRF spectrometers kan dit het beste pas gedaan worden als het meetinstrument is opgewarmd.

## 9. Monstername en monstervoorbehandeling

- 9.1 Monstername dient te geschieden conform de methodes beschreven in het ‘Protocol milieukundige begeleiding landbodemsanering met inzet van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie’ en het ‘Protocol bodemonderzoek Zivest / Zinkassen met behulp van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie’.
- 9.2 Voor röntgen fluorescentie analyse geldt: hoe homogener het monster hoe betrouwbaarder en representatiever de analyse. ABdK heeft onderzoek laten doen naar het effect van monstervoorbehandeling (mengen, drogen, malen) op de HXRF analyse [1]. Op basis van dit onderzoek wordt geconcludeerd dat voor de beoogde toepassing alleen handmatig mengen noodzakelijk is.
- 9.3 Alvorens de bodemmonsters te analyseren, moeten grove bodemvreemde materialen zoals takjes en grind (m.u.v. zinkassen) verwijderd worden. Vervolgens moeten de bodemmonsters gedurende enkele minuten handmatig worden gemengd. Er is voldoende gemengd als de bodemmonsters homogeen van kleur en textuur zijn. Dit kan visueel worden beoordeeld.
- 9.4 Het oppervlak van het bodemmonsters dient zo glad mogelijk te worden gemaakt (handmatig), zodat het venster van de HXRF spectrometer een zo optimaal mogelijk contact met het landbodemonster heeft.
- 9.5 De kwaliteit van de analyse neemt toe als de bodemmonsters gedroogd, gezeefd en gemalen worden. Dit is echter niet verplicht. Methodes voor het drogen, zeven en malen van bodemmonsters staan beschreven in NEN 5709.

## 10. Meetprocedure

### 10.1 Kalibratie

De meeste HXRF instrumenten worden door de fabrikant gekalibreerd. De fabriekskalibratie dient getoetst te worden met standaard referentiematerialen en dient te voldoen aan de prestatiekenmerken zoals opgesteld door ABdK (zie Bijlage A). Indien metingen verricht met een HXRF instrument niet

<sup>4</sup> Op basis van de ervaringen in De Kempen met HXRF spectrometers kan worden geconcludeerd dat Pb en As in landbodems uit De Kempen goed van elkaar onderscheiden kunnen worden.

voldoen aan de gestelde prestatiekenmerken, dan dient de fabriekskalibratie te worden aangepast. Indien de terugvinding van één van de elementen structureel te laag is, dan kan dit betekenen dat het HXRF instrument opnieuw gekalibreerd moet worden. Dit kan op verschillende manieren worden gedaan: middels de 1) Compton scattering methode, 2) fundamentele parameter methode, 3) empirische kalibratie met gecertificeerde internationale standaarden of met locatie specifieke standaarden. (Her)kalibratie van de HXRF spectrometer kan het best door of in overleg met de fabrikant worden uitgevoerd.

Pas als de kalibratie voldoet aan de gestelde eisen kunnen de definitieve presentatiekenmerken worden vastgesteld.

## 10.2 Meettijd

De minimale meettijd (ook wel teltijd genoemd) is afhankelijk van de door ABdK gestelde prestatiekenmerken (zie Bijlage A). De aantoonbaarheidsgrens en precisie zijn namelijk afhankelijk van de meettijd.

Een schatting van de meettijd voor elk element kan verkregen worden volgens formule (1)

$$t = \left( \frac{100}{2\sigma\%} \times \frac{1}{\sqrt{I_p} - \sqrt{I_b}} \right)^2 \quad \text{Formule 1}$$

Waarbij,

t = de totale teltijd

2σ% = de geëiste precisie bij een betrouwbaarheidsinterval van 95% (in %)

I<sub>p</sub> = piek intensiteit voor element i (counts/s)

I<sub>b</sub> = achtergrond piek intensiteit voor element i (counts/s)

Om middels formule 1 de meettijd te kunnen berekenen is gedegen kennis van röntgen fluorescentie spectrometrie noodzakelijk. Formule 1 kan alleen worden ingevuld na een analyse van het röntgenspectrum.

Het is ook mogelijk en eenvoudiger om de meettijd experimenteel vast te stellen. Dit kan worden gedaan door experimenteel te bepalen bij welke meettijd de geëiste prestatiekenmerken worden gehaald. Indien de prestatiekenmerken niet worden gehaald, dient de gehanteerde meettijd te worden verlengd en de prestatiekenmerken opnieuw te worden getoetst.

## 10.3 Intensiteiten en achtergrond correcties.

Mathematische bewerkingen (deconvolutie) van de spectra en achtergrondcorrecties dienen te worden uitgevoerd wanneer complexe monsters (zoals bodemmonsters) worden geanalyseerd. De meeste HXRF spectrometers worden geleverd met software die deze correcties (automatisch) uitvoert.

## 10.4 Analyse

De analyse dient verricht te worden volgens de protocollen van de leverancier van het HXRF instrument. Alvorens metingen te verrichten met een HXRF instrument, dienen eerst de handleidingen geraadpleegd te worden. Sommige leveranciers raden aan om het meetinstrument eerst te laten opwarmen gedurende enkele minuten. Dit voorkomt problemen met de energie kalibratie.

Omdat het verplicht is om de bodemmonsters eerst handmatig te homogeniseren is het niet toegestaan om een in-situ meting te doen. Alle analyses zijn daarom ex-situ. Het monster mag op diverse manieren aan de XRF aangeboden worden, bijvoorbeeld in een monstercupje (vaak afgedicht met folie), in een monsterpot of in een monsterzak. Het is echter belangrijk om te meten op een zo glad en homogeen mogelijk bodemoppervlak.

Indien het bodemmonster wordt gemeten door een folie of monsterzak, dan dient aangetoond te worden dat de folie en/of de monsterzak de meting niet (wezenlijk) beïnvloedt. Dit dient te worden gedaan (is een vereiste) door in het veld de blanco en het standaard referentiemateriaal ook met de folie of het monsterzakje ervoor te meten. Als deze metingen dan nog steeds voldoen aan de gestelde eisen (prestatiekenmerken) dan worden de XRF metingen niet (wezenlijk) beïnvloed.

Alvorens praktijkmonsters te meten, dienen eerst monsters ter controle van de analysekwaliteit te worden gemeten (zie paragraaf 11). Met de kwaliteitscontrolemonsters kan worden gecontroleerd of het meetinstrument gecontamineerd is, of het meetsignaal stabiel is en of de kalibratie (nog) goed is.

Plaats het praktijkmonster (bodemmonster) op de HXRF spectrometer of plaats de HXRF spectrometer op het bodemmonster en voer de analyse uit conform de voorschriften van de leverancier.

## 11. Kwaliteitscontrole

### 11.1 Energie kalibratie

Energie kalibraties dienen dagelijks te worden verricht (zie 11.5).

### 11.2 Blanco test

Verricht een analyse op het blanco monster (bijvoorbeeld ultrapuur SiO<sub>2</sub>) volgens hetzelfde meetprotocol als gebruikt wordt voor de praktijkmonsters.

De resultaten van de blanco test dienen te worden vastgelegd.

**OPMERKING** De gemeten Zn, Pb, Cu en As gehalten in het blanco monster dienen lager te zijn dan de aantoonbaarheidsgrens

### 11.3 Standaard referentiemateriaal (internationaal gecertificeerde standaard)

Controleer de nauwkeurigheid van de metingen door tenminste één standaard referentiemateriaal te meten volgens hetzelfde meetprotocol als de praktijkmonsters. De Zn, Cu, Pb en As gehalten van het standaard referentiemateriaal dienen in het relevante meetbereik van de beoogde applicatie te liggen. In Bijlage B is het relevante meetbereik per element weergegeven en worden suggesties gedaan voor mogelijk te gebruiken referentiematerialen<sup>5</sup>.

De meetresultaten van het standaard referentiemateriaal dient in controlekaarten te worden gerapporteerd. De controlekaarten dienen te worden opgesteld conform NPR 6603.

**OPMERKING** De nauwkeurigheid dient te voldoen aan de eisen zoals gesteld in Bijlage A.

---

<sup>5</sup> Een geschikt standaard referentiemateriaal voor de kwaliteitscontrole in het veld voor zowel Zn, Pb, Cu en As is ISE-921.

#### 11.4 Praktijk duplo

Om de veld precisie van de meting te kunnen controleren dient (minimaal) elk 20<sup>e</sup> praktijkmonster in duplo te worden gemeten. De meting mag niet worden verricht op hetzelfde monsteroppervlak. Alvorens de duplobepaling te verrichten dient het praktijkmonster omgeroerd te worden.

**OPMERKING** De veld precisie dient te voldoen aan de eisen zoals gesteld in Bijlage A (zie A.4 Veld precisie, tabel 3).

#### 11.5 Procedure kwaliteitscontrole

Een meting (lees: meetdag of meetserie) dient te beginnen met de kwaliteitscontrole en te eindigen met de kwaliteitscontrole. De volgende opzet dient hierbij gehanteerd te worden:

- a. Beginnen met energie kalibratie
- b. Blanco test
- c. Standaard referentiemateriaal
- d. Praktijkmonsters (1 t/m 20)
- e. Duplo
- f. Praktijkmonsters (21 t/m 40)
- g. Duplo
- h. Praktijkmonsters (etc.)
- i. Blanco test
- j. Standaard referentiemateriaal

Als uit de kwaliteitscontrole (b/c en i/j) blijkt dat de metingen (meetresultaten) niet voldoen aan de gestelde kwaliteitseisen, dan dienen de voorafgaand geanalyseerde praktijkmonsters opnieuw geanalyseerd te worden.

**TIP:** Door vaker (op een dag) de blanco en het standaard referentiemateriaal te meten, kan regelmatig worden vastgesteld of een voorafgaande serie aan monsters voldoet aan de gestelde eisen.

## 12. Meetresultaten en berekeningen

12.1 Overlap- en achtergrondcorrecties worden door de software van de meeste HXRF spectrometers (automatisch) uitgevoerd. De elementgehalten (Zn, Pb, Cu en As) worden veelal uitgedrukt als mg/kg (ook wel ppm genoemd).

12.2 De analyses uitgevoerd met HXRF spectrometers worden ook wel 'real-total' analyses genoemd. In het geaccrediteerde laboratorium worden echter 'so-called total' analyses verricht. De bodemonsters verontreinigd met zinkassen worden namelijk ontsloten met koningswater. Van deze methode is bekend dat niet altijd alle elementen volledig in oplossing worden gebracht. In de praktijk betekent dit dat met HXRF instrumenten systematisch hogere Zn, Pb, Cu en As gehalten kunnen worden gemeten dan in de geaccrediteerde laboratoria [1,2].

12.3 Het meetresultaat dat gerapporteerd wordt naar de opdrachtgever is het gemeten elementgehalte. Dit is het elementgehalte dat op het display van de HXRF spectrometer staat en door de HXRF spectrometer wordt opgeslagen.

## 13. Test rapport

13.1 De meetresultaten van de praktijkmonsters dienen op een heldere, eenduidige en nauwkeurige wijze te worden gerapporteerd. Naast de meetresultaten van de praktijkmonsters moet het testrapport ook de volgende informatie bevatten:

- a) De monsternamen gecodeerd met een uniek monsternummer
- b) Codering of het monster een hoog vochtgehalte heeft (>20%), bijmenging van bodemvreemde materialen (o.a. puin) en/of een hoog organisch stofgehalte (veen) heeft.
- c) Het gebruikte HXRF meetinstrument
- d) Een verwijzing naar onderhavige praktijkrichtlijn
- e) De projectnaam
- f) De monsterdatum
- g) De meetdatum
- h) De meettijd (teltijd) waarbij de analyses zijn verricht)

13.2 De meetresultaten van de blanco, de standaard referentiematerialen (inclusief meetfout) en de veld precisie dienen op verzoek van de opdrachtgever of handhaving beschikbaar te worden gesteld.

## 14. Referenties

- [1] GeoConnect (2007). Proefproject: Onderzoek naar de mogelijkheid om Zn gehalten te meten met behulp van Röntgen Fluorescentie in met Zn verontreinigde bodems in De Kempen. GeoConnect rapport GC 02-2006, 72 pp.
- [2] GeoConnect (2007). De inzet van Röntgen Fluorescentie om on-site Zn, Pb, Cu en As gehalten te meten in bodemmonsters verontreinigd met zinkassen. Een vergelijkingsonderzoek. GeoConnect rapport GC 09-2007, 92 pp.

## A Geëiste prestatiekenmerken van de HXRF spectrometers

Alleen HXRF spectrometers die voldoen aan de prestatiekenmerken zoals opgenomen in tabel 1 mogen worden ingezet voor A) de bepaling van de hoeveelheid zinkassen en de omvang van verontreiniging van de onder- en naastliggende landbodem en B) het monitoren van de voortgang van de sanering van landbodems verontreinigd met zinkassen in De Kempen.

**Tabel 1.** Geëiste prestatiekenmerken – Cag, nauwkeurigheid en instrument precisie – van de HXRF spectrometers

Element	Cag <sup>A1</sup> (mg/kg)	Nauwkeurigheid <sup>A2</sup> (%)	Instrument precisie <sup>A3</sup> (%)
Zn	≤ 25	85-115	5,0
Pb	≤ 25	85-115	7,5
Cu	≤ 30	80-120	10,0
As	≤ 30	80-120	15,0

Instrument precisie = precisie van het meetinstrument exclusief monsterheterogeniteit

Middels een prestatiekenmerken rapport dient aan ABdK aangetoond te kunnen worden dat de HXRF spectrometer voldoet aan de gestelde eisen in tabel 1. Hieronder wordt beschreven hoe de geëiste prestatiekenmerken bepaald kunnen worden.

### A.1 Aantoonbaarheidsgrens (Cag)

De aantoonbaarheidsgrens mag op twee verschillende manieren worden vastgesteld: 1) op basis van telstatistiek en 2) conform NEN 7777.

1) Bij HXRF analyse kan de standaard deviatie worden berekend volgens  $SD=(N)^{1/2}$ , waarbij SD de standaard deviatie is voor een element en N het aantal netto counts voor elementlijn (bruto counts min achtergrond onder de piek). Drie maal deze standaard deviatie is de aantoonbaarheidsgrens van een element bepaald met de HXRF spectrometer. De aantoonbaarheidsgrens per element dient te worden bepaald op tenminste 8 praktijkmonsters met een elementgehalte om en nabij de aantoonbaarheidsgrens. De meeste HXRF spectrometers berekenen en rapporteren de SD gedurende de meting. Deze waarde kan gebruikt worden om de aantoonbaarheidsgrens ( $3 \times SD$ ) te berekenen.

2) In NEN 7777 staat uitgebreid beschreven hoe de aantoonbaarheidsgrens van een meetmethode bepaald kan worden op basis van herhaalde analyses van monsters (praktijkmonsters of referentiematerialen) met elementgehalten in de buurt van de aantoonbaarheidsgrens. Voor details wordt verwezen naar NEN 7777.

Beide methodes voor de bepaling van de aantoonbaarheidsgrens zijn toegestaan.

### A.2 Nauwkeurigheid

De nauwkeurigheid van een analyse is de mate waarin met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde de 'ware' waarde benaderd. In bovenstaande tabel met prestatiekenmerken is de



nauwkeurigheid uitgedrukt als terugvinding. Onder terugvinding wordt de quotiënt van de meetwaarde voor een monster en de conventioneel 'ware' waarde verstaan (zie formule 2).

De terugvinding kan bepaald worden met behulp van gecertificeerd standaard referentiemateriaal. De gecertificeerde referentiematerialen moeten aan de volgende voorwaarden voldoen:

- De 'ware' of 'met een genormaliseerde verrichting bepaalde' meetwaarde dient op het certificaat van het gecertificeerde referentiemonster te zijn vermeld.
- Het gecertificeerde referentiemonster heeft dezelfde soort matrix als de praktijkmonsters.
- De terugvinding wordt op minstens twee gehalteniveaus en minstens in vijfvoud bepaald, namelijk<sup>6</sup>:
  - Tussen  $3 \times \text{Cag}$  en  $1 \times \text{terugsaneerwaarde siertuin}$  (in De Kempen)  
Indien metingen op standaard referentiematerialen met elementgehalten  $< 3 \times \text{Cag}$  voldoende betrouwbare meetresultaten opleveren dan is het toegestaan om deze te gebruiken voor de bepaling van de terugvinding in het lage niveau.
  - Tussen  $1 \times$  en  $2 \times \text{terugsaneerwaarde siertuin}$  (in De Kempen)

Uitzonderingspositie As: De geëiste aantoonbaarheidsgrens voor As is bijna even hoog als de gemiddelde terugsaneerwaarde siertuin van As in De Kempen. Het is daarom niet mogelijk om de terugvinding van As in het lage niveau nauwkeurig te bepalen. De terugvinding van As hoeft daarom maar op 1 niveau vastgesteld te worden, namelijk tussen  $90 \text{ mg/kg}$  ( $3 \times \text{Cag}$ ) en  $140 \text{ mg/kg}$  ( $3 \times \text{terugsaneerwaarde siertuin}$ ).

In tabel 2 zijn enkele standaard referentiematerialen weergegeven welke voldoen aan de eisen gesteld aan de bepaling van de nauwkeurigheid (terugvinding). Andere gecertificeerde referentiematerialen die aan de eisen voldoen zijn in theorie ook toegestaan. Als men een ander standaard referentiemateriaal wil gebruiken, dient dit vooraf gemeld aan en door ABdK geaccordeerd te worden.

**Tabel 2.** Standaard referentiematerialen waarmee de nauwkeurigheid van de HXRF spectrometers kan worden vastgesteld.

Element/meetbereik	Cag (mg/kg) <sup>#1</sup>	Terugsaneerwaarde Siertuin (mg/kg) <sup>#2</sup>	Referentie materialen	
			Laag-niveau	Hoog-niveau
<b>Zn</b>	25	342	ISE-967; GSS-6, NIST 2709	ISE-921; GSD-11; NIST 2711; GSS-1
<b>Pb</b>	25	185	ISE-921; GSS-1	GSS-6; ISE-970; ISE-989
<b>Cu</b>	30	101	ISE-921	GSD-3; NIST 2711; TILL-4 <sup>#3</sup>
<b>As</b>	30	47	NIST 2711; TILL-4	

<sup>#1</sup> Geëiste Cag.

<sup>#2</sup> Terugsaneerwaardes siertuin zijn gebaseerd op 4% lutum en 3% humus (gemiddeld in De Kempen)

<sup>#3</sup> Het Cu gehalte in TILL-4 is  $237 \text{ mg/kg}$ . Dit is hoger dan  $2 \times \text{terugsaneerwaarde siertuin}$  voor Cu. Desalniettemin wordt TILL-4 toegestaan.

<sup>6</sup> Dit wijkt af van de waarden zoals genoemd in NEN 7777. Er is gekozen voor andere waarden, omdat Cag voor de HXRF spectrometers hoger is dan Cag voor de geaccrediteerde laboratorium analyses en omdat de gemiddelde terugsaneerwaarde siertuin in De Kempen beduidend lager is dan de interventiewaarde van standaard bodems in Nederland.

Om de normale spreidingsbronnen zoveel mogelijk mee te nemen bij het vaststellen van de prestatiekenmerken, dienen de metingen voor het vaststellen van de nauwkeurigheid op verschillende dagen (minimaal 5 dagen) en bij voorkeur door verschillende personen te worden verricht. De meetresultaten van de gecertificeerde referentiemonsters kunnen ook gebruikt worden om controlekaarten te maken (NPR 6603).

$$dX = \frac{(x_{gem})}{x_{ref}} \times 100 \quad \text{formule 2}$$

Hierbij is;

- $x_{gem}$  = gemeten waarde van het referentiemateriaal
- $x_{ref}$  = gecertificeerde waarde van het referentiemateriaal (tabel 1)
- $dX$  = terugvinding in procenten

### A.3 Meetinstrument precisie (exclusief monsterheterogeniteit)

Precisie is de mate van overeenstemming tussen meetresultaten bij herhaalde metingen onder voorgeschreven condities. In dit onderzoek is de precisie uitgedrukt als de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen. Uit een serie van duplobepalingen kan informatie worden verkregen over de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie onder de volgende voorwaarden:

- De bepaling dient te geschieden op praktijkmonsters uit het onderzoeksgebied (De Kempen).
- De kritische waarden uit de regelgeving (achtergrondwaarde en terugsaneerwaarde siertuin) moeten in het meetgebied liggen: tussen  $3 \times Cag$  en  $2 \times$ terugsaneerwaarde siertuin. Binnen deze grenzen is de standaarddeviatie bij benadering constant.
- Ten minste 8 meetparen per parameter per meetgebied dienen beschikbaar te zijn.

De herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (relatief) wordt berekend volgens formule 3 (NEN 7777):

$$vc_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \quad \text{formule 3}$$

Hierbij is;

- $0.5(x_{i1} + x_{i2})$  = gemiddelde waarde van een duplo paar
- $(x_{i1} - x_{i2})$  = verschil tussen twee duplo's
- $n$  = aantal duplo paren
- $vc_r$  = relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie

Voor het vaststellen van de prestatiekenmerken dient de precisie te worden bepaald voor de volgende voorgeschreven conditie:

- De praktijkmonsters worden voorbehandeld conform de bepalingen in hoofdstuk 9. Vervolgens wordt met de HXRF spectrometer twee maal een analyse uitgevoerd op hetzelfde monster met een identieke positionering van het venster op het monsteroppervlak. Hierbij wordt de precisie van het meetinstrument bepaald, waarbij de heterogeniteit van het monster buiten beschouwing wordt gelaten.

De metingen voor het vaststellen van de precisie op basis van duplobepalingen mogen op één dag door één persoon worden verricht. De vastgestelde instrument precisie dient te voldoen aan de eisen in tabel 1.

#### **A.4 Veld precisie (inclusief monsterheterogeniteit)**

Indien gewerkt dient te worden volgens het ABdK protocol ‘Bodemonderzoek Zivest / Zinkassen met behulp van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie (versie 1.1)’ of het ABdK protocol ‘Milieukundige begeleiding bodemsanering met inzet van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie (versie 1.1)’ dan dient de precisie in het veld te worden bepaald voor de volgende voorgeschreven conditie:

- De praktijkmonsters worden voorbehandeld conform de bepalingen in hoofdstuk 9. Vervolgens wordt met de HXRF spectrometer twee maal een analyse uitgevoerd op hetzelfde monster, maar op twee verschillende plekken (verschillend monsteroppervlak). Hierbij wordt de precisie van het meetinstrument bepaald, waarbij de heterogeniteit van het monster wordt meegenomen.

Voor het vaststellen van de veld precisie gelden dezelfde voorwaarden als voor instrument precisie, namelijk

- De bepaling dient te geschieden op praktijkmonsters uit het onderzoeksgebied (De Kempen).
- De kritische waarden uit de regelgeving (achtergrondwaarde en terugsaneerwaarde siertuin) moeten in het meetgebied liggen: tussen  $3 \times C_{ag}$  en  $2 \times$ terugsaneerwaarde siertuin. Binnen deze grenzen is de standaarddeviatie bij benadering constant.
- Ten minste 8 meetparen per parameter per meetgebied dienen beschikbaar te zijn. De  $C_{ag}$  van iedere parameter is bepaald bij het vaststellen van de  $C_{ag}$  voor het prestatiekenmerken rapport en de terugsaneerwaarde van iedere parameter is weergegeven in tabel 2.

De veld precisie kan ook worden berekend middels formule 3. De veld precisie kan pas worden berekend indien 8 bruikbare meetparen zijn geanalyseerd. Bij ieder nieuw bruikbaar meetpaar dient de precisie dagelijks opnieuw berekend te worden (voortschrijdende berekening). Indien er in totaal 30 meetparen beschikbaar zijn, dan dient opnieuw te worden begonnen met de berekening van veld precisie, waarbij de laatste 8 meetparen dienen te worden meegenomen met de nieuwe berekening. De veld precisie dient te voldoen aan de eisen in tabel 3. In tabel 4 is een voorbeeld gegeven voor de berekening van de veld precisie van Zn.

De veld precisie hoeft NIET gerapporteerd te worden in het prestatiekenmerken rapport. De veld precisie dient bijgehouden te worden en de resultaten dienen op verzoek van ABdK overhandigd te kunnen worden (bijvoorbeeld bij audits).

Indien de veld precisie niet wordt gehaald, dient te worden aangegeven waarom de veld precisie niet wordt gehaald (bijvoorbeeld door het voorkomen van bodemvreemde materialen zoals puin) en welke acties zijn/ worden ondernomen om de precisie te verbeteren.

Bij het berekenen van de (voortschrijdende ) precisie dienen verklaarbare uitbijters weggelaten te worden bij de berekening. Onder verklaarbare uitbijters worden metingen verstaan op bodemmonsters met visueel waarneembare hoeveelheden bodemvreemde materialen (o.a. puin).

Het niet halen van de veld precisie en de oorzaak hiervan dient vermeld te worden in het XRF logboek. Het visueel voorkomen van bodemvreemde materialen dient vermeld en beschreven te worden in het XRF test rapport.

**Tabel 3.** Geëiste prestatiekenmerken voor de veld precisie.

<b>Element</b>	<b>Veld precisie (%)</b>
Zn	20
Pb	20
Cu	25
As	25

Veld precisie = precisie van het meetinstrument inclusief monsterheterogeniteit

**Tabel 4.** Voorbeeld berekening veld precisie

Meetresultaten duploparen voor Zn.

Meting	Zn (mg/kg) 1	Zn (mg/kg) 2	Geschikt? Ad 1)
1	50	55	Ja
2	10	20	Nee
3	500	530	Ja
4	100	80	Ja
5	40	25	Ja
6	300	250	Ja
7	400	420	Ja
8	2000	2350	Nee
9	90	110	Ja
10	200	260	Ja
11	80	70	Ja
12	30	30	Ja
13	600	560	Ja
14	75	95	Ja
15	190	160	Ja
16	220	230	Ja
17	50	40	Ja
18	520	560	Ja
19	<LOD	15	Nee
20	80	60	Ja
21	140	160	Ja
22	120	70	Ja
23	350	310	Ja
24	250	250	Ja
25	45	35	Ja
26	620	660	Ja
27	505	485	Ja
28	380	420	Ja
29	30	20	Nee
30	80	85	Ja
31	110	140	Ja
32	490	520	Ja
33	230	220	Ja
34	60	45	Ja
35	680	720	Nee
36	180	150	Ja

Berekende precisie (%) na 8, 9, 10, etc. bruikbare duploparen. Kaart is vol bij 30 bruikbare duploparen.. Nieuwe kaart maken, waarbij de 8 laatste bruikbare duploparen gebruikt worden voor de nieuwe kaart (n=aantal).

n metingen	Precisie (%)	Meting
8	16	1,3-7,9-10
9	16	1,3-7,9-11
10	15	1,3-7,9-12
11	14	1,3-7,9-13
12	14	1,3-7,9-14
13	14	1,3-7,9-15
14	14	1,3-7,9-16
15	14	1,3-7,9-17
16	13	1,3-7,9-18
17	14	1,3-7,9-18, 20
18	14	1,3-7,9-18, 20-21
19	16	1,3-7,9-18, 20-22
20	16	1,3-7,9-18, 20-23
21	15	1,3-7,9-18, 20-24
22	15	1,3-7,9-18, 20-25
23	15	1,3-7,9-18, 20-26
24	15	1,3-7,9-18, 20-27
25	15	1,3-7,9-18, 20-28
26	14	1,3-7,9-18, 20-28, 30
27	14	1,3-7,9-18, 20-28, 30-31
28	14	1,3-7,9-18, 20-28, 30-32
29	14	1,3-7,9-18, 20-28, 30-33
30	14	1,3-7,9-18, 20-28, 30-34
<b>Volle kaart</b>		

<b>Nieuwe Kaart</b>		
n metingen	Precisie (%)	Meting
8	10	26-28, 30-34
9	10	26-28, 30-34,36
10	..	..
11	...	..
12	..	..
13	..	..
..	..	..
30	..	..
<b>Volle kaart</b>		

Ad 1) Een analyse is geschikt als de meetwaarden liggen tussen 3 x Cag en 2 x terugsaneerwaarde siertuin. Stel Cag voor Zn is 8 mg/kg (vastgesteld in het prestatiekenmerken rapport) en de terugsaneerwaarde siertuin voor Zn is 342 mg/kg d.s. (vastgelegd in de onderhavige praktijkrichtlijn, zie tabel 2), dan zijn meetwaarden voor Zn geschikt als deze liggen tussen 24 en 684 mg/kg.

## **B Standaard referentiematerialen voor kwaliteitscontrole**

Ter controle van de kwaliteit van HXRF metingen dienen standaard referentiematerialen te worden gemeten conform de kwaliteitscontrole procedure (paragraaf 11.5). De elementgehalten van deze standaard referentiematerialen moeten in het relevante meetbereik van de metingen te liggen. Het relevante meetbereik ligt tussen  $3 \times C_{ag}$  en  $2 \times$ terugsaneerwaarde siertuin.

In tabel 2 worden suggesties gedaan voor in te zetten standaard referentiematerialen. Het is ook toegestaan om andere standaard referentiematerialen te gebruiken die voldoen aan de gestelde eisen. Als men een ander standaard referentiemateriaal wil gebruiken, dient dit vooraf gemeld en door ABdK geaccordeerd te worden.

Standaard referentiemateriaal ISE 921 is geschikt – en wordt veel gebruikt door opdrachtnemers van ABdK - voor de kwaliteitscontrole van zowel Zn, Pb, Cu als As. Hierbij wordt opgemerkt dat  $3 \times C_{ag}$  van As voor sommige XRF spectrometers hoger is dan het gecertificeerde As gehalte van ISE 921. Desalniettemin is ISE 921 geschikt – en wordt geaccepteerd door ABdK - voor de kwaliteitscontrole van As. Hierbij geldt wel dat het gemeten As gehalte hoger moet zijn dan  $C_{ag}$ .