

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

GC 02-2008

Datum	Juni 2008
Auteur(s)	N. Walraven
Rapportnummer	GC 02-2008
Oplage	1
Aantal pagina's	20
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	7
7. Reagentia en standaard referentie materialen	8
8. Interferenties en foutenbronnen	9
9. Monstername en monstervoorbehandeling	10
10. Meetprocedure	11
11. Kwaliteitscontrole	12
12. Meetresultaten en berekeningen	13
13. Test rapport	13
14. Referenties	14
A Geeiste prestatiekenmerken van de HXRF spectrometers	15
B Standaard referentiematerialen voor kwaliteitscontrole	19

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 de voortgang van de saneringen van landbodems – verontreinigd met zinkassen – te monitoren. In de toekomst wil ABdK de ‘handheld’ XRF ook toestaan om 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>)

Milieukundige begeleiding landbodemsanering met inzet van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie. ABdK protocol Versie 1.0 (concept).

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 1.0 (concept)

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' meetwaarde¹ 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 cm², 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.

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

¹ 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.

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 De beste voorzorgsmaatregelen om blootstelling aan straling te voorkomen is te 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.

5 Meetprincipe

- 5.1 Fluorescerende röntgenstraling wordt gecreëerd wanneer een foton met voldoende energie een atoom in een bodemmonster 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 (α) of beta (β) in subscript waarmee wordt aangegeven waar de het elektron vandaan kwam die de vrijgekomen plek heeft opgevuld.

Bijvoorbeeld, een K_α 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_β 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_α transitie is gemiddeld 6 tot 7 keer waarschijnlijker dan de K_β transitie; daarom is de K_α lijn ongeveer 7 keer sterker (intenser) dan de K_β lijn van eenzelfde element. Dit is de reden dat K_α 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's². De meeste HXRF spectrometers kunnen door de gebruiker, indien gewenst, zelf gekalibreerd worden.

6 Meetinstrument

6.1 Een HXRF spectrometer bestaat uit 4 hoofdcomponenten: A) een röntgen bron (alleen röntgenbuizen toegestaan), B) een bodemmonster platform, C) een energie dispersieve detector die de geëmitteerde fotonen omzet naar meetbare elektronische signalen en D) een data processor die de meetsignalen omzet in elementgehalten. Deze componenten worden hieronder kort beschreven.

² 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.

- 6.1.1. 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 luchtmoleculen 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 (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.
- 6.2. Polyetheleen monstercupjes. Monsters kunnen ook in een monsterpot of monsterzakken (a.o. Mylar, Kapton, Spectrolene, polypropyleen) worden gedaan. Deze materialen zijn alleen toegestaan als ze geen meetbare ($< C_{\text{ag}}$) hoeveelheden te meten elementen bevatten.
- 6.3. Mortier om de monsters te verkleinen (malen, breken)
- 6.4. Zeef om bepaalde zeeffracties te verkrijgen
- 6.5. Reserve accu.

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), 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 o.a. GSS-1, GSS-6, GSD-3, GSD-11, NIST 2709 en NIST 2711.

7.3. Gebiedsspecifieke kalibratie standaarden.

Voor HXRF instrumenten die gebruik maken van fundamentele parameters of vergelijkbare wiskundige 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 gerelateerde fouten worden hieronder besproken.

- 8.1 Vocht kan de nauwkeurigheid van de metingen van bodemmonsters beïnvloeden. Als het vochtgehalte kleiner is dan 20%, dan is de invloed van het vochtgehalte (verwaarloosbaar) klein. Bij vochtgehaltes groter dan 20%, zoals in waterbodemmonsters, 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)³. 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 bodemmonster eerst te drogen alvorens de HXRF meting te verrichten.
- 8.2 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.

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

- 8.3 Chemische matrix effecten kunnen worden veroorzaakt door variërende elementgehalten 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.
- 8.4 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 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_{α} met Pb L_{α} . Mathematische correcties worden automatisch softwarematig uitgevoerd om te corrigeren voor piekoverlap⁴. Dergelijke correcties zijn echter beperkt (voor meer informatie wordt verwezen naar de producent/leverancier van de HXRF spectrometer).
- 8.5 Piek posities zijn temperatuur afhankelijk. Piek posities dienen regelmatig (opnieuw) – conform de frequentie en de instructies van de leverancier - 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 de protocollen ‘Milieukundige begeleiding landbodemsanering met inzet van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie’ en ‘Protocol Bodemonderzoek Zivest / Zinkassen met behulp van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie’.
- 9.2 Voor röntgen fluorescentie analyse geldt: hoe homogener het monster hoe betrouwbaarder 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.

⁴ 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.

- 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. Deze kalibratie is voldoende als de analyses verricht met de HXRF spectrometer op bodemmonsters verontreinigd met zinkassen voldoen aan de prestatiekenmerken zoals opgesteld door ABdK (zie Bijlage A). Indien metingen verricht met een HXRF instrument niet voldoen aan de gestelde prestatiekenmerken, dan dient de meetprocedure 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.

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_p = piek intensiteit voor element i (counts/s)

I_b = achtergrond piek intensiteit voor element i (counts/s)

De meettijd kan ook experimenteel worden vastgesteld.

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 bodemonsters 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, in een monsterpot of in een monsterzak. Het is echter belangrijk om te meten op een zo glad en homogeen mogelijk bodemoppervlak.

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 te worden verricht conform de frequentie en instructies van de leverancier.

11.2 Blanco test

Verricht een analyse op het blanco monster (bijvoorbeeld ultrapuur SiO₂) 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 referentie materiaal dient 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.

De meetresultaten van de standaard referentiematerialen dienen 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.

11.4 Praktijk duplo

Om de precisie van de meting te kunnen controleren dient elk 20^e 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 precisie dient te voldoen aan de eisen zoals gesteld in Bijlage A.

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. Indien nodig beginnen met energie kalibratie (raadpleeg bedieningshandleiding)
- b. Blanco test
- c. Standaard referentiematerialen
- d. Praktijkmonsters (1 t/m 20)
- e. Duplo
- f. Praktijkmonsters (21 t/m 40)
- g. Duplo
- h. Praktijkmonsters (etc.)
- i. Blanco test
- j. Standaard referentiematerialen

Als uit de kwaliteitscontrole (b/c en i/j) blijkt dat het apparaat niet naar behoren functioneert dan dienen voorafgaand geanalyseerde praktijkmonsters opnieuw geanalyseerd te worden.

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) Het gebruikte HXRF meetinstrument
- c) Een verwijzing naar onderhavige praktijkrichtlijn
- d) De projectnaam
- e) De monsterdatum
- f) De meetdatum
- g) De meettijd (teltijd) waarbij de analyses zijn verricht)

13.2 De meetresultaten van de blanco en de standaard referentiematerialen (inclusief meetfout) 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 precisie – van de HXRF spectrometers

Element	Cag ^{A1} (mg/kg)	Nauwkeurigheid ^{A2} (%)	Precisie ^{A3}
Zn	≤ 25	85-115	15
Pb	≤ 25	85-115	15
Cu	≤ 30	80-120	20
As	≤ 30	80-120	20

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 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, namelijk⁵:
 - Tussen $3 \times C_{ag}$ en $1,0 \times$ terugsaneerwaarde siertuin (in De Kempen)
Indien metingen op standaard referentiematerialen met elementgehalten $< 3 \times C_{ag}$ voldoende betrouwbare meetresultaten opleveren dan is het toegestaan om deze te gebruiken voor de bepaling van de terugvinding in het lage niveau.
 - Tussen 1,0 en 2,0 maal de 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 mg/kg ($3 \times C_{ag}$) en 140 mg/kg ($3 \times$ 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 ook toegestaan.

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

Element/meetbereik	Cag (mg/kg) ^{#1}	Terugsaneerwaarde siertuin (mg/kg) ^{#2}	Referentie materialen	
			Laag-niveau	Hoog-niveau
Zn	25	342	ISE-967; GSS-6, NIST 2709	ISE-921; GSD-11; NIST 2711; GSS-1
Pb	25	185	ISE-921; GSS-1	GSS-6
Cu	30	101	ISE-921	GSD-3; NIST 2711
As	30	47	NIST 2711	

^{#1} Geëiste Cag.

^{#2} Terugsaneerwaardes siertuin zijn gebaseerd op 4% lutum en 3% humus (gemiddeld in De Kempen)

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).

⁵ 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 interventiewaarde in De Kempen beduidend lager is dan de interventiewaarde van standaard bodems in Nederland.

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

Hierbij is;

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

A.3 Precisie

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 kritische waarden uit de regelgeving (streef- en interventiewaarden) moeten in het meetgebied liggen.
- De absolute of de relatieve standaarddeviatie bij benadering constant is in dit gebied.
- 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

De precisie dient te worden bepaald voor twee voorgeschreven condities:

- a. 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.
- b. 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.

De metingen voor het vaststellen van de precisie op basis van duplobepalingen mogen op één dag door één persoon worden verricht.

B Standaard referentiematerialen voor kwaliteitscontrole

Ter controle van de kwaliteit van HXRF metingen dienen regelmatig standaard referentiematerialen te worden meegemeten. 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 $2,0 \times I$ -waarde.

Tenminste twee gehalteniveaus per element dienen gemeten te worden, namelijk:

- Tussen $3 \times C_{ag}$ en $1,0 \times$ interventiewaarde (in De Kempen)
Indien metingen op standaard referentiematerialen met elementgehalten $< 3 \times C_{ag}$ voldoende betrouwbare meetresultaten opleveren dan is het toegestaan om deze te gebruiken voor de bepaling van de terugvinding in het lage niveau.
- Tussen $1,0$ en $2,0 \times$ interventiewaarde (in De Kempen).

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.

