

# DEMO-X

**Inzet van röntgen fluorescentie voor het  
on-site meten van zware metaalgehalten  
in de bodem**



ALcontrol Laboratories



## **Consortiumdeelnemers**

- GeoConnect
- BKK-Bodemadvies BV
- ALcontrol
- Actief Bodembeheer de Kempen
- Provincie Zuid Holland (PZH)
- Provincie Limburg

## **Volledige titel van het project:**

Inzet van röntgen fluorescentie voor het on-site meten van zware metaalgehalten in de bodem.

## Samenvatting

DEMO-X staat voor DEMONstratie X-ray fluorescentie. De doelstelling van dit project is drieledig:

1. Opstellen monstername- en meetprotocol voor de inzet van een veld XRF bij nader onderzoek en bij saneringen.
2. Valideren van de meetresultaten van de veld XRF voor de metalen Pb, Zn, Cu, As, Cd, Ni, Cr, Hg, Se, V, Sb, Ba, Mo, Sn en Co in de diverse bodemtypen zoals die in Nederland voorkomen (zand, veen, klei met variërend humus- en lutumgehalte en variërende elementgehalten).
3. Demonstratie van de werking en meerwaarde van een ‘handheld’ XRF in bodemonderzoek en bodemsanering.

DEMO-X bestaat uit 5 fasen. In dit eindrapport zijn de resultaten van het validatieonderzoek, de meerwaarde en de ervaringen van de eindgebruikers beschreven.

Met een ‘handheld’ XRF (NITON XL3t 600 Elemental Analyser) zijn 160 bodemmonsters uit Nederland geanalyseerd. Het betreft zowel zand-, veen- als kleimonsters (ook löss), met variërende (zwarte) metaal-, droge stof-, lutum- en humusgehaltenes.

### Aantoonbaarheidsgrenzen

De aantoonbaarheidsgrenzen van de ‘handheld’ XRF zijn laag genoeg voor de volgende toetsingsdoeleinden (uitgaande van bodems met minimaal 2% humus en 2% lutum):

- Zn, Pb en Ba gehaltenes kunnen worden getoetst aan de achtergrondwaarde en interventiewaarde.
- Cr, Cu, As, Se, Mo, Sn, Hg en V gehaltenes kunnen worden getoetst aan de interventiewaarde

De aantoonbaarheidsgrenzen van Ni, Sb, Co en Cd zijn te hoog voor toetsingsdoeleinden. Als de ‘handheld XRF’ wordt uitgerust met de nieuwe detector (SDD) dan zijn de aantoonbaarheidsgrenzen een factor 2 tot 3 lager. Dan kunnen de Cu, As, Ni en Cr gehaltenes ook worden getoetst aan de achtergrondwaarde en de Sb en Ni gehaltenes aan de interventiewaarde.

### Juistheid

De juistheid van Zn, Pb, Cu, As, Se, Mo en Sn voldoet aan de SIKB eisen (85-115%). De juistheid van Ni, Cd en Sb ligt tussen de 80-120% en van Ba, Cr en V tussen de 75-125%. Dit voldoet niet aan de SIKB eis, maar is zeer acceptabel voor bodemonderzoek, waarbij de uiteindelijke validatie in een geaccrediteerd laboratorium plaatsvindt. De juistheid van Hg en Co kon niet worden bepaald door het ontbreken van voldoende (betrouwbare) meetgegevens.

### Precisie

De precisie van Zn en Ba (en Pb bijna) voldoet aan de SIKB eis. De precisie van de overige elementen is hoger dan de eis. Uit diverse onderzoeken blijkt echter dat de geaccrediteerde laboratoria de geëiste precisie op praktijkmonsters (zinkassen en ophooglaagmateriaal) ook niet halen. Op praktijkmonsters komt de precisie van de ‘handheld’ XRF overeen met de precisie van het geaccrediteerde laboratorium.

### Gelijkwaardigheid

De Zn en Cu gehaltenes (en Pb bijna) - bepaald met de ‘handheld’ XRF – zijn gelijkwaardig aan de gehaltenes bepaald door het geaccrediteerde laboratorium. De Cr, Ni, As, Sn, Sb en Ba gehaltenes zijn niet

gelijkwaardig. De afwijking voor Sn, Sb en Ba is veroorzaakt door een fout in de interne kalibratie van de XRF (nader onderzoek noodzakelijk). De afwijking van As is veroorzaakt door de hoge Pb gehalten in de monsters (piekoverlap). De afwijking van Cr en Ni wordt veroorzaakt doordat Cr en Ni slecht oplossen in koningswater, waardoor de Cr en Ni gehalten gemeten met de ‘handheld’ XRF hoger zijn dan de lab resultaten. De gelijkwaardigheid van Mo, Se, V, Cd, Co en Hg kon niet worden bepaald door het ontbreken van voldoende (betrouwbare) meetgegevens.

### **Storende invloeden**

Vocht- en/of humusgehalte heeft een storende invloed op de Zn, Cu en Ba bepalingen met de ‘handheld’ XRF. De storing neemt toe bij toenemende vochtgehalten (>20%) en toenemende humusgehalten (>10%). Het vocht- en Pb gehalte heeft een storende invloed op de As bepaling met de ‘handheld’ XRF. De meetpieken van Pb en As liggen dicht bij elkaar waardoor hoge Pb gehalten de As bepaling kunnen storen. Indien het vochtgehalte en het Pb gehalte bekend zijn, kan voor de storing (in theorie) worden gecorrigeerd. Nader onderzoek naar de storende invloeden is noodzakelijk.

### **Toepasbaarheid en meerwaarde**

De ‘handheld’ XRF is toepasbaar in alle fasen van het bodemonderzoek. De meerwaarde is waarschijnlijk het kleinst bij oriënterend bodemonderzoek (verontreinigingen kunnen worden gemist) en het grootst bij nader bodemonderzoek en bodemsaneringen (gericht onderzoek).

De ‘handheld’ XRF heeft zowel een financiële, inhoudelijke als logistieke meerwaarde. Met de ‘handheld’ XRF kan bodemonderzoek goedkoper worden uitgevoerd (financieel), kunnen voor minder of gelijke kosten meer bodemanalyses worden verricht (inhoudelijk) en door de directe beschikbaarheid van de meetgegevens zijn minder veldwerkgangen noodzakelijk om het bodemonderzoek en de saneringen uit te voeren (logistiek). Met de ‘handheld’ XRF kan circa 70-80% worden bespaard op analysekosten en 40% op nader bodemonderzoek en milieukundige begeleiding van de saneringen (in de Kempen).

### **Ervaringen eindgebruikers**

De HXRF wordt al veel toegepast in de provincie Noord-Brabant en Limburg. De grootste opdrachtgever is Actief Bodembeheer de Kempen (ABdK). Zowel ABdK, de milieuveldadviesbureaus als de aannemers zijn zeer positief over de HXRF. De HXRF wordt al ingezet bij bodemonderzoek en bij saneringen. Bij bodemonderzoek worden met de HXRF voor  $\frac{2}{3}$  deel van de kosten in  $\frac{1}{3}$  deel van de tijd ruim  $\frac{3}{2}$  keer zoveel meetgegevens verzameld (in vergelijking met regulier bodemonderzoek). Met de komst van de HXRF worden veel meer saneringen in de Kempen uitgevoerd voor circa 40% lagere kosten voor de milieukundige begeleiding.

### **Technologische vooruitgang en toepassingsmogelijkheden**

De HXRF vindt langzaam ook zijn toepassing buiten de Kempen. Potentiële nieuwe toepassingsgebieden zijn:

- 1) Bodemonderzoek langs spoorwegen en snelwegen, in oude dorpen/steden (toemaakdekken) en op metaalverwerkende locaties,
- 2) waterbodemonderzoek en waterbodemsaneringen,
- 3) archeologisch onderzoek en
- 4) landbouwkundig onderzoek.

Uit onderzoek is gebleken dat de HXRF o.a. ingezet kan worden bij:

- bodemonderzoek in stedelijke ophooglagen (o.a. Pb),
- bodemonderzoek naar arseenhoudend veen en ijzerhydroxides (o.a. Fe, As, S),
- bodems verontreinigd met boorvloeistoffen (o.a. Ba),
- bodems verontreinigd met afval van een loodwit en vitrioolfabriek (o.a. Pb, Zn, Fe, Ba, Cu, S, As),
- waterbodemonderzoek, waarbij een volumetrische vochtsensor in het veld wordt ingezet om de vochtcorrectie uit te voeren,
- archeologisch onderzoek naar oude graven (botresten: P, Ca) en waardevolle voorwerpen (o.a. Au, Ag, Cu, Pb),
- de analyse van bodems verontreinigd met meststoffen (o.a. P, Ca, K) en
- de analyse van diervoeders (o.a. P, K, Mn, Zn, Ca, Fe, S).



# Inhoudsopgave

<b>SAMENVATTING</b> .....	<b>III</b>
<b>1 INLEIDING</b> .....	<b>1</b>
1.1 PROBLEEMSTELLING .....	1
1.2 DOELSTELLING.....	2
1.3 FASE 5: EINDRAPPORT .....	2
<b>2 ONDERZOEKSOPZET</b> .....	<b>3</b>
2.1 MONSTERNAME EN MONSTERVEROORBEHANDELING.....	3
2.2 ANALYSE MET DE ‘HANDHELD’ XRF .....	4
2.2.1 Externe kalibratie .....	4
2.2.2 ‘Handheld’ XRF analyses.....	5
2.3 ANALYSE IN EEN GEACCREDITEERD LABORATORIUM.....	6
2.4 STATISTISCHE BEREKENINGEN .....	6
2.4.1 Aantoonbaarheidsgrenzen (Cag).....	7
2.4.2 Juistheid.....	7
2.4.3 Precisie (herhaalbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen).....	8
2.4.4 Regressie.....	9
2.4.5 Multivariate statistiek .....	11
<b>3 RESULTATEN EN DISCUSSIE</b> .....	<b>13</b>
3.1 SELECTIE CRITERIA .....	13
3.2 PRESTATIEKENMERKEN.....	14
3.2.1 Aantoonbaarheidsgrenzen .....	14
3.2.2 Juistheid.....	16
3.2.3 Precisie .....	18
3.2.4 Lineaire regressie (gelijkwaardigheid) .....	20
3.2.5 Multivariate statistiek: storende factoren.....	22
3.3 TOEPASBAARHEID EN MEERWAARDE HANDHELD XRF IN BODEMONDERZOEK EN BODEMSANERING ..	25
3.3.1 Toepasbaarheid.....	25
3.3.2 Meerwaarde.....	26
3.4 ERVARINGEN VAN EINDGEBRUIKERS.....	27
3.4.1 Bodemonderzoek.....	28
3.4.2 Bodemsaneringen .....	28
3.5 TECHNOLOGISCHE VOORUITGANG EN TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN .....	29
<b>4 CONCLUSIES</b> .....	<b>31</b>
<b>5 REFERENTIES</b> .....	<b>33</b>
<b>A MONSTERLOCITIES, MONSTERDIEPTES EN BESCHRIJVING VAN DE BODEMMONSTERSI</b>	
<b>B MEETRESULTATEN VELD XRF (IN MG/KG)</b> .....	<b>VII</b>
<b>C MEETRESULTATEN GEACCREDITEERD LABORATORIUM</b> .....	<b>XXIX</b>
<b>D GESPECIFICEERDE VERSUS BEREKENDE AANTOONBAARHEIDSGRENZEN (MG/KG)</b> <b>XXXIII</b>	
<b>E GECERTIFICEERDE WAARDEN VERSUS DE GEMETEN WAARDEN EN BEREKENDE</b> <b>JUISTHEDEN.</b> .....	<b>XXXIV</b>
<b>F PRECISIE: RESULTATEN VAN DE DUPLOBEPALINGEN</b> .....	<b>XLI</b>

<b>G</b>	<b>ELEMENTGEHALTES GEACCREDITEERD LABORATORIUM VERSUS ELEMENTGEHALTES HANDHELD XRF • RIVM PROJECT (GEDROOGDE MONSTERS); • GRONTMIJ PROJECT (VELDVOCHTIGE MONSTERS) EN ■MARKHAVE PROJECT (VELDVOCHTIGE MONSTERS).</b> .....	<b>XLIII</b>
<b>H</b>	<b>RESULTATEN LINEAIRE REGRESSIE</b> .....	<b>XLIX</b>
<b>I</b>	<b>RESULTATEN MULTIVARIATIE STATISTIEK: SIGNIFICANTE STORENDE FACTOREN</b> .	<b>LI</b>
<b>J</b>	<b>STORENDE FACTOREN VS. HXRF ELEMENTGEHALTES GEDEELD DOOR ELEMENTGEHALTES GEACCREDITEERD LABORATORIUM. (VOOR AS=30 MG/KG DS; CU=50 MG/KG DS EN BA=300 MG/KG DS).</b> .....	<b>LIII</b>



# 1 Inleiding

In Nederland is de bodem nog op vele tienduizenden zonet honderdduizenden locaties verontreinigd met zware metalen waaronder koper, lood, zink, cadmium, arseen (halfmetaal), barium, nikkel en chroom. Zware metalen zijn metalen met een relatief grote dichtheid. Ze komen in de natuur voor en zijn vaak nodig voor bepaalde natuurlijke processen. In hogere concentraties zijn ze meestal giftig. Zware metalen komen o.a. vrij bij de verbranding van fossiele brandstoffen en bij industriële processen (raffinaderijen en metaalindustrie). Ook zitten zware metalen bijvoorbeeld in vuurwerk, verfpigment (cadmium), batterijen, of dakbedekking (zink). Door menselijke activiteiten zijn deze zware metalen ook in de bodem terechtgekomen, bijvoorbeeld in stedelijke ophooglagen. De gevolgen van blootstelling aan zware metalen (afhankelijk van de chemische vorm) kunnen ernstig zijn. Zware metalen tasten het immuunsysteem, de stofwisseling, het zenuwstelsel en de hormoonhuishouding aan. Ook kunnen ze leiden tot aangeboren afwijkingen en gedragsstoornissen. Indien met zware metalen verontreinigde bodems een risico vormen voor de mens en/of natuur wordt de bodem gesaneerd.

## 1.1 Probleemstelling

### *Huidige situatie*

Momenteel wordt, voordat een bodemverontreiniging met zware metalen wordt gesaneerd, eerst de omvang (oppervlakte en diepte) van de verontreiniging in kaart gebracht. Dit wordt wel ‘het inkaderen’ van de verontreiniging genoemd. Dit inkaderen gebeurt door het nemen van monsters op de verontreinigde locatie en het analyseren van de samenstelling van de genomen bodemmonsters in een laboratorium. Als de omvang van de verontreiniging in kaart is gebracht, kan deze worden afgegraven of geïmmobiliseerd. Tijdens het verwijderings- of immobilisatieproces worden ook regelmatig bodemmonsters genomen en geanalyseerd in het laboratorium om te bepalen of de verontreiniging dusdanig verwijderd of geïmmobiliseerd is dat er geen restrisico achterblijft.

### *Verbeterde situatie*

De huidige aanpak van bodems verontreinigd met zware metalen, zoals hierboven beschreven, is niet zozeer een probleem. De bodemverontreiniging kan echter wel effectiever - wat betreft tijd, kosten en informatie dichtheid – worden aangepakt. Door de zware metaalgehalten in het veld (on-site) te meten middels Röntgen Fluorescentie, kan de omvang van de verontreiniging in het veld worden bepaald, waarbij de analyse in het laboratorium grotendeel achterwege kan worden gelaten. De tijdswinst kan oplopen tot enkele weken, zelfs maanden omdat in één veldwerkgang de verontreiniging met zware metalen kan worden ingekaderd. Dit in tegenstelling tot de huidige conventionele methode waarbij na het eerste nader onderzoek meestal nog aanvullende inkaderingen moeten plaatsvinden. Door een ‘handheld’ XRF in te zetten bij nader onderzoek (inkaderen) wordt geld bespaard in aanloop-, overdrachts- en reiskosten omdat er efficiënter ingekaderd kan worden (lees: minder veldwerkgangen). Bovendien heeft GeoConnect (2006, 2007-b) berekend dat de analysekosten van de zware metalen in het veld met een XRF lager zijn dan de conventionele labanalyses. Gezien de wettelijke eisen die gesteld worden aan een chemische analyse van een bodemverontreiniging zal het echter nog wel nodig zijn om een aantal monsters in een geaccrediteerd laboratorium te laten analyseren. Omdat de zware metaalgehalten echter al bekend zijn, kunnen selectief bodemmonsters naar het laboratorium worden gestuurd, wat resulteert in een verdere kostenbesparing. Omdat XRF analyses relatief goedkoop zijn en snel kunnen worden

uitgevoerd, kunnen voor dezelfde prijs meer analyses worden verricht. Dit resulteert in een hogere informatie dichtheid waardoor de verontreiniging nauwkeuriger in kaart kan worden gebracht.

Ook tijdens het verwijderen (ontgraven) van de met zware metalen verontreinigde bodem kan een on-site analyse van de zware metalen de kosten van de sanering sterk reduceren en de sanering versnellen. Gedurende het afgraven van de verontreiniging worden momenteel regelmatig de zware metaalgehalten geanalyseerd om te bepalen of er voldoende (met name in de diepte) verwijderd is. Deze analyse wordt nu volgens conventionele methodes in een geaccrediteerd laboratorium uitgevoerd, waarbij het analyseresultaat op zijn vroegst de volgende werkdag wordt opgeleverd. Door tijdens de graafwerkzaamheden on-site zowel op verschillende intervallen in verticale als horizontale richting de zware metaalgehalten van de bodem te analyseren, kan direct bepaald worden of de verontreiniging voldoende verwijderd is. Dit levert niet alleen tijdswinst op (niet meer wachten op labresultaten), maar kan ook resulteren in een afname van het grondverzet omdat zeer nauwkeurig de diepte en horizontale grens bepaald kan worden waarbij er geen sprake meer is van een verontreiniging. Minder en/of sneller grondverzet is minder kosten. Tevens neemt de kans af dat er nog restverontreiniging achterblijft omdat de informatie dichtheid veel groter is dan bij de conventionele manier van saneren (monsternamen in het veld en analyses in het lab).

## **1.2 Doelstelling**

De doelstelling van het DEMO-X project is driedig:

1. Opstellen van een monsternamen- en meetprotocol voor de inzet van een 'handheld' XRF bij nader onderzoek en bij saneringen.
2. Valideren van de meetresultaten van de 'handheld' XRF voor de metalen Pb, Zn, Cu, As, Cd, Ni, Cr, Ba, Hg, Se, V, Sb, Mo, Sn en Co in de diverse bodemtypen zoals die in Nederland voorkomen (zand, veen, klei met variërend humus- en lutumgehalte en variërende elementgehalten). Löss monsters worden ook meegenomen (behoren tot de kleigroep).
3. Demonstratie van de werking en meerwaarde van een 'handheld' XRF in bodemonderzoek en bij bodemsaneringen.

## **1.3 Fase 5: eindrapport**

Het gehele project bestaat uit 5 fasen. In dit rapport worden de resultaten van fase 5 (Eindrapport) beschreven. Hierbij wordt ingegaan op:

1. De prestatiekenmerken (aantoonbaarheidsgrenzen, herhaalbaarheid, juistheid en gelijkwaardigheid) van de 'handheld' XRF. De prestatiekenmerken van de 'handheld' XRF worden vergeleken met de technische specificaties van de standaard methodes in een geaccrediteerd laboratorium.
2. De toepasbaarheid en meerwaarde van de 'handheld' XRF in bodemonderzoek en bodemsanering.
3. De ervaringen van eindgebruikers op basis van de consortiumoverleggen en de on-site demonstratie.

## 2 Onderzoeksopzet

De onderzoeksopzet bestaat uit:

1. Monstername en monstervoorbehandeling
2. Analyse van de Pb, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Ni, Cr, Mo, Ba, Sn, V en Se gehalten met een 'handheld' XRF
3. Validatie middels genormeerde analysemethodes in een geaccrediteerd laboratorium.
4. Statistische analyse

Hieronder worden bovengenoemde onderdelen nader beschreven.

### 2.1 Monstername en monstervoorbehandeling

In dit project zijn geen bodemmonsters genomen, maar zijn bodemmonsters geselecteerd die in het kader van andere projecten zijn genomen. De geselecteerde bodemmonsters zijn afkomstig van 3 projecten:

1. Het RIVM project 'Relative oral bioavailability of lead from Dutch made grounds' (Hagens *et al.*, 2009). In dit project zijn 90 monsters genomen van stedelijke ophooglagen uit 15 steden en dorpen verspreid over Nederland. Deze 90 monsters zijn ook gebruikt voor het DEMO-X onderzoek.
2. Het Grontmij project 'Nader bodemonderzoek fase (II). Zinkverontreiniging Anthoniedijk e.o. te Utrecht' (Grontmij, 2009). In dit nader onderzoeksproject zijn meer dan 100 monsters genomen van bodems verontreinigd met afval van een vitrioolfabriek en een loodwitfabriek. Zeventien bodemmonsters uit dit onderzoek zijn geselecteerd voor het DEMO-X onderzoek.
3. Het project 'Evaluatieverslag bodemsanering bouwfases 2 t/m 4. Plangebied Markhave te Oudenbosch' (V&S Milieu Adviseurs, 2008). In dit project zijn bodemmonsters genomen van een locatie verontreinigd met zware metalen. Drieënvijftig bodemmonsters uit dit onderzoek zijn geselecteerd voor het DEMO-X onderzoek.

De bodemmonsters zijn niet in het veld geanalyseerd, maar op het kantoor van BKK-Bodemadvies. Het was financieel niet haalbaar om de 'handheld' XRF metingen ter plekke uit te voeren, omdat het 18 verschillende monsterlocaties betrof, verspreid over Nederland.

Alle bodemmonsters zijn voorbehandeld conform de werkwijze zoals beschreven in 'Praktijkrichtlijn voor het meten van Zn, Pb, Cu en As gehalten in bodems verontreinigd met zinkassen met behulp van 'handheld' röntgen fluorescentie spectrometrie (GeoConnect, 2008). Hierbij wordt opgemerkt dat de bodemmonsters uit het RIVM onderzoek ook zijn gedroogd aan de lucht.

## 2.2 Analyse met de ‘handheld’ XRF

### 2.2.1 Externe kalibratie<sup>1</sup>

Voorafgaand aan de bodemanalyses zijn de internationale bodem- en sedimentstandaarden GSD-1, GSD-3, GSD-11, GSS-1, GSS-4, GSS-5, GSS-6, NIST2710, RCRA en TILL 4 ieder ten minster 5 keer geanalyseerd volgens hetzelfde meetprotocol als de bodemmonsters (zie paragraaf 2.2.2). De gemiddelde resultaten van deze metingen zijn gebruikt om de ‘handheld’ XRF extern te kalibreren. De meetresultaten van individuele ‘handheld’ XRF spectrometers kunnen namelijk onderling verschillen. Door ieder meetinstrument extern te kalibreren met dezelfde (inter)nationale bodem- en sedimentstandaarden wordt dit probleem verholpen.

De kalibratielijnen zijn vastgesteld op basis van lineaire regressie (formule 1) waarbij de y-as afsnede gelijk is gesteld aan nul. De y-as afsnede is gelijk gesteld aan nul om negatieve meetwaarden uit te sluiten.

$$Y = a \times X + b$$

Formule 1

Waarbij,

$Y$  = elementgehalte volgens het analysecertificaat van de (inter)nationale bodem- en/of sedimentstandaard.

$a$  = richtingscoëfficiënt.

$X$  = gemiddeld elementgehalte bepaald met de ‘handheld’ XRF.

$b$  = y-as afsnede (gelijkgesteld aan 0).

De kalibratieparameters voor elk element zijn weergegeven in tabel 1. Voor alle elementen waarbij  $a > 0,95$  en  $a < 1,05$  is geen correctie uitgevoerd. Voor deze elementen (Pb) geldt namelijk dat de gemeten waarden zeer goed overeenkomen met de ‘gecertificeerde’ waarden. Voor alle elementen waar te weinig geschikte internationale standaarden voor aanwezig waren (Se, Hg en Cd) is ook geen kalibratie uitgevoerd. De Co, Cr, V, Sb en Sn gehalten, bepaald met de ‘handheld’ XRF in de internationale bodem- en sedimentstandaarden, wijken sterk af van de opgegeven ‘werkelijke’ waarden. Deze elementen zijn daarom niet extern gekalibreerd. Ten tijde van de uitvoer van onderhavig onderzoek was de oorzaak van de afwijkende meetresultaten niet bekend. Medio 2009 is in het kader van een project van Actief Bodembeheer de Kempen (Verificatie en kwantificering van zinkassen in de wegen in de Kempen) onderzocht wat de oorzaak was. Het bleek te gaan om fouten in de interne kalibratie van met name filter low en filter high<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> De (meeste) handheld XRF spectrometers zijn bij aanschaf reeds gekalibreerd (interne kalibratie). Uit voorgaande onderzoeken is echter gebleken dat deze interne kalibratie niet altijd optimaal is voor de beoogde toepassing. Door zelf nog een correctie uit te voeren (externe kalibratie,) met behulp van internationale bodem- en sedimentstandaarden, kunnen de XRF metingen afgesteld (verbeterd) worden op de beoogde toepassing.

In dit project hebben we gekozen voor een eenmalige externe kalibratie die valide is voor alle XRF analyses op bodemmonsters in Nederland. In de Verenigde Staten, bij Triade onderzoek, wordt de handheld XRF extern gekalibreerd op projectbasis. Hierbij worden de XRF resultaten afgesteld op de analyseresultaten van het geaccrediteerde laboratorium. Bij ieder project wordt de externe kalibratie in de Verenigde Staten herhaald.

<sup>2</sup> De fout is veroorzaakt door het gebruik van een te grofkorrelige SiO<sub>2</sub> standaard voor de interne kalibratie. Dit heeft geresulteerd in een sterk afwijkend kalibratiespectrum. Het probleem is opgelost door een fijnkorrelige (gemalen) SiO<sub>2</sub> standaard te gebruiken voor de interne kalibratie.

Dit resulteert in afwijkende meetresultaten voor Cr, V, Ba, Sb en Sn. In het onderzoek van Actief Bodembeheer de Kempen zijn deze fouten hersteld en bleken de meetresultaten voor Cr, V, Ba, Sb en Sn goed te zijn.

**Tabel 1.** Kalibratieparameters van de externe kalibratie van de ‘handheld’ XRF.

Element	Richting-coëfficiënt (a)	R <sup>2</sup>	Gebruikte standaarden	Opmerking
Mo	0,70	1,00	GSD3, GSS6, NIST2710, TILL 4	-
Pb	0,97	1,00	Alle standaarden m.u.v. NIST2710	Geen externe kalibratie nodig
Se	-	-	Alleen RCRA geschikt. Terugvinding is 94%	Niet extern gekalibreerd
As	0,88	0,99	GSD11, GSD3, GSS4, TILL4	-
Hg	-	-	Alleen NIST2710 geschikt. Terugvinding is 85%	Niet extern gekalibreerd
Zn	0,85	0,99	Alle standaarden m.u.v. GSS4, GSS7, NIST2710 en RCRA	-
Cu	0,85	1,00	Alle standaarden m.u.v. NIST2710 en RCRA	-
Ni	0,84	0,99	GSD1, GSS6, GSS7	-
Co	-	-	GSD1, GSD3, GSS5, GSS6, GSS7 en TILL 4	Zeer afwijkende data. Onbruikbaar?
Cr	-	-	GSD1, GSD3 en GSS7	Zeer afwijkende data. Onbruikbaar?
V	-		Alle standaarden m.u.v. GSD11, RCRA en TILL4	Zeer afwijkende data. Onbruikbaar?
Ba	0,92	0,93	Alle standaarden m.u.v. GSD3	-
Sb	-		Alle standaarden m.u.v. GSS7 en RCRA	Zeer afwijkende data. Onbruikbaar?
Sn	(0,80)	(0,97)	Alle standaarden m.u.v. NIST2710, RCRA en TILL4	Lage waarden sterk overschat (met circa 15-20). Niet extern gekalibreerd
Cd	(1,01)	(1,00)	Alleen NIST2710 en RCRA geschikt. Terugvinding is respectievelijk 140% en 102%	Niet extern gekalibreerd

### 2.2.2 ‘Handheld’ XRF analyses

De geselecteerde bodemonsters zijn geanalyseerd met een ‘handheld’ XRF (NITON XI3t 600 series) uitgerust met een 50KeV buis. De bodemonsters zijn geanalyseerd volgens de Praktijkrichtlijn ‘Metten van Zn, Pb, Cu en As gehalten in bodems verontreinigt met zinkassen met behulp van ‘handheld’ röntgen fluorescentie spectrometrie (GeoConnect, 2008)’.

Het geselecteerde meetprogramma voor de bodemonsters is STANDARD BULK MODE. Voor de 90 RIVM monsters (stedelijke ophooglaagmonsters: nr 1-90) is de analysetijd als volgt ingesteld:

- 30 seconden voor de elementen Cr en V (low)
- 30 seconden voor de elementen Pb, As, Cu, Zn, Se, Hg, Mo, Co en Ni (main)
- 60 seconden voor de elementen Ba, Cd, Sn en Sb (high)

Voor de overige bodemmonsters (inclusief de bodem- en sedimentstandaarden, en de duplo's) is de analysetijd als volgt ingesteld:

- 30 seconden voor de elementen Cr en V (low)
- 60 seconden voor de elementen Pb, As, Cu, Zn, Se, Mo, Hg, Co en Ni (main)
- 60 seconden voor de elementen Ba, Cd, Sn en Sb (high)

Veertig bodemmonsters zijn in duplo geanalyseerd om de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (precisie) te kunnen bepalen.

Zes bodem- en sedimentstandaarden (GSS-6; GSD-3; GSD-11; ISE-921; ISE-989 en RCRA) zijn ieder minstens 10 keer geanalyseerd om de juistheid van de handheld XRF te kunnen bepalen. De Nederlandse standaarden ISE-921 en ISE-989 zijn onafhankelijke standaarden, omdat ze niet zijn gebruikt voor de externe kalibratie van de 'handheld' XRF.

### **2.3 Analyse in een geaccrediteerd laboratorium**

Ter validatie van de 'handheld' XRF metingen zijn 120 geselecteerde bodemmonsters in enkelvoud geanalyseerd door een geaccrediteerd laboratorium (ALcontrol). Het geaccrediteerde laboratorium heeft de bodemmonsters geanalyseerd met een eigen methode waarbij de monsters voorbehandeld zijn conform AS3000.

De selectie van de bodemmonsters is gebaseerd op de volgende criteria:

1. De bodemmonsters dienen representatief te zijn voor de meest voorkomende grondsoorten in Nederland: veen, zand en klei (inclusief löss).
2. Per grondsoort is getracht minimaal 10 analyt-bevattende monsters te betrekken.
3. Per grondsoort is getracht de monsters van verschillende locaties te betrekken.
4. De monsters dienen bij voorkeur aan de volgende bodemkenmerken te voldoen:
  - a. Zowel monsters met een droge-stofgehalte hoger als lager dan 80%.
  - b. Zowel monsters met een lutumgehalte hoger als lager dan 25%.
  - c. Zowel monsters met een humusgehalte hoger als lager dan 30%.
5. De analytgehalten dienen bij voorkeur (gelijkmatig) te variëren tussen de aantoonbaarheidsgrens (Cag) en 1,5 maal de interventiewaarde (I-waarde).

### **2.4 Statistische berekeningen**

Statistische berekeningen (bepaling aantoonbaarheidsgrenzen, herhaalbaarheid, juistheid en regressie) zijn uitgevoerd om te bepalen of de metingen verricht met de 'handheld' XRF gelijkwaardig zijn met, of verschillen van, de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium.

### 2.4.1 Aantoonbaarheidsgrenzen (Cag)

De NITON XL3t 600 Elemental Analyser rapporteert niet alleen de gemeten elementgehalten, maar ook de fout op de meting (2 maal de standaard deviatie). Deze fout op de meting, error genoemd, kan in monsters met een elementgehalte om en nabij de aantoonbaarheidsgrens, gebruikt worden om de aantoonbaarheidsgrens te bepalen.

### 2.4.2 Juistheid

De juistheid van een analyse is de mate waarin met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde de 'ware' waarde benaderd. Formule 2 geeft een maat voor de juistheid.

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

Hierbij is;

- $x_{gem}$  = gemeten waarde van het referentiemateriaal
- $x_{ref}$  = gecertificeerde waarde van het referentiemateriaal
- $dX$  = juistheid in procenten

De juistheid kan bepaald worden met behulp van bodem- en sedimentstandaarden. De standaarden moeten aan de volgende voorwaarden voldoen:

- De 'ware' of 'met een genormaliseerde verrichting bepaalde' meetwaarde dient op het certificaat van de bodem- en sedimentstandaarden te zijn vermeld.
- De bodem- en sedimentstandaarden hebben dezelfde soort matrix als de praktijkmonsters.

De juistheid is op ten minste twee gehalteniveaus en minstens in vijfvoud bepaald, namelijk<sup>3</sup>:

- Tussen 3×Cag en 1,0×interventiewaarde (bodem met 2% organisch stof en 2% lutum).
- Tussen 1,0 en 2,0 maal de interventiewaarde (bodem met 2% organisch stof en 2% lutum).

Voor sommige elementen was het niet mogelijk om de juistheid in het lage niveau te bepalen, omdat 3x Cag hoger is dan de I-waarde (o.a. Ni, As en Cd) of omdat geschikte bodem- en sedimentstandaarden niet voorhanden waren (o.a. Cu).

Zes (inter)nationale bodem- en sedimentstandaarden (GSS-6; GSD-3; GSD-11; ISE-921; ISE-989 en RCRA) zijn met de 'handheld' XRF gedurende het project regelmatig ( $n \geq 10$ ) meegemeten om te bepalen wat de juistheid van de 'handheld' XRF is.

Volgens SIKB prestatieblad 8 voor de 'Bepaling van elementen in grond' dient de terugvinding voor As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn, Sb, Ba, Co, Mo, Se, Sn en V te liggen tussen 80% en 110% (SIKB, 2006). De terugvinding is de nauwkeurigheid gebaseerd op 'gespikte' monsters.

<sup>3</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.

De terugvinding is veelal bepaald met op ‘gespikte’ monsters met elementgehalten hoger dan 20xCag.

Hoewel in de onderzoek de nauwkeurigheid niet is bepaald,

1. aan de hand van ‘gespikte’ monsters, maar aan de hand van (inter)nationale bodem- en sedimentstandaarden, en
2. op monsters met elementgehalten hoger dan 20xCag, maar op monsters met elementgehalten in het relevante meetbereik (3xCag tot 2xI-waarde),

wordt de berekende juistheid toch vergeleken met de in SIKB geëiste terugvinding (SIKB, 2008).

Omdat binnen SIKB wordt gesproken om de terugvinding aan te passen van 80-110% naar 85-115% (logische spreiding rond 100%), wordt de berekende juistheid in dit onderzoek vergeleken met een terugvinding van 85-115%.

### 2.4.3 Precisie (herhaalbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen)

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.

Veertig praktijkmonsters (bodems) zijn in duplo geanalyseerd met de ‘handheld’ XRF en voldoen aan bovengenoemde voorwaarden. De praktijkmonsters zijn voorbehandeld conform de bepalingen in de praktijkrichtlijn. Vervolgens is met de ‘handheld’ XRF twee maal een analyse uitgevoerd op hetzelfde praktijkmonster, maar op twee verschillende plekken (verschillend monsteroppervlak). Op deze manier wordt de precisie van het meetinstrument bepaald, waarbij de heterogeniteit van het praktijkmonster wordt meegenomen. De herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (relatief) is 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



In onderhavig onderzoek is de precisie van het meetinstrument, waarbij de heterogeniteit van de praktijkmonsters buiten beschouwing is gelaten, niet bepaald. De heterogeniteit van de praktijkmonsters wordt buiten beschouwing gelaten door twee maal een analyse uit te voeren op hetzelfde praktijkmonster met een identieke positionering van het venster op het monsteroppervlak. In het project ‘Verificatie en kwantificering van zinkassen in de wegen in de Kempen (GeoConnect, 2009-b)’ is deze precisie wel bepaald op basis van bodemonsters uit de Kempen. Deze gegevens zijn meegenomen in onderhavig project.

Volgens SIKB prestatieblad 8 voor de ‘Bepaling van elementen in grond’ dient de precisie voor As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, Sb, Co, Mo, Se en Sn <10% te zijn en voor Ba, V, Cr en Ni <15% (SIKB, 2006). De precisie van de HXRF spectrometer zal worden vergeleken met de door SIKB geëiste precisie.

#### 2.4.4 Regressie

De meest gangbare methode om te bepalen of twee analysemethodes dezelfde (vergelijkbare) resultaten opleveren zijn de t-test en (lineaire) regressie. Het is echter niet raadzaam om een t-test uit te voeren als het concentratiebereik groot is (Miller and Miller, 1993). Dit is het geval in de dataset van dit onderzoek (bijvoorbeeld, de zinkgehalten variëren van 9 tot 88925 mg/kg). Daarom is besloten om (lineaire) regressie te gebruiken als statistische methode om te bepalen of met de gebruikte ‘handheld’ XRF vergelijkbare resultaten zijn verkregen als met de gecertificeerde standaard laboratorium analyses.

Een (lineaire) regressie mag alleen uitgevoerd worden als:

1. de data normaal verdeeld zijn;
2. de varianties van beide te vergelijken datasets niet significant verschillen en
3. er een redelijk aantal bruikbare analyseresultaten is (ten minste 10)

Ad 1. Met behulp van het software programma ‘Statistica 6.0’ is bepaald of de datasets normaal verdeeld zijn. Hierbij is gebruik gemaakt van de Shapiro-Wilk’s W test. Indien dit het geval is, worden de data zonder bewerkingen verder onderzocht. Indien er sprake is van een lognormale verdeling, worden de meetgegevens loggetransformeerd.

Ad 2. Een F-test (two-tail) is uitgevoerd, volgens de methode beschreven in Miller and Miller (1993), om te bepalen of de variantie van de te vergelijken datasets niet significant van elkaar verschilt.

Ad 3. Alleen de datasets bestaande uit ten minste 10 bruikbare meetgegevens zijn statistisch onderzocht.

(Lineaire) regressie is gevoelig voor uitbijters (Blalock, 1979). Deze zijn dan ook niet meegenomen in de berekening. De Grubbs’ test is gebruikt om uitbijters te identificeren. De lineaire regressie is uitgevoerd met het ‘statistical software package’ van Excel. De lineaire regressie is uitgevoerd voor het 95% betrouwbaarheidsinterval.

In de ideale situatie dat de resultaten met de ‘handheld’ XRF exact overeenkomen met de resultaten van het geaccrediteerde laboratorium dan is de helling (b-waarde) van de lineaire regressie 1 en de y-as afsnede (a-waarde) is dan 0 (zie figuur 1). Dit komt echter zeer zelden voor. Excel berekent echter of de berekende helling en y-as afsnede significant verschillen van 1

en 0 (95% betrouwbaarheidsinterval). Indien dit niet het geval is, dan kan gesteld worden dat beide meettechnieken vergelijkbare resultaten opleveren.

Om een inschatting te kunnen maken van de afwijking van de ‘handheld’ XRF meting (ten opzichte van de meting verricht in het geaccrediteerde laboratorium), is de afwijking van de elementgehalten, gemeten met de ‘handheld’ XRF ten opzichte van de elementgehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium, berekend volgens formule 4:

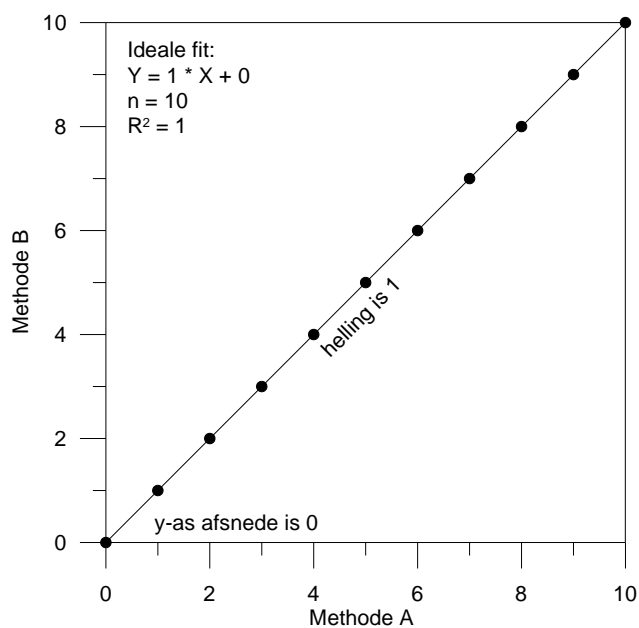
$$dX = \frac{X_{xf}}{X_{lab}} \quad \text{formule 4}$$

Hierbij is;

$X_{xf}$  = Elementgehalte gemeten met de ‘handheld’ XRF

$X_{lab}$  = Elementgehalte gemeten in een geaccrediteerd laboratorium volgens de conventionele methode

$dX$  = Afwijking van het elementgehalte gemeten met de ‘handheld’ XRF ten opzichte van het elementgehalte gemeten in het geaccrediteerde laboratorium



**Figuur 1.** ‘Ideale’ correlatie tussen de meetresultaten van twee onafhankelijke meetmethodes, waarbij de helling exact 1 is en de y-as afsnede exact 0 is.

#### **2.4.5 Multivariate statistiek**

Om de invloed van mogelijk storende factoren - zoals het droge -stofgehalte, humusgehalte en lutumgehalte - te onderzoeken is gebruik gemaakt van multivariate statistiek. Met een software programma Statistica 6.0 is een multiple regressie uitgevoerd.

In de multiple regressie analyse zijn per te onderzoeken element eerst alle variabelen meegenomen (humus, lutum, droge stof en Pb (As bepaling)). De variabelen die volgens de statistische analyse een significant effect hebben op de bepaling van het onderzochte element met de 'handheld' XRF zijn vervolgens gebruikt om opnieuw een multiple regressie analyse mee uit te voeren. Deze strategie is net zolang gevolgd totdat er alleen nog significante variabelen overbleven. Dit zijn matrixgerelateerde variabelen die effect hebben op de elementbepaling met de 'handheld' XRF.



### 3 Resultaten en discussie

Een beschrijving van de bodemmonsters is weergegeven in Bijlage A. De meetresultaten van de ‘handheld’ XRF, extern gekalibreerd, zijn weergegeven in Bijlage B. In Bijlage B1 zijn de simlo analyseresultaten weergegeven, in Bijlage B2 de duplo analyseresultaten en in Bijlage B3 de analyseresultaten van de internationale bodem-en sedimentstandaarden. De meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium zijn weergegeven in Bijlage C. De resultaten worden hieronder per prestatiekenmerk besproken.

#### 3.1 Selectie criteria

In tabel 2 is weergegeven of de 120 geselecteerde bodemmonsters voldoen aan de selectie criteria zoals genoemd in paragraaf 2.3.

**Tabel 2.** Selectie karakteristieken van de 120 bodemmonsters die door een geaccrediteerd laboratorium zijn geanalyseerd.

Type monster	Aantal (volgens boorbeschrijving)	DS (%)	Humus (% ds)	Lutum (% ds)	Meetbereik
Zand	80	Range: 21,3 – 99,8	Range: 1,3-71,2	Range: 1-36	Goede spreiding tussen Cag en 1,5xI: Pb, As, Hg, Zn, Cu, Ni en Ba.
Veen	9				
Klei	22	94 monsters > 80	118 monsters < 30%	116 monsters < 25%	Redelijke spreiding tussen Cag en 1,5xI: Co, Cr, Sb, Sn en Cd.
Leem	4				
Löss	5	26 monsters <80	2 monsters <30	4 monsters > 25%	Onvoldoende spreiding: Mo, Se en V (<Cag tot < tussenwaarde).

Zandmonsters (n=80) zijn in ruime mate vertegenwoordigd. Er zijn net voldoende kleimonsters (n=22) beschikbaar, maar te weinig veenmonsters. Het verzamelen van klei- en veenmonsters verliep dermate moeizaam dat besloten is om het onderzoek met dit aantal uit te voeren<sup>4</sup>.

Het droge stofgehalte van de monsters is zowel hoger als lager dan 80%. Hierbij wordt opgemerkt dat de meeste monsters een droge stofgehalte >80% hebben. Dit komt omdat de monsters uit het RIVM onderzoek allen gedroogd zijn.

Het humusgehalte van de monsters is zowel hoger als lager dan 30%. Hierbij wordt opgemerkt dat de monsters met een humusgehalte > 30% (n=2) ondervertegenwoordigd zijn. Dit komt door het geringe aantal beschikbare veenmonsters.

<sup>4</sup> Bij de start van het RIVM onderzoek werd verondersteld dat er veel meer kleimonsters genomen zouden worden. Dit bleek niet het geval te zijn. Omdat de consortiumleden met name actief zijn in het zandgebied in Nederland (Noord-Brabant en Limburg) bleek het lastig om via lopende projecten aan klei- en veenmonsters te komen. Na een half jaar proberen is besloten om het onderzoek met de beschikbare monsters uit te voeren.

Het lutumgehalte van de monsters is zowel hoger als lager dan 25%. Hierbij wordt opgemerkt dat de monsters met een lutumgehalte > 25% (n=4) ondervertegenwoordigd zijn. Dit komt door het relatief lage aantal beschikbare kleimonsters.

De analytgehaltes Pb, As, Hg, Zn, Cu, Ni en Ba in de geselecteerde bodemonsters variëren goed tussen Cag en 1,5xI. De elementen Co, Cr, Sb, Sn en Cd voldoen redelijk en Mo, Se en V voldoen niet aan de gewenste spreiding in gehaltenes.

Kortom, de geselecteerde monsters voldoen grotendeels aan de gestelde selectie criteria (tabel 2). Hierbij wordt opgemerkt dat de klei- en veenmonsters ondervertegenwoordigd zijn en dat de elementen Mo, Se en V niet voldoen aan de gewenste spreiding in gehaltenes.

## 3.2 Prestatiekenmerken

### 3.2.1 Aantoonbaarheidsgrenzen

De aantoonbaarheidsgrenzen (Cag) zijn weergegeven in Bijlage D. De aantoonbaarheidsgrenzen van de 'handheld' XRF zijn geen vaste gehaltenes, maar een range aan gehaltenes omdat de aantoonbaarheidsgrenzen matrix afhankelijk zijn.

De aantoonbaarheidsgrenzen van Pb en Zn konden niet of niet goed worden vastgesteld door het ontbreken van geschikte praktijkmonsters (Bijlage D). De Pb en Zn gehaltenes waren in alle praktijkmonsters nagenoeg te hoog om de aantoonbaarheidsgrens vast te kunnen stellen. Uit onderzoek in De Kempen is echter gebleken dat de door de fabrikant/leverancier gespecificeerde aantoonbaarheidsgrenzen goed overeenkomen met de aantoonbaarheidsgrenzen zoals vastgesteld op praktijkmonsters (GeoConnect, 2006 en 2007-a).

Bij een meettijd van 1 minuut zijn de aantoonbaarheidsgrenzen, zoals vastgesteld op Nederlandse praktijkmonster, van alle onderzochte elementen, met uitzondering van As, vergelijkbaar met de door de leverancier/fabrikant gespecificeerde aantoonbaarheidsgrenzen (Bijlage D). De Cag van As, bepaald met de Nederlandse praktijkmonsters, is hoger dan de gespecificeerde Cag. Dit komt doordat de aantoonbaarheidsgrens van As afhankelijk is van de hoogte van het Pb gehalte. De meetpieken van As en Pb overlappen elkaar gedeeltelijk, waardoor de aantoonbaarheidsgrens van As toeneemt met toenemende Pb gehaltenes ( $Cag_{As}=6,43+0,033xPb-7,86E-6xPb^2$ ;  $R^2=0,99$ ).

De aantoonbaarheidsgrenzen van V en Cr, bepaald aan de hand van Nederlandse praktijkmonsters, kunnen niet goed met de gespecificeerde waarden worden vergeleken, omdat de meettijd niet overeenkomt. Desalniettemin komt de gemeten Cag van Cr, bij een meettijd van 30 seconden overeen met de gespecificeerde Cag bij een meettijd van 1 minuut. De vastgestelde Cag van V is in vergelijking met de gespecificeerde Cag zeer hoog. Tijdens de uitvoering van de externe kalibratie (paragraaf 2.1) kwam al naar voren dat de meetresultaten van V afwijkend waren. Dit wordt veroorzaakt door een fout in de interne kalibratie van de HXRF, maar kan worden gecorrigeerd door de leverancier.

In Bijlage D is voor de elementen Co, Ni, Cu, As, Se, Mo en Hg te zien dat de Cag afneemt bij een toenemende meettijd. Bij XRF analyses wordt als vuistregel gehanteerd dat bij een verdubbeling van de meettijd de Cag met een factor  $\sqrt{2}$  afneemt.

Voor milieuonderzoek is het belangrijk dat de aantoonbaarheidsgrenzen laag genoeg zijn om de gemeten elementgehalten te kunnen toetsen aan de achtergrond- en interventiewaarde. In tabel 2 is aangegeven of de aantoonbaarheidsgrenzen (meetijd 1 minuut, m.u.v. Cr en V) laag genoeg zijn voor toetsingsdoeleinden. De achtergrond- en interventiewaardes zijn gebaseerd op bodems met 2% organisch stof en 2% lutum. Dit zijn (globaal gezien) de bodems met de laagste gehalten aan (zware) metalen. Tevens zijn in tabel 2 de in AS3000 geëiste aantoonbaarheidsgrenzen weergegeven

**Tabel 2.** Aantoonbaarheidsgrenzen, achtergrondwaarden- en interventiewaarden van V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg en Pb (in mg/kg).

+ Aantoonbaarheidsgrenzen HXRF spectrometers zijn laag genoeg om elementgehalten te toetsen aan achtergrond- of interventiewaarde (bodem met 2% organisch stof en 2% lutum).

- Aantoonbaarheidsgrenzen HXRF spectrometers zijn niet laag genoeg om elementgehalten te toetsen aan achtergrond- of interventiewaarde (bodem met 2% organisch stof en 2% lutum)

Parameter	Cag eis (AS 3000)	Cag HXRF (deze studie)	Achtergrond waarde	Interventie waarde	Achtergrond waarde toets	Interventie waarde toets
V <sup>#1</sup>	1	59-237	27,4	86	-	-
Cr <sup>#1</sup>	15	50-75	30	97	-	+
Co	1	31-132	4,3	54	-	-
Ni	3	23-39	12	33	-	-
Cu	5	12-20	19	44	-+	+
Zn	17	8	59	303	+	+
As	4	5-24	11	44	-	+
Se	10	5-16	(4)	(100)	-	+
Mo	1,5	4-5	1,5	190	-	+
Cd	0,17	4-18	0,35	7,6	-	-
Sn	6	6-27	1,8	246	-	+
Sb	1	7-32	4	25	-	-
Ba	15	19-35	49	237	+	+
Hg	0,05	4-9	0,1	25,1	-	+
Pb	13	5-9	32	337	+	+

<sup>#1</sup> Meetijd 'handheld' XRF is 0,5 minuut.

In tabel 2 is te zien dat alleen de aantoonbaarheidsgrenzen van de HXRF spectrometers voor Zn en Pb voldoen aan de AS3000 eis. De aantoonbaarheidsgrenzen van de overige elementen, bepaald met de HXRF spectrometer, zijn hoger dan de AS3000 eisen (tabel 2). Desalniettemin zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van de meeste elementen laag genoeg voor toetsingsdoeleinden.

De aantoonbaarheidsgrenzen van de HXRF spectrometer voor Zn, Pb en Ba zijn laag genoeg om de gemeten gehalten te toetsen aan de achtergrond- en interventiewaarde van bodems met 2% organisch stof en 2% lutum (tabel 2).

De aantoonbaarheidsgrenzen van de HXRF spectrometer voor Cr, Cu, As, Se, Mo, Sn en Hg zijn laag genoeg om de gemeten gehalten te toetsen aan de interventiewaarde van bodems met 2% organisch stof en 2% lutum. De aantoonbaarheidsgrenzen van deze elementen zijn te hoog voor een toetsing aan de achtergrondwaarden.

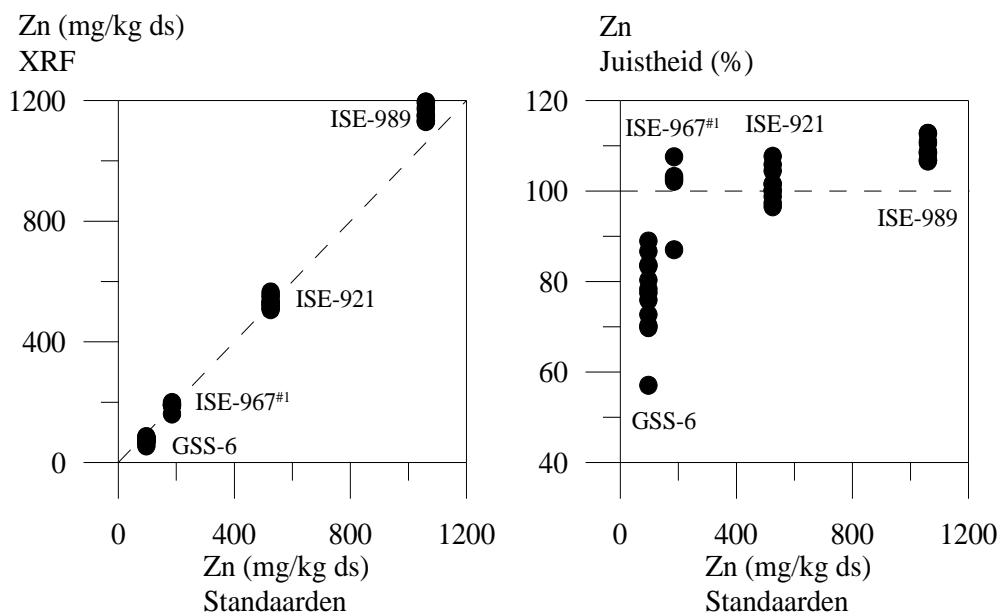
De aantoonbaarheidsgrens van Cu is net niet laag genoeg om de gemeten gehalten te toetsen aan de achtergrondwaarde (tabel 2). Door de meetijd te verhogen, kunnen Cu gehalten in

bodemmonsters waarschijnlijk wel getoetst worden aan de achtergrondwaarde. Bovendien is begin 2009 een nieuwe detector op de markt gekomen, waardoor de aantoonbaarheidsgrenzen met een factor 2 tot 3 verlaagd zijn. Deze detector was ten tijde van onderhavig onderzoek nog niet beschikbaar. De aantoonbaarheidsgrenzen van de nieuwe detector, meettijd 1 minuut, voor Zn, Pb, Cu en As in bodems uit de Kempen zijn respectievelijk 5, 4, 9 en 3 mg/kg (GeoConnect, 2009-a). Hieruit blijkt dat de aantoonbaarheidsgrens van zowel Cu als As (nieuwe detector) nu laag genoeg zijn om de gemeten gehalten te toetsen aan de achtergrondwaarden van Cu en As (tabel 2). Informatie van de nieuwe detector voor de overige elementen was ten tijde van dit schrijven nog niet voorhanden.

De aantoonbaarheidsgrenzen van de HXRF spectrometers voor V, Co, Ni, Cd en Sb kunnen, afhankelijk van de matrix van het bodemmonster, te hoog zijn om de gemeten gehalten te toetsen aan de interventiewaarden van bodems met 2% organisch stof en 2% lutum. De hoge aantoonbaarheidsgrens voor V wordt veroorzaakt door een fout in de interne kalibratie. Met de handheld XRF van Tauw is voor V een aantoonbaarheidsgrens van 39-48 mg/kg vastgesteld (GeoConnect, 2009-b). Deze aantoonbaarheidsgrenzen zijn laag genoeg om de gemeten V gehalten te toetsen aan de I-waarde van V (tabel 2). Door de meettijd te verlengen, kan de aantoonbaarheidsgrens worden verlaagd, waardoor het wellicht wel mogelijk is om de gemeten Co, Ni, Cd en Sb gehalten te toetsen aan de interventiewaarde. Naar verwachting zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van Co, Ni, Cd en Sb met de nieuwe detector een factor 2 tot 3 lager dan de waarden in tabel 2. Indien dit het geval is, zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van Ni en Sb laag genoeg om de meetresultaten te toetsen aan de I-waarde.

### 3.2.2 Juistheid

De berekende juistheden zijn gevisualiseerd in Bijlage E en samengevat in tabel 3. Ter illustratie zijn in figuur 1 de resultaten van Zn weergegeven.



**Figuur 1.** Links: gecertificeerde Zn gehalten in standaarden vs. Zn gehalten gemeten met de 'handheld' XRF. Rechts: gecertificeerde Zn gehalten in standaarden vs. de berekende juistheid (in %). #1 gegevens uit BKK (2009)



In Bijlage E en figuur 1 is te zien dat, m.u.v. standaard GSS-6, de gemeten Zn gehaltenes goed overeenkomen met de gecertificeerde Zn gehaltenes. M.u.v. standaard GSS6 varieert de juistheid van 87% tot 113% (tabel 3). Dit komt overeen met de door SIKB geëiste terugvinding (zie paragraaf 2.4.2). De juistheid van standaard GSS-6 is aan de lage kant (57-89%). In eerder onderzoek (GeoConnect, 2007-a) was ook al geconstateerd dat de Zn gehaltenes in het lage meetbereik (> 100 mg/kg Zn) worden onderschat met de ‘handheld’ XRF. Dit probleem kan worden verholpen door de interne kalibratie voor Zn aan te passen.

**Tabel 3.** Berekende juistheden voor V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg en Pb (in %).

Parameter	Berekende juistheid in % (3xCag – 2xI-waarde)	Berekende juistheid in % (>20xCag)	Opmerkingen
V	-	-	Niet mogelijk om vast te stellen door fout in de interne kalibratie van V. (Juistheid GSD-3 Tauw XRF – hoog niveau: 75-99%).
Cr	59-99	Geen data	Juistheid op hoog niveau (3*Cag > I-waarde). Te lage juistheid. Kan worden verholpen met externe kalibratie. (Juistheid Tauw HXRF: 80-125% hele bereik).
Co	1600-3200	Geen data	Valse positieven door fout in interne kalibratie van Co.
Ni	93-120	93-120	Juistheid op hoog niveau. Geen standaarden beschikbaar voor laag niveau.
Cu	72-112	86-112	Juistheid op hoog niveau. Geen standaarden beschikbaar voor laag niveau. Zonder GSD-11 is de juistheid 86-112%.
Zn	57-113	97-113	Zonder monsters GSS-6 is de juistheid 87-113%.
As	82-132	97-111 (128)	Juistheid op hoog niveau (3*Cag > I-waarde). Twee uitbijters (128 en 132%). Zonder uitbijters is de juistheid 82-119%.
Se	-	89-96	Geen geschikte standaarden in het bereik 3-Cag 2*I. Alleen standaard met 500 mg/kg Se (RCRA) –juistheid is 89-96%.
Mo	83-119	98-113	Juistheid op hoog niveau (3*Cag > I-waarde). Twee uitbijters (83 en 119%). Zonder uitbijters is de juistheid 91-113%.
Cd	81-132	81-132	Juistheid op hoog niveau (3*Cag > I-waarde). Een uitbijter van 132%. Zonder deze uitbijter is de juistheid 81-117%.
Sn	77-116	77-85	Fout in de interne kalibratie. (Juistheid Tauw HXRF: 82-111% hele bereik en 95-101% bij >20xCag).
Sb	80-588	80-273	Fout in de interne kalibratie. (Juistheid Tauw HXRF: 80-117%.
Ba	41-128	41-77	Fout in de interne kalibratie. (Juistheid Tauw HXRF: 76-127 hele bereik en 76-123% bij >20xCag).
Hg	-	-	Geen geschikte standaarden. Juistheid van NIST 2710 is 85%
Pb	90-102	90-102	-

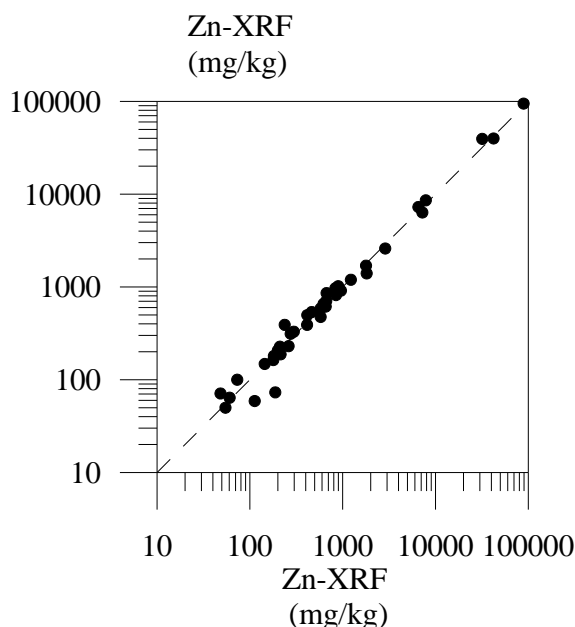
Bij de externe kalibratie van de handheld XRF(paragraaf 2.2.1) is gebleken dat de meetresultaten van sommige elementen sterk afwijken van de gecertificeerde waarden van de bodem- en sedimentstandaarden. Uit recent onderzoek (GeoConnect, 2009-b) is gebleken dat dit wordt veroorzaakt door fouten in de interne kalibratie van de HXRF. Deze fouten beïnvloeden de juistheid nadelig. Zo is in Bijlage E bijvoorbeeld te zien dat de juistheid van Ba, Sn en Sb afneemt met toenemende gehalten. Desalniettemin zijn de juistheden voor deze elementen ook berekend (tabel 3). Recentelijk is de interne kalibratie van de HXRF verbeterd en is de juistheid van de afwijkende elementen opnieuw bepaald met een HXRF van Tauw. Deze juistheden zijn ook opgenomen in tabel 3 (in de kolom ‘opmerkingen’).

In tabel 3 is te zien dat de juistheid van Pb, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn (HXRF van Tauw) overeenkomt met de door SIKB geëiste terugvinding van 85-115% (bij elementgehalten  $>20 \times \text{Cag}$ ). De juistheid van de overige elementen kunnen ook lager dan 85% of hoger dan 115% zijn. Zo ligt de juistheid van Ni, Sb (HXRF van Tauw) en Cd (1 uitbijter van 132%) tussen de 80 en 120%. De juistheid van Ba (HXRF van Tauw) en V (HXRF van Tauw) ligt tussen de 75 en 125%. De juistheid van Hg en Co kon door het ontbreken van geschikte standaarden en een fout in de interne kalibratie niet worden vastgesteld.

De juistheid van Zn, Cu, As en Mo is in het lage meetbereik lager dan 85%. Dit kan worden verholpen door de interne kalibratie aan te passen (bijvoorbeeld voor Zn) en/of de meettijd in het lage meetbereik te verlengen.

### 3.2.3 Precisie

De berekende precisies zijn gevisualiseerd in Bijlage F en samengevat in tabel 4. Ter illustratie zijn in figuur 2 de resultaten van Zn weergegeven.



**Figuur 2.** De precisie van Zn op basis van duplobepalingen.

In figuur 2 is te zien dat de Zn gehalten van de duplo's goed met elkaar overeenkomen. De berekende precisie (conform NEN 7777) is 8,9%. Dit is de precisie van het meetinstrument

inclusief monsterheterogeniteit. De precisie van het meetinstrument alleen is 3,5% (GeoConnect, 2009-c). De precisie van Zn voldoet aan de door SIKB (2006) gestelde eisen.

**Tabel 4.** Berekende precisies voor V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg en Pb (in %).

Parameter	Berekende precisie (meetinstrument + monsterheterogeniteit)		Berekende precisie (meetinstrument)	
	n	(%)	n	(%)
V <sup>1,2,3</sup>	7	17	7	16
Cr <sup>1</sup>	7	21	-	-
Co	0	-	0	-
Ni	12	20	-	-
Cu <sup>4</sup>	27	20	8	14
Zn <sup>4</sup>	35	8,9	10	3,5
As <sup>4</sup>	19	18	8	11
Se	3	-	-	-
Mo	2	-	-	-
Cd	6	13	-	-
Sn	30	23	-	-
Sb	19	24	-	-
Ba <sup>4</sup>	34	12	8	11
Hg <sup>1</sup>	5	13	-	-
Pb <sup>4</sup>	34	14	13	5,7

De monsters 102, 125, 131 en 132 zijn niet meegenomen. Deze monsters zijn bestempeld als uitbijters. Deze monsters zijn vermoedelijk niet goed gehomogeniseerd in het veld.

Ad1.  $n < 8$

Ad2. gehaltenes  $< 3 \times C_{ag}$

Ad3. beide precisies uit ander onderzoek (GeoConnect, 2009-b)

Ad4. precisie meetinstrument uit ander onderzoek (GeoConnect, 2009-c)

In tabel 4 is te zien dat de precisie van het meetinstrument inclusief monsterheterogeniteit hoger is dan de precisie van alleen het meetinstrument. Dit komt overeen met de theorie. De precisie van alleen het meetinstrument varieert van 3,5% voor Zn tot 16% voor V. De precisie van het meetinstrument inclusief monsterheterogeniteit varieert van 8,9% voor Zn tot 24% voor Sb.

De precisies (zowel inclusief als exclusief monsterheterogeniteit) van Zn en Ba voldoen aan de door SIKB gestelde eisen. De precisie van Pb, meetinstrument exclusief monsterheterogeniteit, voldoet ook de door SIKB gestelde eis. Voor alle overige elementen is de precisie hoger. Hierbij wordt opgemerkt dat het merendeel van de bodemonsters verontreinigd is met een zeer heterogene verontreinigingsbron, namelijk ophooglaagmateriaal. GeoConnect (2007-b) heeft ook de precisie van de HXRF bepaald aan de hand van diffuus verontreinigde waterbodemonsters. De verontreiniging in deze monsters was homogeen van aard. De precisie voor Zn, Pb, Cu, As, Cr, Ba, Ni en Sn (meetinstrument inclusief monsterheterogeniteit) was respectievelijk 6,6%, 10,1%, 16,4%, 14,3%, 10,0%, 5,8%, 18,6% en 16,8% (GeoConnect, 2007-b). Dit is (beduidend) lager dan de precisie vastgesteld in onderhavig onderzoek.

GeoConnect (2007-a) heeft ook de precisie voor Zn, Pb, Cu en As van een aantal geaccrediteerde laboratoria bepaald aan de hand van praktijkmonsters uit de Kempen. De

precisies van de geaccrediteerde laboratoria voor Zn, Pb, Cu en As was respectievelijk 14-16%, 14%, 22% en 8%. Dit is hoger dan de door SIKB geëiste precisie. Dit wordt veroorzaakt door het zeer heterogene karakter van de gebruikte praktijkmonsters (bodemmonsters verontreinigd met zinkassen). De precisie van de HXRF, gebaseerd op praktijkmonsters uit de Kempen, was gelijkwaardig aan (en soms zelfs beter dan) de precisie van de geaccrediteerde laboratoria (AS3000) (GeoConnect, 2007-a).

### 3.2.4 Lineaire regressie (gelijkwaardigheid)

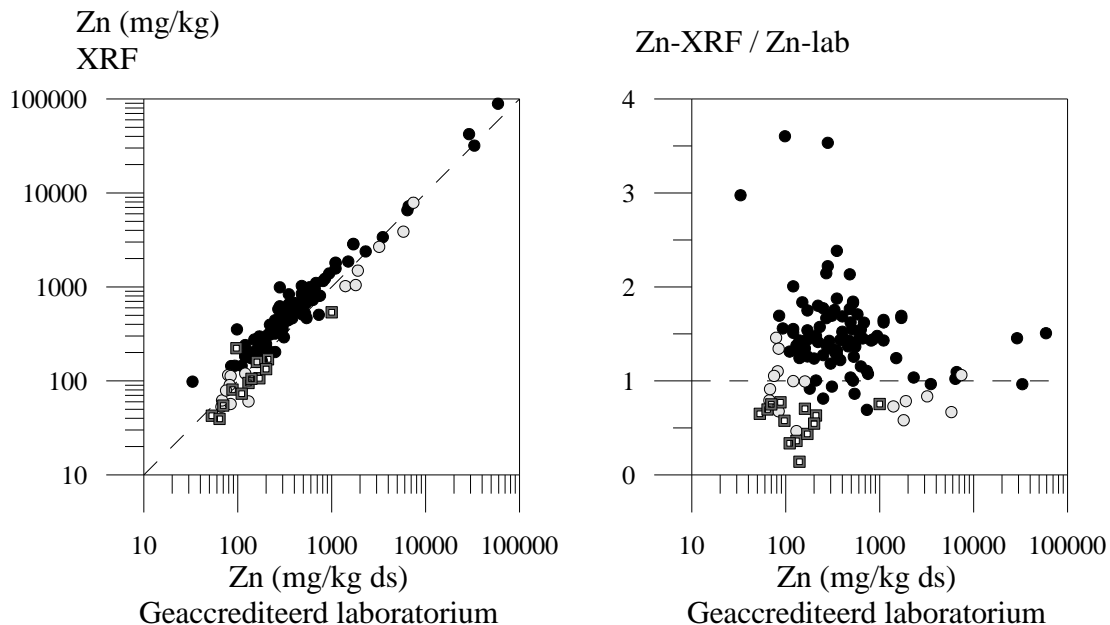
In Bijlage G zijn de elementgehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium uitgezet tegen de elementgehalten bepaald met de HXRF. In Bijlage G zijn de resultaten van de lineaire regressie weergegeven.

Het aantal meetresultaten ( $>C_{ag}$ ) voor Mo, Se, V, Cd, Co en Hg was lager dan 10. Voor deze elementen kon daarom geen lineaire regressie worden uitgevoerd. De Zn, Pb, Cr, Ni, Cu, As, Sn, Sb en Ba gehalten zijn niet-normaal verdeeld (Shapiro-Wilk's W-test) en zijn daarom log-getransformeerd. Uit de F-test blijkt dat de varianties van beide meetmethodes (lab vs. HXRF) niet significant van elkaar verschillen. De uitbijters zijn geïdentificeerd met behulp van de Grubbs' test.

Ter illustratie zijn in figuur 3 de Zn gehalten gemeten door het geaccrediteerde laboratorium uitgezet tegen de Zn gehalten gemeten met de HXRF. Tevens zijn de Zn gehalten gemeten door het geaccrediteerde laboratorium uitgezet tegen de verhouding tussen de Zn gehalten gemeten met de 'handheld' XRF en de Zn gehalten gemeten door het geaccrediteerde laboratorium (Zn-XRF gedeeld door Zn-lab).

In figuur 3 en Bijlage H is te zien dat de Zn gehalten gemeten met de handheld XRF goed correleren ( $R^2=0,94$ ) met de Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium. Uit de lineaire regressie blijkt dat beide analyses niet significant van elkaar verschillen. De Zn gehalten gemeten met de handheld XRF zijn gemiddeld genomen iets hoger dan de Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium (figuur 3). Dit komt omdat met de HXRF werkelijke totalen worden gemeten en in het geaccrediteerd laboratorium zogenaamde totalen. In het geaccrediteerde laboratorium wordt namelijk alleen de Zn fractie gemeten die oplost in koningswater.

In figuur 3 is tevens te zien dat de Zn gehalten van de gedroogde monsters gemiddeld genomen hoger zijn dan de Zn gehalten van de veldvochtige monsters, ten opzichte van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Het vochtgehalte (droge stof) heeft een storende invloed op de bepaling van de handheld XRF (EPA, 1998). Met toenemende vochtgehalten nemen de gemeten elementgehalten af (EPA, 1998; GeoConnect, 2007-b). In paragraaf 3.2.5 wordt dit nader toegelicht.



**Figuur 3.** Links: Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus Zn gehalten bepaald met de handheld XRF op de praktijkmonsters.  
Rechts: Zn gehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium versus de verhouding tussen de handheld XRF metingen en de geaccrediteerde laboratoriummetingen.  
 ● RIVM project (gedroogde monsters); ● Grontmij project (veldvochtige monsters) en ■ Markhave project (veldvochtige monsters).

De Cu gehalten, gemeten met de HXRF, verschillen net als de Zn gehalten ook niet significant van de metingen verricht door het geaccrediteerde laboratorium (Bijlage H:  $R^2=0,81$ ). De Pb gehalten, gemeten met de HXRF, zijn net niet gelijkwaardig aan de Pb gehalten gemeten door het geaccrediteerde laboratorium. In het lage meetbereik ( $Pb < 300$  mg/kg) worden de Pb gehalten met de HXRF iets onderschat. Dit kan komen door de storende invloed van het vochtgehalte op de HXRF metingen (zie paragraaf 3.2.5). De monsters met de laagste Pb gehalten hebben namelijk de hoogste vochtgehalten. De correlatie tussen de Pb gehalten, gemeten met beide methodes, is hoog (Bijlage H:  $R^2=0,92$ ).

De Cr, Ni, As, Sn, Sb en Ba gehalten, gemeten met de HXRF, verschillen wel significant van de metingen verricht door het geaccrediteerde laboratorium. Voor Sn, Sb en Ba worden de verschillen mede veroorzaakt door een fout in de interne kalibratie. Daarom kunnen geen uitspraken worden gedaan over de gelijkwaardigheid van Sn, Sb en Ba (dit dient opnieuw te worden onderzocht).

De afwijking van de As gehalten (Bijlage G), bepaald met de HXRF, wordt veroorzaakt door de storende invloed van de hoge Pb gehalten in de toemaakdekmonsters (zie paragraaf 3.2.5). De meetpieken van As en Pb overlappen elkaar gedeeltelijk, waardoor bij hoge Pb gehalten de As gehalten met de HXRF worden overschat. In bodemonsters uit de Kempen, verontreinigd met zinkassen, wordt deze storing (interferentie) niet waargenomen. Deze storing kan (in theorie) softwarematig worden verholpen.

Van Cr is bekend dat het slecht oplost in koningswater (o.a. Spijker, 2005). Cr komt als zeer stabiele chemische verbindingen in de bodem voor. Met de HXRF worden de werkelijke totalen van Cr gemeten, terwijl in het geaccrediteerde laboratorium de zogenaamde totalen van Cr worden gemeten. In het laboratorium wordt alleen de Cr fractie gemeten die in koningswater oplost. In Bijlage G is te zien dat de Cr gehalten bepaald met de HXRF beduidend hoger zijn dan de Cr gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium (ondanks de te lage juistheid van de HXRF voor Cr – tabel 3).

Voor Ni geldt hetzelfde als voor Cr, waarbij wordt opgemerkt dat de correlatie tussen de Ni gehalten, bepaald met beide methodes, redelijk goed is (Bijlage H:  $R^2 = 0,73$ ).

Voor Mo, Se, V, Cd, Co en Hg zijn er te weinig meetgegevens > Cag ( $n < 10$ ). Voor deze elementen kan daarom geen betrouwbare lineaire regressie worden uitgevoerd. In Bijlage G is wel te zien dat de relatie tussen de Cd bepalingen, m.u.v. 1 monster (nr. 26) goed is. De V and Co gehalten, bepaald met de HXRF, zijn hoger dan de gehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium (Bijlage G). Dit komt door een fout in de interne kalibratie van de HXRF. De Hg gehalten van een aantal bodemonsters, bepaald met de HXRF, zijn ook beduidend hoger dan de Hg gehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium (Bijlage G). De oorzaak hiervan is onbekend.

### 3.2.5 Multivariate statistiek: storende factoren

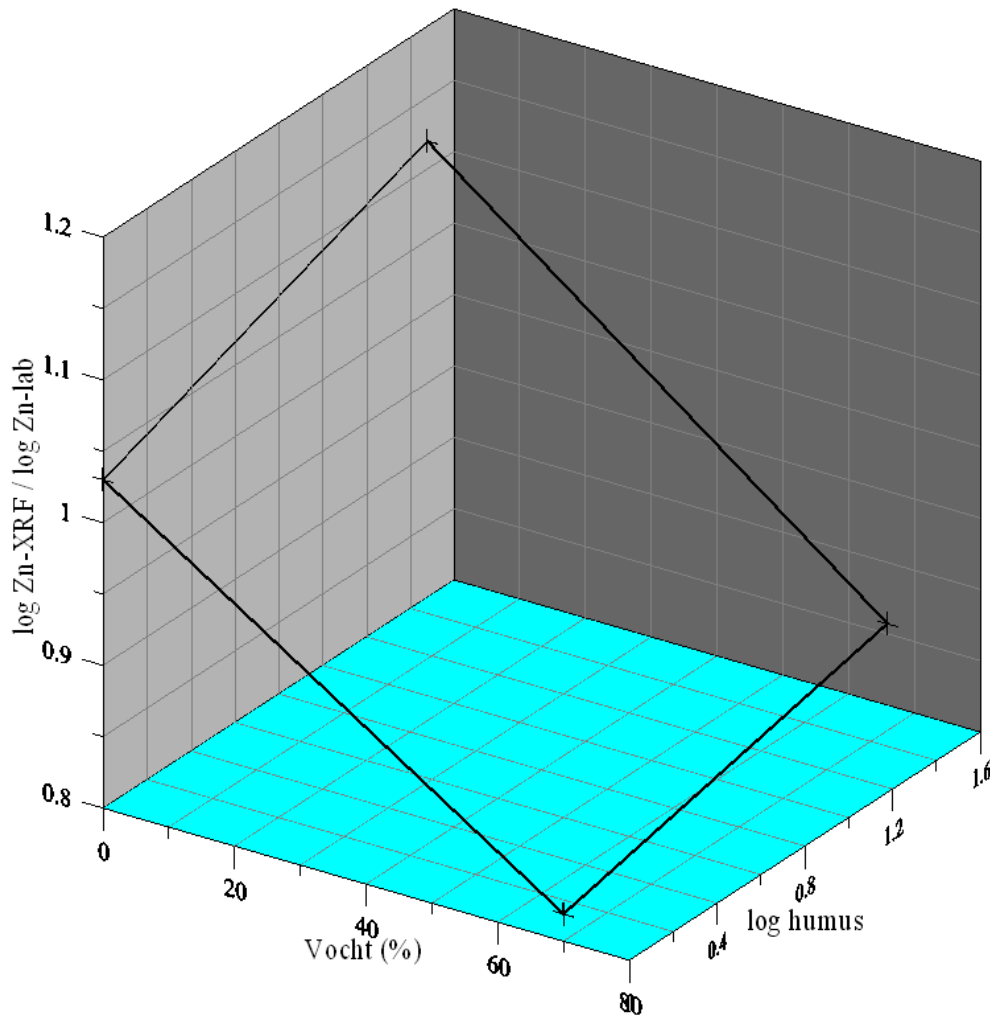
Van het vochtgehalte is bekend dat het een storende invloed kan hebben op de analyses verricht met de handheld XRF (EPA, 1998). Met toenemende vochtgehalten – hoger dan 20-30% - nemen de gemeten elementgehalten af (EPA, 1998; GeoConnect, 2007-b). Wellicht hebben ook andere matrix-gerelateerde factoren een storende invloed op de HXRF bepaling. Middels multivariate statistiek is onderzocht of de matrix (vocht-, lutum- en humusgehalte) van de bodemonsters de HXRF meting beïnvloedt. De statistische analyse is uitgevoerd voor Zn, Pb, Cu, As, Ba, Cr, Ni, Sn en Sb. Voor Mo, Se, V, Cd, Co en Hg zijn er te weinig meetgegevens > Cag ( $n < 10$ ). Voor deze elementen kan daarom geen betrouwbare statistische analyse worden uitgevoerd.

De resultaten van de statistische analyse zijn weergegeven in Bijlage I. In Bijlage J zijn de significante storende parameters gevisualiseerd. Ter illustratie zijn de resultaten voor Zn gevisualiseerd in figuur 4.

Uit de multiple regressie blijkt dat 4 elementbepalingen beïnvloed worden door de bodemmatrix. De Zn bepaling wordt significant beïnvloed door het vocht- en humusgehalte (figuur 4), de Cu en Ba bepaling door het humusgehalte, en de As bepaling door het vocht- en Pb gehalte (Bijlage I). De overige elementen worden niet significant beïnvloed.

Van het vochtgehalte was bekend dat het een storende werking kan hebben. Voor humus is dit niet het geval. Het humusgehalte heeft een tegengesteld effect op enerzijds Cu en Zn en anderzijds Ba. Bij hoge humusgehalten nemen de Cu en Zn gehalten, bepaald met de HXRF ten opzichte van het geaccrediteerde laboratorium, toe en nemen de Ba gehalten af. Mogelijkerwijs is het tegengestelde effect van Ba te wijten aan de fout in de interne kalibratie van Ba. Door 1) de fout in de interne kalibratie van de HXRF en 2) de gekozen proefopzet, is het niet (goed) mogelijk om de invloed van het vocht- en humusgehalte goed te onderzoeken. Door 1) de interne kalibratie van de HXRF te verbeteren en 2) de veldvochtige monsters te drogen en opnieuw te analyseren met de HXRF kan wel worden bepaald of het humusgehalte daadwerkelijk een storende invloed heeft op de HXRF bepaling. Tevens kunnen gericht

monsters voor dit onderzoek worden geselecteerd (bijvoorbeeld veenmonsters). Nader onderzoek is gewenst.



**Figuur 4.** Het effect van het vocht- en het humusgehalte op de Zn bepaling met de HXRF (monster met 300 mg/kg Zn). Bij een  $\log \text{Zn-XRF} / \log \text{Zn-lab}$  waarde van 1 is er geen verschil tussen de XRF en de geaccrediteerde laboratorium metingen.

GeoConnect (2007-b) heeft 50 waterbodemmonsters, zowel veldvochtig als gedroogd, geanalyseerd met de HXRF. Uit dit onderzoek bleek dat met name het vochtgehalte een storende invloed heeft op de HXRF bepaling (Zn, Pb, Cu en As). Uit het GeoConnect onderzoek (2007-b) bleek ook dat de Zn gehalten mogelijk afhankelijk zijn van het humusgehalten (humusgehalten variërend van 0,2 tot 59,1%). De invloed van het vochtgehaltes was echter groter.

In figuur 5 zijn de Zn gehalten van de waterbodemmonsters, bepaald door een geaccrediteerd laboratorium, uitgezet tegen de Zn gehalten bepaald met de HXRF, zowel op veldvochtige als gedroogde waterbodemmonsters (GeoConnect, 2007-b). De storing van het vochtgehalte begint bij gehalten hoger dan 20-30%. Indien het vochtgehalte bekend is, kan hiervoor goed worden gecorrigeerd. De vochtcorrectie voor de Zn gehalten op de waterbodemmonsters is weergegeven in formule 5 (GeoConnect, 2007-b).

$$Zn_{\text{xrf-cor}} = Zn_{\text{xrf-nat}} + (3,54 \times \text{vochtgehalte} - 91,49) / 100 \times Zn_{\text{xrf-nat}}$$

Formule 5

Waarbij,

$Zn_{\text{cor-xrf}}$  = Gecorrigeerde Zn gehalte bepaald met de HXRF (mg/kg)

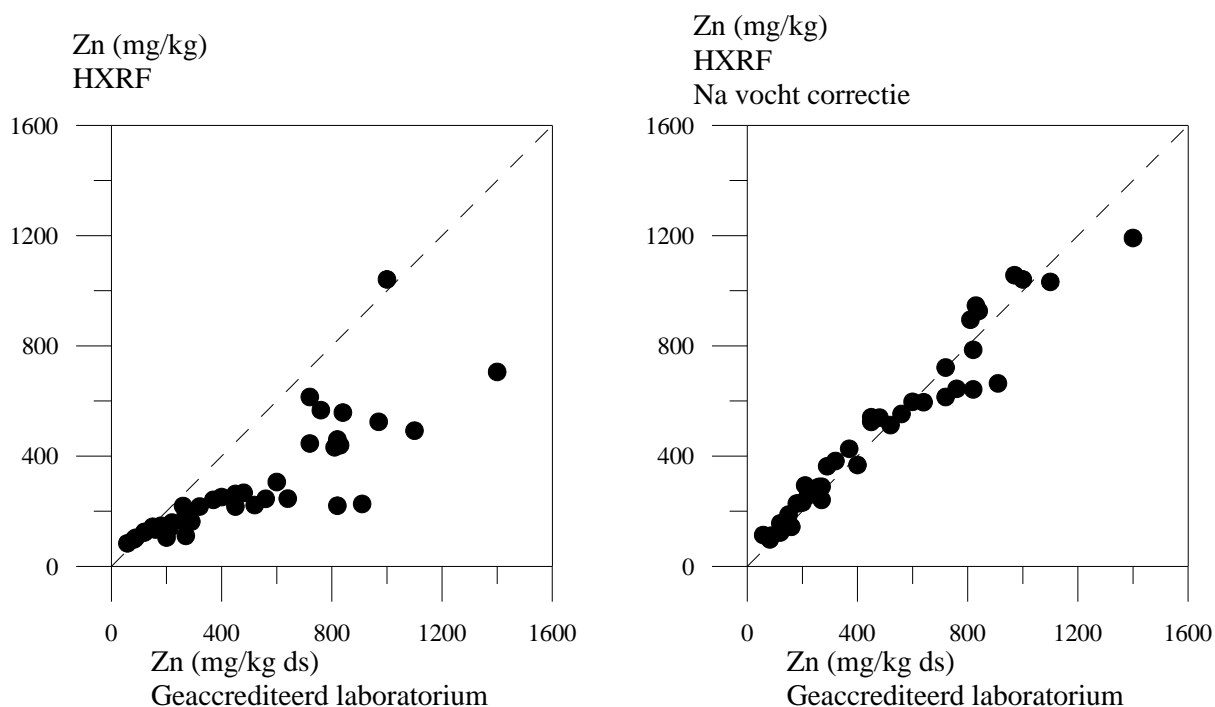
$Zn_{\text{xrf-nat}}$  = Gemeten Zn gehalte met de HXRF op veldvochtige waterbodemmonsters (mg/kg)

Vochtgehalte = Gemeten vochtgehalte door geaccrediteerd laboratorium (%)

Momenteel wordt onderzocht of het vochtgehalte nauwkeurig genoeg in het veld bepaald kan worden met een volumetrische vochtsensor.

De bepaling van As met de HXRF wordt naast het vochtgehalte ook gestoord door het Pb gehalte (Bijlage I en J). De meetpieken van Pb en As overlappen elkaar. Bij zeer hoge Pb gehalten, kan het As gehalte overschat worden. Dit is het geval bij de toemaakdekmonsters (RIVM monsters). Voor deze storing kan softwarematig gecorrigeerd worden (interne kalibratie). In voorgaande onderzoeken in Nederland (o.a. GeoConnect, 2006, 2007-a en 2007-b) heeft deze storing nog niet plaatsgevonden. Er was daarom nog geen noodzaak om voor dit effect te corrigeren.

Het vocht- en/of humusgehalte kan ook een storende invloed hebben op de overige elementen. Door het ontbreken van voldoende (geschikte) monsters kan hier echter nog geen definitieve uitspraak over worden gedaan.



**Figuur 5.** Links: Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus Zn gehalten bepaald met de handheld XRF op veldvochtige waterbodemmonsters (GeoConnect, 2007-b). Rechts: Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus Zn gehalten bepaald met de handheld XRF na vochtcorrectie volgens formule 5 (GeoConnect, 2007-b).



Voor Zn en As is de multiple regressie ook uitgevoerd door de gemeten Zn en As gehalten in het geaccrediteerde laboratorium (in mg/kg ds) om te rekenen naar Zn en As gehalten op basis van veldvochtige monsters (in mg/kg veldvochtigheid). Op deze manier is onderzocht of een directe correctie voor het vochtgehalte resulteert in een afname van de invloed van het vochtgehalte. De resultaten van deze statistische analyse zijn weergegeven in Bijlage I. In Bijlage I is te zien dat het vochtgehalte nog steeds een significante invloed heeft op de bepaling van Zn en As gehalten met de handheld XRF. De mate van storing is echter wel afgenomen. De huidige dataset leent zich helaas niet goed voor het opstellen van correctiefactoren. Nader onderzoek naar de storende invloed van het vocht- en/of humusgehalte is noodzakelijk.

### **3.3 Toepasbaarheid en meerwaarde handheld XRF in bodemonderzoek en bodemsanering**

#### **3.3.1 Toepasbaarheid**

De HXRF is toepasbaar in alle fasen van het bodemonderzoek en de bodemsanering. De meerwaarde is wellicht het kleinst bij oriënterend bodemonderzoek en het grootst bij nader bodemonderzoek en bodemsaneringen.

Bij oriënterend onderzoek is veelal nog niet bekend welke metaalverontreinigingen in de bodem aanwezig zullen zijn. Omdat de aantoonbaarheidsgrens van een aantal elementen hoger is dan de achtergrondwaarde en de interventiewaarde - met name een probleem bij Cd en Co – kunnen met de HXRF, verontreinigingen ‘over het hoofd worden gezien’.

Bij nader bodemonderzoek is vaak al bekend welke metalen een probleem vormen. Als deze metalen goed met de HXRF geanalyseerd kunnen worden – denk aan Zn, Pb, Cu en As in de Kempen – dan is de meerwaarde van de HXRF groot. Het karteren van verontreinigingen om de contouren van de verontreiniging goed in beeld te brengen kan veel sneller en goedkoper met de HXRF (zie paragraaf 3.3.2).

Ook bij saneringen is de HXRF zeer goed toepasbaar. Indien de metalen die gesaneerd moeten worden goed met de HXRF gemeten kunnen worden – denk aan Zn, Pb, Cu en As – in de Kempen – dan is de meerwaarde van de HXRF groot (zie paragraaf 3.3.2). Het is vaak niet nodig om alle metalen goed te kunnen meten. In de Kempen is Zn bijvoorbeeld het kritische zware metaal. Als de Zn gehalten lager zijn dan de terugsaneringswaarde, dan zijn de overige metaalgehalten ook lager dan de terugsaneringswaardes (ook Cd). Daarom is het in de Kempen niet nodig om Cd te meten met de HXRF. In de Kempen wordt alleen de definitieve putuitkeuring nog door het geaccrediteerde laboratorium gedaan. Wachten op de resultaten van het geaccrediteerde laboratorium is met de HXRF niet meer nodig.

Ook waterbodems kunnen met de HXRF geanalyseerd worden. Hierbij dient echter wel rekening te worden gehouden met het droge stofgehalte van de waterbodemmonsters (zie paragraaf 3.2.5).

De HXRF is ook goed toepasbaar bij het selecteren van monsters voor bijvoorbeeld bioassays, veldinventarisaties en overig specifiek bodemonderzoek. Het komt regelmatig voor dat monsters die geselecteerd zijn op veronderstelde ernstig verontreinigde locaties, achteraf toch niet zo ernstig verontreinigd blijken te zijn. Met een HXRF kan ter plekke worden bepaald of

een monster geschikt is. Op deze manier zijn ook de bodemonsters voor het RIVM onderzoek geselecteerd (Hagens *et al.*, 2009)<sup>5</sup>.

Sinds kort kan de HXRF ook worden uitgerust met een nieuwe detector. Met deze detector is het ook mogelijk om lichte elementen te meten (o.a. Al, Si en P). Dit biedt allerlei nieuwe toepassingsmogelijkheden binnen bodemonderzoek (o.a. fosfaat in landbouwkundig bodemonderzoek).

### 3.3.2 Meerwaarde

De handheld XRF heeft zijn meerwaarde inmiddels bewezen. Na diverse pilot projecten (o.a. GeoConnect, 2006, 2007-a, 2008) heeft ABdK begin 2009 besloten om de HXRF (standaard) in te zetten bij de milieukundige begeleiding van zinkassaneringen en bij nader bodemonderzoek op erven. Diverse adviesbureau's en aannemers hebben inmiddels een HXRF aangeschaft en in gebruik. In de Kempen wordt de HXRF gebruikt voor de analyse van Zn, Pb, Cu en As.

#### Financiële meerwaarde

De HXRF heeft zowel een financiële, logistieke als inhoudelijke meerwaarde. De financiële meerwaarde is berekend aan de hand van een kosten- en batenanalyse (GeoConnect, 2006, 2007-b). In tabel 5 is een kosten- en batenanalyse weergegeven. Uit deze kosten- en batenanalyse blijkt dat een HXRF analyse voor circa 7 Euro per monster uitgevoerd kan worden (uitgaande van circa 30000 analyses in 5 jaar).

**Tabel 5.** Berekening van de kostprijs van een meting van tenminste het Zn, Pb, Cu en As gehalte met een handheld XRF.

Onderdeel / aspect	Kostprijs (Euro)	Levensduur (jaar)	Kosten in 5 jaar tijd (Euro)
HXRF	35000	5	35000
Restwaarde			0
Basis voor restwaarde			35000
Geschat gebruik in jaren			5
Rentepercentage			3.5%
Annuïteitfactor (5 jaar tegen 3.5%)			0.221
Afschrijving- en rentekosten			7752
Personeelskosten <sup>#1</sup>			60000
Controle XRF metingen in geaccrediteerd laboratorium <sup>#2</sup>			120000
<b>Totaal</b>			222752
N analyses in 5 jaar <sup>#3</sup>			30000
<b>Kostprijs</b>			<b>7</b>

<sup>#1</sup> 2,5 minuut per monster; 30 monsters per dag; 200 dagen per jaar; 5 jaar lang; uurloon veldwerker 60 Euro per uur.

<sup>#2</sup> 1 op 10 metingen met handheld XRF valideren in geaccrediteerd laboratorium (a 40 Euro per monster)

<sup>#3</sup> 30 analyses per dag, 200 dagen per jaar, 5 jaar lang

<sup>5</sup> Alleen monsters met Pb gehalten > I-waarde en kleiner dan 3000 mg/kg waren geschikt voor het RIVM onderzoek.

Een gemiddelde analyse (tenminste Zn., Pb, Cu en As) van een bodemonsters in een geaccrediteerd laboratorium (AS3000) kost 40 Euro. Dit komt neer op een kostenbesparing van circa 80% op de analysekosten. Indien de HXRF minder intensief gebruikt wordt (6000 analyses in 5 jaar), kan een bodemonsters voor 12 Euro worden geanalyseerd. Dit is nog steeds een kostenbesparing van circa 70% op de analysekosten.

Bij een pilot project in de Kempen is de HXRF ingezet op 9 nader onderzoekslocaties. Deze locaties waren reeds onderzocht volgens de conventionele methode (monsternamen en analyses in een geaccrediteerd laboratorium) door een milieuadviesbureau. Vervolgens zijn dezelfde 9 locaties opnieuw onderzocht met de HXRF door een ander milieuadviesbureau. Het nader bodemonderzoek uitgevoerd met de HXRF was 40% goedkoper dan het onderzoek uitgevoerd volgens de conventionele methode. Met de HXRF was circa 10% meer bodemverontreiniging (in kuub) aangetroffen dan met het conventionele onderzoek.

Met de HXRF kunnen ook kosten worden bespaard tijdens de saneringen, omdat schone en verontreinigde grond beter van elkaar onderscheiden kan worden. Het grondverzet neemt af met de HXRF. Minder grondverzet en minder stort resulteert in een verdere kostenbesparing.

#### **Inhoudelijke meerwaarde**

Met de HXRF kunnen voor minder of gelijke kosten meer bodemanalyses worden verricht dan met conventioneel bodemonderzoek. Dit resulteert in een hogere datadichtheid en een beter inzicht in de omvang (en mogelijk het gedrag) van bodemverontreinigingen. Bovendien kunnen voor dezelfde kosten diverse elementen tegelijk worden geanalyseerd<sup>6</sup>. Dit resulteert in meer informatie over de bodemverontreiniging.

#### **Logistieke meerwaarde**

De HXRF heeft ook logistiek gezien een meerwaarde. Met de HXRF zijn bij nader bodemonderzoek niet meer meerdere veldwerkgangen noodzakelijk. Omdat de analyseresultaten direct bekend zijn, kan het onderzoek in 1 veldwerkgang afgerond worden. Dit vermindert de belasting van particulieren (moddervoeten door de gang). Dit geldt ook voor saneringsonderzoek. Aannemers kunnen direct door naar de volgende klus en hoeven niet meer 's ochtends te wachten op de analyseresultaten van het lab.

### **3.4 Ervaringen van eindgebruikers**

De HXRF wordt met name toegepast door milieuadviesbureaus in de provincie Noord-Brabant en Limburg. De grootste opdrachtgever is Aktief Bodembeheer de Kempen. In de Kempen wordt de HXRF ingezet voor bodemonderzoek en sanering van zinkassen gerelateerde verontreinigingen. De ervaringen van de eindgebruikers in de Kempen worden hieronder nader beschreven.

---

<sup>6</sup> De handheld XRF meet niet alle elementen tegelijk. Er zijn 3 meetfilters (zie paragraaf 2.2.2). De elementen Zn, Pb, Cu en As worden in filter 'main' gemeten. In filter main worden ook elementen als Se, Hg, Mo, Co, Ni en Fe gemeten. De totale meettijd is afhankelijk van het aantal filters dat wordt geselecteerd en de meettijd per filter.

### 3.4.1 Bodemonderzoek

Door de toepassing van de HXRF bij nader bodemonderzoek wordt minder foutgevoelig ingekaderd dan volgens de traditionele methode. Nu wordt in één werkgang de verontreiniging ingekaderd waarbij een nauwer raster gehanteerd kan worden. Bij traditioneel inkaderen moet na enkele weken weer een oude boring in het veld worden opgezocht/uitgemeten vanwaar uit verdere inkadering kan plaatsvinden. Dit is een belangrijke foutbron omdat boringen mogelijk met een afwijking zijn ingetekend en mogelijk met een afwijking worden uitgezet. Met de HXRF worden boringen meteen ingekaderd.

Daarnaast wordt veel tijd en kosten bespaard bij onderzoek omdat heel gericht analyses ingezet worden, waardoor tussensanalyses achterwege kunnen blijven.

Door gebruik te maken van de HXRF ten opzichte van traditioneel onderzoek worden meer onderzoeksgegevens gerealiseerd binnen een kortere periode hetgeen tevens kostenbesparend is.

Onderstaand zijn de voordelen en nadelen kort samengevat.

#### Voordelen onderzoek met HXRF:

- Meetgegevens: 60 à 70% meer meetgegevens dan bij regulier onderzoek
  - Nauwkeuriger vastleggen contouren
  - Minder grote afwijkingen bij uitvoering / saneringskosten
- Kosten: 30 à 40% goedkoper dan regulier onderzoek
- Doorlooptijd: 30 à 40% sneller dan regulier onderzoek
  - 1 onderzoeksrunde + minder kans op informatieverlies
  - Meer onderzoeksclusters per jaar

Met de HXRF worden voor  $\frac{2}{3}$  deel van de kosten in  $\frac{2}{3}$  deel van de tijd ruim  $\frac{3}{2}$  keer zoveel meetgegevens verzameld.

#### Nadelen / gevaren HXRF:

- Historisch onderzoek blijft belangrijk. De HXRF vervangt het historisch onderzoek niet.
- Alleen geschikt voor metalen (niet zo geschikt voor Co en Cd), niet voor andere parameters van het NEN-pakket
- Meetwaarden worden (nog) niet als eindcontrole / contourbepalend geaccepteerd door het bevoegd gezag
- Ondeskundig gebruik leidt tot fouten
  - Veen
  - Natte grond
  - Kwaliteitsborging

### 3.4.2 Bodemsaneringen

Door de HXRF toe te passen bij saneringen wordt veel tijd voor de opdrachtgever bespaard omdat continue bijsturing met deze HXRF plaatsvindt. Men hoeft niet meer terug te komen om op moeilijk bereikbare plaatsen aanvullend te saneren als uit de laboratorium analyses blijkt dat ergens nog verontreiniging is blijven zitten. Daarnaast kan een aannemer op basis van de gegevens van de HXRF besluiten om de ontgravingsput aan te vullen met schoon materiaal. Hij hoeft niet meer de analyseresultaten van het laboratorium af te wachten. Hierdoor worden saneringen aanzienlijk sneller afgerond. Daarnaast worden kosten bespaard op analysekosten, er zijn tenslotte geen tussenanalyses meer nodig.

Door het gebruik van de HXRF tijdens saneringen wordt continue gemeten in de ontgravingsput waardoor meer toezicht is in de saneringsput (continue controle).

Door de toepassing van de HXRF tijdens saneringen is het mogelijk om, middels een door Aktief Bodembeheer de Kempen opgesteld protocol, effectiever en nauwkeuriger te saneren dan volgens de BRL wordt voorgeschreven.

Onderstaand zijn de voordelen voor zowel onderzoek als sanering kort samengevat.

#### **Kosten MKB / analyses HXRF <=> regulier**

- Sanering zonder HXRF (praktijkvoorbeeld):
  - 800 m<sup>3</sup> afgegraven, ca. 1.500 m<sup>2</sup>
  - 44 monsters à € 120,- = € 5.280,-
  - 6 dagen MKB à € 450,- = € 2.700,-

**Totaal € 7.980,-**
  
- Sanering met XRF:
  - - 24 monsters minder à € 120,- = - € 2.880,-
  - + 6 dagen à € 150,- (toeslag XRF) = + € 900,-
  - - 2 dagen MKB à € 600,- = - € 1.200,-

**Totaal € 4.580,-**

Gemiddeld 40% minder (analyse)kosten bij saneringen!

#### **Voordelen HXRF bij de uitvoeringsfase:**

- Zekerheid/betrouwbaarheid (voldoende gesaneerd)
- Meer saneringen per week/jaar
- Veel minder kosten labanalyses + meer/snellere meetdata HXRF
- Kortere saneringsduur (minder kosten MKB)
- Aanwezigheid MKB in de put

#### **Nadelen HXRF bij de uitvoeringsfase:**

- Contouren groter (financieel nadeel) als gevolg van nauwkeuriger werken
- Juiste interpretatie resultaten, ook blijven letten op andere elementen => beslissing

### **3.5 Technologische vooruitgang en toepassingsmogelijkheden**

Door de introductie van de nieuwe detector (SDD) komen er vele nieuwe applicaties binnen handbereik. Mede hierdoor vindt de HXRF langzaam ook zijn toepassing buiten de Kempen. Potentiële nieuwe toepassingsgebieden zijn:

- Bodemonderzoek langs spoorwegen en snelwegen, in oude dorpen/steden (toemaakdekken) en op metaalverwerkende locaties,
- Waterbodemonderzoek en waterbodemsaneringen,
- Archeologisch onderzoek en
- Landbouwkundig onderzoek.

De HXRF is onder andere ingezet bij bodemonderzoek in stedelijke ophooglagen (Pb), arseenhoudend veen (Fe, As, S), bodems verontreinigd met boorvloeistoffen (Ba) en bodems verontreinigd met afval van een loodwit en vitrioolfabriek (Pb, Zn, Fe, Ba, Cu, As). Doordat

diverse milieuadviesbureaus een HXRF hebben aangeschaft, komen er steeds meer nieuwe toepassingen.

Er is reeds een pilot studie gedaan naar de inzet van de HXRF voor waterbodemonderzoek (GeoConnect, 2007-b). Momenteel loopt een onderzoek naar de inzet van de HXRF voor waterbodemonderzoek, waarbij een volumetrische vochtsensor in het veld wordt getest om de vochtcorrectie uit te voeren.

De Rijksdienst voor Archeologie, Cultuurlandschap en Monumenten (RACM) heeft een HXRF aangeschaft voor archeologisch onderzoek. In het veld wordt onder andere gezocht naar oude graven (botresten: P, Ca) en worden waardevolle voorwerpen (Au, Ag, Cu, Pb) ter plekke geanalyseerd (geïdentificeerd).

De HXRF is ook gebruikt om bodems verontreinigd met meststoffen (P, Ca, K) en diervoeders (P, K, Mn, Zn, Ca, Fe, S) te analyseren. Deze proef was dermate succesvol dat besloten is om de mogelijkheden nader te onderzoeken.

## 4 Conclusies

- Met een ‘handheld’ XRF (NITON XL3t 600 Elemental Analyser) zijn 160 bodemmonsters uit Nederland geanalyseerd. Het betreft zowel zand-, veen- als kleimonsters (ook löss), met variërende (zware) metaal-, droge stof-, lutum- en humusgehaltes.
- De aantoonbaarheidsgrenzen van de ‘handheld’ XRF zijn laag genoeg voor de volgende toetsingsdoeleinden (uitgaande van bodems met minimaal 2% humus en 2% lutum):
  - Zn, Pb en Ba gehalten kunnen worden getoetst aan de achtergrondwaarde en interventiewaarde.
  - Cr, Cu, As, Se, Mo, Sn, Hg en V gehalten kunnen worden getoetst aan de interventiewaarde

De aantoonbaarheidsgrenzen van Ni, Sb, Co en Cd zijn te hoog voor toetsingsdoeleinden.

- Als de ‘handheld XRF’ wordt uitgerust met de nieuwe detector (GOLDD) dan zijn de aantoonbaarheidsgrenzen een factor 2 tot 3 lager. Dan kunnen de Cu, As, Ni en Cr gehalten ook worden getoetst aan de achtergrondwaarde en de Sb en Ni gehalten aan de interventiewaarde.
- De juistheid van Zn, Pb, Cu, As, Se, Mo en Sn voldoet aan de SIKB eisen (85-115%). De juistheid van Ni, Cd en Sb ligt tussen de 80-120% en van Ba, Cr en V tussen de 75-125%. Dit voldoet niet aan de SIKB eis, maar is zeer acceptabel voor bodemonderzoek, waarbij de uiteindelijke validatie in een geaccrediteerd laboratorium plaatsvindt. De juistheid van Hg en Co kon niet worden bepaald door het ontbreken van voldoende (betrouwbare) meetgegevens.
- De precisie van Zn en Ba (en Pb bijna) voldoet aan de SIKB eis. De precisie van de overige elementen is hoger dan de eis. Uit diverse onderzoeken blijkt echter dat de geaccrediteerde laboratoria de geëiste precisie op praktijkmonsters (zinkassen en ophooglaagmateriaal) ook niet halen. Op praktijkmonsters komt de precisie van de ‘handheld’ XRF overeen met het geaccrediteerde laboratorium.
- De Zn en Cu gehalten (en Pb bijna) - bepaald met de ‘handheld’ XRF – zijn gelijkwaardig aan de gehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium. De Cr, Ni, As, Sn, Sb en Ba gehalten zijn niet gelijkwaardig. De afwijking voor Sn, Sb en Ba is veroorzaakt door een fout in de interne kalibratie van de XRF (nader onderzoek noodzakelijk). De afwijking van As is veroorzaakt door de hoge Pb gehalten in de monsters (piekoverlap). De afwijking van Cr en Ni wordt veroorzaakt doordat Cr en Ni slecht oplossen in koningswater, waardoor de Cr en Ni gehalten gemeten met de ‘handheld’ XRF hoger zijn dan de lab resultaten. De gelijkwaardigheid van Mo, Se, V, Cd, Co en Hg kon niet worden bepaald door het ontbreken van voldoende (betrouwbare) meetgegevens.
- Vocht- en/of humusgehalte heeft een storende invloed op de Zn, Cu en Ba bepalingen met de ‘handheld’ XRF. De storing neemt toe bij toenemende vochtgehalten (>20%) en toenemende humusgehalten (>10%). Het vocht- en Pb gehalte heeft een storende invloed op de As bepaling met de ‘handheld’ XRF. De meetpieken van Pb en As liggen dicht bij elkaar waardoor hoge Pb gehalten de As bepaling kunnen storen. Indien het vochtgehalte en het Pb

gehalte bekend zijn, kan voor de storing (in theorie) worden gecorrigeerd. Nader onderzoek naar de storende invloeden is noodzakelijk.

- De ‘handheld’ XRF is toepasbaar in alle fasen van het bodemonderzoek. De meerwaarde in waarschijnlijk het kleinst bij oriënterend bodemonderzoek (verontreinigingen kunnen worden gemist) en het grootst bij nader bodemonderzoek en bodemsaneringen (gericht onderzoek).
- De ‘handheld’ XRF heeft zowel een financiële, inhoudelijke als logistieke meerwaarde. Met de ‘handheld’ XRF kan bodemonderzoek goedkoper worden uitgevoerd (financieel), kunnen voor minder of gelijke kosten meer bodemanalyses worden verricht (inhoudelijk) en door de directe beschikbaarheid van de meetgegevens zijn minder veldwerkgangen noodzakelijk om het bodemonderzoek en de saneringen uit te voeren (logistiek). Met de ‘handheld’ XRF kan circa 70-80% worden bespaard op analysekosten en 40% op nader bodemonderzoek en milieukundige begeleiding van de saneringen (in de Kempen).
- De HXRF wordt al veel toegepast in de provincie Noord-Brabant en Limburg. De grootste opdrachtgever is Actief Bodembeheer de Kempen (ABdK). Zowel ABdK, de milieuvadvisiebureaus als de aannemers zijn zeer positief over de HXRF. De HXRF wordt al ingezet bij bodemonderzoek en bij saneringen. Bij bodemonderzoek worden met de HXRF voor  $\frac{2}{3}$  deel van de kosten in  $\frac{2}{3}$  deel van de tijd ruim  $\frac{3}{2}$  keer zoveel meetgegevens verzameld (in vergelijking met regulier bodemonderzoek). Met de komst van de HXRF worden veel meer saneringen in de Kempen uitgevoerd voor circa 40% lagere kosten voor de milieukundige begeleiding.
- Mede door de introductie van de nieuwe detector (SDD) vindt de HXRF langzaam ook zijn toepassing buiten de Kempen. Potentiële nieuwe toepassingsgebieden zijn:
  - Bodemonderzoek langs spoorwegen en snelwegen, in oude dorpen/steden (toemaakdekken) en op metaalverwerkende locaties,
  - Waterbodemonderzoek en waterbodemsaneringen,
  - Archeologisch onderzoek en
  - Landbouwkundig onderzoek.

Uit onderzoek is gebleken dat de HXRF o.a. ingezet kan worden bij:

- bodemonderzoek in stedelijke ophooglagen (o.a. Pb),
- arseenhoudend veen en ijzerhydroxides (o.a. Fe, As, S),
- bodems verontreinigd met boorvloeistoffen (o.a. Ba),
- bodems verontreinigd met afval van een loodwit en vitrioolfabriek (o.a. Pb, Zn, Fe, Ba, Cu, S, As),
- waterbodemonderzoek, waarbij een volumetrische vochtsensor in het veld wordt ingezet om de vochtcorrectie uit te voeren,
- archeologisch onderzoek naar oude graven (botresten: P, Ca) en waardevolle voorwerpen (o.a. Au, Ag, Cu, Pb),
- de analyse van bodems verontreinigd met meststoffen (o.a. P, Ca, K) en
- de analyse van diervoeders (o.a. P, K, Mn, Zn, Ca, Fe, S).



## 5 Referenties

- EPA (1998). Method 6200. Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment.
- GeoConnect (2006). 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, Castricum, The Netherlands.
- GeoConnect (2007-a). Een vergelijkingsonderzoek. De inzet van Röntgen Fluorescentie om on-site Zn, Pb, Cu en As gehalten te meten in bodemmonsters verontreinigd met zinkassen. GeoConnect rapport GC 09-2007, Castricum, The Netherlands.
- GeoConnect (2007-b). Onderzoek naar de mogelijkheid om Pb, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Ni, Cr, Mo, Ba, Sn, V en Se gehalten te meten in waterbodems met behulp van Röntgen Fluorescentie. GeoConnect rapport GC 12-2007, Castricum, The Netherlands.
- GeoConnect (2008). Praktijkrichtlijn voor het meten van Zn, Pb, Cu en As gehalten in bodems verontreinigd met zinkassen met behulp van 'handheld' röntgen fluorescentie spectrometrie. GeoConnect rapport GC 02-2008.
- GeoConnect (2009-a). Prestatiekenmerken GeoConnect XRF (26 maart 2009).
- GeoConnect (2009-b). Prestatiekenmerken Tauw XRF (25 juni 2009).
- GeoConnect (2009-c). Prestatiekenmerken BKK XRF2 (20 april 2009).
- Grontmij (2009). Nader bodemonderzoek (fase II). Zinkverontreiniging Anthoniedijk e.o. te Utrecht. Rapport 13/99088868/FH D2.
- Hagens, W.I., Walraven, N., Minekus, M., Havenaar, R., Lijzen, J.P.A. and Oomen, A.G. (2009). Relative oral bioavailability of lead from Dutch made grounds. RIVM report 711701086.
- Miller, J.C. and Miller, J.N. (1993). Statistics for analytical chemistry. 3rd edition.
- SIKB (2006). Laboratoriumanalyses voor grond- en grondwateronderzoek. SIKB – protocol 3010. Grond basispakket. Versie 3, d.d. 26 september 2006.
- Spijker (2005). Geochemical patterns in the soils of Zeeland. Natural variability versus anthropogenic impact. Netherlands Geographical studies 330, 205p.
- V&S Milieu Adviseurs (2008). Evaluatieverslag bodemsanering bouwfasen 2 t/m 4 plangebied Markhaven te Oudenbosch (NB/1655/01935), projectnummer: 27.113 (versie 1.0).



## A Monsterlocaties, monsterdieptes en beschrijving van de bodemmonsters

Locatie	Gemeente	Monster diepte (cm)	Lithologie	Boorbeschrijving
1	Schoonhoven	30-60	Zand	lemig zand, bruin, weinig puinresten
2	Schoonhoven	60-120	Zand	sterk lemig zand, puinresten, kooldeeltjes en humusresten
3	Schoonhoven	0-40	Zand	sterk lemig zand, puinresten en kooldeeltjes
4	Schoonhoven	0-40	Zand	sterk lemig zand, puinresten en kooldeeltjes
5	Schoonhoven	0-10	Zand	sterk lemig zand, bruin
6	Schoonhoven	0-5	Zand	lemig zand, bruin, weinig puinresten
7	Utrecht	30-50	Zand	humeus zand, bruin
8	Utrecht	0-30	Zand	humeus zand, bruin
9	Utrecht	30-60	Zand	donkerbruin humeus lemig zand, puinresten
10	Utrecht	30-60	Zand	donkerbruin humeus lemig zand, puinresten
11	Utrecht	0-30	Zand	Matig lemig fijn zand, bruin, sterk puinhoudend
12	Utrecht	0-30	Zand	Matig lemig fijn zand, bruin, sterk puinhoudend
13	Wijk bij Duurstede	0-50	Zand	sterk lemig zand
14	Wijk bij Duurstede	0-50	Zand	sterk lemig zand
15	De Rijp	0-20	Zand	Matig fijn zand, Humus 2, Bruin-zwart
16	De Rijp	0-20	Zand	Matig fijn zand, Humus 2, Bruin-zwart
17	De Rijp	0-20	Zand	Matig fijn zand, Humus 2, Bruin-zwart
18	De Rijp	20-40	Klei	Kleiig, Siltig 2, bruin-zwart, puin 1
19	De Rijp	20-40	Klei	Kleiig, Siltig 2, bruin-zwart, puin 1
20	De Rijp	20-40	Klei	Kleiig, siltig 2, bruin-zwart, puin 1
21	Haarlem	0-90	Zand	Matig fijn zand, bruin, puin 1
22	Haarlem	0-90	Zand	Matig fijn zand, bruin, puin 1
23	Haarlem	0-40	Zand	Matig fijn zand, bruin-zwart, puin 1
24	Haarlem	0-40	Zand	Matig fijn zand, bruin-zwart, puin 1
25	Haarlem	40-80	Zand	Matig fijn zand, humus 1, grijs-bruin, puin 1
26	Haarlem	40-80	Zand	Matig fijn zand, humus 1, grijs-bruin, puin 1
27	Alkmaar	0-50	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
28	Alkmaar	0-50	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
29	Leiden	0-80	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin-zwart, puin 1
30	Leiden	0-80	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin-zwart, puin 1
31	Leiden	10-50	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 2
32	Leiden	10-50	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 2
33	Delft	0-40	Zand	Matig fijn zand, humus 2, silt 1, bruin-zwart, puin 1

<b>Locatie</b>	<b>Gemeente</b>	<b>Monster diepte (cm)</b>	<b>Lithologie</b>	<b>Boorbeschrijving</b>
34	Delft	0-40	Zand	Matig fijn zand, humus 2, silt 1, bruin-zwart, puin 1
35	Delft	0-20	Zand	Matig fijn zand, humus 1, silt 1, bruin-zwart
36	Delft	0-20	Zand	Matig fijn zand, humus 1, silt 1, bruin-zwart
37	Delft	20-80	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin-zwart, puin 1
38	Delft	20-80	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin-zwart, puin 1
39	Den Haag	20-60	Zand	Matig fijn zand, humus 1, grijs, puin 1
40	Den Haag	50-120	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin-zwart, puin 1
41	Den Haag	50-120	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin-zwart, puin 1
42	Den Haag	100-120	Zand	Kleiig, matig fijn zand, silt 1, puin 1
43	Den Haag	100-120	Zand	Kleiig, matig fijn zand, silt 1, puin 1
44	Den Haag	30-90	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin-grijs
45	Rotterdam	0-80	Zand	Matig fijn zand, kleiig, humus 1, bruin-zwart, puin 1
46	Rotterdam	0-80	Zand	Matig fijn zand, kleiig, humus 1, bruin-zwart, puin 1
47	Rotterdam	0-50	Klei	Kleiig-leem, humus 1, licht puin
48	Rotterdam	0-50	Klei	Kleiig-leem, humus 1, licht puin
49	Rotterdam	0-50	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin / Matig fijn zand, geel, puin 2
50	Rotterdam	0-50	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin / Matig fijn zand, geel, puin 2
51	Schiedam	30-60	Zand	-
52	Schiedam	30-60	Zand	-
53	Groningen	20-60	Zand	Matig fijn zand, kleiig, humus 1, silt 1, zwart
54	Groningen	50-120	Zand	Matig fijn zand, kleiig, humus 1, silt 1, zwart
55	Groningen	100-120	Zand	Matig fijn zand, kleiig, humus 1, silt 1, zwart
56	Groningen	30-90	Zand	Matig fijn zand, kleiig, humus 1, silt 1, zwart
57	Groningen	50-120	Zand	Matig fijn zand, (kleiig), bruin, puin 2
58	Groningen	100-120	Zand	Matig fijn zand, (kleiig), bruin, puin 2
59	Zutphen	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin
60	Zutphen	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin
61	Zutphen	0-60	Zand	Matig fijn zand, humus 1, silt 1, bruin, puin 1
62	Zutphen	0-60	Zand	Matig fijn zand, humus 1, silt 1, bruin, puin 1
63	Nijmegen	0-100	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
64	Nijmegen	0-100	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
65	Nijmegen	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, donder bruin, puin 1
66	Nijmegen	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, donder bruin, puin 1
67	Nijmegen	30-120	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
68	Nijmegen	30-120	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
69	Maastricht	0-30	Löss	löss, sterk puinhoudend en zinkslakken
70	Maastricht	0-50	Löss	löss, sterk puinhoudend en zinkslakken

<b>Locatie</b>	<b>Gemeente</b>	<b>Monster diepte (cm)</b>	<b>Lithologie</b>	<b>Boorbeschrijving</b>
71	Maastricht	50-100	Löss	sterk lemige grond, löss, zeer weinig puin
72	Maastricht	70-100	Klei	leem met veel porseleinafval
73	Maastricht	70-100	Klei	leem met veel porseleinafval
74	Maastricht	0-50	Löss	löss grond, donkerbruin, met weinig bijmenging van zinkassen
75	Maastricht	0-30	Löss	löss grond, donkerbruin, met veel bijmenging van zinkassen
76	Maastricht	0-30	Zand	löss grond, donkerbruin, met veel bijmenging van zinkassen
77	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, kleiig, bruin, puin 1
78	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, kleiig, bruin, puin 1
79	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, kleiig, bruin, puin 1
80	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin
81	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin
82	De Rijp	20-40	Klei	Kleiig, siltig 2, bruin-zwart, puin 1
83	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, grijs bruin
84	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, grijs bruin
85	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, grijs bruin
86	Echt-Susteren	0-30	Zand	Matig fijn zand, humus 1, grijs bruin
87	Leiden	20-40	Zand	Matig fijn zand, humus 1, bruin, puin 2
88	Utrecht	50-90	Klei	Klei, zandig, bruin
89	Den Haag	-	Zand	Fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
90	Den Haag	-	Zand	Fijn zand, humus 1, bruin, puin 1
91	Utrecht	190-240	Veen	-
92	Utrecht	150-190	zandige klei	-
93	Utrecht	240-290	Veen	-
94	Utrecht	150-200	zandige klei	-
95	Utrecht	200-240	zandig veen	-
96	Utrecht	240-290	kleiige veen	-
97	Utrecht	200-250	kleiige veen	-
98	Utrecht	250-300	kleiige veen	-
99	Utrecht	150-200	zandige klei	-
100	Utrecht	200-210	zandige klei	-
101	Utrecht	210-250	kleiig veen	-
102	Utrecht	250-300	zandige veen	-
103	Utrecht	250-300	zandige klei	-
104	Utrecht	80-130	zandige klei	-
105	Utrecht	230-270	zandige klei	-
106	Utrecht	170-220	klei	-
107	Utrecht	220-270	zandig veen	-

<b>Locatie</b>	<b>Gemeente</b>	<b>Monster diepte (cm)</b>	<b>Lithologie</b>	<b>Boorbeschrijving</b>
108	Oudenbosch	-	lemig zand	-
109	Oudenbosch	putbodem	lemig zand	-
110	Oudenbosch	putbodem	lemig zand	-
111	Oudenbosch	putbodem	lemig zand	-
112	Oudenbosch	putbodem	kleiige veen	-
113	Oudenbosch	putbodem	lemig zand	-
114	Oudenbosch	putbodem	lemig zand	-
115	Oudenbosch	putbodem	veen	-
116	Oudenbosch	putbodem	kleiige veen	-
117	Oudenbosch	putbodem	klei	-
118	Oudenbosch	putbodem	klei	-
119	Oudenbosch	putbodem	lemig zand	-
120	Oudenbosch	tussenwand	lemig zand	-
121	Oudenbosch	tussenwand	lemig zand	-
122	Oudenbosch	depot	klei	-
123	Oudenbosch	putwand	lemig zand	-
124	Oudenbosch	putwand:0-100	klei	-
125	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
126	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
127	Oudenbosch	putbodem: 100	lemig zand	-
128	Oudenbosch	putbodem: 100	lemig zand	-
129	Oudenbosch	putbodem: 100	leem	-
130	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
131	Oudenbosch	putwand: 100	klei	-
132	Oudenbosch	putwand: 100	klei	-
133	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
134	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
135	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
136	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
137	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
138	Oudenbosch	putwand: 10	klei	-
139	Oudenbosch	putbodem: 10	klei	-
140	Oudenbosch	putbodem: 10	klei	-
141	Oudenbosch	putbodem: 10	klei	-
142	Oudenbosch	putbodem: 10	klei	-
143	Oudenbosch	putbodem: 100	lemig zand	-
144	Oudenbosch	putwand: 0-100	lemig zand	-

<b>Locatie</b>	<b>Gemeente</b>	<b>Monster diepte (cm)</b>	<b>Lithologie</b>	<b>Boorbeschrijving</b>
145	Oudenbosch	putbodem: 100	zandig leem	-
146	Oudenbosch	putbodem: 100	zandig leem	-
147	Oudenbosch	putbodem: 100	lemig zand	-
148	Oudenbosch	putwand: 10	lemig zand	-
149	Oudenbosch	putwand: 10	zandig leem	-
150	Oudenbosch	putbodem: 100	lemig zand	-
151	Oudenbosch	putbodem: 100	zandig leem	-
152	Oudenbosch	putbodem: 100	zandig leem	-
153	Oudenbosch	depot	lemig zand	-
154	Oudenbosch	putbodem: 100	leem	-
155	Oudenbosch	putbodem: 100	leem	-
156	Oudenbosch	10	zandig leem	-
157	Oudenbosch	putbodem: 100	klei	-
158	Oudenbosch	putwand	klei	-
159	Oudenbosch	depot grond-wal	leem	-
160	Oudenbosch	putwand	leem	-





## B Meetresultaten veld XRF (in mg/kg)

### B.1 Simplo's

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
1	Schoonhoven	< LOD	5	2589	45	< LOD	12	77	35	< LOD	9	510	24	152	21	< LOD	45
2	Schoonhoven	< LOD	5	1583	34	< LOD	11	70	27	8	5	579	25	217	22	< LOD	44
3	Schoonhoven	< LOD	5	2687	45	< LOD	12	80	35	< LOD	8	847	30	235	23	< LOD	43
4	Schoonhoven	< LOD	5	1197	30	< LOD	11	65	23	< LOD	8	959	31	197	21	< LOD	41
5	Schoonhoven	< LOD	5	1437	33	< LOD	11	71	25	< LOD	8	895	30	325	25	59	29
6	Schoonhoven	< LOD	5	693	22	< LOD	9	< LOD	26	< LOD	7	297	18	102	18	< LOD	40
7	Utrecht	< LOD	5	967	27	< LOD	10	< LOD	31	< LOD	8	521	24	179	21	< LOD	45
8	Utrecht	< LOD	5	1605	35	< LOD	12	58	27	< LOD	8	989	32	181	21	89	31
9	Utrecht	< LOD	5	829	25	< LOD	10	< LOD	28	< LOD	7	807	28	209	21	< LOD	41
10	Utrecht	< LOD	5	1239	31	< LOD	11	72	24	< LOD	8	991	32	182	21	66	30
11	Utrecht	< LOD	6	828	28	< LOD	12	61	22	< LOD	8	790	32	96	21	< LOD	56
12	Utrecht	< LOD	5	923	26	< LOD	10	36	20	< LOD	7	622	25	253	22	66	29
13	Wijk bij Duurstede	< LOD	5	497	19	< LOD	9	< LOD	22	< LOD	7	463	22	48	15	< LOD	39
14	Wijk bij Duurstede	< LOD	5	910	25	< LOD	10	< LOD	29	< LOD	7	1024	31	41	15	< LOD	39
15	de rijp	< LOD	5	713	23	< LOD	9	< LOD	27	< LOD	7	525	23	70	17	64	29
16	de rijp	< LOD	5	1402	31	< LOD	10	110	25	< LOD	7	396	20	170	20	< LOD	41
17	de rijp	< LOD	5	1089	28	< LOD	10	73	22	< LOD	7	579	24	117	18	< LOD	40
18	de rijp	< LOD	5	488	19	< LOD	9	< LOD	22	< LOD	7	144	14	128	19	< LOD	42
19	de rijp	< LOD	5	1490	34	< LOD	11	< LOD	39	< LOD	8	190	16	197	22	< LOD	45
20	de rijp	< LOD	5	899	26	< LOD	9	37	20	< LOD	7	248	17	115	19	< LOD	43
21	Haarlem	< LOD	5	593	20	< LOD	8	< LOD	23	< LOD	7	373	19	135	18	< LOD	36
22	Haarlem	< LOD	5	655	21	< LOD	9	< LOD	24	< LOD	7	675	25	122	17	< LOD	36
23	Haarlem	< LOD	5	732	23	< LOD	9	50	18	20	5	834	28	127	18	< LOD	40
24	Haarlem	< LOD	5	675	21	< LOD	9	< LOD	24	18	5	671	25	76	16	< LOD	37
25	Haarlem	< LOD	5	748	23	< LOD	10	35	18	< LOD	7	750	27	90	17	< LOD	39
26	Haarlem	< LOD	5	2265	41	< LOD	14	< LOD	47	< LOD	9	2877	53	145	20	66	29

## VIII

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
27	Alkmaar	< LOD	5	571	20	< LOD	9	36	15	< LOD	7	319	18	42	14	< LOD	36
28	Alkmaar	< LOD	5	677	22	< LOD	9	< LOD	25	< LOD	7	727	26	204	21	< LOD	39
29	Leiden	< LOD	5	631	21	< LOD	9	29	16	< LOD	7	440	21	38	14	< LOD	36
30	Leiden	< LOD	5	627	21	< LOD	9	35	16	< LOD	6	310	17	36	14	< LOD	37
31	Leiden	< LOD	5	777	25	< LOD	11	< LOD	29	< LOD	8	1390	38	176	21	68	31
32	Leiden	< LOD	5	1389	35	< LOD	14	64	27	< LOD	9	1814	47	538	33	126	38
33	Delft	< LOD	5	1771	35	< LOD	11	< LOD	40	< LOD	8	974	30	61	16	< LOD	39
34	Delft	< LOD	5	2712	45	< LOD	12	75	34	< LOD	8	656	26	124	19	< LOD	43
35	Delft	< LOD	5	650	22	< LOD	9	< LOD	25	< LOD	7	165	15	66	17	< LOD	41
36	Delft	< LOD	5	642	23	< LOD	10	42	18	< LOD	8	291	20	151	21	< LOD	47
37	Delft	< LOD	5	589	20	< LOD	9	46	16	< LOD	7	145	13	141	18	< LOD	38
38	Delft	< LOD	5	1119	28	< LOD	9	< LOD	30	< LOD	6	215	15	77	16	< LOD	39
39	Den Haag	< LOD	5	894	25	< LOD	10	< LOD	29	< LOD	7	606	24	< LOD	21	< LOD	39
40	Den Haag	< LOD	5	752	23	< LOD	9	< LOD	26	< LOD	7	466	21	51	15	< LOD	37
41	Den Haag	< LOD	5	494	18	< LOD	8	< LOD	21	< LOD	6	262	16	61	15	< LOD	37
42	Den Haag	< LOD	5	996	26	< LOD	9	90	21	< LOD	7	413	20	473	27	53	26
43	Den Haag	< LOD	5	1382	30	< LOD	10	233	25	< LOD	7	951	29	523	28	57	26
44	Den Haag	< LOD	4	613	20	< LOD	9	< LOD	23	< LOD	7	448	20	179	19	< LOD	36
45	Rotterdam	< LOD	5	745	23	< LOD	9	33	18	< LOD	7	464	21	132	18	49	27
46	Rotterdam	< LOD	5	941	26	< LOD	10	77	20	< LOD	8	959	30	216	21	< LOD	39
47	Rotterdam	< LOD	5	1413	32	< LOD	10	< LOD	36	< LOD	7	245	17	41	15	< LOD	41
48	Rotterdam	< LOD	5	3620	53	< LOD	13	< LOD	60	< LOD	9	1226	36	87	18	< LOD	44
49	Rotterdam	< LOD	5	1259	30	< LOD	10	< LOD	34	< LOD	7	545	23	53	16	52	28
50	Rotterdam	< LOD	5	1024	28	< LOD	10	56	21	< LOD	7	362	20	67	17	< LOD	43
51	Schiedam	< LOD	5	391	17	< LOD	9	< LOD	19	< LOD	7	355	19	155	19	< LOD	40
52	Schiedam	< LOD	5	492	19	< LOD	9	< LOD	22	< LOD	7	416	21	80	17	61	28
53	Groningen	< LOD	5	746	22	< LOD	9	43	17	< LOD	6	144	13	43	14	< LOD	38
54	Groningen	< LOD	5	602	21	< LOD	9	< LOD	24	< LOD	7	241	16	192	20	< LOD	40
55	Groningen	< LOD	5	900	25	< LOD	9	54	19	< LOD	7	98	12	110	17	< LOD	38
56	Groningen	< LOD	5	874	25	< LOD	9	< LOD	28	< LOD	7	353	19	48	15	< LOD	40
57	Groningen	< LOD	5	1591	34	< LOD	13	< LOD	39	< LOD	9	2383	48	94	18	< LOD	40
58	Groningen	< LOD	5	2310	43	< LOD	14	77	33	< LOD	10	2839	55	3372	70	< LOD	46

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
59	Zutphen	< LOD	5	825	24	< LOD	9	< LOD	28	< LOD	7	609	24	87	17	< LOD	39
60	Zutphen	< LOD	5	1005	26	< LOD	10	63	21	< LOD	7	795	27	80	16	< LOD	40
61	Zutphen	< LOD	5	1507	34	< LOD	12	118	26	< LOD	8	772	28	97	18	< LOD	43
62	Zutphen	< LOD	5	787	24	< LOD	10	< LOD	27	< LOD	7	629	25	97	17	< LOD	40
63	Nijmegen	< LOD	5	1725	36	< LOD	12	< LOD	41	< LOD	8	1864	43	82	18	< LOD	42
64	Nijmegen	< LOD	5	1538	34	< LOD	12	< LOD	39	< LOD	8	1573	39	126	19	< LOD	42
65	Nijmegen	< LOD	5	555	19	< LOD	9	< LOD	22	< LOD	7	505	21	52	15	< LOD	36
66	Nijmegen	< LOD	4	303	14	< LOD	8	< LOD	16	< LOD	6	211	15	26	13	< LOD	36
67	Nijmegen	< LOD	5	725	22	< LOD	10	< LOD	25	< LOD	7	806	27	63	16	< LOD	39
68	Nijmegen	< LOD	5	1066	28	< LOD	11	< LOD	32	< LOD	8	1158	34	115	19	< LOD	42
69	Maastricht	< LOD	5	840	27	< LOD	18	145	22	< LOD	12	6542	84	395	29	183	37
70	Maastricht	< LOD	6	776	26	23	12	119	21	17	8	7224	88	548	33	220	39
71	Maastricht	< LOD	5	1351	33	< LOD	12	< LOD	38	< LOD	8	1102	35	59	18	< LOD	46
72	Maastricht	< LOD	5	714	23	< LOD	10	< LOD	27	< LOD	7	666	26	53	16	65	30
73	Maastricht	< LOD	5	1154	30	< LOD	11	67	23	< LOD	8	508	24	66	17	< LOD	45
74	Maastricht	< LOD	7	1700	47	137	30	348	38	48	18	42172	257	914	52	237	54
75	Maastricht	< LOD	8	3615	82	253	52	790	67	133	30	88925	444	2596	97	797	89
76	Maastricht	< LOD	7	1387	41	86	26	355	34	44	16	31844	216	1309	57	237	51
77	Echt-Susteren	< LOD	5	335	16	< LOD	10	40	13	8	5	276	18	< LOD	23	57	30
78	Echt-Susteren	< LOD	5	548	21	< LOD	9	< LOD	23	< LOD	7	203	16	< LOD	21	< LOD	42
79	Echt-Susteren	< LOD	5	998	28	< LOD	10	< LOD	32	< LOD	7	186	16	< LOD	23	< LOD	44
80	Echt-Susteren	< LOD	5	562	20	< LOD	9	< LOD	23	< LOD	7	174	15	< LOD	21	58	28
81	Echt-Susteren	< LOD	5	625	21	< LOD	9	< LOD	24	7	5	214	16	< LOD	20	< LOD	40
82	De Rijp	< LOD	5	1099	28	< LOD	10	42	22	< LOD	7	311	19	109	18	< LOD	40
83	Echt-Susteren	< LOD	5	706	23	< LOD	9	< LOD	26	< LOD	7	200	16	39	15	< LOD	41
84	Echt-Susteren	< LOD	5	1157	29	< LOD	10	49	23	< LOD	7	181	15	< LOD	21	< LOD	42
85	Echt-Susteren	< LOD	5	636	21	< LOD	8	< LOD	24	< LOD	7	179	14	< LOD	20	< LOD	39
86	Echt-Susteren	< LOD	5	450	18	< LOD	9	< LOD	21	8	5	179	15	< LOD	20	< LOD	39
87	Leiden	< LOD	5	650	23	< LOD	12	59	18	< LOD	8	1784	43	188	22	59	31
88	Utrecht	< LOD	7	1724	48	< LOD	21	225	39	< LOD	15	3382	78	< LOD	39	105	55
89	Den Haag	< LOD	5	799	24	< LOD	10	56	19	< LOD	7	443	21	30	15	< LOD	40
90	Den Haag	< LOD	5	760	24	< LOD	10	< LOD	27	< LOD	7	450	22	56	16	< LOD	40

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
91	Utrecht	< LOD	4	12	5	< LOD	11	16	4	< LOD	7	3875	52	< LOD	16	< LOD	29
92	Utrecht	< LOD	4	< LOD	9	< LOD	16	11	4	< LOD	9	7862	79	51	14	< LOD	37
93	Utrecht	< LOD	4	< LOD	6	< LOD	7	< LOD	5	< LOD	5	1020	26	< LOD	14	< LOD	28
94	Utrecht	< LOD	5	130	11	< LOD	12	36	9	< LOD	8	2673	50	47	16	56	29
95	Utrecht	< LOD	5	28	6	< LOD	10	22	5	< LOD	7	1491	37	< LOD	20	< LOD	39
96	Utrecht	< LOD	5	43	7	< LOD	9	13	6	< LOD	7	1046	30	< LOD	19	< LOD	39
97	Utrecht	21	3	7	4	< LOD	6	47	5	< LOD	5	61	8	< LOD	15	< LOD	30
98	Utrecht	< LOD	4	< LOD	6	< LOD	6	9	3	< LOD	5	53	8	< LOD	14	< LOD	29
99	Utrecht	< LOD	4	607	20	< LOD	8	< LOD	22	< LOD	6	115	12	28	13	< LOD	37
100	Utrecht	< LOD	5	614	21	< LOD	9	< LOD	24	< LOD	7	159	14	57	16	< LOD	39
101	Utrecht	< LOD	5	322	15	< LOD	8	28	12	< LOD	6	120	12	56	14	52	25
102	Utrecht	< LOD	4	193	11	< LOD	7	< LOD	13	< LOD	5	113	11	< LOD	17	45	23
103	Utrecht	< LOD	4	29	6	< LOD	7	8	5	< LOD	5	57	9	50	13	52	23
104	Utrecht	< LOD	4	225	12	< LOD	7	< LOD	14	< LOD	6	62	10	49	14	< LOD	35
105	Utrecht	< LOD	4	114	9	< LOD	7	< LOD	11	< LOD	5	90	10	41	13	< LOD	35
106	Utrecht	< LOD	5	22	6	< LOD	7	13	5	< LOD	6	79	10	< LOD	18	< LOD	37
107	Utrecht	16	3	< LOD	5	< LOD	5	56	4	< LOD	4	9	5	< LOD	12	< LOD	23
108	Oudenbosch	< LOD	4	34	6	< LOD	7	14	5	< LOD	5	42	8	33	12	< LOD	32
109	Oudenbosch	< LOD	4	21	5	< LOD	6	11	4	< LOD	5	31	8	< LOD	17	< LOD	32
110	Oudenbosch	< LOD	5	17	5	< LOD	7	< LOD	6	< LOD	5	95	10	< LOD	16	< LOD	31
111	Oudenbosch	< LOD	4	35	6	< LOD	6	< LOD	7	< LOD	5	71	9	< LOD	16	< LOD	31
112	Oudenbosch	< LOD	4	20	5	< LOD	6	10	4	< LOD	5	27	7	< LOD	15	< LOD	30
113	Oudenbosch	< LOD	4	28	6	< LOD	7	< LOD	7	< LOD	5	27	8	< LOD	17	< LOD	33
114	Oudenbosch	< LOD	5	46	7	< LOD	8	< LOD	8	< LOD	6	47	9	< LOD	18	< LOD	36
115	Oudenbosch	< LOD	4	9	5	< LOD	7	< LOD	5	< LOD	5	37	8	< LOD	16	< LOD	32
116	Oudenbosch	< LOD	4	45	7	< LOD	6	9	5	< LOD	5	88	10	< LOD	17	< LOD	33
117	Oudenbosch	< LOD	4	61	7	< LOD	7	< LOD	8	< LOD	6	107	11	< LOD	18	< LOD	33
118	Oudenbosch	< LOD	5	29	6	< LOD	7	11	5	< LOD	6	43	9	24	13	< LOD	35
119	Oudenbosch	< LOD	4	42	6	< LOD	6	< LOD	7	< LOD	5	49	8	< LOD	16	< LOD	32
120	Oudenbosch	< LOD	5	30	6	< LOD	7	10	5	< LOD	6	39	9	< LOD	19	< LOD	36
121	Oudenbosch	< LOD	4	35	6	< LOD	7	12	5	< LOD	6	64	10	< LOD	18	< LOD	36
122	Oudenbosch	< LOD	4	67	8	< LOD	7	< LOD	9	< LOD	5	105	11	< LOD	18	< LOD	33

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
123	Oudenbosch	< LOD	4	114	9	< LOD	7	< LOD	10	< LOD	6	170	12	41	12	< LOD	32
124	Oudenbosch	< LOD	4	332	14	< LOD	8	< LOD	16	< LOD	5	537	20	156	16	< LOD	32
125	Oudenbosch	< LOD	5	13	5	< LOD	7	8	4	< LOD	5	48	9	< LOD	17	< LOD	36
126	Oudenbosch	< LOD	5	13	5	< LOD	8	< LOD	6	< LOD	6	49	9	< LOD	20	< LOD	38
127	Oudenbosch	< LOD	4	23	6	< LOD	7	13	5	< LOD	5	82	11	278	20	< LOD	35
128	Oudenbosch	< LOD	5	15	5	< LOD	8	< LOD	6	< LOD	6	256	16	< LOD	18	< LOD	38
129	Oudenbosch	< LOD	4	46	7	< LOD	7	18	6	< LOD	6	81	10	< LOD	18	< LOD	35
130	Oudenbosch	< LOD	4	35	6	< LOD	7	< LOD	7	< LOD	5	48	8	< LOD	17	< LOD	32
131	Oudenbosch	< LOD	5	65	8	< LOD	8	22	7	< LOD	6	188	14	55	15	< LOD	38
132	Oudenbosch	< LOD	4	150	10	< LOD	8	19	8	< LOD	5	237	15	102	15	< LOD	35
133	Oudenbosch	< LOD	4	32	6	< LOD	7	9	5	< LOD	5	68	10	24	12	< LOD	33
134	Oudenbosch	< LOD	5	23	6	< LOD	8	12	5	< LOD	6	87	11	161	18	< LOD	37
135	Oudenbosch	< LOD	4	7	4	< LOD	7	8	4	< LOD	5	43	8	< LOD	16	< LOD	31
136	Oudenbosch	< LOD	4	14	5	< LOD	7	10	4	< LOD	5	49	9	< LOD	17	< LOD	33
137	Oudenbosch	< LOD	4	47	7	< LOD	7	< LOD	8	< LOD	5	45	8	< LOD	17	< LOD	32
138	Oudenbosch	< LOD	4	39	6	< LOD	7	11	5	< LOD	6	129	12	< LOD	18	< LOD	34
139	Oudenbosch	< LOD	4	15	5	< LOD	6	12	4	< LOD	5	42	8	< LOD	16	< LOD	30
140	Oudenbosch	< LOD	4	29	6	< LOD	7	9	5	< LOD	5	46	8	< LOD	17	< LOD	33
141	Oudenbosch	< LOD	4	40	6	< LOD	7	9	5	< LOD	5	48	8	< LOD	16	< LOD	32
142	Oudenbosch	< LOD	4	44	6	< LOD	7	11	5	< LOD	5	47	8	< LOD	17	< LOD	31
143	Oudenbosch	< LOD	4	68	8	< LOD	8	< LOD	9	< LOD	6	48	9	< LOD	18	< LOD	35
144	Oudenbosch	< LOD	4	100	9	< LOD	7	< LOD	10	< LOD	6	102	11	< LOD	18	< LOD	34
145	Oudenbosch	< LOD	5	83	8	< LOD	7	13	7	< LOD	6	55	10	25	13	< LOD	35
146	Oudenbosch	< LOD	4	48	7	< LOD	7	10	5	< LOD	5	53	9	< LOD	17	< LOD	32
147	Oudenbosch	< LOD	4	47	6	< LOD	6	< LOD	7	< LOD	5	49	8	< LOD	16	< LOD	31
148	Oudenbosch	< LOD	4	194	11	< LOD	7	< LOD	13	< LOD	5	170	13	28	12	< LOD	34
149	Oudenbosch	< LOD	4	77	8	< LOD	7	15	6	< LOD	6	159	13	24	13	< LOD	34
150	Oudenbosch	< LOD	4	50	7	< LOD	7	< LOD	8	< LOD	5	49	9	< LOD	16	< LOD	33
151	Oudenbosch	< LOD	4	52	7	< LOD	7	16	6	< LOD	6	98	11	< LOD	19	< LOD	37
152	Oudenbosch	< LOD	5	80	8	< LOD	8	< LOD	10	< LOD	6	55	10	< LOD	20	< LOD	38
153	Oudenbosch	< LOD	4	67	7	< LOD	7	< LOD	8	< LOD	6	73	9	< LOD	17	< LOD	33
154	Oudenbosch	< LOD	5	143	11	< LOD	8	< LOD	12	< LOD	6	92	12	< LOD	20	< LOD	39

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
155	Oudenbosch	< LOD	5	30	6	< LOD	8	16	5	< LOD	6	46	10	< LOD	19	< LOD	38
156	Oudenbosch	< LOD	4	34	6	< LOD	6	9	4	< LOD	5	39	8	< LOD	15	< LOD	29
157	Oudenbosch	< LOD	4	25	5	< LOD	6	11	4	< LOD	5	35	8	< LOD	16	< LOD	31
158	Oudenbosch	< LOD	5	161	11	< LOD	8	< LOD	12	< LOD	6	223	15	55	14	< LOD	36
159	Oudenbosch	< LOD	4	56	7	< LOD	7	11	6	< LOD	5	114	11	26	12	< LOD	34
160	Oudenbosch	< LOD	5	93	9	< LOD	7	13	7	< LOD	5	134	12	< LOD	18	< LOD	36

## XIII

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
1	Schoonhoven	< LOD	112	71	41	< LOD	93	382	43	< LOD	22	39	13	< LOD	13
2	Schoonhoven	< LOD	108	97	42	< LOD	98	296	42	< LOD	21	27	13	< LOD	12
3	Schoonhoven	< LOD	109	102	42	< LOD	92	303	42	< LOD	21	35	13	< LOD	13
4	Schoonhoven	< LOD	98	152	43	< LOD	90	351	42	23	14	36	13	< LOD	13
5	Schoonhoven	< LOD	108	78	41	< LOD	90	322	42	< LOD	21	62	13	< LOD	12
6	Schoonhoven	< LOD	99	< LOD	58	< LOD	94	271	41	< LOD	21	19	12	< LOD	12
7	Utrecht	< LOD	117	< LOD	61	< LOD	97	257	41	< LOD	21	< LOD	18	< LOD	12
8	Utrecht	< LOD	131	150	44	< LOD	97	390	43	< LOD	22	21	13	< LOD	13
9	Utrecht	< LOD	90	< LOD	59	< LOD	100	436	42	< LOD	21	24	12	< LOD	12
10	Utrecht	< LOD	131	76	41	< LOD	91	411	43	< LOD	21	43	13	< LOD	13
11	Utrecht	< LOD	245	< LOD	57	< LOD	88	421	47	< LOD	23	31	14	< LOD	14
12	Utrecht	< LOD	108	120	43	120	64	311	41	< LOD	20	< LOD	18	< LOD	12
13	Wijk bij Duurstede	< LOD	85	< LOD	58	< LOD	87	406	42	26	14	34	13	< LOD	12
14	Wijk bij Duurstede	< LOD	83	< LOD	56	< LOD	86	403	41	< LOD	21	18	12	< LOD	12
15	de rijp	< LOD	113	71	41	< LOD	89	162	40	< LOD	20	< LOD	18	< LOD	12
16	de rijp	< LOD	104	< LOD	63	< LOD	88	80	38	< LOD	20	< LOD	17	< LOD	12
17	de rijp	< LOD	101	< LOD	60	96	62	240	41	< LOD	21	25	12	< LOD	12
18	de rijp	< LOD	118	77	42	146	62	250	41	< LOD	21	< LOD	19	< LOD	12
19	de rijp	< LOD	128	< LOD	61	< LOD	95	276	43	< LOD	22	46	13	< LOD	13
20	de rijp	< LOD	131	< LOD	58	< LOD	91	185	40	< LOD	20	19	12	< LOD	12
21	Haarlem	< LOD	57	< LOD	53	< LOD	65	275	40	< LOD	20	40	12	< LOD	12
22	Haarlem	< LOD	62	< LOD	51	< LOD	73	344	41	25	14	31	12	< LOD	12
23	Haarlem	< LOD	81	< LOD	58	< LOD	87	406	42	28	14	29	12	< LOD	12
24	Haarlem	< LOD	68	< LOD	55	< LOD	75	266	39	< LOD	20	30	12	< LOD	12
25	Haarlem	< LOD	84	< LOD	56	< LOD	84	611	44	22	14	58	13	< LOD	13
26	Haarlem	< LOD	109	< LOD	61	< LOD	85	505	44	26	15	740	21	23	9
27	Alkmaar	< LOD	68	< LOD	54	< LOD	74	292	40	< LOD	21	31	12	< LOD	12
28	Alkmaar	< LOD	92	< LOD	59	< LOD	87	335	41	< LOD	20	27	12	< LOD	12
29	Leiden	< LOD	70	< LOD	55	< LOD	73	278	40	26	14	25	12	< LOD	12
30	Leiden	< LOD	65	< LOD	54	< LOD	73	245	39	24	14	26	12	< LOD	12
31	Leiden	< LOD	131	71	41	< LOD	93	508	44	< LOD	22	79	14	< LOD	13

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
32	Leiden	< LOD	212	< LOD	58	< LOD	90	591	49	30	16	59	14	< LOD	14
33	Delft	< LOD	78	< LOD	56	< LOD	79	346	41	33	14	192	14	< LOD	12
34	Delft	< LOD	87	64	39	< LOD	84	484	43	46	15	242	15	< LOD	13
35	Delft	< LOD	120	< LOD	60	< LOD	89	192	41	< LOD	21	19	12	< LOD	12
36	Delft	< LOD	160	< LOD	58	< LOD	80	209	42	< LOD	21	< LOD	19	< LOD	12
37	Delft	< LOD	80	< LOD	58	< LOD	85	359	42	30	14	62	13	< LOD	12
38	Delft	< LOD	65	< LOD	54	< LOD	68	344	41	24	14	45	13	< LOD	12
39	Den Haag	< LOD	79	< LOD	54	< LOD	77	380	42	30	14	35	13	< LOD	13
40	Den Haag	< LOD	60	< LOD	54	< LOD	64	403	42	37	14	77	13	< LOD	12
41	Den Haag	< LOD	51	< LOD	51	< LOD	63	332	40	25	14	37	12	13	8
42	Den Haag	< LOD	58	< LOD	52	< LOD	67	347	41	35	14	50	13	< LOD	12
43	Den Haag	< LOD	60	< LOD	54	< LOD	80	329	40	22	14	45	12	< LOD	12
44	Den Haag	< LOD	51	< LOD	50	< LOD	62	295	40	28	14	34	12	< LOD	12
45	Rotterdam	< LOD	92	85	42	< LOD	92	364	41	< LOD	20	46	12	< LOD	12
46	Rotterdam	< LOD	111	78	43	< LOD	99	174	39	< LOD	20	< LOD	17	< LOD	12
47	Rotterdam	< LOD	95	81	41	< LOD	92	216	40	< LOD	20	< LOD	18	< LOD	12
48	Rotterdam	< LOD	108	< LOD	61	115	64	327	42	< LOD	21	< LOD	18	< LOD	13
49	Rotterdam	< LOD	94	104	42	< LOD	93	258	40	< LOD	21	< LOD	18	< LOD	12
50	Rotterdam	< LOD	112	102	42	< LOD	97	291	42	< LOD	22	< LOD	19	< LOD	13
51	Schiedam	< LOD	85	< LOD	56	< LOD	85	390	42	35	14	31	13	< LOD	13
52	Schiedam	< LOD	100	< LOD	60	127	65	410	42	22	14	26	13	< LOD	13
53	Groningen	< LOD	93	< LOD	61	< LOD	91	117	37	< LOD	19	< LOD	17	< LOD	11
54	Groningen	< LOD	98	78	42	< LOD	91	151	39	< LOD	20	< LOD	17	< LOD	12
55	Groningen	< LOD	87	< LOD	60	< LOD	83	76	37	< LOD	19	< LOD	17	< LOD	11
56	Groningen	< LOD	98	< LOD	58	< LOD	88	91	38	< LOD	19	< LOD	17	< LOD	12
57	Groningen	< LOD	60	< LOD	52	< LOD	73	447	44	44	15	69	13	< LOD	13
58	Groningen	< LOD	69	< LOD	55	< LOD	74	528	46	36	15	79	14	< LOD	13
59	Zutphen	< LOD	74	< LOD	57	< LOD	76	347	41	< LOD	21	28	12	< LOD	12
60	Zutphen	< LOD	80	< LOD	55	< LOD	83	329	41	< LOD	21	< LOD	18	< LOD	12
61	Zutphen	< LOD	113	82	41	< LOD	83	400	44	32	15	61	13	< LOD	13
62	Zutphen	< LOD	87	< LOD	61	< LOD	98	704	44	23	14	51	13	< LOD	12
63	Nijmegen	< LOD	68	< LOD	54	< LOD	87	573	45	33	15	69	13	< LOD	13



Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
64	Nijmegen	< LOD	71	< LOD	55	< LOD	81	525	44	28	15	54	13	< LOD	13
65	Nijmegen	< LOD	71	< LOD	55	< LOD	79	404	41	33	14	37	12	< LOD	12
66	Nijmegen	< LOD	67	< LOD	54	< LOD	71	373	40	31	14	27	12	< LOD	12
67	Nijmegen	< LOD	61	< LOD	54	< LOD	76	474	42	29	14	48	13	< LOD	12
68	Nijmegen	< LOD	76	< LOD	55	< LOD	86	443	43	30	15	42	13	< LOD	13
69	Maastricht	< LOD	137	< LOD	74	< LOD	211	4988	76	45	17	31	15	27	10
70	Maastricht	< LOD	153	< LOD	72	< LOD	200	5651	80	25	16	32	15	34	10
71	Maastricht	< LOD	112	64	41	< LOD	101	349	44	< LOD	22	40	13	< LOD	13
72	Maastricht	< LOD	122	122	45	135	74	367	42	< LOD	21	41	13	< LOD	12
73	Maastricht	< LOD	126	71	42	< LOD	100	269	42	< LOD	21	43	13	< LOD	12
74	Maastricht	< LOD	232	< LOD	68	< LOD	192	5769	95	64	20	69	19	86	14
75	Maastricht	< LOD	379	< LOD	75	< LOD	237	12523	156	105	26	83	24	140	19
76	Maastricht	< LOD	212	< LOD	73	< LOD	204	6757	97	43	19	35	17	67	13
77	Echt-Susteren	< LOD	129	77	43	110	70	379	44	31	15	36	13	< LOD	13
78	Echt-Susteren	< LOD	98	< LOD	56	< LOD	86	284	42	< LOD	22	27	13	< LOD	13
79	Echt-Susteren	< LOD	126	73	42	< LOD	104	359	43	< LOD	22	< LOD	19	< LOD	13
80	Echt-Susteren	< LOD	89	< LOD	57	< LOD	84	359	42	26	14	30	13	< LOD	12
81	Echt-Susteren	< LOD	90	< LOD	58	< LOD	92	328	41	29	14	21	12	< LOD	12
82	De Rijp	< LOD	103	< LOD	60	< LOD	90	121	39	< LOD	20	103	13	< LOD	12
83	Echt-Susteren	< LOD	93	< LOD	56	< LOD	90	406	42	29	14	30	13	16	9
84	Echt-Susteren	< LOD	97	< LOD	55	< LOD	88	426	44	41	15	50	13	15	9
85	Echt-Susteren	< LOD	83	< LOD	57	< LOD	87	350	41	23	14	32	12	< LOD	12
86	Echt-Susteren	< LOD	84	< LOD	54	< LOD	87	352	42	39	14	39	13	< LOD	13
87	Leiden	< LOD	134	149	44	148	67	333	42	< LOD	21	28	13	< LOD	12
88	Utrecht	< LOD	452	< LOD	52	< LOD	90	2726	79	< LOD	30	< LOD	27	< LOD	17
89	Den Haag	< LOD	75	< LOD	52	< LOD	68	309	42	25	14	19	12	< LOD	13
90	Den Haag	< LOD	67	< LOD	55	< LOD	68	311	42	< LOD	21	27	13	< LOD	12
91	Utrecht	< LOD	53	88	45	< LOD	76	< LOD	28	< LOD	10	< LOD	8	< LOD	6
92	Utrecht	< LOD	70	< LOD	62	114	64	304	26	18	9	17	8	< LOD	8
93	Utrecht	< LOD	31	< LOD	54	< LOD	65	< LOD	30	< LOD	11	< LOD	9	< LOD	6
94	Utrecht	< LOD	132	< LOD	60	< LOD	102	746	30	< LOD	14	25	8	< LOD	8
95	Utrecht	< LOD	109	< LOD	60	< LOD	91	346	28	16	9	24	8	< LOD	8

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
96	Utrecht	< LOD	91	87	42	< LOD	95	333	27	16	9	26	8	< LOD	8
97	Utrecht	96	42	< LOD	58	< LOD	64	< LOD	23	< LOD	8	< LOD	7	< LOD	5
98	Utrecht	< LOD	49	< LOD	61	< LOD	78	< LOD	32	< LOD	11	< LOD	10	< LOD	6
99	Utrecht	< LOD	75	< LOD	58	< LOD	82	377	27	26	9	36	8	< LOD	8
100	Utrecht	< LOD	95	< LOD	57	< LOD	78	277	28	21	10	30	9	< LOD	9
101	Utrecht	< LOD	96	87	42	< LOD	94	234	25	< LOD	13	11	8	< LOD	7
102	Utrecht	< LOD	71	< LOD	62	< LOD	90	301	25	23	9	28	8	< LOD	7
103	Utrecht	< LOD	80	< LOD	64	< LOD	98	127	24	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
104	Utrecht	< LOD	71	< LOD	57	< LOD	81	203	26	19	9	23	8	< LOD	8
105	Utrecht	< LOD	83	< LOD	64	< LOD	93	137	24	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
106	Utrecht	< LOD	91	< LOD	63	< LOD	104	308	26	14	9	17	8	< LOD	8
107	Utrecht	< LOD	45	< LOD	58	< LOD	59	< LOD	19	< LOD	7	< LOD	6	< LOD	4
108	Oudenbosch	< LOD	87	< LOD	59	< LOD	84	< LOD	31	< LOD	11	< LOD	9	< LOD	6
109	Oudenbosch	< LOD	61	< LOD	58	< LOD	81	< LOD	34	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
110	Oudenbosch	< LOD	50	< LOD	56	< LOD	78	171	24	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
111	Oudenbosch	< LOD	57	< LOD	58	< LOD	84	42	22	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
112	Oudenbosch	< LOD	81	< LOD	61	< LOD	84	< LOD	26	< LOD	9	< LOD	8	< LOD	5
113	Oudenbosch	< LOD	99	< LOD	58	< LOD	75	< LOD	34	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
114	Oudenbosch	< LOD	76	69	39	< LOD	80	63	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
115	Oudenbosch	< LOD	75	< LOD	63	< LOD	90	< LOD	33	< LOD	11	< LOD	10	< LOD	7
116	Oudenbosch	< LOD	76	67	42	< LOD	88	114	23	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
117	Oudenbosch	< LOD	71	97	42	< LOD	88	52	23	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
118	Oudenbosch	< LOD	75	< LOD	58	< LOD	84	79	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
119	Oudenbosch	< LOD	63	< LOD	56	< LOD	75	91	23	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
120	Oudenbosch	< LOD	90	< LOD	58	< LOD	76	< LOD	35	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
121	Oudenbosch	< LOD	96	< LOD	57	< LOD	72	< LOD	35	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
122	Oudenbosch	< LOD	73	< LOD	60	< LOD	80	< LOD	35	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
123	Oudenbosch	< LOD	53	< LOD	57	< LOD	79	168	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
124	Oudenbosch	< LOD	74	< LOD	66	< LOD	97	< LOD	32	< LOD	11	< LOD	10	< LOD	6
125	Oudenbosch	< LOD	91	< LOD	64	108	68	166	25	13	9	< LOD	11	< LOD	8
126	Oudenbosch	< LOD	88	< LOD	60	< LOD	95	252	27	19	9	16	8	< LOD	8
127	Oudenbosch	< LOD	104	< LOD	58	< LOD	89	< LOD	35	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
128	Oudenbosch	< LOD	97	85	43	< LOD	101	182	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
129	Oudenbosch	< LOD	89	< LOD	62	< LOD	97	63	24	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
130	Oudenbosch	< LOD	71	< LOD	61	< LOD	85	< LOD	33	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
131	Oudenbosch	< LOD	83	< LOD	58	< LOD	84	281	62	< LOD	32	< LOD	27	< LOD	18
132	Oudenbosch	< LOD	75	< LOD	61	< LOD	93	141	24	< LOD	12	12	7	< LOD	7
133	Oudenbosch	< LOD	95	< LOD	60	< LOD	84	< LOD	34	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
134	Oudenbosch	< LOD	106	< LOD	57	< LOD	87	< LOD	33	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
135	Oudenbosch	< LOD	74	< LOD	60	< LOD	76	< LOD	30	< LOD	11	< LOD	9	< LOD	6
136	Oudenbosch	< LOD	94	< LOD	59	< LOD	82	< LOD	33	< LOD	11	< LOD	10	< LOD	7
137	Oudenbosch	< LOD	90	< LOD	61	< LOD	86	< LOD	32	< LOD	11	< LOD	10	< LOD	7
138	Oudenbosch	< LOD	83	< LOD	61	< LOD	90	127	24	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	7
139	Oudenbosch	< LOD	77	< LOD	62	< LOD	88	< LOD	32	< LOD	11	< LOD	10	< LOD	7
140	Oudenbosch	< LOD	92	< LOD	60	< LOD	85	< LOD	33	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
141	Oudenbosch	< LOD	79	< LOD	61	< LOD	85	< LOD	33	< LOD	11	< LOD	10	< LOD	7
142	Oudenbosch	< LOD	80	< LOD	61	< LOD	89	< LOD	31	< LOD	11	< LOD	9	< LOD	6
143	Oudenbosch	< LOD	91	< LOD	63	< LOD	94	113	24	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
144	Oudenbosch	< LOD	71	< LOD	62	< LOD	88	284	25	< LOD	13	19	8	< LOD	8
145	Oudenbosch	< LOD	93	< LOD	60	< LOD	90	124	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
146	Oudenbosch	< LOD	81	< LOD	62	< LOD	92	46	23	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
147	Oudenbosch	< LOD	74	< LOD	62	< LOD	92	< LOD	33	< LOD	12	< LOD	10	< LOD	7
148	Oudenbosch	< LOD	81	< LOD	62	< LOD	88	143	24	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
149	Oudenbosch	< LOD	88	< LOD	61	< LOD	97	149	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
150	Oudenbosch	< LOD	92	< LOD	61	< LOD	89	64	23	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
151	Oudenbosch	< LOD	100	< LOD	62	< LOD	89	68	24	< LOD	12	< LOD	11	< LOD	7
152	Oudenbosch	< LOD	98	< LOD	59	< LOD	89	52	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
153	Oudenbosch	< LOD	51	< LOD	52	< LOD	68	397	27	46	9	51	8	9	5
154	Oudenbosch	109	72	< LOD	60	< LOD	93	119	26	< LOD	13	< LOD	12	< LOD	8
155	Oudenbosch	< LOD	115	< LOD	60	< LOD	93	117	26	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
156	Oudenbosch	< LOD	69	< LOD	61	< LOD	85	< LOD	28	< LOD	10	< LOD	8	< LOD	6
157	Oudenbosch	< LOD	87	< LOD	58	< LOD	84	< LOD	29	< LOD	10	< LOD	9	< LOD	6
158	Oudenbosch	< LOD	94	< LOD	62	< LOD	96	184	24	< LOD	12	27	7	< LOD	7
159	Oudenbosch	< LOD	75	< LOD	59	< LOD	82	253	25	< LOD	13	20	8	< LOD	7

## XVIII

<b>Nr</b>	<b>Monsternaam</b>	<b>Co</b>	<b>Co Error</b>	<b>Cr</b>	<b>Cr Error</b>	<b>V</b>	<b>V Error</b>	<b>Ba</b>	<b>Ba Error</b>	<b>Sb</b>	<b>Sb Error</b>	<b>Sn</b>	<b>Sn Error</b>	<b>Cd</b>	<b>Cd Error</b>
160	Oudenbosch	< LOD	89	< LOD	61	< LOD	93	215	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	7

## B.2 Duplo's

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
2	Schoonhoven	<LOD	5	1195	29	<LOD	10	88	23	<LOD	7	475	22	193	21	75	29
3	Schoonhoven	<LOD	5	3036	48	<LOD	13	93	37	<LOD	8	818	29	181	21	<LOD	43
4	Schoonhoven	<LOD	5	1194	29	<LOD	11	56	23	<LOD	8	912	30	181	20	<LOD	40
5	Schoonhoven	<LOD	5	1519	34	<LOD	12	59	26	<LOD	8	1018	32	280	24	<LOD	43
6	Schoonhoven	<LOD	5	762	23	<LOD	9	33	18	<LOD	7	329	19	126	18	<LOD	40
12	Utrecht	<LOD	5	809	24	<LOD	10	<LOD	28	<LOD	7	658	26	115	18	66	29
17	de rijp	<LOD	5	1196	29	<LOD	10	81	23	<LOD	7	585	24	127	18	<LOD	41
18	de rijp	<LOD	5	499	19	<LOD	9	27	15	<LOD	7	148	14	141	19	<LOD	41
23	Haarlem	<LOD	5	894	25	<LOD	10	77	20	22	6	967	30	160	19	<LOD	39
24	Haarlem	<LOD	5	755	23	<LOD	10	48	18	24	6	858	28	111	17	<LOD	39
26	Haarlem	<LOD	5	1540	33	<LOD	13	74	26	<LOD	9	2598	49	153	20	<LOD	41
32	Leiden	<LOD	5	1076	30	<LOD	13	66	23	<LOD	9	1400	40	455	30	72	34
34	Delft	<LOD	5	2665	44	<LOD	12	72	34	<LOD	8	615	25	252	22	<LOD	42
41	Den Haag	<LOD	5	456	18	<LOD	8	<LOD	20	<LOD	6	230	15	87	16	<LOD	35
42	Den Haag	<LOD	5	1254	29	<LOD	10	58	23	<LOD	7	390	20	461	26	57	27
45	Rotterdam	<LOD	5	809	24	<LOD	9	43	19	<LOD	7	536	23	159	19	70	28
48	Rotterdam	<LOD	5	3772	53	<LOD	13	<LOD	60	<LOD	9	1194	35	64	17	<LOD	42
52	Schiedam	<LOD	5	531	20	<LOD	10	33	15	<LOD	7	497	22	99	17	100	29
66	Nijmegen	<LOD	4	345	15	<LOD	8	<LOD	18	<LOD	6	227	15	46	14	<LOD	37
69	Maastricht	<LOD	6	811	27	<LOD	19	166	22	<LOD	12	7271	88	441	30	171	37
70	Maastricht	<LOD	6	784	26	<LOD	19	129	21	<LOD	11	6350	84	453	31	367	43
72	Maastricht	<LOD	5	769	24	<LOD	10	42	19	<LOD	8	707	27	50	16	<LOD	44
74	Maastricht	<LOD	7	1912	51	49	32	405	42	41	18	39878	255	994	55	257	56
75	Maastricht	<LOD	9	3989	89	209	57	672	71	106	32	94819	474	2711	103	730	92
76	Maastricht	<LOD	7	1801	49	60	31	369	40	41	18	39441	251	1083	56	293	57
77	Echt-Susteren	<LOD	5	265	15	<LOD	10	23	12	<LOD	7	313	19	<LOD	23	62	31
81	Echt-Susteren	<LOD	5	655	21	<LOD	9	<LOD	24	<LOD	7	188	15	<LOD	21	<LOD	40
83	Echt-Susteren	<LOD	5	734	23	<LOD	9	<LOD	27	<LOD	7	207	16	36	15	<LOD	41
84	Echt-Susteren	<LOD	5	491	19	<LOD	9	<LOD	22	<LOD	7	180	15	<LOD	22	<LOD	40
86	Echt-Susteren	<LOD	5	511	19	<LOD	9	<LOD	22	<LOD	7	163	14	32	15	<LOD	40

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
87	Leiden	<LOD	5	694	23	<LOD	12	33	18	<LOD	8	1696	41	196	22	67	30
92	Utrecht	<LOD	4	<LOD	9	<LOD	17	12	4	<LOD	10	8578	83	29	14	<LOD	37
97	Utrecht	8	3	<LOD	6	<LOD	5	42	4	<LOD	4	64	8	<LOD	13	<LOD	26
102	Utrecht	6	4	58	7	<LOD	7	<LOD	8	<LOD	6	59	9	27	12	<LOD	35
107	Utrecht	9	2	<LOD	5	<LOD	5	61	4	<LOD	4	<LOD	7	<LOD	12	<LOD	23
125	Oudenbosch	<LOD	5	33	6	<LOD	8	12	5	<LOD	6	71	10	<LOD	19	<LOD	36
131?	Oudenbosch	<LOD	5	24	6	<LOD	7	10	5	<LOD	6	73	10	<LOD	19	<LOD	36
132?	Oudenbosch	<LOD	5	175	12	<LOD	9	17	10	<LOD	7	390	21	55	16	<LOD	40
145	Oudenbosch	<LOD	4	79	8	<LOD	7	<LOD	9	<LOD	6	50	9	<LOD	18	<LOD	35
153	Oudenbosch	<LOD	4	90	8	<LOD	7	<LOD	9	<LOD	5	100	10	20	11	<LOD	31

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
2	Schoonhoven	< LOD	98	< LOD	61	< LOD	96	364	29	25	10	56	9	< LOD	9
3	Schoonhoven	< LOD	111	109	43	< LOD	94	350	29	22	10	46	9	< LOD	9
4	Schoonhoven	< LOD	106	< LOD	62	< LOD	94	313	28	< LOD	14	32	8	10	6
5	Schoonhoven	< LOD	110	78	42	< LOD	98	275	28	< LOD	14	37	8	< LOD	8
6	Schoonhoven	< LOD	104	66	42	< LOD	101	241	27	< LOD	14	13	8	< LOD	8
12	Utrecht	< LOD	106	< LOD	60	109	64	288	27	< LOD	14	< LOD	12	< LOD	8
17	de rijp	< LOD	101	68	43	98	65	258	27	< LOD	14	26	8	< LOD	8
18	de rijp	< LOD	114	< LOD	60	< LOD	91	247	28	19	10	24	8	< LOD	8
23	Haarlem	< LOD	90	< LOD	62	< LOD	95	377	28	25	9	40	8	< LOD	8
24	Haarlem	< LOD	83	< LOD	59	< LOD	85	348	28	17	9	39	8	10	6
26	Haarlem	< LOD	93	70	42	< LOD	91	367	29	15	10	696	13	16	6
32	Leiden	< LOD	169	62	40	< LOD	92	582	32	22	10	49	9	< LOD	9
34	Delft	< LOD	88	106	42	< LOD	83	459	29	30	10	258	10	< LOD	9
41	Den Haag	< LOD	55	< LOD	53	< LOD	67	336	27	28	9	41	8	< LOD	8
42	Den Haag	< LOD	60	< LOD	56	< LOD	70	319	28	40	10	50	8	< LOD	8
45	Rotterdam	< LOD	97	82	43	< LOD	98	337	27	18	9	39	8	< LOD	8
48	Rotterdam	< LOD	106	87	43	108	65	339	29	36	10	37	9	< LOD	9
52	Schiedam	< LOD	95	< LOD	61	115	71	418	28	21	9	22	8	< LOD	8
66	Nijmegen	< LOD	71	< LOD	56	< LOD	78	347	27	30	9	32	8	< LOD	8
69	Maastricht	< LOD	134	< LOD	73	< LOD	207	5073	51	33	11	19	10	30	7
70	Maastricht	< LOD	153	< LOD	71	< LOD	191	5516	54	40	11	22	10	38	7
72	Maastricht	< LOD	125	68	43	< LOD	112	365	29	22	10	42	9	< LOD	8
74	Maastricht	< LOD	255	< LOD	67	< LOD	191	6387	66	36	13	61	12	83	9
75	Maastricht	< LOD	400	< LOD	76	< LOD	234	13135	109	125	18	106	17	170	14
76	Maastricht	< LOD	250	< LOD	70	< LOD	195	7064	69	33	13	47	12	78	9
77	Echt-Susteren	189	90	74	41	< LOD	104	421	30	27	10	32	9	< LOD	9
81	Echt-Susteren	< LOD	85	< LOD	58	< LOD	96	363	28	28	10	38	8	< LOD	8
83	Echt-Susteren	< LOD	92	< LOD	59	< LOD	95	382	28	28	10	31	8	< LOD	9
84	Echt-Susteren	< LOD	90	< LOD	57	< LOD	87	366	29	45	10	39	9	< LOD	9
86	Echt-Susteren	< LOD	85	97	41	< LOD	90	404	28	26	10	30	8	< LOD	8

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
87	Leiden	< LOD	127	135	45	< LOD	109	338	29	16	10	35	9	< LOD	8
92	Utrecht	< LOD	72	77	42	< LOD	95	209	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
97	Utrecht	< LOD	60	< LOD	59	< LOD	66	< LOD	23	< LOD	8	< LOD	7	< LOD	5
102	Utrecht	< LOD	80	< LOD	62	< LOD	92	234	25	< LOD	13	17	8	< LOD	8
107	Utrecht	< LOD	43	< LOD	59	< LOD	63	< LOD	21	< LOD	7	< LOD	6	< LOD	4
125	Oudenbosch	< LOD	102	85	44	< LOD	103	194	25	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
131?	Oudenbosch	< LOD	94	132	44	< LOD	99	219	26	< LOD	13	19	8	< LOD	8
132?	Oudenbosch	< LOD	85	< LOD	54	< LOD	72	350	29	23	10	20	9	< LOD	9
145	Oudenbosch	< LOD	86	< LOD	60	< LOD	95	243	25	13	9	12	7	< LOD	8
153	Oudenbosch	< LOD	54	< LOD	55	< LOD	73	308	25	20	8	21	7	< LOD	7



## B.3 Bodem- en sedimentstandaarden

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
1	blanco	<LOD	4	<LOD	6	<LOD	7	<LOD	4	<LOD	5	14	7	<LOD	17	<LOD	32
2	blanco	<LOD	4	<LOD	6	<LOD	6	<LOD	4	<LOD	5	14	7	<LOD	17	<LOD	31
3	blanco	<LOD	4	<LOD	5	<LOD	6	<LOD	4	<LOD	5	<LOD	9	<LOD	14	<LOD	30
4	blanco	<LOD	4	<LOD	6	<LOD	6	<LOD	4	<LOD	5	<LOD	8	<LOD	16	<LOD	32
5	blanco	<LOD	4	<LOD	6	<LOD	7	<LOD	4	<LOD	5	<LOD	9	<LOD	15	<LOD	31
6	blanco	<LOD	4	<LOD	5	<LOD	6	<LOD	4	<LOD	5	<LOD	9	<LOD	16	<LOD	32
1	gsd11	7	3	615	21	<LOD	11	178	18	<LOD	8	402	21	75	17	<LOD	41
2	gsd11	<LOD	5	603	22	<LOD	11	198	19	<LOD	9	410	22	66	18	<LOD	45
3	gsd11	10	3	619	21	<LOD	10	194	18	<LOD	8	382	20	68	16	<LOD	41
4	gsd11	<LOD	5	623	22	<LOD	11	192	19	<LOD	9	376	21	69	17	<LOD	44
5	gsd11	<LOD	5	602	22	<LOD	11	194	19	<LOD	9	380	21	56	17	<LOD	43
6	gsd11	<LOD	5	614	22	<LOD	11	187	19	<LOD	9	371	21	69	17	<LOD	44
7	gsd11	<LOD	5	586	22	<LOD	11	195	19	<LOD	9	372	21	64	17	<LOD	43
8	gsd11	<LOD	5	597	22	<LOD	11	181	19	<LOD	9	413	22	63	18	<LOD	46
9	gsd11	<LOD	5	615	23	<LOD	11	203	19	<LOD	9	385	22	70	18	<LOD	44
10	gsd11	<LOD	5	602	22	<LOD	11	197	19	<LOD	9	380	21	66	18	<LOD	43
11	gsd11	<LOD	5	575	22	<LOD	11	234	19	<LOD	9	360	21	87	18	<LOD	45
12	gsd11	<LOD	5	596	22	<LOD	11	185	19	<LOD	9	377	21	73	18	<LOD	43
13	gsd11	<LOD	5	610	22	<LOD	11	181	19	<LOD	8	390	22	79	18	<LOD	43
1	gsd3	91	4	40	8	<LOD	10	20	6	<LOD	7	48	12	165	21	<LOD	46
2	gsd3	94	5	40	8	<LOD	10	15	6	<LOD	7	35	11	193	22	<LOD	48
3	gsd3	95	4	44	8	<LOD	9	15	6	<LOD	7	42	11	189	22	<LOD	46
4	gsd3	96	4	43	8	<LOD	9	18	6	<LOD	7	36	11	194	22	<LOD	46
5	gsd3	98	5	41	8	<LOD	9	17	6	<LOD	7	26	11	161	21	<LOD	46
6	gsd3	92	4	38	7	<LOD	9	20	6	<LOD	7	33	11	189	22	<LOD	47
7	gsd3	104	5	37	7	<LOD	9	23	6	<LOD	7	40	11	171	21	<LOD	45
8	gsd3	98	5	40	8	<LOD	9	22	6	<LOD	7	34	11	182	22	<LOD	47
9	gsd3	92	4	42	8	<LOD	9	18	6	<LOD	7	31	11	166	21	<LOD	48
10	gsd3	98	4	45	8	<LOD	9	14	6	<LOD	7	36	11	167	21	<LOD	46
11	gsd3	92	4	40	8	<LOD	9	22	6	<LOD	7	33	11	153	21	<LOD	46

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
1	gss6	17	4	299	18	< LOD	12	210	17	< LOD	10	78	15	369	30	< LOD	56
2	gss6	18	4	306	17	< LOD	11	225	16	< LOD	9	75	14	407	29	< LOD	50
3	gss6	17	4	311	17	< LOD	11	234	16	< LOD	9	70	14	437	29	< LOD	50
4	gss6	19	4	299	17	< LOD	12	238	16	< LOD	9	81	14	428	29	< LOD	50
5	gss6	21	4	320	17	< LOD	11	235	16	< LOD	9	55	13	437	29	< LOD	49
6	gss6	19	4	288	16	< LOD	11	238	16	< LOD	9	67	14	376	28	< LOD	51
7	gss6	16	4	306	17	< LOD	11	224	16	< LOD	9	84	14	398	29	65	34
8	gss6	18	4	300	17	< LOD	11	225	16	< LOD	9	73	14	389	28	72	34
9	gss6	18	4	293	17	< LOD	11	234	16	< LOD	9	86	14	400	29	< LOD	50
10	gss6	15	4	310	17	< LOD	11	222	16	< LOD	9	68	14	393	28	< LOD	50
11	gss6	19	4	308	17	< LOD	11	233	16	< LOD	9	76	14	415	29	< LOD	50
12	gss6	17	4	304	17	< LOD	11	225	16	< LOD	9	81	14	394	29	66	34
1	ise921	< LOD	5	168	12	< LOD	10	25	10	< LOD	8	556	25	98	19	< LOD	44
2	ise921	< LOD	5	163	12	< LOD	10	34	10	< LOD	8	507	24	81	18	< LOD	44
3	ise921	< LOD	5	159	12	< LOD	10	36	10	< LOD	8	565	25	77	18	< LOD	44
4	ise921	< LOD	5	170	13	< LOD	10	32	10	< LOD	7	533	25	64	18	< LOD	46
5	ise921	< LOD	5	159	12	< LOD	10	25	10	< LOD	7	526	24	80	18	< LOD	44
6	ise921	< LOD	5	160	12	< LOD	10	35	10	< LOD	7	525	24	106	19	< LOD	45
7	ise921	< LOD	5	151	12	< LOD	10	32	10	< LOD	7	511	24	90	18	< LOD	45
8	ise921	< LOD	5	150	12	< LOD	10	34	10	< LOD	7	548	25	69	17	< LOD	44
9	ise921	< LOD	5	151	12	< LOD	10	33	10	< LOD	7	519	24	80	18	58	31
10	ise921	< LOD	5	164	12	< LOD	10	25	10	< LOD	7	533	24	93	18	< LOD	45
1	ise989	< LOD	5	313	17	< LOD	12	52	13	< LOD	9	1195	36	173	22	< LOD	48
2	ise989	< LOD	5	299	16	< LOD	11	44	13	< LOD	8	1133	35	149	21	< LOD	48
3	ise989	< LOD	5	298	16	< LOD	12	50	13	< LOD	8	1152	35	167	21	58	32
4	ise989	< LOD	5	302	16	< LOD	11	46	13	< LOD	8	1151	35	178	22	< LOD	47
5	ise989	< LOD	5	302	16	< LOD	12	50	13	< LOD	8	1130	35	169	22	< LOD	48
6	ise989	< LOD	5	308	17	< LOD	11	47	13	< LOD	8	1171	36	133	21	73	33
7	ise989	< LOD	5	301	16	< LOD	11	43	13	< LOD	8	1133	35	154	21	74	33
8	ise989	< LOD	5	307	16	< LOD	12	59	13	< LOD	9	1176	36	159	21	68	33
9	ise989	< LOD	5	309	17	< LOD	11	39	13	< LOD	8	1148	35	173	22	< LOD	47
10	ise989	< LOD	5	314	17	< LOD	12	46	13	< LOD	8	1195	36	166	22	75	33

Nr	Monsternaam	Mo	Mo error	Pb	Pb error	Se	Se error	As	As error	Hg	Hg error	Zn	Zn error	Cu	Cu error	Ni	Ni error
1	rcra	<LOD	6	492	25	466	16	528	24	<LOD	9	78	14	49	19	66	36
2	rcra	<LOD	5	473	23	447	15	492	22	<LOD	8	78	13	45	17	<LOD	50
3	rcra	<LOD	6	494	25	471	16	531	23	<LOD	8	84	14	36	18	<LOD	52
4	rcra	<LOD	6	481	24	448	16	520	23	<LOD	8	62	13	<LOD	26	<LOD	51
5	rcra	<LOD	6	494	25	481	16	500	23	<LOD	8	59	13	<LOD	26	<LOD	53
6	rcra	<LOD	6	472	25	478	16	558	24	<LOD	8	86	14	<LOD	26	<LOD	53
7	rcra	<LOD	6	496	25	466	16	506	23	<LOD	8	70	14	<LOD	26	63	35
8	rcra	<LOD	6	470	25	471	16	544	24	<LOD	9	84	14	44	19	87	37
9	rcra	<LOD	6	482	25	474	16	526	23	<LOD	9	79	14	43	18	<LOD	52
10	rcra	<LOD	6	487	25	473	16	528	23	<LOD	8	73	14	35	18	95	36
11	rcra	<LOD	6	489	25	464	16	506	23	<LOD	8	75	14	<LOD	27	<LOD	52

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
1	blanco	< LOD	21	< LOD	50	< LOD	52	< LOD	36	15	9	< LOD	11	< LOD	7
2	blanco	< LOD	20	< LOD	48	< LOD	51	< LOD	36	< LOD	13	< LOD	11	< LOD	8
3	blanco	< LOD	15	< LOD	47	< LOD	43	120	25	28	9	26	8	10	5
4	blanco	< LOD	17	< LOD	47	< LOD	43	110	25	21	9	18	8	< LOD	8
5	blanco	< LOD	16	< LOD	46	< LOD	45	115	25	26	9	17	8	< LOD	8
6	blanco	< LOD	16	< LOD	48	< LOD	46	137	25	24	9	22	8	< LOD	8
1	gsd11	< LOD	114	< LOD	59	< LOD	90	333	29	32	10	313	11	17	6
2	gsd11	< LOD	123	< LOD	63	< LOD	90	292	29	40	10	301	11	< LOD	9
3	gsd11	< LOD	112	< LOD	60	< LOD	89	289	29	37	10	314	11	10	6
4	gsd11	< LOD	121	< LOD	59	< LOD	84	264	29	34	10	291	11	< LOD	9
5	gsd11	< LOD	120	< LOD	62	< LOD	91	245	29	29	10	286	11	10	6
6	gsd11	< LOD	121	< LOD	61	< LOD	93	308	29	33	10	302	11	< LOD	9
7	gsd11	< LOD	120	< LOD	60	< LOD	91	271	29	41	10	300	11	15	6
8	gsd11	< LOD	122	< LOD	63	< LOD	91	261	29	30	10	291	11	17	6
9	gsd11	< LOD	122	< LOD	61	< LOD	88	301	29	32	10	295	11	11	6
10	gsd11	< LOD	123	< LOD	60	< LOD	89	312	30	30	10	306	11	11	6
11	gsd11	< LOD	120	< LOD	62	< LOD	88	254	29	31	10	291	11	< LOD	9
12	gsd11	< LOD	120	< LOD	59	< LOD	84	270	29	30	10	290	11	< LOD	9
13	gsd11	< LOD	120	< LOD	61	< LOD	88	286	29	36	10	304	11	10	6
1	gsd3	< LOD	157	< LOD	59	< LOD	116	435	31	19	10	< LOD	13	< LOD	9
2	gsd3	284	106	< LOD	60	< LOD	114	422	31	25	10	25	9	< LOD	9
3	gsd3	199	104	< LOD	61	< LOD	121	426	31	17	10	26	9	10	6
4	gsd3	< LOD	155	< LOD	63	127	82	431	31	23	10	29	9	< LOD	9
5	gsd3	< LOD	156	< LOD	59	< LOD	117	423	30	20	10	19	9	< LOD	9
6	gsd3	219	104	< LOD	62	154	81	473	31	32	10	19	9	< LOD	9
7	gsd3	193	104	< LOD	60	< LOD	115	426	30	20	10	20	9	< LOD	9
8	gsd3	322	106	< LOD	62	< LOD	121	462	31	27	10	18	9	< LOD	9
9	gsd3	203	104	< LOD	64	< LOD	122	394	30	21	10	16	9	< LOD	9
10	gsd3	203	104	< LOD	60	< LOD	114	415	30	< LOD	15	< LOD	13	< LOD	9
11	gsd3	< LOD	155	< LOD	59	124	76	432	30	20	10	15	9	< LOD	9
1	gss6	< LOD	192	< LOD	59	< LOD	95	203	33	70	12	74	10	< LOD	10

## XXVII

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
2	gss6	< LOD	185	< LOD	56	< LOD	98	186	30	68	11	73	9	< LOD	9
3	gss6	246	124	< LOD	59	< LOD	101	179	30	57	11	78	10	< LOD	9
4	gss6	< LOD	185	63	39	< LOD	94	174	30	66	11	79	10	< LOD	9
5	gss6	< LOD	185	< LOD	56	< LOD	95	223	30	78	11	78	10	< LOD	9
6	gss6	< LOD	183	< LOD	58	< LOD	98	211	30	67	11	79	10	< LOD	9
7	gss6	< LOD	184	< LOD	57	112	69	214	30	72	11	84	10	11	6
8	gss6	197	123	< LOD	57	< LOD	100	145	29	55	10	81	9	< LOD	9
9	gss6	199	124	< LOD	59	< LOD	99	195	30	65	11	82	10	< LOD	9
10	gss6	< LOD	181	< LOD	57	129	67	182	29	62	11	70	9	< LOD	9
11	gss6	< LOD	185	< LOD	57	< LOD	96	147	29	48	10	67	9	< LOD	9
12	gss6	< LOD	184	< LOD	58	< LOD	101	152	29	60	11	68	9	< LOD	9
1	ise921	< LOD	126	105	42	116	69	285	29	< LOD	15	16	9	< LOD	9
2	ise921	< LOD	126	95	43	< LOD	106	287	29	< LOD	15	15	9	< LOD	9
3	ise921	< LOD	125	110	44	139	74	252	29	< LOD	14	< LOD	13	< LOD	9
4	ise921	< LOD	126	104	43	< LOD	106	308	30	16	10	17	9	< LOD	9
5	ise921	< LOD	124	127	43	< LOD	103	263	29	< LOD	15	< LOD	13	< LOD	9
6	ise921	< LOD	125	121	44	131	72	273	29	< LOD	15	13	9	< LOD	9
7	ise921	< LOD	124	77	41	< LOD	102	259	29	< LOD	15	< LOD	13	< LOD	9
8	ise921	< LOD	124	120	43	115	71	274	29	< LOD	14	< LOD	13	< LOD	9
9	ise921	< LOD	125	129	42	< LOD	102	253	29	< LOD	15	< LOD	13	< LOD	9
10	ise921	< LOD	124	90	43	< LOD	110	280	29	< LOD	14	16	8	< LOD	9
1	ise989	167	101	225	45	< LOD	108	530	31	< LOD	15	19	9	10	6
2	ise989	< LOD	148	205	46	< LOD	113	597	31	< LOD	15	27	9	10	6
3	ise989	< LOD	147	216	45	< LOD	108	493	31	< LOD	15	21	9	< LOD	9
4	ise989	181	100	226	47	< LOD	117	461	30	< LOD	14	17	9	< LOD	9
5	ise989	< LOD	150	244	47	< LOD	108	513	31	< LOD	15	20	9	< LOD	9
6	ise989	< LOD	149	215	46	< LOD	113	447	30	< LOD	15	21	9	< LOD	9
7	ise989	< LOD	149	245	48	< LOD	114	437	30	< LOD	15	16	9	< LOD	9
8	ise989	< LOD	149	245	47	< LOD	114	464	30	< LOD	15	13	9	< LOD	9
9	ise989	< LOD	149	219	46	< LOD	110	462	30	< LOD	15	15	9	< LOD	9
10	ise989	< LOD	148	194	46	< LOD	107	489	30	< LOD	15	14	9	< LOD	9
1	rcra	< LOD	180	295	47	< LOD	100	597	34	44	12	45	11	505	13

## XXVIII

Nr	Monsternaam	Co	Co Error	Cr	Cr Error	V	V Error	Ba	Ba Error	Sb	Sb Error	Sn	Sn Error	Cd	Cd Error
2	rcra	< LOD	169	225	45	< LOD	99	690	35	54	12	72	11	540	14
3	rcra	< LOD	178	279	47	< LOD	103	568	33	49	12	44	11	491	13
4	rcra	< LOD	178	191	45	< LOD	101	648	34	45	12	54	11	531	13
5	rcra	< LOD	179	310	47	< LOD	97	472	32	23	11	24	10	472	12
6	rcra	229	120	256	45	< LOD	98	555	34	38	12	34	11	496	13
7	rcra	< LOD	178	305	48	< LOD	100	552	33	40	12	45	11	490	13
8	rcra	< LOD	181	227	46	< LOD	102	504	33	21	12	39	11	475	13
9	rcra	< LOD	179	264	47	< LOD	102	538	34	24	12	33	11	491	13
10	rcra	< LOD	179	285	48	119	71	593	33	33	12	40	11	490	13
11	rcra	< LOD	181	254	46	< LOD	102	535	33	22	12	33	11	489	13

## C Meetresultaten geaccrediteerd laboratorium

Nr	Monsternaam	DS	Humus	Lutum	Mo	Pb	Se	As	Hg	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V	Ba	Sb	Sn	Cd
		(%)			mg/kg ds														
1	Schoonhoven	97,7	7,2	16	<3	1800	<10	13	1,1	300	110	24	7,3	34	23	170	<3	210	0,8
2	Schoonhoven	97,8	9,2	11	<3	1000	<10	11	1,3	270	100	23	6,8	46	19	130	<3	14	0,9
3	Schoonhoven	97,8	8,6	9	<3	2300	<10	17	1,4	480	130	21	7	52	22	200	<3	38	1,4
4	Schoonhoven	97,9	9	9	<3	940	<10	23	2	660	130	18	7,4	56	22	290	<3	46	2,2
5	Schoonhoven	97,7	10,6	12	<3	1300	<10	22	1,9	610	190	24	9	62	25	230	4	60	1,5
6	Schoonhoven	96,8	14,8	17	<3	440	<10	12	0,73	170	64	19	5,9	31	20	97	<3	14	0,6
7	Utrecht	99,6	5,8	6	<3	1600	<10	37	0,25	520	180	27	26	20	19	240	4,8	13	<0,5
8	Utrecht	98,8	6,8	4	<3	3700	<10	7,3	0,5	280	49	32	6,2	35	15	1000	<3	12	0,7
9	Utrecht	98,9	4,2	8	<3	900	<10	10	0,33	730	140	22	7,2	82	39	290	<3	10	1,7
10	Utrecht	99,1	10,8	4	<3	930	<10	17	0,66	580	100	22	9,1	41	25	210	<3	16	0,9
11	Utrecht	97,3	14	3	5,6	810	<10	16	0,39	510	72	45	13	33	24	190	<3	11	0,9
12	Utrecht	98,6	13,2	4	<3	890	<10	11	2	280	94	22	8,9	18	22	170	<3	<10	0,5
13	Wijk bij Duurstede	98,7	5,8	6	<3	480	<10	12	0,71	350	45	17	6	52	16	190	<3	14	0,7
14	Wijk bij Duurstede	98,5	9,2	4	<3	730	<10	7,1	0,33	480	33	13	5	50	14	180	<3	69	<0,5
15	de rijp	97,6	10,6	7	<3	710	<10	9,1	0,54	310	45	12	4,5	16	17	90	<3	<10	<0,5
16	de rijp	95,8	12,6	9	<3	1100	<10	20	2,7	220	110	13	6,3	19	18	100	<3	26	<0,5
17	de rijp	97,1	10,4	7	<3	920	<10	16	2	330	76	14	6	23	21	150	<3	28	0,6
18	de rijp	96,8	7,8	20	<3	480	<10	13	1,2	110	110	17	7	22	25	55	<3	15	<0,5
19	de rijp	95,7	8,6	24	<3	1700	<10	17	1,5	150	170	21	10	29	39	53	<3	23	<0,5
20	de rijp	96,8	14,8	22	<3	810	<10	15	1,5	200	91	18	7,1	23	28	110	<3	17	<0,5
21	Haarlem	94	3	1	<3	1100	<10	<5	1	270	150	7,4	<3	<15	7,2	72	4	33	0,7
22	Haarlem	99,2	3,2	1	<3	5400	<10	6,1	1,2	400	180	7,9	3,2	16	8	84	19	90	0,7
23	Haarlem	98,8	5,6	2	<3	390	<10	12	17	350	67	12	5,7	37	12	110	<3	14	0,7
24	Haarlem	98,7	5,8	2	<3	450	<10	11	16	470	63	13	4,9	58	12	140	<3	14	1
25	Haarlem	98,8	4,2	1	3,2	560	<10	8,9	0,67	550	67	16	5,8	90	14	180	3,3	31	1,1
26	Haarlem	98,3	6	2	<3	1500	<10	12	0,46	1700	64	12	4,8	46	13	250	<3	350	1,3
27	Alkmaar	99	4,4	3	<3	810	<10	7	1,5	250	58	9,2	3,8	25	9,4	130	<3	<10	0,6
28	Alkmaar	99,2	5,6	1	<3	770	<10	11	0,37	630	170	22	6,3	48	18	250	9,2	25	3,5
29	Leiden	98,7	5	3	<3	530	<10	7,6	1,4	340	42	10	3,5	25	11	64	<3	11	0,5

Nr	Monsternaam	DS	Humus	Lutum	Mo	Pb	Se	As	Hg	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V	Ba	Sb	Sn	Cd	
		(%)			mg/kg ds															
30	Leiden	98,2	5	3	<3	520	<10	6,6	0,99	210	58	8,7	3,1	25	11	64	<3	19	<0,5	
31	Leiden	97,2	7	6	<3	610	<10	21	3,6	940	170	31	8,4	35	22	410	6,2	140	1,8	
32	Leiden	97,5	9,8	6	<3	1200	<10	28	0,91	1100	450	42	13	39	30	400	11	65	2	
33	Delft	98,7	6,2	2	<3	1400	<10	12	0,64	630	55	11	5,7	<15	14	140	<3	150	0,8	
34	Delft	98,7	6,8	3	<3	2000	<10	14	1,3	350	54	16	7,7	19	15	190	6,2	41	0,7	
35	Delft	98,8	3	7	<3	2300	<10	12	0,44	180	260	15	7,5	20	23	31	<3	65	<0,5	
36	Delft	98,2	4,6	7	<3	880	<10	23	0,84	310	830	26	13	28	38	61	3,9	91	<0,5	
37	Delft	98,8	5,2	3	<3	1200	<10	14	1,5	93	150	14	6	<15	18	60	<3	43	<0,5	
38	Delft	99	2,4	2	<3	430	<10	10	0,92	160	210	11	4,4	<15	12	62	<3	22	<0,5	
39	Den Haag	98,7	3,6	2	<3	460	<10	5,4	0,67	420	46	7,3	<3	15	9	140	<3	11	0,6	
40	Den Haag	98,8	2,2	1	<3	760	<10	9,9	0,79	540	48	10	5,2	<15	7,7	100	<3	64	1,2	
41	Den Haag	99,2	2,2	1	<3	520	<10	5,3	2	170	56	6,6	3,6	<15	7,8	63	<3	19	<0,5	
42	Den Haag	99	2,6	1	<3	760	<10	45	4,2	290	290	37	<3	<15	8,5	78	4,9	34	0,6	
43	Den Haag	98,9	3	1	<3	1000	<10	120	2,4	520	380	49	4,2	<15	6,7	76	3,5	27	0,9	
44	Den Haag	99,3	1,4	1	<3	700	<10	6,3	4,9	350	140	7,9	3,6	40	7,2	65	3,1	12	<0,5	
45	Rotterdam	96,7	12	9	<3	640	<10	16	1,4	380	130	21	7,3	28	21	270	<3	32	0,9	
46	Rotterdam	95,7	20,6	8	<3	690	<10	13	1,2	520	120	22	7,3	28	20	240	6,1	110	0,9	
47	Rotterdam	96,6	12,8	15	<3	1300	<10	13	0,77	170	51	21	7	25	24	110	<3	15	0,6	
48	Rotterdam	97,7	10,6	10	<3	2800	<10	12	0,94	850	57	19	7	34	22	130	<3	10	1	
49	Rotterdam	97,5	10,2	11	<3	1100	<10	17	0,91	380	56	20	7,3	48	23	170	<3	<10	1,2	
50	Rotterdam	97,2	9,8	15	<3	770	<10	12	1	230	65	22	7,6	29	25	130	<3	12	0,7	
51	Schiedam	99,1	4,4	6	<3	370	<10	8,1	0,36	300	55	22	7,3	46	23	140	<3	<10	0,8	
52	Schiedam	99	4,6	6	<3	420	<10	6,8	0,31	310	500	30	8,8	31	28	160	<3	<10	1	
53	Groningen	96,9	21,8	9	<3	480	<10	6,7	0,38	85	35	6,2	<3	<15	11	67	<3	29	<0,5	
54	Groningen	96,3	16,2	11	<3	400	<10	7,1	0,42	120	70	9	3,6	<15	15	79	<3	22	<0,5	
55	Groningen	96,4	17,8	7	<3	2800	<10	5,3	0,46	33	48	<5	<3	<15	4,9	47	4	19	<0,5	
56	Groningen	97,3	16,8	9	<3	360	<10	<5	0,26	98	23	<5	<3	<15	7,7	52	<3	15	<0,5	
57	Groningen	99,5	1,8	2	<3	1900	<10	7,3	0,21	2300	190	6,4	<3	19	12	210	5,7	47	1,6	
58	Groningen	99,5	1,8	2	<3	2100	<10	8,5	0,29	1700	650	24	<3	24	11	270	16	61	1,3	
59	Zutphen	98,5	6	4	<3	660	<10	9,8	0,91	400	62	14	5,1	17	13	140	<3	14	0,7	
60	Zutphen	98,2	6	3	<3	750	<10	7,6	0,75	490	62	13	4,8	25	12	150	<3	17	0,8	
61	Zutphen	98,5	8,8	3	<3	1300	<10	13	0,85	550	190	18	7	24	14	170	<3	44	0,8	



Nr	Monsternaam	DS	Humus	Lutum	Mo	Pb	Se	As	Hg	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V	Ba	Sb	Sn	Cd	
		(%)			mg/kg ds															
62	Zutphen	98,6	7,6	4	<3	470	<10	10	1,1	460	65	16	6	38	15	300	<3	27	0,6	
63	Nijmegen	99,3	2,6	2	<3	4800	<10	10	0,3	1500	120	12	4,1	28	14	380	8,4	100	1,2	
64	Nijmegen	99,4	1,6	1	<3	2200	<10	10	0,44	1100	130	14	4,6	32	13	350	5,7	55	1,3	
65	Nijmegen	99,6	3,4	3	5,9	1300	<10	22	0,99	730	110	36	13	150	35	410	<3	38	1,5	
66	Nijmegen	99,4	2,8	2	<3	400	<10	6,7	0,3	210	38	16	5	67	14	120	<3	<10	0,7	
67	Nijmegen	99,3	2	2	<3	1700	<10	8,7	0,63	750	90	12	4,4	45	13	220	<3	26	0,8	
68	Nijmegen	99,4	2,6	1	<3	1200	<10	8,5	0,27	810	90	13	4,6	57	14	200	<3	22	0,9	
69	Maastricht	98,2	6	8	4,4	680	<10	200	1,8	6400	680	170	73	73	28	410	27	24	32	
70	Maastricht	98,2	7,4	8	3,2	720	<10	170	2	6600	510	160	64	59	26	520	26	22	33	
71	Maastricht	97,3	5,2	13	<3	860	<10	21	0,17	680	47	26	14	42	24	66	<3	<10	2,7	
72	Maastricht	98,5	4	16	<3	1100	<10	19	0,16	530	49	28	13	42	24	120	<3	320	1,7	
73	Maastricht	98,9	6,6	11	<3	920	<10	24	0,21	490	76	24	23	36	25	160	<3	62	1,5	
74	Maastricht	98	5,2	6	3,2	1300	<10	400	4,3	29000	730	110	41	33	29	120	50	92	83	
75	Maastricht	97,2	17,4	4	5,2	3500	<10	650	7,6	59000	1700	310	120	33	42	94	150	140	150	
76	Maastricht	97,3	5	6	3,3	1200	<10	430	3,6	33000	710	110	43	32	30	110	55	82	72	
77	Echt-Susteren	97,9	2,4	20	<3	410	<10	11	<0,15	150	19	28	12	38	27	95	<3	<10	<0,5	
78	Echt-Susteren	99,2	2	10	<3	3000	<10	8,5	<0,15	250	21	25	12	42	23	71	<3	<10	<0,5	
79	Echt-Susteren	98,2	2,2	18	<3	560	<10	11	<0,15	120	22	32	13	37	28	80	<3	<10	0,7	
80	Echt-Susteren	99,3	1,4	7	<3	610	<10	7,8	<0,15	140	15	14	7,1	25	16	55	<3	<10	<0,5	
81	Echt-Susteren	99,7	1,6	7	<3	660	<10	6,6	<0,15	170	14	14	6,4	32	16	49	<3	<10	<0,5	
82	De Rijp	97,2	9,2	12	<3	1000	<10	17	1,3	220	99	16	6,6	23	24	97	<3	37	<0,5	
83	Echt-Susteren	99,3	1,6	7	<3	670	<10	7,9	<0,15	140	18	17	7,9	40	19	73	<3	<10	<0,5	
84	Echt-Susteren	99,4	1,4	7	<3	540	<10	7,1	<0,15	120	15	15	6,8	34	18	51	<3	<10	<0,5	
85	Echt-Susteren	99,5	1,4	6	<3	580	<10	7,4	<0,15	130	16	16	7,4	37	20	56	<3	<10	<0,5	
86	Echt-Susteren	99,8	1,4	7	<3	520	<10	7,5	<0,15	140	17	16	7,2	40	19	51	<3	<10	<0,5	
87	Leiden	97,9	10,6	6	<3	630	<10	23	0,93	1100	130	26	9,7	37	25	300	6,2	69	1,2	
88	Utrecht	99,4	1,4	8	<3	1900	<10	160	0,58	3500	50	38	11	<15	16	90	6,2	<10	<0,5	
89	Den Haag	99,4	3	1	<3	610	<10	17	0,59	250	31	8,8	3,7	<15	12	140	<3	<10	<0,5	
90	Den Haag	99,1	4,4	1	<3	690	<10	10	0,61	270	31	7,3	<3	<15	10	130	<3	<10	0,6	
91	Utrecht	51,7	14,2	6,5	<3	25	<10	18	<0,15	5800	47	30	11	19	21	97	<3	<10	3,8	
92	Utrecht	73,7	4,3	12	<3	16	<10	7,5	<0,15	7400	49	38	14	21	24	110	<3	<10	4,2	
93	Utrecht	65,1	10,2	2,4	<3	<13	<10	6,5	<0,15	1400	<10	6,7	3,1	<15	4,8	33	<3	<10	0,8	

Nr	Monsternaam	DS	Humus	Lutum	Mo	Pb	Se	As	Hg	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V	Ba	Sb	Sn	Cd	
		(%)			mg/kg ds															
94	Utrecht	83,4	2,9	29	<3	87	<10	18	<0,15	3200	34	53	18	44	47	210	<3	<10	1	
95	Utrecht	77,6	1,7	36	<3	31	<10	13	<0,15	1900	21	44	14	33	33	140	<3	<10	<0,5	
96	Utrecht	81	1,3	31	<3	67	<10	14	<0,15	1800	31	34	14	25	28	130	<3	<10	0,7	
97	Utrecht	34,5	40,1	5,9	<3	14	<10	91	<0,15	130	11	18	4,8	<15	19	60	<3	<10	<0,5	
98	Utrecht	62	9,1	4,9	<3	<13	<10	13	<0,15	67	<10	14	4,3	<15	13	47	<3	<10	<0,5	
99	Utrecht	83,1	2	7	<3	470	<10	8,5	0,35	79	45	13	4,7	<15	16	66	<3	<10	<0,5	
100	Utrecht	75,2	3,7	16	<3	770	<10	13	0,35	160	77	27	9,1	30	34	110	<3	15	<0,5	
101	Utrecht	70,5	5,8	20	<3	480	<10	14	0,34	120	80	30	10	29	33	100	<3	13	<0,5	
102	Utrecht	73,5	3,1	17	<3	170	<10	9,8	<0,15	84	28	26	7,9	24	25	69	<3	<10	<0,5	
103	Utrecht	69,7	7,6	23	<3	26	<10	6,6	<0,15	84	28	34	10	32	33	100	<3	<10	<0,5	
104	Utrecht	82,4	2	7,7	<3	370	<10	12	0,39	68	52	13	4,8	<15	15	74	<3	11	<0,5	
105	Utrecht	79	8,6	17	<3	130	<10	13	0,24	82	50	22	7,3	21	25	110	<3	<10	<0,5	
106	Utrecht	77,6	1,5	32	<3	20	<10	12	<0,15	75	18	35	14	31	30	99	<3	<10	<0,5	
107	Utrecht	21,3	71,2	5,8	5,3	<13	<10	240	<0,15	<20	<10	<15	3,5	<15	4,1	25	<3	<10	<0,5	
110	Oudenbosch	78,4	3	6,3	<3	47	<10	<5	1,3	130	12	8	3,2	<15	16	38	<3	<10	<0,5	
117	Oudenbosch	74,1	6,3	6,7	<3	140	<10	6,9	0,23	170	29	12	4,6	<15	18	100	<3	<10	<0,5	
118	Oudenbosch	75,1	5,4	12	<3	44	<10	6,6	0,24	53	18	15	6,1	18	22	55	<3	<10	<0,5	
120	Oudenbosch	63,4	7,6	19	<3	43	<10	18	<0,15	64	21	13	6,5	16	26	94	<3	<10	<0,5	
122	Oudenbosch	73,9	7,5	6,4	<3	480	<10	9,5	0,19	140	36	14	6,1	<15	20	93	<3	<10	<0,5	
123	Oudenbosch	77,5	5,1	6,2	<3	180	<10	7,7	0,41	210	40	12	4,8	<15	16	140	<3	<10	<0,5	
124	Oudenbosch	63,4	13,5	8,5	<3	440	<10	16	0,59	1000	190	25	9,1	38	28	380	3,4	14	1,4	
129	Oudenbosch	78,6	9,9	21	<3	60	<10	10	0,2	88	25	24	8,4	28	33	75	<3	<10	<0,5	
145	Oudenbosch	74,3	7,6	12	<3	110	<10	10	0,25	70	19	19	7,8	23	28	56	<3	<10	<0,5	
149	Oudenbosch	74,2	6,2	11	<3	110	<10	10	0,16	160	32	20	8,3	17	24	100	<3	<10	<0,5	
153	Oudenbosch	83,4	3,9	4,8	<3	200	<10	6,2	0,2	110	22	8,1	3,3	<15	14	55	<3	<10	<0,5	
158	Oudenbosch	72,5	7,6	16	<3	280	<10	14	0,25	97	58	26	8,9	25	29	120	<3	<10	<0,5	
160	Oudenbosch	74,6	6,9	16	<3	170	<10	15	0,22	200	49	21	8,2	24	30	130	<3	23	<0,5	

**D Gespecificeerde versus berekende aantoonbaarheidsgrenzen (mg/kg)**

Test materiaal	Technische specificatie – Cag - NITON			Dit onderzoek						
	Meettijd (min)	SiO <sub>2</sub> (vrij van interferentie)	SRM (bodem matrix)	Gebruikte praktijk-monsters	Meettijd (min)	n	Cag	Meettijd (min)	n	Cag
<b>V</b>	1	20	70	Alle <LOD	0,5	150	59-237	-	-	-
<b>Cr</b>	1	65	85	Alle <LOD	0,5	128	50-75	-	-	-
<b>Co</b>	1	40	260	Alle <LOD	0,5	90	51-452	1,0	68	31-132
<b>Ni</b>	1	50	65	Alle <LOD	0,5	67	36-47	1,0	66	23-39
<b>Cu</b>	1	25	35	Alle <LOD en Cu≤20	0,5	10	14-39	1,0	48	12-20
<b>Zn</b>	1	15	25	Alle <LOD En Zn≤20	0,5	-	-	1,0	1	8
<b>As</b>	1	9	11	Alle <LOD	0,5	47	16-60	1,0	29	5-24
<b>Se</b>	1	6	20	Alle <LOD	0,5	86	8-21	1,0	70	5-16
<b>Mo</b>	1	9	15	Alle <LOD	0,5	90	4-8	1,0	68	4-5
<b>Cd</b>	1	10	12	Alle <LOD	1,0	150	4-18	-	-	-
<b>Sn</b>	1	20	30	Alle <LOD	1,0	72	6-27	-	-	-
<b>Sb</b>	1	30	30	Alle <LOD	1,0	105	7-32	-	-	-
<b>Ba</b>	1	90	100	Alle <LOD	1,0	28	19-35	-	-	-
<b>Hg</b>	1	7	10	Alle <LOD	0,5	81	6-15	1,0	70	4-9
<b>Pb</b>	1	8	13	Alle <LOD en Pb≤10	0,5	-	-	1,0	6	5-9

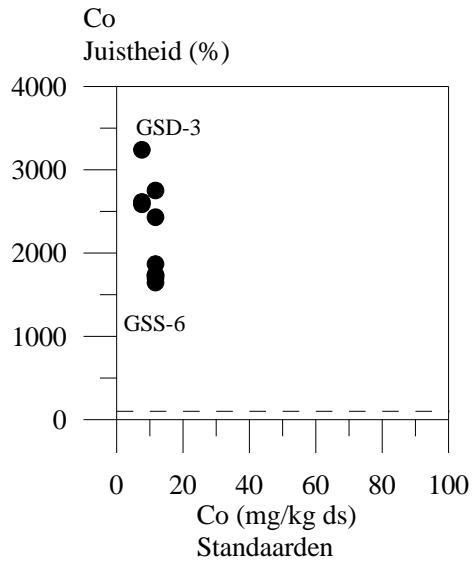
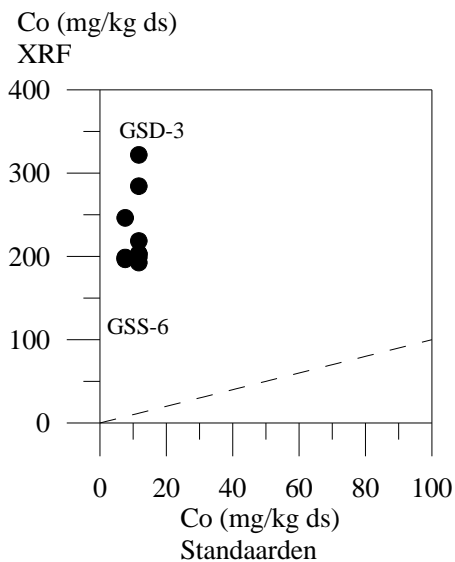
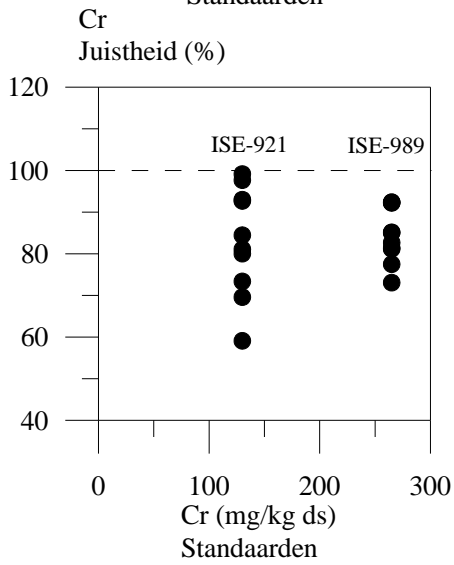
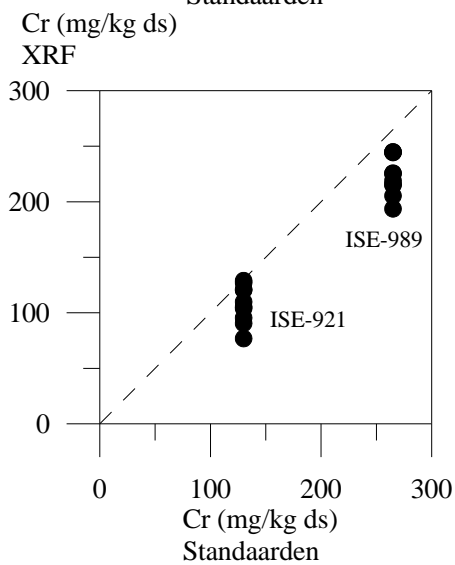
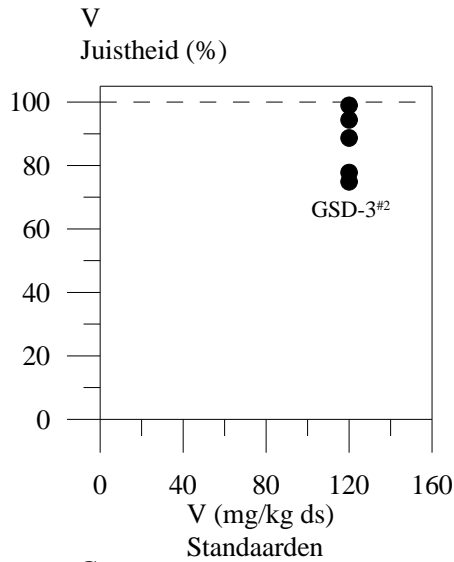
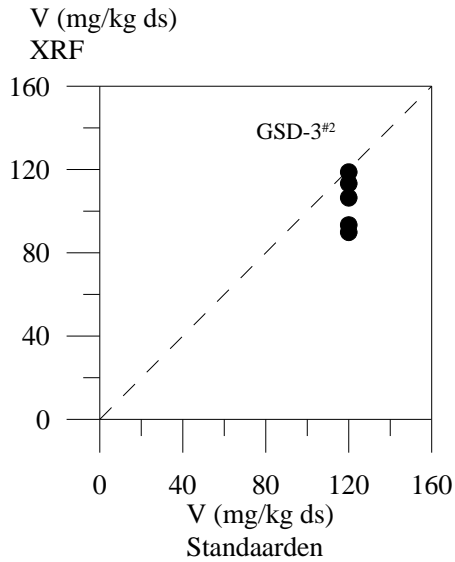
A/S = Applicatie specifiek

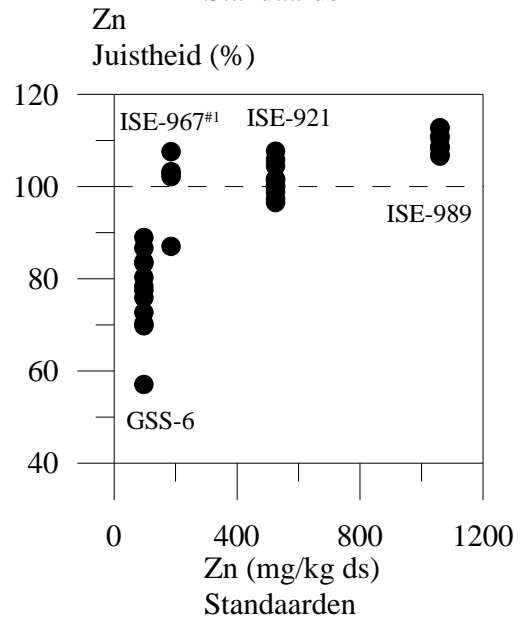
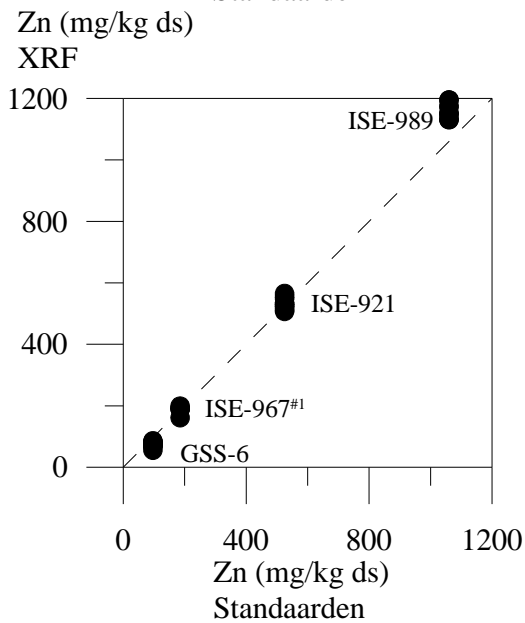
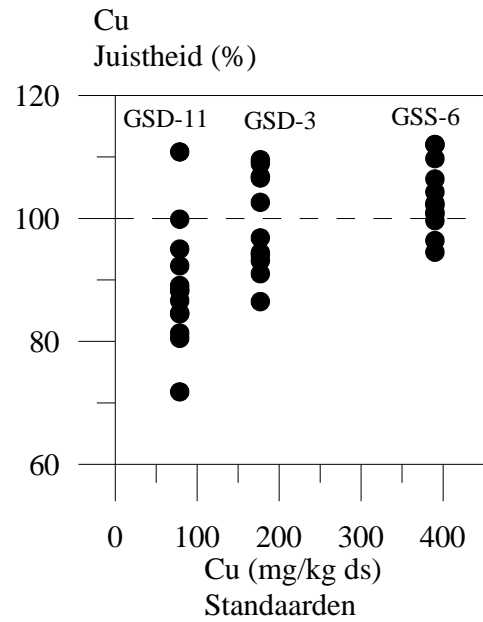
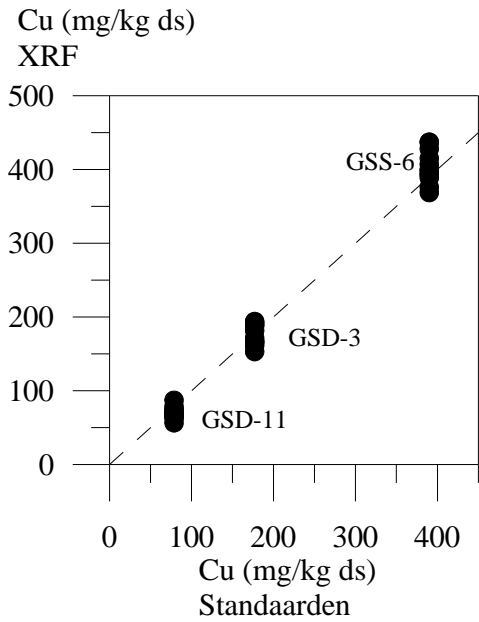
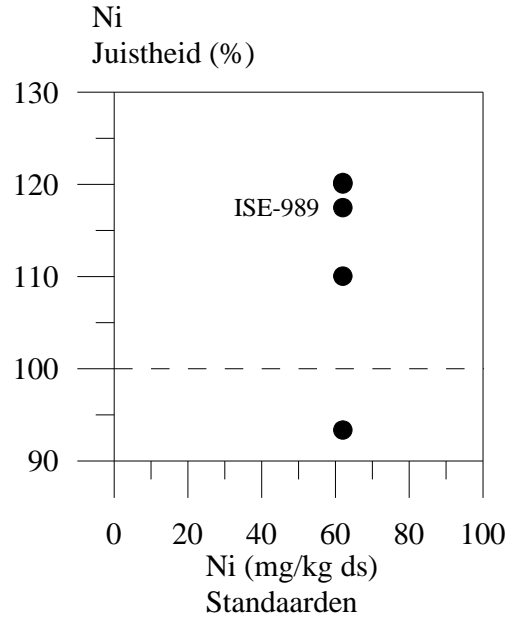
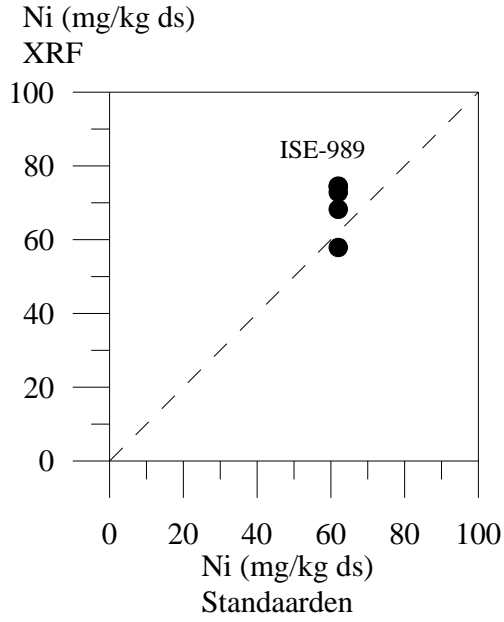
Aantoonbaarheidsgrenzen in mg/kg (3STD), NITON XL3t 600 Series

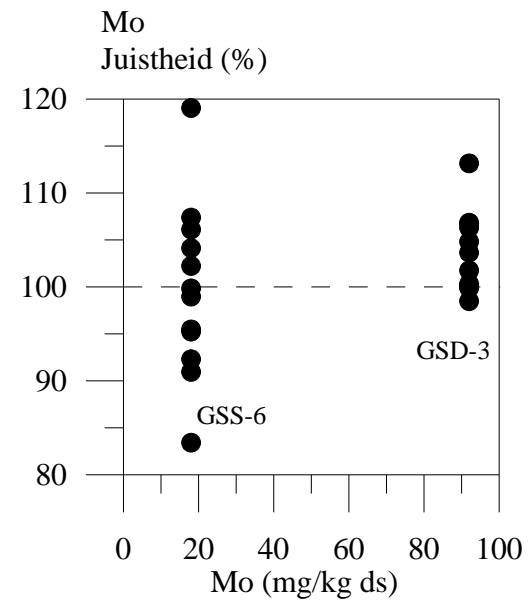
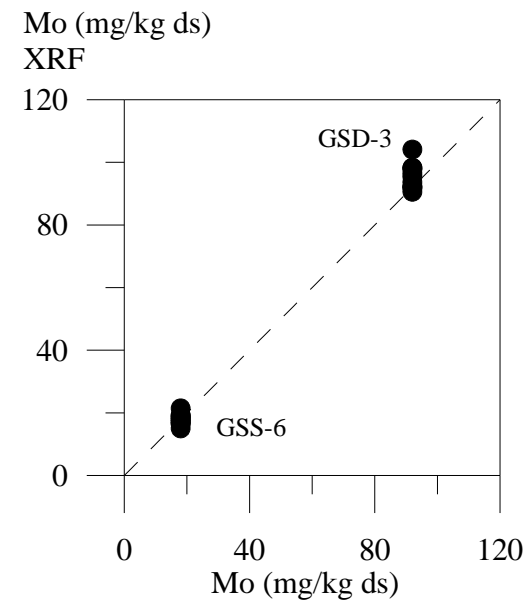
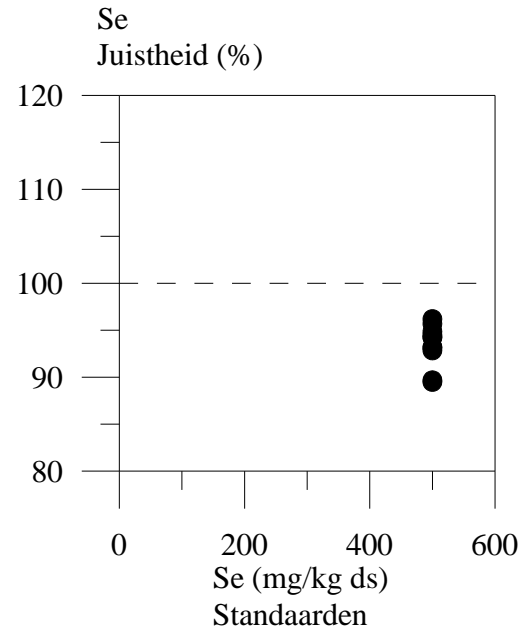
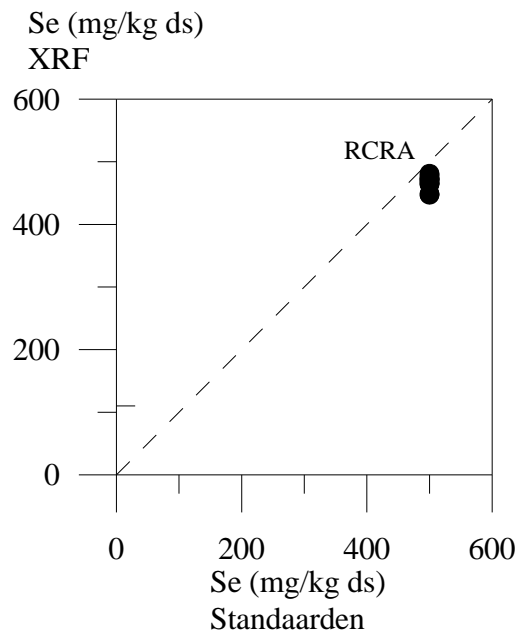
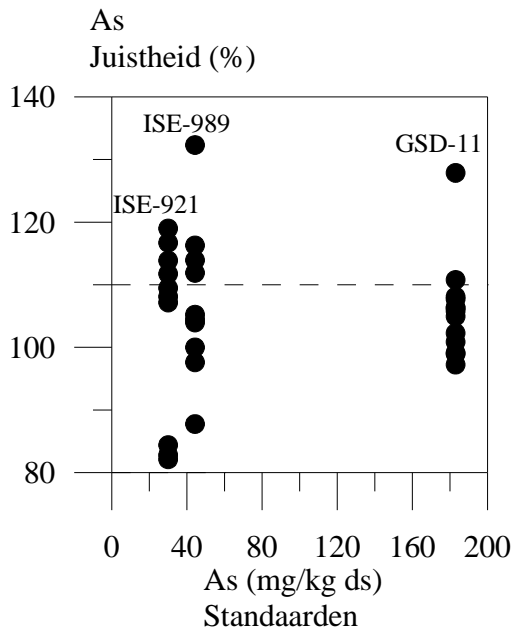
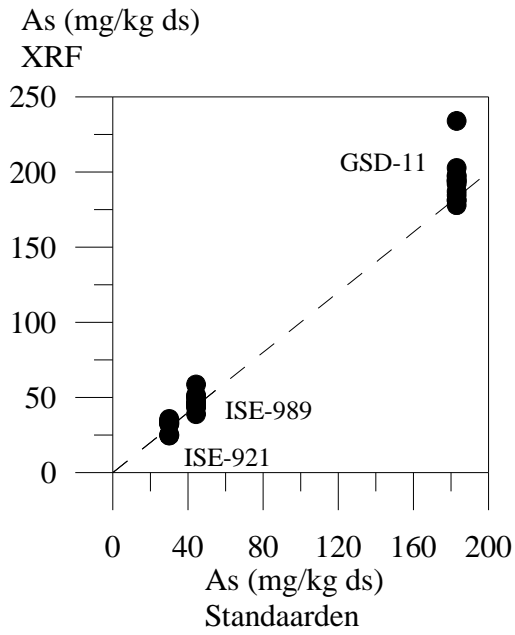


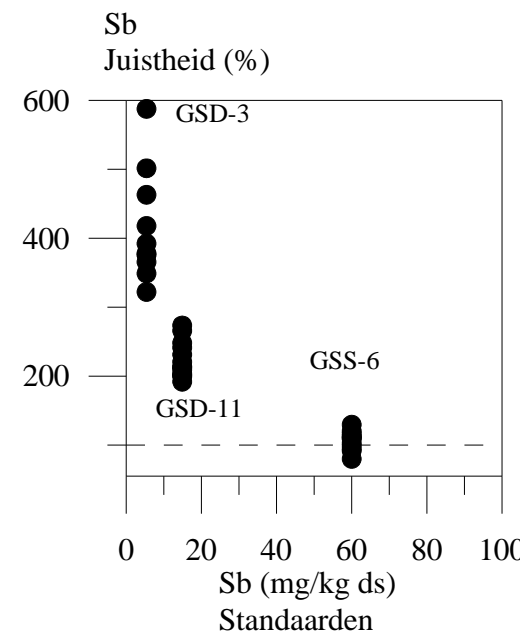
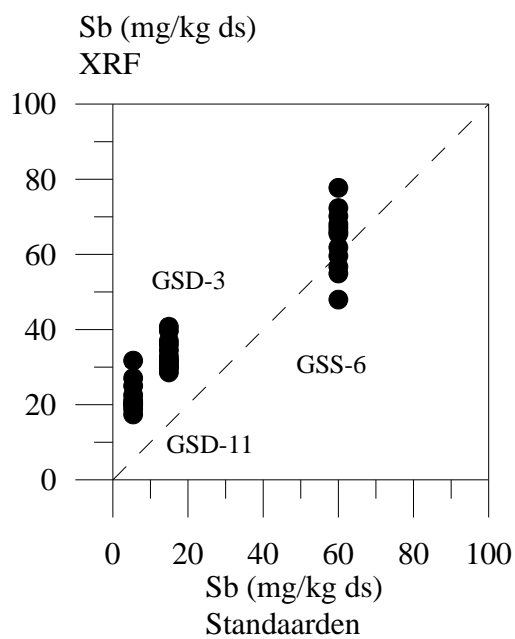
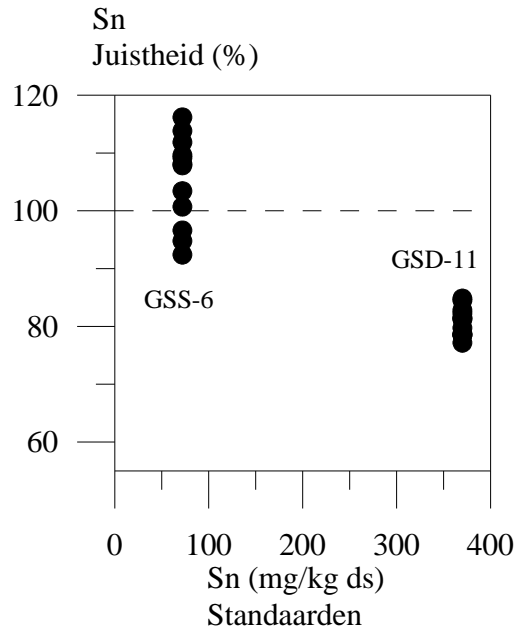
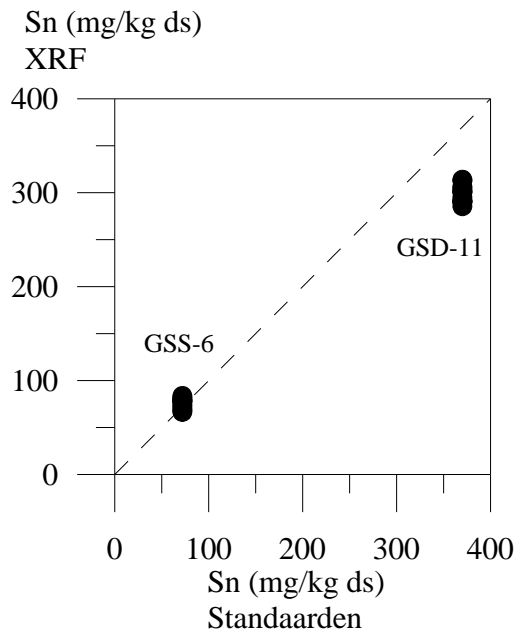
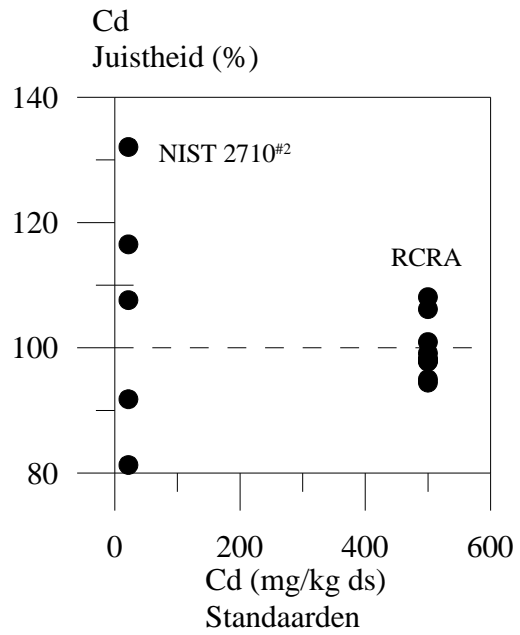
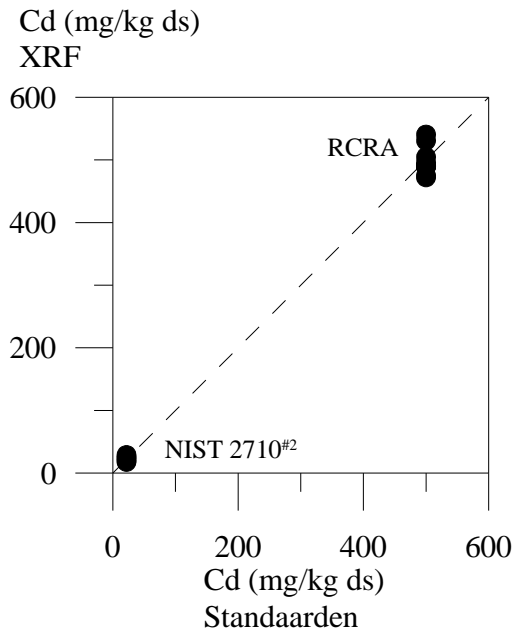
# E Gecertificeerde waarden versus de gemeten waarden en berekende juistheden.

## E.1 Onderhavig onderzoek

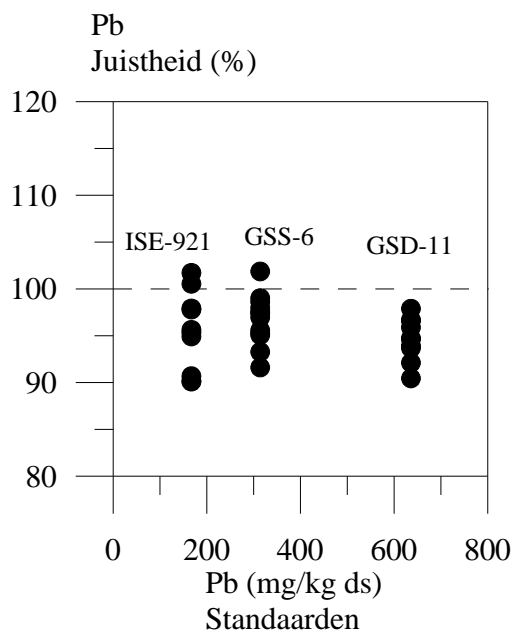
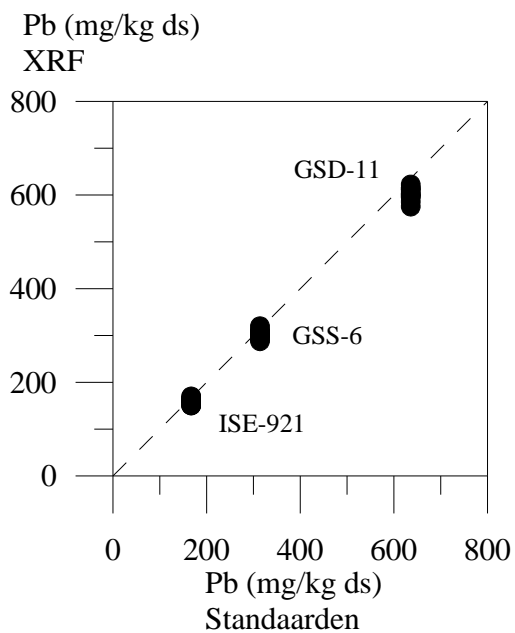
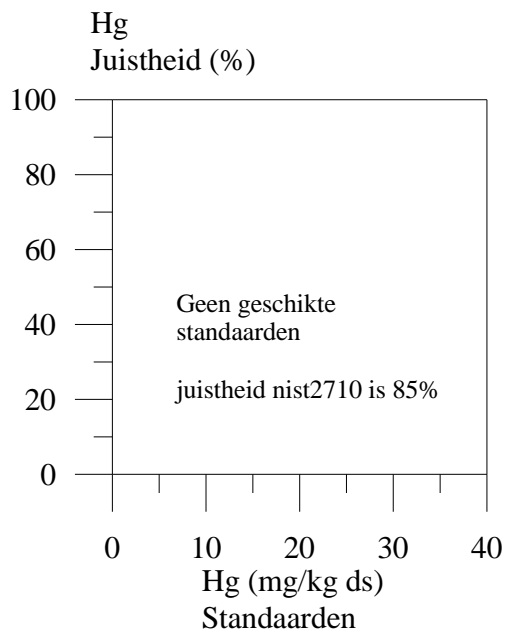
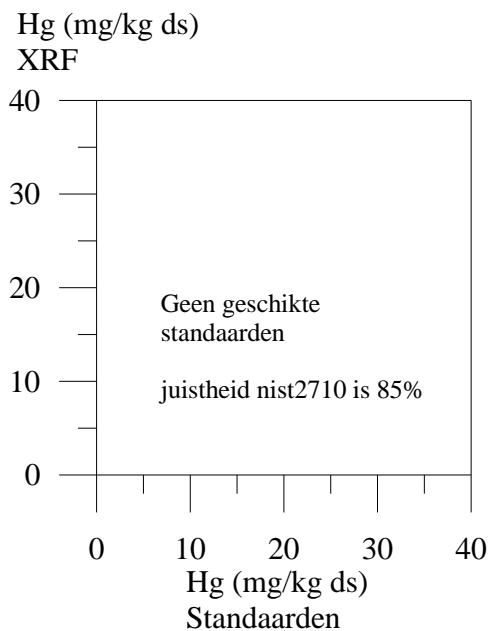
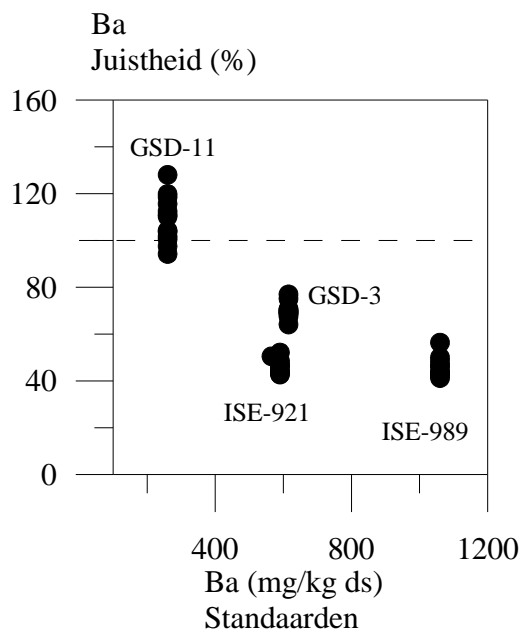
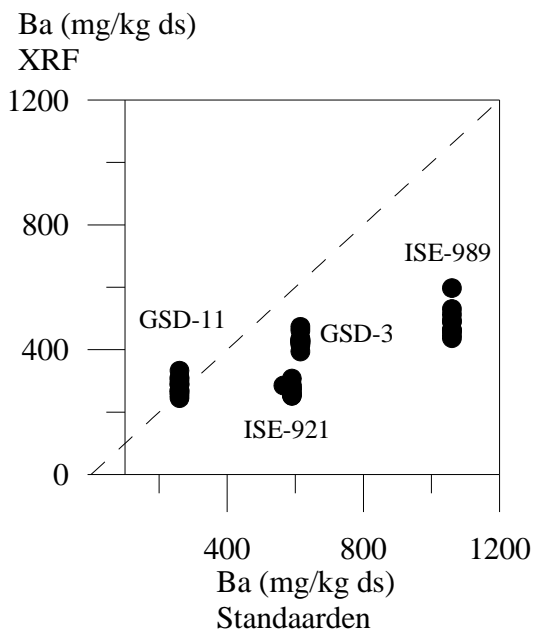




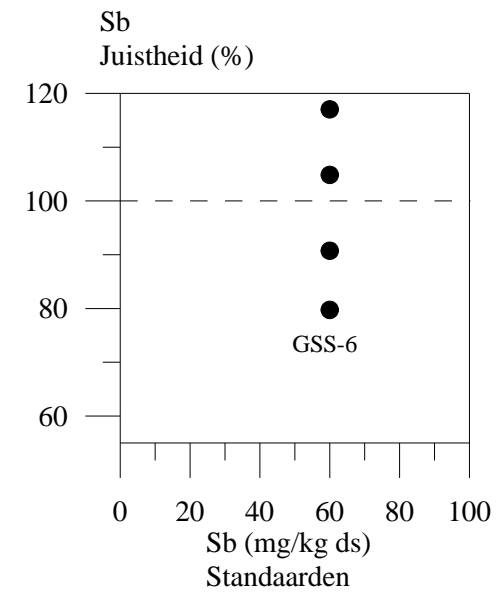
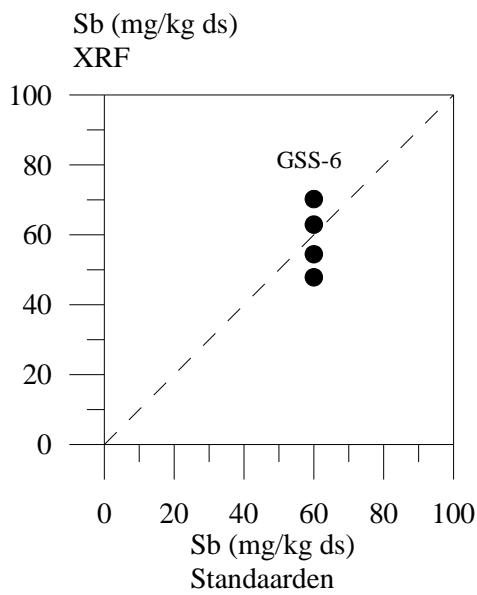
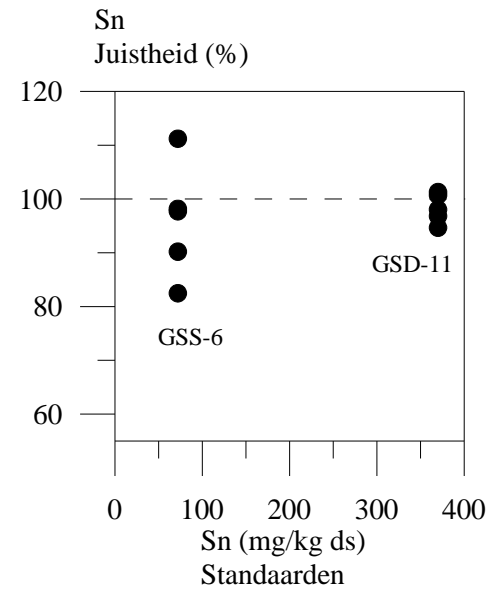
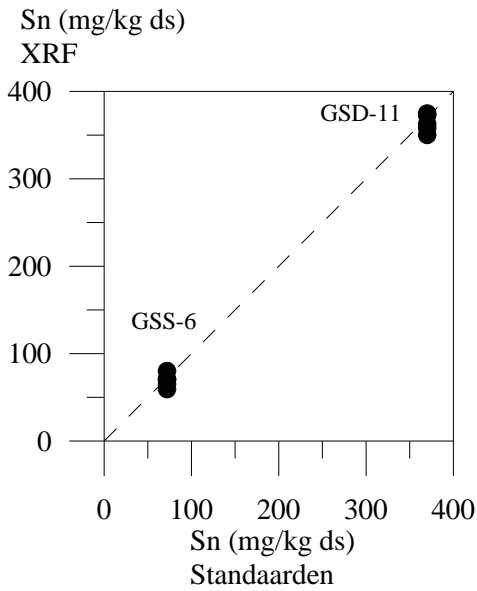
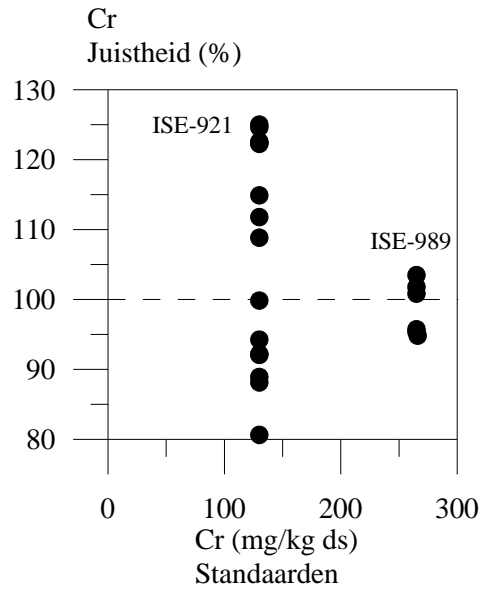
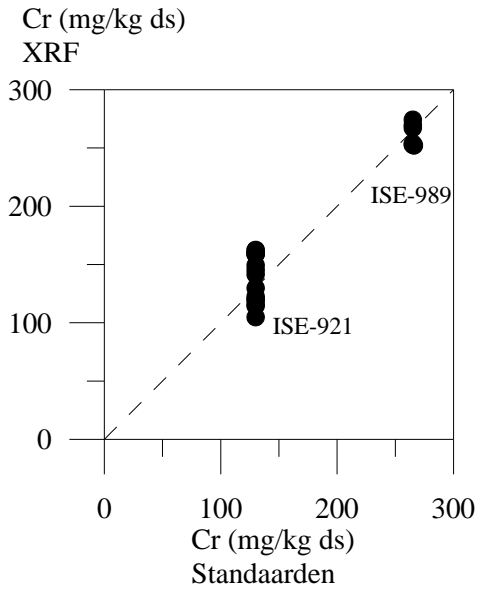


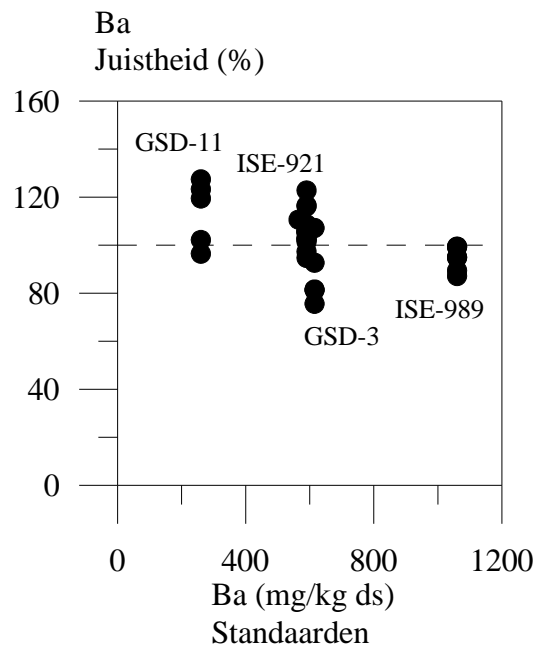
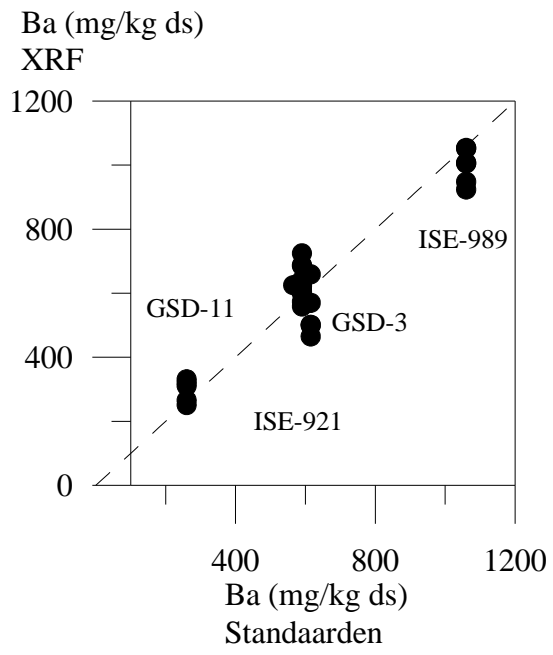




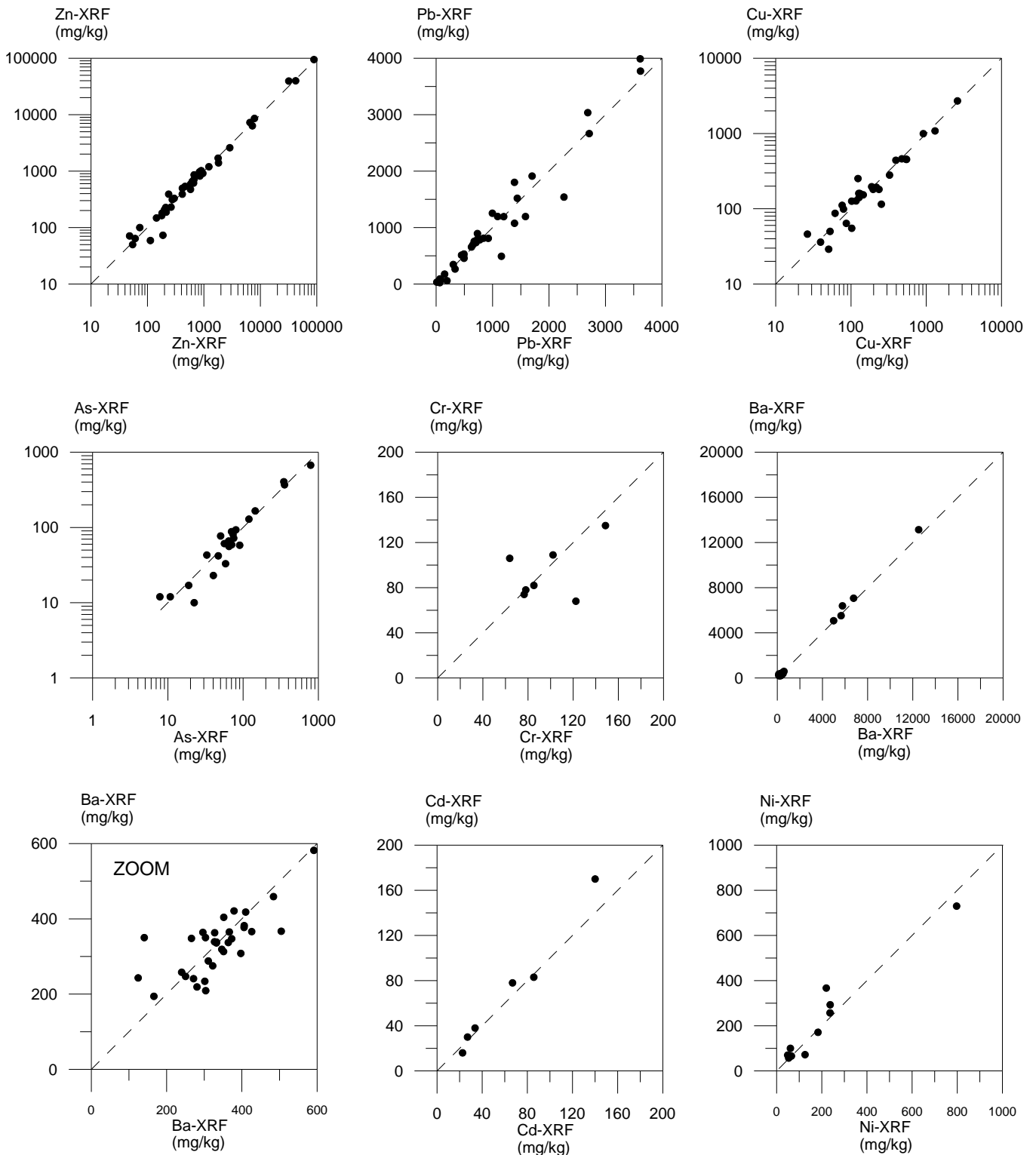


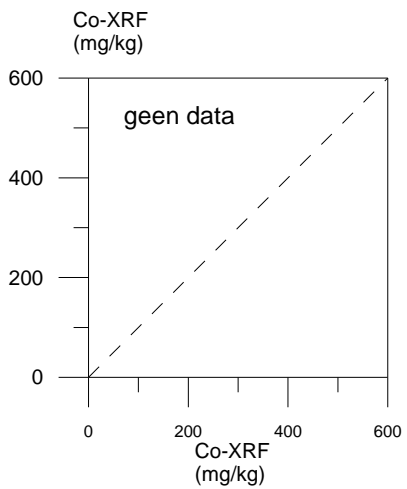
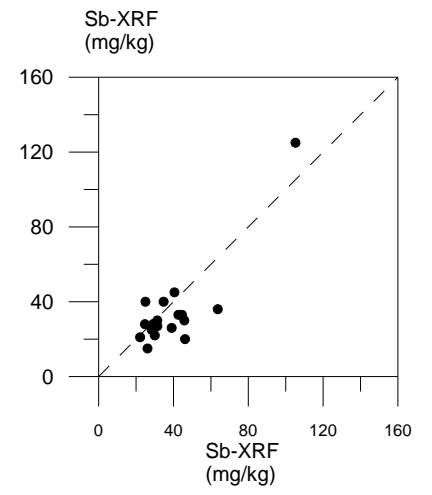
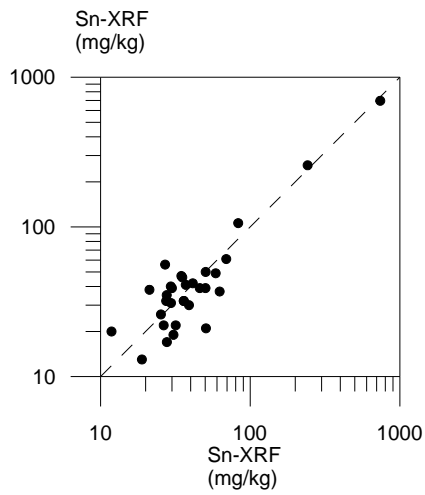
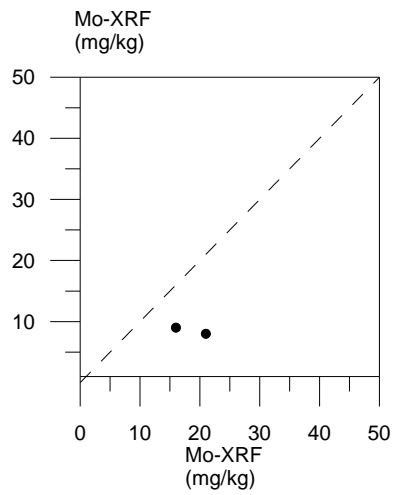
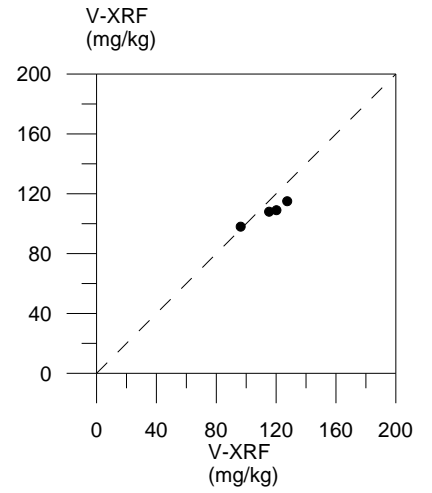
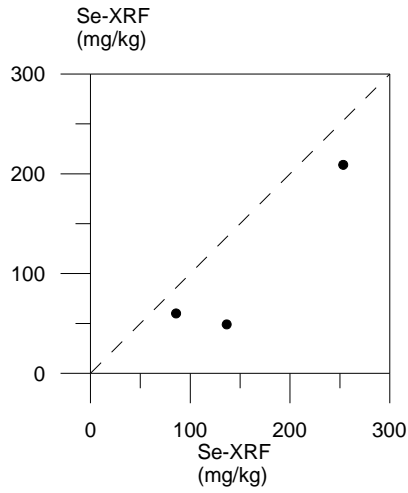
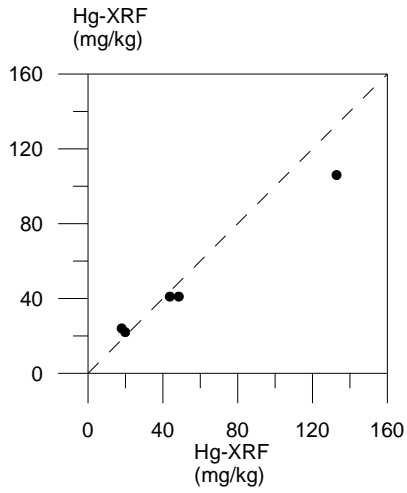
**E.2 Onderzoek GeoConnect (2009-b)**



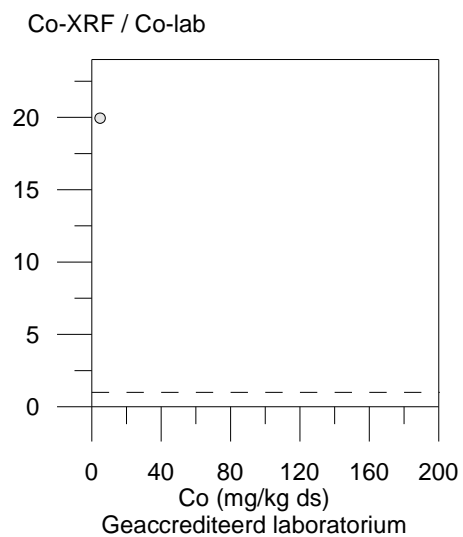
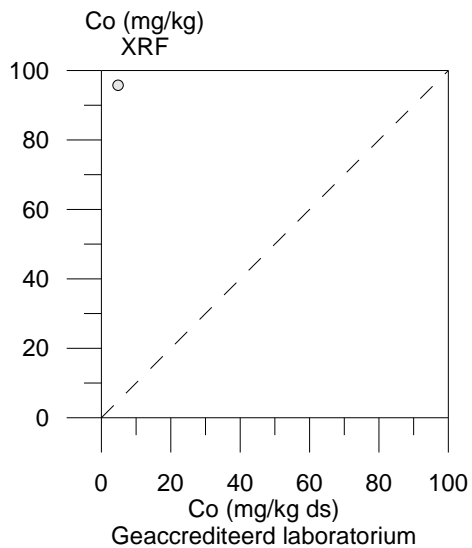
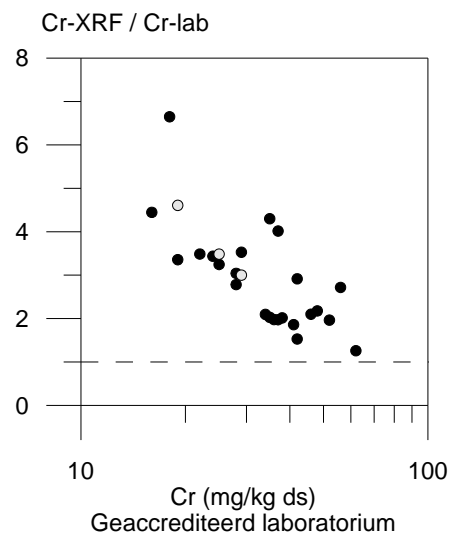
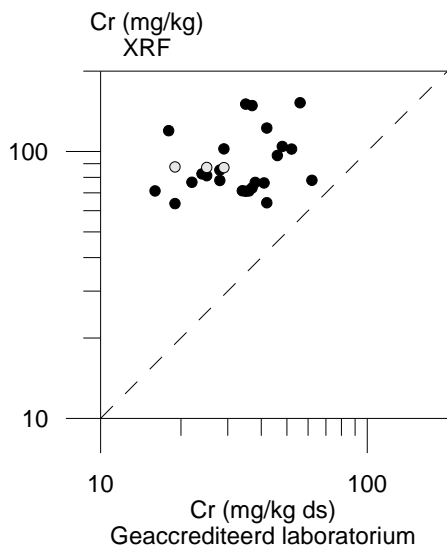
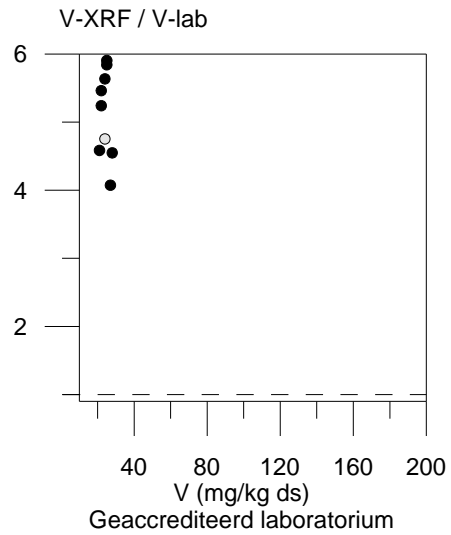
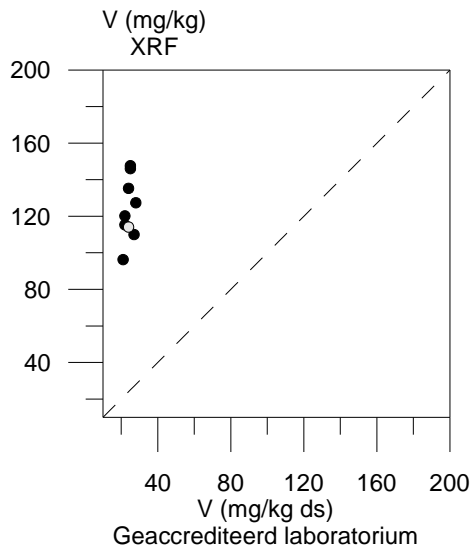


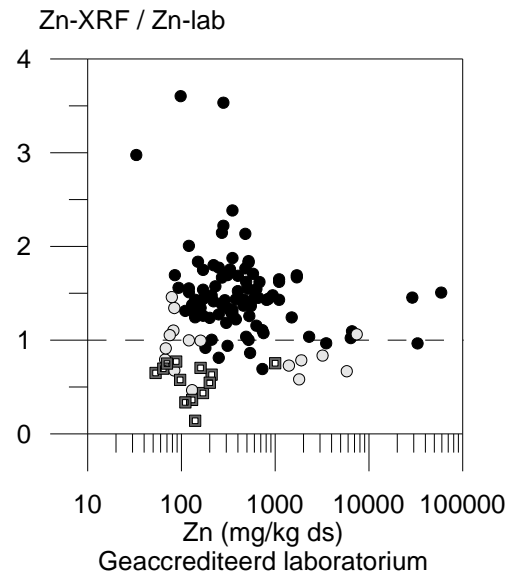
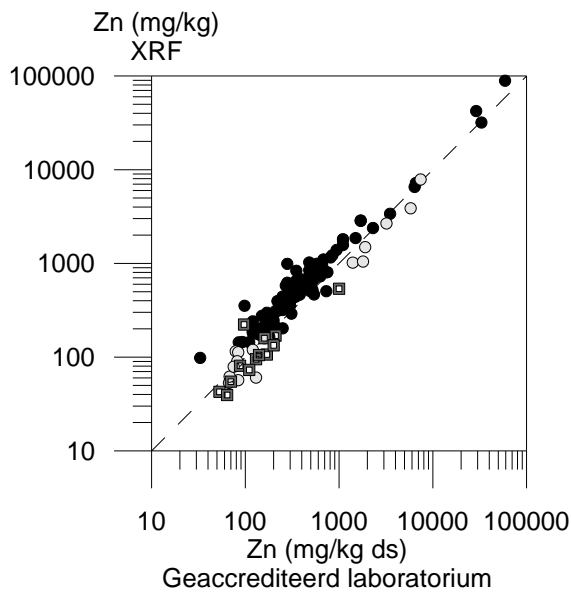
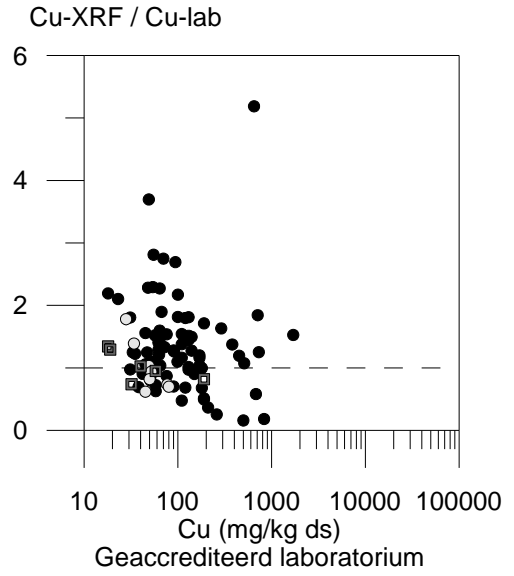
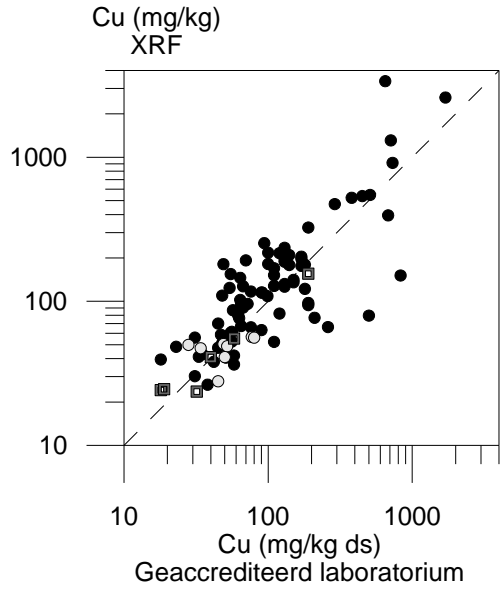
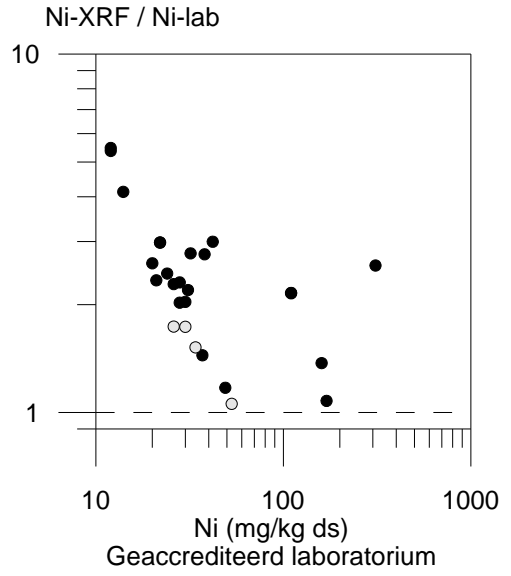
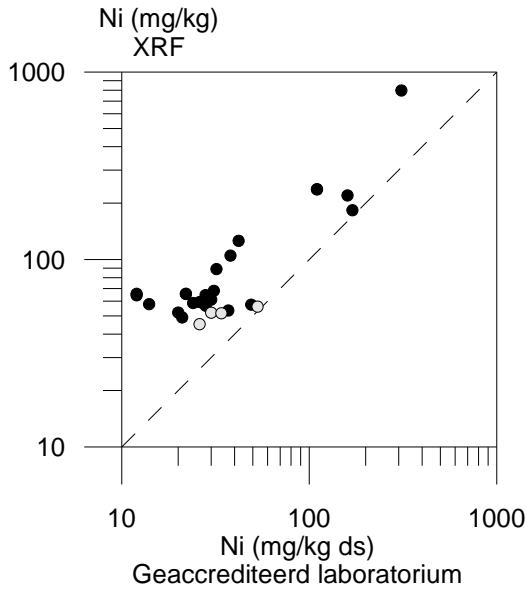
## F Precisie: resultaten van de duplobepalingen

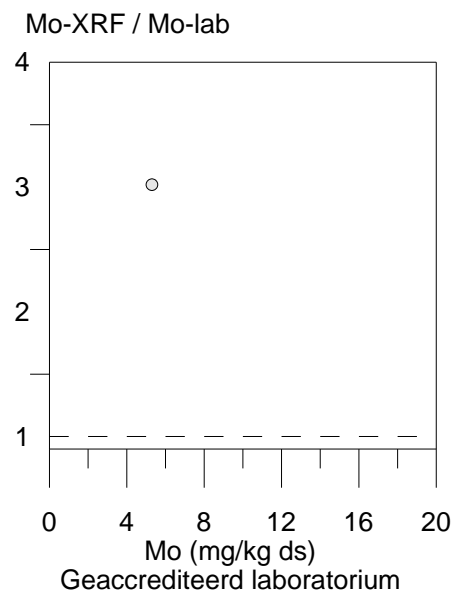
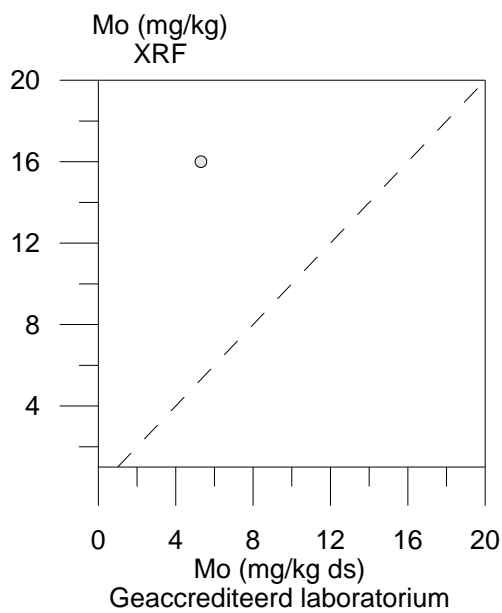
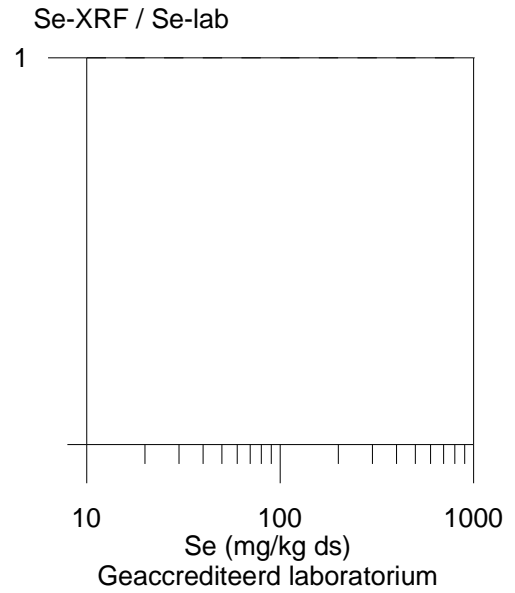
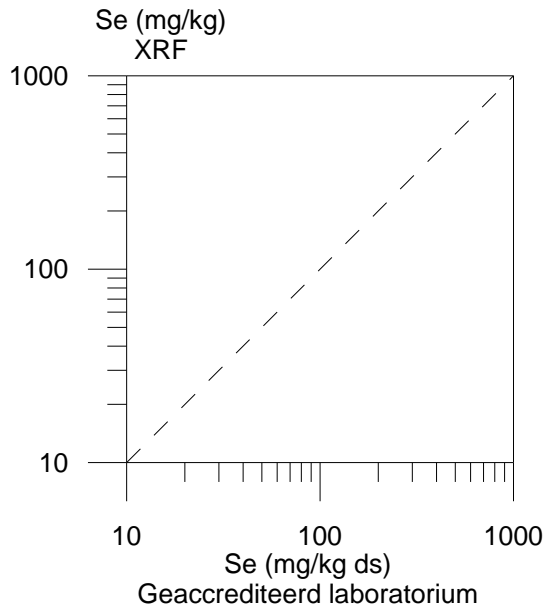
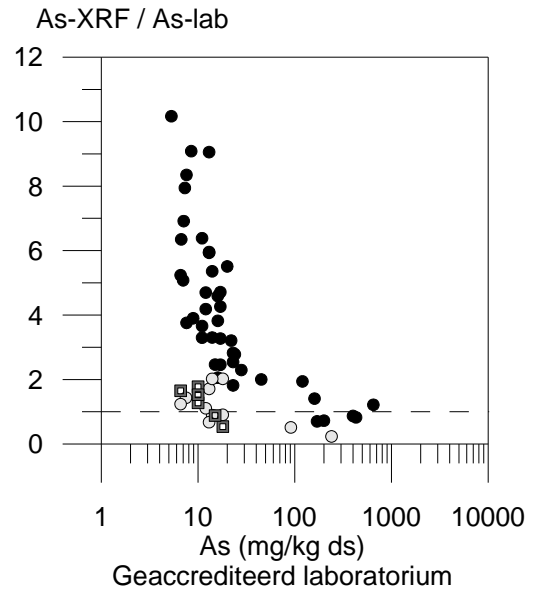
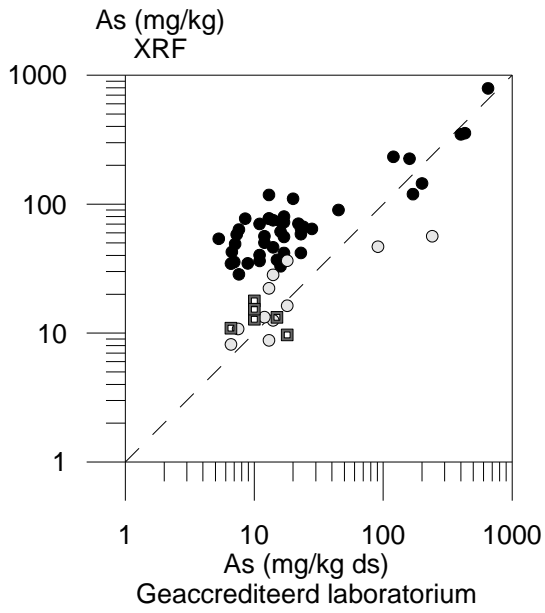




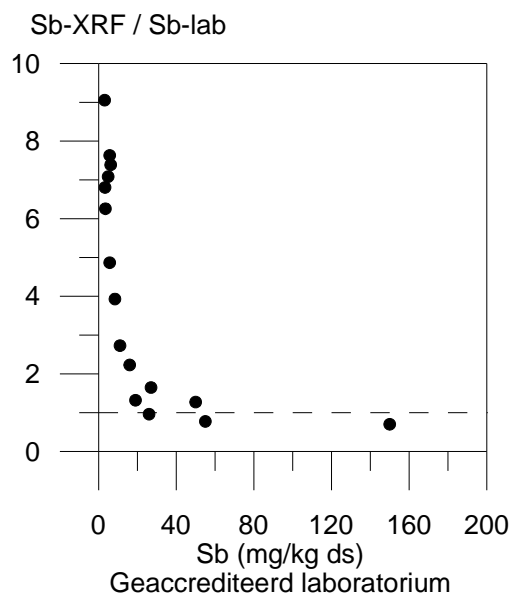
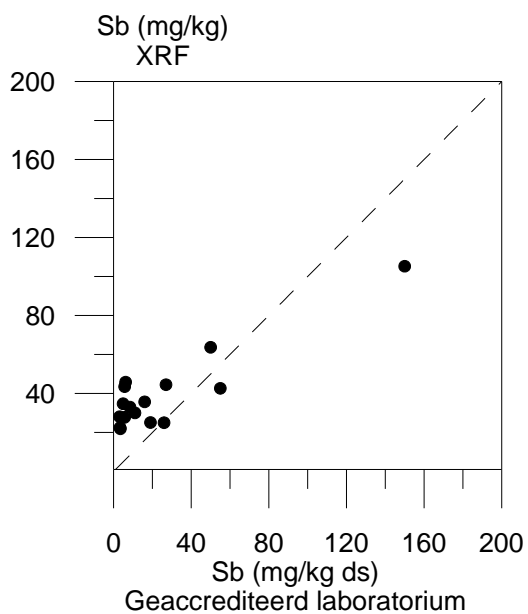
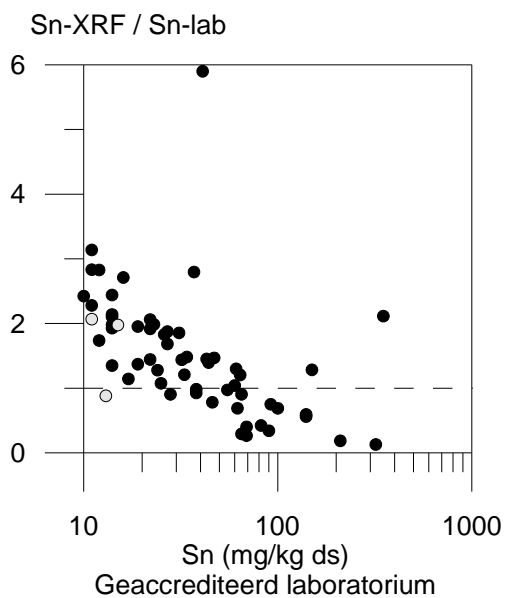
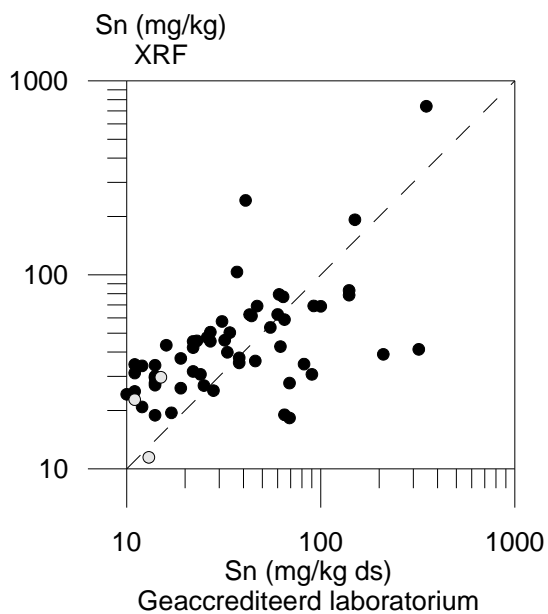
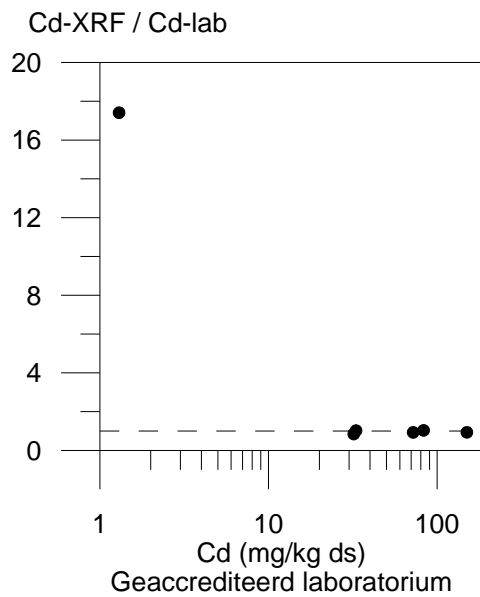
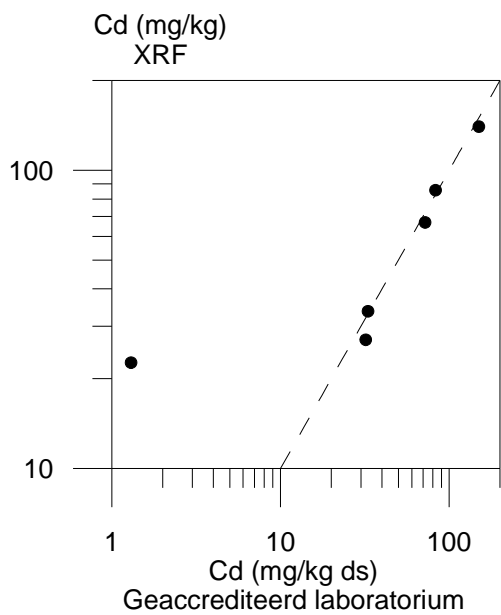
**G Elementgehaltes geaccrediteerd laboratorium versus elementgehaltes handheld XRF • RIVM project (gedroogde monsters); ● Grontmij project (veldvochtige monsters) en ■ Markhave project (veldvochtige monsters).**

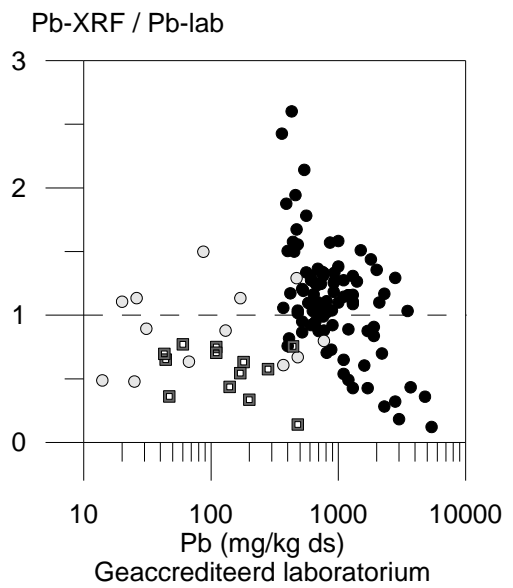
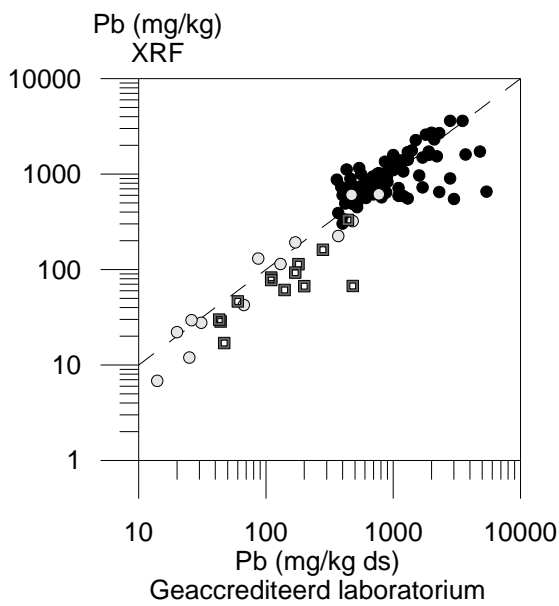
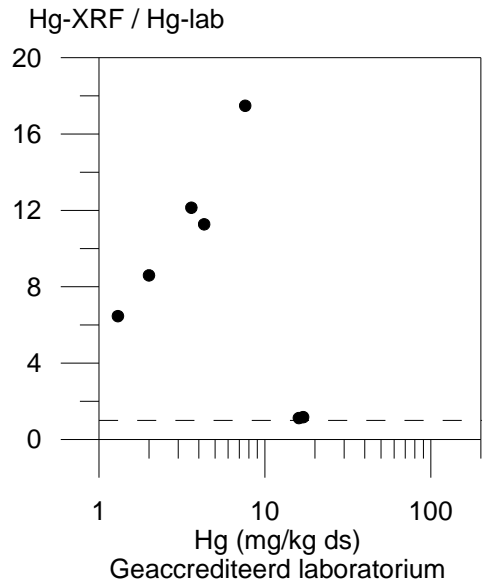
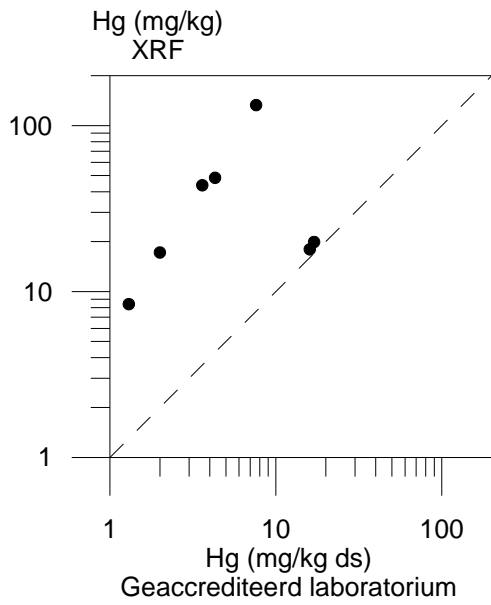
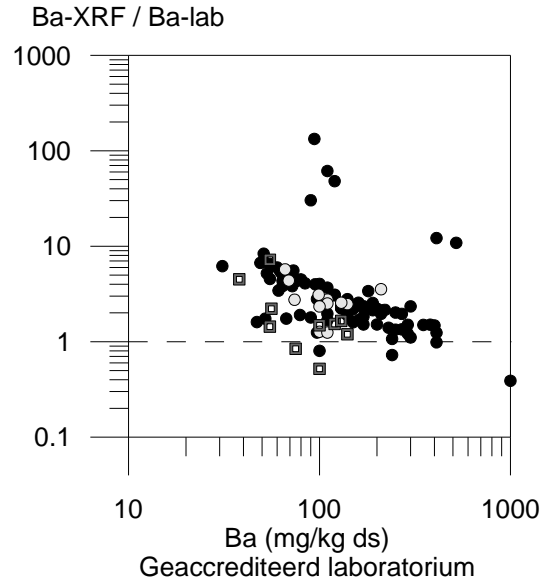
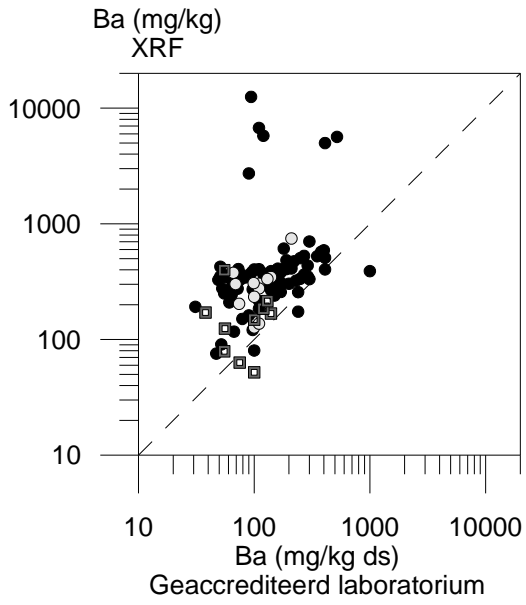














## H Resultaten lineaire regressie

Parameter	n	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R <sup>2</sup>	Uitbijter <sup>#1</sup> (monster nr.)
V	<10				
Cr	26	-0,01 ↔ 0,55 (0,27)	1,10 ↔ 1,97 (1,54)	0,14	12
Co	<10				
Ni	27	0,51 ↔ 1,08 (0,80)	0,54 ↔ 0,89 (0,71)	0,73	-
Cu	88	-0,03 ↔ 0,36 (0,17)	0,85 ↔ 1,05 (0,95)	0,81	8, 35, 36, 38, 52, 58
Zn	115	-0,02 ↔ 0,23 (0,11)	0,95 ↔ 1,04 (1,00)	0,94	8, 55, 56, 97
As	59	0,45 ↔ 0,77 (0,61)	0,68 ↔ 1,11 (0,90)	0,50	107 (veen)
Se	<10				
Mo	<10				
Cd	<10				
Sn	52	0,47 ↔ 0,84 (0,66)	0,55 ↔ 0,79 (0,67)	0,71	1, 14, 22, 34, 35, 72, 76, 87
Sb	16	1,10 ↔ 1,45 (1,28)	0,11 ↔ 0,40 (0,25)	0,50	-
Ba	103	0,28 ↔ 0,56 (0,42)	1,31 ↔ 1,89 (1,60)	0,26	8, 46, 69, 70, 74, 75, 76, 88, 117
Hg	<10				
Pb	108	-0,35 ↔ -0,01 (-0,18)	1,00 ↔ 1,13 (1,07)	0,92	22, 35, 38, 53, 55, 63, 78, 110, 122, 153

<sup>#1</sup>Grubbs' test



## I Resultaten multivariatie statistiek: significante storende factoren

Log element-lab = constante + droge stof + log humus + log lutum + log element-HXRF + log overig

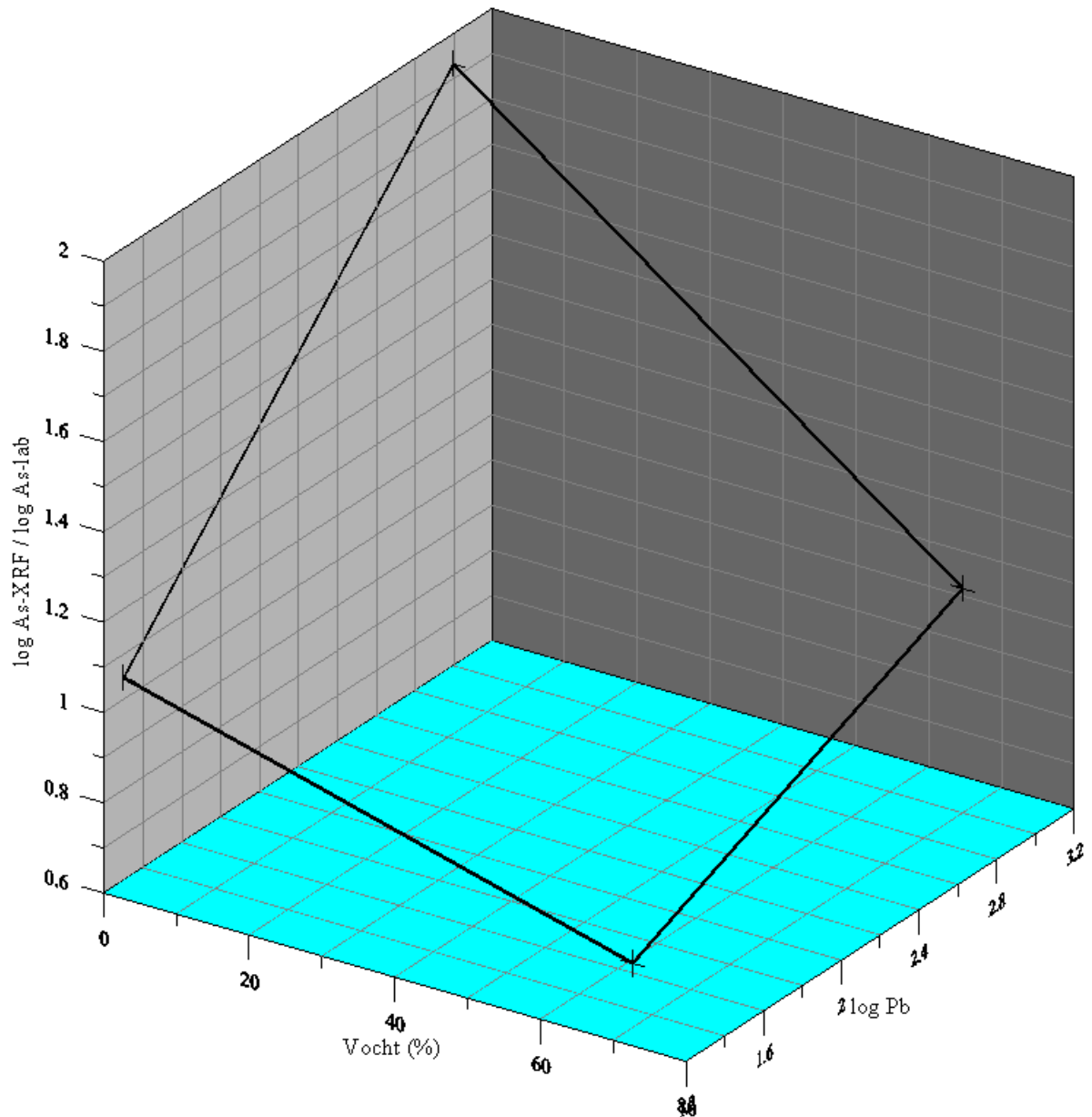
Storende invloeden / Log element lab	Constante <sup>#1</sup>	Droge stof	Log humus	Log lutum	Log element HXRF	Log overig	R <sup>2</sup>
V	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Cr	-	-	-	-	-	n.o.	0,14
Co	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Ni	-0,399	-	-	-	1,026145	n.o.	0,73
Cu	0,318216	-	-0,187871	-	0,87695	n.o.	0,83
Zn	-0,08759	0,008852	-0,130589	-	1,006063	n.o.	0,97
As	-0,262796	(0,008311)	-	-	1,464482	Pb: - 0,378868	0,75
Se	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Mo	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Cd	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Sn	-0,27183	-	-	-	1,064621	n.o.	0,71
Sb	-1,98148	-	-	-	1,97656	n.o.	0,50
Ba	-0,405466	-	0,407706	-	0,888949	n.o.	0,45
Hg	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Pb	0,382710	-	-	-	0,859234	n.o.	0,92
<b>Labgehalten in mg/kg ds omgerekend naar labgehalten op basis van veldvochtige monsters in mg/kg.</b>							
Zn	-0,079045	0,003541	-0,131818	-	1,004096	n.o.	0,97
As	-0,199617	(0,001729)	-	-	1,447099	Pb: - 0,387082	0,75

#1 Niet per definitie significant

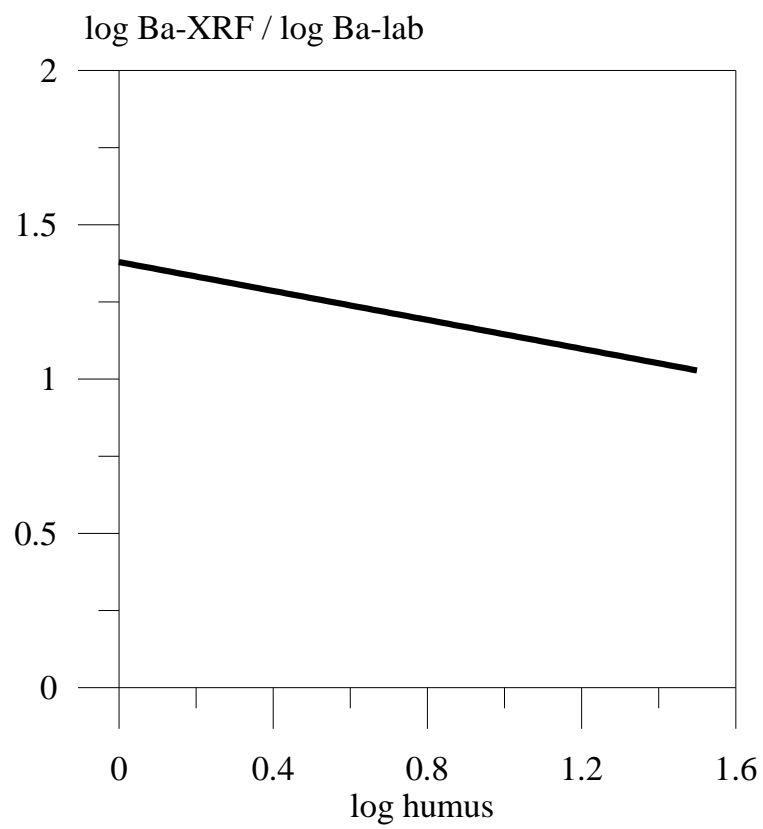
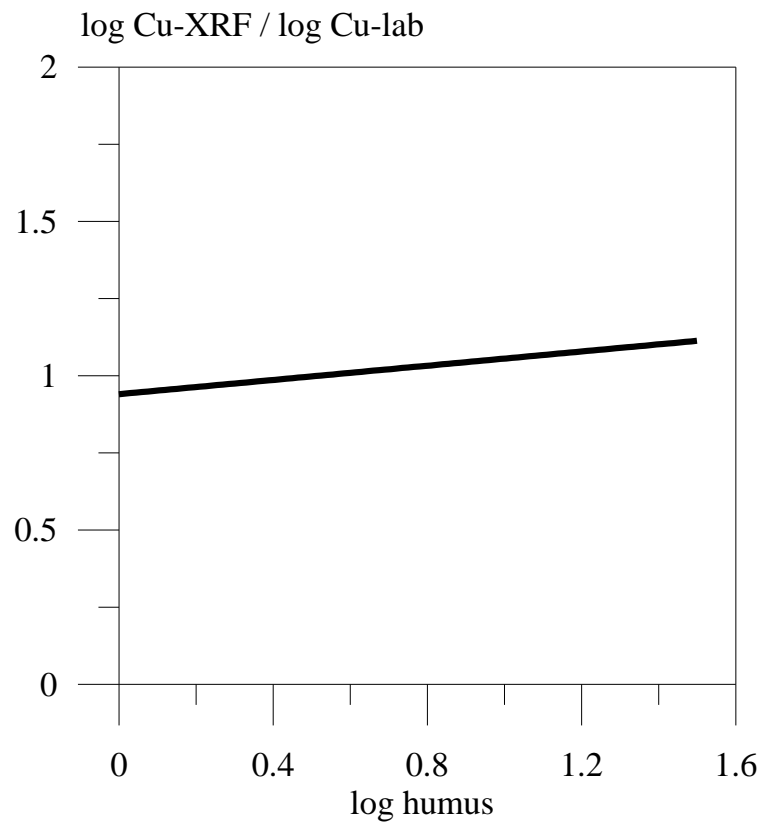
n.o. = niet onderzocht (n<10)



**J Storende factoren vs. HXRF elementgehalten gedeeld door elementgehalten geaccrediteerd laboratorium.** (Voor As=30 mg/kg ds; Cu=50 mg/kg ds en Ba=300 mg/kg ds)







# **DEMO-X**

## **Deelrapport fase 5 'Eindrapport'**