



Richtlijn 2400 **Metingen geofysische en on site meettechnieken**

SIKB-Handreiking 2401

Handreiking **Uitvoering metingen met de** **Handheld XRF**

Colofon

Eigendomsrecht

Deze handreiking is opgesteld in opdracht van en uitgegeven door de Stichting Infrastructuur Kwaliteitsborging Bodembeheer (SIKB). Het Centraal College van Deskundigen (CCvD) en Accreditatiecollege Bodembeheer, ondergebracht bij SIKB, beheert deze handreiking inhoudelijk. De actuele versie van deze handreiking staat op de website van SIKB (www.sikb.nl) en is op elektronische wijze tegen ongewenste aanpassingen beschermd. Het is niet toegestaan om wijzigingen aan te brengen in de originele en door het CCvD en Accreditatiecollege Bodembeheer goedgekeurde en vastgestelde teksten met het doel hieraan rechten te (kunnen) ontlenen.

Vrijwaring

SIKB is behoudens in geval van opzet of grove schuld niet aansprakelijk voor schade die bij de gebruiker of derden ontstaat door het toepassen van dit document.

© Copyright 2025 SIKB

Overname van tekstdelen is toegestaan met bronvermelding. Alle rechten berusten bij SIKB.

Bestelwijze

Dit document is in digitale vorm kosteloos te verkrijgen op bij SIKB (www.SIKB.nl).

Helpdesk/gebruiksaanwijzing

Voor vragen over inhoud en toepassing van dit document kunt u terecht bij SIKB.

Inhoudsopgave

1.	Inleiding.....	4
	1.1 Doel en onderwerp.....	4
	1.2 Reikwijdte.....	4
	1.3 Leeswijzer.....	5
2.	Samenhang met normatieve verwijzingen.....	6
3.	Termen, definities en afkortingen.....	7
	3.1 Termen en definities.....	7
	3.2 Afkortingen.....	8
4.	Geëiste prestatiekenmerken.....	9
5.	Opleidings- en ervaringseisen uitvoerder HXRF metingen.....	10
	5.1 Opleidingseisen uitvoerder HXRF metingen.....	10
	5.2 Ervaringseisen uitvoerder HXRF metingen.....	10
6.	Werkvoorbereiding.....	11
	6.1 Voorinformatie.....	11
	6.2 Toestellen en hulpmiddelen.....	12
7.	Monstername en monstervoorbehandeling.....	14
8.	Meetprocedure.....	15
9.	Kwaliteitscontrole.....	17
	9.1 Eerstelijnscontrole.....	17
	9.2 Tweedelijnscontrole.....	18
	9.3 Derdelijnscontrole.....	19
10.	Meetresultaten en berekeningen.....	20
11.	Meetrapport.....	21
	11.1 Kerngegevens.....	21
	11.2 Meetresultaten.....	21
12.	Referenties.....	22
	Bijlage A. Geëiste prestatiekenmerken van de HXRF spectrometers.....	23
	Bijlage B. Vochtcorrectie.....	32
	Bijlage C. Achtergrondinformatie handheld XRF.....	37
	Bijlage D. Factsheet prestaties handheld XRF.....	42

1. Inleiding

1.1 Doel en onderwerp

Geofysische en on-site meettechnieken worden binnen het werkterrein van milieuhygiënisch bodemonderzoek relatief weinig toegepast. Deze technieken hebben zich echter al wel bewezen binnen zowel bodemonderzoek als andere aanverwante werkvelden (o.a. archeologie, wegenbouw, materiaalidentificatie, etc.). Ze bieden kansen voor punt-, lijn- en vlakdekkende metingen, en voor het veel nauwkeuriger in kaart brengen van kenmerken en kwaliteiten van bodem en grondwater dan met de klassieke meettechnieken.

Om de kansen die geofysische en on-site meettechnieken bieden voor het werkterrein bodembeheer van SIKB te kunnen 'verzilveren', heeft SIKB handreikingen voor het uitvoeren van metingen met de volgende geofysische en on-site meettechnieken uitgebracht:

- Handheld Röntgen Fluorescentie XRF (HXRF);
- Multiparameter probes (MPP);
- Photo Ionisation Detector (PID).

De voorliggende handreiking beschrijft de eisen voor metingen met de Handheld XRF.

Röntgen Fluorescentie (XRF) is een snelle en betrouwbare methode voor de bepaling van het totaalgehalte van diverse metalen (o.a., Zn, Pb, Cu, As, Hg, Mo, Ba, Cr, Ni, Co, Cd, Cl, Sb, Sn en V). In de afgelopen 15 jaar is in diverse onderzoeken aangetoond dat metaalgehalten in bodems nauwkeurig, reproduceerbaar en betrouwbaar gemeten kunnen worden met handheld röntgen fluorescentie (HXRF) spectrometers uitgerust met een röntgenbuis van tenminste 40kV [onder andere ref. 1 t/m 7].

Doel van deze handreiking

Dit document is ontwikkeld om een goede uitvoering te bevorderen bij het meten van metalen in bodems met een HXRF bij milieuhygiënisch bodemonderzoek. Door de gestelde eisen op te volgen wordt de kans op milieuschade door onbetrouwbare onderzoeksresultaten verkleind.

Doelgroepen

Veldwerkbureaus/adviesbureaus kunnen door het volgen van de eisen in deze handreiking zorgen voor een kwalitatief goede uitvoering van HXRF-metingen, waardoor de analyseresultaten van de HXRF-metingen betrouwbaar zijn.

Opdrachtgevers kunnen bij het uitzetten voor een opdracht waarin toepassing van de HXRF voor bodemonderzoek is gewenst, aangeven dat het HXRF volgens deze handreiking uitgevoerd moet worden.

1.2 Reikwijdte

De in dit document beschreven eisen hebben betrekking op HXRF-metingen in het kader van milieuhygiënisch bodemonderzoek.

Voor bepaling van diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen met een HXRF zijn SIKB handreiking 8102 (onderzoeksstrategie) en 8103 (HXRF-metingen) opgesteld. Deze handreiking is niet van toepassing op deze bepaling.

1.3 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 beschrijft de samenhang met normatieve verwijzingen. Hoofdstuk 3 geeft een toelichting op de gebruikte termen, definities en afkortingen in deze handreiking.

De hoofdstukken 4 t/m 11 beschrijven de eisen voor toepassing van de handheld XRF. Deze eisen hebben betrekking op:

- 1) De geëiste prestatiekenmerken (hoofdstuk 4);
- 2) De opleidings- en ervaringseisen (uitvoerder HXRF metingen) (hoofdstuk 5);
- 3) De werkvoorbereiding (hoofdstuk 6);
- 4) De monstername en monstervoorbehandeling (hoofdstuk 7);
- 5) De meetprocedure (hoofdstuk 8);
- 6) De kwaliteitscontrole (hoofdstuk 9);
- 7) Meetresultaten en berekeningen (hoofdstuk 10);
- 8) Meetrapport (hoofdstuk 11).

De overige eisen en informatie zijn, ter bevordering van de leesbaarheid, opgenomen in de bijlagen van onderhavig document.

2. Samenhang met normatieve verwijzingen

Nederlandse en internationale normen

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

Besluit basisveiligheidsnormen stralingsbescherming (Bbs). Besluit van 6 februari 2018.
(<http://wetten.overheid.nl>)

NEN 6603: 2010 *Milieu en voedingsmiddelen – Eerstelijnscontrole met controlekaarten voor chemische en microbiologische analyses*

NEN 7777:2012 *Milieu en voedingsmiddelen – Prestatiekenmerken van meetmethoden*

NEN 7779: 2018 *Milieu – Meetonzekerheid*

NEN-EN 16179: 2012 *Slib, behandeld bioafval en bodem – Richtlijn voor monstervoorbehandeling*

Normatieve documenten in beheer bij SIKB

AS SIKB 2000: 2014 *Veldwerk bij milieuhygiënische bodem- en waterbodemonderzoek.*

BRL SIKB 2000: 2022 *Veldwerk bij milieuhygiënische bodem- en waterbodemonderzoek.*

AS SIKB 3000: 2016 *Laboratoriumanalyse voor grond-, grondwater- en waterbodemonderzoek.*

SIKB Protocol 2001 *Plaatsen van handboringen en peilbuizen, maken van boorbeschrijvingen, nemen van grondmonsters en waterpassen*

SIKB Protocol 2002 *Het nemen van grondwatermonsters*

SIKB Protocol 2003 *Veldwerk bij milieuhygiënisch waterbodemonderzoek*

3. Termen, definities en afkortingen

3.1 Termen en definities

Voor de toepassing van dit document gelden de volgende termen en definities:

Aantoonbaarheidsgrens

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

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

Bias

Gemiddeld verschil tussen het meetresultaat en de referentiewaarde voor een groot aantal monsters (bijvoorbeeld standaard referentiematerialen of rondzendmaterialen met consensuswaarden). [ontleend aan NEN 7777]

Controlemonster

Monster (of monsters) waarmee de kwaliteitscontrole wordt uitgevoerd. Dit kunnen zowel standaard referentiematerialen, monsters met consensuswaarde, additie aan praktijkmonsters of synthetische laboratoriummonsters zijn.

Correctie factor

Numerieke factor waarmee het ongecorrigeerde meetresultaat wordt gecorrigeerd om een systematische afwijking te compenseren. [ontleend aan NEN 7777]

Geschatte limietwaarde:

Waarde van een prestatiekenmerk, verkregen uit eerder validatieonderzoek of uit andersoortige schattingen, die beoogt een limietwaarde te zijn voor het desbetreffende prestatiekenmerk [ontleend aan NEN 7777]

Juistheid

Mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een oneindig aantal opeenvolgende meetresultaten en een referentiewaarde. [ontleend aan NEN 7777]

Rapportagegrens

Laagste waarde van de meetgrootte die kwantitatief wordt gerapporteerd. [ontleend aan NEN 7777]

Reproduceerbaarheid

Mate van overeenstemming tussen meetsignalen of meetresultaten van opeenvolgende metingen van hetzelfde object of gelijkmende objecten in reproduceerbaarheidsomstandigheden. [ontleend aan NEN 7777]

Röntgen lijn (analyse lijn)

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

Terugvinding

Fractie van de meetcomponent die bij analyse wordt teruggevonden, na toevoeging onder gedefinieerde omstandigheden van een bekende hoeveelheid meetcomponent aan het monster. [ontleend aan NEN 7777]

Veldwerker

Medewerker die op grond van zijn registratie in de zin van art. 9, lid 2, Bbk veldwerk bij milieuhygiënisch bodem- en waterbodemonderzoek mag uitvoeren.

3.2 Afkortingen

AG:	Aantoonbaarheidsgrens
AW:	Achtergrondwaarde
d:	Bias
geslim:	Geschatte limietwaarde
HXRF:	Handheld XRF
IW:	Interventiewaarde
RG:	Rapportagegrens
Tv:	Terugvinding
vcRw:	vc = variatie coëfficiënt; Rw = intra-laboratorium-reproduceerbaarheid
XRF:	Röntgen Fluorescentie

4. Geëiste prestatiekenmerken

Alleen HXRF spectrometers die voldoen aan de geëiste prestatiekenmerken, zoals weergegeven in Tabel A1 (Bijlage A), mogen worden ingezet voor de bepaling van elementgehalten in de bodem. Het betreft de volgende prestatiekenmerken: rapportagegrens (RG_{geslim}), reproduceerbaarheid ($vc_{Rw, \text{geslim}}$) en juistheid (d_{geslim}). Middels een prestatiekenmerkenrapport dient de gebruiker aan te tonen dat de HXRF spectrometer voldoet aan de gestelde eisen. Dit dient eenmalig per HXRF te worden vastgesteld. Alleen als de HXRF opnieuw gekalibreerd is, bijvoorbeeld na vervanging van de röntgenbuis of detector, dienen de prestatiekenmerken opnieuw vastgesteld en gerapporteerd te worden. In Bijlage A wordt beschreven hoe de geëiste prestatiekenmerken kunnen worden bepaald.

TOELICHTING: de gebruiker van de HXRF kan de prestatiekenmerken zelf vaststellen of laten vaststellen door, bijvoorbeeld, de leverancier/producent of een extern bureau.

In diverse onderzoeken (zie Bijlage D) zijn de analyseresultaten verkregen met de HXRF vergeleken met de analyseresultaten verkregen met conventionele laboratoriumanalyses middels lineaire regressie. Praktijkmonsters – met elementgehalten in het relevante meetbereik – zijn in deze validatiestudies met beide methodes geanalyseerd. In deze validatiestudies is aangetoond dat de Pb, Zn, Cu, As en Cd gehalten bepaald met beide methodes niet significant van elkaar verschillen. Validatie middels lineaire regressie hoeft voor deze elementen niet meer te worden uitgevoerd.

Validatie middels lineaire regressie heeft aangetoond dat de gehalten van Ni, Cr en Ba, bepaald met de HXRF, soms wel en soms niet significant verschillen van de gehalten bepaald volgens de conventionele laboratoriumanalyses. Dit is afhankelijk van de chemische verbinding(en) waarin Ni, Cr en Ba voorkomen. Sommige chemische verbindingen zoals chromiet (Cr-houdend mineraal) en bariet (Ba-houdend mineraal) lossen slecht op in koningswater, waardoor deze elementgehalten onderschat worden met conventionele laboratorium analyses. Met de HXRF worden de werkelijke totale elementgehalten gemeten. De vergelijkbaarheid van Ni, Cr en Ba bepaald met de HXRF vs. conventionele laboratoriumanalyses dienen per onderzoekslocatie/onderzoeksproject te worden vastgesteld. Als de analyseresultaten van beide methodes niet vergelijkbaar zijn, dient te worden onderzocht of vergelijkbaarheid (op basis van lineaire regressie) wel gerealiseerd kan worden door te corrigeren met een correctiefactor. De vergelijkbaarheid middels lineaire regressie kan worden onderzocht volgens de voorschriften in bijlage A.5.

Er is, zover bekend, geen validatie uitgevoerd middels lineaire regressie voor de analyse van Mo, Hg, Co, Cl, Sb, Sn en V met de HXRF versus conventionele laboratoriumanalyses. Voor deze elementen dient deze validatie nog te worden uitgevoerd. Als de analyseresultaten van beide methodes niet vergelijkbaar zijn, dient te worden onderzocht of vergelijkbaarheid (op basis van lineaire regressie) wel gerealiseerd kan worden door te corrigeren met een correctiefactor.

5. Opleidings- en ervaringseisen uitvoerder HXRF metingen

5.1 Opleidingseisen uitvoerder HXRF metingen

- Alvorens aan een uitvoerder de bevoegdheid tot het verrichten van HXRF metingen wordt verleend, wordt een inwerkprocedure doorlopen. De inwerkprocedure bestaat minimaal uit de volgende stappen:
 - Het door de leidinggevende toewijzen van een trainer aan de uitvoerder;
 - Het bestuderen van het onderhavige document;
 - Het meekijken met een ervaren medewerker (meestal de trainer);
 - Het uitvoeren van de werkzaamheden onder begeleiding van de trainer.
- Op voordracht van de trainer kan de leidinggevende aan de uitvoerder de bevoegdheid tot het uitvoeren van de betreffende verrichting verlenen.
- Als een uitvoerder de HXRF metingen meer dan een jaar niet heeft uitgevoerd, dan dient opnieuw een (eventueel verkorte) inwerkprocedure te worden doorlopen. Een dergelijke verkorte inwerkprocedure bestaat minimaal uit het (opnieuw) bestuderen van onderhavig document.
- Het bedrijf dat handelingen verricht, heeft een ANVS vergunning nodig.
- De uitvoerende HXRF metingen werkt conform de eisen/voorschriften in de ANVS vergunning.
- De uitvoerende HXRF metingen behoort aantoonbaar te beschikken over de volgende skills:
 - De eisen van de ANVS vergunning die betrekking hebben op de werkzaamheden kennen en naleven (waaronder stralingshygiëne);
 - Het kunnen uitvoeren van de kwaliteitscontrole conform onderhavig document, waaronder het invullen van controlekaarten conform NEN 6603;
 - Het kunnen verrichten van HXRF metingen conform onderhavig document;
 - Indien relevant, het kunnen verrichten van bodemvochtmetingen voor het uitvoeren van de vochtcorrectie.

5.2 Ervaringseisen uitvoerder HXRF metingen

De uitvoerder HXRF metingen is als assistent uitvoerder HXRF metingen betrokken geweest bij het uitvoeren van de HXRF metingen bij ten minste vier afgeronde projecten, onder toezicht van een uitvoerder HXRF metingen. Na de initiële audit is de uitvoerder HXRF metingen betrokken bij het uitvoeren van HXRF metingen bij ten minste één afgerond project per jaar.

6. Werkvoorbereiding

6.1 Voorinformatie

De uitvoerder HXRF metingen stelt vast of hij beschikt over alle informatie die hij nodig heeft om de analyses met de HXRF goed te kunnen uitvoeren. Deze informatie omvat tenminste een meetplan, met daarin tenminste opgenomen:

- Gegevens waaruit blijkt dat wordt voldaan aan de technische eisen van uitvoering;

TOELICHTING 1: de prestatiekenmerken van de HXRF dienen te voldoen aan de gestelde eisen (zie hoofdstuk 4 en Bijlage A.1) en te zijn gerapporteerd in het prestatiekenmerkenrapport.

TOELICHTING 2: de vochtcorrectie dient te voldoen aan de gestelde eisen (zie Bijlage B) en te zijn gerapporteerd in het vochtcorrectierapport.

- Het doel van de inzet van de HXRF in het kader van het uit te voeren milieuhygiënisch bodemonderzoek;
- De elementen (metalen) die moeten worden gemeten en de toetscriteria (AW, IW en dergelijke);

TOELICHTING 1: Bepaal of met de HXRF aan de toetscriteria kan worden voldaan (zie geëiste prestatiekenmerken in Bijlage A). Met een HXRF kan niet voor alle elementen een aantoonbaarheidsgrens worden gehaald welke laag genoeg is om te kunnen toetsen aan AW en/of IW. Dit is toegestaan zolang dit het onderzoeksdoel niet belemmert.

TOELICHTING 2: De elementen en de toetscriteria bepalen de in te stellen filters en de rapportagegrenzen (en dus de meettijd) van de HXRF.

- De geschiktheid van de HXRF voor de beoogde toepassing;

TOELICHTING: veen zonder bodemmineralen (zand, klei, etc.) of zeer vochtige bodemmonsters kunnen niet kwantitatief worden geanalyseerd met de HXRF (zie Bijlage B).

- Gegevens waaruit eenduidig de locatie van elk te analyseren bodemmonster blijkt. Bij het niet beschikbaar zijn van deze gegevens, een beschrijving van de maatregelen die de uitvoerder HXRF metingen neemt om aan het einde van de metingen eenduidig de locaties van de geanalyseerde bodemmonsters te kunnen weergeven;
- Indien uit de voorinformatie blijkt dat de te nemen bodemmonsters mogelijk verontreinigd zijn, regels voor de arbeidsveiligheid bij het werken met verontreinigde bodem;
- Gegevens waaruit blijkt dat wordt voldaan aan de wettelijke eisen om met de HXRF handelingen te mogen verrichten;

TOELICHTING: het verrichten van handelingen met de HXRF is vergunningplichtig (ANVS vergunning). Zie voor meer informatie Bijlage C.4 (Veiligheid).

- Informatie over de wijze hoe de HXRF analyseresultaten dienen te worden geregistreerd en vastgelegd;

TOELICHTING: data export in xml-format volgens SIKB datastandaard 0101.

- Informatie over de wijze hoe de (eerstelijns) kwaliteitscontrole dient te worden uitgevoerd (zie hoofdstuk 9).

6.2 Toestellen en hulpmiddelen

Handheld XRF

Alleen HXRF spectrometers met een röntgenbuis zijn toegestaan. De prestatiekenmerken van de HXRF dienen te voldoen aan de eisen gesteld in onderhavig document (zie Bijlage A).

Reagentia en standaard referentie materialen

Voor de kalibratie en/of kwaliteitscontrole dienen de volgende monsters/referentie materialen/standaarden te worden gebruikt:

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

Standaard referentiematerialen en monsters met consensuswaarde: Standaard referentiematerialen (SRM) zijn standaarden (bodem- of sedimentmonsters) welke een gecertificeerde hoeveelheid elementen bevatten. Deze monsters kunnen worden gebruikt om de juistheid en reproduceerbaarheid van de bepaling vast te stellen of om de HXRF spectrometer mee te kalibreren (zie Bijlage A). SRM's kunnen bij diverse organisaties worden besteld, waaronder National Institute of Standards and Technology (NIST) en U.S Geological Survey in the USA. Monsters (met name de ISE monsters) met consensuswaarden van WEPAL zijn ook geschikt voor het kalibreren en het vaststellen van de prestatiekenmerken van de HXRF.

OPMERKING 1: Gebruik voor het kalibreren en het vaststellen van de prestatiekenmerken van de HXRF de real totals (werkelijke totalen) van de standaard referentiematerialen en monsters met consensuswaarden. Gebruik voor de correlatie tussen de HXRF en de gecertificeerde laboratoriummethode de real totals (werkelijke totalen) voor de HXRF en de so-called totals (zogenaamde totalen; AR extractie) voor de gecertificeerde laboratoriummethode.

De SRM en ISE monsters die voor de kwaliteitscontrole in het kader van het onderzoek naar metalen in de bodem kunnen worden gebruikt, zijn opgenomen in tabel A2 (Bijlage A).

Additie aan praktijkmonsters en synthetische laboratoriummonsters:

Als er geen geschikte standaard referentiematerialen en monsters met consensuswaarde beschikbaar zijn voor de kalibratie en/of kwaliteitscontrole dan kan ook gebruik worden gemaakt van additie aan praktijkmonsters en/of synthetische monsters. De matrix van deze monsters dient overeen te komen met de matrix van de monsters die worden geanalyseerd met de HXRF waarbij eventueel interfererende stoffen ook aanwezig zijn in de monsters.

Gebied specifieke kalibratie standaarden: Voor HXRF instrumenten die gebruik maken van fundamentele parameters of vergelijkbare mathematische modellen om matrix effecten te minimaliseren is het niet per definitie nodig om gebied specifieke kalibratie standaarden in te zetten. Als het fundamentele kalibratie model geoptimaliseerd dient te worden of als een empirische kalibratie noodzakelijk is dan kunnen gebied specifieke kalibratie standaarden worden ingezet. Deze monsters dienen representatief te zijn voor het onderzoeksgebied.

7. Monstername en monstervoorbehandeling

1. Monstername dient te geschieden conform de methodes beschreven in AS SIKB 2000. Er dient voldoende monstermateriaal te worden genomen om een HXRF meting te kunnen verrichten (zie ook punt 5).
2. Voor röntgen fluorescentie metingen geldt: hoe homogener het monster hoe betrouwbaarder en representatiever de meting. Handmatig mengen is de minimum vereiste.
3. Alvorens de bodemmonsters te bemeten, moeten grove bodemvreemde materialen worden verwijderd. Bodemvreemde materialen zijn materialen die niet vallen onder de definitie grond (zie Bijlage 2 van AS SIKB 3000). Voorbeelden van bodemvreemde materialen zijn: takken, glas, metalen delen, textiel, rubber, puindelen en stenen niet zijnde grind of schelpen < 63 mm. Vervolgens moeten de bodemmonsters handmatig worden gemengd totdat ze homogeen van kleur en textuur zijn. Dit kan visueel worden beoordeeld.
4. Het oppervlak van het bodemmonsters dient zo glad mogelijk te worden gemaakt (handmatig), zodat het venster van de HXRF spectrometer een zo optimaal mogelijk contact met het landbodemmonster heeft. Het bodemmonster dient een minimale (laag)dikte te hebben van 5 mm en dient bij voorkeur gecompacteerd te zijn (handmatig 'aandrukken').
5. De kwaliteit van de meting neemt toe als de bodemmonsters gedroogd en gemalen worden. Dit is echter niet verplicht. Methodes voor het drogen en malen van bodemmonsters staan beschreven in NEN-EN 16179. Optioneel kan ook worden gezeefd, afhankelijk van het doel van de HXRF analyses (bijvoorbeeld voor onderzoek naar de orale biobeschikbaarheid van lood – zie SIKB handreiking 8103).

8. Meetprocedure

1. De meting dient te worden verricht volgens de protocollen van de leverancier van het HXRF instrument. Alvorens metingen te verrichten met een HXRF instrument, dienen eerst de handleidingen te worden geraadpleegd. Sommige leveranciers raden aan om het meetinstrument eerst te laten opwarmen gedurende enkele minuten. Dit voorkomt problemen met de energie kalibratie.
2. Omdat het verplicht is om de bodemmonsters eerst handmatig te homogeniseren is het niet toegestaan om een in-situ meting te doen. Alle metingen zijn daarom ex-situ. Het monster mag op diverse manieren aan de HXRF aangeboden worden, bijvoorbeeld in een monstercupje (vaak afgedicht met folie), in een monsterpot, monsteremmer, in een monsterzak of uitgelegd op plastic folie. Bij voorkeur wordt gemeten met een hulpmiddel voor stralingsbescherming zoals een beschermkraag of een gesloten veiligheidskabinet.
3. Bodemvocht beïnvloedt de juistheid van de HXRF metingen van bodemmonsters. Dit effect moet (is een vereiste) worden verholpen door 1) de bodemmonsters eerst te drogen (bij 105 ± 5 °C) alvorens de HXRF metingen te verrichten of 2) een vochtcorrectie uit te voeren. De vochtcorrectie dient te worden uitgevoerd conform de methode beschreven in Bijlage B.
4. Indien het bodemmonster wordt gemeten door een folie of monsterzak, dan dient aangetoond te worden dat de folie en/of de monsterzak de meting niet (wezenlijk) beïnvloedt. Dit dient te worden gedaan door in het veld de blanco en het controlemonster ook met de folie of het monsterzakje ervoor te meten. Als deze metingen dan nog steeds voldoen aan de gestelde eisen (prestatiekenmerken), dan worden de HXRF metingen niet (wezenlijk) beïnvloed.
5. Alvorens praktijkmonsters (bodemmonsters) te meten, dienen eerst monsters ter controle van de meetkwaliteit te worden gemeten (zie hoofdstuk 9). Met de kwaliteitscontrolemonsters wordt gecontroleerd of het meetinstrument gecontamineerd is, of het meetsignaal stabiel is en of de kalibratie (nog) goed is.
6. Plaats het praktijkmonster (bodemmonster) op de HXRF spectrometer of plaats de HXRF spectrometer op het bodemmonster en voer de meting uit conform de voorschriften van de leverancier. Elk praktijkmonster moet in duplo worden gemeten (op verschillende monsteroppervlakken).

OPMERKING 1: Als de elementgehalten van een duplometing onderling sterk verschillen, kan door meerdere metingen te doen aan hetzelfde monster op verschillende oppervlakken, worden vastgesteld of één van de metingen een uitbijter is (bijvoorbeeld met behulp van een statistische uitbijtertest). Bij het bepalen van het gemiddelde elementgehalte van een monster en een onderzoeklocatie, dienen alle meetwaarden meegenomen te worden (ook de uitbijters). Als er sprake is van een uitbijter, wordt dit in de rapportage vermeld. Naast het gemiddelde elementgehalte op basis van alle meetresultaten, kan dan ook het gemiddelde elementgehalte zonder de uitbijter worden berekend en gerapporteerd. Uitbijters kunnen, onder andere, worden veroorzaakt doordat een sterk elementhoudend (puin)deeltje de ene keer wordt meegemeten en de andere keren niet.

OPMERKING 2: Met de HXRF is het ook mogelijk om potentiële visuele verontreinigingsbronnen in het veld op te sporen en te analyseren, zoals geplazuurd aardewerk (Pb bron, en overige

metalen), zinkassen (Zn bron, en overige metalen) en metaalslakken (diverse metalen). Dit geeft inzicht in de oorzaak van een bodemverontreiniging.

7. De uitvoerder HXRF metingen zorgt ervoor dat alle in het meetplan aangegeven gegevens en eventueel voorvallende afwijkingen en bijzonderheden worden vastgelegd. Behalve de HXRF meetgegevens zijn, onder andere, de volgende gegevens relevant: unieke monsternaam, monsterdiepte, vochtgehalte, naam uitvoerder HXRF metingen, adres waar de HXRF metingen worden verricht. Deze kunnen worden ingevoerd in HXRF invoervelden. Sommige gegevens dienen verplicht te worden geregistreerd conform de ANVS vergunningvoorschriften. Bepaalde gegevens worden door de HXRF zelf geregistreerd, waaronder HXRF meetnummer, meettijd, datum, tijdstip, kalibratie modus, type HXRF (en serienummer). Dit is merk afhankelijk.

9. Kwaliteitscontrole

De kwaliteitscontrole bestaat uit een eerste- en tweedelijnscontrole. De derdelijnscontrole (deelname aan ringtesten) is optioneel.

9.1 Eerstelijnscontrole

De eerstelijnscontrole bestaat uit de volgende bepalingen (handelingen):

1. Energie kalibratie: Energie kalibraties dienen dagelijks te worden verricht. Diverse HXRF spectrometers zijn uitgerust met een (software) functie waarmee de energie kalibratie kan worden verricht (hiervoor zijn geen monsters nodig).
2. Blanco test: Verricht een meting van het blanco monster (bijvoorbeeld ultrapuur SiO₂) volgens hetzelfde meetprotocol als gebruikt wordt voor de praktijkmonsters. De resultaten van de blanco test dienen te worden vastgelegd.

OPMERKING. De gemeten elementgehalten in het blanco monster dienen lager te zijn dan de aantoonbaarheidsgrens.

3. Controlemonster(s): Controleer de juistheid van de metingen door tenminste één standaard referentiemateriaal of monster met consensuswaarde (zoals ISE) te meten volgens hetzelfde meetprotocol als de bodemonsters. Het metaalgehalte van het standaard referentiemateriaal of monster met consensuswaarde dient in het relevante meetbereik te liggen. In Bijlage A en tabel A2 is het relevante meetbereik voor de elementen in de beoogde toepassing weergegeven en worden suggesties gedaan voor mogelijk te gebruiken referentiematerialen en monsters met consensuswaardes.

Als er geen geschikte standaard referentiematerialen of monsters met consensuswaarde beschikbaar zijn voor de eerstelijnscontrole, dan mag ook gebruik worden gemaakt van additie aan praktijkmonsters en/of synthetische monsters. De matrix van deze monsters dient overeen te komen met de matrix van de monsters die worden geanalyseerd met de HXRF waarbij eventueel interfererende stoffen ook aanwezig zijn in de monsters.

De meetresultaten van het controlemonster (of de controlemonsters) dient in controlekaarten te worden gerapporteerd. De controlekaarten dienen te worden opgesteld conform NEN 6603. Stel bij alle vormen van overschrijdingen van de actiecriteria, zoals beschreven in NEN 6603, een onderzoek in naar de mogelijke oorzaak van de onbeheerste kwaliteit. Documenteer het onderzoek en de correctieve maatregelen. Zie NEN 6603 voor een nadere toelichting.

Als aanvulling op NEN 6603 dient:

a) $VC_{Rw} \leq VC_{Rw, geslim}$

TOELICHTING: VC_{Rw} kan worden bepaald door de meting van het controlemonster (of de controlemonsters) voor en na een meetreeks (veelal een meetdag) te beschouwen als een duplobepaling en VC_{Rw} te berekenen conform de werkwijze in Bijlage A3. Hierbij is het toegestaan dat de duplometing op 1 dag is uitgevoerd.

b) een halfjaarlijks performance-onderzoek te worden uitgevoerd conform de eisen beschreven in AS SIKB 3000.

TOELICHTING: In AS SIKB 3000 wordt voor de juistheid onderscheid gemaakt tussen bias en terugvinding. Bias geldt voor referentiemateriaal of monsters met consensuswaarden en terugvinding voor synthetische laboratoriummonsters of additie aan praktijkmonsters. Met uitzondering van chloride, geldt voor alle metalen dat de bias < 15% moet zijn of de terugvinding tussen 80 en 110%. Voor zogenaamde totalen – zoals de bepaling van metaalgehalten na een koningswaterontsluiting – is een terugvinding van 80 tot 110% en logische eis, omdat niet alle metalen volledig worden opgelost. Voor werkelijke totalen – zoals de bepaling van metaalgehalten met de HXRF – is een terugvinding van 85 tot 115% logischer, omdat de totale hoeveelheid van een metaal wordt geanalyseerd. Derhalve wordt in onderhavig geen onderscheid gemaakt tussen bias en terugvinding. Er wordt alleen gesproken over bias als maat voor de juistheid, ongeacht of het een referentiemateriaal, monster met consensuswaarde, synthetisch laboratoriummonster of additie aan praktijkmonsters betreft.

4. Praktijk duplo: Alle monsters moeten (minimaal) in duplo worden gemeten. Deze duplo resultaten kunnen gebruikt worden om de veld reproduceerbaarheid te berekenen (zie A.4 Veld reproduceerbaarheid). Dit geeft inzicht in de monsterheterogeniteit en het effect van handmatig mengen op de reproduceerbaarheid van de meetgegevens. Het berekenen van de veld reproduceerbaarheid wordt sterk aangeraden, maar is niet verplicht.
5. Procedure kwaliteitscontrole: Een meting (lees: meetdag of meetserie) dient te beginnen met de kwaliteitscontrole en te eindigen met de kwaliteitscontrole. De volgende opzet dient hierbij te worden gehanteerd:
 - a) Beginnen met energie kalibratie
 - b) Blanco test
 - c) Controlemonster(s)
 - d) Bodemonsters
 - e) Blanco test
 - f) Controlemonster(s)

Als uit de kwaliteitscontrole (b/c en e/f) blijkt dat de metingen (meetresultaten) niet voldoen aan de gestelde kwaliteitseisen, dan dienen de voorafgaand gemeten bodemonsters opnieuw gemeten te worden.

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

9.2 Tweedelijnscontrole

Wanneer niet wordt deelgenomen aan ringonderzoeken dient een tweedelijnscontrole te worden uitgevoerd. De tweedelijnscontrole dient minimaal 1 keer per jaar te worden uitgevoerd. Zie AS SIKB 3000 voor een toelichting op de tweedelijnscontrole.

OPMERKING. De tweedelijns analyses dienen blind te worden uitgevoerd. Dit houdt in dat diegene die de analyse uitvoert niet de gehalten van de monsters weet. De tweedelijnscontrole kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd door het bedrijf dat het wettelijk verplichte jaarlijkse onderhoud van

de HXRF uitvoert. Door een monstercupje mee te sturen met daarin een controlemonster (waarvan de samenstelling bekend is) kan dit bedrijf de analyses van de tweedelijnscontrole verrichten. De voorkeur gaat uit naar het gebruik van standaard referentiematerialen en/of monsters met consensuswaarde. Als hiervan geen geschikte materialen beschikbaar zijn, is het ook toegestaan om additie aan praktijkmonsters of synthetische laboratoriummonsters te gebruiken. De matrix van deze monsters dient overeen te komen met de matrix van de monsters die worden geanalyseerd met de HXRF waarbij eventueel interfererende stoffen ook aanwezig zijn in de monsters. Het is ook mogelijk om de tweedelijnscontrole aan een test/kalibratie-organisatie uit te besteden.

9.3 Derdelijnscontrole

De derdelijnscontrole bestaat uit deelname aan ringtesten. Dit wordt niet verplicht gesteld in onderhavig document. Indien wel wordt deelgenomen aan ringtesten dan hoeft de tweedelijnscontrole niet te worden uitgevoerd.

10. Meetresultaten en berekeningen

Overlap- en achtergrondcorrecties worden door de software van de meeste HXRF spectrometers (automatisch) uitgevoerd. De metaalgehalten worden veelal uitgedrukt als mg/kg (ook wel ppm genoemd).

Het meetresultaat dat wordt gerapporteerd aan de opdrachtgever zijn de gemeten metaalgehalten gecorrigeerd voor bodemvocht in mg/kg ds.

11. Meetrapport

Per meting of meetserie stelt de uitvoerder HXRF metingen een veldwerkverslag op met daarin ten minste opgenomen de kerngegevens en meetresultaten.

11.1 Kerngegevens

- Projectnaam;
- Informatie waarmee de locatie eenduidig kan worden geïdentificeerd;
TOELICHTING: bijvoorbeeld locatiennaam, adresgegevens (straatnaam, huisnummer en postcode), coördinaten, indien van toepassing deellocatie.
- Naam opdrachtgever;
- Betrokken projectleider en uitvoerder HXRF metingen;
- Gebruikte HXRF meetinstrument (merknaam, type en serienummer) en verwijzingen naar dit document, het eventuele aanwezige techsheet en naar het meetplan;
- Ingestelde filters en meettijd per filter.

11.2 Meetresultaten

- Datum monsterneming;
- Unieke monsternaam;
- Datum en tijdstip uitvoering HXRF meting (wordt vaak door de HXRF automatisch geregistreerd);
- HXRF meetnummer (wordt door de HXRF automatisch gegenereerd);
- Situering van de meetlocatie(s) en, indien van toepassing, de (meet)dieptes. Meetdiepte kan in een HXRF invoerveld worden ingevoerd;
- Meetresultaten:
 - Elementgehalten van de bodemonsters;
 - Fout op de meting (bepaalt bij lage gehalten de rapportagegrens);
 - Vochtgehalten gemeten met een vochtsensor (invoerveld HXRF);
 - Elementgehalten blanco en controlemonster(s);
 - Data energiekalibratie;
- Beschrijving van de uitgevoerde kwaliteitscontroles;
- Afwijkingen ten opzichte van het meetplan, inclusief motivatie, en bijzonderheden tijdens uitvoering;
- Wijze van correctie van de ruwe veldgegevens (zoals vochtcorrectie);
- Een kaart met de meetresultaten;
- Codering of een monster bodemvreemde materialen (bijvoorbeeld puin) of veel organisch materiaal (veen) bevat (invoerveld HXRF).

12. Referenties

- [1] 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, 72 pp.
- [2] GeoConnect (2007). De inzet van Röntgen Fluorescentie om on-site Zn, Pb, Cu en As gehalten te meten in bodemmonsters verontreinigd met zinkassen. Een vergelijkingsonderzoek. GeoConnect rapport GC 09-2007, 92 pp.
- [3] SKB (2009). Demo-X: Inzet van röntgen fluorescentie voor het on-site meten van zware metaalgehalten in de bodem. SKB project PT7432.
- [4] Van Egmond, F.M., Walraven, N. en Koomans, R.L. (2010). Validatie onderzoek XRF metingen bodemonderzoek spoedlocaties. Medusa rapport 2010-P-279 validatie onderzoek.
- [5] GeoConnect (2010). Validatie handheld XRF metingen bodemonderzoek 'Oude Lepelfabriek' Grote Baan 5 te 3950 Reppel (Bocholt) in België. GeoConnect rapport GC 08-2010, 44 pp.
- [6] GeoConnect (2011). Validatie handheld XRF metingen bodemonderzoek Bekaert terrein te Zwevegem in België. GeoConnect rapport GC 01-2011, 48 pp.
- [6] GeoConnect (2019). Validatieonderzoek HXRF Pb metingen: bodemonderzoek speeltuinen Zuid-Holland Zuid en Midden-Holland. GeoConnect rapport GC 10-2019, 18 pp.

Bijlage A. Geëiste prestatiekenmerken van de HXRF spectrometers

Alleen HXRF spectrometers die voldoen aan de prestatiekenmerken, zoals gesteld door SIKB in tabel A1, mogen worden ingezet voor de bepaling van elementgehalten in de bodem.

Tabel A1. Geëiste prestatiekenmerken – aantoonbaarheidsgrens (AG_{Rw}), juistheid ($d_{rel,geslim}$), instrument reproduceerbaarheid ($VC_{Rw,geslim}$) en vergelijkbaarheid op basis van lineaire regressie – van de HXRF spectrometers.

Element	Aantoonbaarheidsgrens ^{A1} (mg/kg ds.)	Juistheid ^{A2} (%)	Instrument reproduceerbaarheid ^{A3, #1} (%)	Vergelijkbaarheid op basis van lineaire regressie ^{A5}
Pb	≤ 10	< 15	< 10	Gevalideerd
Zn	≤ 20	< 15	< 10	Gevalideerd
Cu	≤ 15 ^{#2}	< 15	< 10	Gevalideerd
As	≤ 10 ^{#2}	< 15	< 10	Gevalideerd
Hg	≤ 8 ^{#3}	< 15	< 10	NTB
Mo	≤ 3 ^{#3}	< 15	< 10	NTB
Ba. ^{#5}	≤ 60 ^{#4}	< 15	< 10	Te bepalen per onderzoekslocatie/ project
Cr	≤ 10	< 15	< 10	
Ni	≤ 20 ^{#3}	< 15	< 10	
Co	≤ 19-224 ^{#6}	< 15	< 10	NTB
Cd ^{#5}	≤ 10 ^{#3}	< 15	< 10	Gevalideerd
Cl		< 10	< 7,5	NTB
Sb ^{#5}	≤ 12 ^{#3}	< 15	< 10	NTB
Sn ^{#5}	≤ 15 ^{#3}	< 15	< 10	NTB
V	≤ 15 ^{#2}	< 15	< 10	NTB

^{#1} Instrument reproduceerbaarheid = reproduceerbaarheid van het meetinstrument exclusief monsterheterogeniteit

^{#2} Dit wijkt af van RGgeslim zoals genoemd in SIKB protocol 3010. RGgeslim voor Cu, As en V is respectievelijk 5, 4 en 10 mg/kg ds. Dit is niet altijd haalbaar met een HXRF. Omdat AW (2% OS en 2% lutum) voor Cu, As en V respectievelijk 19,4, 11,4 en 27 mg/kg ds. is, is het niet strikt noodzakelijk dat RGgeslim voor Cu, As en V respectievelijk 5, 4 en 10 mg/kg ds. is. Daarom is AGR_w voor Cu, As en V in Tabel 1 gelijkgesteld aan respectievelijk 15, 10 en 15 mg/kg ds. De meeste HXRF spectrometers kunnen aan deze eisen voldoen.

^{#3} Vergelijkbaarheid van Pb, Zn, Cu, As en Cd gehalten bepaald met de HXRF en conventionele laboratoriumanalyses is reeds aangetoond middels lineaire regressie in diverse validatiestudies. Dit is nog niet het geval voor Hg, Mo, Co, Cl, Sb, Sn en V. Dit dient nog nader te worden bepaald (NTB) volgens de methode in Bijlage A.5. Vergelijkbaarheid voor Ba, Cr en Ni hangt af van de chemische vorm waarin deze in de bodem voorkomen. Voor deze elementen dient vergelijkbaarheid middels lineaire regressie per locatie/project te worden aangetoond. Als hier niet aan kan worden voldaan, dient te worden onderzocht of vergelijkbaarheid wel kan worden gerealiseerd door te corrigeren met een correctiefactor.

^{#4} Dit is bepaald met een zelfgemaakte kalibratie (niet met een fabriekskalibratie) waarbij beter gecorrigeerd wordt voor de achtergrond (spectrum). De vastgestelde AGR_w van 60 mg/kg ds. (30 seconden meettijd) wijkt af van de waarde genoemd in SIKB protocol 3010 van 20 mg/kg ds. De Nederlandse achtergrondwaarden van barium (werkelijke totalen) variëren tussen 92 en 718 mg/kg ds. (Geochemische bodematlas van Nederland; 1 uitbijter van 48 mg/kg ds. in zand). Een RGgeslim van 60 mg/kg ds. is laag genoeg om de HXRF meetwaarden te kunnen toetsen aan de achtergrondwaarde (werkelijke totalen). RGgeslim kan worden verlaagd door de meettijd te verhogen. Door de meettijd te verdubbelen, neemt de aantoonbaarheidsgrens met $\sqrt{2}$ af.

^{#5} De elementen Ba, Cd, Sb en Sn worden gemeten in het hoge keV bereik van de HXRF (filter high genoemd bij de Niton HXRF spectrometers). Indien niet automatisch wordt gecorrigeerd voor de verhoogde achtergrond, dient dit middels een eigen kalibratie te worden gedaan om de in Tabel 1 geëiste instrument reproduceerbaarheid te kunnen halen.

^{#6} De aantoonbaarheidsgrens van Co is afhankelijk van de hoogte van de Fe gehalten in een monster (ten gevolge van een piekoverlap van Fe op Co).

Middels een prestatiekenmerkenrapport dient aangetoond te worden dat de HXRF spectrometer voldoet aan de gestelde eisen in tabel A1. Dit dient eenmalig per HXRF te worden vastgesteld. Alleen als de HXRF opnieuw gekalibreerd is, bijvoorbeeld na vervanging röntgenbuis of detector, dienen de prestatiekenmerken opnieuw vastgesteld en gerapporteerd te worden. Hieronder wordt beschreven hoe de geëiste prestatiekenmerken kunnen worden bepaald.

TOELICHTING: De prestatiekenmerken kunnen worden vastgesteld door de analyse van verschillende typen monsters: referentiematerialen, monsters met een consensuswaarden (zoals de ISE's), synthetische laboratoriummonsters of additie aan praktijkmonsters. De voorkeur gaat uit naar het gebruik van referentiematerialen en monsters met consensuswaarden. Als deze niet of in onvoldoende mate beschikbaar zijn voor bepaalde elementen voor het relevante meetbereik dan gaat de voorkeur uit naar de additie aan praktijkmonsters. Bij de additie aan praktijkmonsters worden veelal zouten van het te onderzoeken element toegevoegd aan praktijkmonsters waarin het te onderzoeken element (nagenoeg) afwezig is. Het gebruik van synthetische laboratoriummonsters wordt gezien als laatste optie. De matrix van de monsters dient overeen te komen met de matrix van de monsters die worden geanalyseerd met de HXRF waarbij eventueel interfererende stoffen ook aanwezig zijn in de monsters.

In diverse HXRF validatiestudies zijn de prestatiekenmerken van HXRF spectrometers reeds vastgesteld. De resultaten van deze studies (prestatiekenmerken) zijn kort samengevat in Bijlage D.

A.1 Aantoonbaarheidsgrens (AG_{RW})

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

1) Bij HXRF metingen kan de standaard deviatie worden berekend volgens $SD=(N)^{1/2}$, waarbij SD de standaard deviatie is voor een element en N het aantal netto counts voor elementlijn (bruto counts min achtergrond onder de piek). Drie keer deze standaarddeviatie is de aantoonbaarheidsgrens van een element bepaald met de HXRF spectrometer. De aantoonbaarheidsgrens dient te worden bepaald op tenminste 8 bodemonsters met een elementgehalte om en nabij de aantoonbaarheidsgrens. Dit mogen (geaddeerde) praktijkmonsters, referentiematerialen, monsters met een consensuswaarde of synthetische laboratoriummonsters zijn. De meeste HXRF spectrometers berekenen en rapporteren de SD gedurende de meting. Deze waarde kan gebruikt worden om de aantoonbaarheidsgrens ($3 \times SD$) te berekenen. Om de normale spreidingsbronnen zoveel mogelijk mee te nemen bij het vaststellen van de prestatiekenmerken, dienen de metingen voor het vaststellen van de aantoonbaarheidsgrens op verschillende dagen (minimaal 2 dagen) en bij voorkeur door verschillende personen te worden verricht.

OPMERKING: De aantoonbaarheidsgrens – en de overige prestatiekenmerken - zijn afhankelijk van de meettijd.

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

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

Waarbij,

t	= de totale teltijd
$2\sigma_{\%}$	= de geëiste precisie bij een betrouwbaarheidsinterval van 95% (in %)
I_p	= piek intensiteit voor element i (counts/s)
I_b	= achtergrond piek intensiteit voor element i (counts/s)

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

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

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

Beide methodes voor de bepaling van de aantoonbaarheidsgrens zijn toegestaan.

A.2 Juistheid (d_{rel})

In AS SIKB 3000 wordt voor de juistheid onderscheid gemaakt tussen bias en terugvinding. Bias geldt voor referentiemateriaal of monsters met een consensuswaarde en terugvinding voor synthetische laboratoriummonsters of additie aan praktijkmonsters. Met uitzondering van chloride, geldt voor alle metalen dat de bias < 15% moet zijn of de terugvinding tussen 80 en 110% dient te liggen. Voor zogenaamde totalen – zoals de bepaling van metaalgehalten na een koningswaterontsluiting (AS SIKB 3000) – is een terugvinding van 80 tot 110% en logische eis, omdat niet alle metalen volledig worden opgelost. Voor werkelijke totalen – zoals de bepaling van metaalgehalten met de HXRF – is een terugvinding van 85 tot 115% logischer, omdat de totale hoeveelheid van een metaal wordt geanalyseerd. Derhalve wordt in onderhavig document geen onderscheid gemaakt tussen bias en terugvinding. Er wordt alleen gesproken over bias als maat voor de juistheid, ongeacht of voor de bepaling van de juistheid een referentiemateriaal, monster met consensuswaarde, synthetisch laboratoriummonster of additie aan praktijkmonsters wordt gebruikt.

De juistheid van een analyse is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een oneindig aantal opeenvolgende meetresultaten en een referentiewaarde (of theoretische waarde in het geval van additie aan praktijkmonsters of synthetische laboratoriummonsters). In bovenstaande tabel met prestatiekenmerken is de juistheid uitgedrukt als bias (d). Onder bias wordt het gemiddeld verschil tussen het meetresultaat en de referentiewaarde verstaan (zie formule 2 en 3; NEN 7777).

De bias kan worden bepaald met behulp referentiematerialen, monsters met consensuswaarden (zoals ISE's), additie aan praktijkmonsters en synthetische laboratoriummonsters. De materialen moeten aan de volgende voorwaarden voldoen:

- De 'ware', 'consensus' of 'met een genormaliseerde verrichting bepaalde' meetwaarde dient op het certificaat van het standaard referentiemateriaal of monster met consensuswaarde te zijn vermeld. Als gebruik wordt gemaakt van geaddeerde praktijkmonsters of synthetische laboratoriummonsters, dienen de theoretische gehalten bekend te zijn.
- De testmaterialen hebben dezelfde soort matrix als de praktijkmonsters (bodem of sediment).
- De bias dient te worden vastgesteld op tenminste 8 monsters in het meetbereik tussen $1 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times$ de interventiewaarde van een standaard bodem.

In tabel A2 zijn enkele standaard referentie- en rondzendmaterialen weergegeven welke voldoen aan de eisen gesteld aan de bepaling van de juistheid (bias). Andere gecertificeerde referentiematerialen die aan de eisen voldoen zijn in theorie ook toegestaan.

Om de normale spreidingsbronnen zoveel mogelijk mee te nemen bij het vaststellen van de prestatiekenmerken, dienen de metingen voor het vaststellen van de juistheid op verschillende dagen (tenminste 2 dagen) en bij voorkeur door verschillende personen te worden verricht. De meetresultaten kunnen ook worden gebruikt om controlekaarten te maken (NEN 6603).

$$d_{rel,i} = \frac{x_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \quad \text{Formule 2}$$

$$d_{rel} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{rel,i}}{n} \quad \text{Formule 3}$$

Hierbij is;

d_{rel} = relatieve bias

c_{ref} = gecertificeerde waarde van het standaard referentiemateriaal (tabel 2) of monster met consensuswaarde (tabel A2) of theoretische waarde van een geaddeerd praktijkmonster of synthetisch laboratoriummonster

Tabel A2. Standaard referentiematerialen en monsters met consensuswaarden (ISEs) waarmee de juistheid en reproduceerbaarheid van de HXRF spectrometers kan worden vastgesteld.

Gecertificeerd referentiemateriaal	Zn	Pb	Cu	As	Hg	Mo	Ba	Cr	Ni	Co	Cd	Cl	Sb	Sn	V
Eenheid	mg/kg d.s														
TILL-4	70	50	237	111	-	16	395	53	(17)	(8)	-	-	(1,0)	-	67
GSS-1	680	98	21	33,5	(0,032)	(1,4)	590	62	20,4	(14,2)	(4,3)	-	(0,37)	(6,1)	86
GSS-4	210	58,5	40,5	58	(0,590)	2,6	213	(370)	64,2	(22,3)	(0,35)	-	(6,3)	(5,7)	247
GSS-5	494	552	144	(412)	(0,294)	(1,6)	296	118	40	(12,3)	(0,45)	-	35,4 ^{#1}	17,7	166
GSS-6	96,6	314	(390)	(220)	(0,072)	18	118	75	53	(7,6)	(0,13)	-	60 ^{#1}	72	130
GSS-7	142	13,6	97	(4,8)	(0,061)	2,9	180	(410)	(276)	(97)	(0,080)	-	(0,42)	(3,6)	245
GSD-1	79	24,4	21,8	(1,96)	(0,018)	(0,74)	950	194	76	(20,4)	(0,058)	-	(0,22)	(3,1)	121
GSD-3	52	40	177	17,6	-	92	615	87	25,6	(11,7)	(0,10)	-	(5,4)	(3,4)	120
GSD-11	373	636	78,6	(183)	(0,072)	5,9	260	40	(14,3)	(8,5)	(2,3)	-	14,9	370	46,8
ISE 859 (mean)	870	212	132	43,6	(1,810)	(2,10)	651	163	67,1	(16,0)	(6,59)	-	(3,01)	23,9	85,8
ISE 921 (mean)	522	166	93,8	29,9	(1,170)	-	563	130	42,4	(14,9)	(2,39)	-	(2,60)	14,8	90,0
ISE 958 (mean)	24,0	25,9	(9,51)	(4,38)	(0,040)	-	199	57,1	(13,9)	(1,90)	(0,0765)	-	(0,707)	-	15,3
ISE 962 (mean)	95,7	35,4	(14,7)	14,4	(0,0906)	-	275	85,6	34,8	(11,1)	(0,259)	-	(0,718)	(3,70)	90,8
ISE 965 (mean)	164	57,7	64,2	11,6	(0,112)	-	354	85,3	36,6	(10,2)	-	-	(1,12)	(8,70)	62,7
ISE 970 (mean)	878	244	126	38,1	(2,900)	(1,91)	903	256	51,9	(18,3)	(7,06)	-	(4,25)	23,9	80,6
ISE 989 (mean)	1060	304	157	44,3	(3,910)	(1,56)	1030	257	62,6	(20,7)	(8,27)	-	(4,67)	28,2	99,4
ISE 993 (mean)	170	82,0	61,3	(3,61)	(0,270)	(2,27)	278	128	35,4	(3,45)	11,7	-	(4,17)	14,5	43,9
NIST 2702	485,3	132,8	-	45,3	(0,4474)	-	397,4	(352)	75,4	(27,76)	(0,817)	-	(5,60)	-	357,6
NIST 2710	(6952)	(5532)	(2950)	(626)	32,6	-	707	-	(14,3)	-	21,8	-	38,4 ^{#1}	-	76,6
NIST 2710a	(4180)	(5520)	(3420)	(1540)	9,88	-	792	-	-	(5,99)	12,3	-	52,5 ^{#1}	-	-
NIST 2711	350,4	(1162)	114	105 ^{#1}	(6,25)	-	726	-	20,6	-	41,70	-	19,4	-	81,6

De waardes die tussen haken in het rood zijn weergegeven, zijn < RG > 1,6 x IW.

^{#1} Hoger dan 1,6 x IW (standaard bodem), maar toch toegelaten.

A.3 Meetinstrument reproduceerbaarheid - exclusief monsterheterogeniteit - (VC_{RW})

Reproduceerbaarheid is de mate van overeenstemming tussen meetsignalen of meetresultaten van opeenvolgende metingen van hetzelfde object of gelijkende objecten in reproduceerbaarheidsomstandigheden. In dit onderzoek is de reproduceerbaarheid uitgedrukt als de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen. Uit een serie van duplobepalingen kan informatie worden verkregen over de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie onder de volgende voorwaarden:

- De bepaling dient te geschieden op standaard referentiematerialen, monsters met consensuswaarden, additie aan praktijkmonsters en/of synthetische laboratoriummonsters (zie § A.2 en tabel A2).
- De kritische waarden moeten in het meetgebied liggen: tussen $1 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times$ de interventiewaarde van een standaard bodem.
- Ten minste 8 meetparen dienen beschikbaar te zijn.
- De duplobepaling dient op 2 afzonderlijke dagen, bij voorkeur door verschillende personen, uitgevoerd te worden. Een duplobepaling op 1 dag is niet toegestaan.

De herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (relatief) wordt berekend volgens formule 4 (NEN 7777):

$$VC_{RW} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \quad \text{Formule 4}$$

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_{RW} = relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie

De vastgestelde instrument reproduceerbaarheid dient te voldoen aan de eisen in tabel 1.

A.4 Veld reproduceerbaarheid - inclusief monsterheterogeniteit

Er is geen prestatie-eis opgenomen in AS SIKB 3000 voor de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen inclusief monsterheterogeniteit (veld reproduceerbaarheid). Omdat alle bodemmonsters in duplo worden geanalyseerd, kan deze wel berekend worden op basis van formule 4. Het is geen verplichting, maar de veld reproduceerbaarheid geeft inzicht in de heterogeniteit van de bodemmonsters en of de handmatig mengen resulteert in een betere homogeniteit van de bodemmonsters.

Voor het vaststellen van de veld reproduceerbaarheid gelden de volgende voorwaarden,

- De bepaling dient te geschieden op praktijkmonsters (uit onderzoeksgebieden).
- De kritische waarden moeten in het meetgebied liggen: tussen $3 \times AG_{Rw}$ en $1,6 \times$ de interventiewaarde van een standaard bodem.
- Ten minste 8 meetparen dienen beschikbaar te zijn.

De veld reproduceerbaarheid kan pas worden berekend indien 8 bruikbare meetparen zijn gemeten. Bij ieder nieuw bruikbaar meetpaar kan de reproduceerbaarheid opnieuw worden berekend (voortschrijdende berekening). Er zijn verschillende opties om de veld reproduceerbaarheid bij te houden, waaronder:

1) Per 30 duploparen de veld reproduceerbaarheid berekenen (zie tabel 3 als voorbeeld). Indien er 30 duploparen zijn, dan opnieuw beginnen met de berekening van de veld reproduceerbaarheid, waarbij de laatste 8 duploparen meegenomen kunnen worden met de nieuwe berekening.

2) Per meetdag de veld reproduceerbaarheid berekenen, waarbij geen maximum is gesteld aan het aantal duploparen. Bij elke nieuwe meetdag de veld reproduceerbaarheid opnieuw bepalen, waarbij de laatste 8 duploparen van de vorige meetdag meegenomen kunnen worden met de nieuwe berekening.

Andere manieren om de veld reproduceerbaarheid bij te houden zijn ook denkbaar.

De veld reproduceerbaarheid hoeft NIET te worden gerapporteerd in het prestatiekenmerken rapport. Uit praktijkervaring blijkt dat de veld reproduceerbaarheid $< 20 \%$ kan zijn indien grove bodemvreemde delen handmatig zijn verwijderd en handmatig is gehomogeniseerd tot een uniforme kleur en textuur is verkregen. Indien de veld reproduceerbaarheid ($< 20 \%$) niet wordt gehaald, kan worden onderzocht wat hier de oorzaak van is en kunnen maatregelen worden genomen (zoals beter handmatig mengen).

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

In tabel 3 is ter illustratie een voorbeeld gegeven van de berekening van de veld reproduceerbaarheid voor lood op basis van optie 1.

Tabel 3. Voorbeeld berekening veld reproduceerbaarheid.

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

Meting	Pb (mg/kg) 1	Pb (mg/kg) 2	Geschikt? Ad 1)
1	50	55	Ja
2	10	20	Nee
3	500	530	Ja
4	100	80	Ja
5	40	30	Ja
6	300	250	Ja
7	400	420	Ja
8	2000	2350	Nee
9	90	110	Ja
10	200	260	Ja
11	80	70	Ja
12	30	30	Ja
13	600	560	Ja
14	75	95	Ja
15	190	160	Ja
16	220	230	Ja
17	50	40	Ja
18	520	560	Ja
19	<LOD	15	Nee
20	80	60	Ja
21	140	160	Ja
22	120	70	Ja
23	350	310	Ja
24	250	250	Ja
25	45	35	Ja
26	620	610	Ja
27	505	485	Ja
28	380	420	Ja
29	30	20	Nee
30	80	85	Ja
31	110	140	Ja
32	490	520	Ja
33	230	220	Ja
34	60	45	Ja
35	840	900	Nee
36	180	150	Ja

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

Nieuwe Kaart		
n metingen	Veld reproduceerbaarheid (%)	Meting
8	10	26-28, 30-34
9	9	26-28, 30-34,36
10
11
12
13
..
30
Volle kaart		

Ad 1) Een meting is geschikt als de meetwaarden liggen tussen $3 \times \text{Cag}$ en $1,6 \times$ de interventiewaarde van een standaard bodem. Stel Cag voor Pb is 10 mg/kg (vastgesteld in het prestatiekenmerken rapport) en de interventiewaarde voor lood voor en standaard bodem is 530 mg/kg d.s., dan zijn meetwaarden voor Pb geschikt als deze liggen tussen 30 en 848 mg/kg.

A.5 Vergelijkbaarheid van meetmethoden (HXRF vs. conventionele laboratoriumanalyse) middels lineaire regressie

Voer een lineaire regressie analyse uit om te bepalen of de analyseresultaten van de twee ingezette meetmethodes statistisch gezien vergelijkbaar met elkaar zijn.

De lineaire regressie dient aan de volgende eisen te voldoen:

1. De data dienen normaal verdeeld zijn;
2. De varianties van beide te vergelijken datasets mogen niet significant van elkaar verschillen;
3. (Verklaarbare) uitbijters dienen te worden geïdentificeerd en mogen niet worden meegenomen in de lineaire regressieanalyse;
4. Het aantal monsters is ≥ 15 ;
5. De monsters zijn bij voorkeur (additie aan) praktijkmonsters. Standaard referentiematerialen, monsters met consensuswaarden (zoals ISE's) en synthetische laboratoriummonsters mogen ook worden gebruikt. De testmaterialen hebben dezelfde soort matrix als de praktijkmonsters (bodem of sediment);
6. De te onderzoeken elementgehalten liggen in het relevante meetbereik: tussen $1 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times$ de interventiewaarde van standaard bodem.

Ad 1. Bepaal met een statistische test zoals de Shapiro-Wilk's W test of de datasets normaal verdeeld zijn. 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. Voer een F-test (two-tail) uit om te bepalen of de varianties van de te vergelijken datasets niet significant van elkaar verschillen.

Ad 3. (Lineaire) regressie is gevoelig voor uitbijters. Gebruik een uitbijter test zoals de Grubbs' test om uitbijters te identificeren.

Voer de lineaire regressie uit met een statistisch programma (dit kan bijvoorbeeld met Excel). Voer de lineaire regressie uit voor het 95% betrouwbaarheidsinterval. In de ideale situatie dat de resultaten met de HXRF exact overeenkomen met de resultaten van de conventionele laboratoriumanalyses is de helling (b-waarde) van de lineaire regressie 1 en de y-as afsnede (a-waarde) is dan 0. Met het statistische programma wordt berekend of de berekende helling en y-as afsnede significant verschillen van 1 en 0 (95% betrouwbaarheidsinterval). Als dit niet het geval is, dan kan gesteld worden dat beide meettechnieken vergelijkbare resultaten opleveren.

Als uit de lineaire regressie blijkt dat de analyseresultaten van beide analysemethodes significant verschillen (95 % betrouwbaarheidsinterval), maar dat de lineariteit hoog is (hoge R^2) dan kan hiervoor worden gecorrigeerd met een correctiefactor. Corrigeer in dit geval de HXRF data met de correctiefactor en voer de lineaire regressie nogmaals uit.

Bijlage B. Vochtcorrectie

Bodemvocht beïnvloedt de juistheid van de metingen van bodemmonsters. Dit effect kan worden verholpen worden 1) de bodemmonsters eerst te drogen alvorens de HXRF metingen te verrichten of 2) een vochtcorrectie uit te voeren. De vochtcorrectie voor de bepaling van elementgehalten in bodems met een HXRF kan als volgt worden opgesteld en worden uitgevoerd. Hierbij is ervan uitgegaan dat de vochtcorrectie is gebaseerd op,

- 1) gecertificeerde standaarden of rondzendmaterialen met consensuswaarden met variabele element- en vochtgehalten of
- 2) praktijkmonsters met variabele element- en vochtgehalten of
- 3) homogene bodemmonsters (bijvoorbeeld zand en klei) welke gespiked worden met elementen en waarvan de vochtgehalten gecontroleerd worden gevarieerd.

De te volgen werkwijze, voor ieder van deze drie opties, wordt in deze paragraaf toegelicht.

Optie 1: Bepaling van de vochtcorrectie op basis van gecertificeerde standaarden of rondzendmaterialen met consensuswaarden met variabele element- en vochtgehalten.

Deze optie is praktisch gezien het makkelijkst uitvoerbaar. Omdat de monsterhoeveelheden klein zijn, is het niet mogelijk om met een vochtsensor het volumetrische vochtgehalte te bepalen van de 'standaarden'. Dit kan alleen gravimetrisch (middels weging). Het gravimetrische vochtgehalte heeft (zover bekend) een lineair effect op het elementgehalte gemeten met de HXRF. Dit is niet het geval voor het volumetrische vochtgehalte als 'standaarden' of bodemmonsters worden gebruikt met sterk variërende organisch stofgehalten. Dat komt omdat bij het volumetrische vochtgehalte de dichtheid van het bodemmonster een grote rol speelt, hetgeen weer sterk afhankelijk is van de hoeveelheid organisch stof in een 'standaard' of bodemmonster. Omdat het een gravimetrische vochtcorrectie betreft en met een vochtsensor in het veld volumetrische vochtgehalten worden bepaald, dient het volumetrische vochtgehalte van een bodemmonster – bepaald met een vochtsensor - omgerekend te worden naar een gravimetrisch vochtgehalte. Zie 'Eisen vochtsensor' in deze bijlage voor meer informatie.

Selecteer minimaal 3 gecertificeerde standaarden of rondzendmaterialen met variabele gehalten per element (en bij voorkeur met een verschillende lithologie (zand, klei, humeus)). De gehalten per element dienen bij voorkeur te variëren tussen $1 \times AG_{Rw}$ en $1,6 \times IW$.

1. Varieer de vochtgehalten van elke 'standaard' door het toevoegen van demiwater. Bij voorkeur tussen 0 en 40 % vocht in stapjes van 5 tot 8 %. Bepaal het vochtgehalte gravimetrisch. Zorg ervoor dat er tenminste 20 deelmonsters ontstaan met variërende element- en vochtgehalten.
2. Meet het elementgehalte van elk deelmonster met de HXRF, inclusief de droge deelmonsters, tenminste in duplo.
3. Bereken het vochteffect volgens formule 5 t/m 7.

Optie 2: Bepaling van de vochtcorrectie op basis van praktijkmonsters

Omdat de monsterhoeveelheden groot kunnen zijn, is het mogelijk om met een vochtsensor het volumetrische vochtgehalte te bepalen van de praktijkmonsters. Er kan een volumetrische vochtcorrectie worden opgesteld, waarbij het volumetrische vochtgehalte van een praktijkmonster,

bepaald met een vochtsensor, niet omgerekend hoeft te worden naar een gravimetrisch vochtgehalte. Echter, de relatie tussen het volumetrische vochtgehalte en het effect op het elementgehalte gemeten met een HXRF hoeft niet lineair te zijn. Dit is afhankelijk van de dichtheid van de praktijkmonsters, hetgeen sterk wordt bepaald door het organisch stofgehalte van de praktijkmonsters.

1. Neem (selecteer) minimaal 20 bodemmonsters met variabele element- en bodemvochtgehalten die niet zichtbaar puin of andere bodemvreemde bijmenging hebben (zo homogeen mogelijke bodemmonsters). De gehalten per element dienen bij voorkeur te variëren tussen $1 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times IW$. De bodemvochtgehalten dienen bij voorkeur (minimaal) te variëren tussen 0 en 40 % vocht.
2. Bepaal het vochtgehalte van de bodemmonsters gravimetrisch (middels weging) of volumetrisch (met een vochtsensor). Bij voorkeur in duplo.
3. Meet de elementgehalten van de veldvochtige bodemmonsters met de HXRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
4. Droog de bodemmonsters.
5. Meet de elementgehalten van de gedroogde bodemmonsters met de HXRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
6. Bereken het vochteffect volgens formule 5 t/m 7.

Optie 3: Bepaling van de vochtcorrectie op basis van homogene bodemmonsters gespiked met element(en) en variabele vochtgehalten

Omdat de monsterhoeveelheden groot kunnen zijn, is het mogelijk om met een vochtsensor het volumetrische vochtgehalte te bepalen van de gespikte bodemmonsters. Er kan een volumetrische vochtcorrectie worden opgesteld, waarbij het volumetrische vochtgehalte van een gespiked bodemmonster, bepaald met een vochtsensor, niet omgerekend hoeft te worden naar een gravimetrisch vochtgehalte. Echter, de relatie tussen het volumetrische vochtgehalte en het effect op het elementgehalte gemeten met een HXRF hoeft niet lineair te zijn. Dit is afhankelijk van de dichtheid van de praktijkmonsters, hetgeen sterk wordt bepaald door het organisch stofgehalte van de praktijkmonsters.

1. Maak minimaal 20 gespikte bodemmonsters met variabele element- en bodemvochtgehalten die niet zichtbaar puin of andere bodemvreemde bijmenging hebben (zo homogeen mogelijke bodemmonsters). De gehalten per element dienen bij voorkeur te variëren tussen $1 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times IW$. De bodemvochtgehalten dienen bij voorkeur (minimaal) te variëren tussen 0 en 40 % vocht.
2. Bepaal het bodemvochtgehalte van de bodemmonsters gravimetrisch (middels weging) of volumetrisch (met een vochtsensor). Bij voorkeur in duplo.
3. Meet de elementgehalten van de veldvochtige gespikte bodemmonsters met de HXRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
4. Droog de bodemmonsters.
5. Meet de elementgehalten van de gedroogde gespikte bodemmonsters met de HXRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
6. Bereken het vochteffect volgens formule 5 t/m 7.

Vochtcorrectie berekenen

Voor de 3 opties geldt dat de formules voor de bepaling van de vochtcorrectie hetzelfde zijn. De formule voor de vochtcorrectie hoeft slechts eenmalig per type HXRF (merk/model) te worden vastgesteld.

Stel de formule van de vochtcorrectie als volgt op:

- 1) Bereken het vochteffect (per bodemmonster/standaard) middels formule 5.

$$vocht_{effect} (\%) = \frac{X_{droog} - X_{nat}}{X_{droog}} \times 100 \quad \text{formule 5}$$

- 2) Plot het berekende vochteffect (in %) - op de y-as – versus het gemeten vochtgehalte (in %) – op de x-as. Bereken middels lineaire regressie het hellingsgetal (stel de intercept (startgetal) op 0). Dit is de vochtcorrectiefactor voor element X, f_x genaamd.

OPMERKING. Mogelijkerwijs is de relatie tussen $vocht_{effect}$ en het gemeten vochtgehalte niet lineair maar bijvoorbeeld polynoom. Dan dienen de polynoom factoren gebruikt te worden om $X_{correctie}$ te berekenen.

- 3) Berekenen de elementcorrectie (per monster) middels formule 6.

$$X_{correctie} = f_x \times vocht(\%) \quad \text{formule 6}$$

- 4) Bereken het vocht gecorrigeerde elementgehalte van een bodemmonster/standaard middels formule 7.

$$X_{vocht-gecorrigeerd} = \frac{100 \times X_{nat}}{100 - X_{correctie}} \quad \text{formule 7}$$

In formule 5 – 7 is,

X_{droog} = het gehalte van element X gemeten met de HXRF gemeten in een gedroogd bodemmonster / droge standaard (in mg/kg).

X_{nat} = het gehalte van element X gemeten met de HXRF gemeten in een veldvochtig bodemmonster / standaard (in mg/kg).

$X_{vocht-gecorrigeerd}$ = het gehalte van element X in een veldvochtige bodem / standaard na vochtcorrectie – als ware het bodemmonster / de standaard droog (in mg/kg)

Vocht = het gemeten bodemvochtgehalte, volumetrisch of gravimetrisch (in %)

In Bijlage C zijn, als voorbeeld, de resultaten van een vochtcorrectie voor het element lood (Pb) gevisualiseerd (monster met consensuswaarde ISE 989 en bodemmonsters verontreinigd met diffuus lood in tuinen in de provincie Groningen).

Eisen vochtsensor

Indien het vochtgehalte met een vochtsensor wordt gemeten, dan dient de vochtsensor tenminste aan de volgende eisen te voldoen,

a) Het meetbereik dient te liggen in het meetbereik waarvoor de vochtcorrectie is opgesteld (minimaal tussen 0 en 40 %). Er zijn vochtsensoren beschikbaar met een meetbereik tussen 0 en 100 %. Deze voldoen automatisch aan de eis aan het meetbereik.

b) Fabriekskalibratie(s) voor bodemmonsters (mengsels van zand, klei en organisch stof (veen)).

c) Vaststellen kalibratiefactor(en) om volumetrisch vocht om te rekenen naar gravimetrisch vocht.

Met een vochtsensor worden volumetrische vochtgehalten bepaald. Als de vochtcorrectie is gebaseerd op basis van gravimetrische vochtbepalingen dan dienen de volumetrische vochtdata van de vochtsensor omgezet te worden naar gravimetrische vochtdata om de vochtcorrectie uit te kunnen voeren.

Echter, de relatie tussen volumetrisch vocht en gravimetrisch vocht is afhankelijk van diverse factoren, waaronder de dichtheid van het bodemmonster. Dit wordt sterk bepaald door het organisch stofgehalte in het bodemmonster.

Er zijn verschillende opties om kalibratiefactoren te gebruiken om volumetrisch vocht om te rekenen naar gravimetrisch vocht:

- 1) 1 generieke factor voor de gemiddelde Nederlandse bodem
 - Hoeft maar eenmalig vastgesteld te worden per vochtsensor
 - Eenvoudig uitvoerbaar (1 factor voor de relevantie bodemtypes)
 - Met name geschikt voor minerale bodems en gemiddeld humeuze bodems
 - Minder of ongeschikt voor veenbodems en tuinaarde
 - Grootste meeton nauwkeurigheid van de 3 opties
- 2) 3 generieke factoren voor laag, midden en hoog organisch stofgehalte
 - Hoeft maar eenmalig vastgesteld te worden per vochtsensor
 - Minder eenvoudig uitvoerbaar dan optie 1. De veldwerker dient op basis van de boorbeschrijving te bepalen in welke groep een monster valt.
 - Geschikt voor alle bodemtypes
 - De groepen laag, midden en hoog zouden ook nog kunnen worden afgestemd op bodemhorizonten, bijvoorbeeld de minerale bodem (C-horizont), de humeuze bodem (A-horizont) en veen/tuinaarde/potgrond.
 - Lagere meeton nauwkeurigheid dan optie 1
- 3) Locatie specifieke factor(en)
 - Dient voor elk project opnieuw te worden bepaald op basis van praktijkmonsters.
 - Geschikt voor alle bodemtypes
 - De meeton nauwkeurigheid kan worden berekend op basis van praktijkmonsters

Voor het vaststellen van de bovengenoemde kalibratiefactor(en), dient het vochtgehalte van circa 20 bodemmonsters met variërende lithologie (zand, veen en klei), vochtgehalten (minimaal tussen 0 en 40 %) en organisch stofgehalten zowel gravimetrisch als volumetrisch te worden vastgesteld.

d) De vochtsensor kan verticaal in de bodem worden gestoken (vanaf het maaiveld; begroeiing en bodemvreemde materialen eerst verwijderen). Om dieper te kunnen meten, kan de vochtsensor ook in de bodem in de wand van het boorgat worden gestoken.

Beperkingen van de vochtcorrectie

Bij hoge vochtgehalten van een bodemmonster, neemt de fout op het berekende vochtgecorrigeerde elementgehalte toe. Dit komt doordat 1) de meetfout van de vochtsensor toeneemt en 2) de factor waarmee het vochtgecorrigeerde elementgehalte wordt berekend dermate groot wordt dat dit resulteert in een grotere meetonnauwkeurigheid.

Er wordt aangeraden om de vochtcorrectie te beperken tot het maximum vochtgehalte op basis waarvan de opgestelde vochtcorrectie is gebaseerd (dit is minimaal tussen 0 en 40 % vocht). Tevens dient per vochtsensor te worden nagegaan wat de betrouwbaarheid is van de gemeten vochtgehalten in het relevante meetbereik. Diverse vochtsensoren hebben kalibraties voor verschillende bodemmatrices (lithologieën), zoals een kalibratie voor minerale bodems en een kalibratie voor organische bodems. De juiste kalibratie dient geselecteerd te worden voor het meten van het vochtgehalte in een bepaald type bodem.

Uit praktijkervaring blijkt dat met name monsters met een hoog organisch stofgehalte, zoals veen en tuinaarde, dermate veel vocht kunnen bevatten dat de meetonzekerheid van de vochtcorrectie te groot kan worden. In dergelijk gevallen is het raadzaam om de monsters eerst te drogen alvorens de HXRF metingen te verrichten – dan is de vochtcorrectie niet meer nodig. Een andere mogelijkheid is om de monsters conventioneel te analyseren in een geaccrediteerd laboratorium.

Bijlage C. Achtergrondinformatie handheld XRF

C.1 Meetprincipe

C.1.1 Fluorescerende röntgenstraling wordt gecreëerd wanneer een foton met voldoende energie een atoom in een bodemmonster raakt en een elektron uit de binnenste orbitalen (elektronen schil) ‘verplaatst’. Hierdoor wordt het atoom instabiel. De stabiliteit wordt hersteld als een elektron uit een ‘hogere’ orbitaal (elektronen schil) de plek opvult van het ‘verplaatste’ elektron. Door deze verplaatsing komt fluorescerende röntgenstraling vrij. Deze straling, uitgedrukt in elektron Volt (eV) is karakteristiek voor ieder atoom (lees: element). De intensiteit van de straling is een maat voor het gehalte van de diverse aanwezige elementen.

C.1.2 Drie orbitalen (elektronen schillen) zijn over het algemeen betrokken bij de emissie van röntgenstralen tijdens de HXRF meting van bodemmonsters: de K, L en M schil. Over het algemeen bestaat een emissie patroon van een element, ook wel emissie spectrum genoemd, uit meerdere (intensiteits)pieken welke zijn gegenereerd door de emissie van elektronen uit de K,L of M schil. De voornaamste gemeten röntgenemissies zijn van de K en L schillen; alleen elementen met een atoomnummer groter dan 57 hebben meetbare M schil emissies.

C.1.3 Elke karakteristieke röntgen lijn wordt genoteerd met de letters K, L of M waarmee wordt aangegeven uit welke schil het elektron is ‘verplaatst’ en met een alpha (α) of beta (β) in subscript waarmee wordt aangegeven waar de het elektron vandaan kwam die de vrijgekomen plek heeft opgevuld. Bijvoorbeeld, een K_{α} lijn komt tot stand doordat een elektron uit de K schil is ‘verplaatst’ en de vrijgekomen plaats is opgevuld met een elektron uit de L schil. Een K_{β} lijn komt tot stand doordat een elektron uit de K schil is ‘verplaatst’ en de vrijgekomen plaats is opgevuld met een elektron uit de M schil. De K_{α} transitie is gemiddeld 6 tot 7 keer waarschijnlijker dan de K_{β} transitie; daarom is de K_{α} lijn ongeveer 7 keer sterker (intenser) dan de K_{β} lijn van eenzelfde element. Dit is de reden dat K_{α} lijn vaak de keuze is om elementgehalten te kwantificeren.

C.1.4 Een meting met een HXRF spectrometer wordt verricht door het bodemmonster voor het venster te plaatsen. Dit kan op twee manieren: 1) door de HXRF spectrometer op de bodem te plaatsen, zonder een monster te nemen (in-situ) of 2) door een monster te nemen, al dan niet voor te behandelen, een glad oppervlak te maken en dit op of tegen het venster van de HXRF spectrometer te plaatsen (ex-situ).

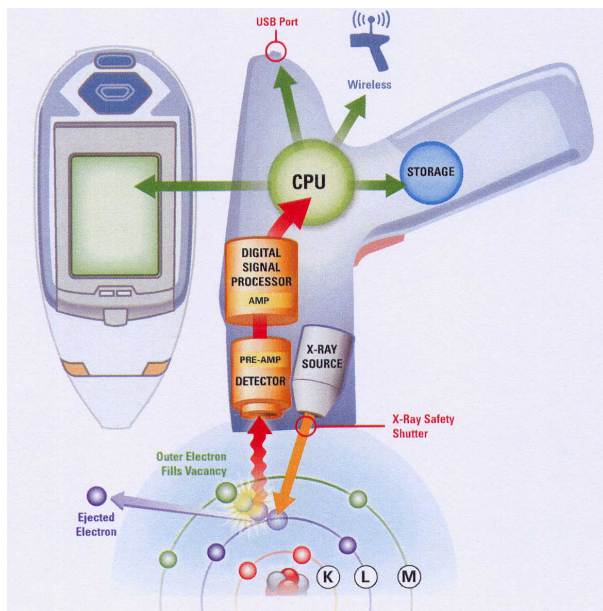
De meting vindt vervolgens plaats door het bodemmonster te bestralen met primaire röntgenstraling, welke wordt gegenereerd door de röntgenbuis. Fluorescerende en teruggekaatste röntgenstraling van het bodemmonster komt via het venster in de energie-dispersieve detector waar ze door de detector worden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

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

HXRF spectrometers worden veelal door de producent gekalibreerd. Dit kan op verschillende manieren zijn gedaan: 1) op basis van fundamentele parameters, 2) empirisch op basis van locatie specifieke kalibratie standaarden en 3) op basis van Compton piek ratio's¹. De meeste HXRF spectrometers kunnen door de gebruiker, indien gewenst, zelf gekalibreerd worden.

C.2 Meetinstrument

C.2.1 Een HXRF spectrometer bestaat uit 3 hoofdcomponenten: A) een röntgen bron (alleen röntgenbuizen zijn toegestaan), B) een energie dispersieve detector die de geëmitteerde fotonen omzet naar meetbare elektronische signalen en C) een data processor die de meetsignalen omzet in elementgehalten (figuur C.2.1). Deze componenten worden hierna kort beschreven.



Figuur C.2.1. Schematische weergave van een HXRF spectrometer (A. röntgen bron = X-ray source; B. energie-dispersieve detector = (pre-amp) detector; C. data processor = digital signal processor).

C.2.1.1 Voor de beoogde toepassing zijn alleen röntgenbuizen toegestaan als bron voor de productie van röntgenstraling. Een röntgenbuis bestaat uit een glazen buis waarbinnen grote onderdruk heerst, meestal wordt er gesproken over een vacuümbuis. In deze buis bevinden zich twee elektroden, een elektrisch negatief geladen kathode en een elektrisch positief geladen anode. De anode wordt ook wel trefplaat of focus genoemd. Deze is in HXRF spectrometers veelal gemaakt van of gecoat met zilver of goud. Door een gloeistroompje door de kathode te laten lopen wordt deze verhit en gaat elektronen uitzenden. Het spanningsverschil tussen anode en kathode zorgt ervoor

¹ Zolang de HXRF spectrometers voldoen aan de eisen die door SIKB worden gesteld aan de HXRF metingen, zijn de onder C.1.4 genoemde kalibraties toegestaan. Voor meer informatie over de verschillen tussen de kalibratie methodes wordt verwezen naar de producent/leverancier.

dat de uitgezonden elektronen versneld naar de anode bewegen. De maximale energie van de elektronen is gelijk aan het spanningsverschil tussen kathode en anode. Het is noodzakelijk dat er in de buis nagenoeg vacuüm heerst zodat de elektronen zich zonder botsingen met luchtmoleculen naar de anode kunnen begeven. Bij de afremming in de anode wordt de bewegingsenergie van de elektronen omgezet naar elektromagnetische straling, röntgenstraling.

C.2.1.2 De energie-dispersieve detectoren in HXRF instrumenten zijn meestal vaste-fase (solid-state) detectoren of gasgevulde proportionele teldetectoren. Veelgebruikte vaste-fase detectoren zijn kwikiodide (HgI_2), silicium pin diode en lithium-drifted silicium (Si)Li. De meeste vaste-fase detectoren moeten gekoeld worden. Proportionele teldetectoren zijn robuust en licht wat betreft gewicht. De resolutie van proportionele teldetectoren is echter lager dan die van vaste-fase detectoren. Hoe hoger de resolutie van de detector des te groter het piekonderscheidend vermogen (dit is bijvoorbeeld van belang bij het onderscheiden van Pb en As).

C.2.1.3 De hoofdcomponent van de dataprocessor is de multi-channel analyzer (MCA). De MCA ontvangt energie pulsen van de detector en sorteert deze op basis van energie niveau. De MCA telt de pulsen per seconde om de piekhoogte of het piekoppervlak vast te kunnen stellen. De piekhoogte of het piekoppervlak is een maat voor het elementgehalte van het onderzochte monster.

C.3 Interferenties en foutenbronnen

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

C.3.1 Vocht beïnvloedt de juistheid van de metingen van bodemmonsters. Dit effect kan verholpen worden door 1) de bodemmonsters eerst te drogen alvorens de HXRF metingen te verrichten of 2) een vochtcorrectie uit te voeren. Het vochtgehalte kan in het veld gemeten worden met een vochtsensor. Dit dient te gebeuren conform de meetvoorschriften van de gebruikte vochtsensor. In Bijlage B is aangegeven hoe een vochtcorrectie kan worden opgesteld en uitgevoerd. In Bijlage D zijn voorbeelden gegeven van de vochtcorrectie.

C.3.2 Organische stof kan de juistheid van de metingen van bodemmonsters beïnvloeden. Bij hoge organisch stofgehaltes (pure veenmonsters) zijn significante fouten bij HXRF metingen waargenomen. Het is mogelijk om een aparte kalibratie te maken voor de bepaling van metaalgehalten in veenmonsters met behulp van een HXRF.

C.3.3 Inconsistente positionering: Voor het beste resultaat (en i.v.m. stralingsveiligheid) dient het bodemmonster in direct contact te staan met het venster van de HXRF. Dit gaat het best als het oppervlak van het bodemmonster vlak en glad is.

C.3.4 Chemische matrix effecten kunnen worden veroorzaakt door variërende elementgehalten van storende elementen. Deze effecten kunnen optreden als piekoverlap, als röntgen absorptie- en versterkingseffecten. Deze effecten kunnen optreden in bodems die verontreinigd zijn met (zware)

metalen. Een voorbeeld van absorptie- en versterkingseffecten is de absorptie van Cu röntgenstraling door Fe en de versterking van Cr ten koste van Fe. Over het algemeen worden deze effecten softwarematig gecorrigeerd door het meetinstrument. Door een locatie-specifieke kalibratie uit te voeren, kunnen eventuele meetfouten gerelateerd aan chemische matrix effecten ook opgelost worden.

C.3.5 De röntgenlijnen (pieken) van enkele elementen liggen dicht bij elkaar. Dit kan ook resulteren in meetfouten. De mate waarin de detector de lijnen kan onderscheiden hangt af van de energie resolutie van de detector. Als het energie verschil tussen twee pieken in eV kleiner is dan de resolutie van de detector in eV dan kan de detector de 2 pieken niet van elkaar onderscheiden. Een voorbeeld van een dergelijke piekoverlap is As K_{α} met Pb L_{α} . Mathematische correcties worden automatisch softwarematig uitgevoerd om te corrigeren voor piekoverlap². Dergelijke correcties zijn echter beperkt (voor meer informatie wordt verwezen naar de producent/leverancier van de HXRF spectrometer).

C.3.6 Piek posities zijn temperatuur afhankelijk. Piek posities dienen dagelijks te worden vastgelegd middels een energie kalibratie. Bij de meeste HXRF spectrometers kan dit het beste pas gedaan worden als het meetinstrument is opgewarmd.

C.4 Veiligheid

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

C.4.1 Het Besluit basisveiligheidsnormen stralingsbescherming (Bbs) is van toepassing op alle handelingen met HXRF toestellen.

C.4.2 Voor de beoogde toepassing geldt dat de HXRF onder de vergunningplicht valt indien niet wordt gemeten met een gesloten veiligheidskabinet (Bbs, artikel 3.8, lid 2, onderdeel j). Indien wordt gemeten met een gesloten veiligheidskabinet valt de HXRF onder de registratieplicht.

C.4.3 Onder andere, de volgende Bbs artikelen zijn van belang voor de ondernemer die een handeling uitvoert of laat uitvoeren met een HXRF voor de beoogde toepassing:

- Bbs artikel 5.4, lid 2. De ondernemer die een handeling uitvoert of laat uitvoeren waarvoor een vergunning, registratie of kennisgeving is vereist, zorgt ervoor dat een stralingsbeschermingsdeskundige hem adviseert over, dan wel toezicht uitoefent op, de naleving van de bij of krachtens [de wet](#) (lees: Kernenergiewet) en dit besluit gestelde regels en voorschriften met betrekking tot die handeling, indien deze beroepsmatige blootstelling of blootstelling van een lid van de bevolking met zich brengt of kan brengen.
- Bbs artikel 5.5, lid 1. De ingevolge dit besluit door een stralingsbeschermingsdeskundige te verrichten taken worden uitsluitend uitgevoerd door een persoon die als een zodanige deskundige voor de uitvoering van de betrokken taken op aanvraag door de Autoriteit is ingeschreven in het register, bedoeld in [artikel 69, tweede lid, van de wet](#) (lees: Kernenergiewet).

² Op basis van de ervaringen in De Kempen met HXRF spectrometers kan worden geconcludeerd dat Pb en As in landbodems uit De Kempen goed van elkaar onderscheiden kunnen worden.

- Bbs artikel 5.7, lid 2. De ondernemer die een handeling uitvoert of laat uitvoeren die beroepsmatige blootstelling of blootstelling van een lid van de bevolking met zich brengt of kan brengen, zorgt ervoor dat deze handeling wordt uitgevoerd door of onder toezicht van een toezichthoudend medewerker stralingsbescherming.
 - Bbs artikel 5.7, lid 3. De taken van een toezichthoudend medewerker stralingsbescherming kunnen worden uitgevoerd door een stralingsbeschermingsdeskundige of een stralingsbeschermingseenheid.
 - Bbs artikel 5.7, lid 4. De ondernemer zorgt ervoor dat aan een in zijn onderneming werkzame toezichthoudend medewerker stralingsbescherming:
 - a. adequate opleiding, training en voorlichting op het gebied van de stralingsbescherming specifiek voor de toepassing wordt gegeven, en
 - b. regelmatig toepassingspecifieke bij- en nascholing wordt gegeven.
- C.4.4 De Autoriteit Nucleaire Veiligheid en Stralingsbescherming (ANVS) is de vergunningverlener. Verleende vergunningen zijn in te zien op de ANVS website (database verleende vergunningen).
- C.4.5 De onderneming waar de persoon die de handelingen met de HXRF verricht in dienst is, dient in bezit te zijn van de vergunning.
- C.4.6 Voor alle (overige) verplichtingen van de ondernemer, en de wetten en regels ten aanzien van het toezicht door en de raadpleging van de stralingsbeschermingsdeskundige, wordt verwezen naar de Bbs.
- C.4.7 Informatie over stralingsveiligheid is, onder andere, terug te vinden in de Bbs en in de bedieningshandleidingen van de HXRF spectrometers.
- C.4.8 Een ander gevaar van HXRF spectrometers, behalve het gevaar voor blootstelling aan straling, is elektrische shock door het hoge voltage van de röntgenbuis.
- C.4.9 Het is verplicht om een logboek bij te houden van de data, de tijden dat de HXRF spectrometer in gebruik was en door welke personen de HXRF spectrometer gebruikt is.
- C.4.10 Het is verplicht om een risico inventarisatie en evaluatie (RI&E) op te stellen. Eisen ten aanzien van de RI&E kunnen bij de Autoriteit Nucleaire Veiligheid en Stralingsbescherming worden opgevraagd.
- C.4.11 Afhankelijk van de uitkomst van de RI&E is het mogelijk verplicht om een Persoonlijk Dosis Controlemiddel (bijvoorbeeld NRG dosimeters) toe te passen tijdens het verrichten van de metingen met de HXRF.
- C.4.12 De beste voorzorgsmaatregelen om blootstelling aan straling te voorkomen is de meettijd te beperken (niet langer meten dan de nodig met het oog op de gestelde prestatie-eisen), afstand te bewaren en beschermende maatregelen te treffen (o.a. meten met stralingskap, extend-a-pole of in loden meetopstelling).

Bijlage D. Factsheet prestaties handheld XRF

Deze bijlage geeft een overzicht van de prestatiekenmerken van de hXRF (voor de bepaling van diverse elementen in bodems) t.o.v. laboratoriumanalyses. Tevens zijn storende invloeden nader toegelicht (met name vochteffect) en is de meerwaarde van bodemonderzoek met de HXRF t.o.v. conventioneel bodemonderzoek beschreven.

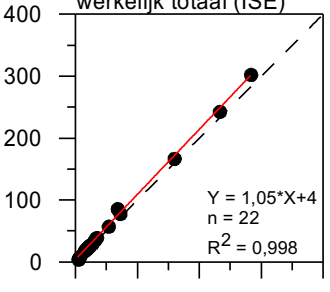
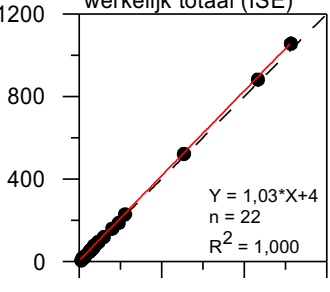
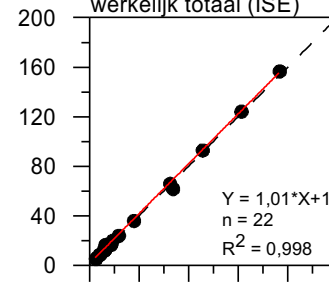
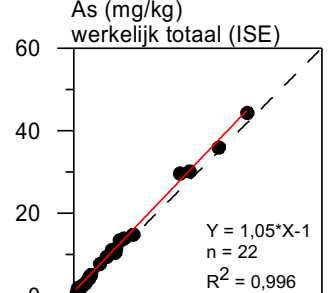
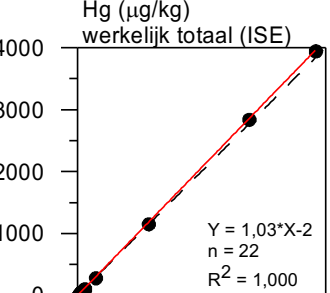
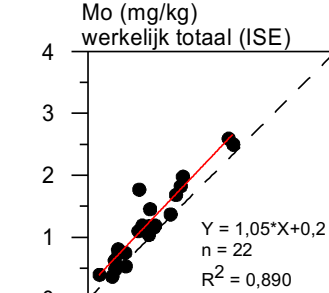
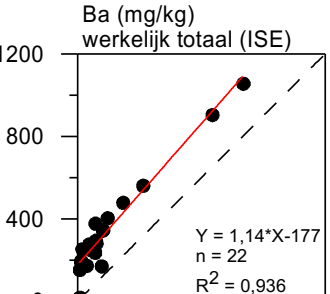
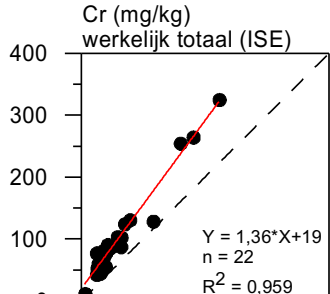
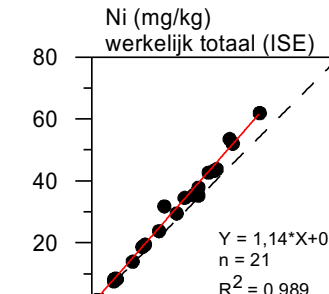
Fact	Toelichting																																																																																																						
Prestatie-kenmerk: rapportagegrens	<p>In SIKB protocol 3010 t/m 3090 zijn prestatie-eisen voor de rapportagegrens (RG) opgenomen voor diverse elementen, die ook met een HXRF gemeten kunnen worden. Hierbij geldt dat $RG \geq AG_{RW}$. De aantoonbaarheidsgrens (AG) van een HXRF is afhankelijk van het type HXRF, de (ingestelde) meettijd van een HXRF en de matrix van een grondmonster. In diverse validatiestudies met de HXRF (type XL3t Gold+/meetijd 20s, 30s of 60s) is de AG van diverse elementen bepaald (REF 6-8). Dit is gebaseerd op de meetresultaten van praktijkmonsters, standaard referentiematerialen en/of rondzendmaterialen met consensuswaarden over verschillende dagen. In tabel C1 zijn de in SIKB protocol 3010 t/m 3090 genoemde achtergrondwaarden (AW) en rapportagegrenzen (RG), en met de HXRF gerealiseerde aantoonbaarheidsgrenzen (AG), weergegeven per element.</p> <p>Tabel C1. Achtergrondwaarden en rapportagegrenzen genoemd in SIKB protocol 3010 t/m 3090 en aantoonbaarheidsgrenzen gerealiseerd met HXRF spectrometers voor Pb, Zn, Cu, As, Hg, Mo, Ba, Cr, Ni, Co, Cd, Cl, Sb, Sn en V (REF 8-10).</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element (mg/kg ds.)</th> <th>AW (OS 2% en lutum 2%)</th> <th>RGgeslim</th> <th>AG (HXRF)</th> <th>Meettijd^{#1} (s)</th> <th>Referentie</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td colspan="5" style="text-align: center;">(protocol 3010 t/m 3090)</td> </tr> <tr> <td>Lood</td> <td>32</td> <td>10</td> <td>≤ 4 ≤ 8</td> <td>20 60</td> <td>6 7</td> </tr> <tr> <td>Zink</td> <td>59</td> <td>20</td> <td>≤ 7</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Koper</td> <td>19,3</td> <td>5</td> <td>≤ 10</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Arseen</td> <td>11,4</td> <td>4</td> <td>≤ 3</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Kwik</td> <td>0,10</td> <td>0,05</td> <td>≤ 8</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Molybdeen</td> <td>1,5</td> <td>1,5</td> <td>≤ 3</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Barium</td> <td>-</td> <td>20</td> <td>≤ 60</td> <td>30</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>Chroom</td> <td>30</td> <td>10</td> <td>≤ 7</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Nikkel</td> <td>12</td> <td>4</td> <td>≤ 19</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Kobalt</td> <td>4,3</td> <td>3</td> <td>≤ 19 – 224^{#2}</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Cadmium</td> <td>0,35</td> <td>0,2</td> <td>≤ 10</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Chloor</td> <td>200</td> <td>150</td> <td>NB</td> <td>NB</td> <td>NB</td> </tr> <tr> <td>Antimoon</td> <td>4</td> <td>1,5</td> <td>≤ 12</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Tin</td> <td>1,8</td> <td>1,5</td> <td>≤ 15</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Vanadium</td> <td>27</td> <td>10</td> <td>≤ 11</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table> <p>^{#1} Bij een halvering van de meettijd nemen de AG met circa een factor $\sqrt{2}$ af.</p> <p>^{#2} De aantoonbaarheidsgrens van Co is (mogelijk) afhankelijk van de Fe-gehalten in het monster ten gevolge van een piekoverlap van Fe op Co.</p>	Element (mg/kg ds.)	AW (OS 2% en lutum 2%)	RGgeslim	AG (HXRF)	Meettijd ^{#1} (s)	Referentie		(protocol 3010 t/m 3090)					Lood	32	10	≤ 4 ≤ 8	20 60	6 7	Zink	59	20	≤ 7	60	7	Koper	19,3	5	≤ 10	60	7	Arseen	11,4	4	≤ 3	60	7	Kwik	0,10	0,05	≤ 8	60	7	Molybdeen	1,5	1,5	≤ 3	60	7	Barium	-	20	≤ 60	30	8	Chroom	30	10	≤ 7	60	7	Nikkel	12	4	≤ 19	60	7	Kobalt	4,3	3	≤ 19 – 224 ^{#2}	60	7	Cadmium	0,35	0,2	≤ 10	60	7	Chloor	200	150	NB	NB	NB	Antimoon	4	1,5	≤ 12	60	7	Tin	1,8	1,5	≤ 15	60	7	Vanadium	27	10	≤ 11	60	7
Element (mg/kg ds.)	AW (OS 2% en lutum 2%)	RGgeslim	AG (HXRF)	Meettijd ^{#1} (s)	Referentie																																																																																																		
	(protocol 3010 t/m 3090)																																																																																																						
Lood	32	10	≤ 4 ≤ 8	20 60	6 7																																																																																																		
Zink	59	20	≤ 7	60	7																																																																																																		
Koper	19,3	5	≤ 10	60	7																																																																																																		
Arseen	11,4	4	≤ 3	60	7																																																																																																		
Kwik	0,10	0,05	≤ 8	60	7																																																																																																		
Molybdeen	1,5	1,5	≤ 3	60	7																																																																																																		
Barium	-	20	≤ 60	30	8																																																																																																		
Chroom	30	10	≤ 7	60	7																																																																																																		
Nikkel	12	4	≤ 19	60	7																																																																																																		
Kobalt	4,3	3	≤ 19 – 224 ^{#2}	60	7																																																																																																		
Cadmium	0,35	0,2	≤ 10	60	7																																																																																																		
Chloor	200	150	NB	NB	NB																																																																																																		
Antimoon	4	1,5	≤ 12	60	7																																																																																																		
Tin	1,8	1,5	≤ 15	60	7																																																																																																		
Vanadium	27	10	≤ 11	60	7																																																																																																		

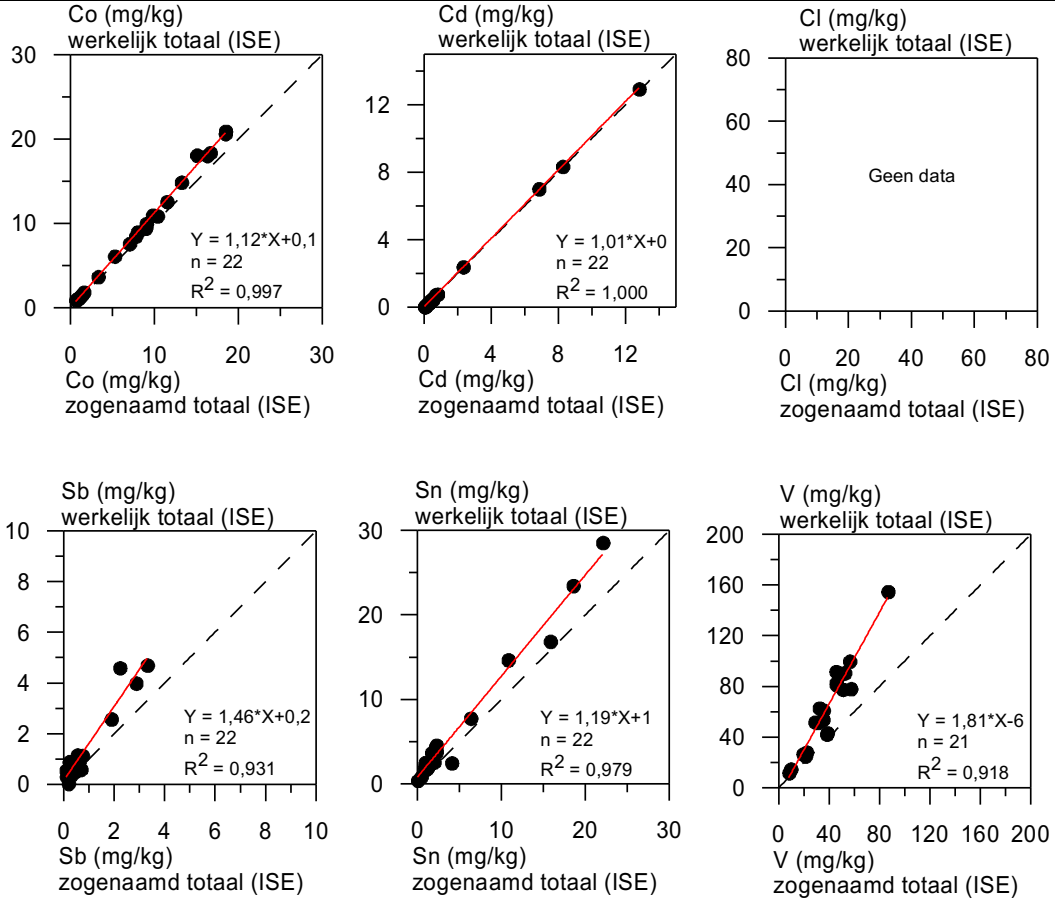
Fact	Toelichting																																																																																			
	<p>In Tabel C1 is te zien dat de aantoonbaarheidsgrenzen voor Pb, Zn, As, Mo en Cr, bepaald met de HXRF, voldoen aan RGgeslim. Mo en V voldoen nagenoeg. Cu voldoet niet, maar de aantoonbaarheidsgrens is lager dan de achtergrondwaarde, zodat de meetresultaten van de HXRF getoetst kunnen worden aan de achtergrondwaarden. De vastgestelde aantoonbaarheidsgrens van 60 mg/kg ds (werkelijke totalen; 30 seconden meettijd) voor Ba wijkt af van de waarde genoemd in SIKB protocol 3010 van 20 mg/kg ds (zogenaamde totalen). De Nederlandse achtergrondwaarden van barium (werkelijke totalen) variëren tussen 92 en 718 mg/kg (Geochemische bodematlas van Nederland; 1 uitbijter van 48 mg/kg in zand). Een aantoonbaarheidsgrens van 60 mg/kg ds. is laag genoeg om de HXRF meetwaarden te kunnen toetsen aan de achtergrondwaarde (werkelijke totalen). Voor de overige elementen (Hg, Ni, Co, Cd, Sb en Sn) zijn de vastgestelde aantoonbaarheidsgrenzen hoger dan de in SIKB 3010 t/m 3090 protocollen genoemde rapportagegrenzen en achtergrondwaarden.</p>																																																																																			
<p>Prestatie-kenmerk: Juistheid</p>	<p>In SIKB protocol 3010 t/m 3090 zijn prestatie-eisen voor de juistheid opgenomen voor diverse elementen, die ook met een HXRF gemeten kunnen worden. Als prestatie-eis wordt een juistheid op basis van bias (d_{geslim}) van < 15 % gehanteerd. In diverse validatiestudies met de HXRF (type XL3t Goldd+/meetijd 20s, 30s of 60s) is de bias van diverse elementen bepaald (REF 6-8). Dit is gebaseerd op de meetresultaten van standaard referentiematerialen en/of rondzendmaterialen met consensuswaarden over verschillende dagen. In tabel C2 is de in SIKB protocol 3010 t/m 3090 genoemde juistheid op basis van bias, en met de HXRF gerealiseerde bias, weergegeven per element.</p> <p>Tabel C2. Juistheid op basis van bias, genoemd in SIKB protocol 3010 t/m 3090, en bias gerealiseerd met HXRF spectrometers voor Pb, Zn, Cu, As, Hg, Mo, Ba, Cr, Ni, Co, Cd, Cl, Sb, Sn en V.</p> <table border="1" data-bbox="448 1323 1449 1966"> <thead> <tr> <th>Element (mg/kg ds.)</th> <th>d_{geslim} (protocol 3010 t/m 3090)</th> <th>d_{geslim} (HXRF)</th> <th>Meettijd^{#1} (s)</th> <th>Referentie</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">Lood</td> <td rowspan="2">< 15</td> <td>1,0</td> <td>20</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>1,6</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Zink</td> <td>< 15</td> <td>2,4</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Koper</td> <td>< 15</td> <td>2,4</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Arseen</td> <td>< 15</td> <td>7,9</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Kwik</td> <td>< 15</td> <td>NB (n=2)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Molybdeen</td> <td>< 15</td> <td>(4,8) (n=5)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Barium</td> <td>< 15</td> <td>6,9</td> <td>30</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>Chroom</td> <td>< 15</td> <td>2,0</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Nikkel</td> <td>< 15</td> <td>8,8</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Kobalt</td> <td>< 15</td> <td>NB</td> <td>NB</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Cadmium</td> <td>< 15</td> <td>(3,6) (n=4)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Chloor</td> <td>< 10</td> <td>NB</td> <td>NB</td> <td>NB</td> </tr> <tr> <td>Antimoon</td> <td>< 15</td> <td>(2,8) (n=6)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Tin</td> <td>< 15</td> <td>(5,3) (n=7)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Vanadium</td> <td>< 15</td> <td>1,4</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table>	Element (mg/kg ds.)	d_{geslim} (protocol 3010 t/m 3090)	d_{geslim} (HXRF)	Meettijd ^{#1} (s)	Referentie	Lood	< 15	1,0	20	6	1,6	60	7	Zink	< 15	2,4	60	7	Koper	< 15	2,4	60	7	Arseen	< 15	7,9	60	7	Kwik	< 15	NB (n=2)	60	7	Molybdeen	< 15	(4,8) (n=5)	60	7	Barium	< 15	6,9	30	8	Chroom	< 15	2,0	60	7	Nikkel	< 15	8,8	60	7	Kobalt	< 15	NB	NB	7	Cadmium	< 15	(3,6) (n=4)	60	7	Chloor	< 10	NB	NB	NB	Antimoon	< 15	(2,8) (n=6)	60	7	Tin	< 15	(5,3) (n=7)	60	7	Vanadium	< 15	1,4	60	7
Element (mg/kg ds.)	d_{geslim} (protocol 3010 t/m 3090)	d_{geslim} (HXRF)	Meettijd ^{#1} (s)	Referentie																																																																																
Lood	< 15	1,0	20	6																																																																																
		1,6	60	7																																																																																
Zink	< 15	2,4	60	7																																																																																
Koper	< 15	2,4	60	7																																																																																
Arseen	< 15	7,9	60	7																																																																																
Kwik	< 15	NB (n=2)	60	7																																																																																
Molybdeen	< 15	(4,8) (n=5)	60	7																																																																																
Barium	< 15	6,9	30	8																																																																																
Chroom	< 15	2,0	60	7																																																																																
Nikkel	< 15	8,8	60	7																																																																																
Kobalt	< 15	NB	NB	7																																																																																
Cadmium	< 15	(3,6) (n=4)	60	7																																																																																
Chloor	< 10	NB	NB	NB																																																																																
Antimoon	< 15	(2,8) (n=6)	60	7																																																																																
Tin	< 15	(5,3) (n=7)	60	7																																																																																
Vanadium	< 15	1,4	60	7																																																																																

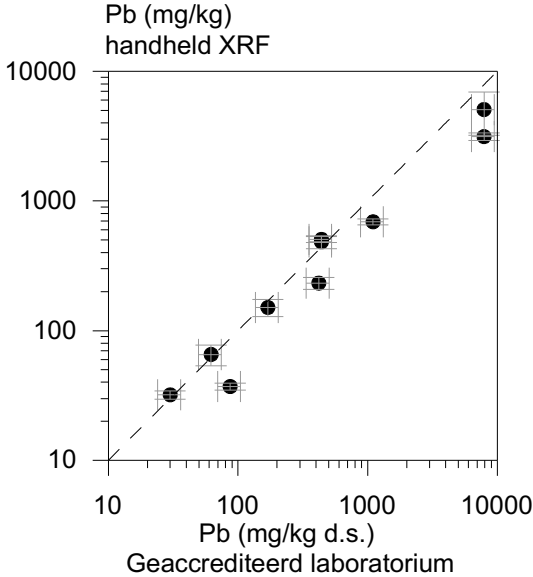
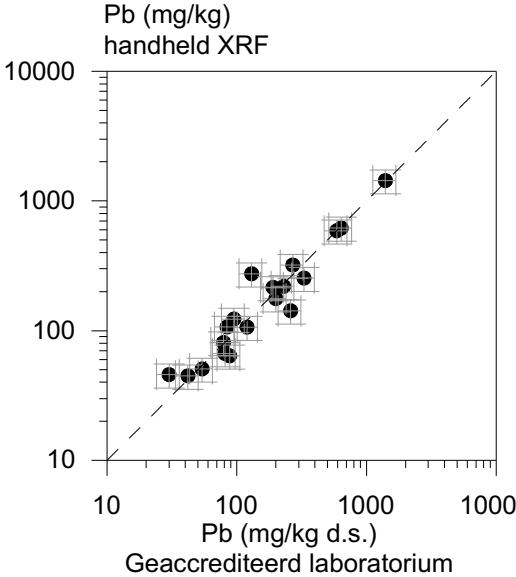
Fact	Toelichting																																																																																
	<p>In Tabel C2 is te zien dat de bias voor Pb, Zn, Cu, As, Ba, Cr, Ni en V, bepaald met de HXRF, voldoet aan de geëiste d_{geslim} ($< 15\%$). De bias voor Mo, Cd, Sb en Sn is ook $< 15\%$. Het aantal standaarden en/of rondzendmaterialen met consensuswaarden voor deze elementen is echter < 8. De bias voor deze elementen is derhalve indicatief. De bias voor Hg en Cl is niet berekend door het ontbreken van (voldoende) geschikte standaarden en/of rondzendmaterialen met consensuswaarden. De bias voor Co is niet bepaald door de storing van Fe op de Co meting (piekoverlap).</p>																																																																																
<p>Prestatie-kenmerk: (instrument) reproduceerbaarheid</p>	<p>In SIKB protocol 3010 t/m 3090 zijn prestatie-eisen voor de reproduceerbaarheid opgenomen voor diverse elementen, die ook met een HXRF gemeten kunnen worden. Als prestatie-eis wordt een reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen ($VC_{Rw,geslim}$) van $< 10\%$ gehanteerd. In diverse validatiestudies met de HXRF (type XL3t Goldd+/meettijd 20s, 30s of 60s) is de reproduceerbaarheid van diverse elementen bepaald (REF 6-8). Dit is gebaseerd op de meetresultaten van standaard referentiematerialen en/of rondzendmaterialen met consensuswaarden over verschillende dagen. In tabel C3 is de in SIKB protocol 3010 t/m 3090 genoemde reproduceerbaarheid op basis van reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen, en met de HXRF gerealiseerde reproduceerbaarheid, weergegeven per element.</p> <p>Tabel C3. Reproduceerbaarheid op basis van reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen, genoemd in SIKB protocol 3010 t/m 3090, en reproduceerbaarheid gerealiseerd met HXRF spectrometers voor Pb, Zn, Cu, As, Hg, Mo, Ba, Cr, Ni, Co, Cd, Cl, Sb, Sn en V.</p> <table border="1" data-bbox="448 1218 1445 1863"> <thead> <tr> <th>Element (mg/kg ds.)</th> <th>$VC_{Rw,geslim}$ (protocol 3010 t/m 3090)</th> <th>$VC_{Rw,geslim}$ (HXRF)</th> <th>Meettijd^{#1} (s)</th> <th>Referentie</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lood</td> <td>< 10</td> <td>5,6 7,0</td> <td>20 60</td> <td>6 7</td> </tr> <tr> <td>Zink</td> <td>< 10</td> <td>3,0</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Koper</td> <td>< 10</td> <td>9,6</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Arseen</td> <td>< 10</td> <td>4,2</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Kwik</td> <td>< 10</td> <td>NB (n=2)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Molybdeen</td> <td>< 10</td> <td>(2,5) (n=5)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Barium</td> <td>< 10</td> <td>8,2</td> <td>30</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>Chroom</td> <td>< 10</td> <td>5,4</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Nikkel</td> <td>< 10</td> <td>14,4</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Kobalt</td> <td>< 10</td> <td>NB</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Cadmium</td> <td>< 10</td> <td>(17,5) (n=4)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Chloor</td> <td>$< 7,5$</td> <td>NB</td> <td>NB</td> <td>NB</td> </tr> <tr> <td>Antimoon</td> <td>< 10</td> <td>(12,4) (n=6)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Tin</td> <td>< 10</td> <td>(32,4) (n=7)</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Vanadium</td> <td>< 10</td> <td>8,4</td> <td>60</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table> <p>In Tabel C3 is te zien dat de reproduceerbaarheid voor Pb, Zn, Cu, As, Ba, Cr en V, bepaald met de HXRF, voldoet aan de geëiste $VC_{Rw,geslim}$ ($< 10\%$). De reproduceerbaarheid voor voor Mo is ook $< 10\%$. Het aantal standaarden en/of</p>	Element (mg/kg ds.)	$VC_{Rw,geslim}$ (protocol 3010 t/m 3090)	$VC_{Rw,geslim}$ (HXRF)	Meettijd ^{#1} (s)	Referentie	Lood	< 10	5,6 7,0	20 60	6 7	Zink	< 10	3,0	60	7	Koper	< 10	9,6	60	7	Arseen	< 10	4,2	60	7	Kwik	< 10	NB (n=2)	60	7	Molybdeen	< 10	(2,5) (n=5)	60	7	Barium	< 10	8,2	30	8	Chroom	< 10	5,4	60	7	Nikkel	< 10	14,4	60	7	Kobalt	< 10	NB	60	7	Cadmium	< 10	(17,5) (n=4)	60	7	Chloor	$< 7,5$	NB	NB	NB	Antimoon	< 10	(12,4) (n=6)	60	7	Tin	< 10	(32,4) (n=7)	60	7	Vanadium	< 10	8,4	60	7
Element (mg/kg ds.)	$VC_{Rw,geslim}$ (protocol 3010 t/m 3090)	$VC_{Rw,geslim}$ (HXRF)	Meettijd ^{#1} (s)	Referentie																																																																													
Lood	< 10	5,6 7,0	20 60	6 7																																																																													
Zink	< 10	3,0	60	7																																																																													
Koper	< 10	9,6	60	7																																																																													
Arseen	< 10	4,2	60	7																																																																													
Kwik	< 10	NB (n=2)	60	7																																																																													
Molybdeen	< 10	(2,5) (n=5)	60	7																																																																													
Barium	< 10	8,2	30	8																																																																													
Chroom	< 10	5,4	60	7																																																																													
Nikkel	< 10	14,4	60	7																																																																													
Kobalt	< 10	NB	60	7																																																																													
Cadmium	< 10	(17,5) (n=4)	60	7																																																																													
Chloor	$< 7,5$	NB	NB	NB																																																																													
Antimoon	< 10	(12,4) (n=6)	60	7																																																																													
Tin	< 10	(32,4) (n=7)	60	7																																																																													
Vanadium	< 10	8,4	60	7																																																																													

Fact	Toelichting																																																
	<p>rondzendmaterialen met consensuswaarden voor Mo is echter < 8. De bias voor Mo is derhalve indicatief. De reproduceerbaarheid van Ni is 14,4 %. De reproduceerbaarheid van Cd, Sn en Sb is ook groter dan 10 %. Hierbij wordt opgemerkt dat het aantal geschikte standaarden en/of rondzendmaterialen met consensuswaarden voor deze elementen kleiner was dan 8. De brekende reproduceerbaarheid van deze elementen is derhalve indicatief. De reproduceerbaarheid voor Hg en Cl is niet berekend door het ontbreken van (voldoende) geschikte standaarden en/of rondzendmaterialen met consensuswaarden. De reproduceerbaarheid voor Co is niet bepaald door de storing van Fe op de Co meting (piekoverlap).</p>																																																
<p>Prestatie-kenmerken: (veld) reproduceerbaarheid</p>	<p>Er is geen prestatie-eis opgenomen in AS SIKB 3000 voor de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen inclusief monsterheterogeniteit (veld reproduceerbaarheid). In diverse validatiestudies met de HXRF (type Niton XL3t/meettijd 60s en type XL3t Goldd/meettijd 30s of 60s) is deze wel bepaald (REF 1-5). De veld reproduceerbaarheid is gedefinieerd als de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen inclusief monsterheterogeniteit. De monsterheterogeniteit is meegenomen door praktijkmonsters in duplo op 2 verschillende monsteroppervlakken te bepalen. Dit is vastgesteld op basis van metingen over verschillende dagen, uitgevoerd door verschillende personen. In Tabel C4 is de reproduceerbaarheid, inclusief monsterheterogeniteit, weergegeven.</p> <p>Tabel C4. Veld reproduceerbaarheid gerealiseerd met HXRF spectrometers voor Pb, Zn, Cu, As, Hg, Mo, Ba, Cr, Ni, Co, Cd, Cl, Sb, Sn en V.</p> <table border="1" data-bbox="451 1182 1054 1832"> <thead> <tr> <th>Element (mg/kg ds.)</th> <th>VC_{Rw,gestim} inclusief monsterheterogeniteit (HXRF)</th> <th>Referentie</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Lood</td><td>12 - 21</td><td>1-5</td></tr> <tr><td>Zink</td><td>9 - 23</td><td>1-4</td></tr> <tr><td>Koper</td><td>9 - 21</td><td>1-4</td></tr> <tr><td>Arseen</td><td>10 - 18</td><td>2-4</td></tr> <tr><td>Kwik</td><td>13</td><td>2</td></tr> <tr><td>Molybdeen</td><td>NB</td><td>-</td></tr> <tr><td>Barium</td><td>12</td><td>2</td></tr> <tr><td>Chroom</td><td>12 - 21</td><td>2-4</td></tr> <tr><td>Nikkel</td><td>11 - 23</td><td>2-4</td></tr> <tr><td>Kobalt</td><td>NB</td><td>-</td></tr> <tr><td>Cadmium</td><td>13 - 23</td><td>2,4</td></tr> <tr><td>Chloor</td><td>NB</td><td>-</td></tr> <tr><td>Antimoon</td><td>24</td><td>2</td></tr> <tr><td>Tin</td><td>23</td><td>2</td></tr> <tr><td>Vanadium</td><td>17</td><td>2</td></tr> </tbody> </table> <p>In tabel C4 is te zien dat er geen gegevens beschikbaar zijn van de veld reproduceerbaarheid voor Mo, Co en Cl. De veld reproduceerbaarheid van de overige elementen varieert tussen 9 en 23 %. Dit komt overeen met de veld reproduceerbaarheid die geaccrediteerde laboratoria vermelden.</p>	Element (mg/kg ds.)	VC _{Rw,gestim} inclusief monsterheterogeniteit (HXRF)	Referentie	Lood	12 - 21	1-5	Zink	9 - 23	1-4	Koper	9 - 21	1-4	Arseen	10 - 18	2-4	Kwik	13	2	Molybdeen	NB	-	Barium	12	2	Chroom	12 - 21	2-4	Nikkel	11 - 23	2-4	Kobalt	NB	-	Cadmium	13 - 23	2,4	Chloor	NB	-	Antimoon	24	2	Tin	23	2	Vanadium	17	2
Element (mg/kg ds.)	VC _{Rw,gestim} inclusief monsterheterogeniteit (HXRF)	Referentie																																															
Lood	12 - 21	1-5																																															
Zink	9 - 23	1-4																																															
Koper	9 - 21	1-4																																															
Arseen	10 - 18	2-4																																															
Kwik	13	2																																															
Molybdeen	NB	-																																															
Barium	12	2																																															
Chroom	12 - 21	2-4																																															
Nikkel	11 - 23	2-4																																															
Kobalt	NB	-																																															
Cadmium	13 - 23	2,4																																															
Chloor	NB	-																																															
Antimoon	24	2																																															
Tin	23	2																																															
Vanadium	17	2																																															

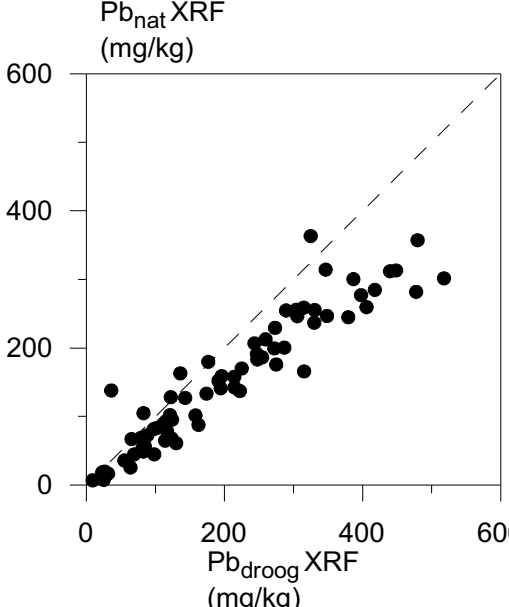
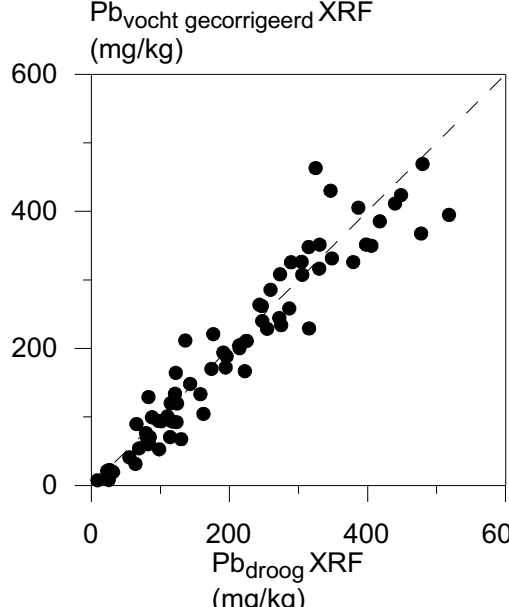
Fact	Toelichting
	<p>De veld reproduceerbaarheid geeft inzicht in de heterogeniteit van de bodemmonsters en of de handmatig mengen resulteert in een betere homogeniteit van de bodemmonsters. In de praktijk kan een veld reproduceerbaarheid van < 20 % worden gerealiseerd als grove bodemvreemde delen handmatig zijn verwijderd en handmatig is gehomogeniseerd tot een uniforme kleur en textuur is verkregen. Indien de veld reproduceerbaarheid (< 20 %) niet wordt gehaald, kan worden onderzocht wat hier de oorzaak van is en kunnen maatregelen worden genomen (zoals beter handmatig mengen).</p>
<p>Vergelijkbaarheid; Werkelijke totalen</p>	<p>Met de HXRF worden elementen als werkelijke totalen gemeten en met de conventionele laboratoriumanalyses (conform AS SIKB 3000 en NEN 16179) als zogenaamde totalen. De HXRF meet het totale gehalte van een element dat voor het meetvenster ligt en het laboratorium meet alleen het gehalte van een element dat oplost in koningswater. In figuur D1 zijn de elementgehalten van monsters met consensuswaarden (ISEs), gemeten met een techniek op basis van werkelijke totalen, uitgezet tegen een techniek op basis van zogenaamde totalen.</p> <p>In figuur D1 is te zien dat de werkelijke totalen voor alle weergegeven elementen gemiddeld hoger zijn dan de zogenaamde totalen. Met de HXRF (werkelijk totaal) worden dus hogere elementgehalten gemeten dan door de laboratoria (zogenaamde totalen; in koningswater). Hierbij wordt opgemerkt dat de monsters (ISEs) gezeefd, gedroogd en verkleind zijn en gemeten onder laboratoriumcondities. Voor Pb, Zn, Cu, As, Hg, Mo en Cd is te zien dat het verschil gemiddeld $\leq 5\%$ is. Dat valt binnen de geëiste d_{rel} van 15 % (zie fact 'Prestatiekenmerken: juistheid'). Voor Ni en Co is het gemiddelde verschil iets hoger (respectievelijk 14 % en 12 %). Voor Ba, Cr, Sb, Sn en V is het gemiddelde verschil en/of de y-as afsnede (voor Ba) relatief hoog. Van Ba en Cr is bekend dat ze voor kunnen komen in verbindingen (mineralen, zouten, etc.) die slecht oplossen in koningswater, zoals bariumsulfaat en chromiet. Van Sb, Sn en V is dit niet bekend.</p> <p>Op basis van deze informatie wordt gesteld dat de wekelijke totalen van Pb, Zn, Cu, As, Hg, Mo en Cd 'vergelijkbaar' zijn aan de zogenaamde totalen ($\leq 15\%$). Dit geldt niet (of in mindere mate) voor Ni, Co, Ba, Cr, Sb, Sn en V (12 tot 46 %). Door gebruik te maken van de correlatie tussen de zogenaamde en werkelijke totalen zou hier (in theorie) wel voor gecorrigeerd kunnen worden. Dit dient ondersteund te worden door praktijkdata.</p>

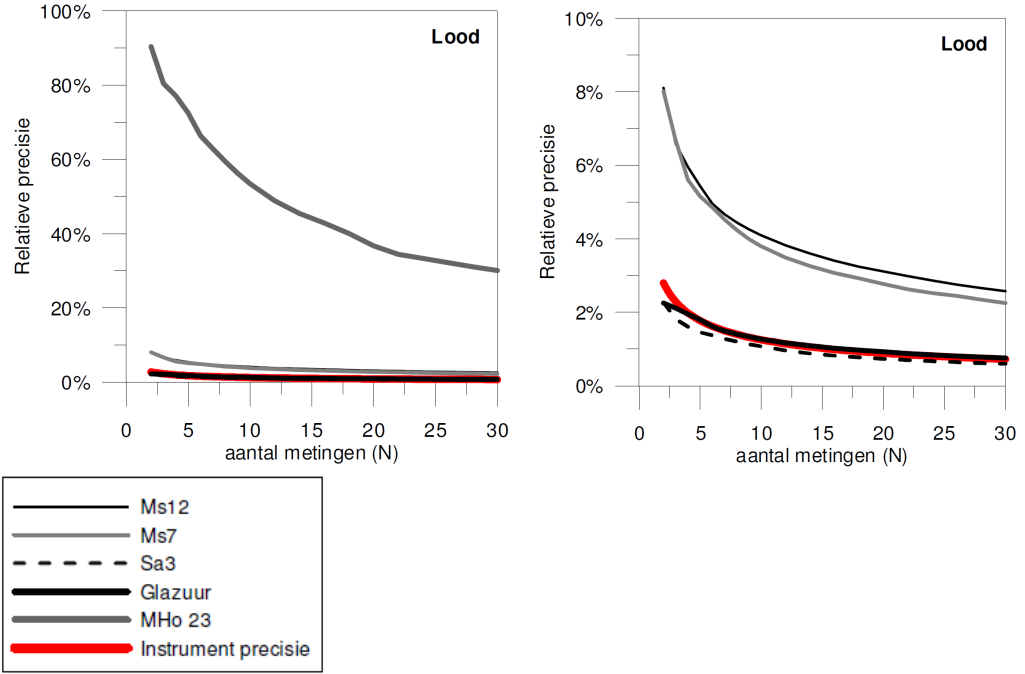
Fact	Toelichting
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Pb (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,05*X+4 n = 22 R² = 0,998</p> <p>Pb (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Zn (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,03*X+4 n = 22 R² = 1,000</p> <p>Zn (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Cu (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,01*X+1 n = 22 R² = 0,998</p> <p>Cu (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> </div>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>As (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,05*X-1 n = 22 R² = 0,996</p> <p>As (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Hg (µg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,03*X-2 n = 22 R² = 1,000</p> <p>Hg (µg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Mo (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,05*X+0,2 n = 22 R² = 0,890</p> <p>Mo (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> </div>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Ba (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,14*X-177 n = 22 R² = 0,936</p> <p>Ba (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Cr (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,36*X+19 n = 22 R² = 0,959</p> <p>Cr (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Ni (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p>  <p>Y = 1,14*X+0 n = 21 R² = 0,989</p> <p>Ni (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> </div>

Fact	Toelichting
	 <p>Co (mg/kg) werkelijk totaal (ISE) $Y = 1,12 \cdot X + 0,1$ $n = 22$ $R^2 = 0,997$</p> <p>Cd (mg/kg) werkelijk totaal (ISE) $Y = 1,01 \cdot X + 0$ $n = 22$ $R^2 = 1,000$</p> <p>Cl (mg/kg) werkelijk totaal (ISE) Geen data</p> <p>Sb (mg/kg) werkelijk totaal (ISE) $Y = 1,46 \cdot X + 0,2$ $n = 22$ $R^2 = 0,931$</p> <p>Sn (mg/kg) werkelijk totaal (ISE) $Y = 1,19 \cdot X + 1$ $n = 22$ $R^2 = 0,979$</p> <p>V (mg/kg) werkelijk totaal (ISE) $Y = 1,81 \cdot X - 6$ $n = 21$ $R^2 = 0,918$</p> <p>Figuur D1. Zogenaamd totalen (conventioneel) versus werkelijk totalen (o.a. HXRF) in monsters met consensuswaarden (ISE; bodemonsters).</p>
<p>Vergelijkbaarheid; handheld XRF vs. conventionele laboratorium-analyses</p>	<p>In diverse onderzoeken is de vergelijkbaarheid van de HXRF meetresultaten met conventionele laboratoriumanalyses (conform AS SIKB 3000 en NEN 16179) onderzocht middels lineaire regressie analyse (o.a., REF 1-5). In deze onderzoeken komt naar voren dat de gehalten van Pb, Zn, Cu, As en Cd bepaald met de HXRF – indien juist gekalibreerd – 1) niet significant verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval) van de gehalten bepaald volgens de conventionele laboratoriumanalyses of 2) net significant verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval) doordat heterogeen verdeelde puindeeltjes en/of veldvochtigheid resulteert in een kleine onderschatting van de gehalten bepaald met de HXRF. De gehalten van Ni, Cr en Ba, bepaald met de HXRF verschillen soms wel en soms niet significant (95% betrouwbaarheidsinterval) van de gehalten bepaald volgens de conventionele laboratoriumanalyses. Dit is afhankelijk van de chemische verbinding(en) waarin Ni, Cr en Ba voorkomen. Sommige chemische verbindingen zoals chromiet (Cr-houdend mineraal) en bariet (Ba-houdend mineraal) lossen slecht op in koningswater, waardoor deze elementgehalten onderschat worden met de conventionele analyses. Met de HXRF worden de werkelijke totale elementgehalten gemeten. Er zijn (zover bekend) geen statistische onderzoeken (bijvoorbeeld middels lineaire regressie</p>

Fact	Toelichting
	<p>analyse) gedaan naar de vergelijkbaarheid voor de analyse van Mo, Hg, Co, Cl, Sb, Sn en V met de HXRF versus conventionele laboratorium analyses.</p> <p>Ter illustratie zijn in figuur D2 en D3 de resultaten voor lood van twee onderzoeken weergegeven.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="448 562 983 1137">  </div> <div data-bbox="1002 562 1520 1137">  </div> </div> <p>Figuur D2. Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus Pb gehalten bepaald met de HXRF op praktijkmonsters (Bodemonderzoek provincie Groningen; REF 2).</p> <p>Figuur D3. Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus Pb gehalten bepaald met de HXRF op praktijkmonsters (Bodemonderzoek Reppel, België; REF 3).</p> <p>Hef effect van vocht op de HXRF metingen is in onderhavig document ondervangen door te stellen dat de HXRF alleen mag worden ingezet als de bodemmonsters (in het veld) eerst worden gedroogd of als een vochtcorrectie wordt toegepast.</p> <p>Het effect van de aanwezigheid van heterogeen verdeelde metaalhoudende deeltjes is in onderhavig document ondervangen door elk monster (boring/steek) handmatig te mengen en minimaal 2 maal (duplo) te meten op de relevante elementen.</p>
<p>Storende invloeden: vochteffect en monsterheterogeniteit</p>	<p>Het grote verschil tussen conventionele laboratoriumanalyses (conform AS SIKB 3000 en NEN 16179) en HXRF metingen in het veld is het verschil in monstervoorbehandeling. Laboratoria drogen, zeven, verkleinen (malen) en homogeniseren de bodemmonsters (circa 140 gram) alvorens een deelmonster (> 2 gram) te destrueren met koningswater. De enige monstervoorbehandeling die in het veld plaatsvindt alvorens een HXRF meting uit te voeren, is grove delen handmatig verwijderen en handmatig mengen tot visueel een uniforme kleur samenstelling wordt verkregen. Dit betekent dat de bodemmonsters (veld)vochtig kunnen zijn en dat er metaalhoudende deeltjes in de monsters heterogeen verdeeld aanwezig kunnen zijn.</p>

Fact	Toelichting																											
	<p>Het effect hiervan is veelal een onderschatting van het elementgehalte gemeten met de HXRF.</p> <p>Vochteffect</p> <p>In figuur D4 en D5 is ter illustratie het effect van het vochtgehalte op de meting van Pb in bodems met een HXRF weergegeven (voor deze HXRF geldt dat per 1 % vochttoename het met de HXRF gemeten loodgehalte met circa 1 % (relatief) daalt).</p> <div data-bbox="443 667 1034 1317" data-label="Figure"> <table border="1"> <caption>Data points estimated from Figure D4</caption> <thead> <tr> <th>Vocht (%)</th> <th>Pb_{nat} (mg/kg)</th> <th>Pb_{vocht gecorrigeerd} (mg/kg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>320</td> <td>320</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>300</td> <td>330</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>270</td> <td>320</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>230</td> <td>320</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>180</td> <td>320</td> </tr> <tr> <td>40</td> <td>140</td> <td>320</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>110</td> <td>320</td> </tr> <tr> <td>60</td> <td>100</td> <td>330</td> </tr> </tbody> </table> </div> <p>Figuur D4. Het loodgehalte in monster met consensuswaarde ISE 989 waaraan water is toegevoegd (•) gemeten met een HXRF en het loodgehalte na vochtcorrectie (○).</p> <p>In figuur D4 is te zien dat het loodgehalte, gemeten met de HXRF, in ISE 989 lineair afneemt met een toenemend vochtgehalte (•). Hiervoor kan goed gecorrigeerd worden als het vochtgehalte bekend is (○).</p>	Vocht (%)	Pb _{nat} (mg/kg)	Pb _{vocht gecorrigeerd} (mg/kg)	0	320	320	5	300	330	10	270	320	20	230	320	30	180	320	40	140	320	50	110	320	60	100	330
Vocht (%)	Pb _{nat} (mg/kg)	Pb _{vocht gecorrigeerd} (mg/kg)																										
0	320	320																										
5	300	330																										
10	270	320																										
20	230	320																										
30	180	320																										
40	140	320																										
50	110	320																										
60	100	330																										

Fact	Toelichting
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Pb_{nat} XRF (mg/kg)</p> <p>Pb_{droog} XRF (mg/kg)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Pb_{vocht gecorrigeerd} XRF (mg/kg)</p> <p>Pb_{droog} XRF (mg/kg)</p> </div> </div> <p>Figuur D5. Het loodgehalte in gedroogde bodemonsters gemeten met een HXRF versus a) het loodgehalte in veldvochtige monsters (links) en b) de berekende vocht gecorrigeerde loodgehalten (rechts) (REF 2: ongepubliceerde data).</p> <p>In figuur D5 (links) is te zien dat het loodgehalte, gemeten met de HXRF, in veldvochtige monsters lager is dan in gedroogde monsters. In figuur D5 (rechts) is te zien dat hiervoor gecorrigeerd kan worden als het vochtgehalte bekend is. De waargenomen spreiding in figuur D5 (links) wordt met name veroorzaakt door monsterheterogeniteit. Het opstellen en uitvoeren van een vochtcorrectie is in detail beschreven in onderhavig document (Bijlage B).</p> <p>Monsterheterogeniteit</p> <p>In bodems die diffuus verontreinigd zijn met metalen, zijn de metaalhoudende (puin)deeltjes meestal heterogeen verspreid. Tevens zijn het soms deeltjes die maar aan één kant metalen bevatten (geglazuurde scherven van potten en dakpannen). Met de HXRF bestaat de mogelijkheid dat een deeltje gemist wordt met meten of dat aan de ongeglazuurde kant wordt gemeten. Dit kan resulteren in een onderschatting van het elementgehalte. Van Egmond et al. (2010) hebben onderzocht wat de spreiding in loodgehalten in diffuus verontreinigde bodemonsters is door herhaaldelijk (n=30) hetzelfde monster te meten. In figuur D6 zijn de resultaten weergegeven.</p>

Fact	Toelichting
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;">  </div> <p>Figuur D6. Relatieve precisie van het gemiddelde loodgehalte als functie van n metingen van een monster (REF 2). Figuur rechts is hetzelfde als figuur links, maar dan zonder monster MHo 23. De lijnen in zwart en grijs zijn individuele bodemonsters (Ms12, Ms7, Sa3 en MHo 23) en een glazuurmonster (Glazuur). De rode lijn is de instrument precisie (exclusief monsterheterogeniteit).</p> <p>In figuur D6 is te zien dat de relatieve precisie voor de Pb meting bij herhaalde metingen van hetzelfde monster (op willekeurig monsteroppervlak) afneemt bij een toenemend aantal metingen (zowel bij HXRF-metingen als bij laboratoriummetingen). Dit duidt op een heterogene verdeling van lood in de bodem. Dit geldt niet alleen voor lood, maar voor alle in dit document genoemde elementen (metalen). Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat het aan te bevelen is om meerdere HXRF metingen per bodemonster te verrichten. In onderhavig document is gekozen om bodemonsters ten minste in duplo te meten.</p>
Meerwaarde HXRF	<p>De HXRF heeft zowel een financiële, logistieke als inhoudelijke meerwaarde bij bodemonderzoek.</p> <p>Financiële meerwaarde</p> <p>Actief Bodembeheer de Kempen (Abdk) heeft de financiële meerwaarde van de HXRF onderzocht bij nader bodemonderzoek en bodemsaneringen van bodemverontreinigingen met zinkassen in het gebied van ABdK (De Kempen). ABdK concludeerde dat een kostenbesparing van 25% kan worden gerealiseerd bij nadere onderzoeken en 70-80% op de analysekosten bij saneringen [9]. De HXRF heeft ook een financiële meerwaarde voor onderzoekslocaties waar conform de conventionele strategie meerdere mengmonsters worden genomen en gemeten. Indien de</p>

Fact	Toelichting
	<p>mengmonsters ook nog individueel (uitgesplitst) gemeten moeten worden, neemt de financiële meerwaarde van de HXRF sterk toe.</p> <p>Inhoudelijke meerwaarde Met de HXRF worden meer bodemmetingen verricht dan met conventioneel bodemonderzoek. Dit resulteert in een hogere datadichtheid en een betere risico-inschatting van verontreinigde bodems. Doordat meerdere metingen verricht kunnen worden met de HXRF, wordt inzicht verkregen in de mate van spreiding om het berekende gemiddelde elementgehalte ('kans' dat risicowaarde wordt overschreden). (Bovendien kunnen voor dezelfde kosten diverse elementen tegelijk worden gemeten. Dit resulteert in extra informatie over de bodemverontreiniging.)</p> <p>Logistieke meerwaarde De HXRF heeft ook logistiek gezien een meerwaarde. Met de HXRF zijn bij het onderzoek niet meer meerdere veldwerkgangen noodzakelijk. Omdat de resultaten direct bekend zijn, kan het onderzoek in 1 veldwerkgang worden afgerond. Dit vermindert de belasting voor de locatie-eigenaren/beheerders/gebruikers. Tevens hoeven er minder laboratoriumpotten getransporteerd te worden en minder afval (laboratoriumpotten met restgrond) verwerkt te worden.</p>
<p>Meting monster: HXRF vs. conventionele laboratorium-analyses</p>	<p>Conform AS SIKB 3000 en NEN 16179 halen laboratoria op representatieve wijze circa 140 gram bodem uit de aangeleverde monsterpot, of monsterpotten indien een mengmonster samengesteld dient te worden. Deze hoeveelheid wordt gedroogd, gezeefd, verkleind (malen) en gehomogeniseerd. Meer dan 2 gram van dit voorbehandelde monster wordt vervolgens gedestruerd met koningswater. Kortom, > 2 gram voorbehandeld monstermateriaal wordt uiteindelijk geanalyseerd.</p> <p>Met de HXRF wordt een klein deel van een bodemmonster gemeten. Op basis van,</p> <ul style="list-style-type: none"> i. formules in referentie 10 en 11, ii. uitgaande van de inzet van een HXRF met een meetvenster van 12 mm en 50 kV buisspanning voor de elementmeting iii. en een gemiddelde bodemdichtheid van 1,07 g/cm³ voor stoofdroge grond (bodem 10% OS), <p>is berekend dat met de HXRF per meting circa 0,6 gram stoofdroge grond (vergelijkbaar met gedroogde grond in een laboratorium) wordt doorgemeten.</p> <p>Door elk bodemmonster in duplo te meten (op verschillend monsteroppervlak) wordt circa 1,2 gram van elk bodemmonster gemeten.</p> <p>Conform AS SIKB 3000 en NEN 16179 wordt van een mengmonster circa 140 gram in behandeling genomen en wordt meer dan 2 gram gedestruerd / geanalyseerd. Als een mengmonsters uit minimaal 2 bodemmonsters bestaat, wordt met de HXRF gemiddeld 2 x 1,2 gram = 2,4 gram gemeten. Dit komt overeen met de > 2 gram die in het laboratorium wordt gedestruerd/geanalyseerd. Hierbij wordt opgemerkt dat de enige monstervoorbehandeling die in het veld plaatsvindt alvorens een HXRF meting uit te</p>

Fact	Toelichting
	voeren, het handmatig verwijderen van de grove delen en het handmatig mengen van de bodemonsters is.

Referenties

- [1] SKB (2009). Demo-X: Inzet van röntgen fluorescentie voor het on-site meten van zware metaalgehalten in de bodem. SKB project PT7432.
- [2] Van Egmond, F.M., Walraven, N. en Koomans, R.L. (2010). Validatie onderzoek XRF metingen bodemonderzoek spoedlocaties. Medusa rapport 2010-P-279 validatie onderzoek.
- [3] GeoConnect (2010). Validatie handheld XRF metingen bodemonderzoek 'Oude Lepelfabriek' Grote Baan 5 te 3950 Reppel (Bocholt) in België. GeoConnect rapport GC 08-2010, 44 pp.
- [4] GeoConnect (2011). Validatie handheld XRF metingen bodemonderzoek Bekaert terrein te Zwevegem in België. GeoConnect rapport GC 01-2011, 48 pp.
- [5] GeoConnect (2019). Validatieonderzoek HXRF Pb metingen: bodemonderzoek speeltuinen Zuid-Holland Zuid en Midden-Holland. GeoConnect rapport GC 10-2019, 18 pp.
- [6] GeoConnect (2018). Prestatiekenmerken Niton XL3t-980. Conform SIKB praktijkrichtlijn 'Meten lood in diffuus verontreinigde bodems van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen met de handheld XRF'. GeoConnect rapport GC 20072018.
- [7] GeoConnect (2021). Prestatiekenmerken Niton XL3t-980. Conform SIKB praktijkrichtlijn 'Meten van metalen in bodems met de handheld XRF'.
- [8] GeoConnect (2018). Prestatiekenmerken Niton XL3t-980. Conform praktijkrichtlijn 'Meten barium met de handheld XRF in bodems verontreinigd met boerspoeiing op NAM locaties'. GeoConnect rapport GC 19112018.
- [9] Bodem (2010). Toepassingen, kansen en beperkingen. Vijf jaar ervaring met de handheld XRF (jaargang 20, nummer 6, pagina 25 - 27).
- [10] <http://www.xrf.guru/styled-12/page40/index.html>
- [11] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>