

GeoConnect
Meester Dekkerstraat 4
1901 PV Castricum
M 06 25102980

info@geoconnect.nl
www.geoconnect.nl

**Proefproject:
Onderzoek naar de mogelijkheid om
Zn gehalten te meten met behulp van
Röntgen Fluorescentie in met Zn
verontreinigde bodems in De Kempen.**

GC 02-2006

Datum	Januari 2008
Auteur(s)	N. Walraven
Rapportnummer	GC 02-2006
Oplage	50 (2 ^e herziene druk)
Aantal pagina's	72
Aantal bijlagen	7
Opdrachtgever	Actief Bodembeheer de Kempen

Alle rechten voorbehouden.

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

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

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

Samenvatting

In en rond de Kempen (provincie Noord-Brabant en Limburg) liggen nog op veel plaatsen zinkassen. Deze zinkassen bevatten veel zink en in mindere mate lood, koper, arseen en cadmium. Te grote hoeveelheden van die metalen zijn schadelijk voor mens en milieu. Daarom worden zinkassen op een aantal locaties in De Kempen momenteel verwijderd.

Het verwijderen van de zinkassen is een kostbare aangelegenheid. Vooral de analyse- en verwerkingskosten van de verontreinigde grond zijn hoog. Middels een proefproject is onderzocht of het mogelijk is om deze kosten te reduceren door gebruik te maken van een analysetechniek, genaamd Röntgen Fluorescentie (XRF), waarmee ter plekke binnen 2 minuut het Zn gehalte kan worden bepaald.

Het doel van dit proefproject was antwoord te krijgen op de volgende vragen:

1. Is het mogelijk om met een veld XRF in het veld Zn gehalten te bepalen welke vergelijkbaar zijn met de standaard werkwijze (het uitvoeren van analyses in het laboratorium volgens de conventionele methodes)?
2. Heeft de toepassing van de veld XRF in het kader van a) het in kaart brengen (contouren) en b) de sanering van de zinkassen in de Kempen, inderdaad een toegevoegde waarde op grond van een kosten- en batenanalyse?

Behalve Zn, is in dit onderzoek uiteindelijk ook onderzocht of Pb, Cu, As en Cd gehalten, bepaald met de veld XRF, vergelijkbare resultaten opleveren als de standaard werkwijze (analyse in een geaccrediteerd laboratorium).

Uit onderhavig onderzoek kan worden geconcludeerd dat de aantoonbaarheidsgrenzen (gebaseerd op een meettijd van 2 minuten) van Zn, Pb en Cu gemeten met de veld XRF laag genoeg zijn om de analyseresultaten van deze parameters te toetsen aan de interventiewaarde. Tevens is het mogelijk om de Zn en Pb gehalten te toetsen aan de streefwaarde. Voor As en Cd is het veelal niet mogelijk om te bepalen of de gehalten bepaald met de veld XRF hoger of lager zijn dan de streef- of interventiewaarde omdat de aantoonbaarheidsgrenzen daarvoor te hoog zijn. Dit is met name voor Cd is dit een probleem omdat Cd vaak de interventiewaarde van Cd overschrijdt. Er is onderzocht of het Cd gehalte op basis van het gemeten Zn, Pb, Cu en As gehalte geschat kan worden. Dit bleek niet goed mogelijk. Er dient echter opgemerkt te worden dat het aantal metingen waarop de schatting gebaseerd is zeer gering is (n=15). Nader onderzoek is gewenst.

De terugvinding (Zn, Pb, Cu, As en Cd), op basis van gecertificeerde standaarden, van de veld XRF is gelijkwaardig aan de terugvinding van het geaccrediteerde laboratorium (methode conform AP04-SG, afwijkend meetbereik).

De beste resultaten wat betreft herhaalbaarheid van de veld XRF zijn behaald op de monsters die gemengd+gedroogd +gemalen zijn en geanalyseerd onder laboratorium condities. De herhaalbaarheid van de Zn en Cu analyses voor de monsters die na handmatig mengen, on-site gemeten zijn met de veld XRF, verschillen niet significant van de herhaalbaarheid van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. Voor Pb is de herhaalbaarheid van de on-site veld XRF metingen op handmatig gemengde monsters net niet gelijk aan de herhaalbaarheid van de meting verricht in het geaccrediteerde laboratorium.

De correlatie tussen de Zn, Pb en Cu gehalten bepaald met de veld XRF en bepaald in het geaccrediteerde laboratorium is zeer hoog ($R^2=0.92-0.99$). De beste resultaten, wat betreft gelijkwaardigheid op basis van lineaire regressie, voor Zn, Pb en Cu, zijn verkregen met het meetprotocol 'on-site meten van handmatig gemengde monsters'. Zn gehalten on-site bepaald met de veld XRF op handmatig gemengde monsters, verschillen niet significant van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium (95% betrouwbaarheidsinterval). Hoewel on-site in-situ Zn metingen en on-site Zn metingen op gemengde monsters met veld XRF niet significant verschillen van de gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium, zijn de Zn gehalten gemeten met de veld XRF gemiddeld hoger dan de Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium. De Pb en Cu gehalten bepaald met de veld XRF zijn significant hoger dan de Pb en Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. De verschillen in Zn, Pb en Cu gehalten tussen de veld XRF en het geaccrediteerde laboratorium worden veroorzaakt door het feit dat met de veld XRF totale Zn, Pb en Cu gehalten worden bepaald en met de methode van het geaccrediteerde laboratorium alleen de oplosbare Zn, Pb en Cu fractie in een koningswaterontsluiting wordt gemeten. Het was niet mogelijk om een lineaire regressie uit te voeren voor de As en Cd bepaling door het geringe aantal meetresultaten boven de aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF.

Er is onderzocht of het verschil tussen de veld XRF en het geaccrediteerde laboratorium meettechnisch kon worden overkomen door de veld XRF te kalibreren met Zn, Pb en Cu gehalten gemeten in gecertificeerde standaarden na een koningswaterontsluiting (kalibratie op basis van 'so-called totals'). Door de veld XRF te kalibreren op basis van 'so-called totals' is het niet gelukt om de Zn, Pb en Cu gehalten bepaald met de veld XRF (met name in het lage meetbereik) voldoende af te stemmen op de resultaten van het geaccrediteerde laboratorium. De Zn, Pb en Cu gehalten liggen wel dicht bij elkaar. In het lopende onderzoek 'inzet veld XRF op een 10-tal ZIVEST locaties' wordt onderzocht of middels 'parametric levelling' ook gelijkwaardige resultaten voor Pb en Cu verkregen kunnen worden.

De mogelijkheid om snel ter plekke een analyse te verrichten is de kracht van de veld XRF. Op basis van de goede resultaten (aantoonbaarheidsgrenzen, terugvinding, herhaalbaarheid en gelijkwaardigheid) voor Zn, en in iets mindere mate Pb en Cu, bepaald met on-site veld XRF metingen op handmatig gemengde monsters, raadt GeoConnect ABdK aan om on-site het Zn, Pb en Cu gehalte te bepalen op handmatig gemengde monsters. Uit een kosten- en batenanalyse, uitgaande van 30000 analyses in 5 jaar, blijkt dat de kostprijs voor de analyse van Zn, Pb, Cu en As op 6 Euro per monster komt. Dit is 75% goedkoper dan de standaard analyseprijs van dezelfde set parameters in een geaccrediteerd laboratorium (circa 24 Euro). Indien ervan uit wordt gegaan dat slechts 6000 monsters in 5 jaar tijd worden geanalyseerd met de veld XRF, dan is de kostprijs circa 13 Euro per monster, hetgeen nog altijd 45% goedkoper is dan dezelfde set parameters in een geaccrediteerd laboratorium. Door met de veld XRF Zn verontreinigingen te contouren op zinkassenlocaties, wordt naar verwachting een nauwkeuriger beeld verkregen van de hoeveelheid grond die verwijderd moet worden. Dit resulteert in een verdere kostenbesparing van circa 50 Euro per kubieke meter voor grond die niet afgegraven hoeft te worden. Stel dat er jaarlijks 10% minder grond hoeft te worden afgegraven (conservatieve inschatting) dan levert dit een kostenbesparing op van circa 250.000 Euro per jaar, uitgaande van 100 saneringen per jaar met een grondverzet van 500 kubieke meter per sanering.

De veld XRF is, in onderhavig onderzoek, ingezet op twee locaties verontreinigd met zinkassen. Op basis van deze resultaten 1) was het mogelijk om een 2-dimensionale contour te maken van Zn gehalten op locatie Korte Vlaamseweg te Sterksel en 2) zijn er geen Zn gehalten hoger dan de I-waarde aangetroffen op dieptes > 30 cm op de saneringslocatie Vooreind 1 te Hulsel. Desondanks is daar de grond tot 60 cm afgegraven. Tevens bleken, op basis van de veld XRF metingen, de uitkeuringen monsters op

saneringslocatie Vooreind 1 te Hulsel, geen Zn, Pb, Cu en As gehalten te bevatten boven de I-waarde. Dit kwam overeen met de analyseresultaten van het geaccrediteerde laboratorium.

Door het zinkgehalte in het veld (on-site) te meten met een veld XRF, kan de omvang van een bodemverontreiniging met zinkassen in het veld worden bepaald, waarbij de analyse in het laboratorium grotendeel achterwege kan worden gelaten. De tijdswinst is maximaal een aantal werkdagen, omdat de monsters niet meer naar het laboratorium hoeven te worden gestuurd en niet meer gewacht hoeft te worden op de analyseresultaten. Bovendien zijn de analysekosten van een Zn bepaling in het veld met een XRF goedkoper dan een labanalyse. Gezien de wettelijke eisen die gesteld worden aan een chemische analyse van een bodemverontreiniging zal het echter nog wel nodig zijn om een aantal monsters in een gecertificeerd laboratorium te laten analyseren. Omdat het zinkgehalte echter al bekend is, kunnen selectief bodemmonsters naar het laboratorium gestuurd worden, wat resulteert in een kostenbesparing.

Ook tijdens het verwijderen (opgraven) van de met zinkassen verontreinigde bodem kan een on-site analyse van het zinkgehalte met een veld XRF de kosten van de sanering naar verwachting sterk reduceren en de sanering versnellen. Gedurende het afgraven van de verontreiniging wordt momenteel regelmatig het zinkgehalte geanalyseerd om te bepalen of er voldoende (met name in de diepte) verwijderd is. Deze analyse wordt nu volgens conventionele methodes in een gecertificeerd laboratorium uitgevoerd, waarbij het analyseresultaat op zijn vroegst een werkdag later wordt opgeleverd. Door tijdens de graafwerkzaamheden on-site op bepaalde diepte intervallen het zinkgehalte van de bodem te analyseren, kan echter direct bepaald worden of de verontreiniging voldoende verwijderd is. Dit levert niet alleen tijdsinst op (niet meer wachten op labresultaten), maar kan ook resulteren in een afname van het grondverzet omdat zeer nauwkeurig de diepte bepaald kan worden waarbij er geen sprake meer is van een verontreiniging. Minder grondverzet is minder kosten.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	8
1.1	Probleemstelling	8
1.1.1	Huidige situatie	8
1.1.2	Verbeterde situatie	8
1.2	Doelstelling	9
2	Achtergrondinformatie	10
2.1	De techniek: Röntgen Fluorescentie	10
3	Onderzoeksopzet	12
3.1	Meetprotocollen veld XRF	12
3.1.1	Meetprotocol 1: on-site in-situ metingen	12
3.1.2	Meetprotocol 2: on-site en ex-situ metingen op handmatig gemengde monsters	12
3.1.3	Meetprotocol 3: metingen met de veld XRF onder laboratorium condities op gedroogde monsters	13
3.1.4	Meetprotocol 4: metingen met de veld XRF onder laboratorium condities op gedroogde en gemalen monsters	13
3.1.5	Meetmethode veld XRF	13
3.1.6	Kalibratie	14
3.2	Bepaling van de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten door een geaccrediteerd laboratorium (ALcontrol)	14
3.3	Standaarden	14
3.4	Monsterlocaties	15
3.5	Statistische berekeningen	15
3.5.1	Nauwkeurigheid (terugvinding)	15
3.5.2	Precisie (herhaalbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen)	17
3.5.3	Lineaire regressie	18
4	Resultaten en discussie	20
4.1	Zink	20
4.1.1	Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid	20
4.1.2	Lineaire regressie: veld XRF versus conventionele laboratorium methode	21
4.2	Lood	24
4.2.1	Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid	24
4.2.2	Lineaire regressie: veld XRF versus conventionele laboratorium methodes	25
4.3	Koper	29
4.3.1	Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid	29
4.3.2	Lineaire regressie: veld XRF vs conventionele laboratorium methodes	30
4.4	Arseen	34
4.4.1	Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid	34
4.4.2	Lineaire regressie: veld XRF vs conventionele laboratorium methodes	34
4.5	Cadmium	35
4.5.1	Lineaire regressie: veld XRF vs conventionele laboratorium methodes	35
4.6	Beste, meest geschikte methode om Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten te meten met een veld XRF	37
4.7	Kosten- en batenanalyse	40
4.7.1	Reductie analysekosten	41
4.7.2	Reductie afvoer en verwerkingskosten van grond verontreinigd met zinkassen	42

4.8	Resultaten van twee praktijkvoorbeelden	42
4.8.1	Vooreind 1 te Hulsel	42
4.8.2	Korte Vlaamseweg te Sterksel	42
5	Conclusies en aanbevelingen	44
5.1	Conclusies	44
5.2	Aanbevelingen	46
6	Referenties	48
A	Posities van de monsterlocaties en een beschrijving van de monsters	50
B	Analysecertificaten	52
C	De meetresultaten (Zn, Cu, Pb, As, en Cd) van de bodemonsters verkregen met de veld XRF in het veld	54
D	Gemeten Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van de gecertificeerde standaarden	62
E	Statistische berekeningen: terugvinding	64
F	Statistische berekeningen: relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie	66
G	Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten: geaccrediteerd laboratorium versus veld XRF	68

1 Inleiding

In en rond de Kempen liggen nog op veel plaatsen zinkassen. Als zinkassen vochtig worden logen ze uit en spoelen de zware metalen, zoals cadmium, zink, lood en arseen, naar het grondwater. Te grote hoeveelheden van die metalen zijn schadelijk voor mens en milieu. Het verwijderen van zinkassen en omliggende verontreinigde grond, is daarom één van de belangrijkste maatregelen die de organisatie Actief Bodembeheer de Kempen (ABdK) neemt om het probleem aan te pakken. Eigenaren van grond die verontreinigd is met of door zinkassen kunnen nu in aanmerking komen voor onderzoek, advies en financiële ondersteuning bij het verwijderen van deze verontreiniging.

Op een aantal locaties in De Kempen worden zinkassen momenteel verwijderd. Vaak liggen ze direct aan het oppervlak, zoals bij in- en opritten (gebruikt als wegverharding) en binnen erven. Dan zijn ze relatief eenvoudig te verwijderen. Maar ook als ze dieper liggen of de omringende grond hebben vervuild, is het belangrijk daar wat aan te doen.

1.1 Probleemstelling

Het verwijderen van de zinkassen is een kostbare aangelegenheid. Vooral de analyse- en verwerkingskosten van de verontreinigde grond zijn hoog. Er is echter een mogelijkheid om deze kosten te reduceren.

1.1.1 Huidige situatie

Momenteel wordt, voordat een bodemverontreiniging met zinkassen wordt verwijderd, eerst de omvang (oppervlakte en diepte) van de verontreiniging in kaart gebracht. Dit wordt wel 'het contouren' van de verontreiniging genoemd. Dit contouren gebeurt door het nemen van monsters op de verontreinigde locatie en het analyseren van het zinkgehalte van de genomen bodemmonsters in een laboratorium. Als de omvang van de verontreiniging in kaart is gebracht, kan deze worden afgegraven. Tijdens het verwijderingsproces worden ook regelmatig bodemmonsters genomen en geanalyseerd in het laboratorium om te bepalen of de verontreiniging dusdanig verwijderd is dat er geen restverontreiniging achterblijft.

1.1.2 Verbeterde situatie

De huidige aanpak van bodems verontreinigd met zinkassen, zoals hierboven beschreven, is niet zozeer een probleem. De bodemverontreiniging kan echter wel effectiever - wat betreft tijd en kosten - worden aangepakt. Door het zinkgehalte in het veld (on-site) te meten met een veld Röntgen Fluorescentie Spectrometer (XRF), kan de omvang van een bodemverontreiniging met zinkassen in het veld worden bepaald, waarbij de analyse in het laboratorium grotendeels achterwege kan worden gelaten. De tijdswinst is maximaal een aantal werkdagen (lees: veldwerkgangen), omdat de monsters niet meer naar het laboratorium hoeven te worden gestuurd en niet meer gewacht hoeft te worden op de analyseresultaten. Bovendien zijn de analysekosten van een Zn bepaling in het veld met een XRF naar verwachting goedkoper dan een labanalyse. Gezien de wettelijke eisen die gesteld worden aan een chemische analyse van een bodemverontreiniging zal het echter nog wel nodig zijn om een aantal monsters in een gecertificeerd laboratorium te laten analyseren. Omdat het zinkgehalte echter al bekend is, kunnen selectief bodemmonsters naar het laboratorium gestuurd worden, wat resulteert in een kostenbesparing.

Ook tijdens het verwijderen (ontgraven) van de met zinkassen verontreinigde bodem kan een on-site analyse van het zinkgehalte met een veld XRF de kosten van de sanering naar verwachting sterk reduceren en de sanering versnellen. Gedurende het afgraven van de verontreiniging wordt momenteel regelmatig het zinkgehalte geanalyseerd om te bepalen of er voldoende (met name in de diepte) verwijderd is. Deze analyse wordt nu volgens conventionele methodes in een geaccrediteerd laboratorium uitgevoerd, waarbij het analyseresultaat op zijn vroegst een werkdag later wordt opgeleverd.

Door tijdens de graafwerkzaamheden on-site op bepaalde diepte intervallen het zinkgehalte van de bodem te analyseren, kan echter direct bepaald worden of de verontreiniging voldoende verwijderd is. Dit levert niet alleen tijdswinst op (niet meer wachten op labresultaten), maar kan ook resulteren in een afname van het grondverzet omdat zeer nauwkeurig de diepte bepaald kan worden waarbij er geen sprake meer is van een verontreiniging. Minder grondverzet is minder kosten.

1.2 Doelstelling

Het doel van dit proefproject is antwoord te krijgen op de volgende vragen:

1. Is het mogelijk om met een veld XRF in het veld Zn gehalten te bepalen welke vergelijkbaar zijn met de standaard werkwijze (het uitvoeren van analyses in het laboratorium volgens de conventionele methodes)?

Zo ja, dan dient vraag 2 beantwoord te worden:

2. Heeft de toepassing van de veld XRF in het kader van a) het in kaart brengen (contouren) en b) de sanering van de zinkassen in de Kempen, inderdaad een toegevoegde waarde op grond van een kosten- en batenanalyse?

2 Achtergrondinformatie

2.1 De techniek: Röntgen Fluorescentie

Sinds enkele jaren is er een meetapparaat op de markt waarmee on-site meerdere elementen (o.a. zink, koper, lood, arseen en cadmium) simultaan gemeten kunnen worden (www.niton.com). De techniek achter deze meting is Röntgen Fluorescentie, ook wel XRF genoemd. Hoe werkt deze techniek? Ieder atoom (lees: element) in een bodemonmonster produceert karakteristieke Röntgen stralen wanneer het bestraald wordt met hoog energetische fotonen (Röntgen of gamma stralen). De geëmitteerde Röntgen straling is een soort chemische vingerafdruk: uniek voor ieder element.

Fluorescerende Röntgen straling wordt gecreëerd wanneer een foton met voldoende energie een atoom in een bodemonmonster raakt en een elektron uit de binnenste orbitalen (schil) ‘verplaatst’. Hierdoor wordt het atoom instabiel. De stabiliteit wordt hersteld als een elektron uit een ‘hogere’ orbitaal (schillen) de plek opvult van het ‘verplaatste’ elektron. Door deze verplaatsing komt fluorescerende Röntgen straling 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.

Het Amerikaanse bedrijf Niton heeft als eerste een XRF meetapparaat op de markt gebracht waarmee met een veld apparaat de chemische samenstelling van bodemonsters nauwkeurig en snel in het veld (on-site) bepaald kan worden (zie foto 1).



Foto 1.

On-site analyse van het Pb gehalte in een gehomogeniseerd bodemonmonster langs de A28 nabij Nunspeet met een veld XRF van de firma Niton.

Hun eerste apparaat was uitgerust met een radioactieve bron die hoog energetische fotonen emitteerden om het monster te bestralen. Sinds enkele jaren is er echter een veld XRF op de markt met een Röntgen buis. Met deze buis worden ook hoog energetische fotonen geproduceerd. Het voordeel van een Röntgenbuis is dat het meetinstrument alleen straling produceert als het instrument wordt aangezet. Als het apparaat uitstaat wordt er geen radioactieve straling uitgezonden. Dit heeft als voordeel dat het apparaat door iedereen getransporteerd mag worden. Om het apparaat te mogen gebruiken is een diploma vereist.

3 Onderzoeksopzet

De onderzoeksopzet bestaat uit:

1. Ontwikkelen van meetprotocollen;
2. Veld- en laboratoriummetingen met een veld XRF volgens de meetprotocollen en
3. Validatie middels conventionele analyses in een geaccrediteerd laboratorium.

3.1 Meetprotocollen veld XRF

Er zijn vier meetprotocollen ontwikkeld met als doel:

1. te bepalen of het mogelijk is om met een veld XRF in het veld Zn gehalten te bepalen,
2. te onderzoeken wat het effect van in-situ meten, ex-situ meten, handmatig mengen, drogen en malen op het analyseresultaat van de veld XRF is en
3. te onderzoeken of deze Zn gehalten vergelijkbaar zijn met Zn gehalten bepaald volgens de standaard werkwijze (het uitvoeren van analyses in een geaccrediteerd laboratorium volgens de conventionele methodes).

3.1.1 Meetprotocol 1: on-site in-situ metingen

Monstername

- Geen

Veldmeting met veld XRF

- Het te meten bodemoppervlak is ontdaan van humus en vegetatie.
- Het bodemoppervlak is gladgestreken.
- De XRF is op het bodemoppervlak geplaatst.
- De meting beschreven onder paragraaf 3.1.5 'Meetmethode veld XRF' is in duplo uitgevoerd.

3.1.2 Meetprotocol 2: on-site en ex-situ metingen op handmatig gemengde monsters

Monstername

- Op de plek waar de on-site in-situ meting is verricht, is een bodemmonster genomen. Er wordt ten minste 4 keer zoveel monstermateriaal genomen als normaal het geval zou zijn. Zinkslagen zijn verkleind met een hamer (door zinkslaag in zak te plaatsen en middels hamerslagen te verkleinen). Bodemonsters zijn niet verkleind. Bodemonsters met een geschat zinkaspercentage <50% zijn gezeefd over een 2 mm zeef (indien dit mogelijk was), overige monsters niet. Vervolgens is het monster gehomogeniseerd door het gedurende 2 minuten handmatig om te scheppen. Middels kwartieren is dit monster gesplitst in 3 deelmonsters: 1) monster voor de veldanalyse met de veld XRF, 2) monster voor de analyse van het monster met de veld-XRF onder laboratoriumcondities (effect

drogen en malen) en 3) monster voor de validatie van de veldmetingen in een geaccrediteerd laboratorium volgens de conventionele analyse methodes.

Veldmeting met veld XRF

- Deelmonster 1 is in het veld in duplo geanalyseerd met de veld XRF zoals beschreven in paragraaf 3.1.5 'Meetmethode veld XRF'. Dit monsters is dus gemengd in het veld door het voor de duur van 2 minuten handmatig om te scheppen.

3.1.3 Meetprotocol 3: metingen met de veld XRF onder laboratorium condities op gedroogde monsters

Monstername

- Zie paragraaf 3.1.2 (onder monstername, deelmonster 2).

Laboratoriummeting met veld XRF

- Deelmonster 2 is in het laboratorium gedroogd (bij 105°C). Twintig representatieve monsters zijn geselecteerd (10 Hulsel en 10 Sterksel) en in duplo geanalyseerd met de veld XRF zoals beschreven in paragraaf 3.1.5 'Meetmethode veld XRF'.

3.1.4 Meetprotocol 4: metingen met de veld XRF onder laboratorium condities op gedroogde en gemalen monsters

Monstername

- Zie paragraaf 3.1.2 (onder monstername, deelmonster 2).

Laboratoriummeting met veld XRF

- Deelmonster 2 is na drogen (bij 105°C) voor de duur van 40 seconden gemalen met een Waring Commercial laboratory blender (positie: lo), geleverd door de firma NITON. Twintig gemalen representatieve monsters (10 Hulsel en 10 Sterksel) zijn geselecteerd en in duplo geanalyseerd met de veld XRF zoals beschreven in paragraaf 3.1.5 'Meetmethode veld XRF'.

3.1.5 Meetmethode veld XRF

De meetmethode die gebruikt is, is de meetmethode zoals ontwikkeld door NITON voor het analyseren van metalen in bodemmonsters met behulp van de NITON XLt-798. Met dit apparaat is de chemische samenstelling van bodemmonsters op een niet-destructieve manier bepaald. Het apparaat weegt circa 1,4 kg en de afmetingen zijn 25 bij 27 bij 10 cm. Omdat de opdrachtgever (ABdK), naast zink, achteraf ook geïnteresseerd was in de mogelijkheid om met de veld XRF de koper-, lood-, cadmium- en arseengehalten te bepalen, zijn deze 4 metalen uiteindelijk ook met de veld XRF geanalyseerd¹.

De meettijd voor het analyseren van bodemmonsters is standaard ingesteld op 60 seconden. In dit onderzoek is besloten om een meettijd te hanteren van 120 seconden. Bij een meettijd van 120 seconden i.p.v. 60 seconden neemt de bepalingsgrens van de meeste parameters met een factor wortel 2 af. Door

¹ Het betreft eigenlijk 4 metalen (Zn, Cu, Pb, Cd) en 1 halfmetaal (As). Voor het gemak wordt As in het rapport echter een metaal genoemd.

120 seconden te meten, was het mogelijk om lagere gehalten aan As en Cd te meten dan met 60 seconden (paragraaf 4.6).

3.1.6 Kalibratie

Personeel van XTAC heeft de veld XRF, voorafgaand aan het veldwerk (d.d. 31 mei 2005), gekalibreerd met behulp van drie internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711). Uit de metingen van de drie standaarden in het veld d.d. 1 juni 2005 (Hulsel, Vooreind 1), blijkt dat de kalibratie zoals uitgevoerd door het personeel van XTAC niet gelukt was. De kalibratie is achteraf alsnog uitgevoerd, buiten de software van de XRF om, met behulp van de resultaten van de drie standaarden die tijdens de veld – en laboratoriummetingen met de veld XRF zijn uitgevoerd. De ruwe data zijn als volgt gecorrigeerd:

$$Zn_{ruw} = 0.8066 * Zn_{cor} - 14.671 \quad (R^2=1)$$

$$Pb_{ruw} = 0.8076 * Pb_{cor} - 1.835 \quad (R^2=1)$$

$$Cu_{ruw} = 0.7953 * Cu_{cor} + 11.315 \quad (R^2=1)$$

$$As_{ruw} = 0.7921 * As_{cor} - 11.234 \quad (R^2=1)$$

$$Cd_{ruw} = Cd_{cor}$$

Waarbij ruw staat voor ongekalibreerde ruwe data en cor staat voor gecorrigeerde data na kalibratie buiten XRF software.

Ook de meetresultaten van de standaarden (zie paragraaf 3.3) zijn gecorrigeerd met bovenstaande formules.

3.2 Bepaling van de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten door een geaccrediteerd laboratorium (ALcontrol)

Ter validatie van de veld XRF metingen zijn alle bodemmonsters in duplo geanalyseerd door een geaccrediteerd laboratorium (ALcontrol). De bodemmonsters zijn in het laboratorium gedroogd en gezeefd over 2 mm (niet gemalen). Het geaccrediteerde laboratorium heeft de bodemmonsters vervolgens geanalyseerd met een eigen methode waarbij de monsters ontsloten zijn met verdund koningswater en de analyse is uitgevoerd met een ICP-AES. Voor de duplobepaling heeft personeel van het geaccrediteerde laboratorium twee deelmonsters uit de aangeleverde monsterpot gehaald en deze onafhankelijk van elkaar voorbehandeld en geanalyseerd.

3.3 Standaarden

Gedurende de analyses met de veld XRF zijn drie internationale bodemstandaarden meegemeten (SRM 2709, SRM 2710 en SRM 2711) met als doel de terugvinding van de veld XRF te bepalen. De gecertificeerde 'ware' samenstelling van de drie standaarden is weergegeven in tabel 1.

Parameter	SRM 2709	SRM 2710	SRM 2711
Zn (mg/kg)	106 ± 3	6952 ± 91	350.4 ± 4.8
Pb (mg/kg)	18.9 ± 0.5	5532 ± 80	1162 ± 31
Cu (mg/kg)	34.6 ± 0.7	2950 ± 130	114 ± 2
As (mg/kg)	17.7 ± 0.8	626 ± 38	105 ± 8
Cd (mg/kg)	0.38 ± 0.01	21.8 ± 0.2	41.70 ± 0.25

Tabel 1. Gecertificeerde 'ware' Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van de internationale bodemstandaarden SRM 2709, 2710 en 2711 (Montana Soil).

3.4 Monsterlocaties

Omwille van de efficiënte is het veldwerk in het kader van dit onderzoek gelijktijdig uitgevoerd met lopende milieuonderzoek/sanerings van zinkassen in de Kempen. Het veldwerk is uitgevoerd op een zinkassen saneringslocatie in de Gemeente Hulsel (Vooreind 1) d.d. 1 juni 2005 en op een locatie in de Gemeente Sterksel (Korte Vlaamseweg) d.d. 22 juni waar reeds nader onderzoek is uitgevoerd. Op beide locaties zijn met de veld XRF ten minste 15 bodemonsters geanalyseerd met een veld XRF van de firma XTAC (foto 2 en 3).



Foto 2, 3. On-site meten van het Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalte met behulp van de veld XRF op handmatig gehomogeniseerde monsters op de saneringslocatie Vooreind 1 te Hulsel (foto 2: links) en op de locatie Korte Vlaamseweg te Sterksel (foto 3: rechts).

3.5 Statistische berekeningen

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

3.5.1 Nauwkeurigheid (terugvinding)

De nauwkeurigheid van een analyse is de mate waarin met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde de 'ware' waarde benaderd. In dit onderzoek is de nauwkeurigheid uitgedrukt als terugvinding. Onder terugvinding wordt de quotiënt van de meetwaarde voor een monster en de conventioneel 'ware' waarde verstaan (zie formule 1).

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

- De ‘ware’ of ‘met een genormaliseerde verrichting bepaalde’ meetwaarde dient op het certificaat van het gecertificeerde referentiemonster te zijn vermeld.
- Het gecertificeerde referentiemonster heeft dezelfde soort matrix als de praktijkmonsters.
- Om de nauwkeurigheid van de gecertificeerde methode (in geaccrediteerd laboratorium) te kunnen vergelijken met de nauwkeurigheid van de veld XRF moeten de gehalten van het referentiemateriaal bij voorkeur liggen tussen $20 \cdot C_{ag}$ en 1.0 maal de interventiewaarde. Als de referentiemonsters hogere of lagere gehalten hebben en de z-waarde kleiner is dan 2 (zie formule 1 en 2), dan is aan de voorwaarde voldaan.
- Bepaling nauwkeurigheid op voldoende metingen (ten minste 10).

Twee gecertificeerde referentiemonsters (SRM 2710 en 2711) zijn met de veld XRF gedurende de veld en laboratorium experimenten regelmatig ($n=13$) meegemeten om te bepalen wat de terugvinding van de veld XRF is (zie ook paragraaf 3.3). SRM 2710 en 2711 voldoen niet aan het criterium dat de gehalten van Zn, Pb, Cu, As en Cd tussen $20 \cdot C_{ag}^2$ en 1,0 maal de interventiewaarde liggen. De gehalten voor Zn, Cu en As liggen zowel tussen als onder en boven de waarden $20 \cdot C_{ag}$ en 1.0 maal de interventiewaarde (indien $z < 2$ dan is dit geen probleem). De gehalten van Pb en Cd zijn hoger dan deze opgegeven waarden (dit betekent dat de terugvinding van toepassing is voor gehalten groter dan de interventiewaarde). De meetresultaten van de gecertificeerde referentiemonsters kunnen ook gebruikt worden om controlekaarten te maken (zie paragraaf 4.6). Controlekaarten kunnen gebruikt worden om te bepalen of de veld XRF naar behoren functioneert of dat er sprake is van een technisch mankement / noodzaak tot kalibratie.

De terugvinding is berekend volgens formule 1 en 2.

$$z = \frac{abs(\bar{x} - x_{ref})}{s} \quad \text{formule 1}$$

Met:

$$s = \sqrt{s_{L,eis}^2 + s_{ref}^2} \quad \text{formule 2}$$

Hierbij is;

\bar{x}	= gevonden gemiddelde (meet)waarde
x_{ref}	= gecertificeerde waarde van het referentiemateriaal (tabel 1)
abs	= absolute waarde
$s_{L,eis}$	= de in AP04-SG vermelde vereiste binnenlaboratoriumreproduceerbaarheidsdeviatie (10% relatief voor Zn, Pb, Cu, As en Cd).
s_{ref}	= de gegeven standaarddeviatie van het referentiemateriaal (tabel 1)

Als criterium geldt: $z < 2$.

Met andere woorden als de terugvinding van de veld XRF een z-waarde oplevert kleiner dan 2, dan is de terugvinding van de veld XRF gelijkwaardig aan de opgegeven terugvinding (10% relatief voor Zn, Pb, Cu, As en Cd) van de gecertificeerde methode van het geaccrediteerde laboratorium.

² C_{ag} = achtergrondconcentratie van een element zoals is vermeld in AP04-SG.

De terugvinding van het geaccrediteerde laboratorium is in dit onderzoek ook bepaald. De standaarden SRM 2709, SRM 2710 en SRM 2711 zijn in 10-voud door het geaccrediteerde laboratorium (AlControl), na destructie met koningswater, met een ICP-AES, geanalyseerd op Zn, Pb, Cu, As en Cd volgens de voorgeschreven normen. Hoewel deze monsters niet voldoen aan de eisen voor de bepaling van de terugvinding volgens het bouwstoffenbesluit (AP04-SG) - de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van de standaarden liggen niet allemaal tussen 20*Cag en 1.0 maal de interventiewaarde – kan de werkelijk gemeten juistheid van de methode van het geaccrediteerde laboratorium vergeleken worden met die van de veld XRF. Hiertoe is besloten omdat van de methode van het geaccrediteerde laboratorium bekend is dat bodemonster vaak niet volledig worden opgelost. Spijker (2005) heeft geconstateerd dat Zn gehalten gemeten in bodemonsters met een koningswaterontsluiting gemiddeld resulteren in circa 10% lagere zinkgehalten dan gemeten met een XRF. Hierbij dient ongemerkt te worden dat de bodemonsters onderzocht door Spijker (2005) niet verontreinigd waren met zinkassen. De norm voor koningswaterontsluitingen (NEN 6465) erkent dat monsters met een silicaatmatrix niet volledig ontsloten worden en meldt hierover het volgende “Indien de elementen ingesloten zijn in een kiezelzuurskelet (zand en klei) is de ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (auteur: koningswater) niet volledig. Een behandeling met fluorwaterstof (auteur: HF) kan dan uitkomst bieden”. Er is echter geen enkel geaccrediteerd laboratorium dat ook daadwerkelijk HF gebruikt om bodemonsters met silicaten volledig op te lossen. In de ringtesten waaraan geaccrediteerde laboratoria deelnemen, worden deze analyses dan ook ‘so-called totals’ genoemd, zogenaamde totalen, terwijl XRF analyses ‘totals’, totalen, worden genoemd.

3.5.2 Precisie (herhaalbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen)

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

- De kritische waarden uit de regelgeving (streef- en interventiewaarden) moeten in het meetgebied liggen.
- De absolute of de relatieve standaarddeviatie bij benadering constant is in dit gebied.
- Ten minste 8 meetparen per parameter per meetgebied dienen beschikbaar te zijn.

Alle Zn, Pb en Cu analyses, zowel XRF als methode van het geaccrediteerde laboratorium, zijn in duplo uitgevoerd en voldoen aan bovengenoemde voorwaarden. De As en Cd analyses uitgevoerd met de veld XRF voldoen niet aan bovengenoemd voorwaarden (zie paragraaf 4.6). De herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (relatief) is berekend volgens formule 3 (NEN 7777):

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

formule 3

Hierbij is;

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

Als criterium geldt: $vc_r \leq q \times vc_{r,s \tan d}$

Met andere woorden als de relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van de veld XRF (vc_r) kleiner of gelijk is aan q (constante afhankelijk van het aantal vrijheidsgraden) maal de relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van het geaccrediteerde laboratorium ($vc_{r,s \tan d}$), dan verschilt de herhaalbaarheid op basis van duplobepalingen van de veld XRF, niet significant van de herhaalbaarheid van de gecertificeerde methode van het geaccrediteerde laboratorium.

3.5.3 Lineaire regressie

De meest gangbare methodes om te bepalen of twee analysemethodes dezelfde (vergelijkbare) resultaten opleveren zijn de t-test en lineaire regressie. Het is echter niet raadzaam om een t-test uit te voeren als het concentratiebereik groot is (Miller and Miller, 1993). Dit is het geval in de dataset van dit onderzoek (bijvoorbeeld, de zinkgehalten variëren van enkele mg/kg tot duizenden mg/kg). Daarom is besloten om lineaire regressie te gebruiken als statistische methode om te bepalen of met de gebruikte veld XRF vergelijkbare resultaten zijn verkregen als met de gecertificeerde standaard laboratorium analyses.

Een lineaire mag alleen uitgevoerd worden als:

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

Ad 1. Met behulp van het software programma 'Statistica 6.0' is bepaald 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 log getransformeerd.

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

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

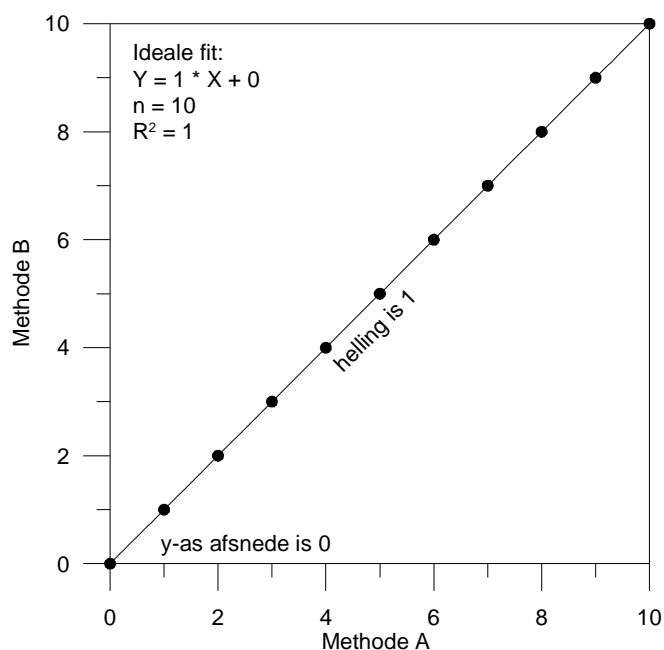
Lineaire regressie is ook gevoelig voor uitbijters (Blalock, 1979). Deze zijn dan ook niet meegenomen in de berekening. Uitbijters zijn verwijderd middels het grafische programma Grapher 6 (functie box-whisker plot). De lineaire regressie is uitgevoerd met het 'statistical software package' van Excel. In de ideale situatie dat de resultaten met de veld XRF exact overeenkomen met de resultaten van het gecertificeerde laboratorium dan is de helling (b-waarde) van de lineaire regressie 1 en de y-as afsnede (a-waarde) is dan 0 (zie figuur 1). Dit komt echter zeer zelden voor. Excel berekent echter of de berekende

helling en y-as afsnede significant verschillen van 1 en 0 (95% betrouwbaarheidsinterval). Indien dit niet het geval is, dan kan gesteld worden dat beide meettechnieken vergelijkbare resultaten opleveren.

Naar verwachting worden met de veld XRF hogere, Pb, Cu, As en Cd gehalten gemeten dan in het geaccrediteerde laboratorium. In het geaccrediteerde laboratorium wordt namelijk koningswater gebruikt om de monsters te destrueren (op te lossen). Met koningswater worden echter niet alle bodembestanddelen opgelost (zie paragraaf 3.5.1).

Omdat de methode die het geaccrediteerde laboratorium gebruikt alleen de oplosbare fractie met koningswater oplost, zullen de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van de gecertificeerde standaarden, vermoedelijk lager uitvallen met de methode van het geaccrediteerde laboratorium dan de ware gehalten. Door de veld XRF te kalibreren op basis van Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van gecertificeerde standaarden, bepaald met de methode van het geaccrediteerde laboratorium (zie paragraaf 3.5.1) –ook wel ‘so-called totals’ genoemd – worden de gemiddeld hogere Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten bepaald met de veld XRF ten opzichte van het geaccrediteerde laboratorium naar verwachting vermindert of zelfs te niet gedaan.

Lineaire regressie is daarom zowel uitgevoerd op de meetgegevens van de veld XRF na 1) kalibratie van 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711) op basis van ‘real totals’ en 2) kalibratie van 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711) op basis van ‘so-called totals’.



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

4 Resultaten en discussie

In Bijlage A zijn de posities van de monsterlocaties en is een beschrijving van de monsters weergegeven. In Bijlage B zijn de analysecertificaten van ALcontrol opgenomen. In Bijlage C staan de analyseresultaten (Zn, Pb, Cu, As en Cd) van de bodemonsters geanalyseerd met de veld XRF (gekalibreerd op ware samenstelling van 3 internationale standaarden en op basis van 'so-called totals' van dezelfde internationale standaarden bepaald in het geaccrediteerde laboratorium). In Bijlage D staan de analyseresultaten (Zn, Pb, Cu, As en Cd) van de drie internationale standaarden geanalyseerd met de veld XRF. In Bijlage E en F staan respectievelijk de statistische resultaten van de terugvinding en herhaalbaarheidsstandaarddeviatie berekeningen. In Bijlage G zijn de figuren opgenomen waarin de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten bepaald met de veld XRF (diverse meetprotocollen) zijn uitgezet tegen de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium volgens de gecertificeerde methode.

De resultaten worden hieronder per parameter besproken.

4.1 Zink

4.1.1 Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid

De aantoonbaarheidsgrens van de Zn analyse, uitgevoerd in het geaccrediteerde laboratorium, is circa 1 mg/kg. De rapportagegrens is echter gesteld op 10 mg/kg (Bijlage B). De aantoonbaarheidsgrens van de gehanteerde methode met de veld XRF is afhankelijk van de teltijd (lees: meettijd) en de matrix van het bodemonster. In de XRF meetmethode gebruikt in dit onderzoek lag de aantoonbaarheidsgrens voor Zn om en nabij de 16 tot 20 mg/kg (Bijlage C). Dit is hoger dan de rapportagegrens voor Zn van het geaccrediteerde laboratorium, maar beduidend lager dan de streef- en interventiewaarde van Zn (standaard bodems) van respectievelijk 140 en 720 mg/kg. Met andere woorden, met de veld XRF kan in het kader van bodemonderzoek aangetoond worden of het Zn gehalte hoger of lager is dan de streef- of interventiewaarde

In Bijlage E is te zien dat de terugvinding, bepaald aan de hand van gecertificeerde referentiemonsters, van de veld XRF voor het meetbereik 350.4-6952 mg/kg Zn niet verschilt van de (vereiste) terugvinding zoals gehanteerd in de methode van het geaccrediteerde laboratorium ($z < 2$) en voldoet aan de eisen van AP04-SG (in achtneming van een groter meetbereik).

Op basis van de analyseresultaten van de 3 internationale standaarden - in 10-voud gemeten in het geaccrediteerde laboratorium - is ook de terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium berekend. Het Zn gehalte van de 3 internationale standaarden is gemiddeld 17% (SRM 2709), 29% (SRM 2710) en 21% (SRM 2711) lager (Bijlage B) dan de ware Zn gehalten van de standaarden (tabel 1). Dit duidt erop dat de 3 internationale standaarden in het geaccrediteerde laboratorium niet volledig ontsloten worden met koningswater, wat ook is opgemerkt door Spijker (2005).

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (vc_r) van de Zn bepalingen is het laagst voor de gemengde+gedroogde+gemalen monsters geanalyseerd met de veld XRF onder laboratorium condities ($vc_r=0.093$) en het hoogst voor de on-site in-situ metingen met de veld XRF ($vc_r=0.363$) (Bijlage F). De vc_r neemt af in de volgende volgorde:

- veld XRF (on-site in-situ) $vc_r = 0.363$ >
- veld XRF (gemengd+gedroogd) $vc_r = 0.121$ >
- veld XRF (on-site gemengd) $vc_r = 0.111$ >
- geaccrediteerd laboratorium $vc_r = 0.105$ >
- veld XRF (gemengd+gedroogd+gemalen) $vc_r = 0.093$

Hieruit blijkt dat de relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie voor Zn met de veld XRF met de voorbehandeling ‘mengen, drogen en malen’ lager is dan de methode van het geaccrediteerde laboratorium. In Bijlage F is te zien dat de herhaalbaarheid voor Zn van de veld XRF bepalingen, met uitzondering van de on-site in-situ metingen, niet significant verschilt van de herhaalbaarheid van de methode van het geaccrediteerde laboratorium.

4.1.2 Lineaire regressie: veld XRF versus conventionele laboratorium methode

In dit onderzoek zijn lineaire regressies uitgevoerd om te bepalen of Zn gehalten bepaald met een veld XRF op bodemmonsters vergelijkbaar zijn of significant verschillen van Zn gehalten bepaald in een geaccrediteerd laboratorium op dezelfde monsters. Lineaire regressie mag hiervoor gebruikt worden als de resultaten (Zn gehalten) normaal verdeeld zijn en de varianties van de Zn gehalten bepaald met de te vergelijken methodes niet significant van elkaar verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval).

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 blijkt dat de Zn analyses lognormaal verdeeld zijn. Daarom zijn alle Zn data log getransformeerd. Na logtransformatie was er sprake van normale verdelingen.

De varianties van de Zn data bepaald met de veld XRF verschillen niet significant van de Zn data bepaald in het geaccrediteerde laboratorium (tabel 2a,b; $F_{cal} < F_{crit}$). Hiermee is aan de voorwaarde voldaan.

Als de y-as afsnede (a-waarde) van de lineaire regressie niet significant verschilt van nul en de richtingscoëfficiënt (b-waarde) niet significant verschilt van 1 dan zijn de Zn bepalingen van de veld XRF niet significant verschillend van de methode van het geaccrediteerde laboratorium. R^2 geeft aan in welke mate de bepalingen met beide methodes met elkaar correleren. Als $R^2=1$, dan is er sprake van een perfecte correlatie. Als $R^2=0$ dan is er zeker geen sprake van een correlatie. Een waarde van R^2 om en nabij 1 wil nog niet zeggen dat beide methodes vergelijkbare getallen opleveren. Het geeft alleen aan dat de getallen met elkaar correleren.

In paragraaf 4.1.2.1 worden de resultaten van de lineaire regressie van de veld XRF gekalibreerd op basis van ‘real totals’ besproken en in paragraaf 4.1.2.2 de resultaten van de lineaire regressie van de veld XRF gekalibreerd op basis van ‘so-called totals’ (zie paragraaf 3.5.3).

4.1.2.1 ‘Real totals’

De resultaten van de lineaire regressie voor Zn (‘real totals’) zijn weergegeven in tabel 2a.

Uit tabel 2a blijkt, op basis van de a-waardes en b-waardes, dat de Zn gehalten gemeten met de veld XRF 1) on-site en in-stu en 2) on-site op gemengde monsters, niet significant verschillen van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Met andere woorden, beide methodes leveren vergelijkbare analyseresultaten op. Op basis van de kleinere spreiding van de a- en b-waardes en de hogere R^2 dient opgemerkt te worden dat de on-site metingen met de veld XRF op gemengde monsters betere resultaten opleveren dan de on-site in-situ metingen. Voor de veld XRF metingen op gemengde+gedroogde monsters en gemengde+gedroogde+gemalen monsters geldt dat de richtingscoëfficiënt niet significant verschilt van

de richtingscoëfficiënt van het geaccrediteerde laboratorium, maar de y-as afsnede wel. De oorzaak hiervoor kan liggen in het feit dat met een veld XRF totale Zn gehalten worden bepaald ('real totals') en met de methode van het geaccrediteerde laboratorium slechts de oplosbare zinkfractie in een koningswaterontsluiting (Spijker, 2005). Hoewel on-site in-situ Zn metingen en on-site Zn metingen op gemengde monsters met veld XRF niet significant verschillen van de gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium, zijn de Zn gehalten gemeten met de veld XRF gemiddeld 40-80% hoger (afhankelijk van voorbehandeling) dan de Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium. Dit bevestigt de hypothese dat niet al het aanwezige zink wordt opgelost met de koningswaterontsluiting in het geaccrediteerde laboratorium (zie paragraaf 4.1.1). Hierdoor zijn de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium lager dan de Zn gehalten bepaald met de veld XRF die is gekalibreerd op basis van 'real totals'.

Uit Bijlage F en tabel 2a blijkt dat door handmatig mengen in het veld, de Zn bepaling met de veld XRF sterk verbetert ten opzichte van ter plekke (on-site) meten zonder voorbehandeling (in-situ). De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van de XRF bepalingen op de gemengde monsters is namelijk veel lager dan van de in-situ bepalingen. Bovendien is van de veld XRF bepalingen op gemengde monsters de spreiding van de a- en b-waarden lager en R^2 hoger dan van de in-situ bepaling. Drogen en drogen+malen resulteert niet in een beter vergelijkbaarheid met de methode van het geaccrediteerde laboratorium. Drogen+malen resulteert wel in lagere herhaalbaarheidsstandaarddeviatie.

Methode vergelijking	n	F_{cal}	F_{crit}	a ↔ spreiding (gemiddelde)	B ↔ spreiding (gemiddelde)	R²	uitbijter
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, in situ)	22	1.12	2.39	-0.2 ↔ 0.3 (0.05)	0.93 ↔ 1.14 (1.03)	0.95	S2 en S5
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, mengen)	26	1.02	2.24	-0.2 ↔ 0.1 (0.02)	0.96 ↔ 1.08 (1.02)	0.98	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen)	20	1.05	2.51	0.1 ↔ 0.4 (0.29)	0.91 ↔ 1.02 (0.97)	0.99	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen + malen)	20	1.00	2.51	0.1 ↔ 0.4 (0.26)	0.92 ↔ 1.06 (0.99)	0.98	-

Tabel 2a. Resultaten van de lineaire regressies van de Zn bepalingen op basis van 'real totals'.

In tabel 2a is te zien dat de Zn gehalten bepaald met de veld XRF sterk correleren met de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium ($R^2=0.95-0.99$). De correlaties tussen beide methodes zijn gevisualiseerd in figuur 2 (●), waar de log Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium zijn uitgezet tegen de log Zn gehalten bepaald met de veld XRF.

4.1.2.2 'So-called totals'

Door de veld XRF te kalibreren op basis van 'so-called totals' is getracht de gemiddeld hogere Zn gehalten gemeten met de veld XRF ten opzichte van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium te corrigeren (zie paragraaf 3.5.3). De resultaten van de lineaire regressie voor Zn ('so-called totals') zijn weergegeven in tabel 2b.

Methode vergelijking	n	F_{cal}	F_{crit}	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R²	uitbijter
Geaccrediteerde laboratorium vs XRF (on site, in situ)	23	1.01	2.37	-0.2 ↔ 0.3 (0.08)	0.88 ↔ 1.08 (0.98)	0.95	S2 en S5
Geaccrediteerde laboratorium vs XRF (on site, mengen)	25	1.11	2.24	0.05 ↔ 0.3 (0.18)	0.89 ↔ 0.99 (0.94)	0.99	S2
Geaccrediteerde laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen)	20	116	2.51	0.1 ↔ 0.4 (0.29)	0.87 ↔ 0.98 (0.92)	0.99	-
Geaccrediteerde laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen + malen)	20	0.91	2.51	0.1 ↔ 0.5 (0.28)	0.87 ↔ 1.01 (0.94)	0.98	-

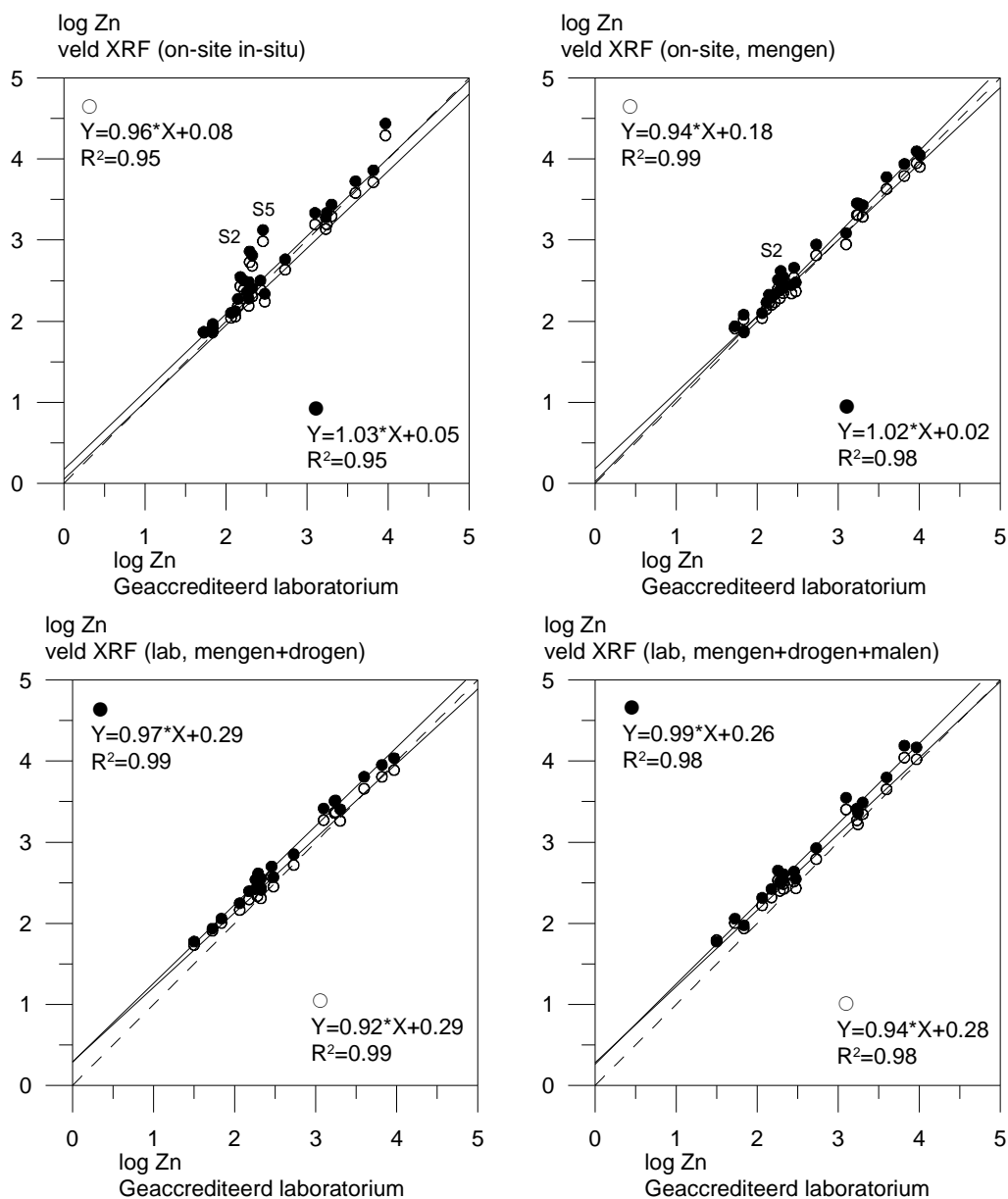
Tabel 2b. Resultaten van de lineaire regressies van de Zn bepalingen op basis van ‘so-called totals’.

In tabel 2b is te zien dat de Zn gehalten bepaald met de veld XRF (kalibratie op basis van ‘so-called totals’) sterk correleren met de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium ($R^2=0.95-0.99$). De correlaties tussen beide methodes zijn gevisualiseerd in figuur 2 (○), waar de log Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium zijn uitgezet tegen de log Zn gehalten bepaald met de veld XRF.

Uit tabel 2b blijkt, op basis van de a-waardes en b-waardes, dat alleen de Zn gehalten van de on-site in-situ gemeten monsters met de veld XRF niet significant verschillen van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Met andere woorden, beide methodes leveren vergelijkbare analyseresultaten op. Voor de veld XRF metingen op 1) gemengde monsters, 2) gemengde+gedroogde monsters en 3) gemengde+gedroogde+gemalen monsters geldt dat ze bijna niet significant verschillen van de metingen in het geaccrediteerde laboratorium ($a \approx 0$ en $b \approx 1$). Hoewel de veld XRF metingen op de in het veld gemengde monsters op basis van ‘so-called totals’ nu significant verschillen van de metingen in het geaccrediteerde laboratorium – in tegenstelling tot de veld XRF metingen op basis van ‘real-totals’ – wijken de Zn gehalten gemeten met de veld XRF op basis van ‘so-called totals’ procentueel minder af dan op basis van ‘real totals’. De Zn gehalten gemeten met de veld XRF (‘real totals’) zijn gemiddeld 40-80% hoger dan de Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium en bij de veld XRF metingen op basis van ‘so-called totals’ is dit 10-40% (afhankelijk van de voorbehandeling). Dit ondersteunt de hypothese dat niet al het aanwezige zink wordt opgelost met de koningswaterontsluiting in het geaccrediteerde laboratorium. In figuur 2 is te zien dat de veld XRF metingen, gekalibreerd op basis van ‘so-called totals’ dichter bij de 1:1 lijn (ideale correlatie) liggen dan de veld XRF metingen op basis van ‘real totals’.

Door de veld XRF te kalibreren op basis van ‘so-called totals’ is het echter niet gelukt om de gemiddeld hogere Zn gehalten bepaald met de veld XRF (met name in het lage meetbereik) voldoende te corrigeren. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat het zink in de monsters verontreinigd met zinkassen moeilijker oplosbaar is in koningswater dan het zink in de 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711) waarmee de XRF gekalibreerd is. Omdat de correlatie tussen de veld XRF metingen en de metingen van het geaccrediteerde laboratorium zeer hoog is, kunnen de veld XRF metingen echter ook door middel van ‘parametric levelling’ op de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium worden afgestemd. Met deze methode worden de meetresultaten van de veld XRF (kalibratie op basis van ‘real totals’) gecorrigeerd voor de gevonden correlatie met de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium. Deze correlatie moet dan nog wel gevalideerd

worden op basis van een aantal nieuw te nemen monsters. Deze validatie zal plaatsvinden in het kader van het onderzoek 'inzet van een veld XRF bij een 10-tal ZIVEST saneringen' dat in 2006-2007 wordt uitgevoerd.



Figuur 2. Log Zn geaccrediteerd laboratorium versus log Zn veld XRF (● 'real totals', ○ 'so-called totals', - - = ideale correlatie, ____ = gemeten correlaties.)

4.2 Lood

4.2.1 Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid

De aantoonbaarheidsgrens van de Pb analyse uitgevoerd in het geaccrediteerde laboratorium is circa 0.05 mg/kg. De rapportagegrens is echter 13 mg/kg (Bijlage B). De aantoonbaarheidsgrens van de gehanteerde methode met de veld XRF is afhankelijk van de teltijd (lees: meettijd) en de matrix van het bodemonster. In de XRF meetmethode gebruikt in dit onderzoek lag de aantoonbaarheidsgrens voor Pb

om en nabij de 10 tot 19 mg/kg (Bijlage C). Dit is gemiddeld iets hoger dan de rapportagegrens voor Pb van het geaccrediteerde laboratorium, maar beduidend lager dan de streef- en interventiewaarde van Pb (standaard bodems) van respectievelijk 85 en 530 mg/kg. Met andere woorden met de veld XRF kan in het kader van bodemonderzoek aangetoond worden of het Pb gehalte hoger of lager is dan de streef- of interventiewaarde

In Bijlage E is te zien dat de terugvinding, bepaald aan de hand van gecertificeerde referentiemonsters, van de veld XRF voor het meetbereik 1162-5532 mg/kg Pb niet verschilt van de (vereiste) terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium ($z < 2$) en voldoet aan de eisen van AP04- SG (in achtneming van een hoger meetbereik).

Op basis van de analyseresultaten van de 3 internationale standaarden - in 10-voud gemeten in het geaccrediteerde laboratorium - is ook de terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium berekend. Het Pb gehalte van de 3 internationale standaarden is gemiddeld 3% (SRM 2709), 26% (SRM 2710) en 26% (SRM 2711) lager (Bijlage B) dan de ware Pb gehalten van de standaarden (tabel 1). Dit duidt erop dat 2 van de 3 internationale standaarden (SRM 2710 en 2711) in het geaccrediteerde laboratorium niet volledig worden ontsloten met koningswater, wat ook is opgemerkt door Spijker (2005).

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (vc_r) van de Pb bepalingen is het laagst voor de gemengde+gedroogde+gemalen monsters geanalyseerd met de veld XRF onder laboratorium condities ($vc_r=0.116$) en het hoogst voor de on-site in-situ metingen met de veld XRF ($vc_r=0.349$) (Bijlage F). De vc_r neemt af in de volgende volgorde:

- | | | |
|---------------------------------------|--------------|---|
| • veld XRF (on-site in-situ) | $vc_r=0.349$ | > |
| • veld XRF (on-site gemengd) | $vc_r=0.216$ | > |
| • veld XRF (gemengd+gedroogd) | $vc_r=0.152$ | > |
| • geaccrediteerd laboratorium | $vc_r=0.145$ | > |
| • veld XRF (gemengd+gedroogd+gemalen) | $vc_r=0.116$ | |

Hieruit blijkt dat de relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie voor Pb met de veld XRF met de voorbehandeling ‘mengen, drogen en malen’ lager is dan de methode van het geaccrediteerd laboratorium. In Bijlage F is te zien dat de herhaalbaarheid voor Pb van de veld XRF bepalingen ‘mengen+drogen’ en ‘mengen+drogen+malen’ niet significant verschilt van de herhaalbaarheid van de methode van het geaccrediteerd laboratorium. De herhaalbaarheid voor Pb van de on-site veld bepalingen op gemengde monsters verschilt wel significant van de herhaalbaarheid van de methode van het geaccrediteerde laboratorium. Het verschil is echter gering en wordt veroorzaakt door het hoge duploverschil van monster 9B9 (Bijlage C). Indien dit monster niet wordt meegenomen in de berekening dan is er geen significant verschil meer in herhaalbaarheid tussen on-site meten op gemengde monsters met de veld XRF en de methode van het geaccrediteerde laboratorium ($vc_r\text{-Pb}=0.165$). De herhaalbaarheid van de on-site in-situ metingen met de veld XRF zijn zeer duidelijk verschillend van de herhaalbaarheid van de methode van het geaccrediteerde laboratorium.

4.2.2 Lineaire regressie: veld XRF versus conventionele laboratorium methodes

In dit onderzoek zijn lineaire regressies uitgevoerd om te bepalen of Pb gehalten bepaald met een veld XRF op bodemmonsters vergelijkbaar zijn of significant verschillen van Pb gehalten bepaald in een geaccrediteerd laboratorium op dezelfde monsters. Lineaire regressie mag hiervoor gebruikt worden als de resultaten (Pb gehalten) normaal verdeeld zijn en de varianties van de te vergelijken methodes niet significant van elkaar verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval).

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 blijkt dat de Pb gehalten lognormaal verdeeld zijn. Daarom zijn alle Pb data log getransformeerd. Na logtransformatie was er sprake van normale verdelingen. De varianties van de Pb gehalten bepaald met de veld XRF verschillen niet significant van de Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium (tabel 3a,b; $F_{cal} < F_{crit}$). Hiermee is aan een voorwaarde voor lineaire regressie voldaan.

Als de y-as afsnede (a-waarde) van de lineaire regressie niet significant verschilt van nul en de richtingscoëfficiënt (b-waarde) niet significant verschilt van 1 dan zijn de Pb bepalingen van de veld XRF niet significant verschillend van de methode van het geaccrediteerde laboratorium. R^2 geeft aan in welke mate de resultaten verkregen met beide methodes met elkaar correleren. Als $R^2=1$, dan is er sprake van een perfecte correlatie. Als $R^2=0$ dan is er zeker geen sprake van een correlatie. Een waarde van R^2 nabij 1 wil nog niet zeggen dat beide methodes vergelijkbare getallen opleveren. Het geeft alleen aan dat de getallen met elkaar correleren.

In paragraaf 4.2.2.1 worden de resultaten van de lineaire regressie van de veld XRF gekalibreerd op basis van ‘real totals’ besproken en in paragraaf 4.2.2.2 de resultaten van de lineaire regressie van de veld XRF gekalibreerd op basis van ‘so-called totals’ (zie paragraaf 3.5.3).

4.2.2.1 ‘Real totals’

De resultaten van de lineaire regressie voor Pb (‘real totals’) zijn weergegeven in tabel 3a.

Methodie vergelijking	n	F_{cal}	F_{crit}	a ↔ spreiding (gemiddelde)	B ↔ spreiding (gemiddelde)	R^2	uitbijter
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, in situ)	12	1.41	3.43	0.0 ↔ 0.6 (0.31)	0.74 ↔ 1.01 (0.87)	0.95	8B8, 4B4 en S5
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, mengen)	18	1.24	2.62	0.2 ↔ 0.5 (0.32)	0.80 ↔ 0.97 (0.88)	0.97	8B8
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen)	15	1.26	2.95	0.2 ↔ 0.6 (0.37)	0.79 ↔ 0.97 (0.88)	0.97	8B8
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen + malen)	15	1.03	2.95	0.0 ↔ 0.4 (0.21)	0.89 ↔ 1.06 (0.97)	0.98	7B7 en 8B8

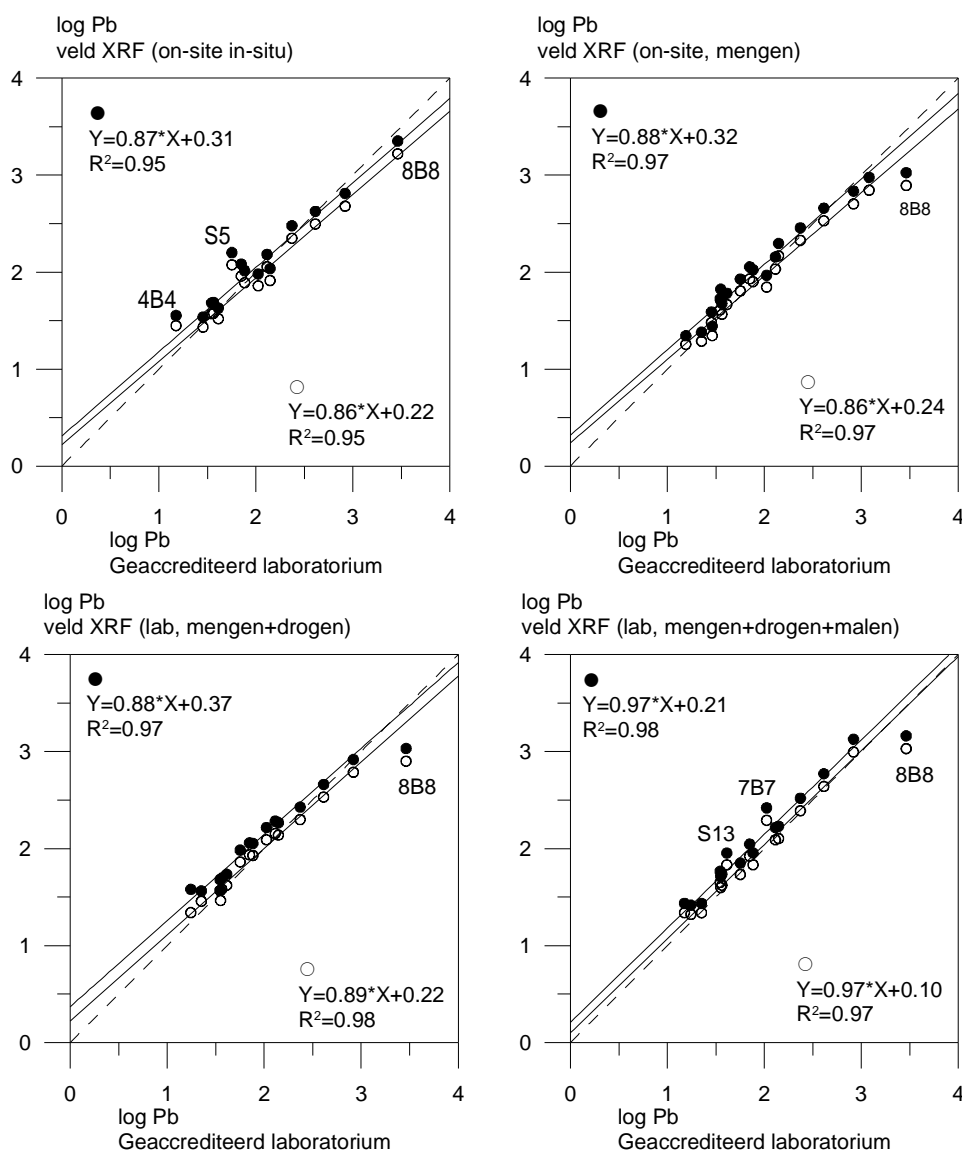
Tabel 3a. Resultaten van de lineaire regressies van de Pb bepalingen op basis van ‘real totals’.

In tabel 3 is te zien dat de Pb gehalten bepaald met de veld XRF sterk correleren met de Pb gehalten bepaald met de veld XRF ($R^2=0.95-0.98$). De correlaties tussen beide methodes zijn gevisualiseerd in figuur 3, waar de log Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerd laboratorium zijn uitgezet tegen de log Pb gehalten bepaald met de veld XRF.

Uit tabel 3 blijkt, op basis van de a-waardes en b-waardes, dat alle veld XRF metingen significant verschillen van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. Alleen de richtingscoëfficiënten (b-waardes) van de meetresultaten verkregen met de veld XRF op on-site in-situ geanalyseerde monsters en gemengde+gedroogde+gemalen monsters onder lab condities verschillen niet significant met de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium. De y-as afsnedes daarentegen wel. De oorzaak

hiervoor kan liggen in het feit dat met een veld XRF totale Pb gehaltes worden bepaald ('real totals') en met de methode van het geaccrediteerde laboratorium slechts de oplosbare loodfractie in een koningswaterontsluiting (Spijker, 2005). De Pb gehaltes gemeten met de veld XRF zijn gemiddeld 15-50% hoger (afhankelijk van de voorbehandeling) dan de Pb gehaltes gemeten in het geaccrediteerde laboratorium. Dit bevestigt de hypothese dat niet al het aanwezige lood wordt opgelost met de koningswaterontsluiting in het geaccrediteerde laboratorium (zie paragraaf 4.1.1). Hierdoor zijn de Pb gehaltes bepaald in het geaccrediteerde laboratorium lager dan de Pb gehaltes bepaald met de veld XRF die is gekalibreerd op basis van 'real totals'.

In figuur 3 is te zien dat de Pb gehaltes, gemeten met de veld XRF, met name in het lage meetbereik hoger zijn dan de Pb gehaltes bepaald in het geaccrediteerde laboratorium en dat dit afneemt naarmate de Pb gehaltes toenemen. De reden hiervoor is vooralsnog onbekend.



Figuur 3. Log Pb geaccrediteerd laboratorium versus log Pb veld XRF (● 'real totals', ○ 'so-called totals', - - = ideale correlatie, ____ = gemeten correlatie.)

Uit Bijlage F en tabel 3a blijkt dat door handmatig mengen in het veld, de Pb bepaling met de veld XRF sterk verbetert ten opzichte van ter plekke meten (on-site) zonder voorbehandeling (in-situ). De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van gemengde monsters is namelijk veel beter dan van de in-situ bepaling. Tevens is van de on-site veld XRF bepalingen op gemengde monsters de spreiding van de a- en b-waarden lager en R^2 hoger dan van de on-site in-situ metingen. Drogen van de monsters resulteert in een lagere relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie, maar niet in een betere vergelijkbaarheid. Hetzelfde geldt voor het malen van de monsters.

4.2.2.2 'So-called totals'

Door de veld XRF te kalibreren op basis van 'so-called totals' is getracht de gemiddeld hogere Pb gehalten gemeten met de veld XRF ten opzichte van de Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium te corrigeren (zie paragraaf 3.5.3). De resultaten van de lineaire regressie voor Pb ('so-called totals') zijn weergegeven in tabel 3b.

Methode vergelijking	n	F_{cal}	F_{crit}	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R²	uitbijter
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, in situ)	12	1.30	3.43	-0.0 ↔ 0.5 (0.22)	0.72 ↔ 0.99 (0.86)	0.95	8B8, 4B4 en S5
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, mengen)	18	1.31	2.62	0.1 ↔ 0.4 (0.24)	0.78 ↔ 0.94 (0.86)	0.97	8B8
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen)	15	1.24	2.95	0.1 ↔ 0.4 (0.22)	0.82 ↔ 0.96 (0.89)	0.98	8B8
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen + malen)	15	1.02	2.95	-0.1 ↔ 0.3 (0.10)	0.87 ↔ 1.07 (0.97)	0.97	S13 en 8B8

Tabel 3b. Resultaten van de lineaire regressies van de Pb bepalingen op basis van 'so-called totals'.

In tabel 3b is te zien dat de Pb gehalten bepaald met de veld XRF (kalibratie op basis van 'so-called totals') sterk correleren met de Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium ($R^2=0.95-0.98$). De correlaties tussen beide methodes zijn gevisualiseerd in figuur 3 (○), waar de log Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium zijn uitgezet tegen de log Pb gehalten bepaald met de veld XRF.

Uit tabel 3b blijkt, op basis van de a-waardes en b-waardes, dat alleen de Pb gehalten van de gemengde+gedroogde+gemalen monsters gemeten met de veld XRF niet significant verschillen van de Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Met andere woorden, beide methodes leveren vergelijkbare analyseresultaten op. Voor de on-site in-situ metingen met de veld XRF geldt dat ze bijna niet significant verschillen van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium ($a \approx 0$ en $b \approx 1$). Voor de veld XRF metingen op 1) gemengde monsters en 2) gemengde +gedroogde monsters geldt dat ze significant verschillen van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium ($a > 0$ en $b < 1$). Hoewel de veld XRF metingen op de in het veld gemengde monsters op basis van 'so-called totals' nog steeds significant verschillen van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium – met uitzondering van de gemengde+gedroogde+gemalen monsters – wijken de Pb gehalten gemeten met de veld XRF op basis van 'so-called totals' procentueel minder af dan op basis van 'real totals'. De Pb gehalten gemeten met de veld XRF ('real totals') zijn gemiddeld 15-50% hoger dan de Pb gehalten gemeten in het

geaccrediteerde laboratorium en bij de veld XRF metingen op basis van 'so-called totals' is dit 10% lager tot 15% hoger. Op basis van de daling in relatieve afwijking van de veld XRF ten opzichte van de methode van het geaccrediteerde laboratorium kan worden gesteld dat de Pb bepaling met de veld XRF gekalibreerd op basis van 'so-called totals' beter overeenkomt met de methode van het geaccrediteerde laboratorium dan de veld XRF bepaling gekalibreerd op basis van 'real-totals'. Dit ondersteunt de hypothese dat niet al het aanwezige lood wordt opgelost met de koningswaterontsluiting in het geaccrediteerde laboratorium.

In figuur 3 is te zien dat de veld XRF metingen, gekalibreerd op basis van 'so-called totals' dichter bij en beter aan weerszijden van de 1:1 lijn (ideale correlatie) liggen dan de veld XRF metingen op basis van 'real totals'.

Door de veld XRF te kalibreren op basis van 'so-called totals' is het echter niet gelukt om de gemiddeld hogere Pb gehalten bepaald met de veld XRF (met name in het lage meetbereik) voldoende te corrigeren zodat de metingen van de veld XRF niet meer significant verschillen van de metingen in het geaccrediteerde laboratorium. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat het lood in de monsters verontreinigd met zinkassen (bevatten ook lood) moeilijker oplosbaar is in koningswater dan het lood in de 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711) waarmee de XRF gekalibreerd is. Omdat de correlatie tussen de veld XRF metingen en de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium zeer hoog is, kunnen de veld XRF metingen echter ook door middel van 'parametric levelling' op de metingen van het geaccrediteerde laboratorium worden afgestemd. Met deze methode worden de metingen van de veld XRF (kalibratie op basis van 'real totals') gecorrigeerd voor de gevonden correlatie met de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. Deze correlatie moet dan nog wel gevalideerd worden op basis van een aantal nieuw te nemen monsters. Deze validatie zal plaatsvinden in het kader van het onderzoek 'inzet van een veld XRF bij een 10-tal ZIVEST saneringen' dat in 2006-2007 wordt uitgevoerd.

4.3 Koper

4.3.1 Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid

De aantoonbaarheidsgrens van de Cu analyse uitgevoerd in het geaccrediteerde laboratorium is circa 0.1 mg/kg. De rapportagegrens is echter gesteld op 5 mg/kg (Bijlage B). De aantoonbaarheidsgrens van de gehanteerde methode met de veld XRF is afhankelijk van de teltijd (lees: meettijd) en de matrix van het bodemonmonster. In de XRF meetmethode gebruikt in dit onderzoek lag de aantoonbaarheidsgrens voor Cu om en nabij de 28 tot 70 mg/kg (Bijlage C). Dit is hoger dan de rapportagegrens voor Cu van het geaccrediteerde laboratorium, maar beduidend lager dan de interventiewaarde van Cu (190 mg/kg voor standaard bodems) en om en nabij de streefwaarde van Cu (36 mg/kg voor standaardbodems) Met andere woorden met de veld XRF kan in het kader van bodemonderzoek in principe aangetoond worden of het Cu gehalte hoger of lager is dan de tussen- of interventiewaarde

In Bijlage E is te zien dat de terugvinding, bepaald aan de hand van gecertificeerde referentiemonsters, van de veld XRF voor het meetbereik 114-2950 mg/kg Cu niet verschilt van de (vereiste) terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium ($z < 2$) en voldoet aan de eisen van AP04- SG (in achtname van een breder meetbereik).

Op basis van de analyseresultaten van de 3 internationale standaarden - in 10-voud gemeten in het geaccrediteerde laboratorium - is ook de terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium berekend. Het Cu gehalte van de 3 internationale standaarden is gemiddeld 17% (SRM

2709), 20% (SRM 2710) en 18% (SRM 2711) lager (Bijlage B) dan de ware Cu gehalten van de standaarden (tabel 1). Dit duidt erop dat de 3 internationale standaarden in het geaccrediteerde laboratorium niet volledig worden ontsloten met koningswater, hetgeen ook is opgemerkt door Spijker (2005).

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (VC_r) van de Cu bepalingen is het laagst voor de methode van het geaccrediteerde laboratorium ($VC_r=0.156$) en het hoogst voor de on-site in-situ metingen verricht met de veld XRF ($VC_r=0.486$) (Bijlage F). De VC_r neemt af in de volgende volgorde:

- | | | |
|---------------------------------------|--------------|---|
| • veld XRF (on-site in-situ) | $vc_r=0.486$ | > |
| • veld XRF (gemengd+gedroogd) | $vc_r=0.197$ | > |
| • veld XRF (gemengd+gedroogd+gemalen) | $vc_r=0.189$ | > |
| • veld XRF (gemengd) | $vc_r=0.156$ | > |
| • geaccrediteerd laboratorium | $vc_r=0.156$ | |

In Bijlage F is te zien dat de herhaalbaarheid voor Cu van de veld XRF bepalingen, met uitzondering van de on-site in-situ metingen, niet significant verschilt van de herhaalbaarheid van de methode van het geaccrediteerde laboratorium.

4.3.2 Lineaire regressie: veld XRF vs conventionele laboratorium methodes

In dit onderzoek zijn lineaire regressies uitgevoerd om te bepalen of Cu gehalten bepaald met een veld XRF op bodemmonsters vergelijkbaar zijn of significant verschillen van Cu gehalten bepaald in een geaccrediteerd laboratorium op dezelfde monsters. Lineaire regressie mag hiervoor gebruikt worden als de resultaten (Cu gehalten) normaal verdeeld zijn en de varianties van de te vergelijken methodes niet significant van elkaar verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval).

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 blijkt dat de Cu gehalten lognormaal verdeeld zijn. Daarom zijn alle Cu data log getransformeerd. Na logtransformatie was er sprake van normale verdelingen. De varianties van de Cu data bepaald met de veld XRF verschillen niet significant van de Cu data bepaald in het geaccrediteerde laboratorium (tabel 4a,b; $F_{cal} < F_{crit}$). Hiermee is aan een voorwaarde voor lineaire regressie voldaan.

Als de y-as afsnede (a-waarde) van de lineaire regressie niet significant verschilt van nul en de richtingscoëfficiënt (b-waarde) niet significant verschilt van 1 dan zijn de Pb bepalingen van de veld XRF niet significant verschillend van de methode van het geaccrediteerde laboratorium. R^2 geeft aan in welke mate de resultaten verkregen met beide methodes met elkaar correleren. Als $R^2=1$, dan is er sprake van een perfecte correlatie. Als $R^2=0$ dan is er zeker geen sprake van een correlatie. Een waarde van R^2 nabij 1 wil nog niet zeggen dat beide methodes vergelijkbare getallen opleveren. Het geeft alleen aan dat de getallen met elkaar correleren.

In paragraaf 4.3.2.1 worden de resultaten van de lineaire regressie van de veld XRF gekalibreerd op basis van 'real totals' besproken en in paragraaf 4.3.2.2 de resultaten van de lineaire regressie van de veld XRF gekalibreerd op basis van 'so-called totals' (zie paragraaf 3.5.3).

4.3.2.1 'Real totals'

De resultaten van de lineaire regressie voor Cu ('real totals') zijn weergegeven in tabel 4a.

Methodie vergelijking	n	F _{cal}	F _{crit}	A ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R ²	uitbijter
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, in situ)	10	1.05	3.78	-0.2 ↔ 0.8 (0.26)	0.73 ↔ 1.15 (0.94)	0.93	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, mengen)	11	1.30	3.72	0.1 ↔ 0.7 (0.41)	0.73 ↔ 0.99 (0.86)	0.96	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen)	12	1.51	3.43	0.5 ↔ 0.9 (0.70)	0.71 ↔ 0.89 (0.80)	0.97	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen + malen)	11	1.21	3.72	0.0 ↔ 0.5 (0.26)	0.84 ↔ 1.07 (0.96)	0.98	7B7 en S13

Tabel 4a. Resultaten van de lineaire regressies van de Cu bepalingen op basis van 'real totals'.

In tabel 4a is te zien dat de Cu gehalten bepaald met de veld XRF sterk correleren met de Cu gehalten bepaald met de veld XRF ($R^2=0.93-0.98$). De correlaties tussen beide methodes zijn gevisualiseerd in figuur 4, waar de log Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerd laboratorium zijn uitgezet tegen de log Cu gehalten bepaald met de veld XRF.

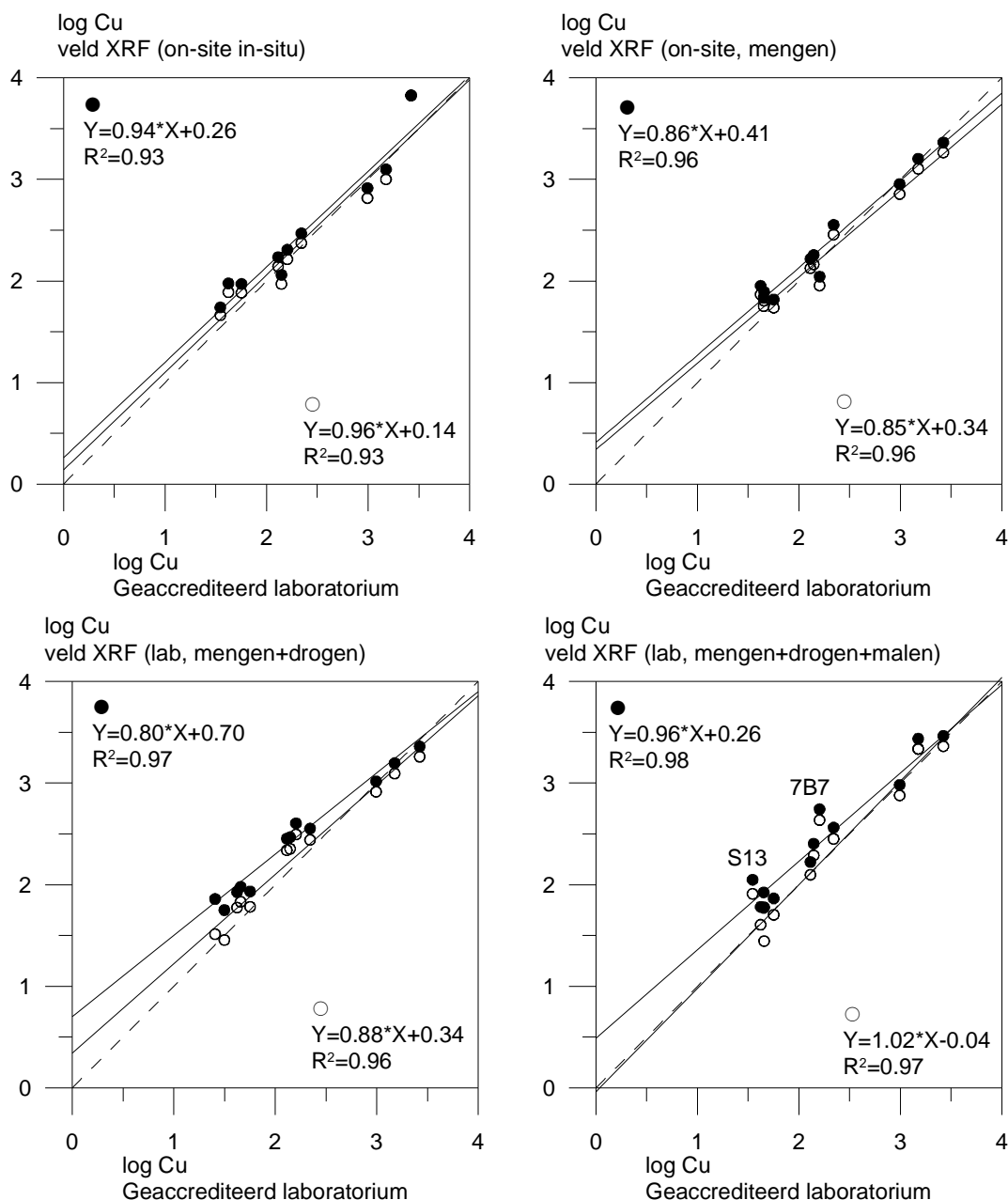
Uit tabel 4a blijkt, op basis van de a-waardes en b-waardes, dat alleen de on-site en in situ metingen met de veld XRF niet significant verschillen van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. Tevens verschilt de richtingscoëfficiënt (b-waarde) van de meetresultaten verkregen met de veld XRF op gemengde+gedroogde+gemalen monsters onder lab condities niet significant met de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium.

De Cu gehalten bepaald met de veld XRF zijn gemiddeld circa 30-80% hoger (afhankelijk van de voorbehandeling) dan de Cu gehalten bepaald met de methode van het geaccrediteerde laboratorium. De oorzaak hiervoor kan liggen in het feit dat met een veld XRF totale Pb gehalten worden bepaald ('real totals') en met de methode van het geaccrediteerde laboratorium slechts de oplosbare loodfractie in een koningswaterontsluiting (Spijker, 2005). Hierdoor zijn de Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium lager dan de Cu gehalten bepaald met de veld XRF die is gekalibreerd op basis van 'real totals'. Dit wordt bevestigd door de lage terugvinding van de Cu gehalten van de drie internationale standaarden die in het geaccrediteerde laboratorium zijn geanalyseerd (paragraaf 4.3.1).

In figuur 4 is te zien dat de Cu gehalten, gemeten met de veld XRF, met name in het lage meetbereik hoger zijn dan de Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium en dat dit afneemt naarmate de Cu gehalten toenemen. De reden hiervoor is vooralsnog onbekend.

Uit Bijlage F en tabel 4a blijkt dat door handmatig mengen in het veld de Cu bepaling met de veld XRF sterk verbetert ten opzichte van geen voorbehandeling (in-situ meten). De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van gemengde monsters is namelijk veel lager dan van de in-situ bepaling. Tevens is van de veld XRF bepalingen op gemengde monsters de spreiding van de a- en b-waarden lager en R^2

hoger dan van de in-situ metingen. Drogen resulteert in een hogere correlatie (R^2). Malen resulteert ook in een verbetering van de analyses ten opzichte van on-site meten op handmatig gemengde monsters.



Figuur 4. Log Cu geaccrediteerd laboratorium versus log Cu veld XRF (● ‘real totals’, ○ ‘so-called totals’, - - - = ideale correlatie, ____ = gemeten correlatie.)

4.3.2.2 ‘So-called totals’

Door de veld XRF te kalibreren op basis van ‘so-called totals’ is getracht de gemiddeld hogere Cu gehalten gemeten met de veld XRF ten opzichte van de Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium te corrigeren (zie paragraaf 3.5.3). De resultaten van de lineaire regressie voor Cu (‘so-called totals’) zijn weergegeven in tabel 4b.

Methode vergelijking	n	F _{cal}	F _{crit}	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R ²	uitbijter
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, in situ)	10	0.9	3.78	-0.4 ↔ 0.7 (0.14)	0.72 ↔ 1.20 (0.96)	0.92	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (on site, mengen)	11	1.33	3.72	0.0 ↔ 0.6 (0.34)	0.72 ↔ 0.98 (0.86)	0.96	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen)	12	1.24	3.43	0.1 ↔ 0.6 (0.34)	0.76 ↔ 1.00 (0.88)	0.96	-
Geaccrediteerd laboratorium vs XRF (lab, mengen + drogen + malen)	10	0.93	3.78	-0.4 ↔ 0.3 (-0.04)	0.87 ↔ 1.17 (1.02)	0.97	S13 en 7B7

Tabel 4b. Resultaten van de lineaire regressies van de Cu bepalingen op basis van ‘so-called totals’.

In tabel 4b is te zien dat de Cu gehalten bepaald met de veld XRF (kalibratie op basis van ‘so-called totals’) sterk correleren met de Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium ($R^2=0.92-0.97$). De correlaties tussen beide methodes zijn gevisualiseerd in figuur 4 (○), waar de log Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium zijn uitgezet tegen de log Cu gehalten bepaald met de veld XRF.

Uit tabel 4b blijkt, op basis van de a-waarden en b-waarden, dat zowel de Cu gehalten van de on-site in situ gemeten monsters en de gemengde+gedroogde+gemalen monsters gemeten met de veld XRF niet significant verschillen van de Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Met andere woorden, beide methodes leveren vergelijkbare analyseresultaten op. Voor de XRF metingen op gemengde monsters en gemengde+gedroogde monsters geldt dat ze bijna niet significant verschillen van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium ($a \approx 0$ en $b \approx 1$). Hoewel de veld XRF metingen op de in het veld gemengde monsters op basis van ‘so-called totals’ nog steeds niet in alle gevallen vergelijkbaar zijn met de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium, wijken de Cu gehalten gemeten met de veld XRF op basis van ‘so-called totals’ procentueel minder af dan op basis van ‘real totals’. De Cu gehalten gemeten met de veld XRF (‘real totals’) zijn gemiddeld 30-80% hoger dan de Cu gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium en bij de veld XRF metingen op basis van ‘so-called totals’ is dit gemiddeld 5-25% hoger. Op basis van de daling in relatieve afwijking van de veld XRF ten opzichte van de methode van het geaccrediteerde laboratorium kan worden gesteld dat de Cu bepaling met de veld XRF gekalibreerd op basis van ‘so-called totals’ beter overeenkomt met de methode van het geaccrediteerde laboratorium dan de veld XRF bepaling gekalibreerd op basis van ‘real-totals’. Dit ondersteunt de hypothese dat niet al het aanwezige koper wordt opgelost met de koningswaterontsluiting in het geaccrediteerde laboratorium.

In figuur 4 is te zien dat de veld XRF metingen, gekalibreerd op basis van ‘so-called totals’ dichter bij en beter aan weerszijden van de 1:1 lijn (ideale correlatie) liggen dan de veld XRF metingen op basis van ‘real totals’.

Door de veld XRF te kalibreren op basis van ‘so-called totals’ is het echter niet gelukt om de gemiddeld hogere Cu gehalten bepaald met de veld XRF (met name in het lage meetbereik) voldoende te corrigeren zodat alle metingen van de veld XRF niet meer significant verschillen van de metingen in het

geaccrediteerde laboratorium. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat het koper in de monsters verontreinigd met zinkassen (bevatten ook koper) moeilijker oplosbaar is in koningswater dan het koper in de 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711) waarmee de XRF gekalibreerd is. Omdat de correlatie tussen de veld XRF metingen en de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium zeer hoog is, kunnen de veld XRF metingen echter ook door middel van ‘parametric levelling’ op de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium worden afgestemd. Met deze methode worden de metingen van de veld XRF (kalibratie op basis van ‘real totals’) gecorrigeerd voor de gevonden correlatie met de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium. Deze correlatie moet dan nog wel gevalideerd worden op basis van een aantal nieuw te nemen monsters. Deze validatie zal plaatsvinden in het kader van het onderzoek ‘inzet van een veld XRF bij een 10-tal ZIVEST saneringen’ dat in 2006-2007 wordt uitgevoerd.

4.4 Arseen

4.4.1 Aantoonbaarheidsgrens, terugvinding en herhaalbaarheid

De aantoonbaarheidsgrens van de As analyse, uitgevoerd in het geaccrediteerde laboratorium is circa 0.1 mg/kg. De rapportagegrens is echter gesteld op 4 mg/kg (Bijlage B). De aantoonbaarheidsgrens van de gehanteerde methode met de veld XRF is afhankelijk van de teltijd (lees: meettijd) en de matrix van het bodemonmonster. In de XRF meetmethode gebruikt in dit onderzoek lag de aantoonbaarheidsgrens voor As tussen de 6 en 60 mg/kg (Bijlage C). Dit is hoger dan de rapportagegrens voor As van het geaccrediteerde laboratorium en veelal hoger dan de streef- en interventiewaarde van As van respectievelijk 29 en 55 mg/kg (standaard bodems) Met andere woorden met de veld XRF kan in het kader van bodemonderzoek niet in alle gevallen worden aangetoond of het As gehalte hoger of lager is dan de streef- of interventiewaarde.

Hoewel As niet in alle gevallen – bij een meettijd van 2 minuten – laag genoeg gemeten kan worden zijn As gehalten niet maatgevend bij zinkassen saneringen. Als het Zn gehalte lager is dan de terugsaneerwaarde dan is dat ook het geval voor As (pers. comm. Loek Smeets van ABdK).

In Bijlage E is te zien dat de terugvinding, bepaald aan de hand van gecertificeerde referentiemonsters, van de veld XRF voor het meetbereik 105-626 mg/kg As niet verschilt van de (vereiste) terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium ($z < 2$) en voldoet aan de eisen van AP04- SG (in achtname van een hoger meetbereik).

Op basis van de analyseresultaten van de 3 internationale standaarden - in 10-voud gemeten in het geaccrediteerde laboratorium - is ook de terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium berekend. Het As gehalte van de 3 internationale standaarden is gemiddeld 14% (SRM 2709), 15% (SRM 2710) en 17% (SRM 2711) lager (Bijlage B) dan de ware As gehalten van de standaarden (tabel 1). Dit duidt erop dat de 3 internationale standaarden in het geaccrediteerde laboratorium niet volledig ontsloten worden met koningswater, wat ook is opgemerkt door Spijker (2005).

Gezien het geringe aantal meetgegevens boven de aantoonbaarheidsgrens was het niet mogelijk om de relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (VC_r) te bepalen.

4.4.2 Lineaire regressie: veld XRF vs conventionele laboratorium methodes

Gezien het geringe aantal veld XRF resultaten boven de aantoonbaarheidsgrens is het niet mogelijk om een lineaire regressie uit te voeren. In Bijlage G is te zien dat in slechts twee monsters het As gehalte, gemeten met de veld XRF, hoger is dan de aantoonbaarheidsgrens. Op basis van deze gegevens kunnen

geen uitspraken worden gedaan over de gelijkwaardigheid tussen de veld XRF en de methode gebruikt in het geaccrediteerde laboratorium.

4.5 Cadmium

De aantoonbaarheidsgrens van de Cd analyse, uitgevoerd in het geaccrediteerde laboratorium, is circa 0.001 mg/kg. De rapportagegrens is echter gesteld op 0.4 mg/kg (Bijlage B). De aantoonbaarheidsgrens van de gehanteerde methode met de veld XRF is afhankelijk van de teltijd (lees: meettijd) en de matrix van het bodemonmonster. Bij de veld XRF meetmethode, gebruikt in dit onderzoek, lag de aantoonbaarheidsgrens voor Cd tussen de 20 en 52 mg/kg (Bijlage C). Dit is hoger dan de rapportagegrens voor Cd van het geaccrediteerde laboratorium en hoger dan de streef- en interventiewaarde van cadmium van respectievelijk 0.8 en 12 mg/kg (standaard bodems) Met andere woorden met de veld XRF kan in het kader van bodemonderzoek niet worden aangetoond of het Cd gehalte hoger of lager is dan de streef- of interventiewaarde.

Hoewel Cd niet laag genoeg gemeten kan worden met de veld-XRF zijn Cd gehalten niet maatgevend bij zinkassen saneringen. Als het Zn gehalte lager is dan de terugsaneerwaarde dan is dat ook het geval voor Cd (pers. comm. Loek Smeets van ABdK).

In Bijlage E is te zien dat de terugvinding, bepaald aan de hand van gecertificeerde referentiemonsters, van de veld XRF voor het gehalte 21.8 mg/kg Cd, niet verschilt van de (vereiste) terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium ($z < 2$) en voldoet aan de eisen van AP04- SG (in achtneming van een hoger Cd gehalte).

Op basis van de analyseresultaten van de 3 internationale standaarden - in 10-voud gemeten in het geaccrediteerde laboratorium - is ook de terugvinding van de methode van het geaccrediteerde laboratorium berekend. Het Cd gehalte van de internationale standaarden is gemiddeld 15% (SRM 2710) en 17% (SRM 2711) lager (Bijlage B) dan de ware Cu gehalten van de standaarden (tabel 1). Dit duidt erop dat de internationale standaarden in het geaccrediteerde laboratorium niet volledig worden ontsloten met koningswater, hetgeen ook is opgemerkt door Spijker (2005). De terugvinding van internationale standaard 2709 kon niet worden vastgesteld omdat het Cd gehalte lager was dan de aantoonbaarheidsgrens.

Gezien het geringe aantal meetgegevens boven de aantoonbaarheidsgrens was het niet mogelijk om de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (VC_r) te bepalen.

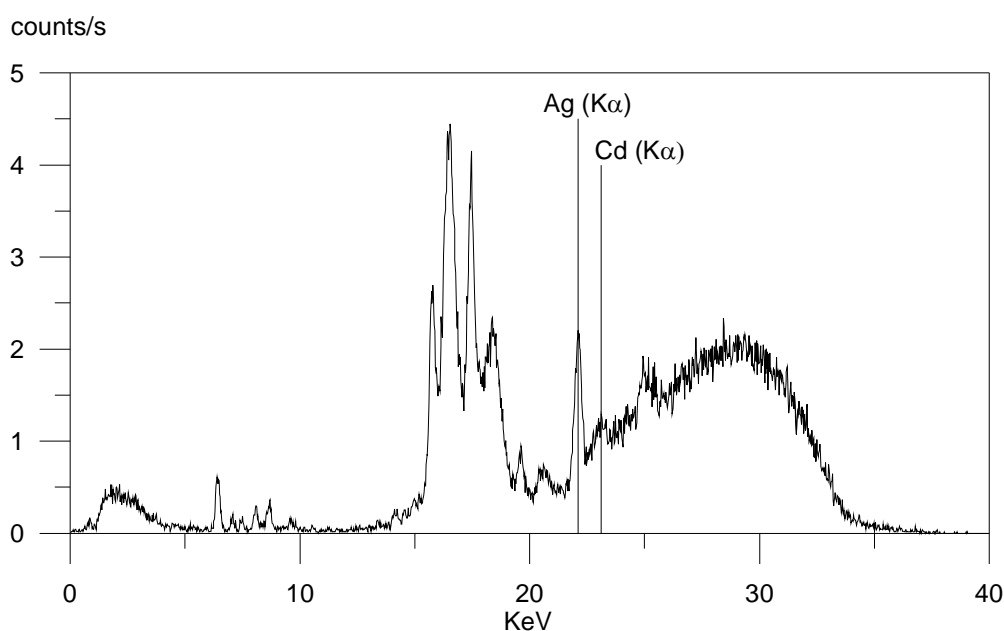
4.5.1 *Lineaire regressie: veld XRF vs conventionele laboratorium methodes*

Gezien het geringe aantal Cd gehalten, gemeten met de veld XRF, boven de aantoonbaarheidsgrens is het niet mogelijk om een lineaire regressie uit te voeren. In Bijlage G is te zien dat in slechts twee monsters het Cd-gehalte gemeten met de veld XRF hoger is dan de aantoonbaarheidsgrens en waar het ook mogelijk was om een Cd gehalte te meten in het geaccrediteerde laboratorium boven de rapportagegrens. Op basis van deze gegevens kunnen geen uitspraken worden gedaan over de gelijkwaardigheid tussen de veld XRF en de gebruikte methode in het geaccrediteerde laboratorium.

Omdat de Cd gehalten in bodems verontreinigd met zinkassen de interventiewaarde van Cd kunnen overschrijden is informatie over Cd gewenst. Walraven (2006) heeft onderzocht of het mogelijk is om het Cd gehalte te schatten op basis van de gemeten Zn, Pb, Cu en/of As gehalten. Walraven (2006) concludeert dat op basis van het Zn, Pb, Cu en As gehalte ('real totals') van bodems verontreinigd met zinkassen het niet

mogelijk is om het Cd gehalte nauwkeurig te schatten. De berekende ‘standard error of estimate’ is circa 7 mg/kg Cd en dit is te hoog voor de beoogde toetsingsdoeleinden. Er dient echter opgemerkt te worden dat het aantal metingen waarop de schatting gebaseerd is zeer gering is ($n=15$). Mogelijkerwijs zijn de correlaties tussen Zn, Pb, Cu, As en Cd afhankelijk van het type zinkerts dat gebruikt is en het productieproces waarbij zink is geproduceerd. Indien dit het geval is, zou de schatting verbeterd kunnen worden. Alleen meer meetgegevens kunnen hier uitsluitsel over geven.

In Bijlage C is te zien dat met de veld XRF regelmatig Cd gehalten hoger dan de aantoonbaarheidsgrens (gemiddeld > 30 mg/kg) worden gemeten, terwijl in het geaccrediteerde laboratorium Cd-gehalten van hooguit enkele mg/kg Cd worden gemeten. In figuur 5 is een spectrogram van monster S3 ($Cd_{\text{xrf-in-situ}}=40$ mg/kg; $Cd_{\text{geaccrediteerd lab}} \leq 0.4$ mg/kg) weergegeven. Hierin is een kleine Cd-piek te zien in de ruis van de XRF meting (Bremstraling).



Figuur 5. Spectrum van de veld XRF meting van monster S3 (on-site in-situ meting). Cd-K α is in het spectrum weergegeven.

Er zijn verschillende redenen te bedenken waarom te hoge Cd gehalten worden gemeten met de veld XRF, namelijk 1) storing van zilver (Ag) door het gebruik van Ag buis om XRF straling te genereren, 2) piek overlap met andere elementen en 3) te laag gehanteerde aantoonbaarheidsgrens (vals positief).

Ad 1) De gebruikte veld XRF (NITON XLt 798) is uitgerust met een Ag buis. Door de aanwezigheid van de Ag buis zijn ook Ag pieken zichtbaar in het spectrum, terwijl er geen Ag in het monster aanwezig hoeft te zijn (zie figuur 5). K α (22.1 KeV) van Ag ligt vlak naast K α (23.1 KeV) van Cd en kan de bepaling van Cd sterk beïnvloeden. NITON maakt hiervoor een mathematische correctie. Ondanks de correctie zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van Cd relatief hoog (in vergelijking met andere elementen) door de storing van Ag. NITON heeft onlangs een XRF op de markt gebracht met een goud (Au) buis in plaats van een Ag buis om deze storing te verhelpen. Deze XRF is voornamelijk geschikt om plastics mee te analyseren. Wellicht verschijnt binnenkort ook een veld XRF op de markt uitgerust met een Au buis voor de analyse

van bodemonsters. Met een Au buis is het mogelijk om de aantoonbaarheidsgrens van Cd aanzienlijk te verlagen, volgens XTAC. Hoe laag is nog niet bekend.

Ad 2) Het is onwaarschijnlijk dat Cd gestoord wordt door het voorkomen van andere stoffen in hoge concentraties. De Cd-K α piek ligt namelijk rond de 23.11 KeV. Andere elementen die daar in de buurt liggen (naast Ag-K α) zijn In-K α (24.14 KeV), Rh-K β (22.76 KeV) en Pd-K β (23.86 KeV). Dit zijn allen elementen die alleen in lage concentraties in de natuur voorkomen en dus de metingen logischerwijs niet verstoren.

Ad 3) NITON hanteert een aantoonbaarheidsgrens van 3 maal de standaard deviatie ten opzichte van de ruis. Bij analytische meetapparatuur wordt ook wel 6 of 9 maal de standaard deviatie van de ruis gehanteerd voor het vaststellen van de aantoonbaarheidsgrens. Met andere woorden, het Cd gehalte dat de veld XRF rapporteert ligt nog dicht tegen de ruis aan, wat soms resulteert in een waarneming van hoge Cd gehalten die in werkelijkheid niet voorkomen (zogenaamd vals positief).

De te hoge Cd gehalten worden hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door een combinatie van oorzaak 1 (storing Ag) en 3 (te krappe aantoonbaarheidsgrens voor Cd).

4.6 Beste, meest geschikte methode om Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten te meten met een veld XRF

Uit onderhavig onderzoek kan worden geconcludeerd dat de aantoonbaarheidsgrenzen (gebaseerd op een meettijd van 2 minuten) van Zn, Pb en Cu gemeten met de veld XRF laag genoeg zijn om de analyseresultaten van deze parameters te toetsen aan de interventiewaarde. Tevens is het mogelijk om de Zn en Pb gehalten te toetsen aan de streefwaarde. Voor As en Cd is het veelal niet mogelijk om te bepalen of de gehalten bepaald met de veld XRF hoger of lager zijn dan de streef- of interventiewaarde omdat de aantoonbaarheidsgrenzen daarvoor te hoog zijn.

De kracht van de veld XRF is de mogelijkheid om on-site te meten met een zo gering aantal voorbehandelingstappen. Kosten- en tijdstechnisch geldt de volgende voorkeur:

$$\text{XRF}_{\text{on-site, in-situ}} > \text{XRF}_{\text{on-site, mengen}} > \text{XRF}_{\text{lab, mengen+drogen}} > \text{XRF}_{\text{lab, mengen+drogen+malen}}$$

De meest gewenste methode is dus de on-site in-situ meting. Uit de resultaten blijkt echter dat on-site in-situ metingen met de veld-XRF resulteren in hoge relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviaties (Bijlage F). Dit wordt veroorzaakt doordat zinkassen niet homogeen in de bodem verspreid zijn. De ene keer bevindt zich wel een zinkasdeeltje onder het 'oog' van de XRF en de andere keer niet. Deze methode is dus niet geschikt om Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten te meten in bodems verontreinigd met zinkassen.

Door monsters voorafgaand aan de analyse handmatig te mengen in het veld, hetgeen ook gebeurd met monsters die naar een geaccrediteerd laboratorium worden gestuurd ter analyse, worden de bodemonsters gehomogeniseerd. Dit kost relatief weinig tijd (2 minuten) en is de meest gewenste methode na de on-site in-situ meting. De terugvinding van de on-site meting met de veld XRF op handmatig gemengde monsters is gelijkwaardig aan de terugvinding van het geaccrediteerde laboratorium (conform AP04-SG, afwijkend meetbereik). De herhaalbaarheid van de Zn en Cu analyses voor de monsters die na handmatig mengen, on-site gemeten zijn met de veld XRF, verschillen niet significant van de herhaalbaarheid van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. Voor Pb is de

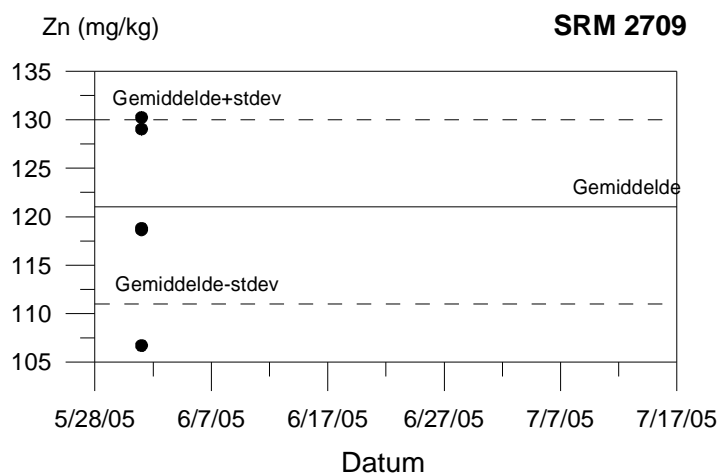
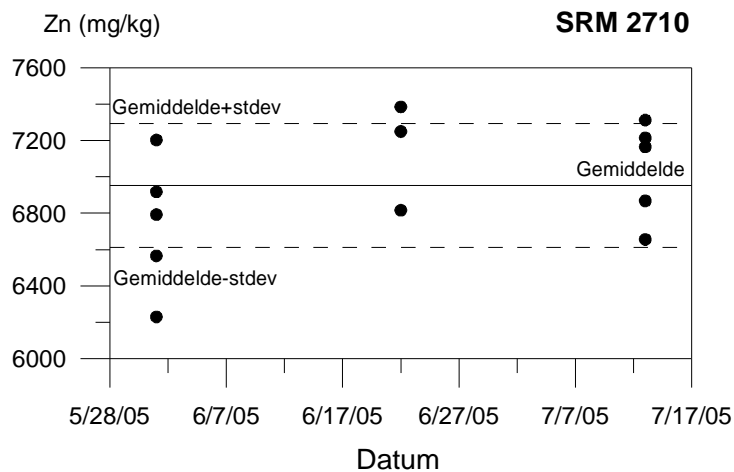
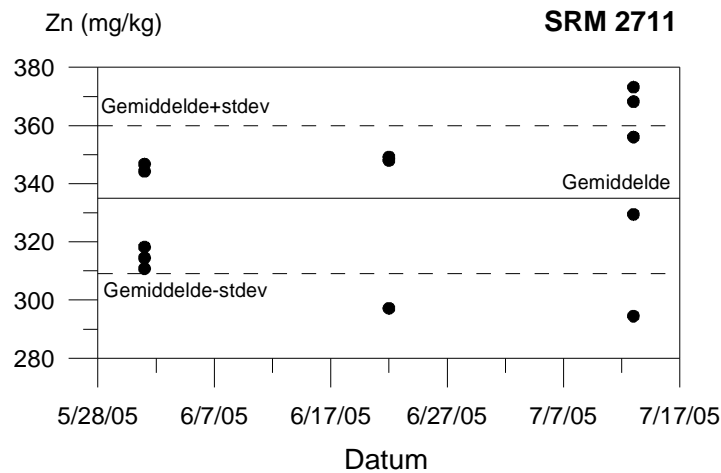
herhaalbaarheid van de on-site veld XRF metingen op handmatig gemengde monsters net niet gelijk aan de herhaalbaarheid van de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. De Zn gehalten bepaald met de veld XRF op handmatig gemengde monsters (op basis van 'real totals') verschilt niet significant van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. De Pb en Cu gehalten verschillen wel significant. Parametric levelling kan hier naar verwachting uitkomst bieden (zie deze paragraaf, kopje 'parametric levelling').

De kracht van de veld XRF gaat verloren als de monsters eerst gedroogd moeten worden en/of gemalen. Dit kost veel tijd. Uit het onderhavige onderzoek blijkt wel dat de beste resultaten wat betreft herhaalbaarheid zijn behaald op de monsters die gemengd+gedroogd +gemalen zijn en geanalyseerd onder laboratorium condities met de veld XRF. De gelijkwaardigheid (lineaire regressie) van de veld XRF (op basis van 'real totals') wordt echter niet verbeterd door te drogen of te malen. Dit is wel het geval voor de veld XRF metingen, na kalibratie op basis van 'so-called totals'.

In dit onderzoek zijn de monsters gedroogd in een oven in een laboratorium. Er zijn echter infrarood oventjes te koop, waarmee binnen enkele minuten bodemmonsters in het veld gedroogd kunnen worden. Stroom dient hier te worden geleverd door een aggregaat. Met de blender van NITON is het mogelijk om de monsters in het veld te malen. Het is echter niet mogelijk om veldvochtige monsters met de NITON blender te malen, zonder ze vooraf te drogen. Uit een eenvoudig experiment met de monsters 2B2, 6B6 n S14, bleek dat niet mogelijk was om monsters met een droge stofgehalte < 91% te malen met de door NITON geleverde blender.

Advies

Indien Actief Bodembeheer de Kempen (ABdK) besluit om een veld XRF in te zetten bij de aanpak van de zinkassen problematiek, dan raadt GeoConnect ABdK aan om meetprotocol 'on-site meten op handmatig gemengde monster' te gebruiken. Om de kwaliteit van de metingen te waarborgen raadt GeoConnect aan om regelmatig internationale standaarden mee te meten en de resultaten hiervan te controleren in zogenaamde controlekaarten. In figuur 6 is een eerste opzet gemaakt voor de controlekaart van Zn. Indien meer meetgegevens voorhanden zijn dan kan een controlekaart gemaakt worden zoals beschreven in NPR-ISO/TR 10017. GeoConnect raadt ABdK tevens aan om een aantal bodemmonsters, dat geanalyseerd is met de veld XRF ter validatie ook te laten analyseren in een geaccrediteerd laboratorium (bijvoorbeeld 10%). Voor uitkeuringen is dit wettelijk gezien ook verplicht.



Figuur 6. Eerste opzet controlekaarten voor de on-site bepaling van Zn gehalten met een veld XRF.

Verbeteringen

Er zijn een aantal mogelijkheden om de metingen met de veld XRF te verbeteren of te versnellen. Deze mogelijkheden worden hieronder kort toegelicht.

1) Verkorten meettijd

NITON hanteert standaard een meettijd van 1 minuut. In dit onderzoek hebben we ervoor gekozen om een meettijd van 2 minuten te hanteren om zo te onderzoeken of het mogelijk was om ook As en Cd mee te meten. Een langere meettijd resulteert namelijk in een lagere aantoonbaarheidsgrens (als vuistregel neemt de aantoonbaarheidsgrens met wortel 2 af bij ieder minuut die langer gemeten (geteld) wordt. Met 2 minuten meettijd is het niet of nagenoeg niet mogelijk om As en Cd gehalten te meten in het kader van bodemonderzoek. De aantoonbaarheidsgrens is namelijk veelal hoger dan de streefwaarde. Er kan dus besloten worden om 1 minuut te gaan meten. Dit zal resulteren in een toename van de aantoonbaarheidsgrens van Zn, Pb en Cu met gemiddeld wortel 2. Indien de aantoonbaarheidsgrenzen voor Zn, Pb en Cu met wortel 2 toenemen, kan de veld XRF nog steeds worden ingezet voor bodemonderzoek, omdat het nog steeds mogelijk is om te toetsen op interventiewaarde. Voor Zn en Pb is het dan ook nog mogelijk om te toetsen op de streefwaarde. Dit is niet het geval voor Cu.

2) Parametric levelling

Uit onderhavig onderzoek blijkt dat de Zn, Pb, en Cu gehalten gemeten met de veld XRF ('real totals') gemiddeld hoger zijn dan gemeten in het geaccrediteerde laboratorium ('so-called totals'). Dit komt omdat de methode die het geaccrediteerde laboratorium gebruikt alleen de oplosbare fractie met koningswater oplost, terwijl met de veld XRF alles wordt gemeten. Door de veld XRF te kalibreren op basis van Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van gecertificeerde standaarden, bepaald met de methode van het geaccrediteerde laboratorium (zie paragraaf 3.5.1) –ook wel 'so-called totals' genoemd – is getracht de gemiddeld hogere Zn, Pb, Cu, As en Cd bepaald met de veld XRF ten opzichte van het geaccrediteerde laboratorium te corrigeren. Dit is slechts gedeeltelijk gelukt.

Omdat de correlatie (R^2) tussen de veld XRF metingen en de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium zeer hoog is, kunnen de veld XRF metingen echter ook door middel van 'parametric levelling' op de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium worden afgestemd. Met deze methode worden de metingen van de veld XRF (kalibratie op basis van 'real totals') gecorrigeerd voor de gevonden correlatie met de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium. Deze correlatie moet dan nog wel gevalideerd worden op basis van een aantal nieuw te nemen monsters. Deze validatie zal plaatsvinden in het kader van het onderzoek 'inzet van een veld XRF bij een 10-tal ZIVEST saneringen' dat in 2006-2007 wordt uitgevoerd.

4.7 Kosten- en batenanalyse

Het tweede doel van dit project was antwoord te krijgen op de vraag of de toepassing van de veld XRF in het kader van a) het in kaart brengen (contouren) en b) de sanering van de zinkassen in de Kempen, een toegevoegde waarde heeft op grond van een kosten- en batenanalyse?

Op twee aspecten kunnen kosten worden bespaard met de veld-XRF:

- 1) reductie analysekosten en
- 2) reductie afvoer en verwerkingskosten van grond verontreinigd met zinkassen

Bovengenoemde aspecten worden hieronder nader toegelicht.

4.7.1 Reductie analysekosten

De analyseprijzen voor de bepaling van Zn, Pb, Cu en As (Cd is niet meegenomen omdat deze parameter niet gemeten kan worden op het gewenste niveau met de veld XRF) liggen om en nabij de 24 Euro voor standaard bepalingen (info Loek Smeets van ABdK). Indien binnen 12 uur of 24 uur het resultaat bekend moet zijn, dan worden deze kosten met respectievelijk 100% en 50% verhoogd. In de onderstaande kosten- en batenanalyse is uitgegaan van het standaard tarief van 24 Euro.

In tabel 5 is een berekening gemaakt van de kostprijs voor de bepaling van Zn, Pb, Cu en As met de veld XRF. De analyseprijs is tot stand gekomen door een berekening te maken van:

1. De kostprijs van de veld XRF (XLt 798).
2. De afschrijving- en rentekosten van het meetinstrument. Hierbij is uitgegaan van een levensduur van 5 jaar.
3. De personeelskosten. Het kost een veldwerker tijd om de metingen in het veld te verrichten (exclusief monsternamen, dat moet namelijk toch al gebeuren).
4. De kosten van dit onderzoek.
5. Het aantal analyses in 5 jaar.

Onderdeel / aspect	Leverancier	Kostprijs (Euro)	Levensduur (jaar)	Kosten in 5 jaar tijd (Euro)
XRF (XLt 798)	XTAC	32000	5	32000
Restwaarde				0
Basis voor restwaarde				32000
Geschat gebruik in jaren				5
Rentepercentage				3.5%
Annuïteitfactor (5 jaar tegen 3.5%)				0.221
Afschrijving- en rentekosten				7087
Personeelskosten ^{#1}				60000
Onderzoekskosten				10000
Controle XRF metingen in geaccrediteerd laboratorium ^{#2}				72000
Totaal				181087
N analyses in 5 jaar ^{#3}				30000
Kostprijs				6

^{#1} 2 minuten per monster; 30 monsters per dag; 200 dagen per jaar; 5 jaar lang; uurloon veldwerker 60 Euro per uur.

^{#2} 1 op 10 metingen met veld XRF valideren in geaccrediteerd laboratorium (a 24 Euro per monster)

^{#3} 30 analyses per dag, 200 dagen per jaar, 5 jaar lang

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

Gebaseerd op bovengenoemde uitgangspunten komt de kostprijs op circa 6 Euro. Dit is 75% goedkoper dan de standaard analyseprijs van dezelfde set parameters in een geaccrediteerd laboratorium (circa 24 Euro). Als er van uit wordt gegaan dat de veld XRF slechts 1 dag per week wordt ingezet dan wordt kostprijs circa 13 Euro per monster. Dit is nog altijd 45% goedkoper dan de meting van dezelfde set parameters in een geaccrediteerd laboratorium.

4.7.2 *Reductie afvoer en verwerkingskosten van grond verontreinigd met zinkassen*

Met de veld XRF is het mogelijk om veel metingen tegen een lage kostprijs te verrichten. Bij het contouren (in kaart brengen) van de Zn verontreiniging kan hierdoor een beter (nauwkeuriger) beeld worden verkregen van de hoeveelheid grond die verwijderd moet worden. Dit resulteert in een verdere kostenbesparing van circa 50 Euro per kubieke meter voor grond die niet afgegraven hoeft te worden (informatie Loek Smeets). Stel dat er jaarlijks 10% minder grond hoeft te worden afgegraven (conservatieve inschatting) dan levert dit een kostenbesparing op van 250.000 Euro per jaar, uitgaande van 100 saneringen per jaar met een grondverzet van 500 kubieke meter per sanering.

4.8 Resultaten van twee praktijkvoorbeelden

De veld XRF is ingezet op twee zinkassenlocaties, namelijk Vooreind 1 te Hulsel en Korte Vlaamseweg te Sterksel. Op basis van de metingen met de veld XRF kan het volgende worden geconcludeerd:

4.8.1 *Vooreind 1 te Hulsel*

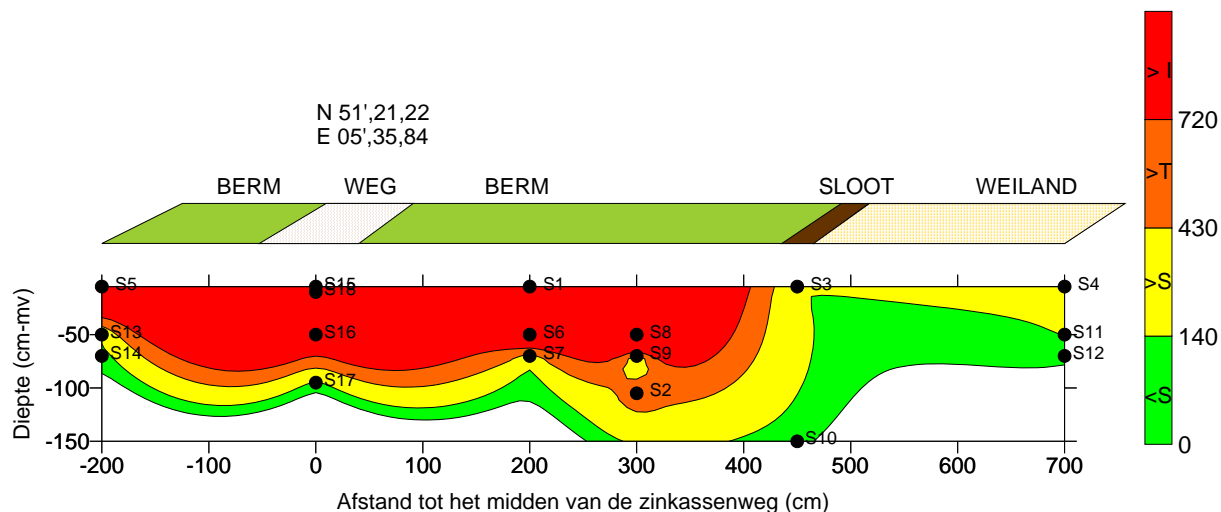
Bij de start van de veld XRF metingen was de sanering (graafwerkzaamheden) al begonnen. De bovenste 30 cm was al bijna geheel verwijderd. Het was dus niet mogelijk om Zn gehaltes te meten voor het diepte-interval 0-30 cm (met uitzondering van monster 1B1 en 12B12). Daarom zijn met name Zn gehaltes bepaald van het diepte-interval > 30 cm. We konden echter geen monsters vinden binnen de contour waar de Zn gehaltes hoger waren dan de interventiewaarde. Op basis van deze informatie kan worden geconcludeerd dat het voldoende was om af te graven tot 30 cm. Om aan te kunnen tonen dat met de veld XRF ook hoge Zn gehaltes gemeten kunnen worden, zijn we gericht gaan zoeken naar zichtbaar aanwezige zinkassen. Deze hebben we gevonden in de wand van de afgraving, buiten de contour (monster 7B7, 8B8, 9B9 en 11B11). Op basis van de meetgegevens van de veld XRF van deze monsters heeft de saneerder besloten om ook enkele kubieke meters grond buiten de contour te verwijderen. Tijdens de uitkeuring hebben we met de veld XRF ook enkele uitkeuringsmonsters (21Pb6, 22Pb7, 23Pb8 en 27Pb12) geanalyseerd op Zn, Pb, Cu, As en Cd en konden op basis van deze metingen direct concluderen (na enkele minuten) dat het niet noodzakelijk was om verder af te graven. Deze conclusie kwam overeen met de conclusie van de saneerder op basis van de metingen van het geaccrediteerde laboratorium (Geofox-Lexmond, 2005). Deze resultaten waren echter pas de volgende dag beschikbaar.

Kortom, met de veld XRF kunnen snelle en betrouwbare metingen worden verricht op basis waarvan direct geconcludeerd kan worden of wel of niet, meer of minder, afgegraven dient te worden.

4.8.2 *Korte Vlaamseweg te Sterksel*

De locatie Korte Vlaamseweg te Sterksel was geselecteerd om Zn gehaltes te contouren langs een onverharde zinkassenweg. In figuur 7 is met behulp van het software programma Surfer een contour van de Zn gehaltes gemaakt.

In figuur 7 is te zien 1) tot welke afstand van de weg en 2) tot welke diepte, de Zn gehaltes groter zijn dan de streef-, tussen- en interventiewaarde. Dit is slechts een 2 dimensionaal plaatje omdat we slechts op een raai gemeten hebben. Met Surfer is het echter ook mogelijk (met een druk op de knop) om 3 dimensionaal Zn contouren te maken. De kracht van de veld XRF bij het contouren van Zn gehaltes zijn de lage kosten en de snelheid van meten. Het is mogelijk om in korte tijd zeer nauwkeurig de Zn verontreiniging uit te karteren. Naar schatting kunnen op een dag wel 200 monsters worden geanalyseerd, uitgaande van de aanwezigheid van twee veldwerkers, een meettijd van 1 minuut en een meentijd van 1 tot 2 minuten.



Figuur 7. Zn contour (streef-, tussen-, en interventiewaarde van Zn voor standaard bodems) voor de locatie Korte Vlaamseweg te Sterksel.

Het contouren van Zn gehaltes kan vergaand geautomatiseerd worden als de coördinaten van het meetpunt direct gekoppeld worden aan de meetresultaten van de veld XRF. Hierbij is het mogelijk om aan het einde van de veldwerkdag de Zn verontreiniging grafisch te hebben uitgekarteerd (bijvoorbeeld met het software programma Voxler van Golden Software) en een berekening te hebben gemaakt van de hoeveelheid af te graven grond.

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

- Het eerste doel van dit proefproject was te onderzoeken/ bepalen of het mogelijk is om met een veld XRF in het veld Zn gehalten te meten welke vergelijkbaar zijn met Zn gehalten verkregen volgens de standaard werkwijze (het uitvoeren van analyses in het laboratorium volgens de conventionele methodes). Dit is ook onderzocht voor Pb, Cu, As en Cd. Uit onderhavig onderzoek blijkt het volgende:
 1. De aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF, uitgaande van een meettijd van 2 minuten, varieert tussen 16 en 20 mg/kg voor Zn, 10 tot 19 mg/kg voor Pb, 28 tot 70 mg/kg voor Cu, 6 tot 60 mg/kg voor As en 20 tot 52 mg/kg voor Cd. Op basis van deze aantoonbaarheidsgrenzen wordt geconcludeerd dat het mogelijk is om met een veld XRF in het kader van bodemonderzoek te bepalen of het Zn, Pb en Cu gehalte hoger of lager is dan de interventiewaarde en of het Zn en Pb gehalte hoger of lager is dan de streefwaarde. Voor As en Cd is het veelal niet mogelijk om te bepalen of de gehalten bepaald met de veld XRF hoger of lager zijn dan de streef- of interventiewaarde. Omdat Cd vaak de interventiewaarde overschrijdt is onderzocht of het Cd gehalte niet geschat kan worden op basis van het gemeten Zn, Pb, Cu en As gehalte ('real totals') De berekende 'standard error of estimate' is circa 7 mg/kg Cd en dit is te hoog voor de beoogde toetsingsdoeleinden. Er dient echter opgemerkt te worden dat het aantal metingen waarop de schatting gebaseerd is zeer gering is (n=15). Mogelijkerwijs zijn de correlaties tussen Zn, Pb, Cu, As en Cd afhankelijk van het type zinkerts dat gebruikt is en het productieproces waarbij zink is geproduceerd. Indien dit het geval is, zou de schatting verbeterd kunnen worden. Alleen meer meetgegevens kunnen hier uitsluitsel over geven.
 2. De terugvinding (Zn, Pb, Cu, As en Cd), op basis van gecertificeerde standaarden, van de veld XRF is gelijkwaardig aan de terugvinding van het geaccrediteerde laboratorium (conform AP04-SG, afwijkend meetbereik).
 3. De herhaalbaarheid van Zn, Pb en Cu bepalingen met de veld XRF is sterk afhankelijk van het gevolgde meetprotocol. De herhaalbaarheid van de veld XRF bepalingen op gedroogde en/of gemalen monsters onder lab condities verschilt niet significant van de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium. De herhaalbaarheid van de on-site veld XRF metingen op handmatig gemengde monsters is voor Zn en Cu niet significant verschillend van de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium, maar voor Pb wel (zeer gering verschil veroorzaakt door monster 9B9). De herhaalbaarheid van de on-site in-situ metingen voor Zn, Pb en Cu verschilt significant van de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium. Dit wordt veroorzaakt doordat zinkassen niet homogeen verdeeld zijn in de bodem. De ene keer bevindt zich wel een zinkasdeeltje voor heet 'oog' van de XRF en de andere keer niet. Voor As en Cd was het niet mogelijk om de herhaalbaarheid te bepalen door het geringe aantal meetresultaten boven de aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF.
 4. Op basis van lineaire regressie ('real totals') kan geconcludeerd worden dat de correlaties tussen de veld XRF meetresultaten en de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium zeer hoog zijn ($R^2=0.92-0.99$). Tevens kan worden geconcludeerd dat de Zn gehalten ter plekke (on-site) bepaald met de veld XRF niet significant verschillen van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium (95% betrouwbaarheidsinterval). De Zn gehalten bepaald met de veld XRF op gedroogde en droogde+gemalen monsters verschilt significant van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Hoewel on-site in-situ Zn metingen en on-site Zn metingen op

gemengde monsters met veld XRF niet significant verschillen van de gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium, zijn de Zn gehalten gemeten met de veld XRF gemiddeld 40-80% hoger (afhankelijk van voorbehandeling) dan de Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium. De Pb en Cu gehalten bepaald met de veld XRF zijn significant verschillend van de Pb en Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Pb en Cu gehalten bepaald met de veld XRF zijn gemiddeld respectievelijk 15-50% en 30-80% hoger (afhankelijk van voorbehandeling) dan de Pb en Cu gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Dit verschil wordt veroorzaakt door het feit dat met de veld XRF totale Zn, Pb en Cu gehalten worden bepaald en met de methode van het geaccrediteerde laboratorium alleen de oplosbare Zn, Pb en Cu fractie in een koningswaterontsluiting wordt gemeten. Er is onderzocht of dit verschil meettechnisch kan worden overkomen door de veld XRF te kalibreren met Zn, Pb en Cu gehalten gemeten in gecertificeerde standaarden na een koningswaterontsluiting (kalibratie op basis van 'so-called totals')(zie conclusies punt 5). Het was niet mogelijk om een lineaire regressie uit te voeren voor de As en Cd bepaling door het geringe aantal meetresultaten boven de aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF.

5. Door de veld XRF te kalibreren op basis van 'so-called totals' is het niet gelukt om de gemiddeld hogere Zn, Pb en Cu gehalten bepaald met de veld XRF (met name in het lage meetbereik) voldoende te corrigeren. De Zn en Cu gehalten met de veld XRF zijn respectievelijk gemiddeld 10-40% en 5-25% hoger dan de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. De Pb gehalten gemeten met de veld XRF zijn gemiddeld 10% lager tot 15% hoger dan de metingen verricht in het geaccrediteerde laboratorium. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat het zink in de monsters verontreinigd met zinkassen moeilijker oplosbaar is in koningswater dan het zink in de 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711) waarmee de XRF gekalibreerd is. Omdat de correlatie tussen de veld XRF meetresultaten en de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium zeer hoog is, kunnen de veld XRF metingen echter ook door middel van 'parametric levelling' op de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium worden afgestemd. Met deze methode worden de meetresultaten van de veld XRF (kalibratie op basis van 'real totals') gecorrigeerd voor de gevonden correlatie met de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium. Deze correlatie moet dan nog wel gevalideerd worden op basis van een aantal nieuw te nemen monsters. Deze validatie zal plaatsvinden in het kader van het onderzoek 'inzet veld XRF op een 10-tal ZIVEST locaties' dat in 2006-2007 wordt uitgevoerd.
6. Het effect van handmatig mengen (2 minuten) op de on-site analyse van Zn, Pb en Cu met de veld XRF, ten opzichte van alleen on-site in-situ meten is aanzienlijk. De herhaalbaarheid, correlatie en lineaire regressie (a- en b waarden) zijn beduidend beter. Het effect van drogen en drogen+malen op de analyse van de Zn, Pb en Cu met de veld XRF ten opzichte van de on-site metingen op handmatig gemengde monster resulteert alleen in een betere herhaalbaarheid. De correlatie en lineaire regressie (a en b waarden) blijven nagenoeg onveranderd.
7. De mogelijkheid om snel ter plekke een analyse te verrichten is de kracht van de veld XRF. Op basis van de goede resultaten (aantoonbaarheidsgrenzen, terugvinding, herhaalbaarheid en gelijkwaardigheid) voor Zn, en in iets mindere mate Pb en Cu, behaald met on-site veld XRF metingen op handmatig gemengde monsters raadt GeoConnect ABdK aan om on-site het Zn, Pb en Cu gehalte te bepalen op handmatig gemengde monsters.
 - Het tweede doel van dit project was antwoord te krijgen op de vraag of de toepassing van de veld XRF in het kader van a) het in kaart brengen (contouren) en b) de sanering van de zinkassen in de Kempen, een toegevoegde waarde heeft op grond van een kosten- en batenanalyse. Uitgaande van 30000 metingen in 5 jaar, 3000 validaties in een geaccrediteerd laboratorium en een duur van 2 minuten per analyse, komt de kostprijs voor de analyse van Zn, Pb, Cu en As op 6 Euro per monster.

Dit is 75% goedkoper dan de standaard analyseprijs van dezelfde set parameters in een geaccrediteerd laboratorium (circa 24 Euro). Indien ervan uit wordt gegaan dat slechts 6000 monsters in 5 jaar tijd worden geanalyseerd met de veld XRF dan is de kostprijs circa 13 Euro per monster, hetgeen nog altijd 45% goedkoper is dan dezelfde set parameters in een geaccrediteerd laboratorium. Door met de veld XRF Zn verontreinigingen te contouren op zinkassenlocaties, wordt naar verwachting een nauwkeuriger beeld verkregen van de hoeveelheid grond die verwijderd moet worden. Dit resulteert in een verdere kostenbesparing van circa 50 Euro per kubieke meter voor grond die niet afgegraven hoeft te worden. Stel dat er jaarlijks 10% minder grond hoeft te worden afgegraven (conservatieve inschatting) dan levert dit een kostenbesparing op van 250.000 Euro per jaar, uitgaande van 100 saneringen per jaar met een grondverzet van 500 kubieke meter per sanering.

- De veld XRF is, in onderhavig onderzoek, ingezet op twee locaties verontreinigd met zinkassen. Op basis van deze resultaten 1) was het mogelijk om een 2-dimensionale contour te maken van Zn gehalten op locatie Korte Vlaamseweg te Sterksel en 2) zijn er geen Zn gehalten hoger dan de I-waarde aangetroffen op dieptes > 30 cm op de saneringslocatie Vooreind 1 te Hulsel. Desondanks is daar de grond tot 60 cm afgegraven. Tevens bleken, op basis van de veld XRF metingen, de uitkeuringsmonsters op saneringslocatie Vooreind 1 te Hulsel, geen Zn, Pb, Cu en As gehalten te bevatten boven de I-waarde. Dit kwam overeen met de analysesresultaten van het geaccrediteerde laboratorium.

5.2 Aanbevelingen

- De Zn, Pb, en Cu gehalten gemeten met de veld XRF zijn gemiddeld hoger zijn dan gemeten in het geaccrediteerde laboratorium. Dit komt omdat met de XRF de totale Zn, Pb en Cu gehalten worden gemeten en in het geaccrediteerde laboratorium alleen de Zn, Pb en Cu fractie die oplosbaar is in koningswater ('so-called totals'). Omdat de correlatie (R^2) tussen de veld XRF meetresultaten en de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium zeer hoog is, kunnen de veld XRF metingen echter ook door middel van 'parametric levelling' op de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium worden afgestemd. Deze correlatie moet dan nog wel gevalideerd worden op basis van een aantal nieuw te nemen monsters. Deze validatie zal plaatsvinden in het kader van het onderzoek 'inzet van een veld XRF bij een 10-tal ZIVEST saneringen' dat in 2006-2007 wordt uitgevoerd.
- Met de veld XRF kunnen meer analyses worden verricht als de meettijd wordt aangepast van 2 minuten naar 1 minuut. Dit resulteert in hogere aantoonbaarheidsgrenzen voor Zn, Pb, Cu, As en Cd van respectievelijk 23-28 mg/kg (Zn), 14-27 mg/kg (Pb), 40-100 mg/kg (Cu), 8-85 mg/kg (As en 28-74 mg/kg (Cd). Het toetsen van Zn, Pb en Cu gehalten aan de I-waarde (standaard bodems) is hierbij nog steeds goed mogelijk.
- GeoConnect raadt ABdK aan om de veld XRF in te zetten om Zn verontreinigingen te contouren en bij saneringswerkzaamheden de voortgang te monitoren met de methode on-site meten op handmatig gemengde monsters. Hierbij raadt GeoConnect nog wel aan om een bepaald percentage van de monsters ook nog in het geaccrediteerde laboratorium te laten analyseren (stel 10%). De voorkeur gaat hierbij uit naar monsters met een Zn gehalte om en nabij de I-waarde.
- De resultaten van de veld XRF voor Zn, Pb en Cu zijn veelbelovend en GeoConnect raadt ABdK aan om eventueel een NEN norm te laten opstellen voor de deze methode en gelijkwaardigheid door NEN commissie te laten aantonen zodat het ook wettelijk gezien zonder enkel probleem kan worden

ingezet. Dan gaan de kosten nog verder omlaag, omdat er geen monsters meer ter validatie naar het geaccrediteerde laboratorium gestuurd hoeven te worden.

- Door positiegegevens (monstercoördinaten) direct te koppelen aan veld XRF meetgegevens kan met bepaalde software programma's als Voxler van Golden Software direct een 3D contourplot worden gemaakt van de Zn, Pb en Cu gehaltes en kan direct een berekening worden gemaakt van de hoeveelheid af te graven grond.

6 Referenties

- AP04-SG (december 2001). Accreditatieprogramma bouwstoffenbesluit onderdeel samenstelling grond. Beschrijving AP04-SG versie 6.
- Blalock, H.M. (1979). Social statistics. Mc-Graw-Hill book company, 625 pp.
- Geofox-Lexmond (2005). Evaluatierapport. Grondsanering Vooreind 1 te Hulsel. Projectnummer 20051319/JAKE.
- Miller, J.C. and Miller, J.N. (1993). Statistics for analytical chemistry. Third edition. Ellis Horwood Limited, 233 p.
- NEN 6465 (1992). Water, lucht en bodem. Monstervoorbehandeling van slib, slibhoudend water, luchtstof en grond voor de bepaling van elementen met atomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.
- NEN 7777 (2003). Milieu - Prestatiekenmerken van meetmethoden.
- NPR-ISO/TR 10017. Praktijkrichtlijn. Richtlijnen voor statistische technieken voor ISO 9001: 1994 (ISO/TR 10017: 1999, IDT).
- Spijker, J. (2005). Geochemical patterns in the soils of Zeeland. Natural variability versus anthropogenic impact. Nederlandse Geografische Studies 330, 207 pp.
- Walraven, N. (2006). Proefproject: Fingerprinting van met Zn-assen verontreinigde bodems in De Kempen. GeoConnect rapport GC 03-2006 (in prep.).

A Posities van de monsterlocaties en een beschrijving van de monsters

De posities van de genomen monsters op locatie Korte Vlaamseweg te Sterksel zijn weergegeven in figuur 7 (paragraaf 4.8).

Monster-naam	Locatie	Straat	afstand tot de weg (m)	Monsterdiepte (cm-mv)	DS (%)	Puindeeltjes (visueel waarneembaar)
1B1	Hulsel	Vooreind 1	nvt	0-30	90	+++; grind, potscherven, steenkooltjes
2B2	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	88	+; grind, potscherf, koolas
3B3	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	87	+; grind, potscherf, koolas
4B4	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	93	++++; grind, potscherven, steenkooltjes
5B5	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	84	-
6B6	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	91	-
7B7	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-40	84	++++; Zn-assen zichtbaar
8B8	Hulsel	Vooreind 1	nvt	15-25	90	++++; Zn-assen zichtbaar
9B9	Hulsel	Vooreind 1	nvt	15-25	89	++++; Zn-assen zichtbaar
10B10	Hulsel	Vooreind 1	nvt	heuveltje	94	++++; grind, potscherven, steenkoolassen
11B11	Hulsel	Vooreind 1	nvt	15-25	89	++++; Zn-assen zichtbaar
12B12	Hulsel	Vooreind 1	nvt	0-30	93	+++; grind, potscherven, steenkooltjes
21Pb6	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	92	-
22Pb7	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	88	-
23Pb8	Hulsel	Vooreind 1	nvt	30-60	88	-
27Pb12	Hulsel	Vooreind 1	nvt	0-30	-	-
S1	Sterksel	Korte Vlaamseweg	2	0-10	98	++++; glas, grind, potscherven
S2	Sterksel	Korte Vlaamseweg	3	0-10	99	++++; glas, grind, potscherven
S3	Sterksel	Korte Vlaamseweg	4.5	0-10	80	-
S4	Sterksel	Korte Vlaamseweg	7	0-10	97	-
S5	Sterksel	Korte Vlaamseweg	-2	0-10	96	++++; glas, grind, potscherven
S6	Sterksel	Korte Vlaamseweg	2	40-60	90	++++; glas, grind, potscherven
S7	Sterksel	Korte Vlaamseweg	2	60-80	94	-
S8	Sterksel	Korte Vlaamseweg	3	40-60	96	++++; glas, grind, potscherven
S9	Sterksel	Korte Vlaamseweg	3	60-80	92	-
S10	Sterksel	Korte Vlaamseweg	4.5	40-60	81	-
S11	Sterksel	Korte Vlaamseweg	7	40-60	94	++; pintjes
S12	Sterksel	Korte Vlaamseweg	7	60-80	94	-
S13	Sterksel	Korte Vlaamseweg	-2	40-60	96	++; pintjes
S14	Sterksel	Korte Vlaamseweg	-2	60-80	83	-
S15	Sterksel	Korte Vlaamseweg	0	0-10	93	++++; glas, grind, potscherven
S16	Sterksel	Korte Vlaamseweg	0	40-60	91	++++; glas, grind, potscherven
S17	Sterksel	Korte Vlaamseweg	0	80-110	92	-
S18	Sterksel	Korte Vlaamseweg	0	15-25	93	++++; glas, grind, potscherven

B Analysecertificaten



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken
Postbus 2205
5001 CE Tilburg

Hoogvliet, 02-06-2005

Geachte J. van Aken,

Hierbij zenden wij u de analyse resultaten van het laboratoriumonderzoek van het door u aangeboden monstermateriaal met de bij de monsterspecificatie weergegeven beschrijving.
Deze resultaten hebben betrekking op :

Uw projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Uw projektnummer : ABK05131

ALcontrol rapportnummer : 0522361

Dit analyserapport bestaat uit een begeleidende brief, 7 resultaatbijlagen en eventuele informatieve bijlagen. De bijlagen hebben betrekking op de analyseresultaten, toegepaste analysemethoden, aangeleverde verpakkingen, monsternamedatum, oliechromatogrammen en mogelijke geconstateerde afwijkingen. Alle bijlagen maken onlosmakelijk onderdeel uit van het rapport. Uitgebreide informatie over de toegepaste analysemethoden kunt u terugvinden in onze informatiegids, uitgave 2004. Indien u vragen en/of opmerkingen heeft naar aanleiding van deze resultaten, verzoeken wij u contact op te nemen met de afdeling Customer Services. Alleen vermenigvuldiging van het hele rapport is toegestaan.

Hoogvliet,

Vertrouwende u met deze informatie van dienst te zijn, verblijven wij
Hoogachtend,

drs. M.G.M. Groenewegen
Business Manager Milieu

voor deze:
ALcontrol

GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 1 van 7

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
 Projektnummer : ABK05131
 Datum opdracht : 01-06-2005
 Startdatum : 01-06-2005

Rapportnummer : 0522361
 Rapportagedatum : 02-06-2005

Analyse	Eenheid	X01	X02	X03	X04	X05	X06
droge stof	gew.-%	94.7	88.8	93.1	88.7	89.4	90.8
organische stof (gloeiverl	% vd DS	2.3					1.0
KORRELGROOTTEVERDELING							
lutum (bodem)	% vd DS	2.8					3.0
METALEN							
arsen	mg/kgds	<4	66	4.0	<4	<4	<4
cadmium	mg/kgds	<0.4	1.6	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	mg/kgds	11	1600	35	<5	5.9	<5
lood	mg/kgds	<13	930	39	<13	<13	<13
zink	mg/kgds	57	6900	210	29	<20	21

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X01	grond	10B10 (15- 25) 10B10 (15-25)
X02	grond	11B11 (30- 60) 11B11 (30-60)
X03	grond	12B12 (0- 30) 12B12 (0-30)
X04	grond	16PB1 (30- 60) 16PB1 (30-60)
X05	grond	17PB2 (30- 60) 17PB2 (30-60)
X06	grond	18PB3 (30- 60) 18PB3 (30-60)



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 2 van 7

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 01-06-2005

Rapportnummer : 0522361
Rapportagedatum : 02-06-2005

Analyse	Eenheid	X07	X08	X09	X10	X11	X12
droge stof	gew.-%	90.1	90.2	89.9	91.5	87.7	87.7
METALEN							
arsen	mg/kgds	<4	<4	<4	<4	<4	<4
cadmium	mg/kgds	<0.4	0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	mg/kgds	5.0	11	<5	<5	<5	<5
lood	mg/kgds	<13	22	<13	<13	<13	<13
zink	mg/kgds	160	290	<20	<20	28	190

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X07	grond	19PB4 (30- 60) 19PB4 (30-60)
X08	grond	1B1 (0- 30) 1B1 (0-30)
X09	grond	20PB5 (30- 60) 20PB5 (30-60)
X10	grond	21PB6 (30- 60) 21PB6 (30-60)
X11	grond	22PB7 (30- 60) 22PB7 (30-60)
X12	grond	23PB8 (30- 60) 23PB8 (30-60)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 3 van 7

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 01-06-2005

Rapportnummer : 0522361
Rapportagedatum : 02-06-2005

Analyse	Eenheid	X13	X14	X15	X17	X18	X19
droge stof	gew.-%	85.4	86.7	87.0	90.0	91.4	87.8
METALEN							
arsen	mg/kgds	<4	<4	<4	<4	<4	<4
cadmium	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	mg/kgds	71	<5	18	8.6	27	5.1
lood	mg/kgds	20	<13	26	18	21	<13
zink	mg/kgds	200	86	120	54	200	68

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X13	grond	24PB9 (30- 60) 24PB9(30-60)
X14	grond	25PB10 (30- 60) 25PB10(30-60)
X15	grond	26PW1 (0- 30) 26PW1(0-30)
X17	grond	28PW3 (0- 30) 28PW3(0-30)
X18	grond	29PW4 (0- 30) 29PW4(0-30)
X19	grond	2B2 (30- 60) 2B2(30-60)



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 4 van 7

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
 Projektnummer : ABK05131
 Datum opdracht : 01-06-2005
 Startdatum : 01-06-2005

Rapportnummer : 0522361
 Rapportagedatum : 02-06-2005

Analyse	Eenheid	X20	X21	X22	X23	X24	X25
droge stof	gew.-%	87.5	86.5	86.8	93.6	84.2	91.5
organische stof (gloeiverl	% vd DS		2.9				
KORRELGROOTTEVERDELING							
lutum (bodem)	% vd DS		4.0				
METALEN							
arsen	mg/kgds	<4		<4	<4	<4	<4
cadmium	mg/kgds	<0.4		<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	mg/kgds	12		16	24	12	<5
lood	mg/kgds	18		16	14	<13	<13
zink	mg/kgds	84		59	140	61	29

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X20	grond	30PW5 (0- 30) 30PW5 (0-30)
X21	grond	31PW6 (0- 30) 31PW6 (0-30)
X22	grond	3B3 (30- 60) 3B3 (30-60)
X23	grond	4B4 (30- 60) 4B4 (30-60)
X24	grond	5B5 (30- 60) 5B5 (30-60)
X25	grond	6B6 (30- 60) 6B6 (30-60)



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 5 van 7

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 01-06-2005

Rapportnummer : 0522361
Rapportagedatum : 02-06-2005

Analyse	Eenheid	X26	X27	X28
droge stof	gew.-%	82.8	90.0	88.3
METALEN				
arsen	mg/kgds	7.0	97	<4
cadmium	mg/kgds	0.6	1.4	<0.4
koper	mg/kgds	180	2500	47
lood	mg/kgds	120	2000	37
zink	mg/kgds	1400 #	9000	570

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X26	grond	7B7 (30- 60) 7B7 (30-60)
X27	grond	8B8 (15- 25) 8B8 (15-25)
X28	grond	9B9 (15- 25) 9B9 (15-25)



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 6 van 7

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 01-06-2005

Rapportnummer : 0522361
Rapportagedatum : 02-06-2005

Opmerkingen

Monster X026 7B7 (30- 60)

zink De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 7 van 7

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 01-06-2005

Rapportnummer : 0522361
Rapportagedatum : 02-06-2005

Analyse	Monstersoort	Relatie tot norm
droge stof	grond	Conform NEN 5747 / CMA/2/II/A.1
organische stof (gloeiverl lutum (bodem)	grond	Conform NEN 5754
arseen	grond	Eigen methode, pipetmethode met versnelde minera lisatie Eigen methode, ontsluiting verdund koningswater, analyse met AES-ICP
cadmium	grond	Idem
koper	grond	Idem
lood	grond	Idem
zink	grond	Idem

De met een * gemerkte analyses vallen niet onder de RvA erkenning.

Mnstr Barcode Aanlevering Monstername Verpakking

X01	a7910809	01-06-05	01-06-05	ALC201
X02	a7910866	01-06-05	01-06-05	ALC201
X03	a7910861	01-06-05	01-06-05	ALC201
X04	a7910794	01-06-05	01-06-05	ALC201
X05	a7910799	01-06-05	01-06-05	ALC201
X06	a7910796	01-06-05	01-06-05	ALC201
X07	a7910795	01-06-05	01-06-05	ALC201
X08	a7908352	01-06-05	01-06-05	ALC201
X09	a7910872	01-06-05	01-06-05	ALC201
X10	a7910800	01-06-05	01-06-05	ALC201
X11	a7910801	01-06-05	01-06-05	ALC201
X12	a7910805	01-06-05	01-06-05	ALC201
X13	a7910806	01-06-05	01-06-05	ALC201
X14	a7910807	01-06-05	01-06-05	ALC201
X15	a7910856	01-06-05	01-06-05	ALC201
X17	a7910853	01-06-05	01-06-05	ALC201
X18	a7910851	01-06-05	01-06-05	ALC201
X19	a7910878	01-06-05	01-06-05	ALC201
X20	a7910859	01-06-05	01-06-05	ALC201
X22	a7910798	01-06-05	01-06-05	ALC201
X23	a7910797	01-06-05	01-06-05	ALC201
X24	a7910771	01-06-05	01-06-05	ALC201
X25	a7910804	01-06-05	01-06-05	ALC201
X26	a7910811	01-06-05	01-06-05	ALC201
X27	a7910808	01-06-05	01-06-05	ALC201
X28	a7910810	01-06-05	01-06-05	ALC201



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken
Postbus 2205
5001 CE Tilburg

Hoogvliet, 09-06-2005

Geachte J. van Aken,

Hierbij zenden wij u de analyse resultaten van het laboratoriumonderzoek van het door u aangeboden monstermateriaal met de bij de monsterspecificatie weergegeven beschrijving. Deze resultaten hebben betrekking op :

Uw projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Uw projektnummer : ABK05131

ALcontrol rapportnummer : 0522362

Dit analyserapport bestaat uit een begeleidende brief, 4 resultaatbijlagen en eventuele informatieve bijlagen. De bijlagen hebben betrekking op de analyseresultaten, toegepaste analysemethoden, aangeleverde verpakkingen, monsternamedatum, oliechromatogrammen en mogelijke geconstateerde afwijkingen. Alle bijlagen maken onlosmakelijk onderdeel uit van het rapport. Uitgebreide informatie over de toegepaste analysemethoden kunt u terugvinden in onze informatiegids, uitgave 2004. Indien u vragen en/of opmerkingen heeft naar aanleiding van deze resultaten, verzoeken wij u contact op te nemen met de afdeling Customer Services. Alleen vermenigvuldiging van het hele rapport is toegestaan.

Hoogvliet,

Vertrouwende u met deze informatie van dienst te zijn, verblijven wij Hoogachtend,

drs. M.G.M. Groenewegen
Business Manager Milieu

voor deze:
ALcontrol



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 1 van 4

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 08-06-2005

Rapportnummer : 0522362
Rapportagedatum : 09-06-2005

Analyse	Eenheid	X01	X02	X03	X04	X05	X06
droge stof	gew.-%	93.7	89.4	92.0	90.3	87.6	86.5
METALEN							
arsen	mg/kgds	<4	39 #	<4	<4	<4	<4
cadmium	mg/kgds	<0.4	1.4	<0.4	0.6	<0.4	<0.4
koper	mg/kgds	8.9	1400 #	34	14	5.4	9.8
lood	mg/kgds	<13	730	34	23	<13	<13
zink	mg/kgds	49	6200	210	310	69	28

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X01	grond	10B10 (15- 25) 10B10 (15-25)
X02	grond	11B11 (30- 60) 11B11 (30-60)
X03	grond	12B12 (0- 30) 12B12 (0-30)
X04	grond	1B1 (0- 30) 1B1 (0-30)
X05	grond	2B2 (30- 60) 2B2 (30-60)
X06	grond	3B3 (30- 60) 3B3 (30-60)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 2 van 4

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 08-06-2005

Rapportnummer : 0522362
Rapportagedatum : 09-06-2005

Analyse	Eenheid	X07	X08	X09	X10	X11	X12
droge stof	gew.-%	93.0	84.7	91.3	84.6	90.1	88.9
METALEN							
arseen	mg/kgds	<4	<4	<4	6.1	100	<4
cadmium	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	0.8	1.5	0.4
koper	mg/kgds	27	<5	<5	140 #	2800	43
lood	mg/kgds	16	<13	<13	91	3800	34
zink	mg/kgds	160	<20	34	1100	9500	500

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X07	grond	4B4 (30- 60) 4B4 (30-60)
X08	grond	5B5 (30- 60) 5B5 (30-60)
X09	grond	6B6 (30- 60) 6B6 (30-60)
X10	grond	7B7 (30- 60) 7B7 (30-60)
X11	grond	8B8 (15- 25) 8B8 (15-25)
X12	grond	9B9 (15- 25) 9B9 (15-25)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 3 van 4

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 08-06-2005

Rapportnummer : 0522362
Rapportagedatum : 09-06-2005

Opmerkingen

Monster X002 11B11 (30- 60)

arseen De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.

koper Idem
Monster X010 7B7 (30- 60)

koper De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 4 van 4

Projektnaam : Vooreind 1 te Hulsel
Projektnummer : ABK05131
Datum opdracht : 01-06-2005
Startdatum : 08-06-2005

Rapportnummer : 0522362
Rapportagedatum : 09-06-2005

Analyse	Monstersoort	Relatie tot norm
droge stof	grond	Conform NEN 5747 / CMA/2/II/A.1
arsen	grond	Eigen methode, ontsluiting verdund koningswater, analyse met AES-ICP
cadmium	grond	Idem
koper	grond	Idem
lood	grond	Idem
zink	grond	Idem

De met een * gemerkte analyses vallen niet onder de RvA erkenning.

Mnstr Barcode Aanlevering Monstername Verpakking

X01	a7910809	01-06-05	01-06-05	ALC201
X02	a7910866	01-06-05	01-06-05	ALC201
X03	a7910861	01-06-05	01-06-05	ALC201
X04	a7908352	01-06-05	01-06-05	ALC201
X05	a7910878	01-06-05	01-06-05	ALC201
X06	a7910798	01-06-05	01-06-05	ALC201
X07	a7910797	01-06-05	01-06-05	ALC201
X08	a7910771	01-06-05	01-06-05	ALC201
X09	a7910804	01-06-05	01-06-05	ALC201
X10	a7910811	01-06-05	01-06-05	ALC201
X11	a7910808	01-06-05	01-06-05	ALC201
X12	a7910810	01-06-05	01-06-05	ALC201



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken
Postbus 2205
5001 CE Tilburg

Hoogvliet, 07-07-2005

Geachte J. van Aken,

Hierbij zenden wij u de analyse resultaten van het laboratoriumonderzoek van het door u aangeboden monstermateriaal met de bij de monsterspecificatie weergegeven beschrijving. Deze resultaten hebben betrekking op :

Uw projektnaam : STERKSEL
Uw projektnummer : ABK051687
ALcontrol rapportnummer : 052643R

Dit analyserapport bestaat uit een begeleidende brief, 5 resultaatbijlagen en eventuele informatieve bijlagen. De bijlagen hebben betrekking op de analyseresultaten, toegepaste analysemethoden, aangeleverde verpakkingen, monsternamedatum, oliechromatogrammen en mogelijke geconstateerde afwijkingen. Alle bijlagen maken onlosmakelijk onderdeel uit van het rapport. Uitgebreide informatie over de toegepaste analysemethoden kunt u terugvinden in onze informatiegids, uitgave 2004. Indien u vragen en/of opmerkingen heeft naar aanleiding van deze resultaten, verzoeken wij u contact op te nemen met de afdeling Customer Services. Alleen vermenigvuldiging van het hele rapport is toegestaan.

Hoogvliet,

Vertrouwende u met deze informatie van dienst te zijn, verblijven wij
Hoogachtend,

drs. M.G.M. Groenewegen
Business Manager Milieu

voor deze:
ALcontrol



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 1 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643R
Rapportagedatum : 07-07-2005

Analyse	Eenheid	X01	X02	X03	X04	X05	X06
droge stof	gew.-%	98.2	80.5	93.8	94.0	95.8	82.4
METALEN							
arsen	mg/kgds	6.5	<4	5.5	<4	5.4	4.4
cadmium	mg/kgds	0.5	<0.4	0.7	<0.4	<0.4	0.6
koper	mg/kgds	58	<5	23	<5	33	10
lood	mg/kgds	75	<13	31	<13	38	19
zink	mg/kgds	210	67	150	25	150	120

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X01	grond	1 (0 - 10) 1(0-10)
X02	grond	10 (40 - 60) 10(40-60)
X03	grond	11 (60 - 80) 11(60-80)
X04	grond	12 (60 - 80) 12(60-80)
X05	grond	13 (40 - 60) 13(40-60)
X06	grond	14 (60 - 80) 14(60-80)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 2 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643R
Rapportagedatum : 07-07-2005

Analyse	Eenheid	X07	X08	X09	X10	X11	X12
droge stof	gew.-%	93.0	91.3	92.1	93.0	98.4	79.8
METALEN							
arsen	mg/kgds	43 #	26	<4	170	5.4	<4
cadmium	mg/kgds	3.5	1.3	<0.4	7.3	0.4	0.4
koper	mg/kgds	770	140	5.2	1200	38	18
lood	mg/kgds	390 #	140	<13	1100	64	30
zink	mg/kgds	4100	1700 #	120	9300	170	270

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X07	grond	15 (0 - 10) 15(0-10)
X08	grond	16 (40 - 60) 16(40-60)
X09	grond	17 (80 - 110) 17(80-110)
X10	grond	18 (15 - 25) 18(15-25)
X11	grond	2 (0 - 10) 2(0-10)
X12	grond	3 (0 - 10) 3(0-10)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 3 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643R
Rapportagedatum : 07-07-2005

Analyse	Eenheid	X13	X14	X15	X16	X17	X18
droge stof	gew.-%	96.8	96.4	90.6	94.1	95.5	91.4
METALEN							
arsen	mg/kgds	4.9	6.2	20	<4	110	<4
cadmium	mg/kgds	0.8	0.6	1.6	<0.4	3.3	<0.4
koper	mg/kgds	32	46	140 #	6.0	250	18
lood	mg/kgds	35	54	140	<13	270	17
zink	mg/kgds	190	260	1900 #	150	2300 #	200

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X13	grond	4 (0 - 10) 4(0-10)
X14	grond	5 (0 - 10) 5(0-10)
X15	grond	6 (40 - 60) 6(40-60)
X16	grond	7 (60 - 80) 7(60-80)
X17	grond	8 (40 - 60) 8(40-60)
X18	grond	9 (60 - 80) 9(60-80)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 4 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643R
Rapportagedatum : 07-07-2005

Opmerkingen

Monster X007	15 (0 - 10)
arsen	De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.
lood	Idem
Monster X008	16 (40 - 60)
zink	De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.
Monster X015	6 (40 - 60)
koper	De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.
zink	Idem
Monster X017	8 (40 - 60)
zink	De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 5 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643R
Rapportagedatum : 07-07-2005

Analyse	Monstersoort	Relatie tot norm
droge stof	grond	Conform NEN 5747 / CMA/2/II/A.1
arsen	grond	Eigen methode, ontsluiting verdund koningswater, analyse met AES-ICP
cadmium	grond	Idem
koper	grond	Idem
lood	grond	Idem
zink	grond	Idem

De met een * gemerkte analyses vallen niet onder de RvA erkenning.

Mnstr Barcode Aanlevering Monstername Verpakking

X01	a3776353	30-06-05	30-06-05	ALC201
X02	a3776340	30-06-05	30-06-05	ALC201
X03	a3776344	30-06-05	30-06-05	ALC201
X04	a3776351	30-06-05	30-06-05	ALC201
X05	a3776339	30-06-05	30-06-05	ALC201
X06	a3776343	30-06-05	30-06-05	ALC201
X07	a3776349	30-06-05	30-06-05	ALC201
X08	a3776345	30-06-05	30-06-05	ALC201
X09	a3776342	30-06-05	30-06-05	ALC201
X10	a3776347	30-06-05	30-06-05	ALC201
X11	a3776354	30-06-05	30-06-05	ALC201
X12	a3776356	30-06-05	30-06-05	ALC201
X13	a3776341	30-06-05	30-06-05	ALC201
X14	a3776350	30-06-05	30-06-05	ALC201
X15	a3776355	30-06-05	30-06-05	ALC201
X16	a3776346	30-06-05	30-06-05	ALC201
X17	a3776348	30-06-05	30-06-05	ALC201
X18	a3776352	30-06-05	30-06-05	ALC201



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken
Postbus 2205
5001 CE Tilburg

Hoogvliet, 05-07-2005

Geachte J. van Aken,

Hierbij zenden wij u de analyse resultaten van het laboratoriumonderzoek van het door u aangeboden monstermateriaal met de bij de monsterspecificatie weergegeven beschrijving.
Deze resultaten hebben betrekking op :

Uw projektnaam : STERKSEL
Uw projektnummer : ABK051687
ALcontrol rapportnummer : 052643T

Dit analyserapport bestaat uit een begeleidende brief, 5 resultaatbijlagen en eventuele informatieve bijlagen. De bijlagen hebben betrekking op de analyseresultaten, toegepaste analysemethoden, aangeleverde verpakkingen, monsternamedatum, oliechromatogrammen en mogelijke geconstateerde afwijkingen. Alle bijlagen maken onlosmakelijk onderdeel uit van het rapport. Uitgebreide informatie over de toegepaste analysemethoden kunt u terugvinden in onze informatiegids, uitgave 2004. Indien u vragen en/of opmerkingen heeft naar aanleiding van deze resultaten, verzoeken wij u contact op te nemen met de afdeling Customer Services. Alleen vermenigvuldiging van het hele rapport is toegestaan.

Hoogvliet,

Vertrouwende u met deze informatie van dienst te zijn, verblijven wij
Hoogachtend,

drs. M.G.M. Groenewegen
Business Manager Milieu

voor deze:
ALcontrol



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 1 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643T
Rapportagedatum : 05-07-2005

Analyse	Eenheid	X01	X02	X03	X04	X05	X06
droge stof	gew.-%	98.6	81.3	93.8	93.7	95.6	82.7
METALEN							
arsen	mg/kgds	7.5	<4	4.7	<4	6.4	<4
cadmium	mg/kgds	<0.4	<0.4	0.6	<0.4	<0.4	0.5
koper	mg/kgds	55	<5	19	<5	37	8.7
lood	mg/kgds	78	<13	26	<13	44	16
zink	mg/kgds	210	69	130	<20	210	110

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X01	grond	1 (0 - 10) 1(0-10)
X02	grond	10 (40 - 60) 10(40-60)
X03	grond	11 (60 - 80) 11(60-80)
X04	grond	12 (60 - 80) 12(60-80)
X05	grond	13 (40 - 60) 13(40-60)
X06	grond	14 (60 - 80) 14(60-80)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 2 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643T
Rapportagedatum : 05-07-2005

Analyse	Eenheid	X07	X08	X09	X10	X11	X12
droge stof	gew.-%	92.9	90.8	92.1	92.4	98.6	79.3
METALEN							
arsen	mg/kgds	30	24	<4	240	7.3	<4
cadmium	mg/kgds	2.1	0.8	<0.4	12	<0.4	<0.4
koper	mg/kgds	1200	140	7.5	1200	46	18
lood	mg/kgds	430	140	<13	1300	77	28
zink	mg/kgds	3800	1700	140	11000 #	220	260

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X07	grond	15 (0 - 10) 15(0-10)
X08	grond	16 (40 - 60) 16(40-60)
X09	grond	17 (80 - 110) 17(80-110)
X10	grond	18 (15 - 25) 18(15-25)
X11	grond	2 (0 - 10) 2(0-10)
X12	grond	3 (0 - 10) 3(0-10)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 3 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643T
Rapportagedatum : 05-07-2005

Analyse	Eenheid	X13	X14	X15	X16	X17	X18
droge stof	gew.-%	96.8	96.2	89.9	94.0	95.7	91.9
METALEN							
arsen	mg/kgds	5.1	6.9	17	<4	28	<4
cadmium	mg/kgds	0.7	0.5	1.1	<0.4	1.6	<0.4
koper	mg/kgds	31	45	120	8.5	190	12
lood	mg/kgds	35	59	120	16	200	14
zink	mg/kgds	190	310	1600	180	1700	180

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X13	grond	4 (0 - 10) 4(0-10)
X14	grond	5 (0 - 10) 5(0-10)
X15	grond	6 (40 - 60) 6(40-60)
X16	grond	7 (60 - 80) 7(60-80)
X17	grond	8 (40 - 60) 8(40-60)
X18	grond	9 (60 - 80) 9(60-80)





GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 4 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643T
Rapportagedatum : 05-07-2005

Opmerkingen

Monster X010 18 (15 - 25)

zink De spreiding op het meetresultaat ligt tussen de 1-5%, dit kan als oorzaak hebben de monstermatrix. De eis van de NPR 6425-norm is <1%.



GEOFOX-LEXMOND BV
J. van Aken

Bijlage 5 van 5

Projektnaam : STERKSEL
Projektnummer : ABK051687
Datum opdracht : 30-06-2005
Startdatum : 30-06-2005

Rapportnummer : 052643T
Rapportagedatum : 05-07-2005

Analyse	Monstersoort	Relatie tot norm
droge stof	grond	Conform NEN 5747 / CMA/2/II/A.1
arsen	grond	Eigen methode, ontsluiting verdund koningswater, analyse met AES-ICP
cadmium	grond	Idem
koper	grond	Idem
lood	grond	Idem
zink	grond	Idem

De met een * gemerkte analyses vallen niet onder de RvA erkenning.

Mnstr Barcode Aanlevering Monstername Verpakking

X01
X02
X03
X04
X05
X06
X07
X08
X09
X10
X11
X12
X13
X14
X15
X16
X17
X18

GeoConnect
Dhr N. Walraven
Steijnstraat 20
3531 AV Utrecht

28-12-2005

Dear Dhr N. Walraven,

Herewith we send you the test results of the samples as specified in the sample description.
The tests have been done by Alcontrol Specials and/or the environmental
These results concern:

Your project description : ABDK-XRF
Your project number : GC45-2005

ALcontrol report number : 05480A0

This certificate consists of an accompanying letter and 6 pages.
For information on our analytical methods we refer to our Information Guide edition 2004.
If you have any questions or remarks on the results please feel free to contact Customer Services.

It is only allowed to reproduce the full report, no parts of it.

With this information we trust to be of service
Yours sincerely

drs. M.G.M. Groenewegen
Laboratory Manager

signed by:
ALcontrol

Certificate of analysis

GeoConnect
Dhr N. Walraven

Appendix 1 of 6

Project : ABDK-XRF
Projectnumber : GC45-2005
Receival date : 28-11-2005
Starting date : 29-11-2005

Report number : 05480A0
Report date : 28-12-2005

Analysis	Unit	X01	X02	X03	X04	X05	X06
----------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Dry weight	wght.-%	100	100	100	100	100	100
------------	---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

METALS

arsenic	mg/kgdm	16	16	15	15	14	14
cadmium	mg/kgdm	0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
copper	mg/kgdm	29	33	28	28	26	26
lead	mg/kgdm	17	20	<13	<13	<13	<13
zinc	mg/kgdm	87	98	87	87	81	82

Code	Sample type	Sample description
------	-------------	--------------------

X01	solid	ABDK-1
X02	solid	ABDK-1
X03	solid	ABDK-1
X04	solid	ABDK-1
X05	solid	ABDK-1
X06	solid	ABDK-1

Certificate of analysis

GeoConnect
Dhr N. Walraven

Appendix 2 of 6

Project : ABDK-XRF
Projectnumber : GC45-2005
Receival date : 28-11-2005
Starting date : 29-11-2005

Report number : 05480A0
Report date : 28-12-2005

Analysis	Unit	X07	X08	X09	X10	X11	X12
----------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Dry weight	wght.-%	100	100	100	100	100	100
------------	---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

METALS

arsenic	mg/kgdm	16	16	16	15	570	530
cadmium	mg/kgdm	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	18	17
copper	mg/kgdm	29	30	32	27	2500	2300
lead	mg/kgdm	<13	18	18	<13	4300	4000
zinc	mg/kgdm	88	90	95	83	5200	5100

Code	Sample type	Sample description
------	-------------	--------------------

X07	solid	ABDK-1
X08	solid	ABDK-1
X09	solid	ABDK-1
X10	solid	ABDK-1
X11	solid	ABDK-2
X12	solid	ABDK-2

Certificate of analysis

GeoConnect
Dhr N. Walraven

Appendix 3 of 6

Project : ABDK-XRF
Projectnumber : GC45-2005
Receival date : 28-11-2005
Starting date : 29-11-2005

Report number : 05480A0
Report date : 28-12-2005

Analysis	Unit	X13	X14	X15	X16	X17	X18
Dry weight	wght.-%	100	100	100	100	100	100
METALS							
arsenic	mg/kgdm	530	540	550	520	530	530
cadmium	mg/kgdm	17	17	17	16	17	16
copper	mg/kgdm	2300	2400	2400	2300	2300	2400
lead	mg/kgdm	4000	4100	4200	4100	4000	4200
zinc	mg/kgdm	4900	4900	5200	4900	4900	5000

Code	Sample type	Sample description
X13	solid	ABDK-2
X14	solid	ABDK-2
X15	solid	ABDK-2
X16	solid	ABDK-2
X17	solid	ABDK-2
X18	solid	ABDK-2

Certificate of analysis

GeoConnect
Dhr N. Walraven

Appendix 4 of 6

Project : ABDK-XRF
Projectnumber : GC45-2005
Receival date : 28-11-2005
Starting date : 29-11-2005

Report number : 05480A0
Report date : 28-12-2005

Analysis	Unit	X19	X20	X21	X22	X23	X24
----------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Dry weight	wght.-%	100	100	100	100	100	100
------------	---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

METALS

arsenic	mg/kgdm	520	530	87	86	89	90
cadmium	mg/kgdm	16	17	33	32	34	34
copper	mg/kgdm	2200	2300	97	91	94	95
lead	mg/kgdm	3800	4100	850	840	870	880
zinc	mg/kgdm	4700	4800	280	270	280	280

Code	Sample type	Sample description
------	-------------	--------------------

X19	solid	ABDK-2
X20	solid	ABDK-2
X21	solid	ABDK-3
X22	solid	ABDK-3
X23	solid	ABDK-3
X24	solid	ABDK-3

Certificate of analysis

GeoConnect
Dhr N. Walraven

Appendix 5 of 6

Project : ABDK-XRF
Projectnumber : GC45-2005
Receival date : 28-11-2005
Starting date : 29-11-2005

Report number : 05480A0
Report date : 28-12-2005

Analysis	Unit	X25	X26	X27	X28	X29	X30
----------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Dry weight	wght.-%	100	100	100	100	100	100
------------	---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

METALS

arsenic	mg/kgdm	88	89	87	85	88	85
cadmium	mg/kgdm	33	34	33	32	34	32
copper	mg/kgdm	94	93	91	91	94	90
lead	mg/kgdm	850	870	850	840	870	840
zinc	mg/kgdm	280	280	270	270	280	270

Code	Sample type	Sample description
------	-------------	--------------------

X25	solid	ABDK-3
X26	solid	ABDK-3
X27	solid	ABDK-3
X28	solid	ABDK-3
X29	solid	ABDK-3
X30	solid	ABDK-3

Certificate of analysis

GeoConnect
Dhr N. Walraven

Appendix 6 of 6

Project : ABDK-XRF
Projectnumber : GC45-2005
Receival date : 28-11-2005
Starting date : 29-11-2005

Report number : 05480A0
Report date : 28-12-2005

Analysis	Sample type	Relation to standard
Dry weight	solid	According to NEN 5747
arsenic	solid	Destruction according to NVN 5770, analysis with AES-ICP
cadmium	solid	Idem
copper	solid	Idem
lead	solid	Idem
zinc	solid	Idem

Analysis marked with * are not accredited by RvA.

Sample information:

X01	a6076717	29-11-05	29-11-05	ALC201
X11	a6076713	29-11-05	29-11-05	ALC201
X21	a6076716	29-11-05	29-11-05	ALC201

C De meetresultaten (Zn, Cu, Pb, As, en Cd) van de bodemonsters verkregen met de veld XRF in het veld

C.1 Kalibratie van de veld XRF op basis van ware samenstelling van 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711)

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehandeling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)	
			(mg/kg)										
Hulsel / Vooreind 1	Geen: on-site en in-situ (meettijd 2 minuten)	1B1	286	148	<19	31	<58	<70	<15	<17	<47	<52	
		2B2	75	109	37	<11	<36	<35	<10	<9	<31	<30	
		3B3	54	<16	<10	<10	<34	<35	<7	<7	<30	<30	
		4B4	355	345	47	25	51	<50	<12	<11	45	49	
		5B5	62	51	<10	<10	<31	<32	<7	<8	<28	<28	
		6B6	<16	<17	<11	<11	<37	<38	<8	<8	<31	<31	
		7B7	1666	2666	39	152	51	354	<10	<18	<29	<32	
		8B8	20226	34732	1684	2816	5063	8355	182	188	<47	<52	
		9B9	99	1057	<11	23	<47	<46	<9	<10	53	58	
		10B10	89	59	<12	<11	<45	<42	<9	<8	39	<33	
		11B11	6713	7797	620	675	1221	1291	<47	<40	<50	<41	
		12B12	264	248	51	47	<39	67	<12	<11	<31	<33	
		21Pb6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		22Pb7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23Pb8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
27Pb12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Sterksel / Korte Vlaamseweg	Geen: on-site en in-situ (meettijd 2 minuten)	S1	819	479	105	101	124	62	<16	<17	<33	<34	
		S2	786	664	135	108	88	101	<19	<19	<34	<38	
		S3	210	424	<12	18	<43	<42	<9	<10	40	<35	
		S4	298	311	48	48	<42	59	<12	<12	<34	<34	
		S5	2103	561	224	94	265	<48	<26	<17	<39	<37	

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehan deling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)
			(mg/kg)									
		S6	2007	2332	115	189	124	220	<21	<21	<34	<34
		S7	257	378	<13	32	<42	<43	<9	<11	<34	42
		S8	2932	2551	304	297	340	247	53	<27	<36	<36
		S9	209	169	<15	<12	<53	<45	<11	<10	49	55
		S10	71	76	<10	<10	<41	<37	<7	<8	<36	<35
		S11	212	164	36	33	<38	<28	<10	<7	<30	<22
		S12	45	<19	<11	21	<39	<41	<8	<8	36	52
		S13	230	229	44	41	52	57	<13	<12	65	<34
		S14	137	116	<13	22	<40	<38	<9	<9	40	<32
		S15	5850	4812	469	376	940	699	<33	<30	<37	<36
		S16	1575	2220	67	151	50	179	<14	<19	<35	<34
		S17	131	135	<12	<12	<40	<37	<9	<8	51	40
		S18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hulsel / Vooreind 1	2 minuten handmatig homogeniseren: on-site en ex-situ (meetijd 2 minuten)	1B1	281	319	30	18	<35	<42	<9	<9	<29	35
		2B2	62	89	18	<11	<37	<34	<9	<8	35	<29
		3B3	<14	<15	<9	<10	<37	<31	<7	<7	<30	31
		4B4	197	194	<12	23	41	<40	<9	<9	55	34
		5B5	<19	<16	<11	<11	<42	<37	<8	<8	<34	<31
		6B6	<17	59	<10	<9	<38	<37	<7	<7	31	42
		7B7	1196	1243	79	106	109	111	<13	<14	<32	<29
		8B8	12664	12292	979	1139	2348	2265	<46	<52	<36	<38
		9B9	949	815	37	96	69	67	<10	<14	<30	<31
		10B10	89	84	<11	<12	<42	<43	<8	<9	<33	<36
		11B11	7758	9609	579	789	1315	1874	<30	<38	<30	<34
		12B12	269	298	38	57	<38	<31	<10	<9	<30	41
		21Pb6	41	52	<10	<10	<38	<36	<7	<8	42	<31
		22Pb7	41	<18	<11	<10	<38	<40	<8	<8	<32	49.2
		23Pb8	207	219	<13	<10	<46	<40	<9	<8	46	48
		27Pb12	121		20		<37		<8		<30	

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehandeling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)
			(mg/kg)									
Sterksel / Korte Vlaamseweg	2 minuten handmatig homogeniseren: on-site en ex-situ (meetijd 2 minuten)	S1	376	319	114	98	80	51	<16	<16	<35	<33
		S2	453	378	110	116	73	106	<15	<17	<30	<34
		S3	275	285	33	22	<33	<33	<9	<9	<20	<29
		S4	291	326	56	51	<45	49	<13	<13	<35	46
		S5	434	481	77	93	65	90	<15	<15	<34	<33
		S6	3123	2552	153	134	163	167	<19	<18	<33	<34
		S7	202	226	<11	27	<38	<34	<9	<8	<32	<28
		S8	2778	2622	298	273	358	355	<28	<26	<38	<36
		S9	285	199	25	20	<43	<39	<11	<9	<34	42
		S10	110	130	<8	<9	<30	<32	<6	<7	<27	<29
		S11	205	219	34	43	<41	<42	<11	<12	<32	<34
		S12	47	<19	<11	<11	<37	<39	<8	<8	<32	<34
		S13	353	293	62	59	<45	49	<13	<14	42	<34
		S14	137	114	<12	17	<39	<38	<9	<9	<34	<32
		S15	5829	6133	485	428	847	950	<34	<32	<37	<36
		S16	3049	2637	207	188	196	164	<23	<21	<36	<34
		S17	178	162	<13	<12	<44	<41	<9	<9	<34	50
		S18	11057	11392	933	962	1284	1394	156	108	<40	<49
Hulsel / Vooreind 1	Gehomogeniseerde monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, 2 minuten meetijd lab XTAC	1B1	339	402	33	40	<45	<48	<11	<12	<35	53
		2B2	129	99	23	<13	<43	<40	<10	<10	50	48
		4B4	265	232	27	<13	72	<43	<11	<10	49	<33
		6B6	54	<20	<12	<12	<41	<44	<9	<9	35	41
		7B7	2567	2636	167	163	405	399	<19	<20	<34	<34
		8B8	8173	13605	916	1237	1495	3097	<44	<56	<37	40
		9B9	690	726	42	33	<43	<43	<12	<11	<33	50
		10B10	82	90	<12	22	<40	<41	<9	<9	<32	<32
		11B11	9567	8389	875	781	1587	1553	<43	<41	<36	<37
		12B12	265	249	51	47	<41	73	<12	<12	<32	<33
Sterksel / Korte	Gehomogeniseerde	S1	327	386	88	137	82	90	<14	<17	<31	44

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehandeling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)
			(mg/kg)									
Vlaamseweg	monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, 2 minuten meettijd lab XTAC	S2	397	427	104	126	93	76	<16	<16	<32	<32
		S4	273	278	55	40	56	<40	<13	<11	37	<31
		S5	505	498	89	104	92	98	<15	<15	<32	<32
		S6	3105	3450	185	199	250	319	43	<21	<33	36
		S8	2685	2407	281	254	383	329	<24	<23	<33	<33
		S13	305	383	46	63	<42	84	<12	<13	<32	40
		S14	181	173	38	<12	<47	<40	<12	<10	52	<33
		S15	6268	6539	446	471	1022	1061	<31	<33	<35	47
		S16	3571	2834	200	169	349	237	<21	<19	<34	<33
Hulsel / Vooreind 1	Gehomogeniseerde monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, gemalen voor de duur van 40 s, 2 minuten meettijd lab XTAC	1B1	348	355	25	30	<40	<41	<9	<10	<31	<33
		2B2	96	92	19	<12	<40	<39	<9	<9	33	<32
		4B4	257	271	27	27	66	<43	<10	<11	<32	40
		6B6	60	59	<12	<11	<40	<39	<8	<8	53	<32
		7B7	3832	3232	269	257	584	521	<25	<24	<36	35
		8B8	15129	14467	1446	1457	2882	2936	<60	<59	<38	<39
		9B9	782	904	48	55	73	95	<12	<13	50	53
		10B10	119	109	22	<11	<42	<41	<9	<9	50	38
		11B11	16811	14242	1342	1341	2795	2675	<56	<59	<38	45
		12B12	382	420	53	56	<42	68	<13	<14	40	<34
Sterksel / Korte Vlaamseweg	Gehomogeniseerde monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, gemalen voor de duur van 40 s, 2 minuten meettijd lab XTAC	S1	320	370	100	80	75	71	<15	<14	<32	<32
		S2	397	423	98	124	59	62	<15	<17	<31	62
		S4	311	337	59	57	53	<41	<13	<12	<32	<32
		S5	390	476	67	75	53	66	<13	<13	<31	<31
		S6	2197	2413	167	163	186	147	<18	<19	<32	<32
		S8	2975	3206	340	320	337	392	<27	57	<34	39
		S13	533	361	113	67	142	82	<17	<14	36	65
		S14	209	203	27	25	<39	<46	<10	<11	34	60
		S15	6055	6528	586	596	924	994	<36	<37	41	46
		S16	2502	2683	173	167	178	328	<20	<19	<33	<33

C.2 Kalibratie van de veld XRF op basis van de ‘so-called totals’ van 3 internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711) gemeten in het STERLAB

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehandeling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)	
			(mg/kg)										
Hulsel / Vooreind 1	Geen: on-site en in-situ (meettijd 2 minuten)	1B1	223	125	<19	25	<58	<70	<15	<17	<47	<52	
		2B2	73	97	29	<11	<36	<35	<10	<9	<31	<30	
		3B3	58	<16	<10	<10	<34	<35	<7	<7	<30	<30	
		4B4	272	265	36	20	43	<5	<12	<11	45	49	
		5B5	64	56	<10	<10	<31	<32	<7	<8	<28	<28	
		6B6	<16	<17	<11	<11	<37	<38	<8	<8	<31	<31	
		7B7	1204	1915	31	114	43	284	<10	<18	<29	<32	
		8B8	14395	24704	1243	2077	4032	6652	154	159	<47	<52	
		9B9	90	771	<11	19	<47	<46	<9	<10	53	58	
		10B10	83	62	<12	<11	<45	<42	<9	<8	39	<33	
		11B11	4791	5561	459	499	974	1029	<47	<40	<50	<41	
		12B12	207	196	39	36	<39	56	<12	<11	<31	<33	
		21Pb6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		22Pb7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23Pb8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
27Pb12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Sterksel / Korte Vlaamseweg	Geen: on-site en in-situ (meettijd 2 minuten)	S1	602	360	79	76	101	52	<16	<17	<33	<34	
		S2	578	492	101	81	72	83	<19	<19	<34	<38	
		S3	169	321	<12	15	<43	<42	<9	<10	40	<35	
		S4	232	241	37	37	<42	49	<12	<12	<34	<34	
		S5	1515	419	167	71	213	<48	<26	<17	<39	<37	
		S6	1446	1677	86	141	101	177	<21	<21	<34	<34	
		S7	203	288	<13	25	<42	<43	<9	<11	<34	42	
		S8	2103	1833	226	221	273	199	43	<27	<36	<36	
		S9	168	140	<15	<12	<53	<45	<11	<10	49	55	

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehandeling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)
			(mg/kg)									
		S10	71	74	<10	<10	<41	<37	<7	<8	<36	<35
		S11	170	137	28	26	<38	<28	<10	<7	<30	<22
		S12	52	<19	<11	17	<39	<41	<8	<8	36	52
		S13	183	182	34	32	44	48	<13	<12	65	<34
		S14	117	102	<13	18	<40	<38	<9	<9	40	<32
		S15	4177	3440	347	279	750	558	<33	<30	<37	<36
		S16	1139	1598	51	113	42	145	<14	<19	<35	<34
		S17	113	115	<12	<12	<40	<37	<9	<8	51	40
		S18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hulsel / Vooreind 1	2 minuten handmatig homogeniseren: on-site en ex-situ (meetijd 2 minuten)	1B1	219	247	24	15	<35	<42	<9	<9	<29	35
		2B2	63	83	15	<11	<37	<34	<9	<8	35	<29
		3B3	<14	<15	<9	<10	<37	<31	<7	<7	<30	31
		4B4	160	158	<12	19	35	<40	<9	<9	55	34
		5B5	<19	<16	<11	<11	<42	<37	<8	<8	<34	<31
		6B6	<17	62	<10	<9	<38	<37	<7	<7	31	42
		7B7	870	903	60	80	89	91	<13	<14	<32	<29
		8B8	9020	8756	723	841	1871	1805	<46	<52	<36	<38
		9B9	694	599	29	73	57	56	<10	<14	<30	<31
		10B10	83	79	<11	<12	<42	<43	<8	<9	<33	<36
		11B11	5534	6849	429	583	1048	1494	<30	<38	<30	<34
		12B12	211	232	30	44	<38	<31	<10	<9	<30	41
		21Pb6	-	-	<10	<10	<38	<36	<7	<8	42	<31
		22Pb7	49	<18	<11	<10	<38	<40	<8	<8	<32	49.2
23Pb8	-	-	<13	<10	<46	<40	<9	<8	46	48		
27Pb12	106		16		<37		<8		<30			
Sterksel / Korte Vlaamseweg	2 minuten handmatig homogeniseren: on-site en ex-situ	S1	287	247	86	74	66	43	<16	<16	<35	<33
		S2	342	288	83	87	60	87	<15	<17	<30	<34
		S3	215	222	26	18	<33	<33	<9	<9	<20	<29
		S4	226	251	43	39	<45	41	<13	<13	<35	46

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehan deling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)
			(mg/kg)									
	(meetijd 2 minuten)	S5	328	361	58	70	54	74	<15	<15	<34	<33
		S6	2239	1834	115	100	132	135	<19	<18	<33	<34
		S7	163	181	<11	22	<38	<34	<9	<8	<32	<28
		S8	1994	1883	222	203	287	285	<28	<26	<38	<36
		S9	222	161	20	16	<43	<39	<11	<9	<34	42
		S10	98	112	<8	<9	<30	<32	<6	<7	<27	<29
		S11	166	175	27	34	<41	<42	<11	<12	<32	<34
		S12	53	<19	<11	<11	<37	<39	<8	<8	<32	<34
		S13	271	228	47	45	<45	41	<13	<14	42	<34
		S14	117	100	<12	14	<39	<38	<9	<9	<34	<32
		S15	4163	4378	359	317	676	758	<34	<32	<37	<36
		S16	2187	1894	154	140	158	133	<23	<21	<36	<34
		S17	146	135	<13	<12	<44	<41	<9	<9	<34	50
		S18	7878	8116	690	711	1024	1111	131	90	<40	<49
Hulsel / Vooreind 1	Gehomogeniseerde monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, 2 minuten meetijd lab XTAC	1B1	260	306	26	31	<45	<48	<11	<12	<35	53
		2B2	111	90	19	15	<43	<40	<10	<10	50	48
		4B4	208	185	22	15	50	<43	<11	<10	49	<33
		6B6	58	<20	<12	<12	<41	<44	<9	<9	35	41
		7B7	1844	1893	125	122	315	309	<19	<20	<34	<34
		8B8	5828	9689	677	914	1182	2457	<44	<56	<37	40
		9B9	510	536	32	26	<43	<43	<12	<11	<33	50
		10B10	78	83	<12	18	<40	<41	<9	<9	<32	<32
		11B11	6819	5982	647	578	1255	1228	<43	<41	<36	<37
		12B12	208	197	40	37	<41	50	<12	<12	<32	<33
Sterksel / Korte Vlaamseweg	Gehomogeniseerde monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, 2 minuten meetijd lab XTAC	S1	252	294	67	103	57	64	<14	<17	<31	44
		S2	302	323	78	94	66	52	<16	<16	<32	<32
		S4	214	217	42	31	37	<40	<13	<11	37	<31
		S5	378	374	67	78	65	70	<15	<15	<32	<32
		S6	2227	2471	138	148	191	246	34	<21	<33	36

Monsterlocatie / straatnaam	Monstervoorbehandeling	Monster naam	Zn (1)	Zn (2)	Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	As (1)	As (2)	Cd (1)	Cd (2)
			(mg/kg)									
		S8	1928	1730	209	189	297	254	<24	<23	<33	<33
		S13	236	292	36	48	<42	59	<12	<13	<32	40
		S14	148	142	30	<12	<47	<40	<12	<10	52	<33
		S15	4474	4667	331	349	805	836	<31	<33	<35	47
		S16	2558	2034	149	126	270	181	<21	<19	<34	<33
Husel / Vooreind 1	Gehomogeniseerde monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, gemalen voor de duur van 40 s, 2 minuten meettijd lab XTAC	1B1	267	272	20	24	<40	<41	<9	<10	<31	<33
		2B2	88	85	16	14	<40	<39	<9	<9	33	<32
		4B4	202	212	22	22	45	<43	<10	<11	<32	40
		6B6	62	62	<12	<11	<40	<39	<8	<8	53	<32
		7B7	2743	2317	200	191	457	407	<25	<24	<36	35
		8B8	10772	10302	1067	1076	2286	2329	<60	<59	<38	<39
		9B9	575	662	37	42	51	68	<12	<13	50	53
		10B10	104	97	18	<11	<42	<41	<9	<9	50	38
		11B11	11968	10142	991	990	2217	2121	<56	<59	<38	45
		12B12	291	319	41	43	<42	47	<13	<14	40	<34
Sterksel / Korte Vlaamseweg	Gehomogeniseerde monsters uit het veld, gedroogd bij 105 °C, gemalen voor de duur van 40 s, 2 minuten meettijd lab XTAC	S1	247	283	76	60	52	49	<15	<14	<32	<32
		S2	302	321	74	93	39	42	<15	<17	<31	62
		S4	241	259	45	44	35	<41	<13	<12	<32	<32
		S5	297	358	51	57	35	45	<13	<13	<31	<31
		S6	1581	1735	125	122	141	110	<18	<19	<32	<32
		S8	2134	2299	252	238	260	304	<27	57	<34	39
		S13	399	276	85	51	105	57	<17	<14	36	65
		S14	168	164	22	20	<39	<46	<10	<11	34	60
		S15	4323	4659	433	441	728	784	<36	<37	41	46
		S16	1798	1927	129	125	134	254	<20	<19	<33	<33

D Gemeten Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van de gecertificeerde standaarden

Standaard	Analyse datum	Meet volgorde	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)
SRM 2711	1/6/2005	1	318	1121	<84	<75	<55
SRM 2711	1/6/2005	2	347	1182	125	103	<38
SRM 2711	1/6/2005	3	311	1151	81	99	<36.8
SRM 2711	1/6/2005	4	314	1225	91	140	<37
SRM 2711	1/6/2005	5	344	1258	118	95	47
SRM 2711	22/6/2005	1	348	1116	76	87	<40
SRM 2711	22/6/2005	2	349	1194	108	106	44
SRM 2711	22/6/2005	3	297	1119	119	113	<40
SRM 2711	13/7/2005	1	373	1225	140	<53	<38
SRM 2711	13/7/2005	2	329	1167	100	115	<37
SRM 2711	13/7/2005	3	368	1198	116	83	<38
SRM 2711	13/7/2005	4	356	1219	132	107	39
SRM 2711	13/7/2005	5	6918	5501	3072	658	<62
SRM 2710	1/6/2005	1	6229	4903	2660	632	<38
SRM 2710	1/6/2005	2	6565	5268	2768	595	<39.3
SRM 2710	1/6/2005	3	6792	5437	2940	680	<40
SRM 2710	1/6/2005	4	7203	5807	3054	647	<51
SRM 2710	1/6/2005	5	7250	5790	3112	682	<46
SRM 2710	22/6/2005	1	7385	5775	3008	693	<46
SRM 2710	22/6/2005	2	6816	5631	2950	496	<44
SRM 2710	22/6/2005	3	7165	5530	3014	703	<42
SRM 2710	13/7/2005	1	6868	5592	2933	536	<41
SRM 2710	13/7/2005	2	7214	5699	2896	582	<42
SRM 2710	13/7/2005	3	6655	5370	2881	589	<40
SRM 2710	13/7/2005	4	7312	5836	3067	655	<42
SRM 2710	13/7/2005	5	6918	5501	3072	658	<62
SRM 2709	13/7/2005	1	129	<14	<55	<11	<38

Standaard	Analyse datum	Meet volgorde	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mkg/kg)
SRM 2709	13/7/2005	2	107	42	<53	16	<38
SRM 2709	13/7/2005	3	119	38	<52	<12	<36
SRM 2709	13/7/2005	4	119	40	<53	13	<37
SRM 2709	13/7/2005	5	130	44	<50	<12	<37

E Statistische berekeningen: terugvinding

Parameter	Eis meetbereik (mg.kg)	Werkelijke meetbereik (mg/kg)	Berekende z-waarde	
			SRM 2711	SRM 2710
	20*C _{ag,eis} - interventiewaarde	SRM 2711-2710	SRM 2711	SRM 2710
Zn	400-720	350.4-6952	1.56	0.02
Pb	260-530	1162-5532	1.00	1.70
Cu	100-190	114-2950	0.04	0.02
As	55-80	105-626	0.03	0.06
Cd	8-12	21.8	0.17	-

F Statistische berekeningen: relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie

ALcontrol data					
	n	q	VC_r	$VC_{r,s \tan d}$	gelijkwaardig
As	14	nvt	nvt	0.277	nvt
Cd	13	nvt	nvt	0.256	nvt
Cu	26	nvt	nvt	0.156	nvt
Pb	21	nvt	nvt	0.145	nvt
Zn	27	nvt	nvt	0.105	nvt

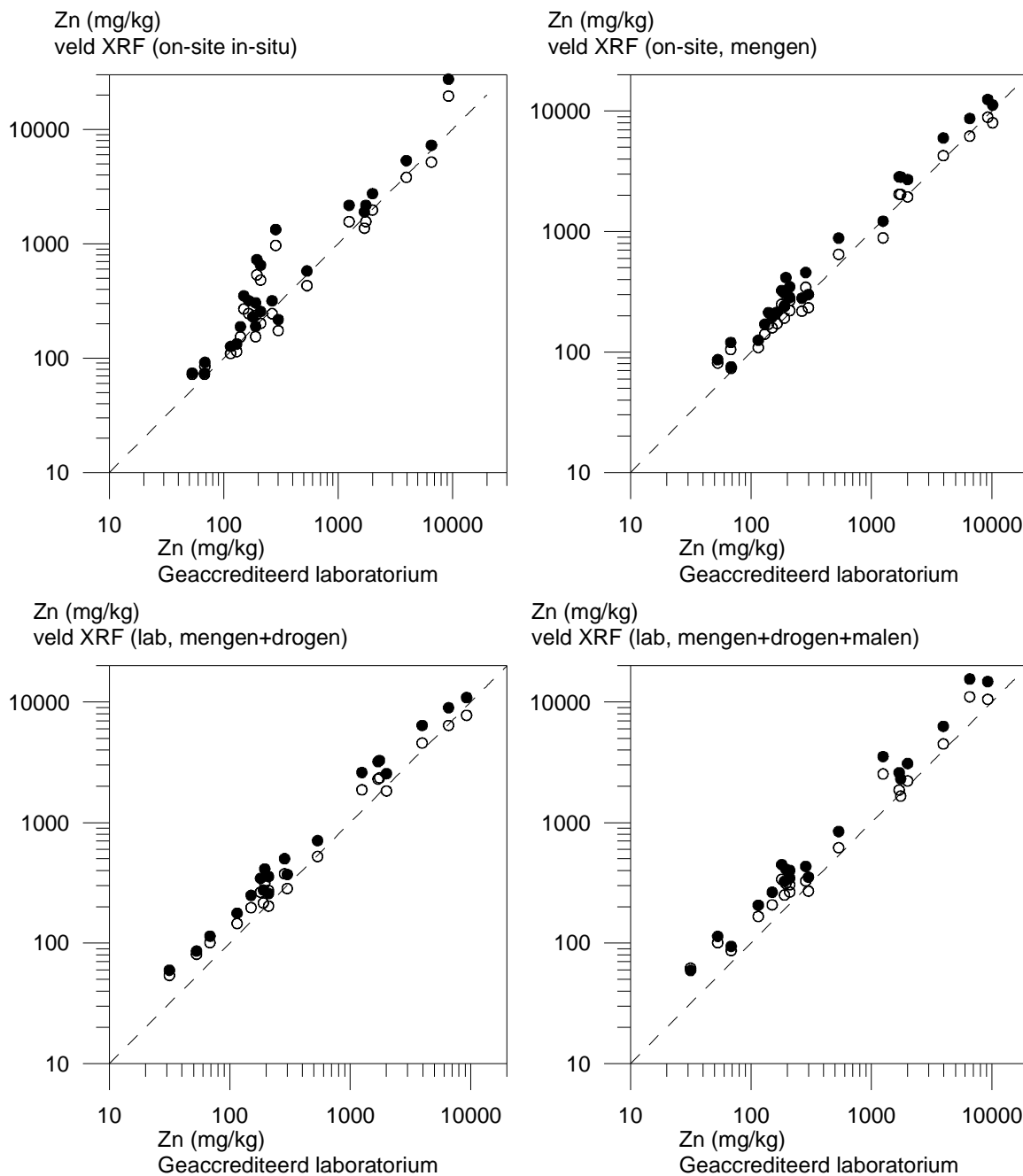
XRF: on-site + mengen					
	n	q	VC_r	$VC_{r,s \tan d}$	gelijkwaardig
As	1	-	-	-	-
Cd	2	-	-	-	-
Cu	11	1.34	0.167	0.156	Ja
Pb	19	1.26	0.216	0.145	nee
Zn	28	1.21	0.111	0.105	Ja

XRF: XTAC lab, mengen + drogen + malen					
	n	q	VC_r	$VC_{r,s \tan d}$	gelijkwaardig
As	0	-	-	-	-
Cd	4	-	-	-	-
Cu	12	1.32	0.189	0.156	Ja
Pb	17	1.27	0.116	0.145	Ja
Zn	20	1.25	0.093	0.105	Ja

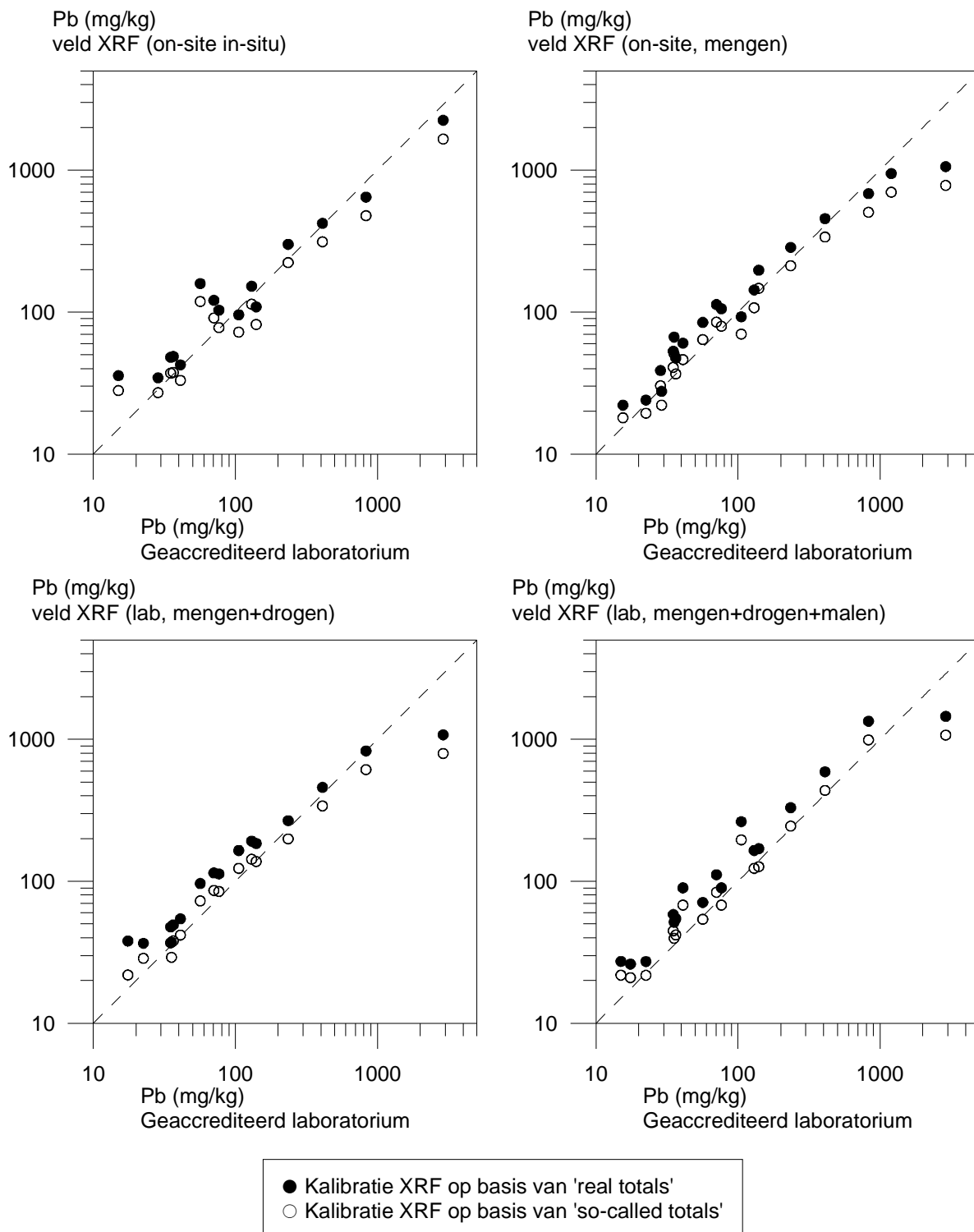
XRF: on site en in situ					
	n	q	VC_r	$VC_{r,s \tan d}$	gelijkwaardig
As	1	-	-	-	-
Cd	5	-	-	-	-
Cu	10	1.35	0.486	0.156	nee
Pb	15	1.29	0.349	0.145	nee
Zn	25	1.23	0.363	0.105	nee

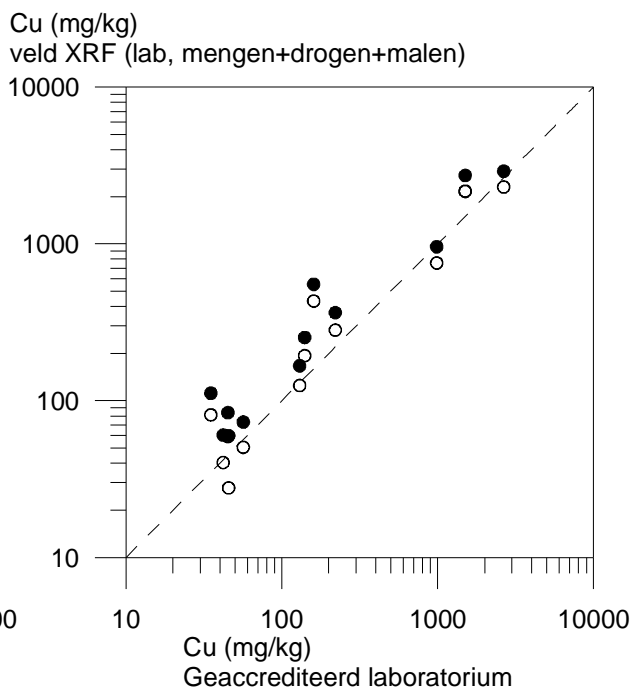
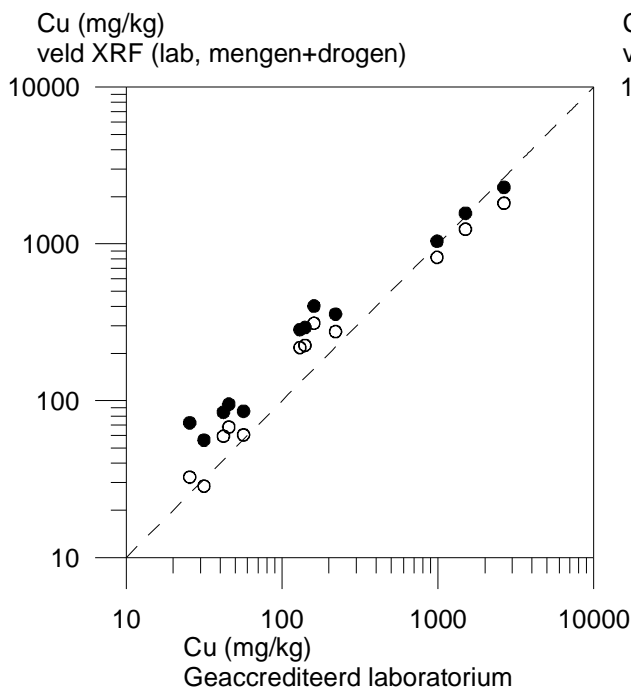
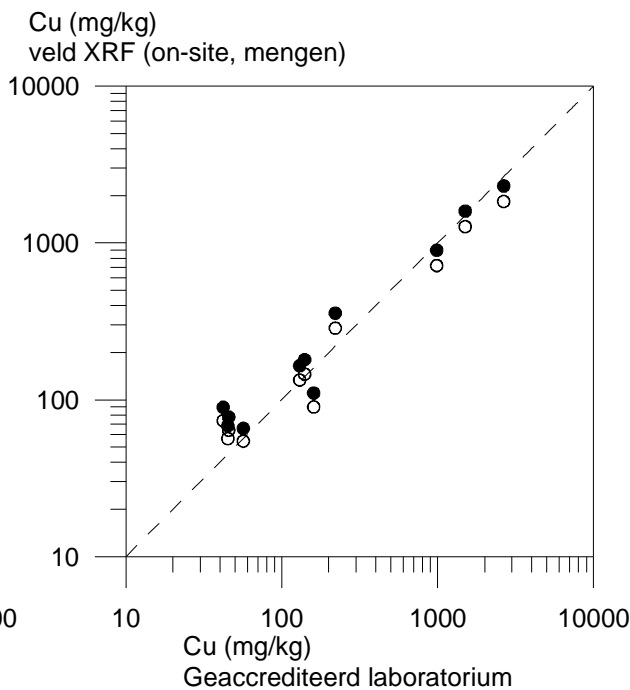
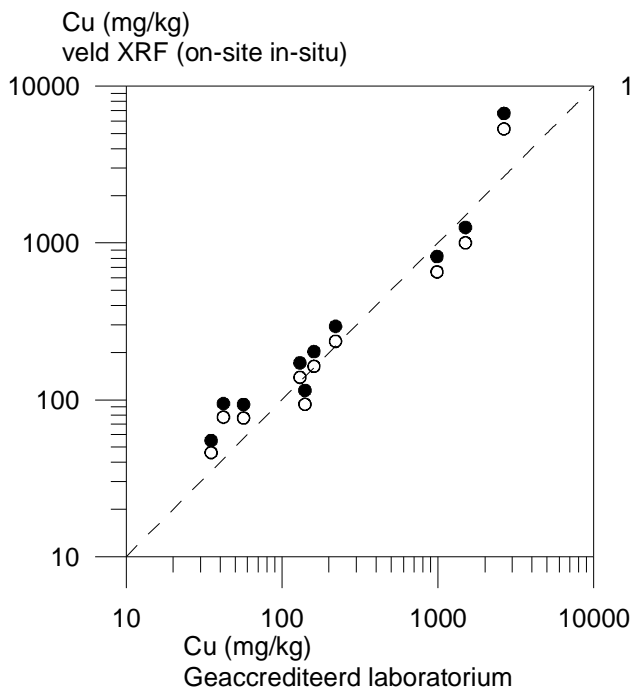
XRF: XTAC lab, mengen + drogen					
	n	q	VC_r	$VC_{r,s \tan d}$	gelijkwaardig
As	0	-	-	-	-
Cd	2	-	-	-	-
Cu	10	1.35	0.197	0.156	Ja
Pb	15	1.29	0.152	0.145	Ja
Zn	19	1.26	0.121	0.105	Ja

G Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten: geaccrediteerd laboratorium versus veld XRF

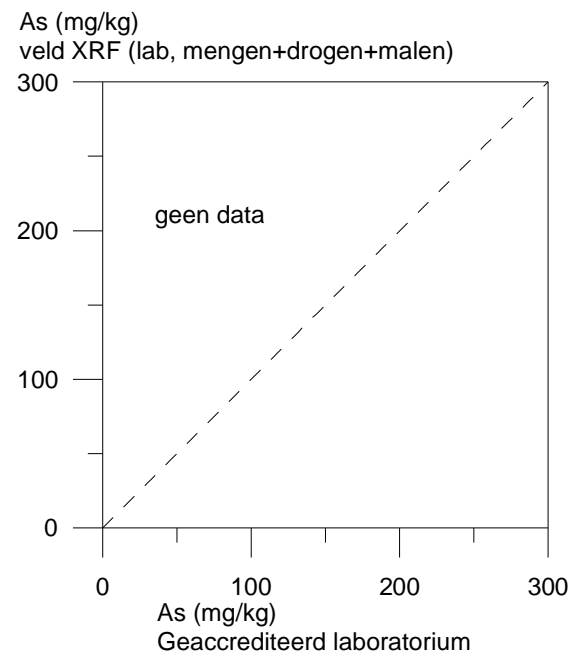
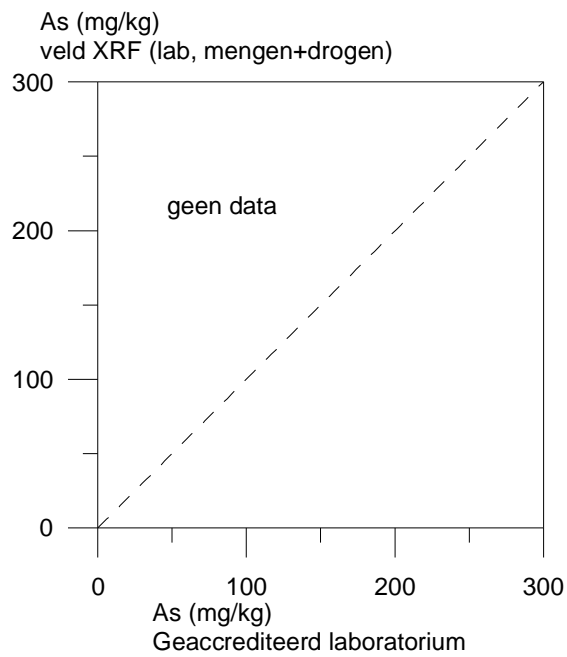
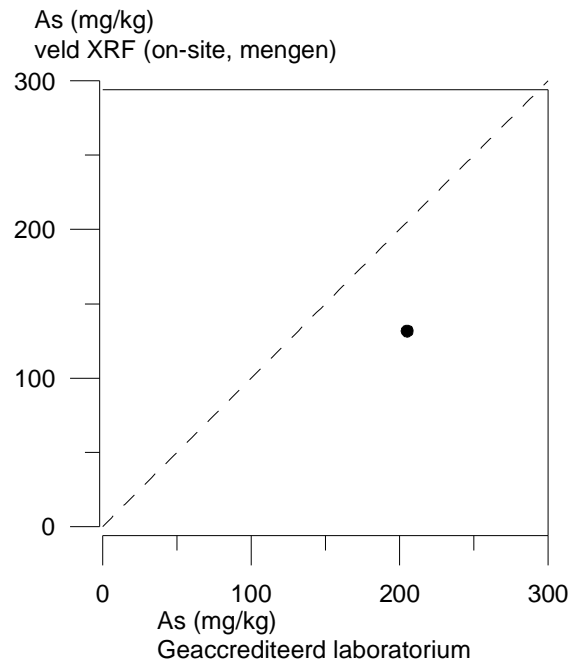
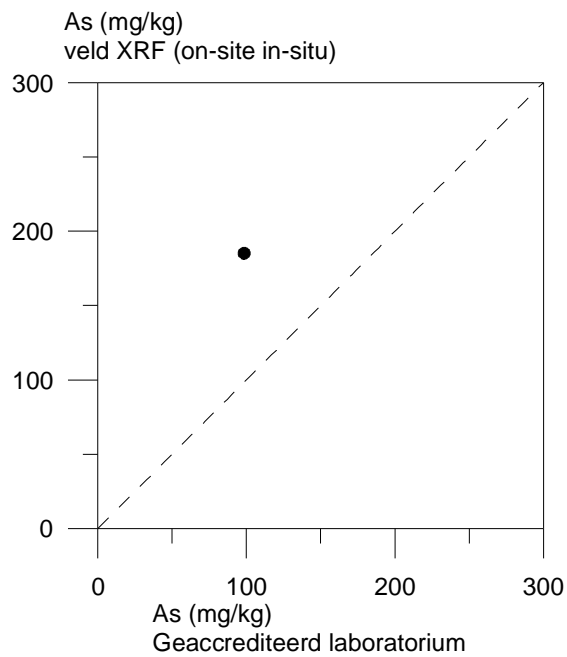


● Kalibratie XRF op basis van 'real totals'
○ Kalibratie XRF op basis van 'so-called totals'

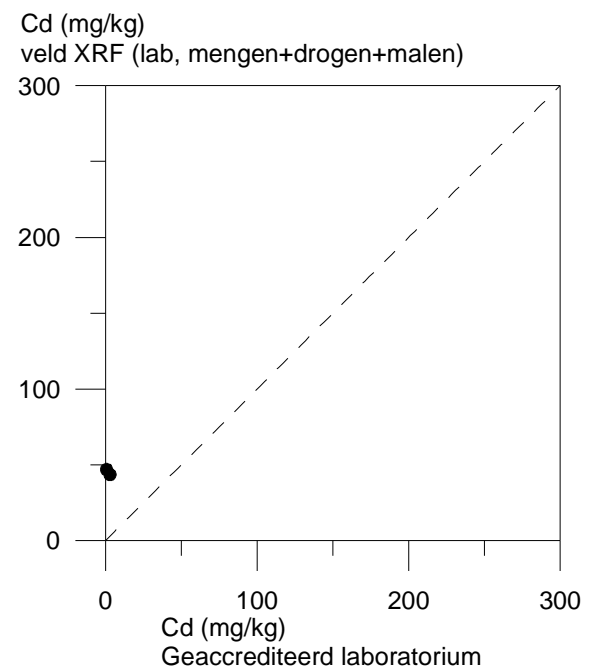
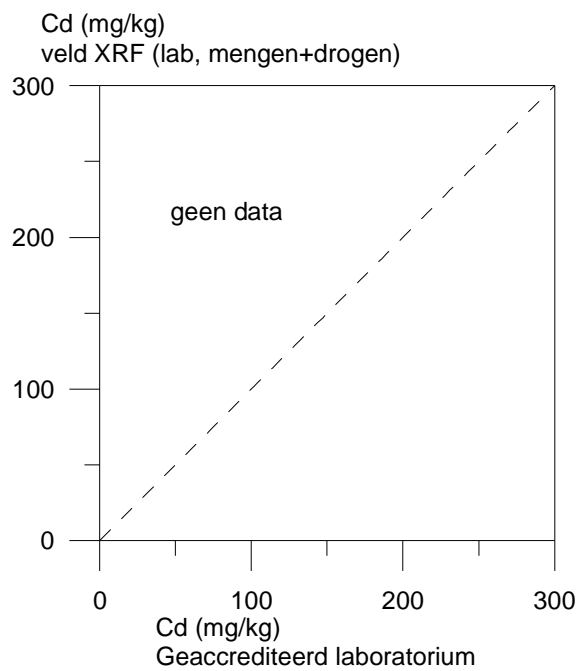
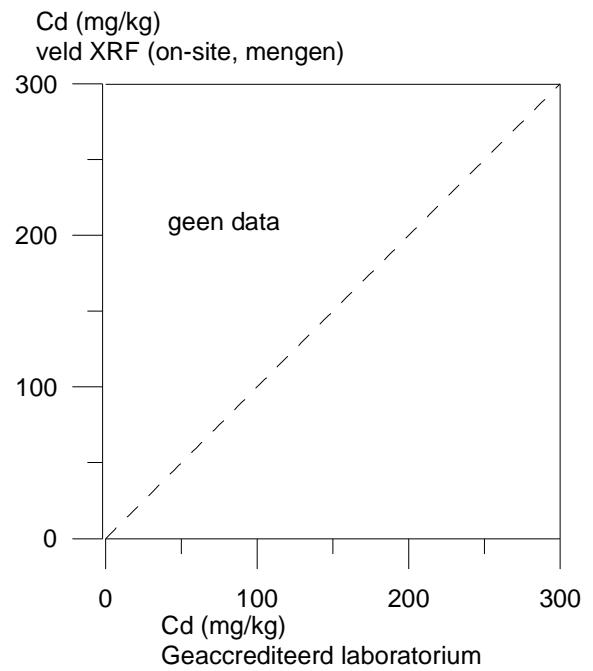
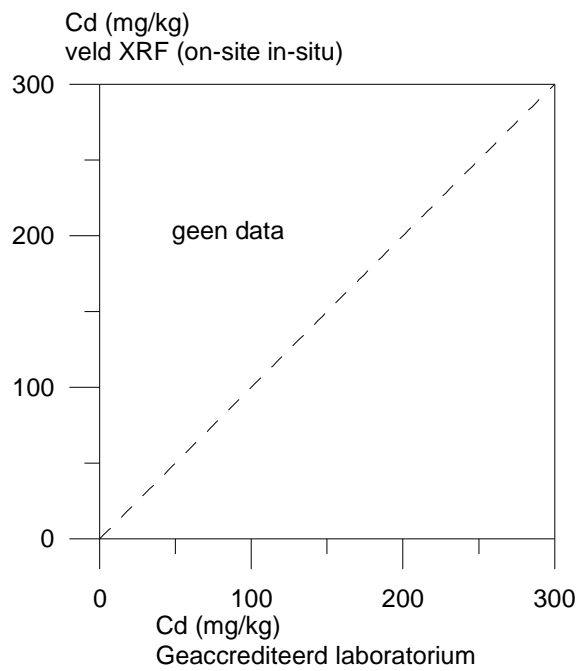




● Kalibratie XRF op basis van 'real totals'
○ Kalibratie XRF op basis van 'so-called totals'



● Kalibratie XRF op basis van 'real totals'



● Kalibratie XRF op basis van 'real totals'