

GeoConnect  
Meester Dekkerstraat 4  
1901 PV Castricum  
M 06 25102980

info@geoconnect.nl  
www.geoconnect.nl

## Een vergelijkingsonderzoek

### De inzet van Röntgen Fluorescentie om on-site Zn, Pb, Cu en As gehalten te meten in bodemonsters verontreinigd met zinkassen

GC 09-2007

Datum	Januari 2008
Auteur(s)	N. Walraven
Rapportnummer	GC 09-2007
Oplage	40 (2 <sup>e</sup> herziene druk)
Aantal pagina's	92
Aantal bijlagen	11
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

### Inleiding

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.

### Reeds beschikbare kennis

Middels een proefproject is in de periode 2005-2006 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. Op basis van de resultaten van dit proefproject is geconcludeerd dat:

1. met de veld XRF snel, goedkoop en betrouwbaar Zn, Pb en Cu gehalten in bodemmonsters on-site gemeten kunnen worden voor toetsingsdoeleinden.
2. Met de veld XRF kunnen ook As en Cd gehalten snel en goedkoop gemeten worden. De aantoonbaarheidsgrens is echter te hoog voor toetsingsdoeleinden
3. Analyseresultaten zijn direct bekend en kostenbesparingen voor ABdK kunnen (naar schatting) oplopen tot honderdduizenden Euro's per jaar (afhankelijk van intensiteit van gebruik).

### Kennishiaten

Hoewel de bepalingsgrenzen, terugvinding en herhaalbaarheid voor de bepaling van Zn, Pb, Cu en As gehalten met de veld XRF goed zijn voor de beoogde toepassing zijn er nog wel enkele zaken die verbeterd kunnen worden.

- De beschermingskap van de NITON veld XRF heeft een effect op de meting. Dit effect is pas na afronding van het proefproject (2005-2006) geconstateerd. De firma XTAC heeft de veld XRF opnieuw gekalibreerd met kap om dit probleem te verhelpen. Naar verwachting resulteert dit in een verbetering van de metingen met de veld XRF.
- De Zn, Pb, en Cu gehalten gemeten met de veld XRF zijn gemiddeld hoger zijn dan gemeten in het geaccrediteerde laboratorium (Walraven, 2007). 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 tussen resultaten van de veld XRF en het geaccrediteerde laboratorium hoog is, kan middels 'parametric levelling' gecorrigeerd worden voor dit effect. Het is echter nog onbekend of deze correlatie afhankelijk is van het type veld XRF dat wordt ingezet en van het geaccrediteerde laboratorium waar de referentiemetingen worden verricht.
- Sinds 1 juli 2007 hanteren de geaccrediteerde laboratoria een nieuwe monstervoorbehandeling voor bodemmonsters, AS 3000 genaamd. In het proefproject zijn de monsters nog voorbehandeld volgens de oude richtlijnen voor monstervoorbehandeling (zie NEN 5740). Bij de 'oude' monstervoorbehandeling werden monsters gedroogd, gezeefd over 2mm en ontsloten met versneden koningswater. Conform AS 3000 worden monsters nu gedroogd, niet gezeefd, gemalen en ontsloten met onversneden koningswater. Omdat de monstervoorbehandeling een groot effect kan hebben op de vergelijkbaarheid tussen een meting met een veld XRF en een meting verricht in een geaccrediteerd laboratorium dient opnieuw onderzocht te worden of de Zn, Pb, Cu en As

gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers vergelijkbaar zijn of significant verschillen van de Zn, Pb, Cu en As gehalten bepaald in geaccrediteerde laboratoria op dezelfde monsters.

### **Doelstelling van het onderhavige onderzoek**

Het doel van het onderhavige project is tweeledig:

1. Het afleiden van de correlatie (gelijkwaardigheid) tussen zink-, lood-, koper- en arseengehaltes gemeten in drie geaccrediteerde laboratoria (AS 3000) en zink-, lood-, koper- en arseengehaltes gemeten met drie verschillende veld XRF spectrometers (NITON, OXFORD en INNOV-X). Het valideren van deze correlatie, indien noodzakelijk, op basis van een onafhankelijke set bodemonsters verontreinigd met zinkassen.
2. Bepalen of de correlatie (gelijkwaardigheid) afhankelijk is van de veld XRF die gebruikt is en het geaccrediteerde laboratorium waarmee is vergeleken.

### **Conclusies**

Uit onderhavig onderzoek blijkt het volgende:

#### Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheidsgrenzen (Cag) van de veld XRF spectrometers, uitgaande van een meettijd van 2 minuten, zijn laag genoeg voor het toetsen van Zn, Pb, Cu en As gehalten aan de interventiewaarden in bodems in De Kempen (zowel ‘wonen met siertuin’ als ‘wonen met moestuin’).

#### Terugvinding

De terugvinding van Zn en Cu, bepaald met de drie veld XRF spectrometers, voldoet aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG. Voor Pb voldoet alleen de terugvinding van de NITON veld XRF aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG. De terugvinding van Pb, bepaald met de OXFORD en INNOV-X veld XRF spectrometers, is te hoog. De terugvinding van As, bepaald met de drie veld XRF spectrometers, voldoet niet aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG. De terugvinding is te hoog.

#### Herhaalbaarheid

De herhaalbaarheid van Zn, bepaald met de NITON en OXFORD veld XRF spectrometers, is gelijkwaardig aan de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium in het algemeen (conform NEN 7777).

De herhaalbaarheid van Pb, bepaald met de NITON veld XRF, is gelijkwaardig aan de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium in het algemeen (conform NEN 7777). De herhaalbaarheid van de OXFORD veld XRF voor Pb kon niet worden bepaald omdat er te weinig duploparen beschikbaar waren.

De herhaalbaarheid van Cu en As, bepaald met de NITON en OXFORD veld XRF spectrometers, kon niet worden vastgesteld omdat er te weinig duploparen met een Cu en As gehalte boven Cag gemeten zijn.

De herhaalbaarheid van de INNOV-X veld XRF voor Zn, Pb, Cu en As kan niet worden vastgesteld omdat met de INNOV-X geen duplo's zijn gemeten.

## Gelijkwaardigheid (lineaire regressie)

### 1. Zink

Op basis van de resultaten van de lineaire regressie kan worden geconcludeerd dat de Zn gehalten (hele meetbereik: tot 1100 mg/kg) gemeten met de drie veld XRF spectrometers niet significant verschillen van de Zn gehalten (hele meetbereik: tot 1100 mg/kg) bepaald in de geaccrediteerde laboratoria, met uitzondering van de ALcontrol metingen versus de NITON metingen. Dit betekent dat 'parametric levelling' in principe overbodig is (met uitzondering van de ALcontrol metingen versus de NITON metingen) en hiermee ook de validatie. De waargenomen verschillen tussen beide methodes worden veroorzaakt door de heterogeniteit van de bodemonsters. De verschillen zijn met name het hoogst bij hoge Zn gehalten, hetgeen veroorzaakt wordt door een toename in heterogeniteit wanneer het aantal zinkasdeeltjes toenemen.

Omdat met name het meetbereik tussen Cag en  $1,5 \times I$ -waarde interessant is voor de toetsingsdoeleinden, is besloten om de lineaire regressie ook uit te voeren voor de Zn gehalten tussen Cag en 490 mg/kg, het relevante meetbereik in De Kempen (beperkte meetbereik). Op basis van de resultaten van de lineaire regressie kan geconcludeerd worden dat de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten met de drie veld XRF spectrometers soms significant verschillen van de Zn gehalten (beperkt meetbereik) bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Met name de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF zijn significant hoger dan de Zn gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit wordt met name veroorzaakt door een goede terugvinding (circa 100%) van de NITON veld XRF in combinatie met het feit dat XRF metingen 'real totals' zijn en de laboratoria metingen 'so-called totals'.

Omdat er enkele significante verschillen zijn waargenomen tussen de Zn gehalten (beperkt meetbereik) bepaald met de veld XRF spectrometers en bepaald door de geaccrediteerde laboratoria is 'parametric levelling' toegepast en gevalideerd op basis van een set onafhankelijke monsters. De Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten met de veld XRF spectrometers na 'parametric levelling' verschillen niet significant van de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten door de geaccrediteerde laboratoria. 'Parametric levelling' resulteert in de kleinste fouten en de hoogste correlatie coëfficiënten.

### 2. Lood

Op basis van de resultaten van de lineaire regressie wordt geconcludeerd dat de Pb gehalten gemeten met de NITON veld XRF niet significant verschillen van de Pb gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat 'parametric levelling' in principe overbodig is en hiermee ook de validatie. De Pb gehalten gemeten met de OXFORD en INNOV-X veld XRF verschillen wel significant van de Pb gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door een fout in de interne kalibratie van deze veld XRF spectrometers.

### 3. Koper

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de Cu gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers niet significant verschillen van de Cu gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat 'parametric levelling' in principe overbodig is en hiermee ook de validatie.

### 4. Arseen

Gezien het geringe aantal analyseresultaten voor As boven Cag, verkregen met de veld XRF spectrometers en bepaald door de geaccrediteerde laboratoria, is besloten geen lineaire regressie uit te voeren.

### Valse positieven en valse negatieven

Omdat de XRF methode en de methode die de geaccrediteerde laboratoria hanteren twee onafhankelijk meetmethodes zijn ('real totals' versus 'so-called totals') heeft ABdK zowel de optie om wel of niet te corrigeren voor het verschil in metaalgehalten tussen de veld XRF en het geaccrediteerde laboratorium. Door niet te corrigeren bestaat de kans dat er meer wordt verwijderd dan wettelijk noodzakelijk is (hogere saneringskosten). De kans op valse negatieven ('vies' volgens geaccrediteerd laboratorium, 'schoon' volgens veld XRF) is echter gering. Door wel te corrigeren, hoeft minder te worden afgegraven, maar neemt de kans op valse negatieven toe.

#### 1. Zink

Er komen meer valse positieven voor dan valse negatieven. Dat komt omdat met de XRF spectrometers 'real totals' worden gemeten en in de geaccrediteerde laboratoria 'so-called totals'. Er zijn slechts 2 valse negatieven gemeten. In beide gevallen staat het valse negatief slechts in relatie tot 1 laboratorium. Dit betekent dat als de desbetreffende monsters geheranalyseerd zouden worden door één van de andere twee laboratoria er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

Het aantal valse positieven neemt af (zonder effect te hebben op het aantal valse negatieve) als 'parametric levelling' wordt toegepast.. Parametric levelling heeft dus een corrigerend effect op de 'overschatting' van de veld XRF spectrometers.

#### 2. Lood

Er is alleen sprake van valse negatieven. De valse negatieven staan in relatie tot slechts 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als de desbetreffende monsters geheranalyseerd zouden worden door één van de andere laboratoria, er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

#### 3. Koper

Er komen ongeveer evenveel valse negatieven als valse positieven voor. In de meeste gevallen staan de valse negatieven in relatie tot 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als deze monsters geheranalyseerd zouden worden door één van de andere laboratoria, er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

Er is echter ook een monster waarbij volgens de veld XRF (OXFORD en INNOV-X) het Cu gehalte lager is dan de interventiewaarde terwijl het Cu gehalte volgens alle drie de geaccrediteerde laboratoria hoger is dan de interventiewaarde (vals negatief).

#### 4. Arseen

Er is alleen sprake van valse negatieven. De valse negatieven staan in relatie tot slechts 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als de desbetreffende monsters geheranalyseerd zouden worden door één van de andere laboratoria, er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

### Invloed van het merk veld XRF spectrometers en de geaccrediteerde laboratoria op de correlatie (gelijkwaardigheid)

Op basis van de resultaten van de lineaire regressie kan worden geconcludeerd dat de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten met de veld XRF spectrometers na 'parametric levelling' niet significant verschillen van de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten door de geaccrediteerde laboratoria. Zonder 'parametric levelling' zijn alleen de Zn gehalten (beperkte meetbereik) bepaald met de OXFORD en INNOV-X veld XRF spectrometers niet significant verschillend van de geaccrediteerde laboratoria. De Zn gehalten (beperkte meetbereik) bepaald met de NITON veld XRF verschillen – zonder 'parametric levelling' – significant van de Zn gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat de vergelijkbaarheid van de veld XRF spectrometers met de geaccrediteerde laboratoria afhankelijk is van het

merk veld XRF dat is gebruikt. Dit hangt weer samen met de terugvinding van de ingezette veld XRF. De hoogste Zn gehalten worden gemeten met de veld XRF van NITON, gevolgd door INNOV-X en OXFORD.

Niet elke veld XRF spectrometer voldoet aan de gestelde eisen voor terugvinding. Zo is de terugvinding van Pb, bepaald met de OXFORD en INNOV-X veld XRF, te hoog. Dit betekent dat ook de terugvinding afhankelijk is van het merk veld XRF.

Uit de lineaire regressie komt ook naar voren dat de zware metaalgehalten (met name Zn) afhankelijk zijn van het geaccrediteerde laboratorium waar ze gemeten zijn. Bij de geaccrediteerde laboratoria worden bijvoorbeeld de hoogste Zn gehalten gemeten door de provincie Limburg, gevolgd door Envirocontrol en ALcontrol. Een statistische vergelijking van de meetresultaten van de drie geaccrediteerde laboratoria valt echter buiten de scope van dit onderzoek.





## Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>10</b>
1.1	Probleemstelling	10
1.1.1	Huidige situatie	10
1.1.2	Verbeterde situatie	10
1.1.3	Kennishiaten en verbeteropties (onderzoeksvragen)	11
1.2	Doelstelling	12
<b>2</b>	<b>Achtergrondinformatie</b>	<b>14</b>
2.1	De techniek: Röntgen Fluorescentie	14
<b>3</b>	<b>Onderzoeksopzet</b>	<b>16</b>
3.1	Monstername en monsterselectie	16
3.2	Analyse van de Zn, Pb, Cu en As gehalten	16
3.2.1	Veld XRF	16
3.2.2	Geaccrediteerd laboratorium	17
3.3	Statistische berekeningen	17
3.3.1	Aantoonbaarheidsgrens	17
3.3.2	Nauwkeurigheid (terugvinding)	18
3.3.3	Precisie (herhaalbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen)	19
3.3.4	Lineaire regressie (parametric levelling)	19
<b>4</b>	<b>Resultaten en discussie</b>	<b>22</b>
4.1	Zink	22
4.1.1	Aantoonbaarheidsgrens	22
4.1.2	Terugvinding	22
4.1.3	Herhaalbaarheid	24
4.1.4	Lineair regressie (gelijkwaardigheid)	24
4.1.5	Valse negatieven en valse positieven	31
4.2	Lood	32
4.2.1	Aantoonbaarheidsgrens	32
4.2.2	Terugvinding	33
4.2.3	Herhaalbaarheid	34
4.2.4	Lineair regressie (gelijkwaardigheid)	34
4.2.5	Valse negatieven en valse positieven	37
4.3	Koper	38
4.3.1	Aantoonbaarheidsgrens	38
4.3.2	Terugvinding	38
4.3.3	Herhaalbaarheid	40
4.3.4	Lineair regressie (gelijkwaardigheid)	40
4.3.5	Valse negatieven en valse positieven	42
4.4	Arsen	43
4.4.1	Aantoonbaarheidsgrens	43
4.4.2	Terugvinding	44
4.4.3	Herhaalbaarheid	45
4.4.4	Lineair regressie (gelijkwaardigheid)	45
4.4.5	Valse negatieven en valse positieven	46

<b>5</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>48</b>
5.1	Conclusies	48
5.2	Aanbevelingen	51
<b>6</b>	<b>Referenties</b>	<b>52</b>
<b>A</b>	<b>Analysecertificaten:</b>	<b>54</b>
<b>B</b>	<b>Analyseresultaten veld XRF metingen (in mg/kg)</b>	<b>60</b>
<b>C</b>	<b>Bepalingsgrens, terugvinding en relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie</b>	<b>66</b>
<b>D</b>	<b>Lineaire regressie Zn (hele meetbereik)</b>	<b>68</b>
<b>E</b>	<b>Relatieve herhaalbaarheidsstandaardafwijking (%) tussen de verschillende veld XRF spectrometers en de verschillende geaccrediteerde laboratoria</b>	<b>72</b>
<b>F</b>	<b>Kalibratie: lineaire regressie Zn (beperkt meetbereik)</b>	<b>74</b>
<b>G</b>	<b>Validatie: lineaire regressie Zn (beperkt meetbereik)</b>	<b>78</b>
<b>H</b>	<b>Lineaire regressie Pb (hele meetbereik)</b>	<b>82</b>
<b>I</b>	<b>Relatieve herhaalbaarheidsstandaardafwijking (%) tussen de verschillende veld XRF spectrometers en de verschillende geaccrediteerde laboratoria</b>	<b>86</b>
<b>J</b>	<b>Lineaire regressie Cu (hele meetbereik)</b>	<b>88</b>
<b>K</b>	<b>Vergelijking As: Geaccrediteerde laboratoria versus veld XRF spectrometers</b>	<b>92</b>

# 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 bodemonsters in een laboratorium. Als de omvang van de verontreiniging in kaart is gebracht, kan deze worden afgegraven. Tijdens het verwijderingsproces worden ook regelmatig bodemonsters 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. Walraven (2007) heeft echter aangetoond dat de bodemverontreiniging wel effectiever - wat betreft tijd en kosten - kan worden aangepakt. Door het zink-, lood-, koper- en arseengehalte 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<sup>1</sup>. 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

---

<sup>1</sup> Zinkassen bevatten ook verhoogde gehalten aan cadmium. Met de huidige generatie veld XRF is de detectiegrens van Cd echter te hoog voor toetsingsdoeleinden. Cd gehalten zijn echter niet maatgevend in het bodemonderzoek in De Kempen. Als de Zn gehalten lager zijn dan de interventiewaarde dan zijn de Cd gehalten ook lager dan de interventiewaarde. Kortom, Zn gehalten zijn maatgevend in het onderzoek naar bodems verontreinigd met zinkassen. In het onderhavige onderzoek is Cd niet meer meegenomen.

bepaling in het veld met een XRF 45-75% goedkoper (afhankelijk van de mate van gebruik van de XRF) dan labanalyses (Walraven, 2007). Gezien de wettelijke eisen die gesteld worden aan een chemische analyse van een bodemverontreiniging is het misschien nog wel nodig zijn om een aantal monsters in een geaccrediteerd laboratorium te laten analyseren. Omdat het zinkgehalte echter al bekend is, kunnen selectief bodemmonsters naar het laboratorium worden gestuurd, 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. Walraven (2007) heeft berekend dat een kosten besparing van circa 250.000 Euro per jaar kan worden gerealiseerd als er jaarlijks 10% minder grond verontreinigd met zinkassen hoeft te worden afgegraven (conservatieve inschatting). Minder grondverzet is minder kosten.

### 1.1.3 Kennishiaten en verbeteropties (onderzoeksvragen)

Hoewel de bepalingsgrenzen, terugvinding en herhaalbaarheid voor de bepaling van Zn, Pb, Cu en As gehalten met de veld XRF goed zijn voor de beoogde toepassing zijn er nog wel enkele zaken die verbeterd kunnen worden.

- In het onderzoek van Walraven (2007) heeft personeel van XTAC de veld XRF, voorafgaand aan het veldwerk, gekalibreerd met behulp van drie internationale standaarden (SRM 2709, 2710 en 2711). Uit de metingen van de drie standaarden in het veld bleek dat de kalibratie zoals uitgevoerd door het personeel van XTAC niet gelukt was (hiervoor is uiteindelijk wel gecorrigeerd door middel van een externe handmatige kalibratie). Na afronding van het onderzoek van Walraven (2007) bleek de oorzaak hiervan te liggen in het gebruik van de beschermingskap van de XRF. Bij bodemonderzoek raadt XTAC aan om een beschermingskap te gebruiken, waardoor bij eventuele beschadiging van het 'venster' van de XRF, bodemmateriaal niet meteen de röntgenbuis kan contamineren. De beschermingskap bleek echter effect te hebben op de metingen. Door de veld XRF ook eenmalig te kalibreren voor de toepassing 'MET KAP' is dit probleem verholpen.
- De Zn, Pb, en Cu gehalten gemeten met de veld XRF zijn gemiddeld hoger zijn dan gemeten in het geaccrediteerde laboratorium (Walraven, 2007). 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 hoog is (Walraven, 2007), 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 gevalideerd worden op basis van een aantal 'onafhankelijke' monsters. Deze correlatie is afhankelijk van de meetresultaten van het geaccrediteerde laboratorium en de gebruikte veld XRF waarop de vergelijking is gebaseerd. Als er systematische verschillen bestaan tussen de diverse

geaccrediteerd laboratoria in Nederland (en België) en tussen de diverse commercieel beschikbare veld XRF dan is de correlatie laboratorium en veld XRF afhankelijk.

Het is ook mogelijk om de meetresultaten van de veld XRF niet te correleren aan de resultaten van het geaccrediteerde laboratorium. Dit kan echter resulteren in grotere volumes grond die worden verwijderd. Meer grond dan wettelijk noodzakelijk is.

- Sinds 1 juli 2007 hanteren de geaccrediteerde laboratoria een nieuwe monstervoorbehandeling voor bodemmonsters, AS 3000 genaamd. In het proefproject (Walraven, 2007) zijn de monsters nog voorbehandeld volgens de oude richtlijnen voor monstervoorbehandeling (zie NEN 5740). Bij de 'oude' monstervoorbehandeling werden monsters gedroogd, gezeefd over 2mm en ontsloten met versneden koningswater. Conform AS 3000 worden monsters nu gedroogd, niet gezeefd, gemalen en ontsloten met onversneden koningswater. Omdat de monstervoorbehandeling een groot effect kan hebben op de vergelijkbaarheid tussen een meting met een veld XRF en een meting verricht in een geaccrediteerd laboratorium is het raadzaam om opnieuw te onderzoeken of de Zn, Pb, Cu en As gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers vergelijkbaar zijn of significant verschillen van de Zn, Pb, Cu en As gehalten bepaald in geaccrediteerde laboratoria op dezelfde monsters.

## 1.2 Doelstelling

Het doel van dit project is tweeledig:

1. Het afleiden van de correlatie (gelijkwaardigheid) tussen zink-, lood-, koper- en arseengehaltes gemeten in drie geaccrediteerde laboratoria en zink-, lood-, koper- en arseengehaltes gemeten met drie verschillende veld XRF spectrometers. Het valideren van deze correlatie, indien noodzakelijk, op basis van een onafhankelijke set bodemmonsters verontreinigd met zinkassen.
2. Bepalen of de correlatie (gelijkwaardigheid) afhankelijk is van de veld XRF die gebruikt is en het geaccrediteerde laboratorium waarmee is vergeleken.



## 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](http://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. Monstername en monsteselectie;
2. Analyse van de Zn, Pb, Cu en As gehalten van de geselecteerde monsters in drie geaccrediteerde laboratoria en met drie verschillende veld XRF spectrometers;
3. Statistische bewerking van de meetresultaten

### 3.1 Monstername en monsteselectie

De milieuadviesbureaus Geofox-Lexmond en BKK-Bodemadvies hebben op verzoek van GeoConnect bodemmonsters (verontreinigd met zinkassen) terug laten komen van de diverse geaccrediteerde laboratoria waar ze geanalyseerd waren.

Op basis van de analyseresultaten van deze bodemmonsters zijn 50 monsters geselecteerd voor dit onderzoek. Dertig monsters zijn geselecteerd voor de parametric levelling (kalibratie set) en twintig monsters voor de validatie (validatie set). De selectie is gebaseerd op de zinkgehalten van de monsters en op een evenwichtige verdeling binnen het gewenste meetbereik. De zinkgehalten variëren tussen de bepalingsgrens van de veld XRF en 1,5 maal de interventiewaarde van Zn voor standaard bodems (20-1100 mg/kg).

### 3.2 Analyse van de Zn, Pb, Cu en As gehalten

#### 3.2.1 Veld XRF

Het was niet mogelijk om alle XRF leveranciers op dezelfde dagen in het veld bodemmonsters te laten analyseren. Daarom is besloten om de bodemmonsters off-site te analyseren (in het kantoor van BKK Bodemadvies).

Drie leveranciers van veld XRF spectrometers (alleen handheld, geen benchtop), hebben deelgenomen aan dit onderzoek. Dit zijn XTAC (vertegenwoordiger van NITON), INNOV-X en OXFORD. Deze bedrijven hebben respectievelijk de NITON XLt-798, de INNOV-X Alpha-4000 en de OXFORD X-MET3000TXS+ ingezet. De meettijd van de XRF is door alle partijen ingesteld op 120 seconden. De enige voorbehandeling die de bodemmonsters hebben ondergaan is handmatig mengen (homogeniseren van de monsters). De analyses zijn verricht door de veld XRF spectrometers direct op de bodemmonsters te zetten (geen monstercupjes en myler folie gebruikt).

Voorafgaand aan en ter afsluiting van de analyses met de veld XRF zijn vijf internationale standaarden (blank, GSS-1, GSS-6, GSD-3 en GSD-11) gemeten om de kwaliteit van de metingen te controleren en om de terugvinding van de XRF analyse te bepalen. Deze internationale standaarden wijken af van de internationale standaarden die Walraven (2007) heeft gebruikt. In het onderzoek van Walraven (2007) zijn de internationale standaarden SRM 2709, SRM 2710 en SRM 2711 gebruikt. De Zn, Pb, Cu en As gehalten van deze standaarden zijn echter veel hoger dan gewenst is voor de beoogde toepassing. Daarom

zijn nieuwe internationale standaarden geselecteerd waarvan de samenstelling wel overeenkomt met de praktijkmonsters.

De gecertificeerde 'ware' samenstelling van de vijf standaarden is weergegeven in tabel 1.

Parameter	Blank	GSS-1	GSS-6	GSD-3	GSD-11
Zn (mg/kg)	<<	680 ± 11	96,6 ± 2,4	52 ± 2	373 ± 6
Pb (mg/kg)	<<	98 ± 3	314 ± 6	40 ± 2	636 ± 10
Cu (mg/kg)	<<	21 ± 0,6	390 ± 6	177 ± 3	78,6 ± 1,1
As (mg/kg)	<<	33,5 ± 1,7	220 ± 7	17,6 ± 1,1	183 ± 6

**Tabel 1.** Gecertificeerde 'ware' Zn, Pb, Cu en As gehalten van de internationale bodemstandaarden blank, GSS-1, GSS-6, GSD-3 en GSD-11.

Tien monsters zijn ook in duplo geanalyseerd met de NITON en OXFORD veld XRF spectrometers. Dit om de herhaalbaarheid van deze technieken te bepalen

### 3.2.2 Geaccrediteerd laboratorium

Na afronding van de analyses met de drie veld XRF spectrometers zijn de monsters in zijn geheel naar ALcontrol gestuurd. Bij ALcontrol zijn de monsters gedroogd (75°C). Vervolgens zijn de monsters in 4 deelmonsters gesplit met behulp van een rotatieverdelers. Ieder deelnemend geaccrediteerd laboratorium (ALcontrol, Envirocontrol en Provincie Limburg) heeft 50 deelmonsters ontvangen. Het vierde deelmonster is opgeslagen (reserve monster).

ALcontrol, Envirocontrol en het laboratorium van de provincie Limburg hebben de bodemmonsters conform AS3000 voorbehandeld en geanalyseerd.

## 3.3 Statistische berekeningen

Statistische berekeningen zijn uitgevoerd om de aantoonbaarheidsgrens, de nauwkeurigheid en herhaalbaarheid van de veld XRF spectrometers te bepalen, en om de resultaten van de veld XRF spectrometers te vergelijken en indien nodig te koppelen aan de resultaten van de geaccrediteerde laboratoria.

### 3.3.1 Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF spectrometers is op één van de volgende manieren vastgesteld:

1. Indien de aantoonbaarheidsgrens kan worden vastgesteld op basis van bodemmonsters uit de Kempen (praktijkmonsters) met een Zn, P, Cu, As of Cd gehalte lager of om en nabij de detectiegrens, dan is de gerapporteerde fout of deze meting (1STD) vermenigvuldigd met 3 om de aantoonbaarheidsgrens te berekenen.

2. Indien de aantoonbaarheidsgrens niet volgens 1 vastgesteld kan worden, dan wordt de aantoonbaarheidsgrens vastgesteld door de meetresultaten van de 'blanco' te gebruiken. De fout op de blancometingen (1STD) is vermenigvuldigd met 3 om de aantoonbaarheidsgrens te berekenen.
3. Indien de leverancier zelf een aantoonbaarheidsgrens heeft opgegeven welke hoger is dan vastgesteld onder 1 of 2, dan wordt deze gerapporteerd.

### 3.3.2 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  $20 \times C_{ag}$  en 1.0 maal de interventiewaarde.
- Bepaling nauwkeurigheid op voldoende metingen (ten minste 10).

In dit onderzoek zijn onvoldoende metingen verricht op de referentiematerialen (internationale standaarden) om de nauwkeurigheid (terugvinding) goed vast te kunnen stellen (conform AP-04 SG). Walraven (2007) heeft de nauwkeurigheid al vastgesteld conform AP-04 SG en daarom is de terugvinding in dit onderzoek bepaald op basis van een eenvoudige formule (formule 1):

$$dX = \frac{(x_{gem})}{x_{ref}} \times 100 \quad \text{formule 1}$$

Hierbij is;

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

De meetresultaten van de gecertificeerde referentiemonsters kunnen ook gebruikt worden om controlekaarten te maken. Controlekaarten kunnen in het veld gebruikt worden om te bepalen of de veld XRF naar behoren functioneert of dat er sprake is van een technisch mankement / noodzaak tot kalibratie.

### 3.3.3 Precisie (herhaalbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen)

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

Tien meetparen (bodemmonsters) zijn in dit onderzoek met de veld XRF in duplo geanalyseerd.. De herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (relatief) is berekend volgens formule 2 (NEN 7777):

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

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

Bij het berekenen van de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie zijn de gegevens van alle duploparen meegenomen (eventuele uitbijters zijn ook meegenomen).

### 3.3.4 Lineaire regressie (parametric levelling)

Met de veld XRF spectrometers worden 'real totals' gemeten en in het geaccrediteerde laboratorium 'so-called totals'. Met de veld XRF spectrometers worden daarom in het algemeen hogere Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten gemeten dan door de geaccrediteerde laboratoria (Walraven, 2007). De relatie tussen de metaalgehalten gemeten met de NITON veld XRF en de metaalgehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium is echter heel goed, hetgeen is vastgesteld op basis van de hoge correlatie coëfficiënt (Walraven, 2007). Het is daarom mogelijk om de resultaten van de veld XRF spectrometers middels 'parametric levelling' af te stemmen op de resultaten van de geaccrediteerde laboratoria.

Omdat de monstervoorbehandeling van de geaccrediteerde laboratoria sinds kort veranderd is (invoering AS 3000, zal in dit onderzoek nogmaals onderzocht worden of de Zn, Pb, Cu en As gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers vergelijkbaar zijn of significant verschillen van de Zn, Pb, Cu en As gehalten bepaald in geaccrediteerde laboratoria op dezelfde monsters. Dit wordt de **kalibratie** genoemd. Lineaire regressie mag hiervoor gebruikt worden als de resultaten normaal verdeeld zijn en de varianties van de meetresultaten bepaald met de te vergelijken methodes niet significant van elkaar verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval). Voor de kalibratie zijn 30 monsters geselecteerd (label k).

Als blijkt dat de Zn, Pb, Cu en As gehaltes bepaald met de veld XRF spectrometers significant verschillen van de Zn, Pb, Cu en As gehaltes bepaald in de geaccrediteerde laboratoria dan wordt de gevonden correlatie gebruikt om te testen of de resultaten van de veld XRF middels 'parametric levelling' afgestemd kunnen worden op de resultaten van de geaccrediteerde laboratoria. Om dit te testen wordt gebruik gemaakt van een serie onafhankelijke monsters (validatie set) – monsters die niet zijn meegenomen in de kalibratie. Deze stap wordt de validatie genoemd. Voor de validatie zijn 20 monsters geselecteerd (label v).

Indien de Zn, Pb, Cu en As gehaltes bepaald met de veld XRF spectrometers niet significant verschillen van de Zn, Pb, Cu en As gehaltes bepaald in de geaccrediteerde laboratoria dan wordt de 'parametric levelling' niet uitgevoerd.

### **Parametric levelling**

De meest gangbare methode voor parametric levelling van twee analysemethoden die vergelijkbare resultaten opleveren is lineaire regressie.

Parametric levelling 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. Hierbij is gebruik gemaakt van de Shapiro-Wilk's W test. Indien de meetresultaten normaal verdeeld zijn, worden de data zonder bewerkingen verder onderzocht. Indien er sprake is van een lognormale verdeling, worden de meetgegevens log getransformeerd.

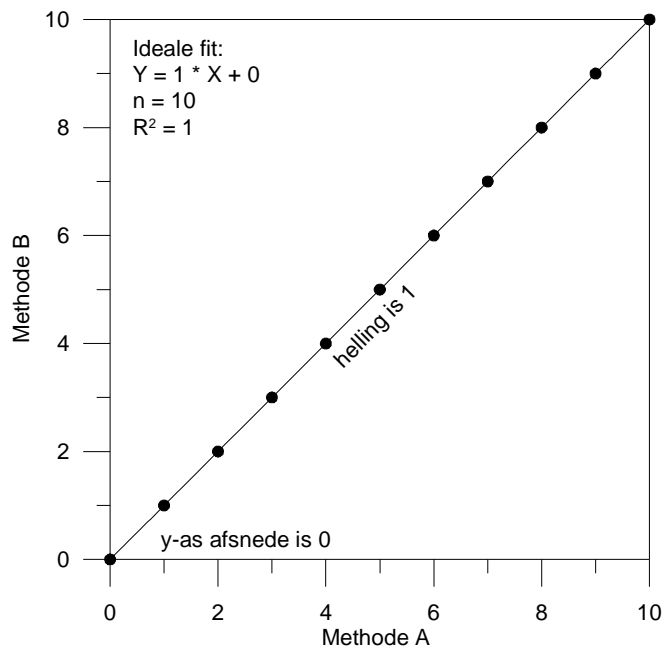
Ad 2. Een F-test (two-tail) is uitgevoerd, volgens de methode beschreven in Miller and Miller (1993), om te bepalen of de variantie van de te vergelijken datasets niet significant van elkaar verschilt.

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

Parametric levelling 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). Alleen de uitbijters die in de onderlinge vergelijkingen tussen a) een veld XRF en de drie geaccrediteerde laboratoria) en b) een geaccrediteerd laboratorium en de drie veld XRF spectrometers continu naar voren komen zijn verwijderd (tenzij anders vermeld in de resultaten en discussie). Lineaire regressie is uitgevoerd met het 'statistical software package' van Excel. In de ideale situatie dat de resultaten met de veld XRF spectrometers exact overeenkomen met de resultaten van de geaccrediteerde laboratoria dan is de helling (b-waarde) van de lineaire regressie 1 en de y-as afsnede (a-waarde) is dan 0 (zie figuur 1).

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 meetresultaten van de veld XRF niet significant verschillend van de meetresultaten 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.



**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.1 t/m A.3 zijn de analysecertificaten van respectievelijk ALcontrol (A.1), Envirocontrol (A.2) en het laboratorium van de Provincie Limburg (A.3) weergegeven. In Bijlage B.1 t/m B.3 zijn de veld XRF analyseresultaten van respectievelijk NITON (B.1), OXFORD (B.2) en Innov-X (B.3) weergegeven.

De resultaten worden hieronder per parameter besproken.

### 4.1 Zink

#### 4.1.1 Aantoonbaarheidsgrens

De rapportagegrens van de geaccrediteerde laboratoria varieert tussen 1,1 en 20 mg/kg (Bijlage C). De aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF spectrometers varieert tussen 8 en 24 mg/kg (Bijlage C). De laagste aantoonbaarheidsgrens, 8 mg/kg, is gerapporteerd door OXFORD (Bijlage B.4). Deze aantoonbaarheidsgrens is echter niet vastgesteld op basis van praktijkmonsters, maar is vastgesteld op basis van de analyse van twee ‘blanco’ standaarden. Het is niet bekend hoe betrouwbaar deze waarde is in relatie tot praktijkmonsters. De aantoonbaarheidsgrenzen vastgesteld op basis van de meetgegevens van NITON en INNOV-X zijn geen vaste waarden, maar zijn afhankelijk van de matrix van het bodemonsters en de meettijd. De aantoonbaarheidsgrenzen van NITON en INNOV-X, voor en meettijd van 2 minuten, zijn zeer vergelijkbaar en variëren van 18-24 mg/kg voor Zn bepaald met de NITON veld XRF en van 18-21 mg/kg voor Zn bepaald met de INNOV-X veld XRF.

De aantoonbaarheidsgrenzen van de veld XRF spectrometers zijn over het algemeen hoger dan de rapportagegrens voor Zn van de geaccrediteerde laboratoria, 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 spectrometers kan in het kader van bodemonderzoek aangetoond worden of het Zn gehalte hoger of lager is dan de streef- of interventiewaarde.

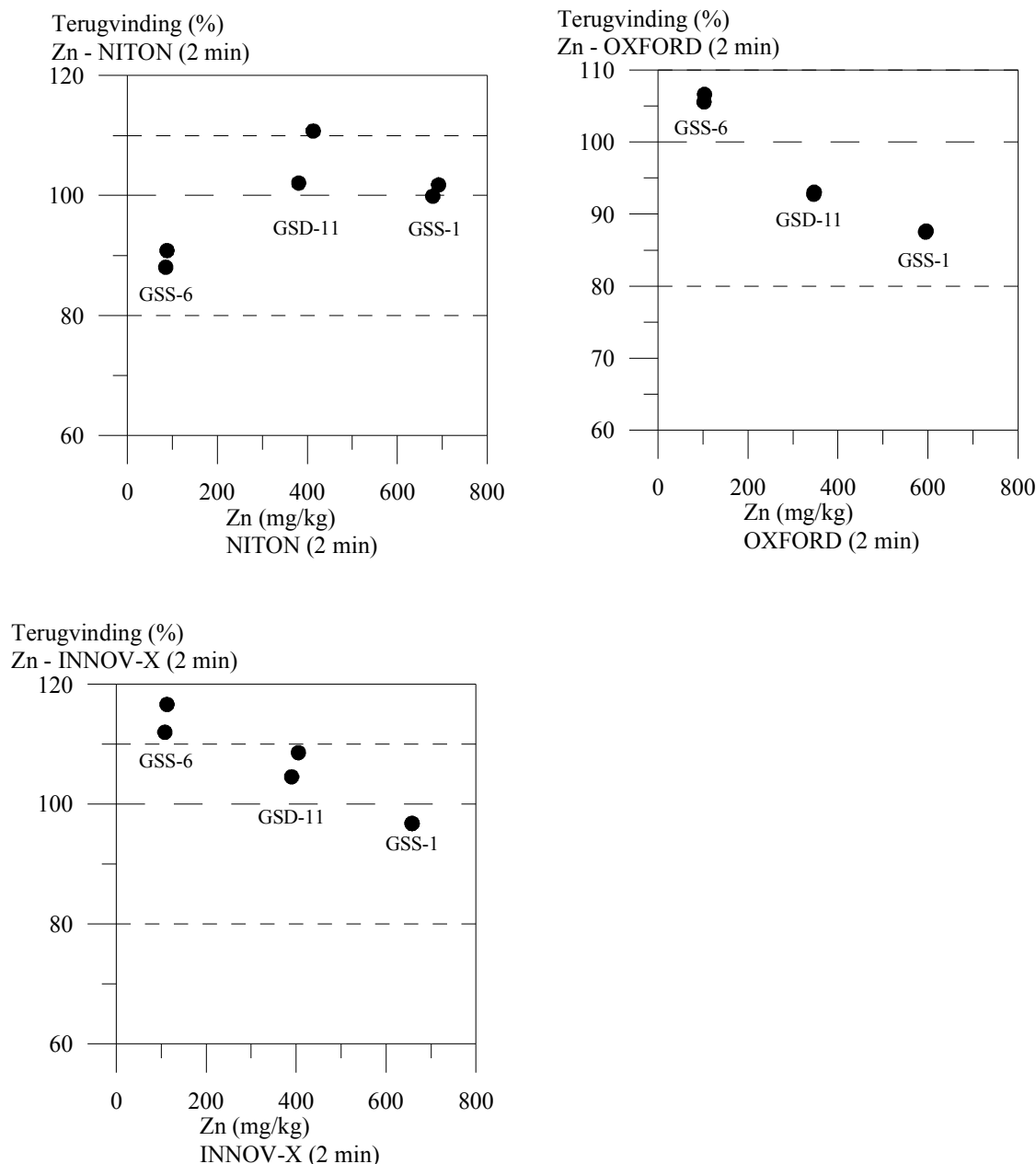
Projectbureau ‘Actief Bodembeheer de Kempen’ gebruikt de interventiewaarde van zink als teruganeerwaarde. Door het lage lutum- en humusgehalte van de bodem in De Kempen is de interventiewaarde van zink in de Kempen circa 327 mg/kg (op basis van 3% lutum en 3% humus: zowel ‘wonen met siertuin’ als ‘wonen met moestuin’). Dit is beduidend lager dan de interventiewaarde van zink in standaard bodems. Desalniettemin zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van de veld XRF spectrometers laag genoeg om de Zn gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers te gebruiken voor toetsingsdoeleinden.

#### 4.1.2 Terugvinding

De terugvinding van de veld XRF spectrometers is bepaald aan de hand van gecertificeerde standaarden (zie paragraaf 3.3.2) waarvan het Zn gehalte varieert van 96,6 tot 680 mg/kg. De terugvinding van de diverse veld XRF spectrometers is weergegeven in figuur 2.

In figuur 2 is te zien dat de terugvinding van de Zn gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten varieert van 88% tot 117%. In AP-04 SG wordt gesteld dat de terugvinding van Zn in bodemonsters bij een gehalte variërend tussen  $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde (400-720 mg/kg)

moet liggen tussen 80% en 110%. De gecertificeerde standaard GSS-1 heeft een Zn gehalte van 680 mg/kg en voldoet hiermee aan de eis die door AP-04 gesteld wordt aan het Zn gehalte ( $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde). De terugvinding van de Zn gehalten in de gecertificeerde standaard GSS-1 bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten varieert van 88% tot 102%. Met andere woorden de terugvinding van Zn bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten voldoet aan de gestelde eisen.



**Figuur 2.** Terugvinding van Zn gehalten in bodemmonsters bepaald met veld XRF spectrometers.

In figuur 2 is te zien dat de veld XRF spectrometers van OXFORD en INNOV-X bij toenemende Zn gehalten een afname in de terugvinding vertonen. Met andere woorden de terugvinding is afhankelijk van



het Zn gehalte van de gecertificeerde standaarden. In paragraaf 4.1.4 wordt nader besproken of dit effect heeft op de analyse van praktijkmonsters.

Verder wordt opgemerkt dat met de veld XRF spectrometers 'real totals' worden gemeten en met de methode gehanteerd in de geaccrediteerde laboratoria 'so-called totals'. Walraven (2007) heeft in 2006 ook de terugvinding van een geaccrediteerd laboratorium bepaald aan de hand van 3 internationale standaarden die door het geaccrediteerde laboratorium in 10-voud zijn gemeten. Het Zn gehalte van de 3 internationale standaarden was gemiddeld 17% (SRM 2709), 29% (SRM 2710) en 21% (SRM 2711) lager dan de 'ware' Zn gehalten van de standaarden. 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).

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de terugvinding van Zn voor de drie veld XRF spectrometers voldoet aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG.

#### 4.1.3 Herhaalbaarheid

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (als maat voor de herhaalbaarheid) van de Zn bepaling van de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers is weergegeven in Bijlage C. De herhaalbaarheid van de INNOV-X veld XRF kon niet bepaald worden omdat INNOV-X (door tijdgebrek) de 10 duplo's niet geanalyseerd heeft.

De herhaalbaarheid van de veld XRF spectrometers varieert van 12% tot 15%. Dit komt overeen met de herhaalbaarheid zoals vastgesteld door de geaccrediteerde laboratoria ALcontrol (16%) en Envirocontrol (14%) en voldoet aan de eisen zoals gesteld door NEN 7777 (gelijkwaardigheid herhaalbaarheid). Alleen het geaccrediteerde laboratorium van de provincie Limburg scoort beduidend beter met een herhaalbaarheid van 6%. De reden hiervoor is onbekend.

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de herhaalbaarheid van Zn voor de NITON en OXFORD veld XRF spectrometers gelijkwaardig is aan de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium in het algemeen (conform NEN 7777).

#### 4.1.4 Lineair regressie (gelijkwaardigheid)

In paragraaf 4.1.4.1 is de kalibratie en/of validatie uitgevoerd voor monsters met een Zn gehalte variërend van >Cag tot 1100 mg/kg en in paragraaf 4.1.4.2 voor monsters met een Zn gehalte van >Cag tot 490 mg/kg.

##### 4.1.4.1 Hele meetbereik (>Cag - 1100 mg/kg)

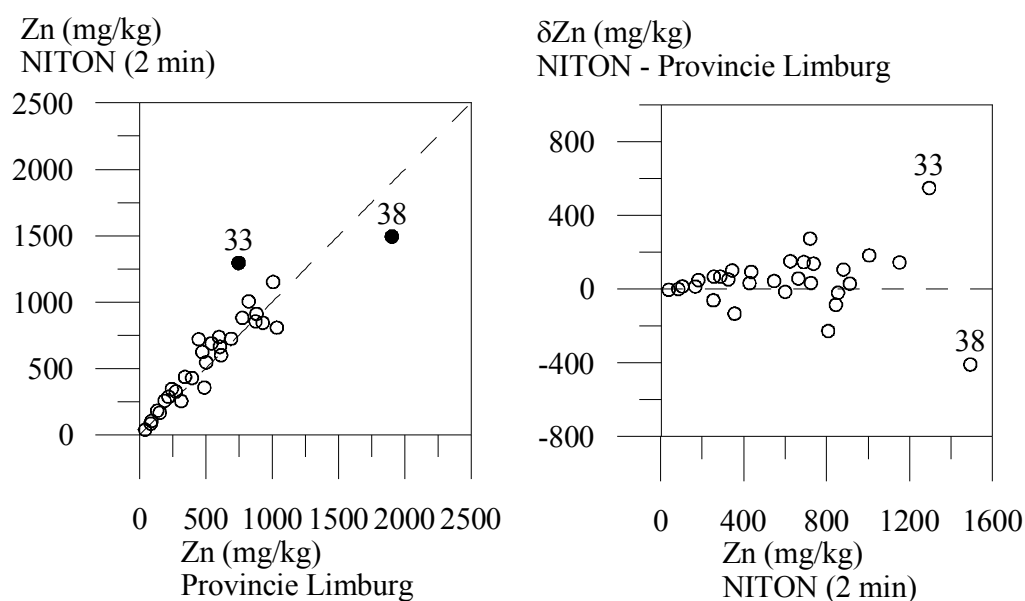
#### **Kalibratie**

Bij de geaccrediteerde laboratoria zijn monster 25 en 38 (Alcontrol), monster 37 (Envirocontrol) en monster 30 en 38 (Provincie Limburg) gekenmerkt als uitbijters. Bij de veld XRF spectrometers zijn monster 33 en 38 (NITON) en monster 33 (INNOV-X) uitbijters. Dit zijn allen monsters met een Zn gehalte groter dan  $1,5 \times I$ -waarde in de bodems in De Kempen (>490 mg/kg).

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 (Shapiro Wilk's W test) blijkt dat er geen aanwijzingen zijn dat de Zn analyses niet normaal verdeeld zijn. De varianties van de Zn data bepaald met de veld XRF

verschillen niet significant van de Zn data bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Hiermee is aan de voorwaarden van lineaire regressie voldaan.

In Bijlage D zijn de resultaten van de lineaire regressie weergegeven. Ter illustratie zijn in figuur 3 de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen de Zn gehalten gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg. Tevens zijn de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen het verschil tussen het Zn gehalte gemeten met de NITON veld XRF en het Zn gehalte gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg ( $\delta\text{Zn}$ ).



**Figuur 3.** Zn gehalte bepaald in het laboratorium van de provincie Limburg (conform AS3000) versus het Zn gehalte bepaald met de NITON veld XRF (hele meetbereik). Zn gehalte bepaald met de NITON veld XRF versus het verschil tussen de NITON veld XRF meting en de laboratorium meting van de provincie Limburg ( $\delta\text{Zn}$ ).

In Bijlage D is te zien er geen significante verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval) zijn, met uitzondering van de ALcontrol metingen versus de NITON metingen, tussen Zn gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers en de Zn gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria. Desalniettemin varieert de standaard fout tussen de 67 en 133 mg/kg (gemiddelde fout over het hele meetbereik). In Bijlage D is te zien dat deze fout (uitgedrukt als  $\delta\text{Zn}$ : verschil tussen veld XRF meting en geaccrediteerd lab meting) het kleinst is in het lage meetbereik en groter wordt met toenemende Zn gehalten. Dit duidt op een heterogene verdeling van zinkassen in de bodem. Hoe meer zinkasdeeltjes in de bodem, hoe groter de heterogeniteit van het monster, hoe groter  $\delta\text{Zn}$ . Indien de heterogeniteit van het bodemmonster de oorzaak is voor de verschillen tussen de Zn gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers en de Zn gehalten gemeten door de geaccrediteerde laboratoria dan zouden deze verschillen ook terug te zien moeten zijn tussen de drie geaccrediteerde laboratoria. Door de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (formule 2) te berekenen tussen de geaccrediteerde laboratoria, tussen de veld XRF spectrometers, en tussen de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers kan dit onderzocht worden.

De relatieve herhaalbaarheidstandaardafwijkingen ( $vc_r$ ) voor Zn zijn weergegeven in Bijlage E. De  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling varieert van 13 tot 20%. Dit is in dezelfde orde grootte als de  $vc_r$  tussen de veld XRF spectrometers onderling: 18 tot 20%. De  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers varieert van 16 tot 24%. Volgens de toetsingscriteria voor de intralaboratoriumherhaalbaarheidstandaardafwijking<sup>2</sup> (NEN 7777) wijken de relatieve herhaalbaarheidstandaardafwijkingen tussen de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers hiermee niet af van de relatieve herhaalbaarheidstandaardafwijkingen van de geaccrediteerde laboratoria onderling. Dit bevestigt de hypothese dat de verschillen in Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium en de veld XRF spectrometers veroorzaakt worden door de heterogeniteit van de bodemmonsters. In Bijlage E is te zien dat de  $vc_r$  tussen de veld XRF spectrometers en de geaccrediteerde laboratoria iets hoger zijn dan tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling. Dit wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt doordat met de veld XRF spectrometers in het algemeen hogere Zn gehalten worden gemeten dan in de geaccrediteerde laboratoria. De reden hiervoor is dat de XRF analyse een 'real total' analyse is en de methode die gebruikt wordt in de geaccrediteerde laboratoria een 'so-called total' analyse.

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de Zn gehalten gemeten met de drie veld XRF spectrometers niet significant verschillen van de Zn gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria, met uitzondering van de ALcontrol metingen versus de NITON metingen. Dit betekent dat 'parametric levelling' in principe overbodig is (met uitzondering van de ALcontrol metingen versus de NITON metingen) en hiermee ook de validatie.

De waargenomen verschillen tussen beide methodes worden veroorzaakt door de heterogeniteit van de bodemmonsters. De verschillen zijn met name het hoogst bij hoge Zn gehalten, hetgeen veroorzaakt wordt door een toename in heterogeniteit wanneer het aantal zinkasdeeltjes toenemen.

#### 4.1.4.2 Beperkt meetbereik (>Cag tot 490 mg/kg)

Omdat met name het meetbereik tussen Cag en  $1,5 \times I$ -waarde interessant is voor de toetsingsdoeleinden, is besloten om de lineaire regressie ook uit te voeren voor de Zn gehalten tussen Cag en 490 mg/kg. De interventiewaarde voor Zn in de bodems in De Kempen is circa 327 mg/kg (op basis van 3% lutum en 3% humus).

### Kalibratie

Monster 37 is soms wel en soms niet een uitbijter. Het Zn gehalte bepaald door Envirocontrol in monster 37 wijkt met name af van alle overige Zn gehalten gemeten in monster 37. Om de resultaten van de verschillende meetmethoden op dezelfde manier met elkaar te kunnen vergelijken is monster 37 in de kalibratie (lineaire regressie beperkt meetbereik) niet meegenomen.

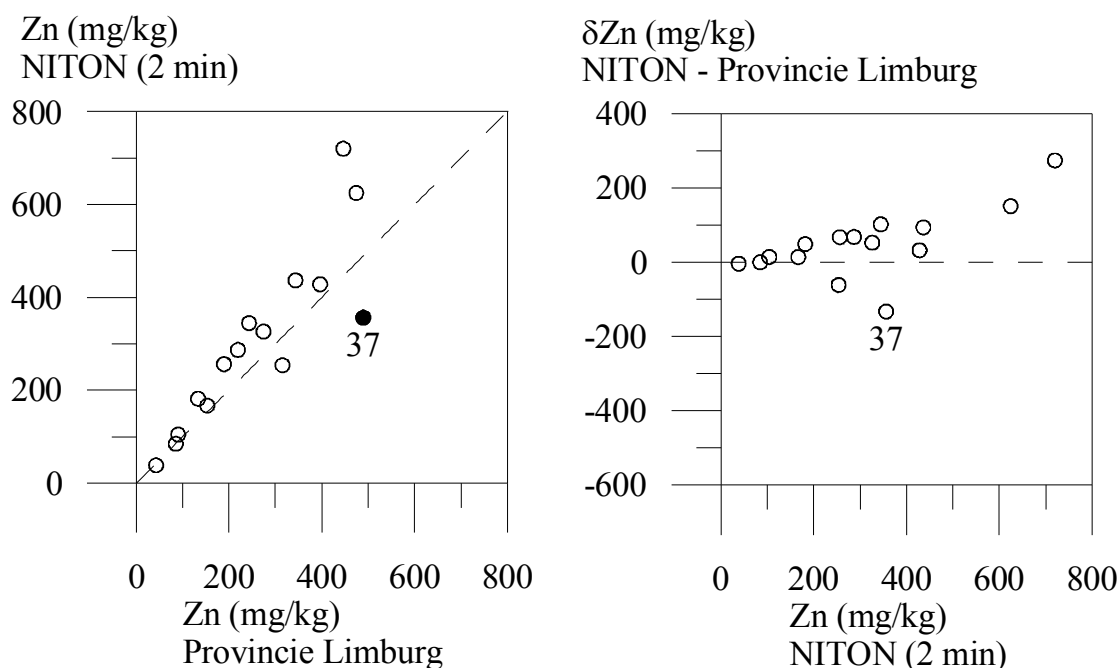
<sup>2</sup> Intralaboratoriumherhaalbaarheidstandaardafwijking: Dit is de herhaalbaarheidstandaardafwijking zoals bepaald binnen 1 laboratorium. Dit geldt dus niet per definitie voor herhaalbaarheidstandaarddeviaties tussen verschillende laboratoria (lees: meettechnieken). Desalniettemin is de formule voor de intralaboratoriumherhaalbaarheidstandaardafwijking toch gebruikt om inzicht te krijgen in de variatie tussen de verschillende meettechnieken (XRF en lab methode). Als criterium geldt:

$vc_r \leq q \times vc_{r,s \tan d}$ . Waarbij  $vc_{r \text{ stand}}$  de maximale  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria is,  $q$  is afhankelijk van het aantal waarnemingen en  $vc_r$  is de toelaatbare herhaalbaarheidstandaardafwijking voor de combinatie geaccrediteerd laboratorium / veld XRF spectrometer. Bijvoorbeeld  $vc_{r, \text{ stand}}$  is 20% (Alcontrol-Envirocontrol, Bijlage E),  $q=1,21$  voor 30 waarnemingen, dus de  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers dient  $\leq 0,24$ . Dit is het geval voor de Zn bepalingen (hele meetbereik; Bijlage E).

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 (Shapiro Wilk's W test) blijkt dat er geen aanwijzingen zijn dat de Zn analyses niet normaal verdeeld zijn. De varianties van de Zn data bepaald met de veld XRF verschillen niet significant van de Zn data bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Hiermee is aan de voorwaarden van lineaire regressie voldaan.

In Bijlage F zijn de resultaten van de lineaire regressie weergegeven van het beperkte meetbereik. De lineaire regressie is zowel uitgevoerd voor de functie  $y=bx+a$  als voor  $y=bx$  (door oorsprong). Er is gekozen om de lineaire regressie ook uit te voeren door te 'fitten' door de oorsprong omdat de verschillen tussen de veld XRF meting en de lab meting met name bij hoge Zn gehalten voorkomen (Bijlage D). In het lage meetbereik zijn de verschillen tussen beide methodes gering. Bovendien kan 'parametric levelling' op basis van  $y=bx+a$  resulteren in negatieve Zn gehalten in het lage meetbereik.

Ter illustratie zijn in figuur 4 de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen de Zn gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg. Tevens zijn de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen het verschil tussen het Zn gehalte gemeten met de NITON veld XRF en het Zn gehalte gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg ( $\delta Zn$ ).



**Figuur 4.** Zn gehalte bepaald in het laboratorium van de provincie Limburg (conform AS3000) versus het Zn gehalte bepaald met de NITON veld XRF (beperkt meetbereik). Zn gehalte bepaald met de NITON veld XRF versus het verschil tussen de NITON veld XRF meting en de laboratorium meting van de provincie Limburg ( $\delta Zn$ ).

In Bijlage F is te zien dat de Zn gehalten gemeten met de OXFORD en INNOV-X veld XRF niet significant verschillen van de Zn gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria (op basis van  $y=bx+a$ ). Het Zn gehalte gemeten met de NITON veld XRF verschilt niet significant van het Zn gehalte gemeten door Envirocontrol (op basis van  $y=bx+a$ ). De Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF daarentegen verschillen significant van de Zn gehalten gemeten door ALcontrol en door het laboratorium van de provincie Limburg (op basis van  $y=bx+a$ ). De Zn gehalten bepaald met de NITON veld XRF zijn

over het algemeen hoger dan de Zn gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. De oorzaak hiervoor kan niet alleen liggen in het feit dat met de veld XRF 'real totals' worden gemeten en door de geaccrediteerde laboratoria 'so-called' totals, want dan zouden met de veld XRF spectrometers van OXFORD en INNOV-X ook significant hogere Zn gehalten gemeten moeten zijn, en dat is niet het geval. Het feit dat met de OXFORD veld XRF geen significant hogere Zn gehalten worden gemeten dan door de geaccrediteerde laboratoria kan komen doordat de terugvinding van Zn met de OXFORD veld XRF lager is dan 100% (circa 90%)(GSD-11), terwijl de terugvinding van Zn met de NITON veld XRF circa 100% is (GSD-11). Dit is echter niet het geval voor de INNOV-X veld XRF. De terugvinding van Zn met de INNOV-X veld XRF is iets hoger dan 100% (GSD-11). Het blijft dus nog onduidelijk waarom met de INNOV-X veld XRF geen significant hogere Zn gehalten worden gemeten dan in de geaccrediteerde laboratoria en met de NITON veld XRF wel.

In Bijlage F is ook te zien dat de Zn gehalten gemeten met de OXFORD en INNOV-X veld XRF niet significant verschillen van de Zn gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria (op basis van  $y=bx$ ), met uitzondering van INNOV-X versus Alcontrol. De Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF daarentegen verschillen significant van de Zn gehalten gemeten door de geaccrediteerde laboratoria ( $y=bx$ ). De Zn gehalten bepaald met de NITON veld XRF zijn over het algemeen hoger dan de Zn gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. De oorzaak hiervoor kan niet alleen liggen in het feit dat met de veld XRF 'real totals' worden gemeten en door de geaccrediteerde laboratoria 'so-called' totals, want dan zouden met de veld XRF spectrometers van OXFORD en INNOV-X ook significant hogere Zn gehalten gemeten moeten zijn, en dat is niet het geval. Het feit dat met de OXFORD veld XRF geen significant hogere Zn gehalten worden gemeten dan door de geaccrediteerde laboratoria kan komen doordat de terugvinding van Zn met de OXFORD veld XRF lager is dan 100% (circa 90%)(GSD-11), terwijl de terugvinding van Zn met de NITON veld XRF circa 100% is (GSD-11). Dit is echter niet het geval voor de INNOV-X veld XRF. De terugvinding van Zn met de INNOV-X veld XRF is iets hoger dan 100% (GSD-11). Het blijft dus nog onduidelijk waarom met de INNOV-X veld XRF geen significant hogere Zn gehalten worden gemeten dan in de geaccrediteerde laboratoria en met de NITON veld XRF wel.

In Bijlage F is te zien dat lineaire regressie op basis van  $y=bx$  resulteert in de hoogste correlatie coëfficiënten ( $R^2$ ) en de laagste standaard fout. De standaard fout varieert tussen 49 en 79 mg/kg (gemiddelde fout binnen het beperkte meetbereik) en is beduidend lager dan de standaard fout binnen het gehele meetbereik (Bijlage D). Dit bevestigt opnieuw de hypothese dat de spreiding in de gemeten Zn gehalten met name wordt veroorzaakt door de heterogeniteit van de zinkverontreiniging. Voor het beperkte meetbereik zijn ook de relatieve herhaalbaarheidstandaardafwijkingen ( $vc_r$ ) berekend. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Bijlage E. De  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling varieert van 12 tot 17%. Dit is in dezelfde orde grootte als de  $vc_r$  tussen de veld XRF spectrometers onderling: 11 tot 19%. De  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers varieert van 14 tot 26%. Volgens de toetsingscriteria voor de intralaboratoriumherhaalbaarheidsstandaardafwijking<sup>3</sup> (NEN 7777) wijken de relatieve herhaalbaarheid-standaardafwijkingen tussen de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers hiermee niet af van de relatieve herhaalbaarheidstandaardafwijkingen van de geaccrediteerde laboratoria onderling, met uitzondering van NITON versus Alcontrol en Envirocontrol. Dit bevestigt de hypothese dat de verschillen in Zn gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium en de veld XRF spectrometers veroorzaakt worden door de heterogeniteit van de bodemmonsters. In Bijlage E is te zien dat de  $vc_r$  tussen de veld XRF spectrometers en de geaccrediteerde laboratoria (beperkt meetbereik) iets hoger zijn dan tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling (met name NITON versus Alcontrol en Envirocontrol). Dit wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt doordat met de veld XRF spectrometers in het algemeen hogere Zn gehalten worden gemeten dan in de geaccrediteerde laboratoria.

De reden hiervoor is dat de XRF analyse een ‘real total’ analyse is en de methode die gebruikt wordt in de geaccrediteerde laboratoria een ‘so-called total’ analyse.

Omdat er enkele significante verschillen zijn waargenomen tussen de Zn gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers en bepaald door de geaccrediteerde laboratoria is besloten om ‘parametric levelling’ toe te passen en dit te valideren op basis van de set onafhankelijke monsters. De ‘parametric levelling’ is verricht op basis van de resultaten van de  $y=bx$  regressie. Hiervoor is gekozen omdat a) de hoogste correlatie coëfficiënten en de laagste standaard fouten hierbij zijn vastgesteld, b) dit geen negatieve Zn gehalten oplevert en c) dit beter aansluit bij de reden dat de Zn gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers verschillen van de Zn gehalten geaccrediteerde laboratoria (‘real totals’ versus ‘so-called totals’).

### **Validatie**

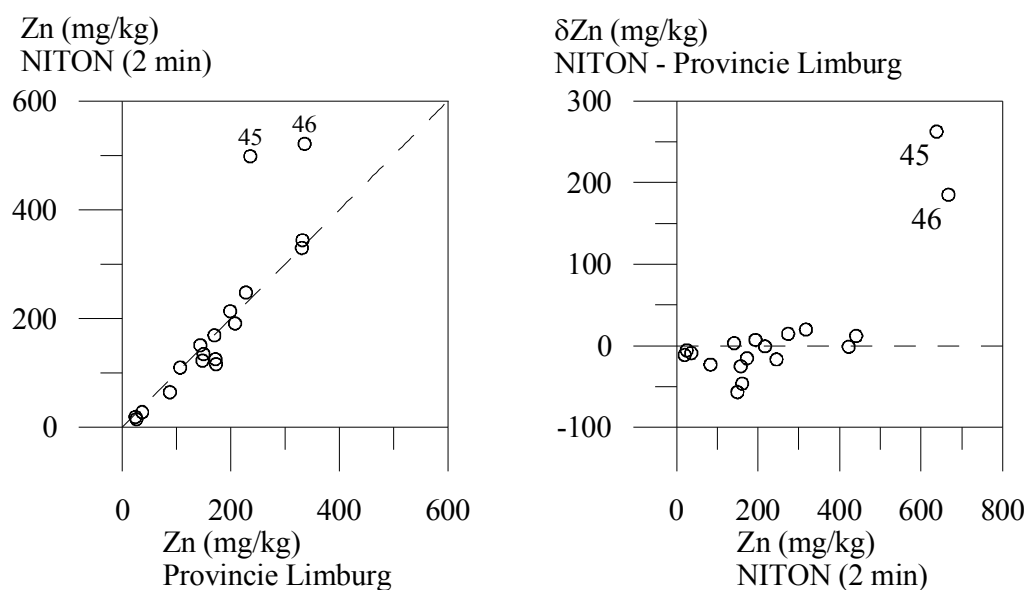
De Zn gehalten van monster 45 en 46, gemeten met de NITON veld XRF, wijken sterk af van de overige vastgestelde Zn gehalten van monster 45 en 46. Hoogstwaarschijnlijk zijn per ongeluk de verkeerde monsters geanalyseerd. Deze resultaten zijn gemarkeerd als uitbijter.

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 (Shapiro Wilk’s W test) blijkt dat er geen aanwijzingen zijn dat de Zn analyses niet normaal verdeeld zijn. De varianties van de Zn gehalten bepaald met de veld XRF verschillen, met uitzondering van ALcontrol versus de NITON veld XRF, niet significant van de Zn gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Hiermee is, met uitzondering van ALcontrol versus de NITON veld XRF, aan de voorwaarden van lineaire regressie voldaan. Ondanks de afwijkende variantie zijn de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF toch vergeleken met de Zn gehalten bepaald door ALcontrol.

In Bijlage G zijn de resultaten van de validatie na ‘parametric levelling’ weergegeven. Ter illustratie zijn in figuur 5 de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen de Zn gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg. Tevens zijn de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen het verschil tussen het Zn gehalte gemeten met de NITON veld XRF en het Zn gehalte gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg ( $\delta Zn$ ).

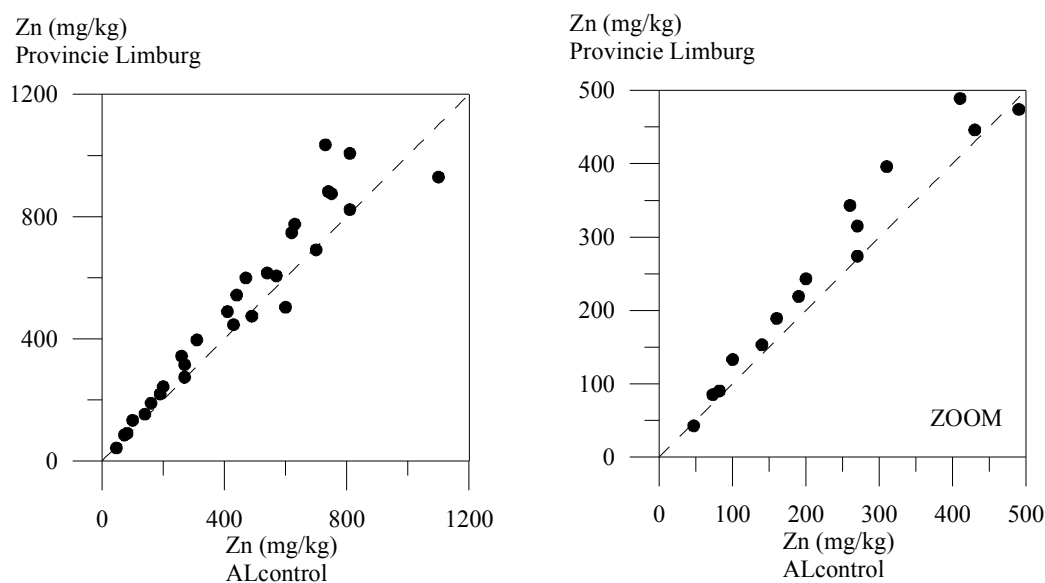
In Bijlage G is te zien dat de Zn gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers na ‘parametric levelling’ niet significant verschillen van de Zn gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria. Parametric levelling resulteert in de hoogste correlatie coëfficiënten (0,91-0,99) en de laagste standaard fouten (22 tot 59 mg/kg).

Op basis van bovenstaande gegevens kan worden geconcludeerd dat de Zn gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers na ‘parametric levelling’ niet significant verschillen van de Zn gehalten gemeten door de geaccrediteerde laboratoria. Zonder parametric levelling zijn alleen de Zn gehalten bepaald met de OXFORD en INNOV-X veld XRF spectrometers niet significant verschillend van de geaccrediteerde laboratoria. De Zn gehalten bepaald met de NITON veld XRF verschillen – zonder ‘parametric levelling’ – significant van de Zn gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat de vergelijkbaarheid van de veld XRF spectrometers met de geaccrediteerde laboratoria afhankelijk is van de soort veld XRF die is gebruikt. Dit hangt weer samen met de terugvinding van de ingezette veld XRF. De hoogste Zn gehalten worden gemeten met de veld XRF van NITON, gevolgd door INNOV-X en OXFORD.



**Figuur 5.** Zn gehalte bepaald in het laboratorium van de provincie Limburg (conform AS3000) versus het Zn gehalte bepaald met de NITON veld XRF na ‘parametric levelling’ (beperkt meetbereik). Zn gehalte bepaald met de NITON veld XRF na ‘parametric levelling’ versus het verschil tussen de NITON veld XRF meting en de laboratorium meting van de provincie Limburg ( $\delta Zn$ ).

Uit de lineaire regressie komt ook naar voren dat de gemeten Zn gehalten afhankelijk zijn van het geaccrediteerde laboratorium waar ze gemeten zijn. Bij de geaccrediteerde laboratoria worden de hoogste Zn gehalten gemeten door de provincie Limburg, gevolgd door Envirocontrol en ALcontrol. Ter illustratie van de verschillen in Zn gehalten tussen de geaccrediteerde laboratoria zijn de Zn gehalten gemeten door ALcontrol uitgezet tegen de Zn gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg (figuur 6).



**Figuur 6.** Zn gehalten gemeten door ALcontrol versus Zn gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg

In figuur 6 is duidelijk te zien dat het laboratorium van de provincie Limburg in het algemeen hogere Zn gehalten meet dan ALcontrol (circa 10% hoger). Met name in het hoge meetbereik. Een statistische vergelijking van de meetresultaten van de drie geaccrediteerde laboratoria valt buiten de scope van dit onderzoek.

#### 4.1.5 Valse negatieven en valse positieven

Omdat de XRF methode en de methode die de geaccrediteerde laboratoria hanteren twee onafhankelijk meetmethodes zijn ('real totals' versus 'so-called totals') heeft ABdK zowel de optie om wel of niet te corrigeren voor het verschil in Zn gehalte tussen veld XRF en geaccrediteerd laboratorium. Door niet te corrigeren bestaat de kans dat er meer wordt verwijderd dan wettelijk noodzakelijk is (hogere saneringskosten). De kans op valse negatieven ('vies' volgens geaccrediteerd laboratorium, 'schoon' volgens veld XRF) is echter gering. Door wel te corrigeren, hoeft minder te worden afgegraven, maar neemt de kans op valse negatieven toe.

In tabel 2 zijn het aantal valse negatieven en positieven weergegeven voor de diverse vergelijkingen tussen de veld XRF spectrometers en de geaccrediteerde laboratoria. Als toetswaarde is een Zn gehalte van 327 mg/kg gehanteerd (op basis van 3% lutum en 3% humus).

**Tabel 2.** Valse positieven en valse negatieven als de Zn gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers worden vergeleken met de meetresultaten van de geaccrediteerde laboratoria. De cijfers in de tabel duiden de monsternummers aan.

		ALcontrol		Envirocontrol		Provincie Limburg	
		Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.
<b>NITON (2 minuten)</b>	Hele bereik (kal. set)		3, 23, 47		23, 47		47
<b>OXFORD (2 minuten)</b>			3, 14, 23	37	14, 23		14
<b>INNOV-X (2 minuten)</b>				3, 23		23	
<b>NITON (2 minuten)</b>	Beperkte bereik (kal. set)		3, 23, 47		23, 47		47
<b>OXFORD (2 minuten)</b>			3, 14, 23	37	14, 23		14
<b>INNOV-X (2 minuten)</b>				3, 23		23	
<b>NITON (2 minuten)</b>	Beperkte bereik (val. set)		19, 32, 45, 46		19, 32, 45, 46		45
<b>OXFORD (2 minuten)</b>			19, 32		19,32	46	
<b>INNOV-X (2 minuten)</b>				19, 32		19, 32	
<b>NITON (2 minuten)</b>	Beperkte bereik na		19, 45, 46		19, 32, 45, 46		45



		ALcontrol		Envirocontrol		Provincie Limburg	
		Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.
<b>OXFORD (2 minuten)</b>	‘parametric levelling’ (val. set)		19, 32		19, 32	46	
<b>INNOV-X (2 minuten)</b>			19		19, 32		

In tabel 2 is te zien dat er meer valse positieven optreden dan valse negatieven. Dat komt omdat met de XRF spectrometers ‘real totals’ worden gemeten en in de geaccrediteerde laboratoria ‘so-called totals’. In twee gevallen zijn er valse negatieven gemeten (volgens XRF ‘schoon’, volgens geaccrediteerd laboratorium ‘verontreinigd’). Het betreft monster 37, gemeten met de OXFORD veld XRF en door Envirocontrol, en monster 46, gemeten met de OXFORD veld XRF en door de provincie Limburg. In beide gevallen staat het valse negatief slechts in relatie tot 1 laboratorium. Dit betekent dat als monster 37 en 46 geheranalyseerd zouden worden door één van de andere twee laboratoria er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

In tabel 2 is ook te zien dat het aantal valse positieven afneemt (zonder effect te hebben op het aantal valse negatieve) als ‘parametric levelling’ wordt toegepast.. Parametric levelling heeft dus een positief effect op de ‘overschatting’ van de veld XRF spectrometers.

De minste valse positieven worden waargenomen als de Zn gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers worden vergeleken met de Zn gehalten bepaald door het laboratorium van de provincie Limburg. Dit betekent dat deze resultaten het best met elkaar overeenkomen.

## 4.2 Lood

### 4.2.1 Aantoonbaarheidsgrens

De rapportagegrens van de geaccrediteerde laboratoria voor Pb varieert tussen de 0,3 en 20 mg/kg (Bijlage C). De aantoonbaarheidsgrenzen vastgesteld op basis van de meetgegevens van NITON, OXFORD en INNOV-X zijn geen vaste waarden, maar zijn afhankelijk van de matrix van het bodemonsters en de meettijd. De aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF spectrometers varieert tussen 9 en 21 mg/kg (Bijlage C). De laagste aantoonbaarheidsgrenzen, 9-12 mg/kg, zijn gerapporteerd door NITON en OXFORD (Bijlage C). De aantoonbaarheidsgrens van INNOV-X, voor en meettijd van 2 minuten, varieert van 7 tot 21 mg/kg

De aantoonbaarheidsgrenzen van de veld XRF spectrometers zijn over het algemeen hoger dan de rapportagegrens voor Pb van de geaccrediteerde laboratoria, maar beduidend lager dan de streef- en interventiewaarde van Pb (standaard bodems) van respectievelijk 85 en 530 mg/kg. Met andere woorden, met alle veld XRF spectrometers kan in het kader van bodemonderzoek aangetoond worden of het Pb gehalte hoger of lager is dan de streef- en of interventiewaarde.

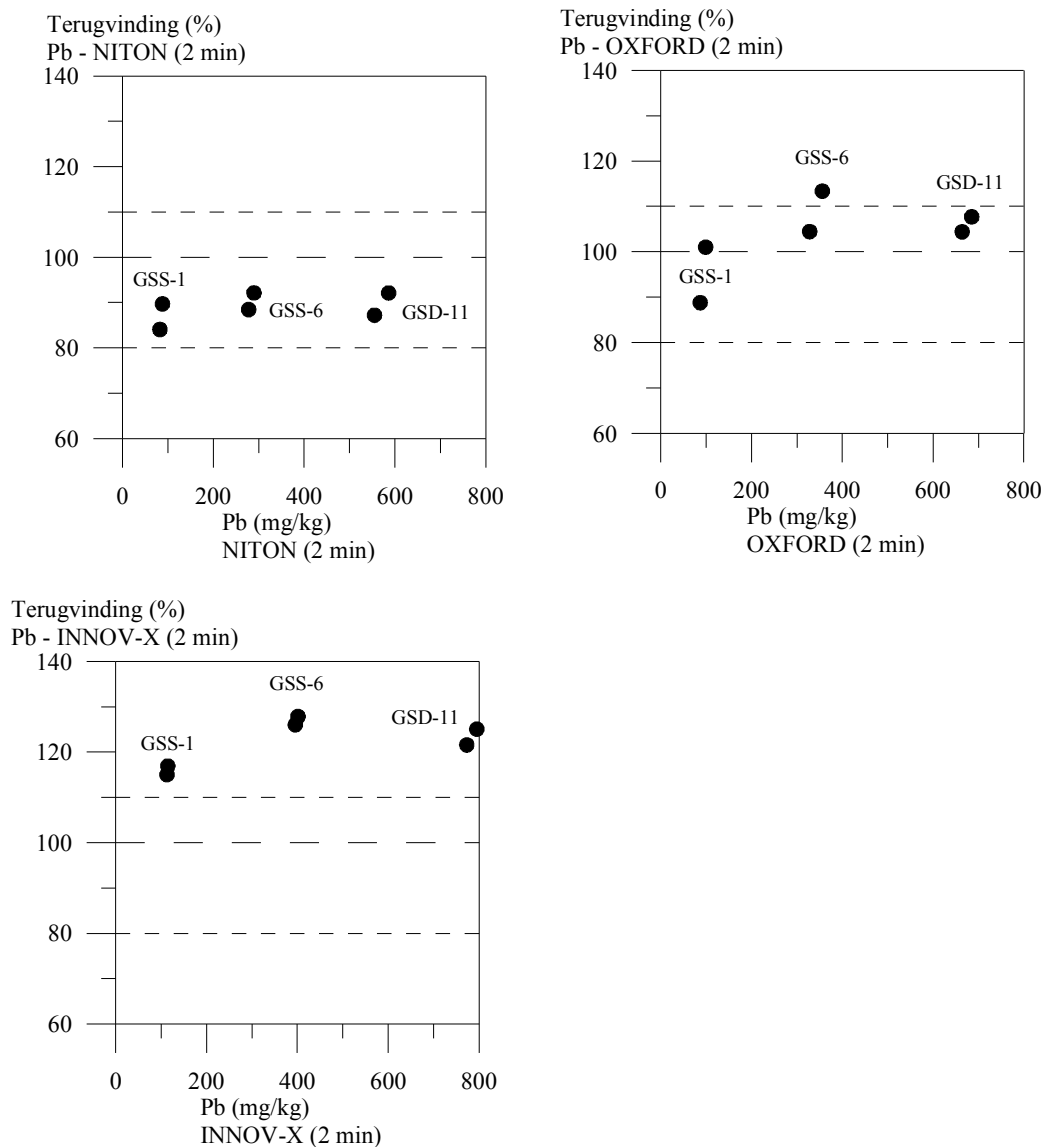
Projectbureau ‘Actief Bodembeheer de Kempen’ gebruikt de interventiewaarde van lood als terugsanerwaarde. Door het lage lutum- en humusgehalte van de bodem in De Kempen is de interventiewaarde van lood in de Kempen circa 182 mg/kg voor ‘wonen met moestuin’ en circa 56 mg/kg voor ‘wonen met moestuin’ (op basis van 3% lutum en 3% humus). Dit is beduidend lager dan de interventiewaarde van lood in standaard bodems. Desalniettemin zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van de

veld XRF spectrometers laag genoeg om de Pb gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers te gebruiken voor toetsingsdoeleinden.

#### 4.2.2 Terugvinding

De terugvinding van de veld XRF spectrometers is bepaald aan de hand van gecertificeerde standaarden (zie paragraaf 3.3.2) waarvan het Pb gehalte varieert van 98 tot 636 mg/kg.

De terugvinding van de diverse veld XRF spectrometers is weergegeven in figuur 7.



**Figuur 7.** Terugvinding van Pb gehalten in bodemmonsters bepaald met veld XRF spectrometers.

In figuur 7 is te zien dat de terugvinding van de Pb gehalten, bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten, varieert van 84% tot 128%. In AP-04 SG wordt gesteld dat de terugvinding van Pb in bodemmonsters bij een gehalte variërend tussen  $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde (260-530

mg/kg) moet liggen tussen 80% en 110%. De gecertificeerde standaard GSS-6 heeft een Pb gehalte van 314 mg/kg en voldoet hiermee aan de eis die door AP-04 gesteld wordt aan het Pb gehalte ( $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde). De terugvinding van de Pb gehalten in de gecertificeerde standaard GSS-6 bepaald met de veld XRF van NITON, OXFORD en INNOV-X - met een meettijd van 2 minuten - varieert respectievelijk van 87 tot 92%, van 104 tot 113% en van 126 tot 128%. Met andere woorden de terugvinding van Pb bepaald met de NITON veld XRF - met een meettijd van 2 - minuten voldoet aan de gestelde eisen. De terugvinding van Pb bepaald met de veld XRF spectrometers van OXFORD en INNOV-X zijn (soms) te hoog ( $>110\%$ ).

Met de veld XRF spectrometers worden 'real totals' gemeten en met de methode gehanteerd in de geaccrediteerde laboratoria worden 'so-called totals' gemeten. Walraven (2007) heeft in 2006 ook de terugvinding van een geaccrediteerd laboratorium bepaald aan de hand van 3 internationale standaarden die door het geaccrediteerde laboratorium in 10-voud zijn gemeten. Het Pb gehalte van de 3 internationale standaarden was gemiddeld 3% (SRM 2709), 26% (SRM 2710) en 26% (SRM 2711) lager dan de 'ware' Pb gehalten van de standaarden. 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).

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat alleen de veld XRF spectrometer van NITON voldoet aan de eisen die gesteld worden aan de terugvinding (AP-04 SG).

#### 4.2.3 Herhaalbaarheid

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (als maat voor de herhaalbaarheid) van de Pb bepaling van de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers is weergegeven in Bijlage C. De herhaalbaarheid van de INNOV-X veld XRF kon niet bepaald worden omdat INNOV-X (door tijdgebrek) de 10 duplo's niet geanalyseerd heeft. De herhaalbaarheid van de OXFORD veld XRF kon niet worden bepaald omdat er te weinig duploporen met een Pb gehalte boven  $C_{ag}$  gemeten zijn.

De herhaalbaarheid van de NITON veld XRF is 11%. Dit komt overeen (is zelfs beter) dan de herhaalbaarheid zoals vastgesteld door het geaccrediteerde laboratorium Envirocontrol (14%) en voldoet aan de eisen zoals gesteld door NEN 7777 (gelijkwaardigheid herhaalbaarheid). Alleen het geaccrediteerde laboratorium van Limburg scoort beduidend beter met een herhaalbaarheid van 8%. De reden hiervoor is onbekend.

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de herhaalbaarheid van Pb voor de NITON veld XRF gelijkwaardig is aan de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium in het algemeen (conform NEN 7777).

#### 4.2.4 Lineair regressie (gelijkwaardigheid)

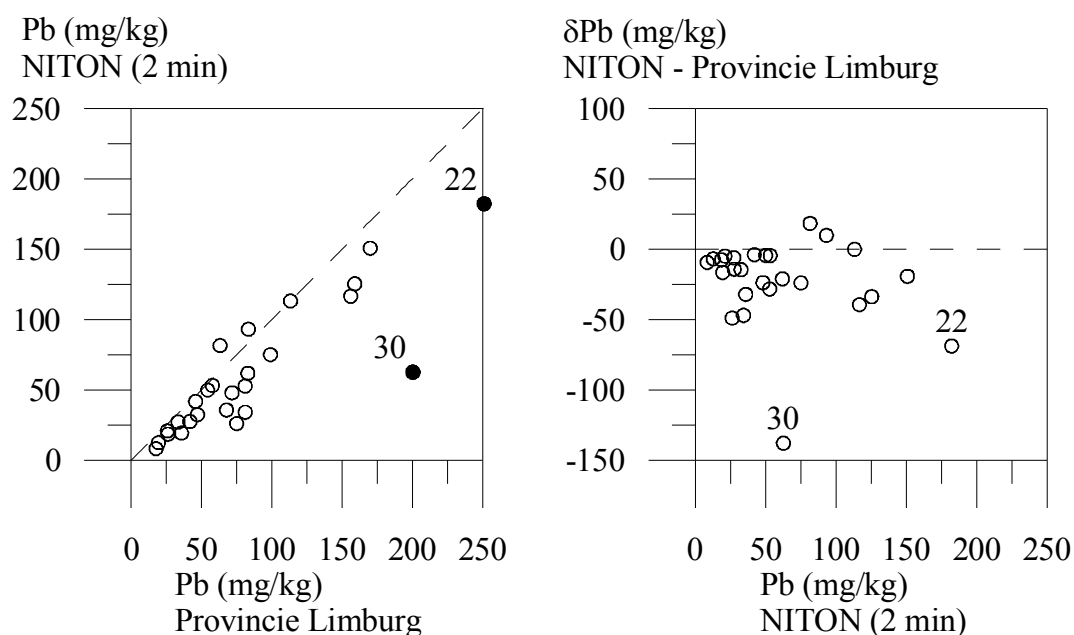
##### **Kalibratie**

De kalibratie is uitgevoerd voor monsters met een Pb gehalte variërend van  $>C_{ag}$  tot 275 mg/kg ( $1,5 \times I$ -waarde in De Kempen). Met uitzondering van monster 38 vallen alle monsters van de kalibratie set binnen dit meetbereik.

Bij de geaccrediteerde laboratoria zijn monster 16, 25 en 37 (Alcontrol), monster 25 (Envirocontrol) en monster 22 en 30 (Provincie Limburg) gekenmerkt als uitbijters. Bij de veld XRF spectrometers zijn geen monsters gekenmerkt als uitbijter.

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 (Shapiro Wilk's W test) blijkt dat er aanwijzingen zijn dat de Pb analyses niet normaal verdeeld zijn. Na log transformatie van de data blijkt dat er geen aanwijzingen zijn dat de Zn analyses niet normaal verdeeld zijn. De varianties van de Pb data bepaald met de veld XRF spectrometers verschillen niet significant van de Pb data bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Na log transformatie van de data is aan de voorwaarden van lineaire regressie voldaan.

In Bijlage H zijn de resultaten van de lineaire regressie weergegeven. Ter illustratie zijn in figuur 8 de Pb gehalten gemeten met de veld XRF van NITON uitgezet tegen de Pb gehalten gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg. Tevens zijn de Pb gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen het verschil tussen het Pb gehalte gemeten met de NITON veld XRF en het Pb gehalte gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg ( $\delta\text{Pb}$ ).



**Figuur 8.** Pb gehalte bepaald in het laboratorium van de provincie Limburg (conform AS3000) versus het Pb gehalte bepaald met de NITON veld XRF. Pb gehalte bepaald met de NITON veld XRF na versus het verschil tussen de NITON veld XRF meting en de laboratorium meting van de provincie Limburg ( $\delta\text{Pb}$ ).

In Bijlage H is te zien er geen significante verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval) zijn tussen de Pb gehalten gemeten met de NITON veld XRF en de Pb gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria. De Pb gehalten gemeten met de OXFORD en INNOV-X veld XRF verschillen wel significant van de Pb gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria.

In Bijlage H is te zien dat de Pb gehalten gemeten met de OXFORD veld XRF lager zijn dan de Pb gehalten gemeten in het geaccrediteerde laboratorium. Bovendien is de correlatie coëfficiënt erg laag ( $R^2=0,70-0,76$ ). Omdat de terugvinding bepaald met de OXFORD veld XRF redelijk was (figuur 7), wordt geconcludeerd dat de interne kalibratie van de OXFORD veld XRF (vooralnog) niet geschikt is om Pb gehalten in zandgrond verontreinigd met zinkassen te meten. Op basis van deze resultaten heeft het geen

zin om ‘parametric levelling’ en een validatie uit te voeren. Het ‘probleem’ dient eerst door OXFORD verholpen te worden.

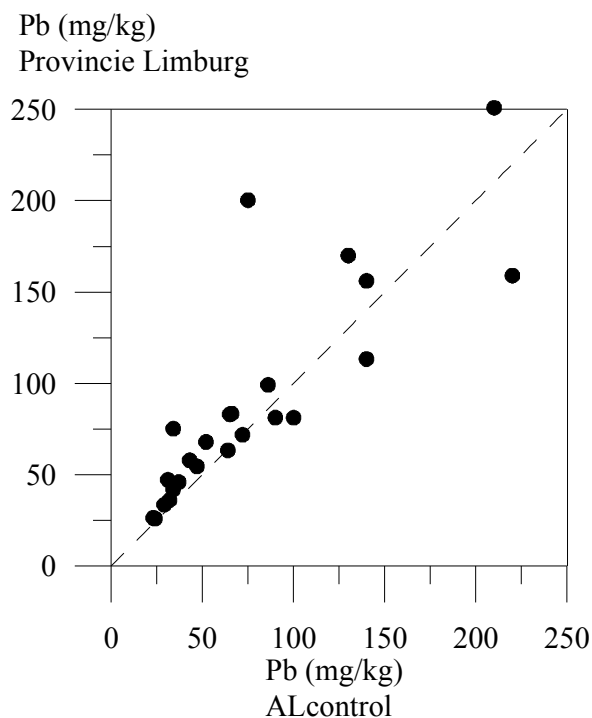
De Pb gehalten gemeten met de INNOV-X veld XRF zijn hoger dan de Pb gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria. De INNOV-X veld XRF meet ook te hoge Pb gehalten in de internationale standaarden (paragraaf 4.2.2). Dit resulteert in een te hoge terugvinding (>110%) voor Pb van de INNOV-X veld XRF (figuur 7). Op basis van deze resultaten heeft het geen zin om ‘parametric levelling’ en een validatie uit te voeren. Het ‘probleem’ dient eerst door INNOV-X verholpen te worden.

De Pb gehalten gemeten met de NITON veld XRF verschillen niet significant van de Pb gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Desalniettemin verschillen de onderlinge gehalten in bepaalde mate. Net als bij Zn, wordt deze variatie hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door de heterogeniteit van de onderzochte monsters. Door de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (formule 2) te berekenen kan het verschil tussen de NITON veld XRF metingen en de laboratorium metingen worden vergeleken met de verschillen tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling. Omdat de Pb resultaten van de OXFORD en INNOV-X veld XRF (nog) niet voldoen aan de gestelde eisen, zijn deze resultaten bij het vaststellen van de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie buiten beschouwing gelaten.

De relatieve herhaalbaarheidstandaardafwijkingen ( $vc_r$ ) voor Pb zijn weergegeven in Bijlage I. De  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling varieert van 16 tot 24%. Dit is in dezelfde orde grootte als de  $vc_r$  tussen de NITON veld XRF spectrometers en de geaccrediteerde laboratoria ALcontrol en Envirocontrol: 23% en 21% respectievelijk. Alleen de  $vc_r$  tussen de NITON veld XRF en het geaccrediteerde laboratorium van de Provincie Limburg is aanzienlijk hoger (32%). De reden hiervoor is onbekend. Met andere woorden de waargenomen verschillen tussen Pb gehalten gemeten met de NITON veld XRF en de geaccrediteerde laboratoria Alcontrol en Envirocontrol zijn niet groter dan tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling.

Het is wel opmerkelijk dat met de veld XRF spectrometers geen hogere Pb gehalten worden gemeten dan in de geaccrediteerde laboratoria. Met de veld XRF spectrometers worden immers ‘real totals’ gemeten en in de geaccrediteerde laboratoria ‘so-called totals’. Dit kan komen omdat met de ‘so-called total’ methode van de geaccrediteerde laboratoria nagenoeg 100% van het aanwezige Pb wordt ontsloten of omdat de terugvinding van Pb met de veld XRF spectrometers lager is dan 100%. De terugvinding van de NITON veld XRF spectrometers is inderdaad lager dan 100%, circa 90% (figuur 7). Dit is mogelijkkerwijs de reden.

Uit de lineaire regressie komt ook naar voren dat de gemeten Pb gehalten in zekere mate afhankelijk zijn van het geaccrediteerde laboratorium waar ze gemeten zijn. Ter illustratie zijn de Pb gehalten gemeten door ALcontrol uitgezet tegen de Pb gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg (figuur 9). In figuur 9 is te zien dat de Pb gehalten om en nabij de 1:1 lijn liggen. Gemiddeld genomen zijn de Pb gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg 2% hoger dan de Pb gehalten gemeten door ALcontrol. Een statistische vergelijking van de meetresultaten van de drie geaccrediteerde laboratoria valt buiten de scope van dit onderzoek.



**Figuur 9.** Pb gehaltes gemeten door ALcontrol versus Pb gehaltes gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de Pb gehaltes gemeten met de NITON veld XRF niet significant verschillen van de Pb gehaltes bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat ‘parametric levelling’ in principe overbodig is en hiermee ook de validatie.

De Pb gehaltes gemeten met de OXFORD en INNOV-X veld XRF verschillen wel significant van de Pb gehaltes bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. De oorzaak heeft hoogstwaarschijnlijk te maken met de interne kalibratie van deze veld XRF spectrometers.

#### 4.2.5 *Valse negatieven en valse positieven*

In tabel 3 zijn het aantal valse negatieven en positieven weergegeven voor de vergelijkingen tussen de NITON veld XRF en de geaccrediteerde laboratoria. Als toetswaarde is een Pb gehalte van 182 mg/kg gehanteerd (op basis van 3% lutum en 3% humus).

In tabel 3 is te zien dat er alleen valse negatieven optreden. In beide gevallen staan de valse negatieven in relatie tot slechts 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als de monsters 25 en 30 geheranalyseerd zouden worden door een van de andere laboratoria, er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief. In de lineaire regressie zijn monster 25 en 30 gekenmerkt als uitbijter.

**Tabel 3.** Valse positieven en valse negatieven als de Pb gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers worden vergeleken met de meetresultaten van de geaccrediteerde laboratoria. De cijfers in de tabel duiden de monsternummers aan.

		ALcontrol		Envirocontrol		Provincie Limburg	
		Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.
<b>NITON (2 minuten)</b>	Hele bereik (kal. set)	25		25		30	

### 4.3 Koper

#### 4.3.1 Aantoonbaarheidsgrens

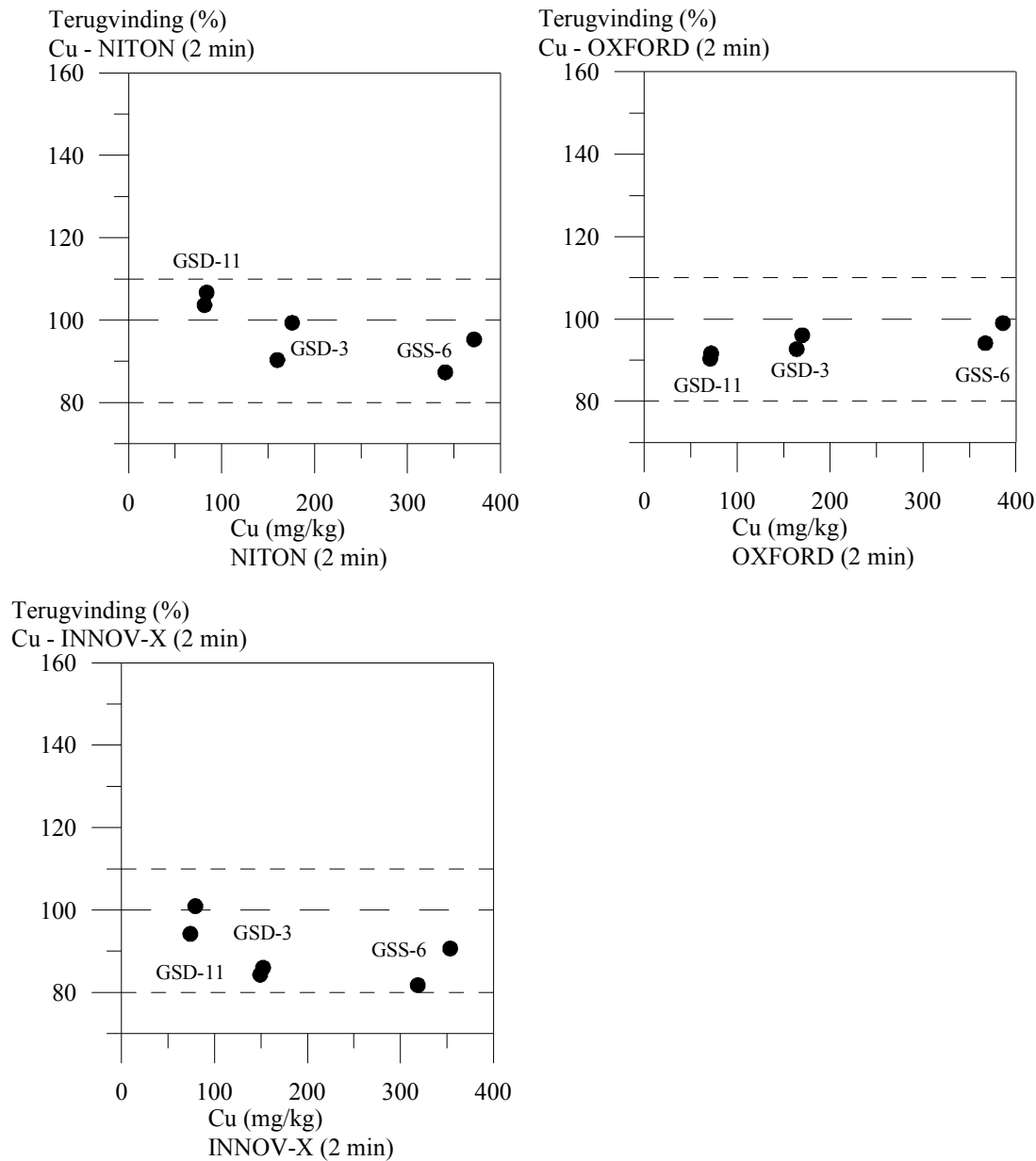
De rapportagegrens van de geaccrediteerde laboratoria varieert tussen 0,2 en 10 mg/kg (Bijlage C). De aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF spectrometers varieert tussen 1 en 48 mg/kg (Bijlage C). De laagste aantoonbaarheidsgrens, 1-7 mg/kg, is gerapporteerd door OXFORD (Bijlage B.4). Deze bepalingsgrens is echter niet vastgesteld op basis van praktijkmonsters, maar is vastgesteld op basis van de analyse van twee ‘blanco’ standaarden. Het is niet bekend hoe betrouwbaar deze waarde is in relatie tot praktijkmonsters. De aantoonbaarheidsgrenzen vastgesteld op basis van de meetgegevens van NITON en INNOV-X zijn geen vaste waarden, maar zijn afhankelijk van de matrix van het bodemonsters en de meettijd. De aantoonbaarheidsgrenzen van NITON en INNOV-X, voor en meettijd van 2 minuten, zijn redelijk vergelijkbaar en variëren van 21-32 mg/kg voor Cu bepaald met de NITON veld XRF en van 17-48 mg/kg voor Cu bepaald met de INNOV-X veld XRF. De spreiding in de aantoonbaarheidsgrens van de Innov-X veld XRF voor Cu is groter dan van de NITON veld XRF. De reden hiervoor is onbekend.

De aantoonbaarheidsgrenzen van de veld XRF spectrometers zijn over het algemeen hoger dan de rapportagegrens voor Cu van de geaccrediteerde laboratoria, maar beduidend lager dan de interventiewaarde van Cu (standaard bodems) van 190 mg/kg. Met andere woorden, met alle veld XRF spectrometers kan in het kader van bodemonderzoek aangetoond worden of het Cu gehalte hoger of lager is dan de interventiewaarde. De streefwaarde van Cu voor standaard bodems is 36 mg/kg. Alleen de aantoonbaarheidsgrenzen van de NITON en OXFORD veld XRF spectrometers (meetijd 2 minuten) zijn lager dan de streefwaarde van koper en kunnen voor toetsingsdoeleinden worden gebruikt.

Projectbureau ‘Actief Bodembeheer de Kempen’ gebruikt de interventiewaarde van koper als terugsaneerwaarde. Door het lage lutum- en humusgehalte van de bodem in De Kempen is de interventiewaarde van koper in de Kempen circa 98 mg/kg (op basis van 3% lutum en 3% humus: zowel ‘wonen met siertuin’ als ‘wonen met moestuin’). Dit is beduidend lager dan de interventiewaarde van koper in standaard bodems. Desalniettemin zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van de veld XRF spectrometers laag genoeg om de Cu gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers te gebruiken voor toetsingsdoeleinden.

#### 4.3.2 Terugvinding

De terugvinding van de veld XRF spectrometers is bepaald aan de hand van gecertificeerde standaarden (zie paragraaf 3.3.2.) waarvan het Cu gehalte varieert van 78,6 tot 390 mg/kg. De terugvinding van de diverse veld XRF spectrometers is weergegeven in figuur 10.



**Figuur 10.** Terugvinding van Cu gehalten in bodemmonsters bepaald met veld XRF spectrometers.

In figuur 10 is te zien dat de terugvinding van de Cu gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten varieert van 82% tot 107%. In AP-04 SG wordt gesteld dat de terugvinding van Cu in bodemmonsters bij een gehalte variërend tussen  $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde (100-190 mg/kg) moet liggen tussen 80% en 110%. De gecertificeerde standaard GSD-3 heeft een Cu gehalte van 177 mg/kg en voldoet hiermee aan de eis die door AP-04 gesteld wordt aan het Pb gehalte ( $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde). De terugvinding van de Cu gehalten in de gecertificeerde standaard GSD-3, bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten, varieert van 84% tot 99%. Met andere woorden de terugvinding van Cu bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten voldoet aan de gestelde eisen.



Met de veld XRF spectrometers worden 'real totals' gemeten en met de methode gehanteerd in de geaccrediteerde laboratoria 'so-called totals'. Walraven (2007) heeft in 2006 ook de terugvinding van een geaccrediteerd laboratorium bepaald aan de hand van 3 internationale standaarden die door het geaccrediteerde laboratorium in 10-voud zijn gemeten. Het Cu gehalte van de 3 internationale standaarden was gemiddeld 17% (SRM 2709), 20% (SRM 2710) en 18% (SRM 2711) lager dan de 'ware' Cu gehalten van de standaarden. 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).

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de terugvinding van Cu voor de drie veld XRF spectrometers voldoet aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG.

#### 4.3.3 Herhaalbaarheid

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (als maat voor de herhaalbaarheid) van de Cu bepaling van de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers is weergegeven in Bijlage C. De herhaalbaarheid van de veld XRF spectrometers kon niet worden bepaald omdat er te weinig duploparen met een Cu gehalte boven Cag gemeten zijn. Dit gold ook voor de geaccrediteerde laboratoria ALcontrol en Envirocontrol. De herhaalbaarheid voor Cu van het geaccrediteerde laboratorium van de Provincie Limburg is 22%.

#### 4.3.4 Lineair regressie (gelijkwaardigheid)

##### **Kalibratie**

De kalibratie is uitgevoerd voor monsters met een Cu gehalte variërend van >Cag tot 150 mg/kg (1,5×I-waarde in De Kempen). Met uitzondering van monster 38 vallen alle monsters van de kalibratie set binnen dit meetbereik.

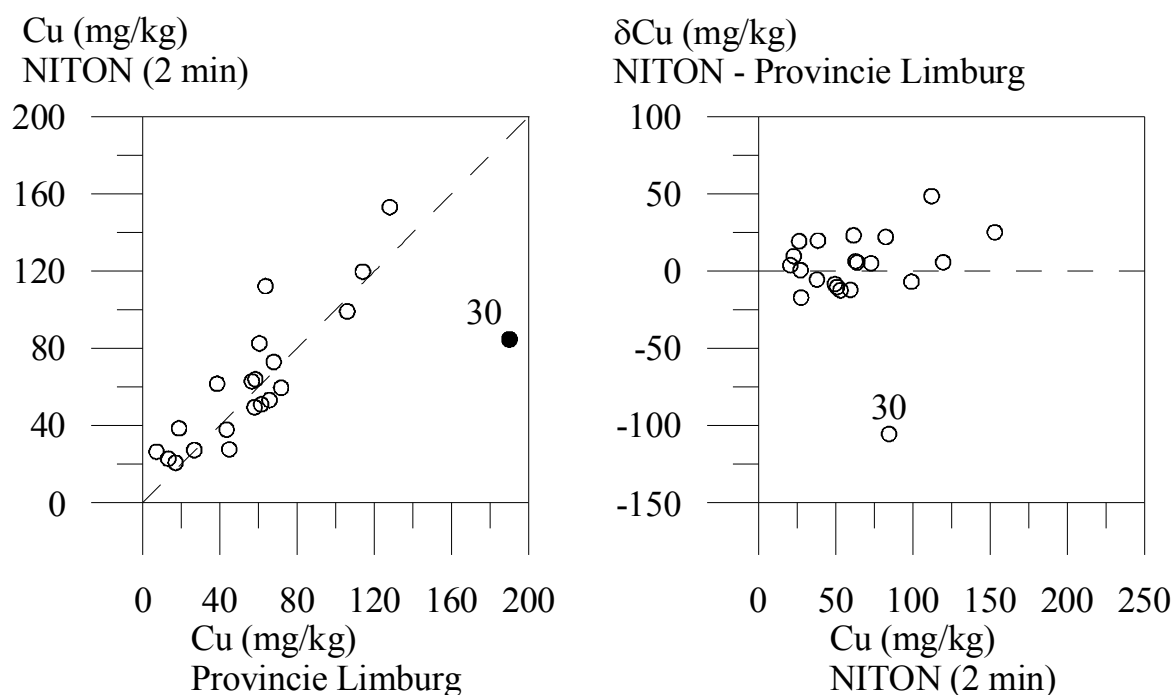
Bij de geaccrediteerde laboratoria is monster 30 (Provincie Limburg) gekenmerkt als uitbijters. Bij de veld XRF spectrometers is monster 16 (OXFORD) een uitbijter.

Uit de statistische analyses met Statistica 6.0 (Shapiro Wilk's W test) blijkt dat er geen aanwijzingen zijn dat de Cu analyses niet normaal verdeeld zijn. De varianties van de Cu data bepaald met de veld XRF verschillen niet significant van de Cu data bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Hiermee is aan de voorwaarden van lineaire regressie voldaan.

In Bijlage J zijn de resultaten van de lineaire regressie weergegeven. Ter illustratie zijn in figuur 11 de Cu gehalten gemeten met de veld XRF van NITON uitgezet tegen de Cu gehalten gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg. Tevens zijn de Cu gehalten gemeten met de NITON veld XRF uitgezet tegen het verschil tussen het Cu gehalte gemeten met de NITON veld XRF en het Cu gehalte gemeten door het laboratorium van de Provincie Limburg ( $\delta\text{Cu}$ ).

In Bijlage J is te zien er geen significante verschillen (95% betrouwbaarheidsinterval) zijn tussen de Cu gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers en de Cu gehalten gemeten in de geaccrediteerde laboratoria. Desalniettemin verschillende de onderlinge gehalten in bepaalde mate (standaard fout, Bijlage J). Net als bij Zn en Pb, wordt deze variatie hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door de heterogeniteit van de onderzochte monsters. Door de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (formule 2) te berekenen kan het

verschil tussen de veld XRF metingen en de laboratorium metingen vergeleken worden met de verschillen tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling.



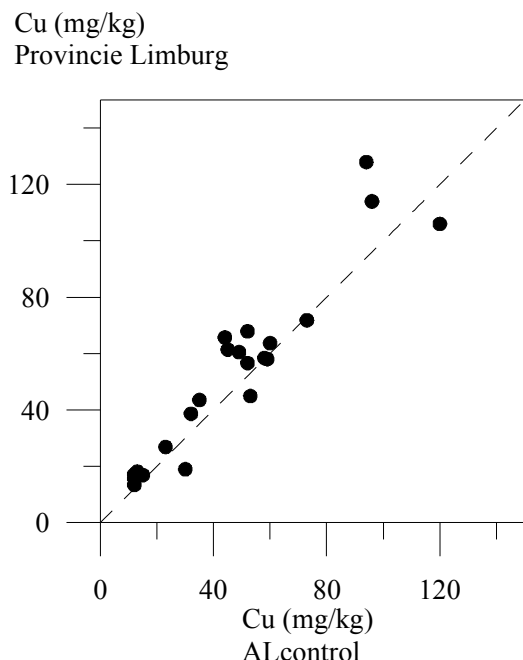
**Figuur 11.** Cu gehalte bepaald in het laboratorium van de provincie Limburg (conform AS3000) versus het Cu gehalte bepaald met de NITON veld XRF. Cu gehalte bepaald met de NITON veld XRF versus het verschil tussen de NITON veld XRF meting en de laboratorium meting van de provincie Limburg ( $\delta\text{Cu}$ ).

De relatieve herhaalbaarheidstandaardafwijkingen ( $vc_r$ ) voor Cu zijn weergegeven in Bijlage K. De  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling varieert van 16 tot 22%. De  $vc_r$  tussen de veld XRF spectrometers en de geaccrediteerde laboratoria varieert van 26 tot 31% en is dus hoger dan de  $vc_r$  tussen de geaccrediteerde laboratoria onderling. De variatie tussen een aantal geaccrediteerde laboratoria en veld XRF spectrometers (bijvoorbeeld ALcontrol versus alle veld XRF spectrometers) verschillen echter niet significant van de variatie tussen de geaccrediteerde laboratoria.

Het is opmerkelijk dat met de veld XRF spectrometers geen significant hogere Cu gehalten worden gemeten dan in het geaccrediteerde laboratorium. Met de veld XRF spectrometers worden immers 'real totals' gemeten en in de geaccrediteerde laboratoria 'so-called totals'. Dit kan komen omdat met de 'so-called total' methode van de geaccrediteerde laboratoria nagenoeg 100% van het aanwezige Cu wordt ontsloten of omdat de terugvinding van Cu met de veld XRF spectrometers lager is dan 100%. De terugvinding van de veld XRF spectrometers is veelal lager dan 100% (84 tot 99% voor GSD-3). Dit is mogelijk de reden.

Uit de lineaire regressie komt ook naar voren dat de gemeten Cu gehalten in zekere mate afhankelijk zijn van het geaccrediteerde laboratorium waar ze gemeten zijn. Ter illustratie zijn de Cu gehalten gemeten door ALcontrol uitgezet tegen de Cu gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg

(figuur 12). In figuur 12 is te zien dat de Cu gehalten om en nabij de 1:1 lijn liggen. Gemiddeld genomen zijn de Cu gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg echter 9% hoger dan de Cu gehalten gemeten door ALcontrol. Een statistische vergelijking van de meetresultaten van de drie geaccrediteerde laboratoria valt buiten de scope van dit onderzoek.



**Figuur 12.** Cu gehalten gemeten door ALcontrol versus Cu gehalten gemeten door het laboratorium van de provincie Limburg.

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de Cu gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers niet significant verschillen van de Cu gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat ‘parametric levelling’ in principe overbodig is en hiermee ook de validatie.

#### 4.3.5 Valse negatieven en valse positieven

In tabel 4 zijn het aantal valse negatieven en valse positieven weergegeven voor vergelijkingen tussen de drie veld XRF spectrometers en de drie geaccrediteerde laboratoria. Als toetswaarde is een Cu gehalte van 98 mg/kg gehanteerd (op basis van 3% lutum en 3% humus).

In tabel 4 is te zien dat er ongeveer evenveel valse negatieven als valse positieven voorkomen. In de meeste gevallen staan de valse negatieven in relatie tot 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als deze monsters (bijvoorbeeld monster 30) geheranalyseerd zouden worden door een van de andere laboratoria er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief. In de lineaire regressie is monster 30 gekenmerkt als uitbijter.

Er is echter ook een monster (monster 25) waarbij volgens de veld XRF (OXFORD en INNOV-X) het Cu gehalte lager is dan de interventiewaarde terwijl het Cu gehalte volgens alle drie de geaccrediteerde laboratoria hoger is dan de interventiewaarde (vals negatief).

**Tabel 4.** Valse positieven en valse negatieven als de Cu gehaltes bepaald met de veld XRF spectrometers worden vergeleken met de meetresultaten van de geaccrediteerde laboratoria. De cijfers in de tabel duiden de monsternummers aan.

		ALcontrol		Envirocontrol		Provincie Limburg	
		Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.
<b>NITON (2 minuten)</b>	Hele bereik (kal. set)		2, 22, 33		2	30	2
<b>OXFORD (2 minuten)</b>		25	16, 22, 33	25	16	25, 30	16
<b>INNOV-X (2 minuten)</b>		25	33, 36	22, 25	36	22, 25, 30	36

#### 4.4 Arseen

##### 4.4.1 Aantoonbaarheidsgrenzen

De rapportagegrens van de geaccrediteerde laboratoria varieert tussen 1,1 en 10 mg/kg (Bijlage C). De aantoonbaarheidsgrens van de veld XRF spectrometers varieert tussen 5 en 36 mg/kg (Bijlage C). De laagste aantoonbaarheidsgrenzen, respectievelijk 5 en 6 mg/kg, zijn gerapporteerd door INNOV-X en OXFORD (Bijlage B.4). De aantoonbaarheidsgrens vastgesteld op basis van de meetgegevens van NITON zijn geen vaste waarden, maar zijn afhankelijk van de matrix van het bodemonsters en de meettijd. De aantoonbaarheidsgrens van NITON voor een meettijd van 2 minuten, varieert van 11 en 36 mg/kg en is hiermee beduidend hoger dan die van OXFORD en INNOV-X. De reden hiervoor is onbekend.

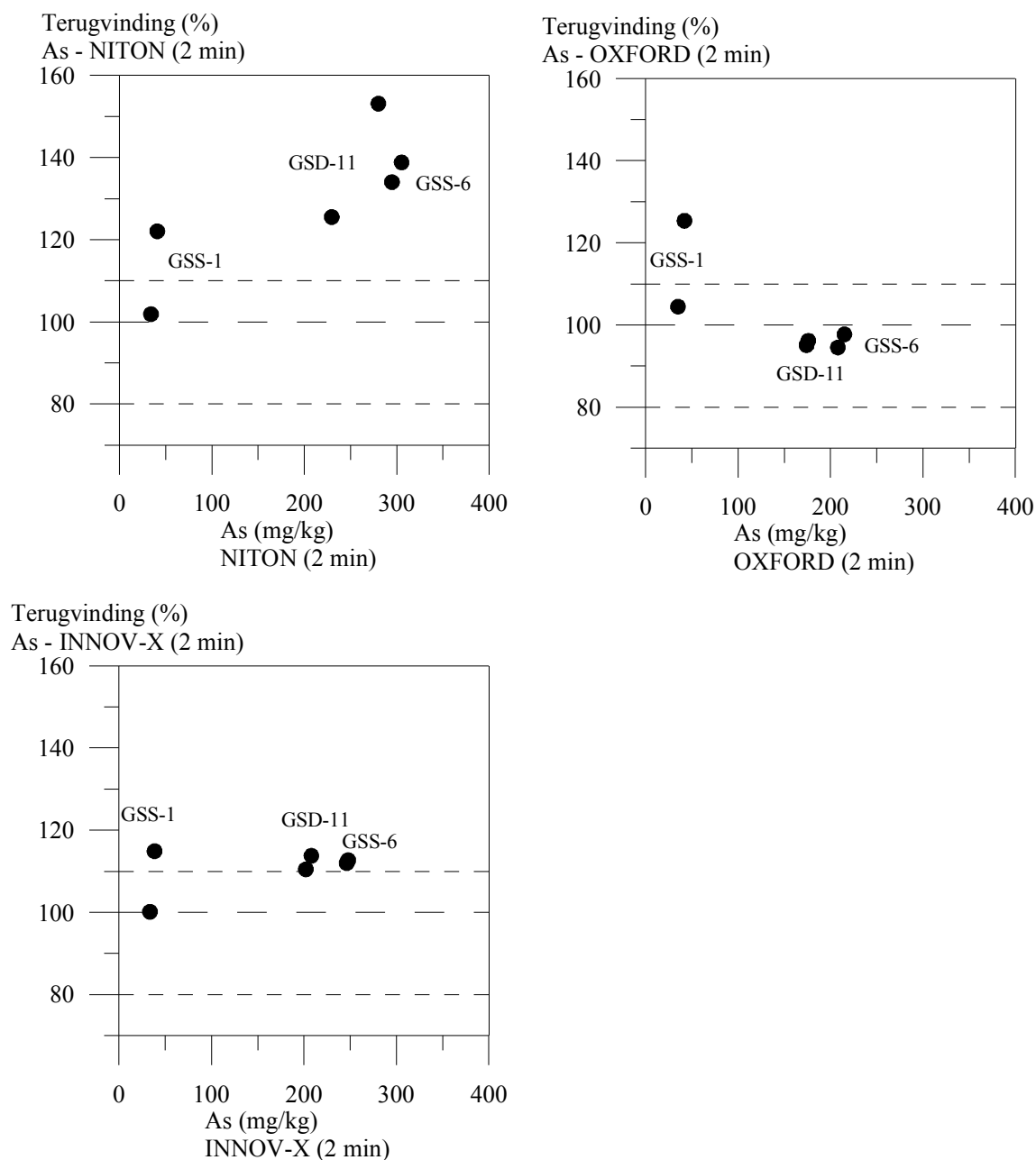
De aantoonbaarheidsgrenzen van de veld XRF spectrometers zijn over het algemeen hoger dan de rapportagegrens voor As van de geaccrediteerde laboratoria, maar lager dan de interventiewaarde van As (standaard bodems) van 55 mg/kg. Met andere woorden, met alle veld XRF spectrometers kan in het kader van bodemonderzoek aangetoond worden of het As gehalte hoger of lager is dan de interventiewaarde. De streefwaarde van As voor standaard bodems is 29 mg/kg. Alleen de aantoonbaarheidsgrenzen van de OXFORD en INNOV-X veld XRF spectrometers (meetijd 2 minuten) zijn lager dan de streefwaarde van As en kunnen voor toetsingsdoeleinden worden gebruikt.

Projectbureau 'Actief Bodembeheer de Kempen' gebruikt de interventiewaarde van arseen als teruganeerwaarde. Door het lage lutum- en humusgehalte van de bodem in De Kempen is de interventiewaarde van arseen in de Kempen circa 33 mg/kg (op basis van 3% lutum en 3% humus: zowel 'wonen met siertuin' als 'wonen met moestuin'). Dit is beduidend lager dan de interventiewaarde van arseen in standaard bodems. Desalniettemin zijn de aantoonbaarheidsgrenzen van de veld XRF spectrometers laag genoeg om de Cu gehaltes gemeten met de veld XRF spectrometers te gebruiken voor toetsingsdoeleinden.

#### 4.4.2 Terugvinding

De terugvinding van de veld XRF spectrometers is bepaald aan de hand van gecertificeerde standaarden (zie paragraaf 3.3.2) waarvan het As gehalte varieert van 33,5 tot 220 mg/kg.

De terugvinding van de diverse veld XRF spectrometers is weergegeven in figuur 13.



**Figuur 13.** Terugvinding van As gehalten in bodemmonsters bepaald met veld XRF spectrometers.

In figuur 13 is te zien dat de terugvinding van de As gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers met een meettijd van 2 minuten varieert van 95% tot 153%. In AP-04 SG wordt gesteld dat de terugvinding van As in bodemmonsters bij een gehalte variërend tussen  $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde (55-80 mg/kg)

moet liggen tussen 80% en 110%. De gecertificeerde standaard GSS-1 heeft een As gehalte van 33,5 mg/kg en komt hiermee het best overeen met de eis die door AP-04 gesteld wordt aan het As gehalte ( $20 \times C_{ag}$  en de interventiewaarde). De terugvinding van de As gehalten in de gecertificeerde standaard GSS-1 bepaald met de veld XRF van NITON, OXFORD en INNOV-X - met een meettijd van 2 minuten - varieert respectievelijk van 102 tot 125%, van 104 tot 125% en van 100 tot 115%. Met andere woorden geen van de veld XRF spectrometers – bij een meettijd van 2 minuten - voldoet aan de gestelde eisen voor terugvinding. De INNOV-X veld XRF presteert nog het best.

Met de veld XRF spectrometers worden ‘real totals’ gemeten en met de methode gehanteerd in de geaccrediteerde laboratoria ‘so-called totals’. Walraven (2007) heeft in 2006 ook de terugvinding van een geaccrediteerd laboratorium bepaald aan de hand van 3 internationale standaarden die door het geaccrediteerde laboratorium in 10-voud zijn gemeten. Het As gehalte van de 3 internationale standaarden was gemiddeld 3% (SRM 2709), 26% (SRM 2710) en 26% (SRM 2711) lager dan de ‘ware’ As gehalten van de standaarden. 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).

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de terugvinding van As voor de drie veld XRF spectrometers niet voldoet aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG. De terugvinding van de veld XRF spectrometers is te hoog.

#### 4.4.3 Herhaalbaarheid

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (als maat voor de herhaalbaarheid) van de As bepaling van de geaccrediteerde laboratoria en de veld XRF spectrometers is weergegeven in Bijlage C. De herhaalbaarheid van de veld XRF spectrometers kon niet worden bepaald omdat er te weinig duploparen met een As gehalte boven  $C_{ag}$  gemeten zijn. Dit gold ook voor de geaccrediteerde laboratoria ALcontrol en Envirocontrol. De herhaalbaarheid voor As van het geaccrediteerde laboratorium van de Provincie Limburg is 8%.

#### 4.4.4 Lineair regressie (gelijkwaardigheid)

Gezien het geringe aantal analyseresultaten voor As boven  $C_{ag}$  verkregen met de NITON veld XRF, de INNOV-X veld XRF en met de methode van Envirocontrol was het niet mogelijk om een lineaire regressie voor de NITON veld XRF, INNOV-X veld XRF en Envirocontrol resultaten uit te voeren. Tevens zijn de varianties van de As data bepaald met de OXFORD veld XRF significant verschillend van de As data bepaald door Alcontrol en het laboratorium van de provincie Limburg. Het was dus niet mogelijk (en niet verantwoord) om voor As een lineaire regressie uit te voeren.

Desalniettemin zijn in Bijlage L de As gehalten gemeten door de geaccrediteerde laboratoria uitgezet tegen de As gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers. In Bijlage L is te zien dat de As gehalten bepaald met de OXFORD veld XRF slecht correleren met de As gehalten bepaald door de geaccrediteerde laboratoria. Hoogstwaarschijnlijk is de aantoonbaarheidsgrens die OXFORD hanteert voor As te laag. Het aantal waarnemingen met de NITON veld XRF (n=1) en met de INNOV-X veld XRF (n=2-5) zijn te gering om een uitspraak te doen over de correlatie van deze twee veld methodes met de methode van de geaccrediteerde laboratoria.

#### 4.4.5 Valse negatieven en valse positieven

In tabel 5 zijn het aantal valse negatieven en valse positieven weergegeven voor vergelijkingen tussen de drie veld XRF spectrometers en de drie geaccrediteerde laboratoria. Als toetswaarde is een As gehalte van 33 mg/kg gehanteerd (op basis van 3% lutum en 3% humus).

**Tabel 5.** Valse positieven en valse negatieven als de As gehalten bepaald met de veld XRF spectrometers worden vergeleken met de meetresultaten van de geaccrediteerde laboratoria. De cijfers in de tabel duiden de monsternummers aan.

		ALcontrol		Envirocontrol		Provincie Limburg	
		Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.	Vals neg.	Vals pos.
<b>NITON (2 minuten)</b>	Hele bereik (kal. set)	38				38, 30	
<b>OXFORD (2 minuten)</b>		38				38, 30	
<b>INNOV-X (2 minuten)</b>		38				38, 30	

In tabel 5 is te zien dat alleen valse negatieven voorkomen. In alle gevallen staan de valse negatieven in relatie tot 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als deze monsters geheranalyseerd zouden worden door een van de andere laboratoria er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.





## 5 Conclusies en aanbevelingen

### 5.1 Conclusies

1. Het eerste doel van dit proefproject was het afleiden van de correlatie (gelijkwaardigheid) tussen Zn, Pb, Cu en As gehalten gemeten in drie geaccrediteerde laboratoria (AS 3000) en Zn, Pb, Cu en As gemeten met drie verschillende veld XRF spectrometers (NITON, OXFORD en INNOV-X) en het valideren van deze correlatie, indien noodzakelijk, op basis van een onafhankelijke set bodemmonsters verontreinigd met zinkassen. Uit onderhavig onderzoek blijkt het volgende:

#### **Aantoonbaarheidsgrens**

De aantoonbaarheidsgrenzen (Cag) van de veld XRF spectrometers, uitgaande van een meettijd van 2 minuten, zijn laag genoeg voor het toetsen van Zn, Pb, Cu en As gehalten aan de interventiewaarde in De Kempen (zowel ‘wonen met siertuin’ als ‘wonen met moestuin’).

#### **Terugvinding**

De terugvinding van Zn en Cu, bepaald met de drie veld XRF spectrometers, voldoet aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG. Voor Pb voldoet alleen de terugvinding van de NITON veld XRF aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG. De terugvinding van Pb, bepaald met de OXFORD en INNOV-X veld XRF spectrometers, is te hoog. De terugvinding van As, bepaald met de drie veld XRF spectrometers, voldoet niet aan de eisen zoals gesteld in AP-04 SG. De terugvinding is te hoog.

#### **Herhaalbaarheid**

De herhaalbaarheid van Zn, bepaald met de NITON en OXFORD veld XRF spectrometers, is gelijkwaardig aan de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium in het algemeen (conform NEN 7777).

De herhaalbaarheid van Pb, bepaald met de NITON veld XRF, is gelijkwaardig aan de herhaalbaarheid van het geaccrediteerde laboratorium in het algemeen (conform NEN 7777). De herhaalbaarheid van de OXFORD veld XRF voor Pb kon niet worden bepaald omdat er te weinig duploparen beschikbaar waren.

De herhaalbaarheid van Cu en As, bepaald met de NITON en OXFORD veld XRF spectrometers, kon niet worden vastgesteld omdat er te weinig duploparen met een Cu en As gehalte boven Cag gemeten zijn.

De herhaalbaarheid van de INNOV-X veld XRF voor Zn, Pb, Cu en As kan niet worden vastgesteld omdat met de INNOV-X geen duplo's zijn gemeten.

#### **Gelijkwaardigheid (lineaire regressie)**

##### Zink

Op basis van de resultaten van de lineaire regressie kan worden geconcludeerd dat de Zn gehalten (hele meetbereik: tot 1100 mg/kg) gemeten met de drie veld XRF spectrometers niet significant verschillen van de Zn gehalten (hele meetbereik: tot 1100 mg/kg) bepaald in de geaccrediteerde laboratoria, met uitzondering van de Alcontrol metingen versus de NITON metingen. Dit betekent dat

‘parametric levelling’ in principe overbodig is (met uitzondering van de ALcontrol metingen versus de NITON metingen) en hiermee ook de validatie. De waargenomen verschillen tussen beide methodes worden veroorzaakt door de heterogeniteit van de bodemonsters. De verschillen zijn met name het hoogst bij hoge Zn gehalten, hetgeen veroorzaakt wordt door een toename in heterogeniteit wanneer het aantal zinkasdeeltjes toenemen.

Omdat met name het meetbereik tussen Cag en 1,5×I-waarde interessant is voor de toetsingsdoeleinden, is besloten om de lineaire regressie ook uit te voeren voor de Zn gehalten tussen Cag en 490 mg/kg, het relevante meetbereik in De Kempen (beperkte meetbereik). Op basis van de resultaten van de lineaire regressie kan geconcludeerd worden dat de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten met de drie veld XRF spectrometers soms significant verschillen van de Zn gehalten (beperkt meetbereik) bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Met name de Zn gehalten gemeten met de NITON veld XRF zijn significant hoger dan de Zn gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit wordt met name veroorzaakt door een goede terugvinding (circa 100%) van de NITON veld XRF in combinatie met het feit dat XRF metingen ‘real totals’ zijn en de laboratoria metingen ‘so-called totals’.

Omdat er enkele significante verschillen zijn waargenomen tussen de Zn gehalten (beperkt meetbereik) bepaald met de veld XRF spectrometers en bepaald door de geaccrediteerde laboratoria is ‘parametric levelling’ toegepast en gevalideerd op basis van een set onafhankelijke monsters. De Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten met de veld XRF spectrometers na ‘parametric levelling’ verschillen niet significant van de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten door de geaccrediteerde laboratoria. ‘Parametric levelling’ resulteert in de kleinste fouten en de hoogste correlatie coëfficiënten.

#### Lood

Op basis van de resultaten van de lineaire regressie wordt geconcludeerd dat de Pb gehalten gemeten met de NITON veld XRF niet significant verschillen van de Pb gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat ‘parametric levelling’ in principe overbodig is en hiermee ook de validatie.

De Pb gehalten gemeten met de OXFORD en INNOV-X veld XRF verschillen wel significant van de Pb gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door een fout in de interne kalibratie van deze veld XRF spectrometers.

#### Koper

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat de Cu gehalten gemeten met de veld XRF spectrometers niet significant verschillen van de Cu gehalten bepaald in de geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat ‘parametric levelling’ in principe overbodig is en hiermee ook de validatie.

#### Arseen

Gezien het geringe aantal analyseresultaten voor As boven Cag, verkregen met de veld XRF spectrometers en bepaald door de geaccrediteerde laboratoria, is besloten geen lineaire regressie uit te voeren.

#### **Valse positieven en valse negatieven**

Omdat de XRF methode en de methode die de geaccrediteerde laboratoria hanteren twee onafhankelijk meetmethodes zijn (‘real totals’ versus ‘so-called totals’) heeft ABdK zowel de optie

om wel of niet te corrigeren voor het verschil in metaalgehalten tussen de veld XRF en het geaccrediteerde laboratorium. Door niet te corrigeren bestaat de kans dat er meer wordt verwijderd dan wettelijk noodzakelijk is (hogere saneringskosten). De kans op valse negatieven ('vies' volgens geaccrediteerd laboratorium, 'schoon' volgens veld XRF) is echter gering. Door wel te corrigeren, hoeft minder te worden afgegraven, maar neemt de kans op valse negatieven toe.

### Zink

Er komen meer valse positieven voor dan valse negatieven. Dat komt omdat met de XRF spectrometers 'real totals' worden gemeten en in de geaccrediteerde laboratoria 'so-called totals'. Er zijn slechts 2 valse negatieven gemeten. In beide gevallen staat het valse negatief slechts in relatie tot 1 laboratorium. Dit betekent dat als de desbetreffende monsters geheranalyseerd zouden worden door één van de andere twee laboratoria er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief. Het aantal valse positieven neemt af (zonder effect te hebben op het aantal valse negatieve) als 'parametric levelling' wordt toegepast. 'Parametric levelling' heeft dus een corrigerend effect op de 'overschatting' van de veld XRF spectrometers.

### Lood

Er is alleen sprake van valse negatieven. De valse negatieven staan in relatie tot slechts 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als de desbetreffende monsters geheranalyseerd zouden worden door een van de andere laboratoria, er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

### Koper

Er komen ongeveer evenveel valse negatieven als valse positieven voor. In de meeste gevallen staan de valse negatieven in relatie tot 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als deze monsters geheranalyseerd zouden worden door een van de andere laboratoria, er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

Er is echter ook een monster waarbij volgens de veld XRF (OXFORD en INNOV-X) het Cu gehalte lager is dan de interventiewaarde terwijl het Cu gehalte volgens alle drie de geaccrediteerde laboratoria hoger is dan de interventiewaarde (vals negatief).

### Arseen

Er is alleen sprake van valse negatieven. De valse negatieven staan in relatie tot slechts 1 of 2 laboratoria (en niet tot alle drie). Dit betekent dat als de desbetreffende monsters geheranalyseerd zouden worden door een van de andere laboratoria, er geen sprake meer zou zijn van een vals negatief.

2. Het tweede doel van dit proefproject was bepalen of de correlatie (gelijkwaardigheid) afhankelijk is van de veld XRF die gebruikt is en het geaccrediteerde laboratorium waarmee is vergeleken.

Op basis van de resultaten van de lineaire regressie kan worden geconcludeerd dat de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten met de veld XRF spectrometers na 'parametric levelling' niet significant verschillen van de Zn gehalten (beperkte meetbereik) gemeten door de geaccrediteerde laboratoria. Zonder parametric levelling zijn alleen de Zn gehalten (beperkte meetbereik) bepaald met de OXFORD en INNOV-X veld XRF spectrometers niet significant verschillend van de geaccrediteerde laboratoria. De Zn gehalten (beperkte meetbereik) bepaald met de NITON veld XRF verschillen – zonder 'parametric levelling' – significant van de Zn gehalten bepaald in de

geaccrediteerde laboratoria. Dit betekent dat de vergelijkbaarheid van de veld XRF spectrometers met de geaccrediteerde laboratoria afhankelijk is van de soort veld XRF die is gebruikt. Dit hangt weer samen met de terugvinding van de ingezette veld XRF. De hoogste Zn gehalten worden gemeten met de veld XRF van NITON, gevolgd door INNOV-X en OXFORD.

Uit de lineaire regressie komt ook naar voren dat de zware metaalgehalten (met name Zn) afhankelijk zijn van het geaccrediteerde laboratorium waar ze gemeten zijn. Bij de geaccrediteerde laboratoria worden bijvoorbeeld de hoogste Zn gehalten gemeten door de provincie Limburg, gevolgd door Envirocontrol en Alcontrol. Een statistische vergelijking van de meetresultaten van de drie geaccrediteerde laboratoria valt buiten de scope van dit onderzoek.

## 5.2 Aanbevelingen

- Op basis van de waargenomen verschillen in de prestatiekenmerken van de drie veld XRF spectrometers, raadt GeoConnect aan ABdK aan om de inzet van een veld XRF pas te accepteren als de prestatiekenmerken van de veld XRF zijn gevalideerd en zijn getoetst aan nader door ABdK op te stellen specificatie eisen. Hierbij kan gedacht worden aan eisen voor de aantoonbaarheidsgrenzen, de terugvinding, de herhaalbaarheid en de gelijkwaardigheid. Tevens raadt GeoConnect ABdK aan om een systeem voor de kwaliteitscontrole van de veld XRF metingen op te zetten.
- ABdK dient een beslissing te nemen over het wel of niet toestaan/accepteren van ‘parametric levelling’.
- 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 en As. NITON heeft echter een nieuwe generatie veld XRF spectrometers op de markt gebracht met een krachtigere Röntgen buis (50 kV). Volgens de specificaties van NITON zou een meettijd van 1 minuut voldoende moeten zijn om Zn, Pb, Cu en As gehalten gemeten met de nieuwe generatie veld XRF spectrometers te kunnen toetsen aan de I-waarde die geldt in De Kempen.
- In dit onderzoek is de gelijkwaardigheid bepaald aan de hand van lineaire regressie. In NEN 7778 wordt een enigszins afwijkende methode voorgeschreven voor het bepalen van de gelijkwaardigheid. NEN 7778 stelt dat de gelijkwaardigheid moet worden bepaald op basis van een breed scala aan monsters (klei, veen, zand) met verschillende lutum en humus gehalten. In De Kempen komt nagenoeg alleen zand voor en is het humusgehalte relatief laag. Desalniettemin raadt GeoConnect ABdK aan om uit te zoeken of de methode voor het testen van gelijkwaardigheid zoals beschreven in NEN 7778 ook gebruikt mag worden voor alleen monsters uit De Kempen (zinkassengebied). Indien dit mag, kunnen de gegevens uit dit onderzoek ook gebruikt worden om de gelijkwaardigheid te bepalen op basis van de NEN 7778 voorschriften.

## 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.
- 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.
- Spijker, J. (2005). Geochemical patterns in the soils of Zeeland. Natural variability versus anthropogenic impact. Nederlandse Geografische Studies 330, 207 pp.
- Walraven, N. (2007). Proefproject: Onderzoek naar de mogelijkheid om Zn gehalten te meten met behulp van Röntgen Fluorescentie in met Zn verontreinigde bodems in De Kempen. Rapport GC 02-2006, GeoConnect, Castricum, Nederland.



**A Analysecertificaten:**

**A.1 ALcontrol (AS3000)**







## Analyserapport

LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

GEEN ADRES NODIG

GEEN ZIP AUTOMATISERING

Blad 1 van 23

Hoogvliet, 22-06-2007

Geachte Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter,

Hierbij ontvangt u de analyseresultaten van het laboratoriumonderzoek uitgevoerd op het door u aangeboden monstermateriaal met de daarbij verstrekte monsterspecificatie en analyseopdracht.

Deze resultaten hebben betrekking op:

Uw projectnaam : 2e-lijn  
Uw project nummer : 2e-lijn AS3000 metalen  
ALcontrol rapportnummer : 11186913, versie nummer: 1

Dit analyserapport bestaat uit een begeleidende brief, 22 resultaatbijlagen en eventuele informatieve bijlagen, dit brengt het totaal aantal pagina's op 23. De bijlagen hebben betrekking op de analyseresultaten, toegepaste analysemethoden, aangeleverde verpakkingen en monsternamedatum. Alle bijlagen maken onlosmakelijk onderdeel uit van het rapport, alleen vermenigvuldiging van het hele rapport is toegestaan.

Uitgebreide informatie over de door ons gehanteerde analysemethoden kunt u terugvinden in onze algemene informatiegids, uitgave 2004. Indien u vragen en/of opmerkingen heeft naar aanleiding van dit rapport, verzoeken wij u contact op te nemen met de afdeling Customer Services.

Wij vertrouwen er op u met deze informatie van dienst te zijn.

Hoogachtend,

drs. M.G.M. Groenewegen  
Business Director Milieu



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 2 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	001	002	003	004	005
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	<5	7.2	5.0	<5	<5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Koper	mg/kgds	S	17	60	52	11	16
Lood	mg/kgds	S	29	86	65	<20	55
Zink	mg/kgds	S	120	430	310	130	200

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
001	Grond	1
002	Grond	2
003	Grond	3
004	Grond	4
005	Grond	5

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 3 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 001 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 002 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 003 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 004 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 005 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 4 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	006	007	008	009	010
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	<5	<5	<5	<5	<5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	0.6	<0.5	<0.5	<0.5
Koper	mg/kgds	S	<10	<10	<10	<10	<10
Lood	mg/kgds	S	<20	<20	<20	72	30
Zink	mg/kgds	S	46	570	130	440	100

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
006	Grond	6
007	Grond	7
008	Grond	8
009	Grond	9
010	Grond	10

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 5 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 006 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 007 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 008 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 009 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 010 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 6 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	011	012	013	014	015
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	<5	<5	<5	<5	<5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Koper	mg/kgds	S	<10	30	<10	15	12
Lood	mg/kgds	S	<20	23	<20	34	35
Zink	mg/kgds	S	47	82	170	270	120

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
011	Grond	11
012	Grond	12
013	Grond	13
014	Grond	14
015	Grond	15

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 7 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 011 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 012 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 013 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 014 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 015 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 8 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	016	017	018	019	020
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	11	7.4	<5	5.4	<5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	0.9	<0.5	<0.5	<0.5
Koper	mg/kgds	S	59	45	35	38	<10
Lood	mg/kgds	S	100	52	32	67	<20
Zink	mg/kgds	S	600	540	270	250	70

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
016	Grond	16
017	Grond	17
018	Grond	18
019	Grond	19
020	Grond	20

Paraaf :







LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 9 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 016 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 017 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 018 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 019 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 020 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 10 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	021	022	023	024	025
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	7.4	6.2	<5	<5	46
Cadmium	mg/kgds	S	0.6	<0.5	0.5	<0.5	0.9
Koper	mg/kgds	S	58	96	13	14	120
Lood	mg/kgds	S	140	210	43	72	220
Zink	mg/kgds	S	490	700	260	180	1100

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
021	Grond	21
022	Grond	22
023	Grond	23
024	Grond	24
025	Grond	25

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 11 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 021 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 022 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 023 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 024 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 025 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 12 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	026	027	028	029	030
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arsen	mg/kgds	S	<5	<5	7.7	<5	12
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	<0.5	0.5	<0.5	0.5
Koper	mg/kgds	S	<10	<10	100	12	64
Lood	mg/kgds	S	<20	<20	90	<20	75
Zink	mg/kgds	S	30	150	1400	740	730

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
026	Grond	26
027	Grond	27
028	Grond	28
029	Grond	29
030	Grond	30

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 13 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 026 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 027 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 028 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 029 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 030 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 14 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	031	032	033	034	035
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	6.0	<5	26	7.6	<5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	0.6	2.2	0.8	0.6
Koper	mg/kgds	S	23	30	94	52	<10
Lood	mg/kgds	S	29	36	130	64	<20
Zink	mg/kgds	S	190	220	620	810	790

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
031	Grond	31
032	Grond	32
033	Grond	33
034	Grond	34
035	Grond	35

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 15 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 031 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 032 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 033 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 034 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 035 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 16 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	036	037	038	039	040
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	12	8.4	44	5.6	<5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	<0.5	1.0	1.9	<0.5
Koper	mg/kgds	S	73	53	220	12	<10
Lood	mg/kgds	S	140	90	530	47	<20
Zink	mg/kgds	S	750	410	2400	810	140

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
036	Grond	36
037	Grond	37
038	Grond	38
039	Grond	39
040	Grond	40

Paraaf :







LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 17 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 036 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 037 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 038 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 039 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 040 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 18 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	041	042	043	044	045
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	<5	<5	<5	<5	9.5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	<0.5
Koper	mg/kgds	S	<10	12	<10	<10	49
Lood	mg/kgds	S	<20	31	<20	24	79
Zink	mg/kgds	S	22	100	73	630	230

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
041	Grond	41
042	Grond	42
043	Grond	43
044	Grond	44
045	Grond	45

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 19 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 041 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 042 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 043 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 044 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 045 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 20 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Eenheid	Q	046	047	048	049	050
droge stof	gew.-%	S	100	100	100	100	100
gewicht artefacten	g	S	<1	<1	<1	<1	<1
aard van de artefacten	g	S	Geen	Geen	Geen	Geen	Geen
<i>METALEN</i>							
Arseen	mg/kgds	S	5.5	6.2	<5	<5	<5
Cadmium	mg/kgds	S	<0.5	<0.5	0.6	<0.5	<0.5
Koper	mg/kgds	S	37	49	26	32	44
Lood	mg/kgds	S	50	66	31	37	34
Zink	mg/kgds	S	260	200	160	160	470

De met S gemerkte analyses vallen onder de AS3000 accreditatie. Overige accreditaties zijn gemerkt met een Q.

Nummer	Monstersoort	Monsterspecificatie
046	Grond	46
047	Grond	47
048	Grond	48
049	Grond	49
050	Grond	50

Paraaf :





LIMS

Remco van der Zijden / Jaap-Willem Hutter

## Analyserapport

Blad 21 van 23

Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

---

### Monster beschrijvingen

---

- 046 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 047 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 048 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 049 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000
- 050 \* De monstervoorbehandeling en analyses zijn uitgevoerd conform Accreditatieschema AS3000

Paraaf :



Projectnaam 2e-lijn  
 Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
 Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
 Startdatum 13-06-2007  
 Rapportagedatum 22-06-2007

Analyse	Monstersoort	Relatie tot norm
droge stof	Grond	Conform NEN-ISO 11465, CMA/2/II/A.1, AS3010
gewicht artefacten	Grond	Conform AS3000, NEN 5709
aard van de artefacten	Grond	Idem
Arseen	Grond	Conform AS3010, NEN 6966 ontsluiting: NEN 6961
Cadmium	Grond	Idem
Koper	Grond	Idem
Lood	Grond	Idem
Zink	Grond	Idem

Monster	Barcode	Aanlevering	Monsternaam	Verpakking
001	A6103985	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
002	A6103986	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
003	A6103987	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
004	A6103988	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
005	A6103989	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
006	A6103990	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
007	A6103991	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
008	A6103992	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
009	A6103993	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
010	A6103995	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
011	A6103996	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
012	A6103997	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
013	A6103998	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
014	A6103999	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
015	A6104000	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
016	A6104001	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
017	A6104002	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
018	A6104003	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
019	A6104004	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
020	A6104005	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
021	A6104006	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
022	A6104007	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
023	A6104008	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
024	A6104009	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum
025	A6104010	29-05-2007	29-05-2007	ALC210 Theoretische monsternamedatum

Paraaf :





Projectnaam 2e-lijn  
Projectnummer 2e-lijn AS3000 metalen  
Rapportnummer 11186913 - 1

Orderdatum 13-06-2007  
Startdatum 13-06-2007  
Rapportagedatum 22-06-2007

Monster	Barcode	Aanlevering	Monstername	Verpakking	
026	A6104011	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
027	A6104012	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
028	A6104013	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
029	A6104014	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
030	A6104015	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
031	A6104016	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
032	A6104017	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
033	A6104018	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
034	A6104019	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
035	A6104020	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
036	A6104021	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
037	A6104022	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
038	A6104023	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
039	A6104035	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
040	A6104024	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
041	A6104025	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
042	A6104026	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
043	A6104027	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
044	A6104028	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
045	A6104029	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
046	A6104030	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
047	A6104031	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
048	A6104032	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
049	A6104033	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum
050	A6104034	29-05-2007	29-05-2007	ALC210	Theoretische monsternamedatum

Paraaf :

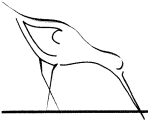






## **A.2 Envirocontrol**





BKK Bodemadvies BV  
Postbus 55  
5768 ZH Meijel

ter attentie van Marc Bessems

Projectgegevens

project 7028                   Controlemonster ABdK  
opdracht e-mail

Opdrachtgegevens

opdracht 058091           15-Jun-2007  
rapport ZA70600748       21-Jun-2007 Pagina 1 van 6

Geachte,

Hierbij zenden wij u de analyse resultaten van het door Envirocontrol uitgevoerde laboratorium-onderzoek. De gerapporteerde analyseresultaten hebben betrekking op door u aangeleverde monsters en voorzien van uw referenties.

Het analyse rapport mag niet anders dan in zijn geheel worden gereproduceerd tenzij met uitdrukkelijke schriftelijke toestemming van Envirocontrol.

De analyses gemerkt met een Q behoren tot de scope van de RvA-accreditatie en uitgevoerd zoals vermeld op het analyserapport, op aanvraag zenden wij u een overzicht van de analysemethodieken met een beschrijving van de meetonzekerheid.

Alle grondwatermonsters zijn aangeleverd conform de criteria van protocol SIKB-3001, tenzij uitdrukkelijk anders vermeld op het analyserapport.

Voor eventuele vragen en/of opmerkingen omtrent het uitgevoerde onderzoek, kunt u ons altijd contacteren.

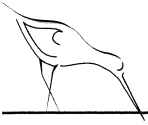
In vertrouwen u hiermede te hebben geïnformeerd, verblijven wij

hoogachtend,

namens Envirocontrol BVBA

J.J.J.H. van Kammen  
directeur

P. Ghysaert  
hoofd laboratorium



# ENVIROCONTROL

---

BKK Bodemadvies BV  
Postbus 55  
5768 ZH Meijel

ter attentie van Marc Bessems

## Projectgegevens

project 7028                   Controlemonster ABdK  
opdracht e-mail

## Oprichtingsgegevens

opdracht 058091           15-Jun-2007  
rapport ZA70600748      21-Jun-2007 Pagina 1 van 6

Geachte,

Hierbij zenden wij u de analyse resultaten van het door Envirocontrol uitgevoerde laboratoriumonderzoek. De gerapporteerde analyseresultaten hebben betrekking op door u aangeleverde monsters en voorzien van uw referenties.

Het analyse rapport mag niet anders dan in zijn geheel worden gereproduceerd tenzij met uitdrukkelijke schriftelijke toestemming van Envirocontrol.

De analyses gemerkt met een Q behoren tot de scope van de RvA-accreditatie en uitgevoerd zoals vermeld op het analyserapport, op aanvraag zenden wij u een overzicht van de analysemethodieken met een beschrijving van de meetonzekerheid.

Alle grondwatermonsters zijn aangeleverd conform de criteria van protocol SIKB-3001, tenzij uitdrukkelijk anders vermeld op het analyserapport.

Voor eventuele vragen en/of opmerkingen omtrent het uitgevoerde onderzoek, kunt u ons altijd contacteren.

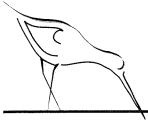
In vertrouwen u hiermede te hebben geïnformeerd, verblijven wij

hoogachtend,

namens Envirocontrol BVBA

J.J.J.H. van Kammen  
directeur

P. Ghysaert  
hoofd laboratorium

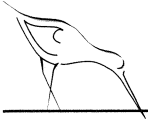


# ENVIROCONTROL

BKK Bodemadvies BV  
ter attentie van Marc Bessems

project 7028                   Controlemonster ABdK  
opdracht 058091           15-Jun-2007  
rapport ZA70600748       21-Jun-2007 Pagina 2 van 6   pagina 1 betreft een algemeen voorblad

overdracht / acceptatie	26-May-2007	monstername opgegeven door opdrachtgever	26/05/2007
58091/001	grond		1
58091/002	grond		2
58091/003	grond		3
58091/004	grond		4
58091/005	grond		5
58091/006	grond		6
58091/007	grond		7
58091/008	grond		8
58091/009	grond		9
58091/010	grond		10
58091/011	grond		11
58091/012	grond		12
58091/013	grond		13
58091/014	grond		14
58091/015	grond		15
58091/016	grond		16
58091/017	grond		17
58091/018	grond		18
58091/019	grond		19
58091/020	grond		20
58091/021	grond		21
58091/022	grond		22
58091/023	grond		23
58091/024	grond		24
58091/025	grond		25
58091/026	grond		26
58091/027	grond		27
58091/028	grond		28
58091/029	grond		29
58091/030	grond		30
58091/031	grond		31
58091/032	grond		32
58091/033	grond		33
58091/034	grond		34
58091/035	grond		35
58091/036	grond		36
58091/037	grond		37
58091/038	grond		38
58091/039	grond		39
58091/040	grond		40
58091/041	grond		41
58091/042	grond		42
58091/043	grond		43
58091/044	grond		44
58091/045	grond		45
58091/046	grond		46
58091/047	grond		47
58091/048	grond		48
58091/049	grond		49
58091/050	grond		50
58091/051	grond		51
58091/052	grond		52
58091/053	grond		53
58091/054	grond		54
58091/055	grond		55
58091/056	grond		56
58091/057	grond		57
58091/058	grond		58
58091/059	grond		59
58091/060	grond		60



# ENVIROCONTROL

BKK Bodemadvies BV  
ter attentie van Marc Bessems

project 7028                      Controlemonster ABdK  
opdracht 058091                15-Jun-2007  
rapport ZA70600748            21-Jun-2007 Pagina 3 van 6    pagina 1 betreft een algemeen voorblad

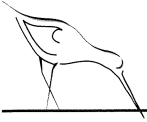
		<u>Enheid</u>	<u>58091/001</u>	<u>58091/002</u>	<u>58091/003</u>	<u>58091/004</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	17	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	4.8	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	44	61	66	13
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	65	88	73	21
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	260	420	360	160

		<u>Enheid</u>	<u>58091/005</u>	<u>58091/006</u>	<u>58091/007</u>	<u>58091/008</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	19	<5.0	<5.0	<5.0
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	58	11	15	<5.0
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	250	39	580	160

		<u>Enheid</u>	<u>58091/009</u>	<u>58091/010</u>	<u>58091/011</u>	<u>58091/012</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	9.1	5.5	<5.0	18
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	52	24	<5.0	25
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	550	110	52	91

		<u>Enheid</u>	<u>58091/013</u>	<u>58091/014</u>	<u>58091/015</u>	<u>58091/016</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	<5.0	18	21	49
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	<5.0	38	60	50
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	180	320	200	450

		<u>Enheid</u>	<u>58091/017</u>	<u>58091/018</u>	<u>58091/019</u>	<u>58091/020</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10



BKK Bodemadvies BV  
ter attentie van Marc Bessems

project 7028                      Controlemonster ABdK  
opdracht 058091                15-Jun-2007  
rapport ZA70600748            21-Jun-2007 Pagina 4 van 6    pagina 1 betreft een algemeen voorblad

		Enheid	58091/017	58091/018	58091/019	58091/020
<u>metalen</u>						
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	51	43	52	<5.0
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	60	43	84	5.3
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	510	310	270	71

		Enheid	58091/021	58091/022	58091/023	58091/024
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0

<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	83	100	18	8.2
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	140	190	53	24
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	560	560	320	98

		Enheid	58091/025	58091/026	58091/027	58091/028
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0

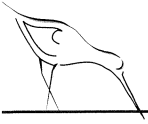
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	11	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	110	<5.0	7.7	230
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	220	<5.0	8.7	220
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	920	23	170	1100

		Enheid	58091/029	58091/030	58091/031	58091/032
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0

<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	15	52	27	50
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	13	58	31	52
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	800	420	200	300

		Enheid	58091/033	58091/034	58091/035	58091/036
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0

<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	24	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	0.5	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	140	52	<5.0	67
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	150	53	6.3	130
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	700	730	660	670



# ENVIROCONTROL

BKK Bodemadvies BV  
ter attentie van Marc Bessems

project 7028                      Controlemonster ABdK  
opdracht 058091                15-Jun-2007  
rapport ZA70600748            21-Jun-2007 Pagina 5 van 6    pagina 1 betreft een algemeen voorblad

		<u>Eenheid</u>	<u>58091/037</u>	<u>58091/038</u>	<u>58091/039</u>	<u>58091/040</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	12	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	0.6	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	48	140	12	<5.0
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	61	400	54	12
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	910	920	1100	140

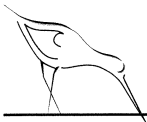
		<u>Eenheid</u>	<u>58091/041</u>	<u>58091/042</u>	<u>58091/043</u>	<u>58091/044</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	5.3	16	<5.0	5.5
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	7.7	44	7.9	24
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	27	130	70	640

		<u>Eenheid</u>	<u>58091/045</u>	<u>58091/046</u>	<u>58091/047</u>	<u>58091/048</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	53	49	58	34
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	93	60	81	36
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	260	290	200	190

		<u>Eenheid</u>	<u>58091/049</u>	<u>58091/050</u>	<u>58091/051</u>	<u>58091/052</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	45	51	32	54
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	50	38	53	82
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	200	510	190	370

		<u>Eenheid</u>	<u>58091/053</u>	<u>58091/054</u>	<u>58091/055</u>	<u>58091/056</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10





# ENVIROCONTROL

BKK Bodemadvies BV  
ter attentie van Marc Bessems

project 7028                      Controlemonster ABdK  
opdracht 058091                15-Jun-2007  
rapport ZA70600748            21-Jun-2007 Pagina 6 van 6    pagina 1 betreft een algemeen voorblad

		<u>Eenheid</u>	<u>58091/053</u>	<u>58091/054</u>	<u>58091/055</u>	<u>58091/056</u>
<u>metalen</u>						
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	72	11	17	<5.0
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	78	21	52	11
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	350	130	180	34

		<u>Eenheid</u>	<u>58091/057</u>	<u>58091/058</u>	<u>58091/059</u>	<u>58091/060</u>
<u>algemene parameters</u>						
droge stof	Q NEN-ISO 11465	%	100.0	100.0	100.0	100.0

<u>metalen</u>						
arsen	Q NEN 6966	mg/kgds	<10	<10	<10	<10
cadmium	Q NEN 6966	mg/kgds	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
koper	Q NEN 6966	mg/kgds	<5.0	<5.0	8.3	5.6
lood	Q NEN 6966	mg/kgds	14	<5.0	88	26
zink	Q NEN 6966	mg/kgds	460	180	460	100

De monsters werden droog en vermalen aangeleverd.  
De droge stof werd gelijk gesteld aan 100%

Voor droge stof is de houdbaarheidstermijn conform SIKB-3001 overschreden.  
Hierdoor kan mogelijk de betrouwbaarheid van het resultaat zijn beïnvloed.

authorisatie hoofd laboratorium P. Ghysaert



### **A.3      Laboratorium van de Provincie Limburg**





## ANALYSECERTIFICAAT

Aan: Theo Flapper

Heerlen, 04-07-07

Ingesloten treft U aan de analyseresultaten en bijbehorende factuur betreffende:

Projectnaam: Analyse 60 grondmonsters  
Uw projectnummer: B07048TF  
Laboratorium projectnummer: L2007122  
Datum rapport: 04-07-07

De analyseresultaten hebben uitsluitend betrekking op de onderzochte monsters zoals door U aangeleverd.

Voor eventuele vragen betreffende de analyseresultaten kunt U contact opnemen met het chemisch-analytisch laboratorium. Wij verzoeken U in dit geval tevens het projectnummer van het Laboratorium te vermelden. Voor aanvullende informatie behorend bij dit analysecertificaat verwijzen wij U naar het document "Analysemethoden - overzicht en specificaties", dat wij op verzoek graag aan U ter beschikking stellen.

Met vriendelijke groet,

Mr J.E. Reintjens  
Plv. Hoofd Bureau Advies&Onderzoek

Bijlagen: Monsteromschrijving  
Geschiktheid van de monsters voor analyse  
Standaard Analysemethoden

Dit rapport mag alleen in zijn geheel gekopieerd worden.

**Resultaten L2007122**  
**B07048TF**  
**Analyse 60 grondmonsters**

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
As	Q mg/kg ds	6,07	6,64	6,28	3,45
Cd	Q mg/kg ds	0,65	0,44	0,66	< 0,4
Cu	Q mg/kg ds	36,4	63,7	67,9	13,0
Pb	Q mg/kg ds	54,5	99,1	83,0	26,7
Zn	Q mg/kg ds	228	446	396	144

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
As	Q mg/kg ds	3,53	2,37	3,12	2,38
Cd	Q mg/kg ds	0,52	< 0,4	0,81	< 0,4
Cu	Q mg/kg ds	18,7	3,45	5,60	1,84
Pb	Q mg/kg ds	61,2	13,0	19,6	4,95
Zn	Q mg/kg ds	208	37,0	606	148

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
As	Q mg/kg ds	5,17	3,84	1,97	3,36
Cd	Q mg/kg ds	0,67	0,55	< 0,4	0,60
Cu	Q mg/kg ds	12,0	7,00	3,30	18,9
Pb	Q mg/kg ds	71,8	27,5	4,77	26,3
Zn	Q mg/kg ds	543	107	42,5	90,2

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
As	Q mg/kg ds	2,14	4,53	3,12	7,40
Cd	Q mg/kg ds	< 0,4	0,57	0,75	0,46
Cu	Q mg/kg ds	3,49	16,8	18,6	58,0
Pb	Q mg/kg ds	4,64	41,9	52,4	81,1
Zn	Q mg/kg ds	150	274	170	503

**Resultaten L2007122**  
**B07048TF**  
**Analyse 60 grondmonsters**

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
As	Q	mg/kg ds	10,5	4,85	7,44	1,66
Cd	Q	mg/kg ds	1,14	0,53	0,68	0,18
Cu	Q	mg/kg ds	61,4	43,5	56,1	3,58
Pb	Q	mg/kg ds	67,9	36,0	97,7	11,7
Zn	Q	mg/kg ds	615	315	332	87,9

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
As	Q	mg/kg ds	6,17	7,41	3,54	3,64
Cd	Q	mg/kg ds	0,69	0,63	0,96	< 0,4
Cu	Q	mg/kg ds	58,4	114	18,1	14,4
Pb	Q	mg/kg ds	113,3	250,9	57,8	39,7
Zn	Q	mg/kg ds	474	691	343	173

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
As	Q	mg/kg ds	13,7	1,59	2,55	9,17
Cd	Q	mg/kg ds	0,98	< 0,4	< 0,4	0,69
Cu	Q	mg/kg ds	106	1,96	8,16	107
Pb	Q	mg/kg ds	159,0	4,25	10,6	87,1
Zn	Q	mg/kg ds	929	24,7	172	846

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
As	Q	mg/kg ds	3,28	46,3	6,05	6,97
Cd	Q	mg/kg ds	0,50	0,93	< 0,4	0,98
Cu	Q	mg/kg ds	15,6	190	26,8	46,5
Pb	Q	mg/kg ds	17,0	200,3	33,5	52,6
Zn	Q	mg/kg ds	882	1035	219	331

**Resultaten L2007122**  
**B07048TF**  
**Analyse 60 grondmonsters**

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
As	Q	mg/kg ds	30,9	6,21	3,25	9,73
Cd	Q	mg/kg ds	3,13	0,98	0,82	0,44
Cu	Q	mg/kg ds	128	56,6	2,80	71,8
Pb	Q	mg/kg ds	170,0	63,3	8,31	156,1
Zn	Q	mg/kg ds	747	823	930	875

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>
As	Q	mg/kg ds	7,06	37,2	7,36	3,08
Cd	Q	mg/kg ds	0,44	1,48	2,25	0,45
Cu	Q	mg/kg ds	44,9	229	13,3	6,09
Pb	Q	mg/kg ds	81,2	504,6	54,5	13,5
Zn	Q	mg/kg ds	489	1902	1007	153

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
As	Q	mg/kg ds	1,61	5,40	2,24	5,71
Cd	Q	mg/kg ds	< 0,4	0,44	< 0,4	1,07
Cu	Q	mg/kg ds	4,54	17,1	7,56	7,28
Pb	Q	mg/kg ds	9,37	47,2	17,8	25,9
Zn	Q	mg/kg ds	26,5	133	85,0	775

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>		<b>Labnr</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
As	Q	mg/kg ds	8,07	7,68	9,58	4,99
Cd	Q	mg/kg ds	< 0,4	0,59	< 0,4	0,74
Cu	Q	mg/kg ds	51,9	51,0	60,5	32,3
Pb	Q	mg/kg ds	86,4	66,8	83,4	36,1
Zn	Q	mg/kg ds	236	336	243	199



**Resultaten L2007122**  
**B07048TF**  
**Analyse 60 grondmonsters**

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>
As	Q mg/kg ds	5,96	4,51	7,09	6,20
Cd	Q mg/kg ds	< 0.4	0,49	0,70	0,42
Cu	Q mg/kg ds	38,6	65,7	35,5	57,6
Pb	Q mg/kg ds	45,9	75,1	54,6	83,2
Zn	Q mg/kg ds	189	599	235	400

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
As	Q mg/kg ds	6,85	3,53	3,66	2,52
Cd	Q mg/kg ds	0,66	< 0.4	0,49	< 0.4
Cu	Q mg/kg ds	63,7	13,6	18,7	3,69
Pb	Q mg/kg ds	77,5	32,4	58,0	14,0
Zn	Q mg/kg ds	361	131	202	40,3

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>	<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%	100	100	100	100

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>	<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>
As	Q mg/kg ds	2,89	2,32	3,86	3,60
Cd	Q mg/kg ds	0,75	< 0.4	0,65	0,54
Cu	Q mg/kg ds	5,44	1,80	9,64	6,77
Pb	Q mg/kg ds	18,9	5,06	57,0	25,1
Zn	Q mg/kg ds	560	144	497	100

<b>Anorganische Analyses</b>	<b>Labnr</b>
Droge Stof gesteld op 100%	%

<b>Metalen</b>	<b>Labnr</b>
As	Q mg/kg ds
Cd	Q mg/kg ds
Cu	Q mg/kg ds
Pb	Q mg/kg ds
Zn	Q mg/kg ds

## Bijlage bij analyserapport: monsteromschrijving

Project: Analyse 60 grondmonsters  
Uw projectnummer: B07048TF  
Laboratorium projectnummer: L2007122  
Aantal monsters: 60  
Soort monsters: Grond  
Datum monsterneming: 27-06-07  
Datum monsters ontvangen: 27-06-07  
Startdatum: 27-06-07

Labmonsternr	KlantMonsterNr	Verpakking	Conditionering	opmerkingen
L2007122-1	1			
L2007122-2	2			
L2007122-3	3			
L2007122-4	4			
L2007122-5	5			
L2007122-6	6			
L2007122-7	7			
L2007122-8	8			
L2007122-9	9			
L2007122-10	10			
L2007122-11	11			
L2007122-12	12			
L2007122-13	13			
L2007122-14	14			
L2007122-15	15			
L2007122-16	16			
L2007122-17	17			
L2007122-18	18			
L2007122-19	19			
L2007122-20	20			
L2007122-21	21			
L2007122-22	22			
L2007122-23	23			
L2007122-24	24			
L2007122-25	25			
L2007122-26	26			
L2007122-27	27			
L2007122-28	28			
L2007122-29	29			
L2007122-30	30			
L2007122-31	31			
L2007122-32	32			
L2007122-33	33			
L2007122-34	34			
L2007122-35	35			
L2007122-36	36			
L2007122-37	37			
L2007122-38	38			
L2007122-39	39			
L2007122-40	40			
L2007122-41	41			

## Bijlage bij analyserapport: monsteromschrijving

Project: Analyse 60 grondmonsters  
Uw projectnummer: B07048TF  
Laboratorium projectnummer: L2007122  
Aantal monsters: 60  
Soort monsters: Grond  
Datum monsterneming: 27-06-07  
Datum monsters ontvangen: 27-06-07  
Startdatum: 27-06-07

Labmonsternr	KlantMonsterNr	Verpakking	Conditionering	opmerkingen
L2007122-42	42			
L2007122-43	43			
L2007122-44	44			
L2007122-45	45			
L2007122-46	46			
L2007122-47	47			
L2007122-48	48			
L2007122-49	49			
L2007122-50	50			
L2007122-51	51			
L2007122-52	52			
L2007122-53	53			
L2007122-54	54			
L2007122-55	55			
L2007122-56	56			
L2007122-57	57			
L2007122-58	58			
L2007122-59	59			
L2007122-60	60			

## **Bijlage bij analyserapport: De geschiktheid van de monsters voor analyse**

Project:	Analyse 60 grondmonsters
Uw projectnummer:	B07048TF
Laboratorium projectnummer:	L2007122
Aantal monsters:	60
Soort monsters:	Grond
Datum monsterneming:	27-06-07
Datum monsters ontvangen:	27-06-07
Startdatum:	27-06-07

Het laboratorium is conform internationale voorschriften (NEN-EN-ISO/IEC 17025) verplicht te controleren of de aangeboden monsters geschikt zijn voor het beoogde onderzoek. Ze moet samen met de leveranciers borgen dat de kwaliteit van de monsters niet achteruit gaat tussen het moment van monsterneming en het moment van zekerstellen van het gehalte in het laboratorium. De monsters moeten daarom tijdig en op een juiste wijze verpakt en geconserveerd aangeleverd worden.

**Er zijn verschillen met de richtlijnen geconstateerd die mogelijk de betrouwbaarheid van de resultaten van onderstaande monsters of analyses hebben beïnvloed.**

**Door een afwijkende matrix is de analyse niet volgens de standaard methode uitgevoerd  
De resultaten van deze analyse(s) word(t)(en) daarom niet onder accreditatie gerapporteerd.**

Analyse	aanpassingen
droge stof	monster is gedroogd aangeleverd, dus gehalte wordt gesteld op 100%
metalen	Het verzoek van de opdrachtgever was als volgt: Onderzoek op 5 zware metalen conform AS3000 + voorbehandeling (malen) conform AS3000 (monsters zijn al gedroogd)!!

## Bijlage bij analyserapport: Standaard analysemethoden

Dit is een uittreksel van het document 'Analysemethoden - overzicht en specificaties' dat ook de volgende gegevens bevat:

nummer versie meetbereik bepalingsgrens juistheid RSDh RSDr meetonzekerheid verpakking conservering houdbaarheid ringonderzoeken

Voor meer informatie over deze onderwerpen kunt u contact opnemen met het laboratorium

Projectnaam:

Analyse 60 grondmonsters

Laboratoriumprojectnummer

L2007122

Matrix	Verrichting	Code	Methode	Accr.
Matrix Grond	Monstervorbewerking AP04	WV18	AP04	Q
	Bepaling van de anionen Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> en SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ANION-IONCHR-G	eigen methode	
	Het bepalen van het gehalte aan totaal en vrij cyanide	CN-FOT-G	eigen methode *	Q
	Bepaling van het droge stof gehalte	DRG-GRAV-G	conform NEN 5747 +NEN 5748 *	Q
	Bepalen van het gehalte aan EOX	EOX-MCLM-G	conform NEN 5735	Q
	Bepaling van het geleidingsvermogen	SGL-COND-G	conform NEN 5749 *	
	Bepalen van het gehalte aan kwik	HG-AFS-G	conform o-NEN 5779 *	Q
	Bepalen van het gehalte aan met koningswater destructureerbare elementen As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, V en Zn Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, P(tot), S, Si, Sr en Ti	ME-ICP-G	destructie conform NEN 6465 Analyse conform NEN 6426	Q
	Bepalen van het gehalte aan vluchtige aromatische en gehalogeneerde koolwaterstoffen (voor componenten zie analysevoorschrift).	VKWS-GCMS-G	conform NVN 5732	Q
	Bepaling van het gehalte aan polyaromatische koolwaterstoffen (PAK) en polychloorbifenylen (PCB) (voor componenten zie analysevoorschrift)	MVKWS-GCMS-G	extractie conform NEN 5735 * analyse eigen methode *	Q
	Bepaling van het gehalte aan minerale olie	Olie-GCFID-G	conform NEN 5733	Q
	Bepalen van de pH	PH-POT-G	conform NEN 5750 *	Q
	Bepaling van het gehalte aan lutum	LUTUM-GRAV-G	conform NEN 5753	Q
	Bepaling van het gehalte aan organisch stof volgens de gloeiverliesmethode	OS-GRAV-G	conform ontw NEN 5754(2004) *	Q
	Het bepalen van het gehalte aan polyaromatische koolwaterstoffen (PAK)	PAK-HPLC-G	conform NVN 5731	Q
Matrix Grondwater, oppervlaktewater, regenwater	Bepaling van de anionen F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> en SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ANION-IONCHR-W	conform ISO 10304-1 *	Q
	Het bepalen van het gehalte aan totaal en vrij cyanide	CN-FOT-W	eigen methode	
	Bepalen van het gehalte aan EOX	EOX-MCLM-W	conform NEN 6402	
	Bepaling van het geleidingsvermogen	SGL-COND-W	conform NEN-ISO 7888 *	Q
	Bepaling van het geleidingsvermogen	SGL-COND-WV		
	Bepalen van het gehalte aan kwik	HG-AFS-W	conform NEN-EN 13506	
	Bepalen van het gehalte aan elementen Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg Mn, Na, Ni, P(tot), Pb, S, Si, Sn, Sr, Ti, V en Zn	ME-ICP-W	conform NEN 6426 *	Q
	Bepalen van het gehalte aan vluchtige aromatische en gehalogeneerde koolwaterstoffen (voor componenten zie analysevoorschrift).	VKWS-GCMS-W	eigen methode *	Q
	Semi-quantitatieve bepaling van het gehalte aan PAK's PCB's, OCB's ONB's en OPB's (voor componenten zie analysevoorschrift)	MVKWS-GCMS-W	eigen methode	
	Bepaling van het gehalte aan minerale olie	Olie-GCFID-W	conform NVN 6678	
	Bepalen van de pH	PH-POT-W	conform NEN 6411	Q
	Bepalen van de pH	PH-POT-WV	conform NEN 6411	Q
	Bepaling van het zuur-base-verbruik	ZBV-TIT-W	eigen methode	Q
	Bepaling van het zuur-base-verbruik *niet voor oppervlaktewater	ZBV-TIT-WV	eigen methode	Q
	Bepaling van de fenol index	FENOL-FOT-W		
	Bepalen van het gehalte aan DOC	DOC-CPH-W	NEN EN 1484 *	Q
	Bepalen van het gehalte aan COD (CZV)	COD-FOT-W	eigen methode	
	Bepalen van de som van anorganisch en organisch gebonden stikstof (LatoN)	LatoN-FOT-W	eigen methode *	Q
	Bepaling van het ammoniumgehalte	Ammonium-FOT-W	eigen methode *	Q
	Bepaling van fenol	FENOL-HPLC-W	eigen methode	
zwemwater	Bepalen van het kaliumpermanganaatverbruik	KMNO4-TIT-W	NEN 6491	
regenwater	Bepaling volume van water	VOL-GRAV-W		
luchstof	Bepalen van het gehalte aan met koningswater destructureerbare elementen Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg Mn, Na, Ni, P(tot), Pb, S, Si, Sn, Sr, Ti, V en Zn	ME-ICP-L	destructie conform NEN 6465 * analyse conform NEN 6426 *	Q
	Bepaling van matig vluchtige organische stoffen	MVKWS-GCMS-L		
buitenlucht	Bepaling van vluchtige koolwaterstoffen dmv	VKWS-GCMS-L		
ademplucht	Bepaling van vluchtige koolwaterstoffen dmv	VKWS-GCMS-AL		
menseijk haat	Bepalen van het gehalte aan kwik	HG-AFS-H	eigen methode	
	Bepaling van het gehalte aan met koningswater destructureerbare elementen Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V en Zn	ME-ICP-H	eigen methode	

\* = monsterconservering volgens SIKB-protocol 3001



## B Analyseresultaten veld XRF metingen (in mg/kg)

### B.1 NITON XLt-798 (2 minuten meettijd)

Monsternaam	Kalibratie of validatie monster	Zn	Zn 2std	Pb	Pb 2std	Cu	Cu 2std	As	As 2std
Blank		< LOD	15	< LOD	6	< LOD	16	< LOD	7
GSS-1		679	32	88	10	33	16	34	12
GSS-6		88	20	289	16	372	30	305	23
GSD-3		33	16	29	7	176	22	16	9
GSD-11		381	26	555	21	84	18	230	26
1	v	317	21	49	7	41	14	< LOD	12
2	k	720	30	75	8	112	17	< LOD	14
3	k	428	23	62	8	73	15	< LOD	13
4	v	194	18	31	6	22	13	< LOD	11
5	v	245	20	56	8	24	14	< LOD	13
6	v	36	14	9	6	< LOD	21	< LOD	10
7	k	664	28	13	6	< LOD	19	< LOD	9
8	v	158	17	< LOD	7	< LOD	18	< LOD	8
9	k	690	28	48	7	< LOD	19	< LOD	12
10	v	141	17	26	6	< LOD	19	< LOD	11
11	k	39	14	< LOD	8	< LOD	19	< LOD	8
12	k	104	16	19	6	39	14	< LOD	10
13	v	173	18	< LOD	7	< LOD	19	< LOD	8
14	k	326	22	28	6	< LOD	19	< LOD	12
15	v	217	19	44	7	34	14	< LOD	12
16	k	547	26	53	7	50	15	< LOD	13
17	k	600	28	36	7	51	15	< LOD	12
18	k	254	19	20	6	38	14	< LOD	10
19	v	441	25	83	9	65	16	18	10
20	v	83	14	< LOD	7	< LOD	16	< LOD	7
21	k	625	30	113	10	64	17	< LOD	18
22	k	724	30	182	11	120	17	< LOD	20
23	k	437	24	53	7	< LOD	19	< LOD	13
24	v	149	17	26	6	< LOD	19	< LOD	11
25	k	844	30	125	9	99	16	< LOD	16
26	v	25	13	< LOD	7	< LOD	19	< LOD	8
27	v	161	17	< LOD	8	< LOD	19	< LOD	8
28	v	742	30	62	8	100	17	< LOD	14
29	k	912	32	< LOD	8	< LOD	18	< LOD	9
30	k	808	30	63	8	85	16	< LOD	13
31	k	287	20	28	6	27	13	< LOD	11

Monsternaam	Kalibratie of validatie monster	Zn	Zn 2std	Pb	Pb 2std	Cu	Cu 2std	As	As 2std
32	v	422	24	48	7	67	15	< LOD	13
33	k	1295	37	151	10	153	18	20	12
34	k	1005	35	82	9	63	16	< LOD	15
35	v	678	28	< LOD	7	< LOD	18	< LOD	8
36	k	855	31	117	9	60	15	< LOD	16
37	k	356	22	34	7	28	14	< LOD	12
38	k	1493	41	306	14	153	19	< LOD	24
39	k	1152	37	50	7	23	14	< LOD	13
40	k	167	17	< LOD	8	< LOD	18	< LOD	9
41	v	20	12	< LOD	7	< LOD	18	< LOD	9
42	k	182	17	33	6	21	13	< LOD	12
43	k	85	14	9	5	< LOD	18	< LOD	9
44	k	881	32	21	6	27	14	< LOD	11
45	v	638	27	134	10	121	17	18	11
46	v	667	28	87	8	100	16	< LOD	15
47	k	345	22	93	9	83	16	< LOD	15
48	v	274	20	30	6	35	13	< LOD	11
49	k	256	20	42	7	62	15	< LOD	12
50	k	737	28	26	6	53	14	< LOD	10
1-d		323	21	53	7	46	14	< LOD	13
2-d		475	25	63	8	69	15	< LOD	14
3-d		519	26	69	8	71	16	< LOD	14
4-d		255	20	37	7	< LOD	19	< LOD	12
5-d		227	19	45	7	< LOD	19	< LOD	12
6-d		44	14	< LOD	8	< LOD	20	< LOD	10
7-d		735	30	11	6	< LOD	18	< LOD	10
8-d									
9-d		732	31	53	8	< LOD	20	< LOD	13
12-d		116	17	21	6	< LOD	21	< LOD	11
Blank		< LOD	15	< LOD	7	< LOD	16	< LOD	7
GSS-1		692	33	82	9	< LOD	23	41	12
GSS-6		85	19	278	16	341	28	295	23
GSD-3		31	17	29	8	160	23	25	10
GSD-11		413	28	586	22	81	19	280	28



**B.2 OXFORD X-MET3000TXS+ (2 minuten meettijd)**

Monsternaam	Kalibratie of validatie monster	Zn	Zn 1std	Pb	Pb 1std	Cu	Cu 1std	As	As 1std
Blank		< 8	1	0	4	0	1	13	2
GSS-1		595	8	99	6	25	3	35	3
GSS-6		103	4	356	8	386	8	215	6
GSD-3		60	3	40	5	164	5	21	3
GSD-11		346	6	685	10	72	4	176	6
1	v	254	4	12	4	42	2	24	2
2	k	362	5	42	4	58	3	16	2
3	k	336	5	37	4	66	3	22	2
4	v	191	4	29	4	15	2	14	2
5	v	192	4	21	4	15	2	20	2
6	v	47	2	0	4	< 4	2	21	2
7	k	514	6	0	4	< 5	2	24	2
8	v	133	3	0	4	< 5	2	21	2
9	k	553	6	24	4	14	2	31	2
10	v	105	3	0	4	< 7	2	26	2
11	k	50	2	0	3	< 3	2	23	2
12	k	88	3	0	4	18	2	26	2
13	v	148	3	0	4	< 5	2	24	2
14	k	362	5	11	4	39	2	23	2
15	v	167	3	9	4	19	2	23	2
16	k	631	7	14	4	128	4	25	2
17	k	441	6	0	4	46	3	31	2
18	k	213	4	0	4	32	2	21	2
19	v	330	5	62	4	58	3	22	3
20	v	82	2	0	4	< 1	1	14	2
21	k	478	6	79	5	60	3	22	3
22	k	496	6	157	5	103	4	10	3
23	k	342	5	16	4	20	2	19	2
24	v	118	3	0	4	11	2	22	2
25	k	639	7	89	5	87	3	25	3
26	v	27	2	0	4	0	1	19	2
27	v	154	3	0	4	< 4	2	19	2
28	v	371	5	33	4	54	3	16	2
29	k	809	8	0	4	11	2	20	2
30	k	440	6	6	4	54	3	25	2
31	k	182	4	5	4	23	2	17	2
32	v	358	5	22	4	56	3	23	2
33	k	784	8	128	5	135	4	31	3
34	k	795	8	31	4	70	3	18	2
35	v	500	6	0	4	< 3	2	20	2
36	k	707	7	128	5	75	3	16	3
37	k	283	5	6	4	23	2	16	2
38	k	989	9	283	6	123	4	12	4

Monsternaam	Kalibratie of validatie monster	Zn	Zn 1std	Pb	Pb 1std	Cu	Cu 1std	As	As 1std
39	k	1106	10	33	4	18	2	16	2
40	k	151	3	0	4	< 4	2	22	2
41	v	33	2	0	4	< 6	2	24	2
42	k	143	3	23	4	21	2	19	2
43	k	83	3	0	4	< 6	2	16	2
44	k	974	9	6	4	13	2	14	2
45	v	319	5	58	4	59	3	22	3
46	v	285	5	21	4	53	3	22	2
47	k	302	5	63	4	78	3	25	3
48	v	247	4	12	4	41	3	21	2
49	k	227	4	11	4	47	3	20	2
50	k	612	7	0	4	50	3	22	2
1-d		291	5	27	4	46	3	26	2
2-d		574	7	58	4	93	3	20	3
3-d		340	5	47	4	60	3	17	3
4-d		121	3	0	4	< 7	2	20	2
5-d		177	4	3	4	15	2	24	2
6-d		52	2	0	4	< 0	1	19	2
7-d		502	6	0	4	< 5	2	19	2
8-d		137	3	0	4	< 3	2	19	2
9-d		604	7	33	4	13	2	17	2
12-d		92	3	0	4	19	2	22	2
Blank		< 8	1	0	4	0	1	14	2
GSS-1		596	8	87	5	26	3	42	3
GSS-6		102	4	328	8	367	8	208	6
GSD-3		52	3	48	5	170	5	18	3
GSD-11		347	6	664	9	71	4	174	6

### B.3 INNOV-X Alpha-4000 (2 minuten meettijd)

Monsternaam	Kalibratie of validatie monster	Zn	Zn std	Pb	Pb std	Cu	Cu std	As	As std
Blank		<LOD	7	<LOD	6	<LOD	15	<LOD	
GSS-1		658	13	115	5	<LOD	19	38	
GSS-6		108	6	396	9	354	12	248	
GSD-3		49	5	53	4	152	9	18	
GSD-11		390	10	773	13	79	8	208	
1	v	294	8	73	4	44	6	<LOD	
2	k	546	11	111	5	57	6	<LOD	
3	k	373	8	79	4	44	6	<LOD	
4	v	115	5	11	2	<LOD	15	5	
5	v	108	5	12	3	<LOD	16	6	
6	v	42	4	18	3	<LOD	15	<LOD	
7	k	594	11	26	3	<LOD	15	<LOD	
8	v	155	6	9	2	<LOD	15	<LOD	
9	k	610	11	66	4	<LOD	16	<LOD	
10	v	116	5	29	3	<LOD	16	7	
11	k	44	4	10	2	<LOD	15	<LOD	
12	k	101	5	36	3	<LOD	16	<LOD	
13	v	141	5	228	6	<LOD	16	<LOD	
14	k	314	8	48	3	18	5	<LOD	
15	v	206	6	80	4	29	5	<LOD	
16	k	452	9	54	3	32	6	<LOD	
17	k	557	10	60	3	45	6	<LOD	
18	k	208	6	32	3	17	5	<LOD	
19	v	368	8	113	4	56	6	<LOD	
20	v	76	4	7	2	<LOD	15	<LOD	
21	k	509	10	123	5	58	6	<LOD	
22	k	601	11	203	6	79	7	<LOD	
23	k	393	9	75	4	<LOD	16	<LOD	
24	v	157	5	35	3	<LOD	15	<LOD	
25	k	842	13	175	5	90	7	12	
26	v	26	3	<LOD	7	<LOD	15	<LOD	
27	v	159	5	11	2	<LOD	14	<LOD	
28	v	475	9	85	4	55	6	<LOD	
29	k	923	13	21	3	<LOD	15	6	
30	k	612	10	94	4	62	6	12	
31	k	198	6	33	3	19	5	<LOD	
32	v	362	8	63	4	54	6	<LOD	
33	k	1105	15	180	5	154	7	30	
34	k	877	13	75	4	47	6	<LOD	
35	v	633	11	7	2	<LOD	15	<LOD	
36	k	963	14	193	6	118	7	<LOD	
37	k	331	8	43	3	23	6	<LOD	
38	k	955	14	255	6	99	7	<LOD	

Monsternaam	Kalibratie of validatie monster	Zn	Zn std	Pb	Pb std	Cu	Cu std	As	As std
39	k	1004	14	73	4	18	6	9	
40	k	143	5	16	3	<LOD	15	<LOD	
41	v	26	3	15	2	<LOD	15	<LOD	
42	k	159	6	55	3	<LOD	16	<LOD	
43	k	76	4	19	3	<LOD	16	<LOD	
44	k	726	12	34	3	<LOD	16	8	
45	v	291	7	107	4	59	6	13	
46	v	436	9	99	4	57	6	<LOD	
47	k	263	7	103	4	76	6	<LOD	
48	v	243	7	48	3	35	5	7	
49	k	267	7	67	3	51	6	<LOD	
50	k	706	11	40	3	51	6	<LOD	
Blank		<LOD	6	<LOD	6	<LOD	14	<LOD	
GSS-1		658	13	113	5	22	7	34	
GSS-6		113	6	401	9	319	12	246	
GSD-3		53	5	44	4	149	9	17	
GSD-11		405	10	795	13	74	8	202	

## C Bepalingsgrens, terugvinding en relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie

Methode	Leverancier	Meettijd (min)	Zn			Pb			Cu			As		
			Rap. gr. (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)	Rap. gr. (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)	Rap. gr. (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)	Rap. gr. (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)
AS3000	ALconrol	Nvt	20	16	NB	20	NB	NB	10	NB	NB	5	NB	NB
AS3000	Envirocontrol	Nvt	20	14	NB	5	14	NB	5	NB	NB	10	NB	NB
AS3000	Provincie Limburg	Nvt	1,1	6	NB	0,3	8	NB	0,2	22	NB	1,1	8	NB

Methode	Leverancier	Meettijd (min)	Zn			Pb			Cu			As		
			Cag (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)	Cag (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)	Cag (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)	Cag (mg/kg)	vc <sub>r</sub> (%)	dX (%)
XRF	NITON	2	18-24	14	88-111	9-12	11	84-92	21-32	NB	87-107	11-36	NB	92-153
XRF	Innov-X	2	18-21	NB	97-117	7-21	NB	115-128	17-48	NB	82-101	5	NB	100-115
XRF	OXFORD	2	8	15	88-107	9-12	NB	89-113	1-7	NB	90-99	6	NB	95-125

Rap. gr. = Rapportage grens

Cag = aantoonbaarheidsgrens

vc<sub>r</sub> = herhaalbaarheid (%)

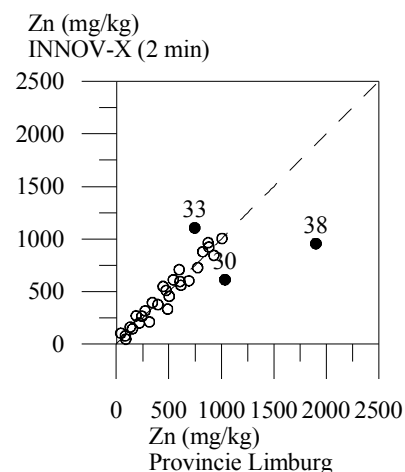
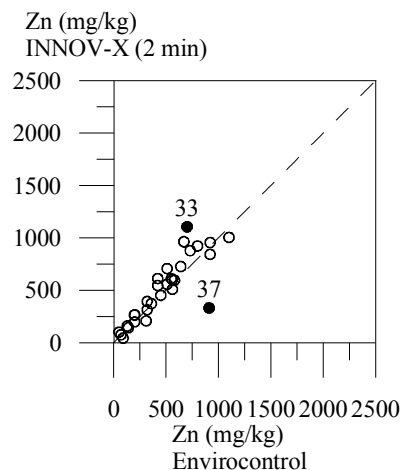
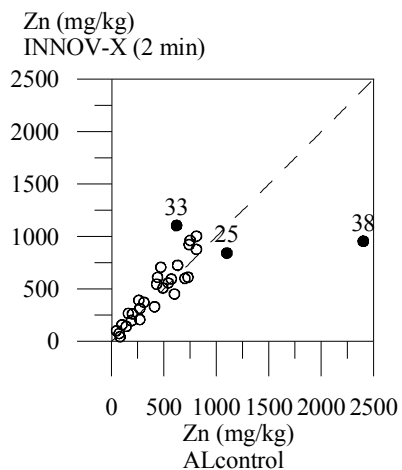
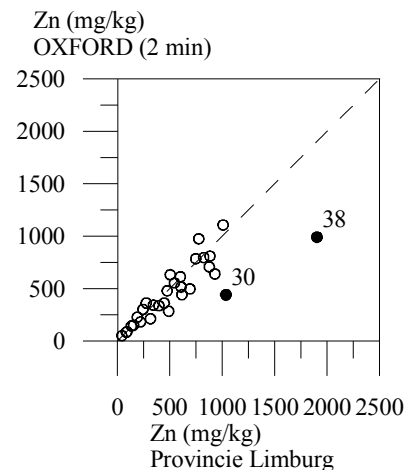
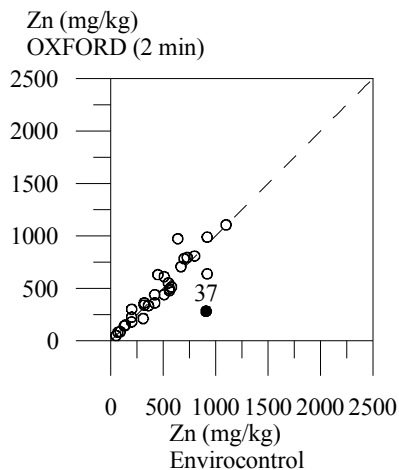
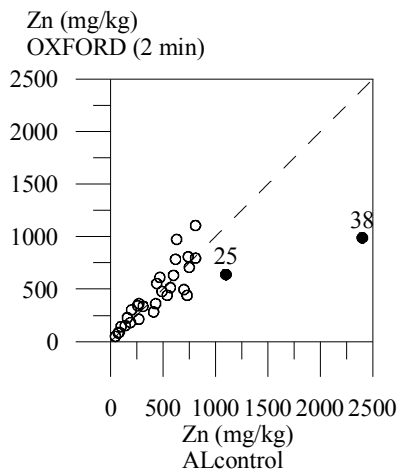
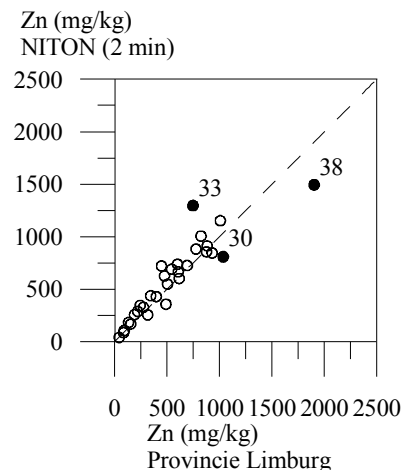
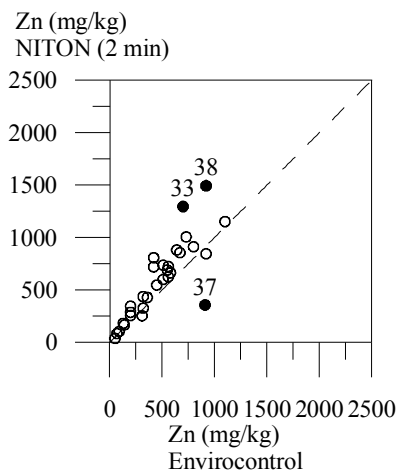
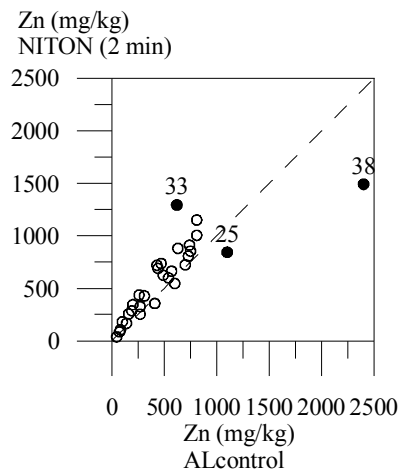
dX = precisie (nauwkeurigheid) (%) ; Zn, Pb en As (standaarden GSS-1, GSS-6 en GSD-11); Cu (standaarden GSS-6, GSD-3 en GSD-11)

NB=niet bepaald (vc<sub>r</sub>=te weinig duploparen; dX=geen standaarden gemeten)

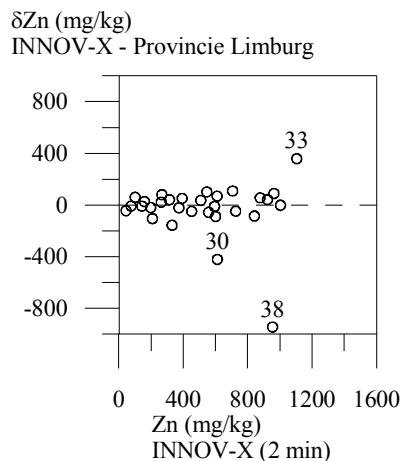
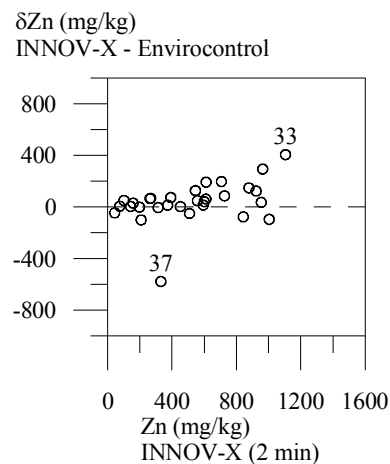
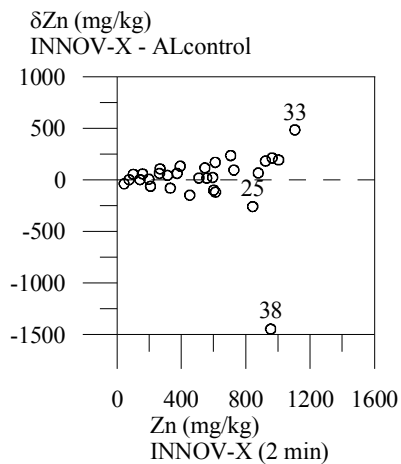
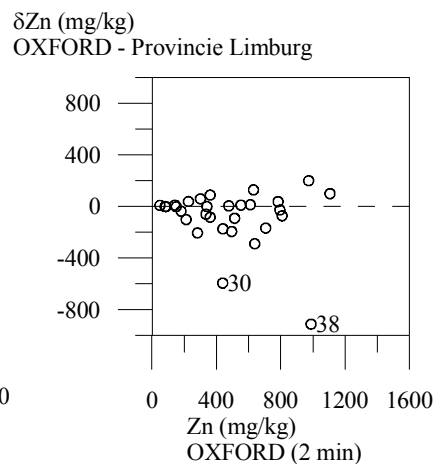
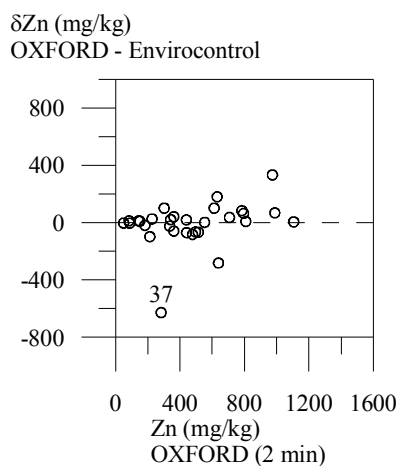
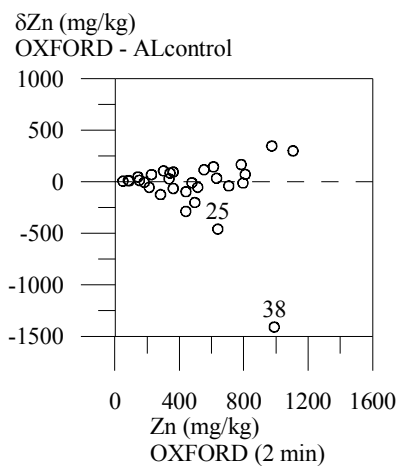
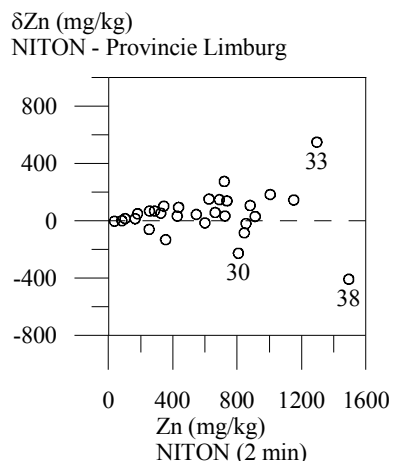
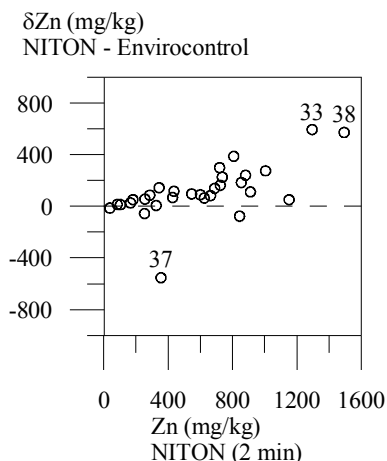
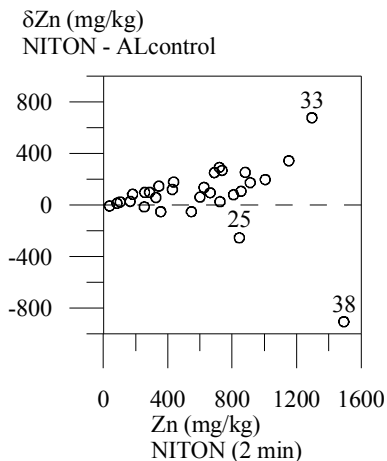


## D Lineaire regressie Zn (hele meetbereik)

Veld XRF	Geaccrediteerd laboratorium	n	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R <sup>2</sup>	Standaard Fout	Uitbijter (monster nr.)
NITON (2 min)	ALcontrol	27	-40 ↔ 108 (34)	1,01 ↔ 1,32 (1,16)	0,91	94	25, 33, 38
NITON (2 min)	Envirocontrol	27	-22 ↔ 138 (58)	0,94 ↔ 1,25 (1,09)	0,90	103	33, 37, 38
NITON (2 min)	Provincie Limburg	27	-19 ↔ 107 (39)	0,91 ↔ 1,16 (1,03)	0,92	87	30, 33, 38
OXFORD (2 min)	ALcontrol	28	-76 ↔ 134 (29)	0,78 ↔ 1,21 (0,99)	0,78	133	25, 38
OXFORD (2 min)	Envirocontrol	29	-55 ↔ 105 (25)	0,83 ↔ 1,13 (0,98)	0,88	105	37
OXFORD (2 min)	Provincie Limburg	28	-68 ↔ 101 (17)	0,76 ↔ 1,06 (0,91)	0,86	109	30, 38
INNOV-X (2 min)	ALcontrol	27	-54 ↔ 104 (25)	0,89 ↔ 1,22 (1,06)	0,88	101	25, 33, 38
INNOV-X (2 min)	Envirocontrol	28	-33 ↔ 104 (36)	0,89 ↔ 1,15 (1,02)	0,91	91	33, 37
INNOV-X (2 min)	Provincie Limburg	27	-44 ↔ 60 (8)	0,89 ↔ 1,08 (0,99)	0,95	67	30, 33, 38









## E Relatieve herhaalbaarheidsstandaardafwijking (%) tussen de verschillende veld XRF spectrometers en de verschillende geaccrediteerde laboratoria

### Hele meetbereik (kalibratie set)

Zn	Alcontrol	Envirocontrol	Provincie Limburg	NITON	Oxford	Innov-X
Alcontrol						
Envirocontrol	20					
Provincie Limburg	13	18				
NITON	24	24	16			
Oxford	21	19	20	20		
Innov-X	24	22	21	20	18	

### Beperkt meetbereik (kalibratie set)

Zn	Alcontrol	Envirocontrol	Provincie Limburg	NITON	Oxford	Innov-X
Alcontrol						
Envirocontrol	17					
Provincie Limburg	12	14				
NITON	25	26	18			
Oxford	17	23	16	19		
Innov-X	18	21	14	13	11	



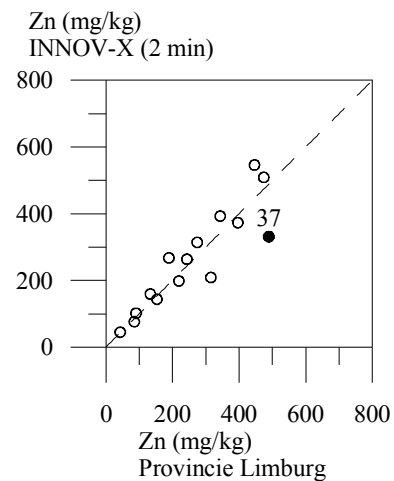
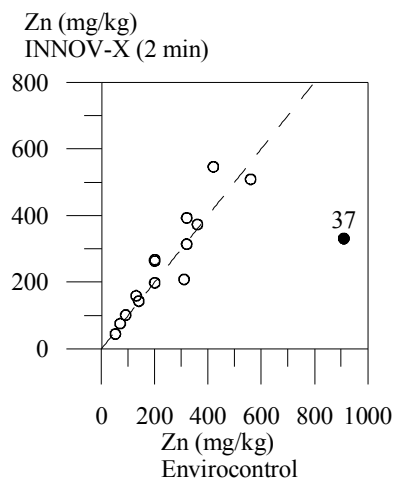
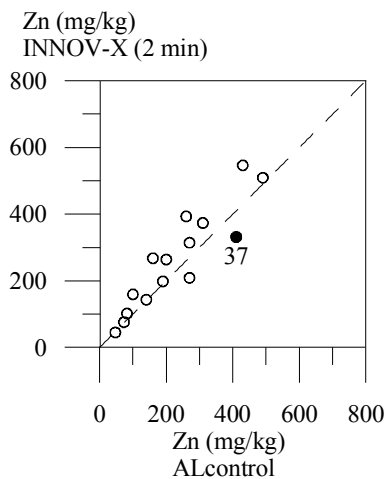
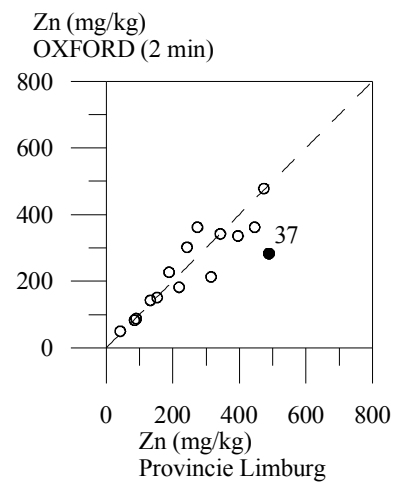
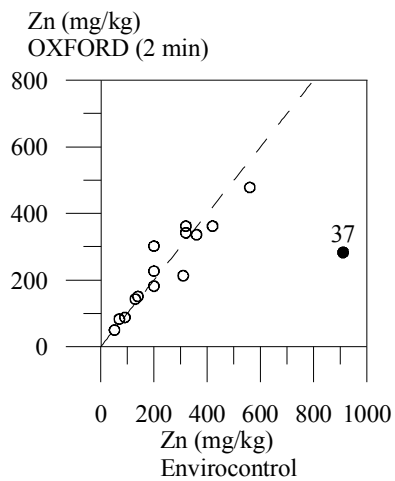
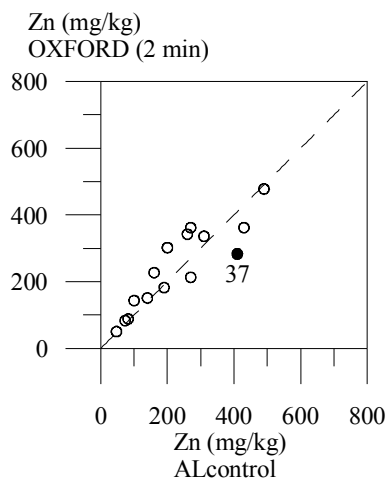
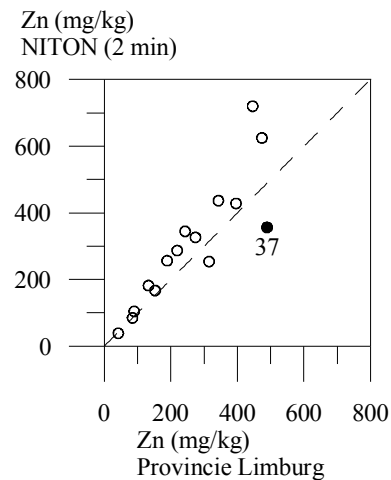
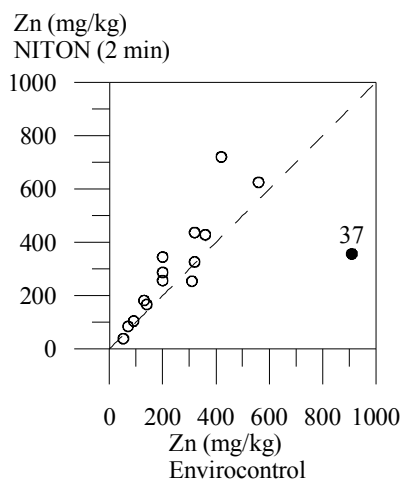
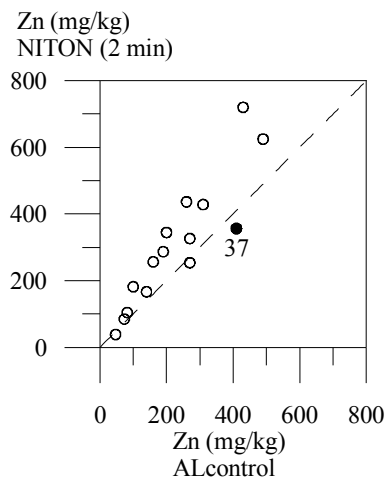
## F Kalibratie: lineaire regressie Zn (beperkt meetbereik)

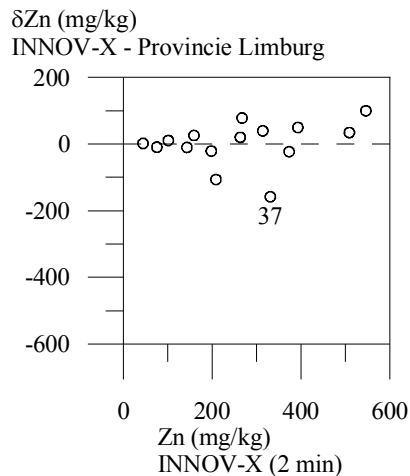
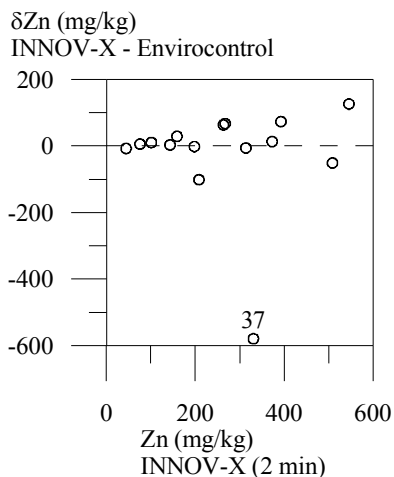
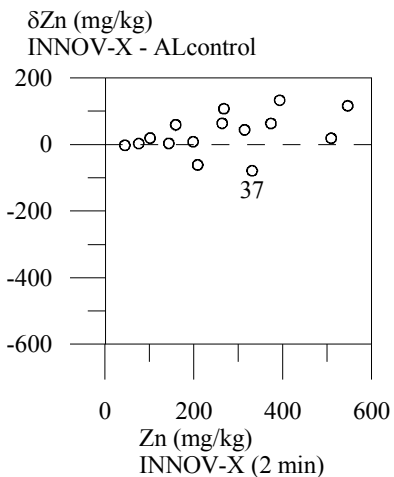
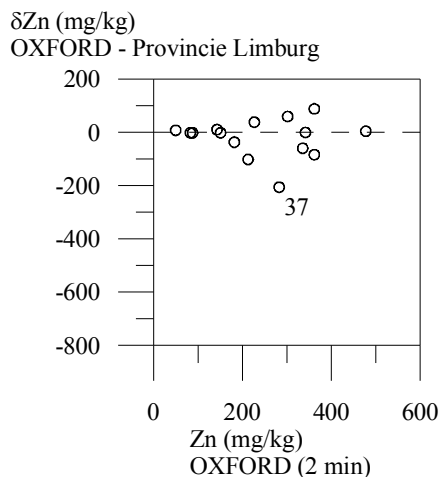
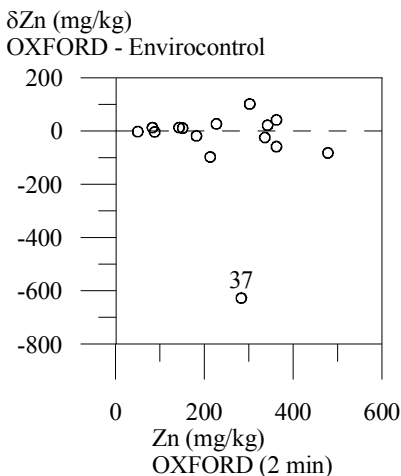
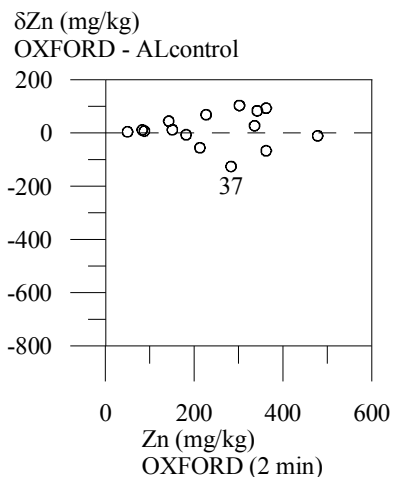
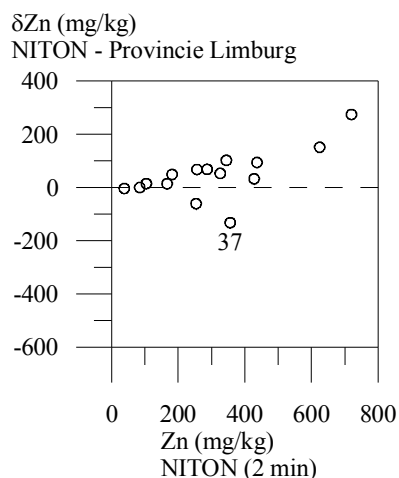
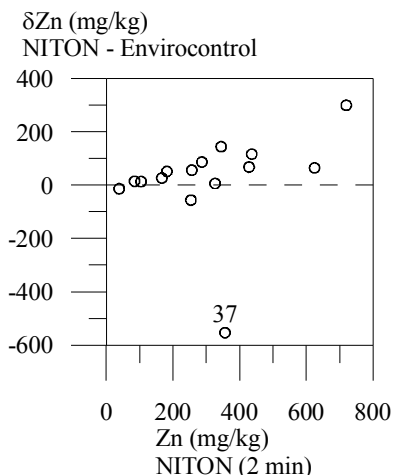
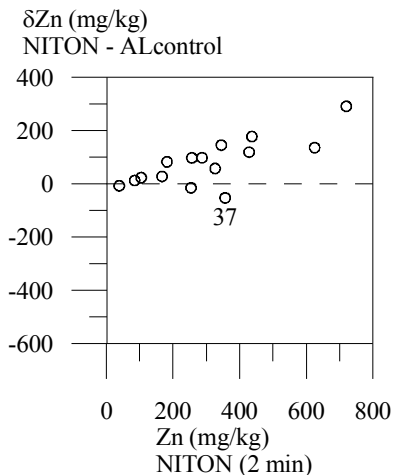
$$Y=bx+a$$

Veld XRF	Geaccrediteerd laboratorium	n	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R <sup>2</sup>	Standaard Fout (mg/kg)	Uitbijter (monster nr.)
NITON (2 min)	ALcontrol	14	-76 ↔ 72 (-2)	1,12 ↔ 1,71 (1,42)	0,90	65	37
NITON (2 min)	Envirocontrol	14	-88 ↔ 100 (6)	0,90 ↔ 1,57 (1,24)	0,84	82	37
NITON (2 min)	Provincie Limburg	14	-107 ↔ 54 (-27)	1,07 ↔ 1,65 (1,36)	0,90	66	37
OXFORD (2 min)	ALcontrol	14	-16 ↔ 103 (44)	0,66 ↔ 1,13 (0,90)	0,85	52	37
OXFORD (2 min)	Envirocontrol	14	-14 ↔ 92 (39)	0,63 ↔ 1,01 (0,82)	0,88	46	37
OXFORD (2 min)	Provincie Limburg	14	-35 ↔ 88 (27)	0,65 ↔ 1,09 (0,87)	0,86	50	37
INNOV-X (2 min)	ALcontrol	14	-43 ↔ 80 (18)	0,86 ↔ 1,35 (1,11)	0,89	54	37
INNOV-X (2 min)	Envirocontrol	14	-48 ↔ 86 (19)	0,75 ↔ 1,23 (0,99)	0,87	58	37
INNOV-X (2 min)	Provincie Limburg	14	-65 ↔ 59 (-3)	0,85 ↔ 1,29 (1,07)	0,90	51	37

**Y=bx**

<b>Veld XRF</b>	<b>Geaccrediteerd laboratorium</b>	<b>N</b>	<b>b ↔ spreiding (gemiddelde)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Standaard Fout (mg/kg)</b>	<b>Uitbijter (monster nr.)</b>
NITON (2 min)	ALcontrol	14	1,27 ↔ 1,55 (1,41)	0,97	62	37
NITON (2 min)	Envirocontrol	14	1,09 ↔ 1,42 (1,25)	0,96	79	37
NITON (2 min)	Provincie Limburg	14	1,14 ↔ 1,41 (1,28)	0,97	65	37
OXFORD (2 min)	ALcontrol	14	0,92 ↔ 1,17 (1,05)	0,96	55	37
OXFORD (2 min)	Envirocontrol	14	0,84 ↔ 1,04 (0,98)	0,94	49	37
OXFORD (2 min)	Provincie Limburg	14	0,85 ↔ 1,05 (0,95)	0,97	50	37
INNOV-X (2 min)	ALcontrol	14	1,05 ↔ 1,29 (1,17)	0,97	52	37
INNOV-X (2 min)	Envirocontrol	14	0,93 ↔ 1,16 (1,05)	0,97	57	37
INNOV-X (2 min)	Provincie Limburg	14	0,96 ↔ 1,16 (1,06)	0,97	49	37



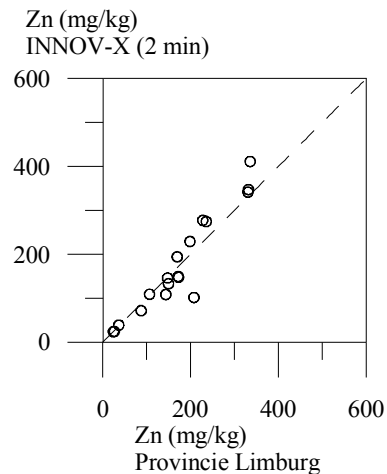
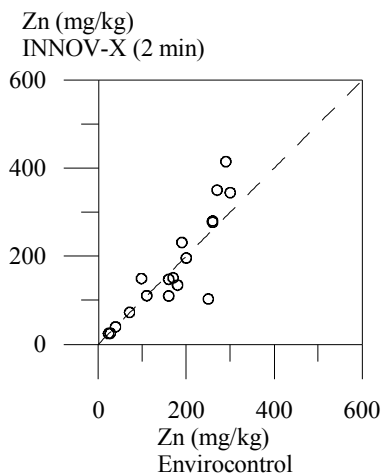
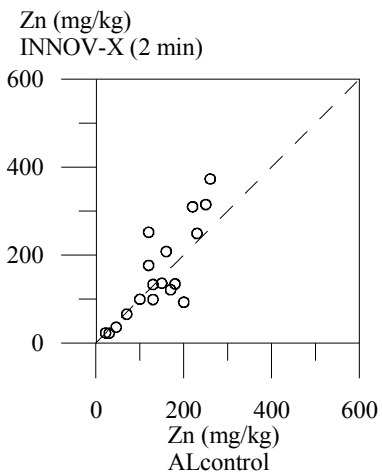
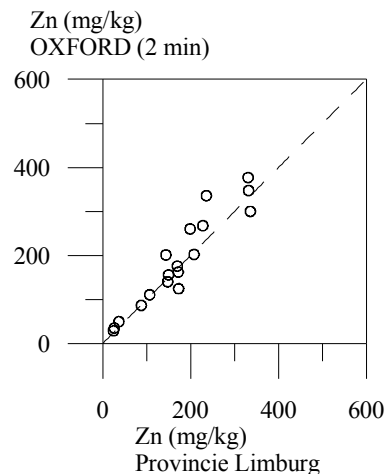
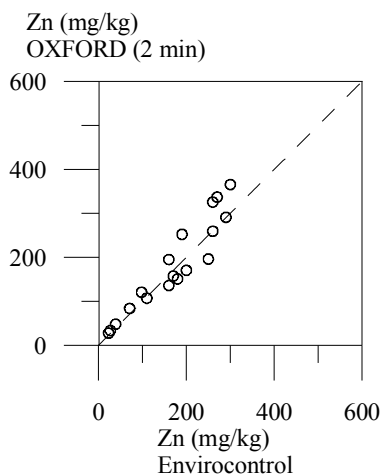
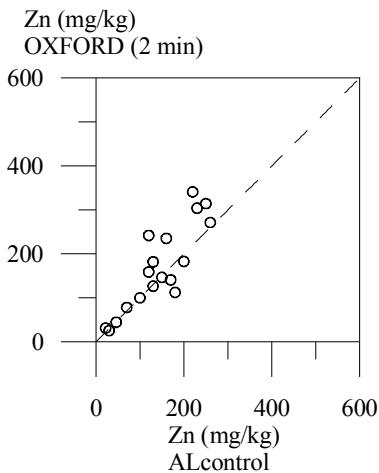
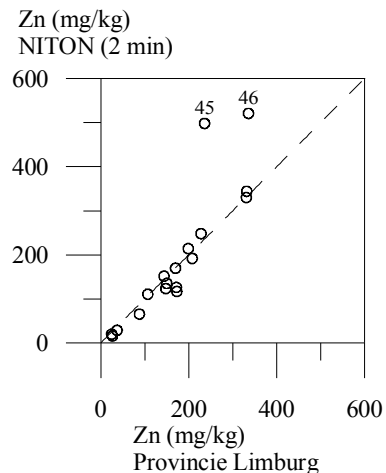
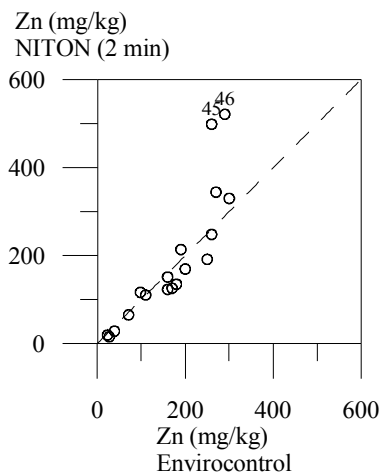
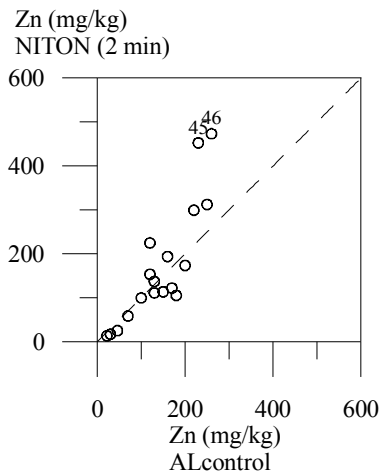


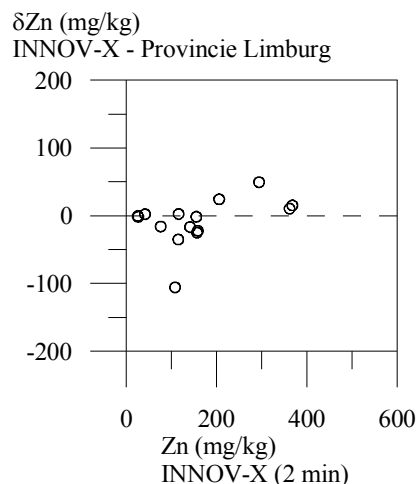
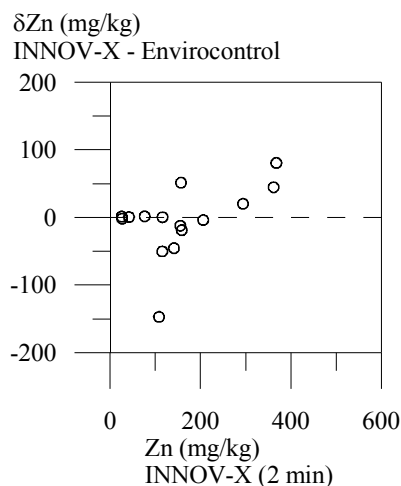
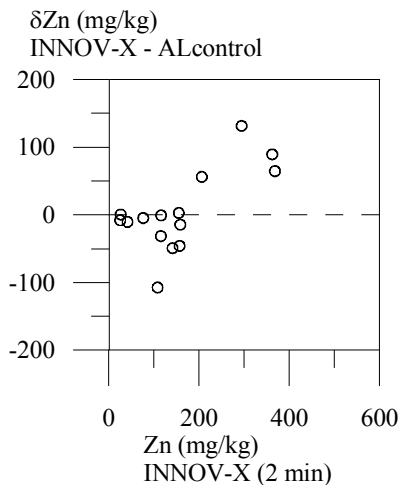
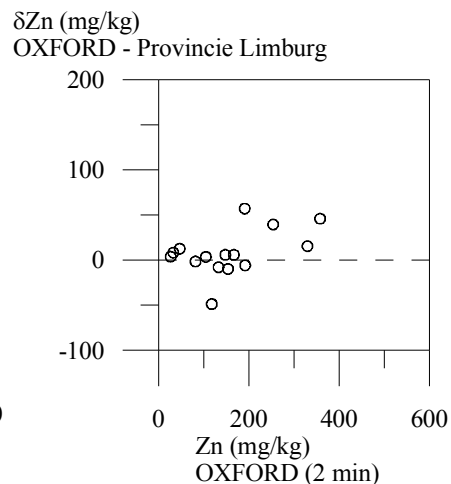
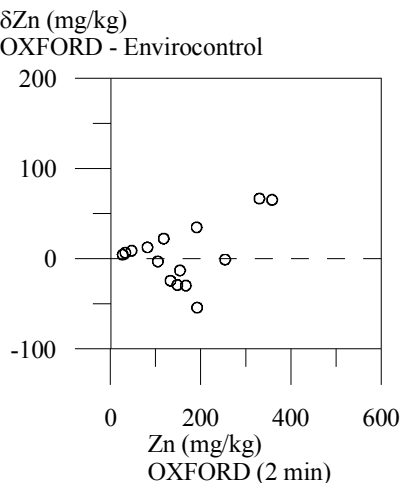
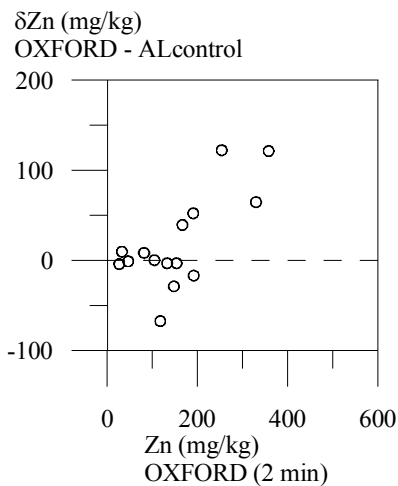
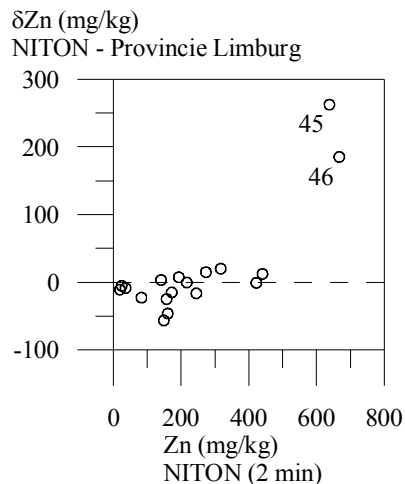
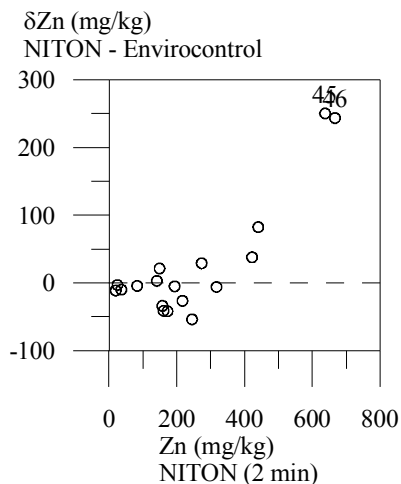
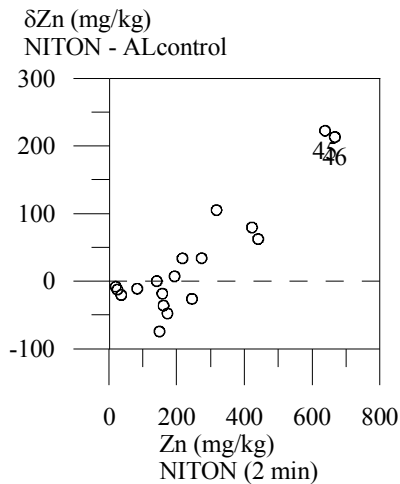


## G Validatie: lineaire regressie Zn (beperkt meetbereik)

### G.1 $Y=bx$

Veld XRF	Geaccrediteerd laboratorium	N	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R <sup>2</sup>	Standaard Fout (mg/kg)	Uitbijter (monster nr.)
NITON (2 min)	ALcontrol	16	0,89 ↔ 1,23 (1,06)	0,92	47	45, 46
NITON (2 min)	Envirocontrol	16	0,90 ↔ 1,10 (1,00)	0,97	35	45, 46
NITON (2 min)	Provincie Limburg	16	0,90 ↔ 1,03 (0,97)	0,99	22	45, 46
OXFORD (2 min)	ALcontrol	18	1,02 ↔ 1,33 (1,17)	0,94	49	
OXFORD (2 min)	Envirocontrol	18	0,98 ↔ 1,16 (1,07)	0,97	35	
OXFORD (2 min)	Provincie Limburg	18	0,98 ↔ 1,05 (1,07)	0,97	35	
INNOV-X (2 min)	ALcontrol	8	0,93 ↔ 1,30 (1,12)	0,91	59	
INNOV-X (2 min)	Envirocontrol	18	0,91 ↔ 1,20 (1,05)	0,93	56	
INNOV-X (2 min)	Provincie Limburg	18	0,94 ↔ 1,13 (1,04)	0,97	38	

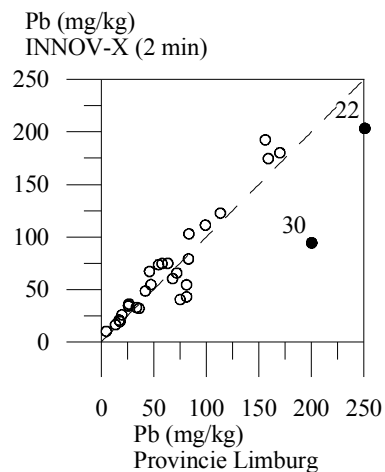
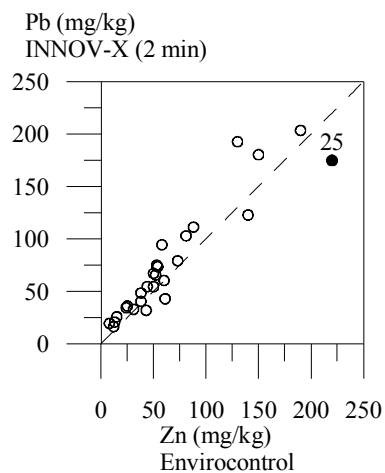
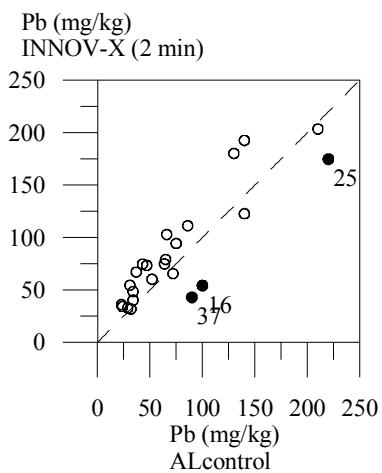
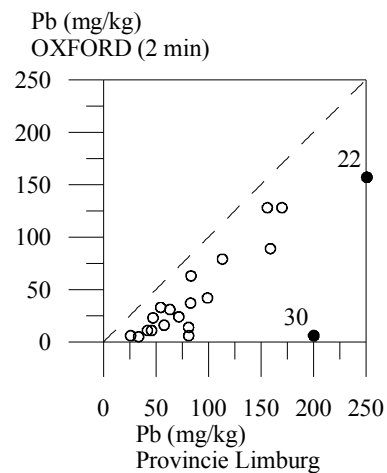
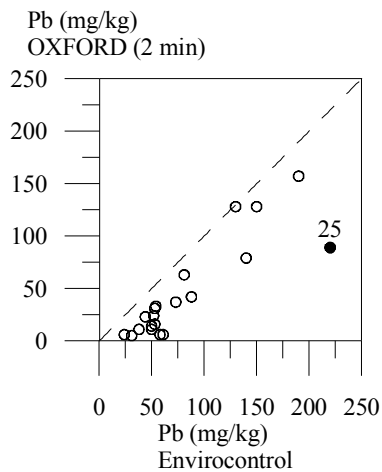
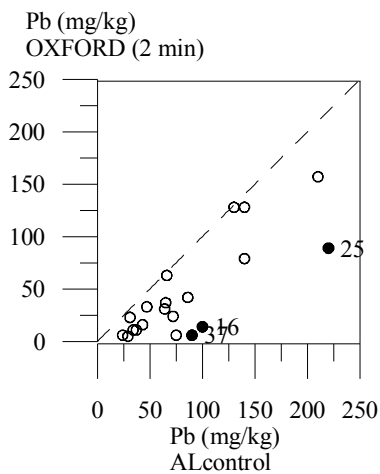
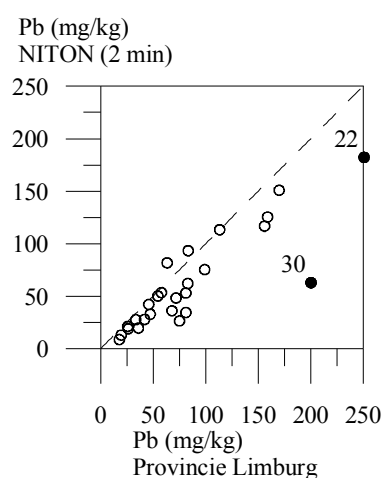
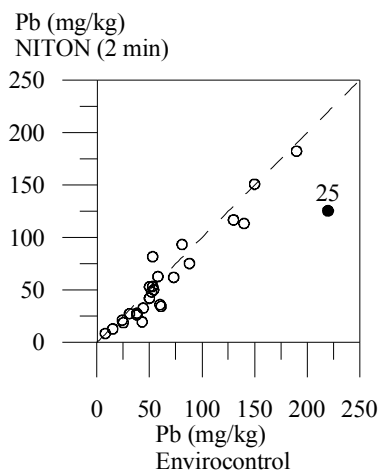
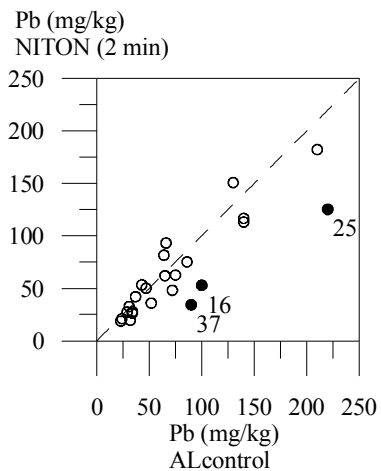


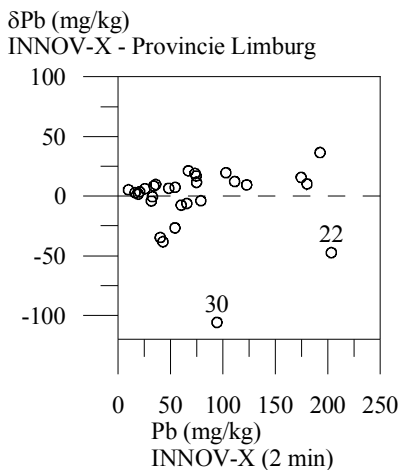
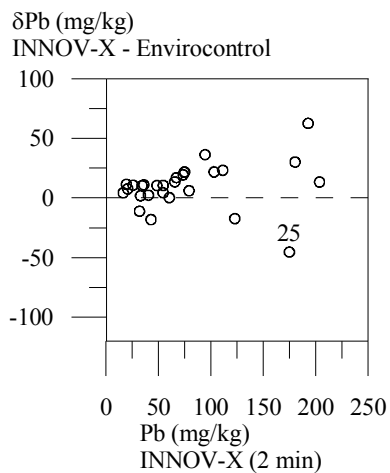
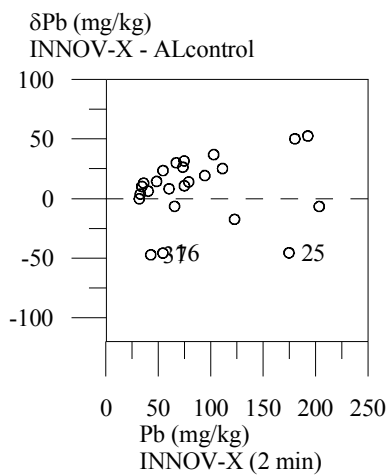
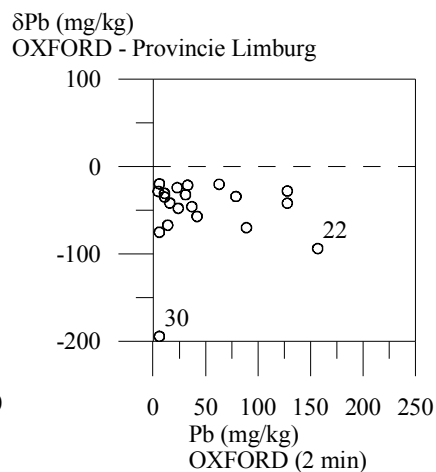
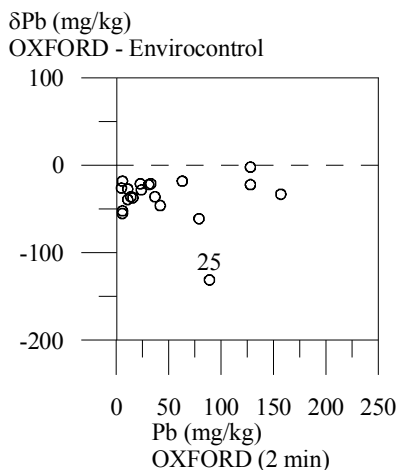
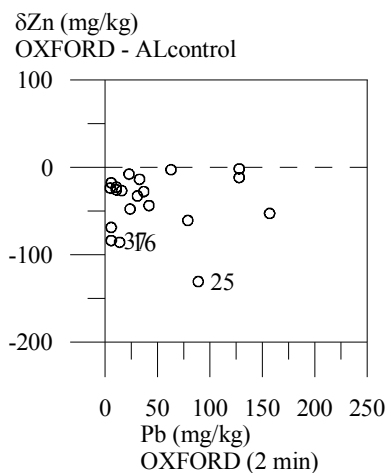
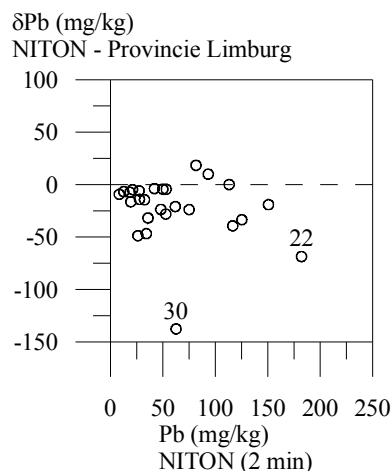
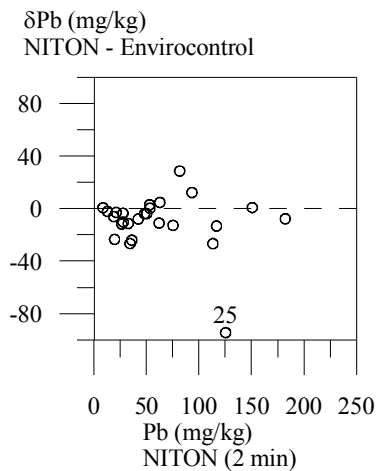
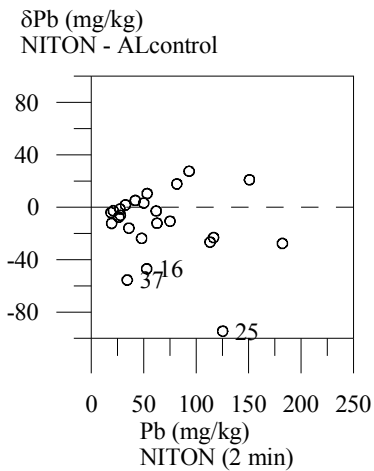




## H Lineaire regressie Pb (hele meetbereik)

Veld XRF	Geaccrediteerd laboratorium	n	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R <sup>2</sup>	Standaard Fout (mg/kg)	Uitbijter (monster nr.)
NITON (2 min)	ALcontrol	21	-0,4 ↔ 0,2 (-0,1)	0,85 ↔ 1,19 (1,02)	0,89	0,10	16, 25, 37
NITON (2 min)	Envirocontrol	25	-0,4 ↔ 0,2 (-0,1)	0,87 ↔ 1,17 (1,02)	0,89	0,11	25
NITON (2 min)	Provincie Limburg	24	-0,7 ↔ 0,1 (-0,3)	0,89 ↔ 1,30 (1,10)	0,85	0,13	22, 30
OXFORD (2 min)	ALcontrol	17	-2,2 ↔ -0,2 (-1,2)	0,95 ↔ 2,00 (1,47)	0,70	0,27	16, 25, 37
OXFORD (2 min)	Envirocontrol	19	-2,7 ↔ -0,9 (-1,8)	1,25 ↔ 2,27 (1,76)	0,76	0,24	25
OXFORD (2 min)	Provincie Limburg	18	-2,7 ↔ -0,6 (-1,6)	1,08 ↔ 2,20 (1,64)	0,71	0,25	22, 30
INNOV-X (2 min)	ALcontrol	21	0,11 ↔ 0,63 (0,4)	0,71 ↔ 1,00 (0,85)	0,89	0,09	16, 25, 37
INNOV-X (2 min)	Envirocontrol	27	0,18 ↔ 0,57 (0,4)	0,72 ↔ 0,95 (0,83)	0,90	0,10	25
INNOV-X (2 min)	Provincie Limburg	27	0,09 ↔ 0,53 (0,31)	0,71 ↔ 0,96 (0,84)	0,88	0,11	22, 30









# I Relatieve herhaalbaarheidsstandaardafwijking (%) tussen de verschillende veld XRF spectrometers en de verschillende geaccrediteerde laboratoria

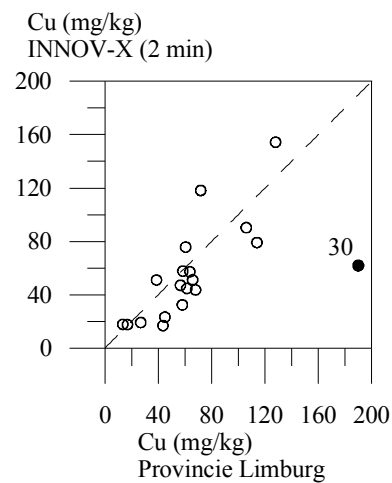
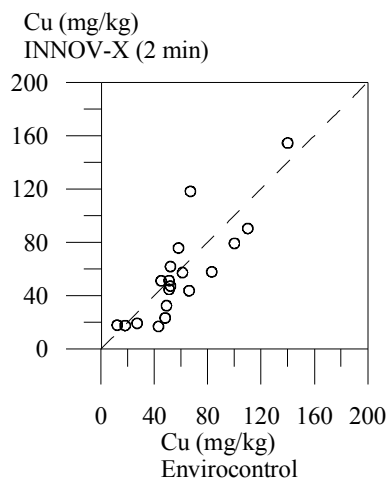
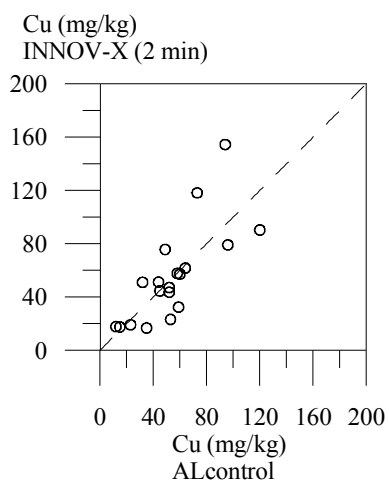
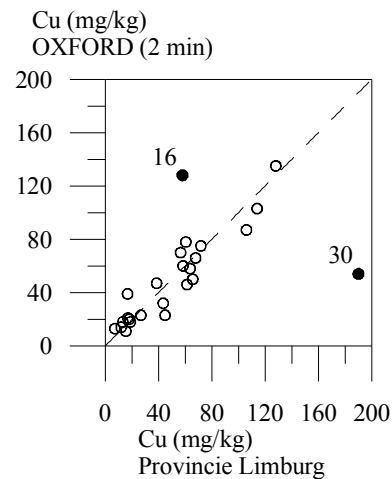
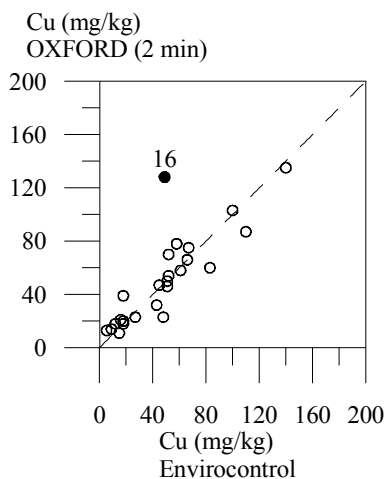
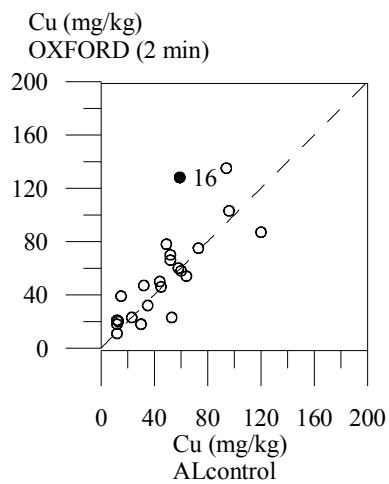
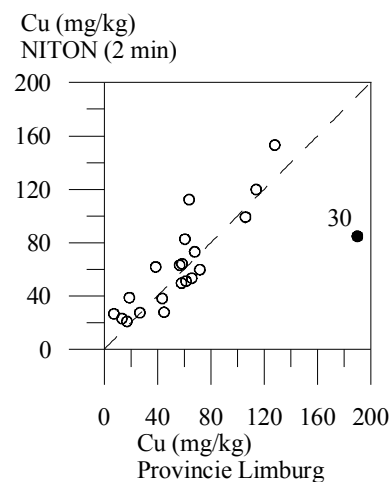
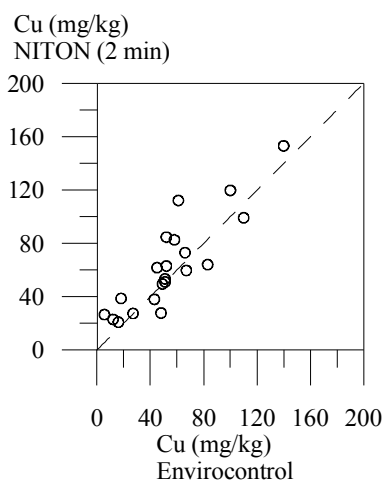
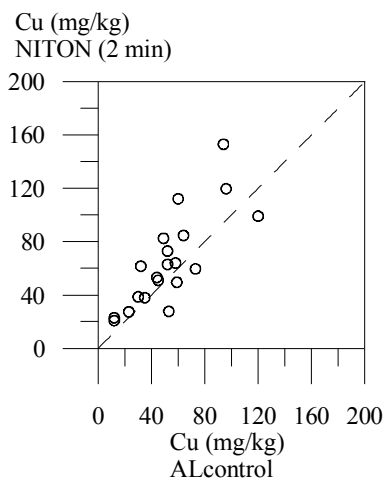
Hele meetbereik (kalibratie set)

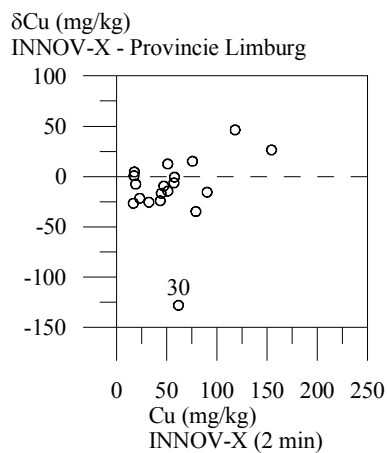
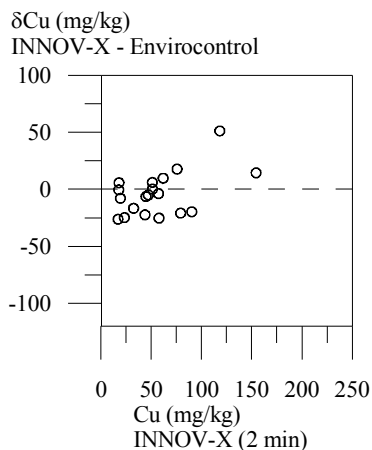
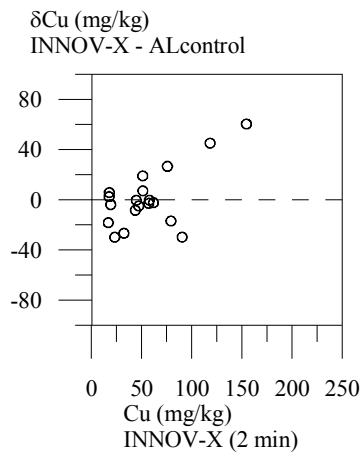
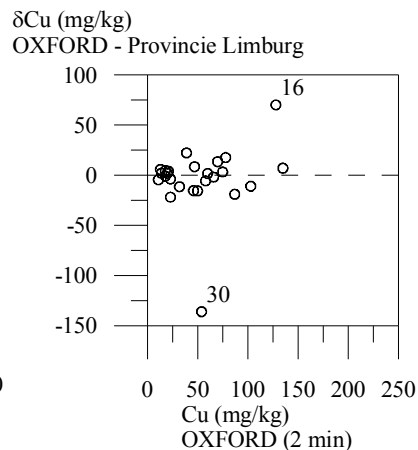
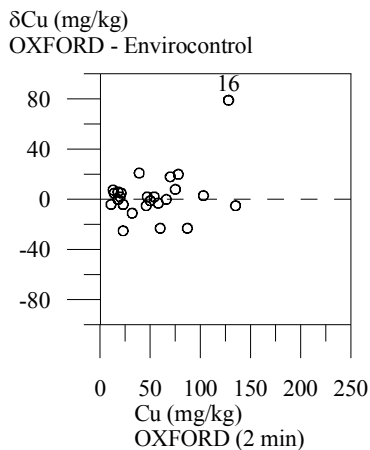
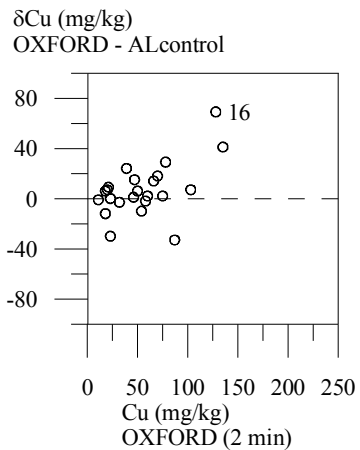
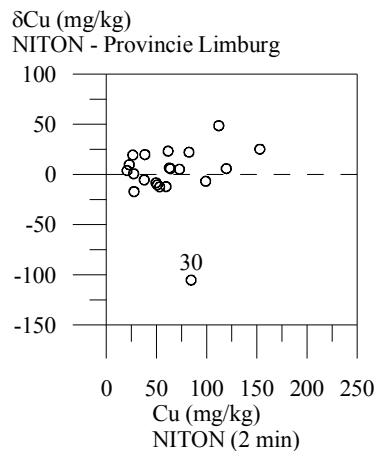
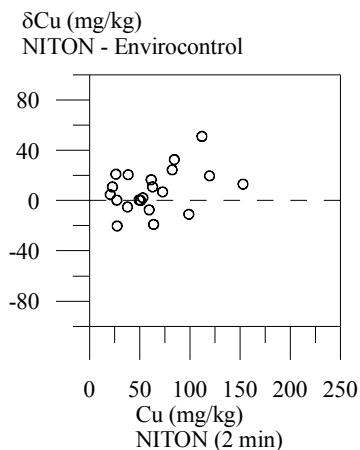
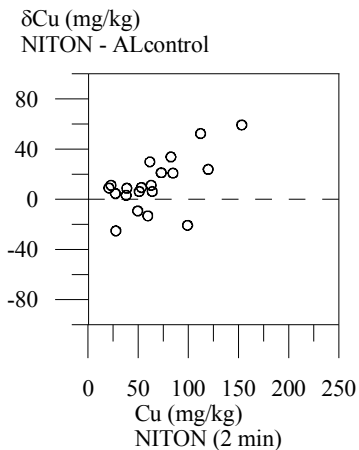
Pb	Alcontrol	Envirocontrol	Provincie Limburg	NITON	Oxford	Innov-X
Alcontrol						
Envirocontrol	16					
Provincie Limburg	22	24				
NITON	23	21	32			
Oxford	-	-	-	-		
Innov-X	-	-	-	-	-	



## J Lineaire regressie Cu (hele meetbereik)

Veld XRF	Geaccrediteerd laboratorium	N	a ↔ spreiding (gemiddelde)	b ↔ spreiding (gemiddelde)	R <sup>2</sup>	Standaard Fout (mg/kg)	Uitbijter (monster nr.)
NITON (2 min)	ALcontrol	20	-11,7 ↔ 34,2 (11,3)	0,63 ↔ 1,40 (1,01)	0,63	22	
NITON (2 min)	Envirocontrol	21	-4,0 ↔ 27,4 (11,7)	0,69 ↔ 1,19 (0,94)	0,77	17	
NITON (2 min)	Provincie Limburg	20	-8,7 ↔ 23,4 (7,3)	0,73 ↔ 1,23 (0,98)	0,79	17	30
OXFORD (2 min)	ALcontrol	22	-5,9 ↔ 23,2 (8,6)	0,64 ↔ 1,17 (0,90)	0,72	17	16, 30
OXFORD (2 min)	Envirocontrol	24	-2,4 ↔ 14,5 (6,0)	0,73 ↔ 1,02 (0,87)	0,88	11	16, 30
OXFORD (2 min)	Provincie Limburg	23	-4,7 ↔ 12,4 (3,9)	0,76 ↔ 1,05 (0,90)	0,89	11	16, 30
INNOV-X (2 min)	ALcontrol	19	-25,5 ↔ 28,0 (1,3)	0,56 ↔ 1,44 (1,00)	0,57	24	
INNOV-X (2 min)	Envirocontrol	19	-24,3 ↔ 18,1 (-3,1)	0,67 ↔ 1,30 (0,99)	0,72	20	
INNOV-X (2 min)	Provincie Limburg	18	-30,1 ↔ 18,3 (-5,9)	0,65 ↔ 1,36 (1,01)	0,69	21	30







# K Vergelijking As: Geaccrediteerde laboratoria versus veld XRF spectrometers

