



**Handreiking voor het opzetten van een  
kwaliteitssysteem voor het meten van  
Zn, Pb, Cu en As gehalten in bodems  
verontreinigd met zinkassen met behulp  
van 'handheld' röntgen fluorescentie  
spectrometrie**

GC 03-2009

Datum Januari 2009

Auteur(s) N. Walraven

Rapportnummer GC 03-2009

Oplage -

Aantal pagina's 13

Aantal bijlagen -

Opdrachtgever ABdK

Alle rechten voorbehouden.

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

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

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

## Inhoudsopgave

1. Inleiding	3
2. Geëiste prestatiekenmerken van de handheld XRF spectrometers	3
3. Externe kalibratie (stap 1)	4
4. Prestatiekenmerken: nauwkeurigheid (stap 2)	6
5. Prestatiekenmerken: aantoonbaarheidsgrens (stap 3)	8
6. Prestatiekenmerken: precisie (stap 4)	9
7. Prestatiekenmerken: rapportage (stap 5)	10
8. Kwaliteitscontrole bij praktijkmetingen (stap 6)	10
9. Controlekaarten	12
10. Test rapport	13

## 1. Inleiding

Binnen enkele weken worden,

- de praktijkrichtlijn 'Meten van Zn, Pb, Cu en As gehaltes in bodems verontreinigd met zinkassen met behulp van 'handheld' röntgen fluorescentie spectrometrie';
- het protocol 'Bodemonderzoek zivest / zinkassen met behulp van 'handheld' röntgen fluorescentie spectrometrie' en
- het protocol 'Milieukundige begeleiding landbodemsanering met inzet van 'handheld' röntgen fluorescentie spectrometrie,

operationeel. Dit houdt in dat de gebruikers van de handheld XRF, die in opdracht van ABdK werken, zich moeten houden aan de voorschriften/eisen uit deze praktijkrichtlijn en protocollen.

Om te voldoen aan de voorschriften/eisen die worden gesteld in de praktijkrichtlijn en de protocollen zullen de gebruikers van de handheld XRF op korte termijn een kwaliteitssysteem moeten opzetten.

De onderhavige handreiking helpt de gebruikers van handheld XRF spectrometers bij 1) het juist toepassen van de XRF - conform de gestelde eisen in de praktijkrichtlijn en protocollen - en 2) het waarborgen van de meetresultaten.

## 2. Geëiste prestatiekenmerken van de handheld XRF spectrometers

Alleen handheld XRF spectrometers die voldoen aan de prestatiekenmerken zoals weergegeven in tabel 1 mogen worden ingezet voor A) de bepaling van de hoeveelheid zinkassen en de omvang van verontreiniging van de onder- en naastliggende landbodem en B) het monitoren van de voortgang van de sanering van landbodems verontreinigd met zinkassen in De Kempen.

**Tabel 1.** Geëiste prestatiekenmerken – aantoonbaarheidsgrens (Cag), nauwkeurigheid en precisie – van de handheld XRF spectrometers

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

Bron: vigerende praktijkrichtlijn

De prestatiekenmerken zijn de aantoonbaarheidsgrens (Cag), de nauwkeurigheid en de precisie, waarbij,

Aantoonbaarheidsgrens =

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

Nauwkeurigheid =

De nauwkeurigheid van een analyse is de mate waarin met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde de 'ware' waarde benaderd.

Precisie =

Precisie is de mate van overeenstemming tussen meetresultaten bij herhaalde metingen onder voorgeschreven condities.

### 3. Externe kalibratie (stap 1)

Uit de praktijk blijkt dat een handheld XRF, die door de leverancier wordt opgeleverd, meestal niet aan de door ABdK gestelde eis aan de nauwkeurigheid (uitgedrukt als terugvinding) voldoet. Zo is de terugvinding - uitgedrukt als de quotiënt van de meetwaarde voor een monster en de conventioneel 'ware' waarde - van Zn veelal te laag (terugvinding van circa 70 tot 90%).

Alvorens de prestatiekenmerken (tabel 1) van de handheld XRF vast te stellen is het raadzaam om de handheld XRF eerst extern te kalibreren. Hieronder wordt beschreven hoe de externe kalibratie kan worden uitgevoerd.

- 1) Selecteer geschikte referentiematerialen voor het uitvoeren van de externe kalibratie. Geschikte referentiematerialen zijn referentiematerialen die voldoen aan de voorwaarden zoals beschreven in Bijlage A2 (Nauwkeurigheid) van de praktijkrichtlijn. Geschikte referentiematerialen zijn o.a. GSD 1, GSD 3, GSD 11, GSS 1, GSS 4, GSS 5, GSS 6, ISE 921, ISE 989, NIST 2709, NIST 2710 en NIST 2711.

#### Hoe kom ik aan geschikte referentiematerialen?

- Referentiematerialen zijn verkrijgbaar (te koop) bij de leveranciers van de handheld XRF spectrometers.
- Referentiematerialen zijn te koop in Nederland via [www.wepal.nl](http://www.wepal.nl) (ISE standaarden).
- Referentiematerialen zijn ook in het buitenland te koop, bijvoorbeeld via de United States Geological Survey ([http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/)).
- Geaccrediteerde laboratoria in Nederland doen mee aan ringtesten en houden daarbij vaak referentiemateriaal over. Wellicht kan referentiemateriaal (veelal referentiemateriaal van WEPAL) via de geaccrediteerde laboratoria worden verkregen.
- Op de website <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> kan heel veel informatie over referentiematerialen worden gevonden.

- 2) Meet de referentiematerialen ten minste 5 maal (bij voorkeur op verschillende dagen) volgens het meetprogramma dat ook in de praktijk gebruikt gaat worden. Bereken de gemiddelde elementgehalten per referentiemateriaal.

**Voorbeeld voor Zn:**

XRF: NITON XL3t met 50 kV buis

Meettijd: main, 90 seconden

Monsters: 9 standaard referentiematerialen

Standaard	GSD 1	GSD 11	GSS 1	GSS 4	GSS 5	GSS 6	ISE 921	NIST 2709	NIST 2710
Zn gemiddeld (mg/kg) n=5	56	335	574	152	395	68	443	80	310
Zn (mg/kg) 'ware' waarde	79	373	680	210	494	96,6	525	106	350,4
Terugvinding (%)	71	90	84	72	80	70	84	75	89

Uit de terugvinding blijkt dat deze niet voldoet aan de door ABdK gestelde eisen (zie tabel 1). Externe kalibratie is noodzakelijk.

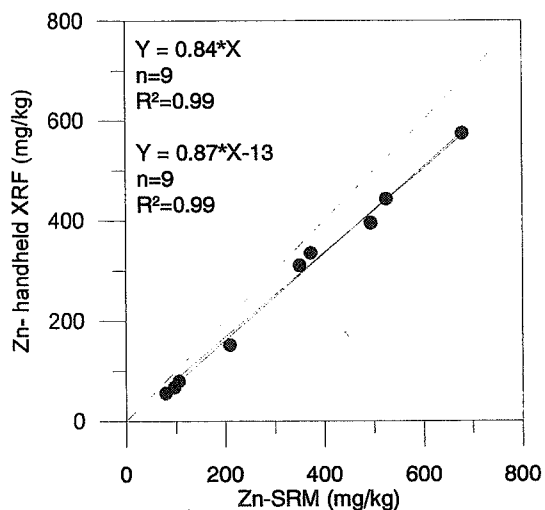
- 3) Plot de 'ware' gehalten van de standaard referentiematerialen (x-as) tegen de gemeten gemiddelde gehalten (y-as).

**Voorbeeld voor Zn:**

XRF: NITON XL3t met 50 kV buis

Meettijd: main, 90 seconden

Monsters: 9 standaard referentiematerialen



- 4) Bereken de regressielijn.

**Voorbeeld voor Zn:**

In bovenstaand figuur is zowel een lineaire regressie uitgevoerd op basis van  $y=ax+b$  en  $y=ax$ . Let op! Correctie op basis van y-as afsnedes ( $y=ax+b$ ) kan resulteren in positieve waarden bij de blanco analyses.

- 5) Geef de correctiefactoren voor alle relevante elementen door aan de XRF leverancier.

**Voorbeeld voor Zn:**

$$Y_{\text{xrf}} = 0,84 * X_{\text{srn}}$$

Let op! Als de verschillen tussen de gemeten en de 'ware' elementgehalten laag zijn (bijvoorbeeld richtingscoëfficiënten tussen 0,95 en 1,05), dan is het niet nodig om een externe kalibratie voor deze elementen uit te voeren.

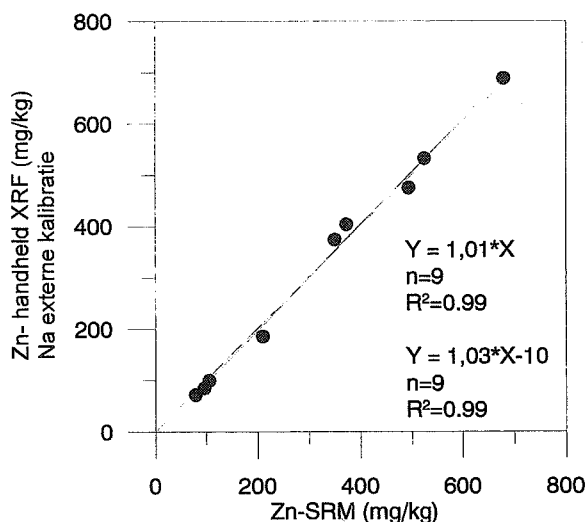
- 6) De XRF leverancier maakt een nieuwe cal-file, welke de gebruiker volgens moet uploaden.  
7) Controleer of de nieuwe cal-file werkt door na het uploaden de standaarden opnieuw te meten en te controleren of de gemeten waarden nu beter overeenkomen met de 'ware' waarden.

**Voorbeeld voor Zn:**

XRF: NITON XL3t met 50 kV buis

Meettijd: main, 90 seconden

Monsters: 9 standaard referentiematerialen



- 8) Nu kunnen de prestatiekenmerken van de handheld XRF worden vastgesteld!

#### 4. Prestatiekenmerken: nauwkeurigheid (stap 2)

De nauwkeurigheid van een analyse is de mate waarin met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde de 'ware' waarde benaderd. In bovenstaande tabel met prestatiekenmerken is de

nauwkeurigheid uitgedrukt als terugvinding. Onder terugvinding wordt de quotiënt van de meetwaarde voor een monster en de conventioneel 'ware' waarde verstaan (zie formule 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  
 $dX$  = terugvinding in procenten

De terugvinding kan bepaald worden met behulp van gecertificeerd standaard referentiemateriaal. De gecertificeerde referentiematerialen moeten voldoen aan de voorwaarden zoals beschreven in de praktijkrichtlijn (Bijlage A2).

In tabel 2 zijn enkele standaard referentiematerialen weergegeven welke voldoen aan de eisen gesteld aan de bepaling van de nauwkeurigheid (terugvinding). Andere gecertificeerde referentiematerialen die aan de eisen voldoen zijn ook toegestaan.

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

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

<sup>#1</sup> Geëiste Cag.

<sup>#2</sup> Terugsaneerwaardes siertuin zijn gebaseerd op 4% lutum en 3% humus (gemiddeld in De Kempen)

Om de normale spreidingsbronnen zoveel mogelijk mee te nemen bij het vaststellen van de prestatiekenmerken, dienen de metingen voor het vaststellen van de nauwkeurigheid op verschillende dagen (minimaal 5 dagen) en bij voorkeur door verschillende personen te worden verricht. De meetresultaten van de gecertificeerde referentiemonsters kunnen ook gebruikt worden om controlekaarten te maken (NPR 6603). Het maken van controlekaarten wordt nader toegelicht in hoofdstuk 9.

**Voorbeeld voor Zn:**

XRF: NITON XL3t met 50 kV buis

Meettijd: main, 90 seconden

Monsters: ISE 967 en ISE 921

Het Zn gehalte van standaard referentiemateriaal ISE 967 (laag niveau) en ISE 921 (hoog niveau) is 5 keer gemeten op 5 verschillende dagen. In onderstaande tabel zijn de meetresultaten weergegeven.

Datum	ISE 967			ISE 921		
	Zn (mg.kg)	2STD (mg/kg)	dZn (%)	Zn (mg.kg)	2STD (mg/kg)	dZn (%)
10-3-08	190	16	103	519	24	99
11-3-08	186	16	100	532	24	101
12-3-08	195	16	105	550	24	105
13-3-08	175	15	95	559	25	107
14-2-08	184	16	99	528	24	101

In bovenstaande tabel is te zien dat de terugvinding voor Zn (dZn) voldoet aan de gestelde eisen (85-115%).

## 5. Prestatiekenmerken: aantoonbaarheidsgrens (stap 3)

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

Hier wordt alleen de telstatistiek methode behandeld omdat dit de meest eenvoudige methode is voor handheld XRF metingen.

### Telstatistiek methode

Bij XRF analyse kan de standaard deviatie worden berekend volgens  $SD=(N)^{1/2}$  waarbij SD de standaard deviatie is voor een element en N het aantal netto counts voor elementlijn (bruto counts min achtergrond onder de piek). Drie maal deze standaard deviatie is de aantoonbaarheidsgrens van een element bepaald met de handheld XRF spectrometer. De aantoonbaarheidsgrens per element dient te worden bepaald op tenminste 8 praktijkmonsters met een elementgehalte om en nabij de aantoonbaarheidsgrens. De meeste handheld XRF spectrometers (ook NITON) berekenen en rapporteren de SD gedurende de meting. Deze waarde kan gebruikt worden om de aantoonbaarheidsgrens te berekenen.

### Voorbeeld voor Zn

XRF: NITON XL3t met 50 kV buis

Meettijd: main, 90 seconden

Monsters: 8 praktijkmonsters uit de Kempen (Medusa zinkassenwegen onderzoek 2008)

Monster	Zn (mg/kg)	3 STD (Cag)(mg/kg)
M070	11	9
M097	11	9
101	19	10
M198	18	14
M199	18	10
M200	23	10
M202	23	10
atmos zn 306	11	9



Op basis van de gegevens in bovenstaande tabel blijkt dat de aantoonbaarheidsgrens voor Zn voldoet aan de gestelde eis ( $\leq 25$  mg/kg Zn)

**Let op 1.** Indien met de NITON XRF een echte waarde voor een element wordt gemeten, dan wordt de fout (bij standaard software instellingen) uitgedrukt als 2 STD. Indien met de NITON XRF een waarde <LOD wordt gemeten, dan wordt de fout (bij standaard software instellingen) uitgedrukt als 3 STD.

**Let op 2:** De meettijd is mede bepalend voor de fout op de meting en dus de hoogte van de aantoonbaarheidsgrens. Door langer te meten gaat de aantoonbaarheidsgrens (meetfout) omlaag.

## 6. Prestatiekenmerken: precisie (stap 4)

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

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

De herhaalbaarheidsstandaarddeviatie (relatief) wordt berekend volgens formule 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

De precisie dient te worden bepaald voor twee voorgeschreven condities:

- 1) De praktijkmonsters worden voorbehandeld conform de bepalingen in de praktijkrichtlijn (hoofdstuk 9). Vervolgens wordt met de HXRF spectrometer twee maal een analyse uitgevoerd op hetzelfde monster met een identieke positionering van het venster op het monsteroppervlak. Hierbij wordt de precisie van het meetinstrument bepaald, waarbij de heterogeniteit van het monster buiten beschouwing wordt gelaten.

- 2) De praktijkmonsters worden voorbehandeld conform de bepalingen in de praktijkrichtlijn (hoofdstuk 9). Vervolgens wordt met de HXRF spectrometer twee maal een analyse uitgevoerd op hetzelfde monster, maar op twee verschillende plekken (verschillend monsteroppervlak). Hierbij wordt de precisie van het meetinstrument bepaald, waarbij de heterogeniteit van het monster wordt meegenomen.

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

#### Voorbeeld voor Zn

XRF: NITON XL3t met 50 kV buis

Meettijd: main, 90 seconden

Monsters: 9 praktijkduplo's uit de Kempen

Op basis van de gegevens in onderstaande tabel blijkt dat de precisie voor Zn – bepaald aan de hand van metingen op twee verschillende oppervlakken in een monster (worst case) - voldoet aan de gestelde eis ( $\leq 15\%$ ).

Monster	Zn (1) (mg/kg)	Zn (1) 2STD (mg/kg)	Zn (2) (mg/kg)	Zn (2) 2STD (mg/kg)	V <sub>c</sub> (%)
1	317	Dient ook gerapporteerd te worden	323	Dient ook gerapporteerd te worden	
2	720		475		
3	428		519		
4	194		255		
5	245		227		
6	36		44		
7	664		735		
9	690		732		
12	104		116		
					14

## 7. Prestatiekenmerken: rapportage (stap 5)

De prestatiekenmerken van de handheld XRF dienen op verzoek van de opdrachtgever (ABdK) overhandigd te kunnen worden. Het is raadzaam om een rapport met de prestatiekenmerken van de handheld XRF in de koffer van de handheld XRF te bewaren. Bij een eventuele audit kunnen de prestatiekenmerken direct overhandigd worden.

## 8. Kwaliteitscontrole bij praktijkmetingen (stap 6)

Als de prestatiekenmerken van de handheld XRF voldoen aan de door ABdK gestelde eisen kan begonnen worden met de praktijkmetingen / veldmetingen.

Een meting in het veld (lees: meetdag of meetserie) dient te beginnen met de kwaliteitscontrole en te eindigen met de kwaliteitscontrole. De volgende opzet dient hierbij gehanteerd te worden:

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

Waarbij,

**Energie kalibratie:**

Energie kalibraties dienen te worden verricht conform de frequentie en instructies van de leverancier.

**Blanco test:**

Verricht een analyse op het blanco monster (bijvoorbeeld ultrapuur SiO<sub>2</sub>) volgens hetzelfde meetprotocol als gebruikt wordt voor de praktijkmonsters.

De resultaten van de blanco test dienen te worden vastgelegd.

**OPMERKING** De gemeten Zn, Pb, Cu en As gehalten in het blanco monster dienen lager te zijn dan de aantoonbaarheidsgrens

**Standaard referentiemateriaal:**

Controleer de nauwkeurigheid van de metingen door tenminste één standaard referentiemateriaal te meten volgens hetzelfde meetprotocol als de praktijkmonsters. De Zn, Cu, Pb en As gehalten van het standaard referentiemateriaal dient in het relevante meetbereik van de beoogde applicatie te liggen. In Bijlage B is het relevante meetbereik per element weergegeven en worden suggesties gedaan voor mogelijk te gebruiken referentiematerialen.

De meetresultaten van de standaard referentiematerialen dienen in controlekaarten te worden gerapporteerd (zie hoofdstuk 9). De controlekaarten dienen te worden opgesteld conform NPR 6603.

**OPMERKING** De nauwkeurigheid dient te voldoen aan de eisen zoals gesteld in Bijlage A van de praktijkrichtlijn..

**Praktijk duplo**

Om de precisie van de meting te kunnen controleren dient elk 20<sup>e</sup> praktijkmonster in duplo te worden gemeten. De meting mag niet worden verricht op hetzelfde monsteroppervlak. Alvorens de duplobepaling te verrichten dient het praktijkmonster omgeroerd te worden.

**OPMERKING** De precisie dient te voldoen aan de eisen zoals gesteld in Bijlage A van de praktijkrichtlijn.

Als uit de kwaliteitscontrole (b/c en i/j) blijkt dat het apparaat niet naar behoren functioneert dan dienen voorafgaand geanalyseerde praktijkmonsters opnieuw geanalyseerd te worden (zie ook hoofdstuk 9, controlekaarten).

## 9. Controlekaarten (stap 7)

De meetresultaten van de standaard referentiematerialen, verkregen bij de kwaliteitscontrole (hoofdstuk 8) - dienen in controlekaarten te worden gerapporteerd (zie hoofdstuk 9). De controlekaarten dienen te worden opgesteld conform NPR 6603.

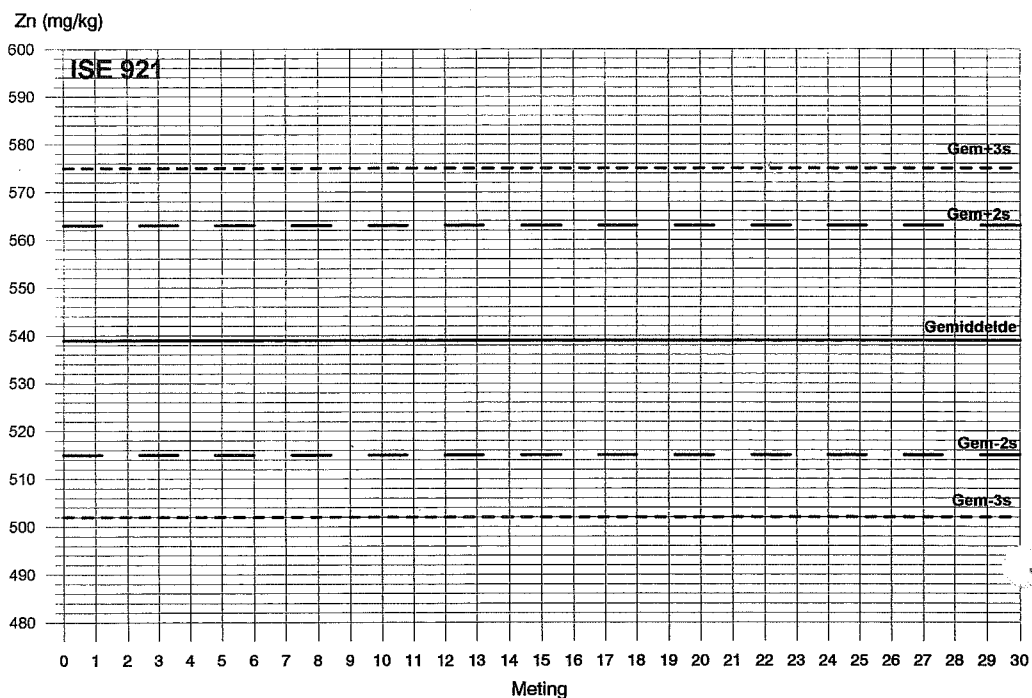
### Voorbeeld voor Zn:

XRF: NITON XL3t met 50 kV buis

Meettijd: main, 90 seconden

Monsters: 21 metingen van ISE 921

Meting	Zn (mg/kg)
1	538
2	526
3	536
4	544
5	551
6	533
7	556
8	547
9	555
10	529
11	540
12	523
13	550
14	534
15	540
16	519
17	532
18	550
19	559
20	528
21	522
<b>Gemid- delde</b>	<b>539</b>
<b>2 STD</b>	<b>24</b>
<b>3 STD</b>	<b>36</b>



Meetfout ook vermelden

(voor helderheid nu niet gedaan).

De vereisten voor het opstellen van een controlekaart staan in NPR 6603. Er is sprake van een zogenaamde onbeheerste kwaliteit in de volgende gevallen:

1. elke overschrijding van de 3s grens;
2. een tweemaal achter elkaar optredende overschrijding van de 2s grens aan dezelfde kant van het gemiddelde;
3. een elfde achtereenvolgende waarde aan dezelfde kant van het gemiddelde.

Indien sprake is van bovengenoemde onbeheerste kwaliteit dan moeten de volgende maatregelen worden genomen:

- a. de analyse van het desbetreffende standaardmonster wordt herhaald;
- b. er wordt onderzoek ingesteld naar de oorzaak;
- c. de analyseresultaten van de betreffende serie, dag of periode worden geblokkeerd totdat de foutenbron is gelokaliseerd;
- d. na opheffing van de foutenbron wordt in het algemeen de betreffende serie monsters opnieuw geanalyseerd.

Voor gedetailleerde informatie wordt verwezen naar NPR 6603.

## **10. Test rapport**

De meetresultaten van de praktijkmonsters dienen op een heldere, eenduidige en nauwkeurige wijze te worden gerapporteerd. Naast de meetresultaten van de praktijkmonsters moet het testrapport ook de volgende informatie bevatten:

- a. De monsternamen gecodeerd met een uniek monsternummer
- b. Het gebruikte HXRF meetinstrument
- c. Een verwijzing naar onderhavige praktijkrichtlijn
- d. De projectnaam
- e. De monsterdatum
- f. De meetdatum
- g. De meettijd (teltijd) waarbij de analyses zijn verricht)

De meetresultaten van de blanco en de standaard referentiematerialen (inclusief meetfout) dienen op verzoek van de opdrachtgever of handhaving beschikbaar te worden gesteld.

