



Handreiking Meten van lood in diffuus verontreinigde bodems van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen met de handheld XRF

Versie 1.1, 18 juni 2021

SIKB-handreiking 8103



Colofon

Status

Deze handreiking (versie 1.1) is op 21 juni 2021 vastgesteld door het Centraal College van Deskundigen (CCvD) / Accreditatiecollege Bodembeheer, ondergebracht bij de Stichting Infrastructuur Kwaliteitsborging Bodembeheer (SIKB) te Gouda.

Eigendomsrecht

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

Vrijwaring

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

© Copyright 2021 SIKB

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

Bestelwijze

Dit document is in digitale vorm kosteloos te verkrijgen bij SIKB.

Bronnen beeldmateriaal

SIKB.

Updateservice

Door het CCvD / Accreditatiecollege Bodembeheer vastgestelde mutaties in dit document zijn te verkrijgen bij SIKB. Via www.sikb.nl kunt u zich aanmelden voor automatische toezending van mutaties. U kunt u via www.sikb.nl ook opgeven voor de gratis digitale nieuwsbrief.

Helpdesk/gebruiksaanwijzing

Voor vragen over inhoud en toepassing van dit document kunt u terecht bij SIKB. Voor geschillen zie de klachten- en geschillenregeling via www.SIKB.nl.

Inhoudsopgave

1. Inleiding	4
2. Onderwerp en toepassingsgebied	4
3. Normatieve verwijzingen.....	4
4. Termen en definities.....	5
5. Veiligheid	6
6. Meetprincipe.....	7
7. Meetinstrument	8
8. Reagentia en standaard referentie materialen	9
9. Interferenties en foutenbronnen	10
10. Monstername en monstervoorbehandeling	11
11. Meetprocedure.....	12
12. Kwaliteitscontrole	13
13. Meetresultaten en berekeningen	14
14. Meetrapport.....	15
15. Referenties	15
Bijlage A. Vereiste prestatiekenmerken van de HXRF spectrometers.....	16
Bijlage B. Vochtcorrectie	22
Bijlage C. Factsheet prestaties handheld XRF	27

1. Inleiding

Röntgen Fluorescentie is een snelle en betrouwbare methode voor de bepaling van het totaalgehalte van diverse elementen, waaronder lood. In de afgelopen 15 jaar is in diverse onderzoeken aangetoond dat loodgehaltes in bodems nauwkeurig, reproduceerbaar en betrouwbaar gemeten kunnen worden met handheld röntgen fluorescentie (HXRF) spectrometers uitgerust met een röntgenbuis van tenminste 40kV [onder andere ref. 1 t/m 5].

SIKB Handreiking 8102 'Onderzoeksstrategie diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen' beschrijft twee onderzoeksstrategieën. Eén van deze onderzoeksstrategieën gaat uit van bepalen van de loodgehaltes in de bodem met een HXRF. Om de kwaliteit van dit bodemonderzoek uitgevoerd met HXRF spectrometers te waarborgen, is onderhavige handreiking opgesteld.

2. Onderwerp en toepassingsgebied

- 2.1. Deze handreiking is van toepassing op de bepaling van lood in onbedekte en onverharde bodems van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen verontreinigd met diffuus lood.
- 2.2. Deze handreiking is alleen van toepassing op 'handheld' röntgen fluorescentie spectrometers (HXRF) welke zijn uitgerust met een röntgenbuis van tenminste 40kV.
- 2.3. Deze handreiking is niet van toepassing op HXRF spectrometers uitgerust met radio-isotopen als röntgenbron.
- 2.4. Alleen HXRF spectrometers die voldoen aan de prestatiekenmerken zoals gesteld door SIKB mogen worden ingezet voor de bepaling van loodgehaltes in onbedekte en onverharde bodems van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen ten behoeve van de bepaling van de blootstellingsrisico's – met name voor jonge kinderen (0 – 6 jaar). De gestelde prestatiekenmerken zijn weergegeven in Bijlage A. De in Bijlage A genoemde prestatiekenmerken kunnen worden vastgesteld middels de methoden beschreven in Bijlage A.

3. Normatieve verwijzingen

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

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

Handreiking SIKB 8102 *Onderzoeksstrategie diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen*

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

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

NEN 7778:2014 *Milieu – Gelijkwaardigheid van meetmethoden*

NEN 7779: 2008 *Milieu – Meetonzekerheid*

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

4. Termen en definities

Voor de toepassing van deze handreiking gelden de volgende termen en definities:

4.1 Aantoonbaarheidsgrens

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

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

4.2 Correctie factor

Numerieke factor waarmee het ongecorrigeerde meetresultaat wordt gecorrigeerd om een systematische afwijking te compenseren.

4.3 Juistheid

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

4.4 Rapportagegrens

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

4.5 Reproduceerbaarheid

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

4.6 Röntgen lijn (analyse lijn)

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

5. Veiligheid

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

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

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

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

- Bbs artikel 5.4, lid 2. De ondernemer die een handeling uitvoert of laat uitvoeren waarvoor een vergunning, registratie of kennisgeving is vereist, zorgt ervoor dat een stralingsbeschermingsdeskundige hem adviseert over, dan wel toezicht uitoefent op, de naleving van de bij of krachtens [de wet](#) (lees: Kernenergiewet) en dit besluit gestelde regels en voorschriften met betrekking tot die handeling, indien deze beroepsmatige blootstelling of blootstelling van een lid van de bevolking met zich brengt of kan brengen.
- Bbs artikel 5.5, lid 1. De ingevolge dit besluit door een stralingsbeschermingsdeskundige te verrichten taken worden uitsluitend uitgevoerd door een persoon die als een zodanige deskundige voor de uitvoering van de betrokken taken op aanvraag door de Autoriteit is ingeschreven in het register, bedoeld in [artikel 69, tweede lid, van de wet](#) (lees: Kernenergiewet).
- Bbs artikel 5.7, lid 2. De ondernemer die een handeling uitvoert of laat uitvoeren die beroepsmatige blootstelling of blootstelling van een lid van de bevolking met zich brengt of kan brengen, zorgt ervoor dat deze handeling wordt uitgevoerd door of onder toezicht van een toezichthoudend medewerker stralingsbescherming.
- Bbs artikel 5.7, lid 3. De taken van een toezichthoudend medewerker stralingsbescherming kunnen worden uitgevoerd door een stralingsbeschermingsdeskundige of een stralingsbeschermingseenheid.

Bbs artikel 5.7, lid 4. De ondernemer zorgt ervoor dat aan een in zijn onderneming werkzame toezichthoudend medewerker stralingsbescherming:

- a. adequate opleiding, training en voorlichting op het gebied van de stralingsbescherming specifiek voor de toepassing wordt gegeven, en
- b. regelmatig toepassingspecifieke bij- en nascholing wordt gegeven.

5.4 De Autoriteit Nucleaire Veiligheid en Stralingsbescherming (ANVS) is de vergunningverlener. Verleende vergunningen zijn in te zien op de ANVS website (database verleende vergunningen).

5.5 De onderneming waar de persoon die de handelingen met de XRF verricht in dienst is, dient in bezit te zijn van de vergunning.

5.6 Voor alle (overige) verplichtingen van de ondernemer, en de wetten en regels ten aanzien van het toezicht door en de raadpleging van de stralingsbeschermingsdeskundige, wordt verwezen naar de Bbs.

5.7 Informatie over stralingsveiligheid is, onder andere, terug te vinden in de Bbs en in de bedieningshandleidingen van de HXRF spectrometers.

5.8 Een ander gevaar van HXRF spectrometers, behalve het gevaar voor blootstelling aan straling, is elektrische shock door het hoge voltage van de röntgenbuis.

5.9 Het is verplicht om een logboek bij te houden van de data, de tijden dat de HXRF spectrometer in gebruik was en door welke personen de HXRF spectrometer gebruikt is.

5.10 Het is verplicht om een risico inventarisatie en evaluatie (RI&E) op te stellen. Eisen ten aanzien van de RI&E kunnen bij de Autoriteit Nucleaire Veiligheid en Stralingsbescherming worden opgevraagd.

5.11 Afhankelijk van de uitkomst van de RI&E is het mogelijk verplicht om een Persoonlijk Dosis Controlemiddel (bijvoorbeeld NRG dosimeters) toe te passen tijdens het verrichten van de metingen met de HXRF.

5.12 De beste voorzorgsmaatregelen om blootstelling aan straling te voorkomen is de meettijd te beperken (niet langer meten dan de nodig met het oog op de gestelde prestatie-eisen), afstand te bewaren en beschermende maatregelen te treffen (o.a. meten met stralingskap, extend-a-pole of in loden meetopstelling).

6. Meetprincipe

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

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

6.3 Elke karakteristieke röntgen lijn wordt genoteerd met de letters K, L of M waarmee wordt aangegeven uit welke schil het elektron is 'verplaatst' en met een alpha (α) of beta (β) in subscript waarmee wordt aangegeven waar de het elektron vandaan kwam die de vrijgekomen plek heeft opgevuld. Bijvoorbeeld, een K_{α} lijn komt tot stand doordat een elektron uit de K schil is 'verplaatst' en de vrijgekomen plaats is opgevuld met een elektron uit de L schil. Een K_{β} lijn komt tot stand doordat

een elektron uit de K schil is 'verplaatst' en de vrijgekomen plaats is opgevuld met een elektron uit de M schil. De K_{α} transitie is gemiddeld 6 tot 7 keer waarschijnlijker dan de K_{β} transitie; daarom is de K_{α} lijn ongeveer 7 keer sterker (intensier) dan de K_{β} lijn van eenzelfde element. Dit is de reden dat K_{α} lijn vaak de keuze is om elementgehalten te kwantificeren.

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

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

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

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

7. Meetinstrument

7.1 Een HXRF spectrometer bestaat uit 3 hoofdcomponenten: A) een röntgen bron (alleen röntgenbuizen zijn toegestaan), B) een energie dispersieve detector die de geëmitteerde fotonen omzet naar meetbare elektronische signalen en C) een data processor die de meetsignalen omzet in elementgehalten (figuur 1). Deze componenten worden hierna kort beschreven.

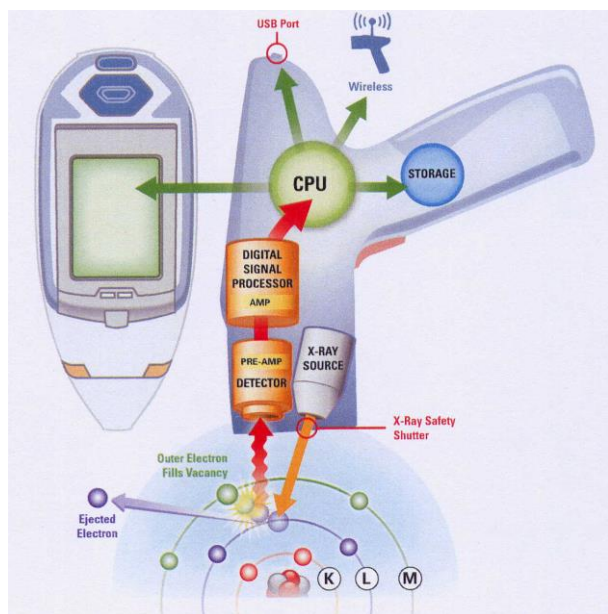
7.1.1 Voor de beoogde toepassing zijn alleen röntgenbuizen toegestaan als bron voor de productie van röntgenstraling. Een röntgenbuis bestaat uit een glazen buis waarbinnen grote onderdruk heerst, meestal wordt er gesproken over een vacuümbuis. In deze buis bevinden zich twee elektroden, een elektrisch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

¹ Zolang de HXRF spectrometers voldoen aan de eisen die door SIKB worden gesteld aan de HXRF metingen, zijn de onder 6.1 genoemde kalibraties toegestaan. Voor meer informatie over de verschillen tussen de kalibratie methodes wordt verwezen naar de producent/leverancier.

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

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

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



Figuur 1. Schematische weergave van een HXRF spectrometer (A. röntgen bron = X-ray source; B. energie-dispersieve detector = (pre-amp) detector; C. data processor = digital signal processor).

8. Reagentia en standaard referentie materialen

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

8.2 Standaard referentiematerialen: Standaard referentiematerialen (SRM) zijn standaarden (bodem of sediment monsters) welke een gecertificeerde hoeveelheid elementen bevatten. Deze

monsters kunnen worden gebruikt om de juistheid en reproduceerbaarheid van de bepaling vast te stellen of om de HXRF spectrometer mee te kalibreren (zie Bijlage A). SRMs kunnen bij diverse organisaties worden besteld, waaronder National Institute of Standards and Technology (NIST) en U.S Geological Survey in the USA. Rondzendmateriaal (met name de ISE monsters) met consensuswaarden van WEPAL zijn ook geschikt voor het kalibreren en het vaststellen van de prestatiekenmerken van de HXRF.

De SRM en ISE monsters die voor de kwaliteitscontrole in het kader van het onderzoek naar lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen kunnen worden gebruikt, zijn opgenomen in tabel 2 (Bijlage A).

8.3 Gebiedsspecifieke kalibratie standaarden: Voor HXRF instrumenten die gebruik maken van fundamentele parameters of vergelijkbare mathematische modellen om matrix effecten te minimaliseren is het niet per definitie nodig om gebiedsspecifieke kalibratie standaarden in te zetten. Als het fundamentele kalibratie model geoptimaliseerd dient te worden of als een empirische kalibratie noodzakelijk is (zie paragraaf 10) dan kunnen gebiedsspecifieke kalibratie standaarden worden ingezet. Deze monsters dienen representatief te zijn voor het onderzoeksgebied (bodemmonsters verontreinigd met diffuus lood van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen)).

9. Interferenties en foutenbronnen

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

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

9.2 Organische stof kan de juistheid van de metingen van bodemmonsters beïnvloeden. Bij hoge organisch stofgehalten (pure veenmonsters) zijn significante fouten bij HXRF metingen waargenomen. Het is mogelijk om een aparte kalibratie te maken voor de bepaling van loodgehalten in veenmonsters met behulp van een handheld XRF. In de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen op een diepte van respectievelijk 0 – 0,2 m-mv en 0 - 0,3 m-mv komt puur veen nagenoeg niet voor. Indien dit wel wordt aangetroffen wordt aangeraden om de onderzoeksstrategie 'Conventioneel' te volgen (SIKB Handreiking 8102; analyses door geaccrediteerd laboratorium) of een specifieke HXRF kalibratie voor veenmonsters te gebruiken.

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

9.4 Chemische matrix effecten kunnen worden veroorzaakt door variërende elementgehalten van storende elementen. Deze effecten kunnen optreden als piekoverlap, als röntgen absorptie- en versterkingseffecten. Deze effecten kunnen optreden in bodems die verontreinigd zijn met (zware) metalen. Een voorbeeld van absorptie- en versterkingseffecten is de absorptie van Cu röntgenstraling door Fe en de versterking van Cr ten koste van Fe. Over het algemeen worden deze effecten softwarematig gecorrigeerd door het meetinstrument. Door een locatie-specifieke kalibratie uit te voeren, kunnen eventuele meetfouten gerelateerd aan chemische matrix effecten ook opgelost worden.

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

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

10. Monstername en monstervoorbehandeling

10.1 Monstername dient te geschieden conform de methodes beschreven in SIKB Handreiking 8102 'Onderzoeksstrategie diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen'.

10.2 Voor röntgen fluorescentie metingen geldt: hoe homogener het monster hoe betrouwbaarder en representatiever de meting. Voor de beoogde toepassing is alleen handmatig mengen noodzakelijk.

10.3 Alvorens de bodemmonsters te bemeten, moeten grove bodemvreemde materialen zoals takjes en grind worden verwijderd. Vervolgens moeten de bodemmonsters handmatig worden gemengd totdat ze homogeen van kleur en textuur zijn. Dit kan visueel worden beoordeeld.

10.4 Het oppervlak van het bodemmonsters dient zo glad mogelijk te worden gemaakt (handmatig), zodat het venster van de HXRF spectrometer een zo optimaal mogelijk contact met het landbodemonster heeft. Het bodemonster dient een minimale (laag)dikte te hebben van 5 mm en dient bij voorkeur gecompacteerd te zijn (handmatig 'aandrukken').

10.5 De kwaliteit van de meting neemt toe als de bodemmonsters gedroogd, gezeefd en gemalen worden. Dit is echter niet verplicht. Methodes voor het drogen, zeven en malen van bodemmonsters staan beschreven in NEN-EN 16179. Een optie is om de bodemonsters te zeven over 2 mm (dat is met name geschikt voor relatief droge zandmonsters).

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

11. Meetprocedure

De meting dient verricht te worden volgens de protocollen van de leverancier van het HXRF instrument. Alvorens metingen te verrichten met een HXRF instrument, dienen eerst de handleidingen geraadpleegd te worden. Sommige leveranciers raden aan om het meetinstrument eerst te laten opwarmen gedurende enkele minuten. Dit voorkomt problemen met de energie kalibratie.

Omdat het verplicht is om de bodemmonsters eerst handmatig te homogeniseren is het niet toegestaan om een in-situ meting te doen. Alle metingen zijn daarom ex-situ. Het monster mag op diverse manieren aan de XRF aangeboden worden, bijvoorbeeld in een monstercupje (vaak afgedicht met folie), in een monsterpot, monsteremmer, in een monsterzak of uitgelegd op plastic folie. Bij voorkeur wordt gemeten met een hulpmiddel voor stralingsbescherming zoals een beschermkraag of een gesloten veiligheidskabinet.

Het is van belang om te meten op een zo glad en homogeen mogelijk bodemoppervlak. Het bodemmonster dient een minimale (laag)dikte te hebben van 5 mm en dient bij voorkeur gecompacteerd te zijn (handmatig 'aandrukken') (zie 10.4).

Indien het bodemmonster wordt gemeten door een folie of monsterzak, dan dient aangetoond te worden dat de folie en/of de monsterzak de meting niet (wezenlijk) beïnvloedt. Dit dient te worden gedaan (is een vereiste) door in het veld de blanco en het standaard referentie- of rondzendmateriaal ook met de folie of het monsterzakje ervoor te meten. Als deze metingen dan nog steeds voldoen aan de gestelde eisen (prestatiekenmerken), dan worden de HXRF metingen niet (wezenlijk) beïnvloed.

Alvorens praktijkmonsters (bodemmonsters) te meten, dienen eerst monsters ter controle van de meetkwaliteit te worden gemeten (zie paragraaf 11). Met de kwaliteitscontrolemonsters kan worden gecontroleerd of het meetinstrument gecontamineerd is, of het meetsignaal stabiel is en of de kalibratie (nog) goed is.

Plaats het praktijkmonster (bodemmonster) op de HXRF spectrometer of plaats de HXRF spectrometer op het bodemmonster en voer de meting uit conform de voorschriften van de leverancier.

OPMERKING De minimale meettijd (ook wel teltijd genoemd) is afhankelijk van de door SIKB gestelde prestatiekenmerken (zie Bijlage A). De aantoonbaarheidsgrens en reproduceerbaarheid zijn namelijk afhankelijk van de meettijd.

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

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

Waarbij,

t	= de totale teltijd
2σ%	= de geëiste precisie bij een betrouwbaarheidsinterval van 95% (in %)
I _p	= piek intensiteit voor element i (counts/s)
I _b	= achtergrond piek intensiteit voor element i (counts/s)

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

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

12. Kwaliteitscontrole

12.1 Energie kalibratie: Energie kalibraties dienen dagelijks te worden verricht. Diverse handheld XRF spectrometers zijn uitgerust met een (software) functie waarmee de energie kalibratie kan worden verricht (hiervoor zijn geen monsters nodig).

12.2 Blanco test: Verricht een meting van het blanco monster (bijvoorbeeld ultrapuur SiO₂) volgens hetzelfde meetprotocol als gebruikt wordt voor de praktijkmonsters. De resultaten van de blanco test dienen te worden vastgelegd.

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

12.3 Standaard referentie- of rondzendmateriaal: Controleer de juistheid van de metingen door tenminste één standaard referentie- of rondzendmateriaal te meten volgens hetzelfde meetprotocol als de bodemonsters. Het loodgehalte van het standaard referentie- of rondzendmateriaal dient in het relevante meetbereik te liggen. In Bijlage A is het relevante meetbereik voor de loodmeting in de beoogde toepassing weergegeven en worden suggesties gedaan voor mogelijk te gebruiken referentie- en rondzendmaterialen³.

De meetresultaten van het standaard referentiemateriaal dient in controlekaarten te worden gerapporteerd. De controlekaarten dienen te worden opgesteld conform NEN 6603. Onbeheerste kwaliteit dient conform NEN 6603 te worden vastgesteld en nader onderzocht te worden

³ Een geschikt monster voor de kwaliteitscontrole in het veld voor lood is rondzendmateriaal ISE-989.

OPMERKING De juistheid dient te voldoen aan de eisen zoals gesteld in Bijlage A.

12.4 Praktijk duplo: Alle monsters worden (minimaal) in duplo gemeten. Deze duplo resultaten kunnen gebruikt worden om de veld reproduceerbaarheid te berekenen (zie A.4 Veld reproduceerbaarheid). Dit geeft inzicht in de monsterheterogeniteit en het effect van handmatig mengen op de reproduceerbaarheid van de meetgegevens. Het bepalen van de veld reproduceerbaarheid wordt sterk aangeraden, maar is niet verplicht.

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

- a. Beginnen met energie kalibratie
- b. Blanco test
- c. Standaard referentie- of rondzendmateriaal
- d. Bodemonsters
- e. Blanco test
- f. Standaard referentie- of rondzendmateriaal

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

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

13. Meetresultaten en berekeningen

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

De metingen uitgevoerd met HXRF spectrometers worden ook wel 'real-total' genoemd. In het geaccrediteerde laboratorium worden echter 'so-called total' analyses verricht. De bodemonsters verontreinigd met diffuus lood worden namelijk ontsloten met koningswater. Van deze methode is bekend dat niet altijd alle elementen volledig in oplossing worden gebracht. In de praktijk betekent dit dat met HXRF instrumenten systematisch hogere lood gehalten kunnen worden gemeten dan in de geaccrediteerde laboratoria (zie Bijlage C).

Het meetresultaat dat wordt gerapporteerd aan de opdrachtgever is het gemeten loodgehalte gecorrigeerd voor bodemvocht.

14. Meetrapport

14.1 De meetresultaten van de bodemmonsters (vocht-gecorrigeerde loodgehalten) dienen op een heldere, eenduidige en nauwkeurige wijze te worden gerapporteerd. Naast de meetresultaten van de bodemmonsters moet het testrapport ook de volgende informatie bevatten:

- De monsternamen gecodeerd met een uniek monsternummer
- Codering of het monster bijmenging van bodemvreemde materialen (o.a. puin) bevat.
- Het gebruikte HXRF meetinstrument
- Een verwijzing naar onderhavige handreiking
- De projectnaam
- De monsterdatum
- De meetdatum
- De meettijd (teltijd) waarbij de metingen zijn verricht

14.2 De meetresultaten van de controlemonsters (blanco en de standaard referentie- of rondzendmaterialen) dienen op verzoek van de opdrachtgever of handhaving beschikbaar te worden gesteld. Dit geldt ook voor het prestatiekenmerkenrapport.

15. Referenties

- [1] GeoConnect (2006). Proefproject: Onderzoek naar de mogelijkheid om Zn gehalten te meten met behulp van Röntgen Fluorescentie in met Zn verontreinigde bodems in De Kempen. GeoConnect rapport GC 02-2006, 72 pp.
- [2] GeoConnect (2007). De inzet van Röntgen Fluorescentie om on-site Zn, Pb, Cu en As gehalten te meten in bodemmonsters verontreinigd met zinkassen. Een vergelijkingsonderzoek. GeoConnect rapport GC 09-2007, 92 pp.
- [3] SKB (2009). Demo-X: Inzet van röntgen fluorescentie voor het on-site meten van zware metaalgehalten in de bodem. SKB project PT7432.
- [4] Van Egmond, F.M., Walraven, N. en Koomans, R.L. (2010). Validatie onderzoek XRF metingen bodemonderzoek spoedlocaties. Medusa rapport 2010-P-279 validatie onderzoek.
- [5] GeoConnect (2010). Validatie handheld XRF metingen bodemonderzoek 'Oude Lepelfabriek' Grote Baan 5 te 3950 Reppel (Bocholt) in België. GeoConnect rapport GC 08-2010, 44 pp.
- [6] GGD-projectgroep bodem. Lood in bodem en gezondheid. Aanvullend advies met informatie voor GGD-adviseurs gezondheid en milieu 29-01-2016.

Bijlage A. Vereiste prestatiekenmerken van de HXRF spectrometers

Alleen HXRF spectrometers die voldoen aan de prestatiekenmerken zoals gesteld door SIKB mogen worden ingezet voor de bepaling van loodgehaltes in onbedekte en onverharde bodems van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen ten behoeve van de bepaling van de blootstellingsrisico's – met name voor jonge kinderen (0 – 6 jaar).

Tabel 1. Geëiste prestatiekenmerken – aantoonbaarheidsgrens (AG_{Rw}), juistheid ($d_{rel,gestim}$) en instrument reproduceerbaarheid ($VC_{Rw,gestim}$) – van de HXRF spectrometers.

Element	Aantoonbaarheidsgrens ^{A1} (mg/kg)	Juistheid ^{A2} (%)	Instrument reproduceerbaarheid ^{A3} (%)
Pb	≤ 10	<15	< 10

Instrument reproduceerbaarheid = reproduceerbaarheid van het meetinstrument exclusief monsterheterogeniteit

Middels een prestatiekenmerkenrapport dient aangetoond te kunnen worden dat de HXRF spectrometer voldoet aan de gestelde eisen in tabel 1. Dit dient eenmalig per HXRF vastgesteld te worden. Alleen als de HXRF opnieuw gekalibreerd is, bijvoorbeeld na vervanging röntgenbuis of detector, dienen de prestatiekenmerken opnieuw vastgesteld en gerapporteerd te worden. Hieronder wordt beschreven hoe de geëiste prestatiekenmerken kunnen worden bepaald.

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

A.1 Aantoonbaarheidsgrens (AGR_w)

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

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

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

Beide methodes voor de bepaling van de aantoonbaarheidsgrens zijn toegestaan.

A.2 Juistheid (d_{rel})

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

De bias kan bepaald worden met behulp van standaard referentiematerialen en/of rondzendmateriaal met consensuswaarden (ISE). De materialen moeten aan de volgende voorwaarden voldoen:

- De 'ware', 'consensus' of 'met een genormaliseerde verrichting bepaalde' meetwaarde dient op het certificaat van het standaard referentie- of rondzendmateriaal te zijn vermeld.
- Het standaard referentie- of rondzendmonster heeft dezelfde soort matrix als de praktijkmonsters (bodem of sediment).
- De bias dient te worden vastgesteld op tenminste 8 monsters in het meetbereik tussen $1 \times AG_{Rw}$ en $1,6 \times$ de normwaarde voor blootstellingsrisico's voor lood (390 mg/kg ds; [6])⁴.

In tabel 2 zijn enkele standaard referentie- en rondzendmaterialen weergegeven welke voldoen aan de eisen gesteld aan de bepaling van de juistheid (bias). Andere gecertificeerde referentiematerialen die aan de eisen voldoen zijn in theorie ook toegestaan.

Tabel 2. Standaard referentie- en rondzendmaterialen waarmee de juistheid van de HXRF spectrometers kan worden vastgesteld.

Gecertificeerd referentiemateriaal	Pb (mg/kg ds)
TILL-4	50
GSS-4	58,5
GSS-5	552
GSS-6	314
GSD-1	24,4
GSD-3	40
ISE 921 (mean)	166
ISE 958 (mean)	25,9
ISE 962 (mean)	35,4
ISE 965 (mean)	57,7
ISE 989 (mean)	304

⁴ Dit wijkt af van AS SIK 3000. Hierin wordt het meetbereik gespecificeerd als AG_{Rw} tot $1,2 \times$ de interventiewaarde van lood. De interventiewaarde van lood voor standaard bodems is 530 mg/kg, terwijl de normwaarde voor blootstellingsrisico's 390 mg/kg is. Derhalve is het meetbereik afgestemd op de normwaarde voor blootstellingsrisico's voor lood en is de factor aangepast naar 1,6.

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

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

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

Hierbij is;

d_{rel} = relatieve bias
 c_{ref} = gecertificeerde waarde van het standaard referentie- of rondzendmateriaal (tabel 2)

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

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

- De bepaling dient te geschieden op standaard referentie- en/of rondzendmaterialen (zie § A.2 en tabel 2).
- De kritische waarden moeten in het meetgebied liggen: tussen $1 \times AG_{Rw}$ en $1,6 \times$ normwaarde blootstellingsrisico's voor lood (390 mg/kg ds ; $[6]^4$).
- Ten minste 8 meetparen dienen beschikbaar te zijn.
- De duplobepaling dient op 2 afzonderlijke dagen, bij voorkeur door verschillende personen, uitgevoerd te worden. Een duplobepaling op 1 dag is niet toegestaan.

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

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

Hierbij is;

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

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

A.4 Veld reproduceerbaarheid - inclusief monsterheterogeniteit -

Er is geen prestatie-eis opgenomen in AS SIKB 3000 voor de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen inclusief monsterheterogeniteit (veld reproduceerbaarheid). Omdat alle bodemonsters in duplo worden bepaald (SIKB Handreiking 8102), kan deze wel berekend worden op basis van formule 4. Het is geen verplichting, maar de veld reproduceerbaarheid geeft inzicht in de heterogeniteit van de bodemonsters en of de handmatig mengen resulteert in een betere homogeniteit van de bodemonsters.

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

- De bepaling dient te geschieden op praktijkmonsters uit het onderzoeksgebied (bodems verontreinigd met diffuus lood).
- De kritische waarden moeten in het meetgebied liggen: tussen $3 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times$ normwaarde blootstellingsrisico's voor lood (390 mg/kg ds ; $[6]$)⁴.
- Ten minste 8 meetparen dienen beschikbaar te zijn.

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

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

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

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

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

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

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

Tabel 3. Voorbeeld berekening veld reproduceerbaarheid.

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

Meting	Pb (mg/kg) 1	Pb (mg/kg) 2	Geschikt? Ad 1)
1	50	55	Ja
2	10	20	Nee
3	500	530	Ja
4	100	80	Ja
5	40	30	Ja
6	300	250	Ja
7	400	420	Ja
8	2000	2350	Nee
9	90	110	Ja
10	200	260	Ja
11	80	70	Ja
12	30	30	Ja
13	600	560	Ja
14	75	95	Ja
15	190	160	Ja
16	220	230	Ja
17	50	40	Ja
18	520	560	Ja
19	<LOD	15	Nee
20	80	60	Ja
21	140	160	Ja
22	120	70	Ja
23	350	310	Ja
24	250	250	Ja
25	45	35	Ja
26	620	610	Ja
27	505	485	Ja
28	380	420	Ja
29	30	20	Nee
30	80	85	Ja
31	110	140	Ja
32	490	520	Ja
33	230	220	Ja
34	60	45	Ja
35	600	720	Nee
36	180	150	Ja

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

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

Ad 1) Een meting is geschikt als de meetwaarden liggen tussen $3 \times \text{Cag}$ en $1,6 \times$ normwaarde blootstellingsrisico's voor lood (390 mg/kg ds ; [6])⁴. Stel Cag voor Pb is 10 mg/kg (vastgesteld in het prestatiekenmerken rapport) en de normwaarde blootstellingsrisico's voor lood is 390 mg/kg d.s. , dan zijn meetwaarden voor Pb geschikt als deze liggen tussen 30 en 624 mg/kg.

Bijlage B. Vochtcorrectie

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

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

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

Optie 1: Bepaling van de vochtcorrectie (voor Pb) op basis van gecertificeerde standaarden of rondzendmaterialen met consensuswaarden met variabele lood- en vochtgehalten.

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

Selecteer minimaal 3 gecertificeerde standaarden of rondzendmaterialen met variabele loodhaltes (en bij voorkeur met een verschillende lithologie (zand, klei, humeus)). De loodgehaltes dienen bij voorkeur te variëren tussen $1 \times A_{GRW}$ en $1,6 \times$ de normwaarde voor blootstellingsrisico's voor lood (390 mg/kg ds)⁷. Geschikte rondzendmaterialen met consensuswaarde zijn bijvoorbeeld ISE 989, ISE 859 en ISE 997.

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

Optie 2: Bepaling van de vochtcorrectie (voor Pb) op basis van praktijkmonsters

Omdat de monsterhoeveelheden groot kunnen zijn, is het mogelijk om met een vochtsensor het volumetrische vochtgehalte te bepalen van de praktijkmonsters. Er kan een volumetrische vochtcorrectie worden opgesteld, waarbij het volumetrische vochtgehalte van een praktijkmonster, bepaald met een vochtsensor, niet omgerekend hoeft te worden naar een gravimetrisch vochtgehalte. Echter, de relatie tussen het volumetrische vochtgehalte en het effect op het loodgehalte gemeten met een HXRF hoeft niet lineair te zijn. Dit is afhankelijk van de dichtheid van

de praktijkmonsters, hetgeen sterk wordt bepaald door het organisch stofgehalte van de praktijkmonsters.

1. Neem (selecteer) minimaal 20 bodemmonsters met variabele lood- en bodemvochtgehaltes die niet zichtbaar puin of andere bodemvreemde bijmenging hebben (zo homogeen mogelijke bodemmonsters). De loodgehaltes dienen bij voorkeur te variëren tussen $1 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times$ de normwaarde voor blootstellingsrisico's voor lood (390 mg/kg ds^7). De bodemvochtgehaltes dienen bij voorkeur (minimaal) te variëren tussen 0 en 40 % vocht.
2. Bepaal het vochtgehalte van de bodemmonsters gravimetrisch (middels weging) of volumetrisch (met een vochtsensor). Bij voorkeur in duplo.
3. Meet het loodgehalte van de veldvochtige bodemmonsters met de handheld XRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
4. Droog de bodemmonsters.
5. Meet het loodgehalte van de gedroogde bodemmonsters met de handheld XRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
6. Bereken het vochteffect volgens formule 5 t/m 7.

Optie 3: Bepaling van de vochtcorrectie (voor Pb) op basis van homogene bodemmonsters gespiked met lood en variabele vochtgehaltes

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

1. Maak minimaal 20 gespikte bodemmonsters met variabele lood- en bodemvochtgehaltes die niet zichtbaar puin of andere bodemvreemde bijmenging hebben (zo homogeen mogelijke bodemmonsters). De loodgehaltes dienen bij voorkeur te variëren tussen $1 \times AG_{RW}$ en $1,6 \times$ de normwaarde voor blootstellingsrisico's voor lood (390 mg/kg ds^7). De bodemvochtgehaltes dienen bij voorkeur (minimaal) te variëren tussen 0 en 40 % vocht.
2. Bepaal het vochtgehalte van de bodemmonsters gravimetrisch (middels weging) of volumetrisch (met een vochtsensor). Bij voorkeur in duplo.
3. Meet het loodgehalte van de veldvochtige gespikte bodemmonsters met de handheld XRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
4. Droog de bodemmonsters.
6. Meet het loodgehalte van de gedroogde gespikte bodemmonsters met de handheld XRF. Minimaal in 10-voud om het effect van monsterheterogeniteit mee te kunnen nemen (uit te middelen).
7. Bereken het vochteffect volgens formule 5 t/m 7.

Vochtcorrectie berekenen

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

Stel de formule van de vochtcorrectie als volgt op:

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

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

- 2) Plot het berekende vochteffect (in %) - op de y-as – versus het gemeten vochtgehalte (in %) – op de x-as. Berekenen middels lineaire regressie het hellingsgetal (stel de intercept (startgetal) op 0). Dit is de vochtcorrectiefactor voor Pb, f_{Pb} genaamd.

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

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

$$Pb_{correctie} = f_{Pb} \times vocht(\%) \quad \text{formule 6}$$

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

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

In formule 5 – 7 is,

Pb_{droog} = het Pb gehalte gemeten met de handheld XRF gemeten in een gedroogd bodemmonster / droge standaard (in mg/kg).

Pb_{nat} = het Pb gehalte gemeten met de handheld XRF gemeten in een veldvochtig bodemmonster / standaard (in mg/kg).

$Pb_{vocht-gecorrigeerd}$ = het loodgehalte in een veldvochtige bodem / standaard na vochtcorrectie – als ware het bodemmonster / de standaard droog (in mg/kg)

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

In Bijlage C zijn de resultaten van een vochtcorrectie gevisualiseerd (rondzendmateriaal ISE 989 en bodemmonsters verontreinigd met diffuus lood in tuinen in de provincie Groningen).

Eisen vochtsensor

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

- a) Het meetbereik dient te liggen in het meetbereik waarvoor de vochtcorrectie is opgesteld (minimaal tussen 0 en 40 %). Er zijn vochtsensoren beschikbaar met een meetbereik tussen 0 en 100 %. Deze voldoen automatisch aan de eis aan het meetbereik.
- b) Fabriekskalibratie(s) voor bodemonsters (mengsels van zand, klei en organisch stof (veen)).
- c) Vaststellen kalibratiefactor(en) om volumetrisch vocht om te rekenen naar gravimetrisch vocht.
 Met een vochtsensor worden volumetrische vochtgehalten bepaald. Als de vochtcorrectie is gebaseerd op basis van gravimetrische vochtbepalingen dan dienen de volumetrische vochtdata van de vochtsensor omgezet te worden naar gravimetrische vochtdata om de vochtcorrectie uit te kunnen voeren.
 Echter, de relatie tussen volumetrisch vocht en gravimetrisch vocht is afhankelijk van diverse factoren, waaronder de dichtheid van het bodemonmonster. Dit wordt sterk bepaald door het organisch stofgehalte in het bodemonmonster.
 Er zijn verschillende opties om kalibratiefactoren te gebruiken om volumetrisch vocht om te rekenen naar gravimetrisch vocht:
- 1) 1 generieke factor voor de gemiddelde Nederlandse bodem
 - Hoeft maar eenmalig vastgesteld te worden per vochtsensor
 - Eenvoudig uitvoerbaar (1 factor voor de relevantie bodemtypes)
 - Met name geschikt voor minerale bodems en gemiddeld humeuze bodems
 - Minder of ongeschikt voor veenbodems en tuinaarde
 - Grootste meeton nauwkeurigheid van de 3 opties
 - 2) 3 generieke factoren voor laag, midden en hoog organisch stofgehalte
 - Hoeft maar eenmalig vastgesteld te worden per vochtsensor
 - Minder eenvoudig uitvoerbaar dan optie 1. De veldwerker dient op basis van de boorbeschrijving te bepalen in welke groep een monster valt.
 - Geschikt voor alle bodemtypes
 - De groepen laag, midden en hoog zouden ook nog kunnen worden afgestemd op bodemhorizonten, bijvoorbeeld de minerale bodem (C-horizont), de humeuze bodem (A-horizont) en veen/tuinaarde/potgrond.
 - Lagere meeton nauwkeurigheid dan optie 1
 - 3) Locatie specifieke factor(en)
 - Dient voor elk project opnieuw te worden bepaald op basis van praktijkmonsters.
 - Geschikt voor alle bodemtypes
 - De meeton nauwkeurigheid kan worden berekend op basis van praktijkmonsters

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

- d) Meetdiepte van circa 0 – 0,2 m-mv voor kinderspeeltuinen en 0 – 0,3 m-mv voor (moes)tuinen. De vochtsensor kan verticaal in de bodem worden gestoken (vanaf het maaiveld; begroeiing en bodemvreemde materialen eerst verwijderen). Om diepere te kunnen meten, kan de vochtsensor ook in de bodem in de wand van het boorgat worden gestoken.

Beperkingen van de vochtcorrectie

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

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

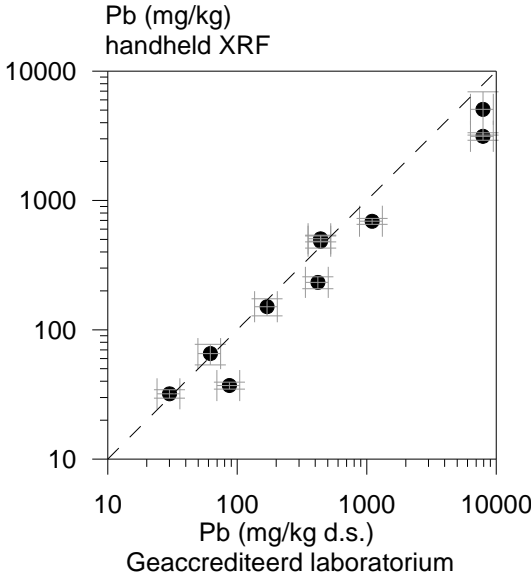
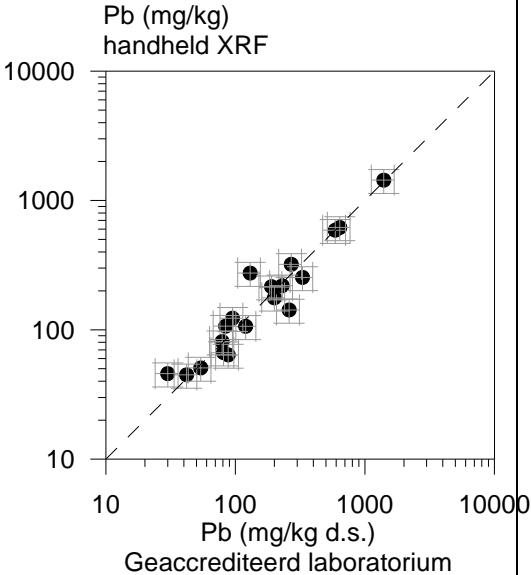
Uit praktijkervaring blijkt dat met name monsters met een hoog organisch stofgehalte, zoals veen en tuinaarde, dermate veel vocht kunnen bevatten dat de meetonzekerheid van de vochtcorrectie te groot kan worden. In dergelijk gevallen is het raadzaam om de monsters eerst te drogen alvorens de handheld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

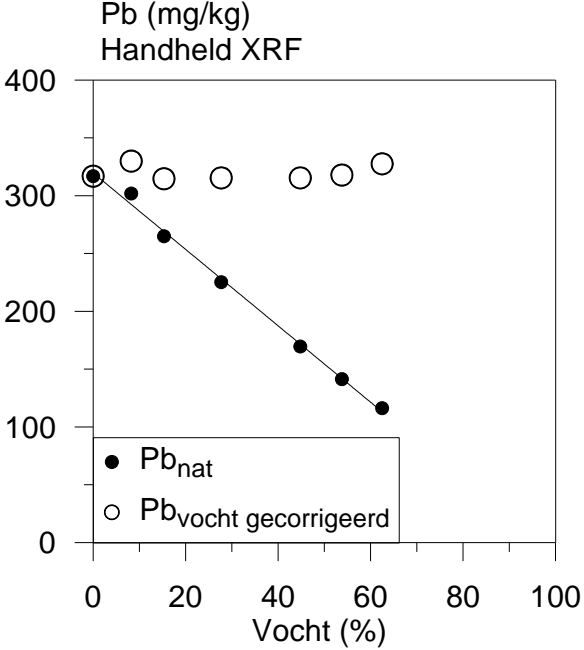
Bijlage C. Factsheet prestaties handheld XRF

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

Fact	Toelichting
<p>Werkelijk totaal loodgehalte</p>	<p>Met de handheld XRF worden de loodgehalten als werkelijke totalen gemeten en met de conventionele laboratoriumanalyses (conform AS SIKB 3000 en NEN 16179) als zogenaamde totalen. De handheld XRF meet al het lood dat voor het meetvenster ligt en het laboratorium meet alleen het lood dat oplost in koningswater. In figuur 1 zijn de loodwaarden van standaard referentiematerialen (SRM) en van rondzendmateriaal met consensuswaarden (ISE), gemeten met een techniek op basis van werkelijke totalen, uitgezet tegen a) een techniek op basis van zogenaamde totalen en b) de waarden gemeten met een handheld XRF.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="448 927 967 1525"> <p>Pb (mg/kg) werkelijk totaal (ISE)</p> <p>$Y = 1,05 * X + 4$ $n = 22$ $R^2 = 0,998$</p> <p>Pb (mg/kg) zogenaamd totaal (ISE)</p> </div> <div data-bbox="999 927 1520 1525"> <p>Pb (mg/kg) handheld XRF</p> <p>$Y = 1,03 * X - 4$ $n = 21$ $R^2 = 1,000$</p> <p>Pb (mg/kg) werkelijk totaal (ISE en SRM)</p> </div> </div> <p>Figuur 1. Links: Zogenaamd loodgehalte (conventioneel) versus werkelijk loodgehalte (o.a. handheld XRF) in rondzendmateriaal met consensuswaarden (ISE; bodemmonsters).</p> <p>Rechts: Werkelijke loodgehalten in rondzendmateriaal met consensuswaarden (ISE; bodemmonsters) en standaard referentiematerialen (bodem- en sedimentmonsters) versus gemeten loodgehalten met handheld XRF (ongepubliceerd GeoConnect onderzoek).</p> <p>In figuur 1 (links) is te zien dat de werkelijke totalen voor Pb gemiddeld hoger zijn dan de zogenaamde totalen, namelijk 5% relatief. Met de handheld XRF (werkelijk totaal) worden dus hogere loodgehalten (gemiddeld 5% relatief) gemeten dan door de laboratoria (zogenaamde totalen; in koningswater). Hierbij wordt opgemerkt dat de monsters (ISE rondzendmateriaal) gezeefd, gedroogd en verkleind zijn en gemeten onder laboratoriumcondities.</p>

Fact	Toelichting
	<p>In figuur 1 (rechts) is te zien dat de loodgehalten gemeten in rondzendmateriaal met consensuswaarden (ISE) en standaard referentiematerialen (NIST, GSS en GSD) met een handheld XRF goed overeenkomen met de gecertificeerde waarden van de loodgehalten (op basis van werkelijke totalen). In het lage gebied is er sprake van een kleine onderschatting (gemiddeld 4 mg/kg) en in het hoge gebied van een kleine overschatting (gemiddeld 3% relatief). Hierbij wordt opgemerkt dat de monsters (rondzendmateriaal en standaard referentiematerialen) gezeefd, gedroogd en verkleind zijn, maar gemeten in het veld.</p>
Prestatie- kenmerk: rapportage- Grens	<p>AS SIKB 3000 hanteert als prestatie-eis voor de bepaling van lood in grond een rapportagegrens (RG_{geslim}) van 10 mg/kg. Hierbij geldt dat $RG \geq AG_{Rw}$. De aantoonbaarheidsgrens (AG) van een handheld XRF is afhankelijk van de matrix van een grondmonster en de (ingestelde) meettijd van een handheld XRF. Uit diverse validatiestudies met de handheld XRF (type Niton XL3t/meettijd 60s en type XL3t Goldd/meettijd 30s of 60s) is gebleken dat met de handheld XRF aan deze eis kan worden voldaan (REF 1-4). De AG_{Rw} varieerde in deze studies tussen 3 en 9 mg/kg en is gebaseerd op de meetresultaten van tientallen praktijkmonsters, over verschillende dagen door verschillende personen.</p>
Prestatie- kenmerk: juistheid	<p>AS SIKB 3000 hanteert als prestatie-eis voor de bepaling van lood in grond een juistheid op basis van terugvinding (TV_{geslim}) van 80 – 110 % of een bias (d_{geslim}) van < 15 %. Uit diverse validatiestudies met de handheld XRF (type Niton XL3t/meettijd 60s en type XL3t Goldd/meettijd 30s of 60s) is gebleken dat met de handheld XRF aan deze eis kan worden voldaan (REF 1-4). In deze onderzoeken is TV_{geslim} bepaald en niet d_{geslim}. Het betreft namelijk onderzoeken die zijn uitgevoerd voor het uitkomen van de herziene NEN 7777 en de herziene AS SIKB 3000. In de 'oude' normen was alleen de terugvinding (Tv) als maat voor de nauwkeurigheid opgenomen. In de handheld XRF validatiestudies varieerde de terugvinding (Tv) van 91 – 103 %. Dit is gebaseerd op de meetresultaten van diverse gecertificeerde referentiematerialen en representatief rondzendmateriaal met een consensuswaarde, over verschillende dagen door verschillende personen.</p>
Prestatie- kenmerk: (instrument) reproduceer- baarheid	<p>AS SIKB 3000 hanteert als prestatie-eis voor de bepaling van lood in grond een reproduceerbaarheid op basis van de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen ($VC_{Rw,geslim}$) van < 10 %. Uit diverse validatiestudies met de handheld XRF (type Niton XL3t/meettijd 60s en type XL3t Goldd/meettijd 30s of 60s) is gebleken dat met de handheld XRF aan deze eis kan worden voldaan (REF 1-4). Het betreft de instrument reproduceerbaarheid, waarbij monsterheterogeniteit buiten beschouwing is gelaten. $VC_{Rw,geslim}$ varieerde in deze studies tussen 4 en 7 % en is gebaseerd op de meetresultaten van tientallen praktijkmonsters (duplo's), over verschillende dagen door verschillende personen.</p>
Prestatie- kenmerken: (veld) reproduceer- baarheid	<p>In diverse validatiestudies met de handheld XRF (type Niton XL3t/meettijd 60s en type XL3t Goldd/meettijd 30s of 60s) is ook de veld reproduceerbaarheid bepaald (REF 1-4). Dit is gedefinieerd als de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen inclusief monsterheterogeniteit. De monsterheterogeniteit is meegenomen door praktijkmonsters in duplo op 2 verschillende monsteroppervlakken te bepalen. De reproduceerbaarheid, inclusief monsterheterogeniteit, varieerde tussen 12 en 21 % en is gebaseerd op de meetresultaten van tientallen praktijkmonsters (duplo's), over</p>

Fact	Toelichting
	<p>verschillende dagen door verschillende personen. Er is geen prestatie-eis opgenomen in AS SIKB 3000 voor de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie uit duplobepalingen inclusief monsterheterogeniteit (veld reproduceerbaarheid).</p>
<p>Gelijkwaardigheid; handheld XRF vs. conventionele laboratoriumanalyses</p>	<p>In diverse onderzoeken is de gelijkwaardigheid van de handheld XRF meetresultaten met conventionele laboratoriumanalyses (conform AS SIKB 3000 en NEN 16179) onderzocht middels lineaire regressie analyse (o.a., REF 1-4). In deze onderzoeken komt naar voren dat de loodgehalten bepaald met de handheld XRF – indien juist gekalibreerd – 1) gelijkwaardig zijn aan de loodgehalten bepaald volgens de conventionele laboratoriumanalyses of 2) net niet gelijkwaardig zijn doordat heterogeen verdeelde puindeeltjes en/of veldvochtigheid resulteert in een kleine onderschatting van het loodgehalte bepaald met de handheld XRF. Ter illustratie zijn in figuur 2 en 3 de resultaten van twee onderzoeken weergegeven.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <p>Figuur 2. Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus Pb gehalten bepaald met de handheld XRF op praktijkmonsters (Bodemonderzoek provincie Groningen; REF 2).</p> <p>Figuur 3. Pb gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus Pb gehalten bepaald met de handheld XRF op praktijkmonsters (Bodemonderzoek Reppel, België; REF 3).</p> <p>Hef effect van vocht op de handheld XRF metingen is in de ‘Onderzoeksstrategie diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen’ (SIKB Handreiking 8102) ondervangen door te stellen dat de handheld XRF alleen mag worden ingezet als de bodemonsters (in het veld) eerst worden gedroogd of als een vochtcorrectie wordt toegepast (voor meer informatie zie SIKB Handreiking 8103).</p> <p>Het effect van de aanwezigheid van heterogeen verdeelde loodhoudende deeltjes is in de ‘Onderzoeksstrategie diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen’ (SIKB Handreiking 8102) ondervangen door elk monster (boring/steek) handmatig te mengen en minimaal 2 maal (duplo) te meten op lood.</p>

Fact	Toelichting																								
<p>Storende invloeden: vochteffect en monsterheterogeniteit</p>	<p>Het grote verschil tussen conventionele laboratoriumanalyses (conform AS SIKB 3000 en NEN 16179) en handheld XRF metingen in het veld is het verschil in monstervoorbehandeling. Laboratoria drogen, zeven, verkleinen (malen) en homogeniseren de bodemonsters (circa 140 gram) alvorens een deelmonster (> 2 gram) te destrueren met koningswater. De enige monstervoorbehandeling die in het veld plaatsvindt alvorens een handheld XRF meting uit te voeren, is grove delen handmatig verwijderen en handmatig mengen tot visueel een uniforme kleur samenstelling wordt verkregen. Dit betekent dat de bodemonsters (veld)vochtig kunnen zijn en dat er loodhoudende deeltjes in de monsters heterogeen verdeeld aanwezig kunnen zijn. Het effect hiervan is veelal een onderschatting van het loodgehalte gemeten met de handheld XRF.</p> <p>Vochteffect</p> <p>In figuur 4 en 5 is het effect van het vochtgehalte op de meting van Pb in bodems met een handheld XRF weergegeven (voor deze handheld XRF geldt dat per 1 % vochttoename het met de handheld XRF gemeten loodgehalte met circa 1 % (relatief) daalt).</p>  <table border="1" data-bbox="448 981 1034 1630"> <caption>Data points estimated from Figuur 4</caption> <thead> <tr> <th>Vocht (%)</th> <th>Pb_{nat} (mg/kg)</th> <th>Pb_{vocht gecorrigeerd} (mg/kg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>320</td><td>320</td></tr> <tr><td>5</td><td>300</td><td>330</td></tr> <tr><td>10</td><td>270</td><td>320</td></tr> <tr><td>25</td><td>230</td><td>320</td></tr> <tr><td>45</td><td>170</td><td>320</td></tr> <tr><td>55</td><td>140</td><td>320</td></tr> <tr><td>65</td><td>120</td><td>330</td></tr> </tbody> </table> <p>Figuur 4. Het loodgehalte in rondzendmateriaal ISE 989 waaraan water is toegevoegd (•) gemeten met een handheld XRF en het loodgehalte na vochtcorrectie (○).</p> <p>In figuur 4 is te zien dat het loodgehalte, gemeten met de handheld XRF, in ISE 989 lineair afneemt met een toenemend vochtgehalte (•). Hiervoor kan goed gecorrigeerd worden als het vochtgehalte bekend is (○).</p>	Vocht (%)	Pb _{nat} (mg/kg)	Pb _{vocht gecorrigeerd} (mg/kg)	0	320	320	5	300	330	10	270	320	25	230	320	45	170	320	55	140	320	65	120	330
Vocht (%)	Pb _{nat} (mg/kg)	Pb _{vocht gecorrigeerd} (mg/kg)																							
0	320	320																							
5	300	330																							
10	270	320																							
25	230	320																							
45	170	320																							
55	140	320																							
65	120	330																							

Fact	Toelichting
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="448 353 973 974"> </div> <div data-bbox="1013 353 1522 974"> </div> </div> <p>Figuur 5. Het loodgehalte in gedroogde bodemonsters gemeten met een handheld XRF versus a) het loodgehalte in veldvochtige monsters (links) en b) de berekende vocht gecorrigeerde loodgehalten (rechts) (REF 2: ongepubliceerde data).</p> <p>In figuur 5 (links) is te zien dat het loodgehalte, gemeten met de handheld XRF, in veldvochtige monsters lager is dan in gedroogde monsters. In figuur 4 (rechts) is te zien dat hiervoor gecorrigeerd kan worden als het vochtgehalte bekend is. De waargenomen spreiding in figuur 5 (links) wordt met name veroorzaakt door monsterheterogeniteit. Het opstellen en uitvoeren van een vochtcorrectie is in detail beschreven in SIKB Handreiking 8103.</p> <p>Monsterheterogeniteit</p> <p>In bodems die diffuus verontreinigd zijn met lood, zijn de loodhoudende (puin)deeltjes meestal heterogeen verspreid. Tevens zijn het soms deeltjes die maar aan één kant lood bevatten (geglazuurde scherven van potten en dakpannen). Met de handheld XRF bestaat de mogelijkheid dat een deeltje gemist wordt met meten of dat aan de ongeglazuurde kant wordt gemeten. Dit kan resulteren in een onderschatting van het loodgehalte. Van Egmond et al. (2010) hebben onderzocht wat de spreiding in loodgehalten in diffuus verontreinigde bodemonsters is door herhaaldelijk (n=30) hetzelfde monster te meten. In figuur 6 zijn de resultaten weergegeven.</p>

Fact	Toelichting
	<div data-bbox="454 353 1476 1030"> <p>The figure consists of two line graphs side-by-side, both titled 'Lood'. The x-axis for both is 'aantal metingen (N)' ranging from 0 to 30. The y-axis is 'Relatieve precisie'. The left graph has a y-axis from 0% to 100%. The right graph has a y-axis from 0% to 10%. A legend below the graphs identifies the lines: Ms12 (black solid), Ms7 (grey solid), Sa3 (black dashed), Glazuur (thick black solid), MHo 23 (grey solid), and Instrument precisie (red solid). In both graphs, precision decreases as the number of measurements increases. The right graph shows a much lower overall precision level compared to the left graph.</p> </div> <p>Figuur 6. Relatieve precisie van het gemiddelde loodgehalte als functie van n metingen van een monster (REF 2). Figuur rechts is hetzelfde als figuur links, maar dan zonder monster MHo 23. De lijnen in zwart en grijs tinten zijn individuele bodemonsters (Ms12, Ms7, Sa3 en MHo 23) en een glazuurmonster (Glazuur). De rode lijn is de instrument precisie (exclusief monsterheterogeniteit).</p> <p>In figuur 6 is te zien dat de relatieve precisie voor de Pb meting bij herhaalde metingen van hetzelfde monster (op willekeurig monsteroppervlak) afneemt bij een toenemend aantal metingen (zowel bij handheld XRF-metingen als bij laboratoriummetingen). Dit duidt op een heterogene verdeling van lood in de bodem. Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat het aan te bevelen is om meerdere handheld XRF metingen per bodemonster te verrichten. In de 'Onderzoeksstrategie diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen' is gekozen om bodemonsters ten minste in duplo te meten (SIKB Handreiking 8102).</p>
<p>Meerwaarde handheld XRF</p>	<p>De handheld XRF heeft zowel een financiële, logistieke als inhoudelijke meerwaarde bij bodemonderzoek.</p> <p>Financiële meerwaarde</p> <p>Adviesbureaus brengen de inzet van een handheld XRF op verschillende manieren in rekening. De meest gangbare manieren zijn het verhogen van het tarief van een veldwerker of een dagtarief in rekening te brengen voor de inzet van de handheld XRF ((huur)tarieven van een handheld XRF variëren ongeveer tussen 100 en 200 Euro per dag). Uitgaande van een meettijd van 30 seconden per meting kunnen > 100 metingen per dag worden verricht. Het verrichten van de metingen brengt wel extra tijd met zich mee. De kostprijs voor een handheld XRF meting, afhankelijk van de mate van inzet van de XRF (aantal metingen), is enkele Euro's per monster. De kostprijs voor de meting van</p>

Fact	Toelichting
	<p>lood in een geaccrediteerd laboratorium is enkele tientallen Euro's per monster. De handheld XRF heeft met name een financiële meerwaarde voor onderzoekslocaties waar conform de conventionele strategie meerdere mengmonsters worden genomen en gemeten. Indien de mengmonsters ook nog individueel (uitgesplitst) gemeten moeten worden, neemt de financiële meerwaarde van de handheld XRF sterk toe.</p> <p>Inhoudelijke meerwaarde Met de handheld XRF worden meer bodemmetingen verricht dan met conventioneel bodemonderzoek (SIKB Handreiking 8102). Dit resulteert in een hogere datadichtheid en een betere risico-inschatting van bodems verontreinigd met diffuus lood op kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen. Doordat meerdere metingen verricht kunnen worden met de handheld XRF, wordt inzicht verkregen in de mate van spreiding om het berekende gemiddelde loodgehalte ('kans' dat risicowaarde wordt overschreden). (Bovendien kunnen voor dezelfde kosten diverse elementen tegelijk worden gemeten. Dit resulteert in extra informatie over de bodemverontreiniging.)</p> <p>Logistieke meerwaarde De handheld XRF heeft ook logistiek gezien een meerwaarde. Met de handheld XRF zijn bij het onderzoek niet meer meerdere veldwerkgangen noodzakelijk. Omdat de resultaten direct bekend zijn, kan het onderzoek in 1 veldwerkgang worden afgerond. Dit vermindert de belasting voor de locatie-eigenaren/beheerders/gebruikers. Tevens hoeven er minder laboratoriumpotten getransporteerd te worden en minder afval (laboratoriumpotten met restgrond) verwerkt te worden.</p>
<p>Meting monster: handheld XRF vs. conventionele laboratorium-analyses</p>	<p>Conform AS SIKB 3000 en NEN 16179 halen laboratoria op representatieve wijze circa 140 gram bodem uit de aangeleverde monsterpot, of monsterpotten indien een mengmonster samengesteld dient te worden. Deze hoeveelheid wordt gedroogd, gezeefd, verkleind (malen) en gehomogeniseerd. Meer dan 2 gram van dit voorbehandelde monster wordt vervolgens gedestruerd met koningswater. Kortom, > 2 gram voorbehandeld monstermateriaal wordt uiteindelijk geanalyseerd op lood.</p> <p>Met de handheld XRF wordt een klein deel van een bodemmonster gemeten. Op basis van,</p> <ul style="list-style-type: none"> i. formules in referentie 5 en 6, ii. uitgaande van de inzet van een handheld XRF met een meetvenster van 12 mm en 50 kV buisspanning voor de Pb meting iii. en een gemiddelde bodemdichtheid van 1,07 g/cm³ voor stoofdroge grond (bodem 10% OS), <p>is berekend dat met de handheld XRF per meting circa 0,6 gram stoofdroge grond (vergelijkbaar met gedroogde grond in een laboratorium) wordt doorgemeten.</p> <p>Door elk bodemmonster in duplo te meten (op verschillend monsteroppervlak) wordt circa 1,2 gram van elk bodemmonster gemeten.</p> <p>In de onderzoeksstrategie 'Conventioneel – optie A' voor de bepaling van diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen (SIKB Handreiking 8102) wordt</p>

Fact	Toelichting
	<p>aanbevolen om per 1000 m² onbedekt en onverhard oppervlak (minimaal) 4 mengmonsters samen te stellen uit 20 steken/boringen (Conventioneel – optie A). Conform AS SIKB 3000 en NEN 16179 wordt van dit mengmonster circa 140 gram in behandeling genomen en wordt meer dan 2 gram gedestruerd / geanalyseerd. Dit komt neer op de analyse van (minimaal) 8 gram (4 mengmonsters x meer dan 2 gram per mengmonster).</p> <p>In de onderzoeksstrategie ‘Conventioneel – optie B’ voor de bepaling van diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen (SIKB Handreiking 8102) wordt aanbevolen om per 1000 m² onbedekt en onverhard oppervlak (minimaal) 1 veldmengmonster samen te stellen uit 20 steken/boringen (Conventioneel – optie B). Vergelijkbaar met de werkwijze bij AP04 V6.2 (monstervoorbehandeling grond en waterbodem) wordt (na kwarteren) maximaal 4,5 kg in zijn geheel in behandeling genomen (drogen, malen en rotatieverdelen). Van 1 van de 8 submonsters, na rotatieverdelen, wordt meer dan 5 gram gedestruerd / geanalyseerd. Dit komt neer op de analyse van (minimaal) 5 gram.</p> <p>In de onderzoeksstrategie ‘handheld XRF’ voor de bepaling van diffuus lood in de bodem van kinderspeelplaatsen en (moes)tuinen (SIKB Handreiking 8102) wordt aanbevolen om per 1000 m² onbedekt en onverhard oppervlak 20 bodemmonsters te nemen welke allen in duplo met de handheld XRF worden gemeten. Dit komt neer op de meting van circa 24 gram bodemmateriaal. Hierbij wordt opgemerkt dat de enige monstervoorbehandeling die in het veld plaatsvindt alvorens een handheld XRF meting uit te voeren, het handmatig verwijderen van de grove delen en het handmatig mengen van de bodemmonsters is.</p>

Referenties

- [1] SKB (2009). Demo-X: Inzet van röntgen fluorescentie voor het on-site meten van zware metaalgehalten in de bodem. SKB project PT7432.
- [2] Van Egmond, F.M., Walraven, N. en Koomans, R.L. (2010). Validatie onderzoek XRF metingen bodemonderzoek spoedlocaties. Medusa rapport 2010-P-279 validatie onderzoek.
- [3] GeoConnect (2010). Validatie handheld XRF metingen bodemonderzoek ‘Oude Lepelfabriek’ Grote Baan 5 te 3950 Reppel (Bocholt) in België. GeoConnect rapport GC 08-2010, 44 pp.
- [4] GeoConnect (2011). Validatie handheld XRF metingen bodemonderzoek Bekaert terrein te Zwevegem in België. GeoConnect rapport GC 01-2011, 48 pp.
- [5] <http://www.xrf.guru/styled-12/page40/index.html>
- [6] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>
- [7] GGD-projectgroep bodem. Lood in bodem en gezondheid. Aanvullend advies met informatie voor GGD-adviseurs gezondheid en milieu 29-01-2016.