

(Contract 031316)

Inzetbaarheid van ED-XRF bij bodemanalysen

Finaal rapport

C. Vanhoof, B. Noten en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM

2004/MIM/R/30

Milieumetingen

Mei 2004

INHOUDSTAFEL

INHOUDSTAFEL.....	1
OVERZICHT FIGUREN	2
OVERZICHT TABELLEN.....	2
SAMENVATTING.....	3
1 INLEIDING	4
2 THEORETISCHE BESCHRIJVING ED-XRF ANALYSEN	5
2.1 PRINCIPE	5
2.2 INTERFERENTIES	5
2.3 INSTRUMENTELE OPBOUW	7
2.3.1 X-stralenbron	7
2.3.2 Monstercompartiment	8
2.3.3 Detector.....	8
2.3.4 Data processor	8
2.3.5 Kalibratie	8
3 MONSTERVEROORBEHANDELING	9
3.1 VOORBEHANDELING BIJ VELDANALYSEN	9
3.1.1 In situ analyseren	9
3.1.2 Off line analyseren	9
3.2 VOORBEHANDELING BIJ LABORATORIUMANALYSEN	10
3.2.1 Invloed van het verfijnen op de ED-XRF analyseresultaten	10
3.2.2 Invloed van de monsterveroорbehanDELing (poeder of tablet analyse) op het ED-XRF analyseresultaat.....	11
4 ED-XRF ALS VELDANALYSETECHNIEK	13
5 ED-XRF ALS KWANTITATIEVE ANALYSETECHNIEK IN HET LABORATORIUM	17
5.1 BESCHRIJVING ED-XRF SPECTROMETER.....	17
5.1.1 X-stralenbuis	18
5.1.2 Monstercompartiment	18
5.1.3 Targets	18
5.1.4 Detectiesysteem	19
5.1.5 Data processor	19
5.1.6 Meetmethode	19
5.1.7 Kalibratieprogramma.....	20
5.2 RESULTATEN VALIDATIESTUDIE 2002	21
5.3 RESULTATEN AANVULLENDE VALIDATIE (2003)	23
5.4 RESULTATEN NIET-GENORMEERDE ELEMENTEN.....	28
5.5 BESLUIT	28
6 VOORSTEL TOEPASSINGSKADER ED-XRF ANALYSEN	29
6.1 ED-XRF ALS VELDANALYSETECHNIEK (DRAAGBARE XRF)	29
6.2 ED-XRF ALS VELDANALYSETECHNIEK IN EEN MOBIEL LABORATORIUM.....	29
6.3 ED-XRF ALS KWANTITATIEVE ANALYSETECHNIEK IN HET LABORATORIUM.....	30
7 REFERENTIES	32

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Principe van X-stralen fluorescentie	5
Figuur 2: Inter-elementeffecten bij de XRF analyse van een Ni-Fe legering.....	6
Figuur 3: XRF monsterbeker met bodemonster	10
Figuur 4: Trilmolen.....	11
Figuur 5: X-LAB 2000 ED-XRF spectrometer (Spectro).....	17
Figuur 6: Schematische voorstelling van de ED-XRF spectrometer	17
Figuur 7: Monstercompartiment	18
Figuur 8: Excitatie met gepolariseerd licht.....	19
Figuur 9: Vergelijkende analyseresultaten ICP-AES/ED-XRF	24
Figuur 10: Weergave van het % verschil tussen de ICP-AES en de ED-XRF meetwaarde bij de overeenkomstige element concentratie van de ICP-AES analyse.....	26
Figuur 11: Meetonzekerheid $U_{ICP-AES}$ in relatie met % afwijking ICP-AES/ED-XRF [mediaan waarde (=marker) – kwartiel Q1- kwartiel Q3]	27

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Radioactieve bronnen	7
Tabel 2: Invloed van de monstervoorbehandeling (malen) op het analyseresultaat	11
Tabel 3: Invloed van de monstervoorbehandeling (poeder/tablet) op het analyseresultaat ...	12
Tabel 4: Criteria voor de kwaliteitsbepaling van de bekomen XRF data	13
Tabel 5: Overzicht van de belangrijkste karakteristieken van de ED-XRF systemen	15
Tabel 6: Overzicht van de performantie van de verschillende ED-XRF systemen	16
Tabel 7: Parameters van de meetmethode	20
Tabel 8: Onzekerheidsintervallen rond de referentiebodemsaneringsnorm (BSN).....	21
Tabel 9: Voor- en nadelen van de verschillende analysetechnieken.....	22
Tabel 10: Regressiecoëfficiënten van de vergelijkende ED-XRF/ICP-AES analyses	23
Tabel 11: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) en bepalingsgrenzen (BG)	27
Tabel 12: Aantoonbaarheids- (AG) en bepalingsgrenzen (BG).....	28
Tabel 13: Overzicht inzetbaarheid ED-XRF technieken	31

SAMENVATTING

In het kader van de Vlarebo wetgeving dienen metaalconcentraties (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb en Zn) in bodemonsters kwantitatief bepaald te worden om getoetst te worden aan bodemsaneringsnormen. De in Vlarebo opgelegde methoden voor metaalkwantificering vergen allen een zuurdestructie voor de kwantitatieve vrijstelling van de metalen voorafgaand aan de meting. De vraag naar betrouwbare en vooral snelle analysemethoden neemt toe. De energie-dispersieve X-stralenfluorescentie spectrometrie (ED-XRF) techniek laat toe simultaan multi-element analyses uit te voeren van spoorelementen (verontreinigingen), inclusief matrixelementen, zonder tijdrovende en milieubelastende voorbehandelingen. Daarnaast resulteert de ED-XRF analyse in ‘totaal’ gehalten, conform de Vlarebo wetgeving.

Het gebruik van **ED-XRF als veldanalysetechniek** voor het uitvoeren van *in situ* (te velde) metingen of *on-site* metingen in een mobiel laboratorium voor de bepaling van zware metalen in bodemonsters is in een voorgaande studie bestudeerd (Vito rapport 2001/MIM/R/5¹). Afhankelijk van de toegepaste voorbehandeling resulteren deze metingen in kwalitatieve of semi-kwantitatieve resultaten. De belangrijkste gegevens en resultaten zijn samengevat in paragraaf 4.

Het gebruik van **ED-XRF als kwantitatieve analysetechniek in het laboratorium** daarentegen werd geëvalueerd in een studie uitgevoerd in 2002 (Vito rapport 2002/MIM/R/118²). Op basis van de bekomen resultaten in deze studie kon men stellen dat de ED-XRF spectrometer ingezet kan worden voor het uitvoeren van analyses in het kader van bodemonderzoeken en opvolging van bodemsaneringen voor alle bestemmingstypes (type I,II t.e.m. type V). Bijkomende vergelijkende analyses van diverse reële bodemonsters (± 100) met ICP-AES (na zuurdestructie) en ED-XRF werden in 2003 uitgevoerd en bevestigden de voorgaande bevindingen.

In paragraaf 6 is een voorstel geformuleerd als aanzet om een definitief kader te schetsen voor de inzetbaarheid van ED-XRF als alternatieve analysetechniek, enerzijds als veldanalysetechniek en anderzijds als kwantitatieve meettechniek in het laboratorium.

1 INLEIDING

In het kader van de Vlarebo wetgeving dienen metaalconcentraties (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb en Zn) in bodemonsters kwantitatief bepaald te worden om getoetst te worden aan bodemsaneringsnormen. De in Vlarebo opgelegde methoden voor metaalkwantificering vergen allen een zuurdestructie voor de kwantitatieve vrijstelling van de metalen voorafgaand aan de meting. Gezien de vraag naar 'totaal'gehalten in de Vlarebo wetgeving dient oa. HF gebruikt te worden bij de zuurdestructie. Het gebruik van zuren - zeker in geval van HF- geeft naast veiligheidsrisico's ook implicaties naar extra laboratoriumafval en verhoogde kosten. Bijgevolg neemt de vraag naar betrouwbare en vooral snelle analysemethoden toe. De energie-dispersieve X-stralenfluorescentie spectrometrie (ED-XRF) techniek laat toe simultaan multi-element analyses uit te voeren van zware metalen en matrixelementen zonder tijdrovende en milieubelastende voorbehandelingen. Daarnaast resulteert de ED-XRF analyse in 'totaal'gehalten, conform de Vlarebo wetgeving.

Bij de traditioneel nat chemische analysetechnieken i.e. ICP-AES, AAS, zijn er toestellen van verschillende leveranciers op de markt, maar er kan gesteld worden dat deze systemen in het kader van milieuanalyses quasi vergelijkbaar zijn en de verschillen in performantie bij optimaal gebruik klein zijn. Bij de commercieel beschikbare ED-XRF systemen daarentegen is er een breed gamma aan toestellen op de markt, gaande van draagbare veldsystemen, naar *bench top* systemen tot *high performance* systemen. Zoals kan verwacht worden, wordt de kwaliteit van de bekomen data in sterke mate beïnvloed door het gebruikte type toestel. Bijgevolg is het noodzakelijk om een duidelijke aflijning te maken welk type van ED-XRF kan ingezet worden voor de uit te voeren bodemanalyses. Afhankelijk van de vereiste juistheid kunnen analyses uitgevoerd worden met draagbare veldsystemen (kwalitatieve of semi-kwantitatieve analyses), *bench top* systemen of met *high performance* systemen (semi-kwantitatieve of kwantitatieve analyses).

Het gebruik van ED-XRF als veldanalysetechniek voor uitvoeren van *in situ* (te velde) metingen of *on-site* metingen in een mobiel laboratorium voor de bepaling van zware metalen in bodemonsters is in een voorgaande studie bestudeerd (Vito rapport 2001/MIM/R/5³). De belangrijkste gegevens en resultaten zijn samengevat in paragraaf 4 op pagina 13.

Het gebruik van ED-XRF als kwantitatieve analysetechniek in het laboratorium daarentegen werd geëvalueerd in een studie uitgevoerd in 2002 (Vito rapport 2002/MIM/R/118⁴). Op basis van de bekomen resultaten in deze studie kon men stellen dat de ED-XRF spectrometer mogelijkheden biedt om ingezet te worden voor het uitvoeren van analyses in het kader van bodemonderzoeken en opvolging van bodemsaneringen voor alle bestemmingstypes (type I,II t.e.m. type V). Als besluit van deze studie werd vooropgesteld om aanvullende valorisatie van het gebruik van de ED-XRF spectrometer uit te voeren in het kader van gelijkwaardigheid met de huidige referentiemethode. Bijkomende vergelijkende analyses met ICP-AES (na zuurdestructie) en ED-XRF van diverse reële bodemonsters (± 100) werden uitgevoerd om de mogelijkheden en de beperkingen van ED-XRF metingen verder af te bakenen. Deze aanvullende valorisatie werd uitgevoerd in het werkjaar 2003 en beschreven in dit rapport.

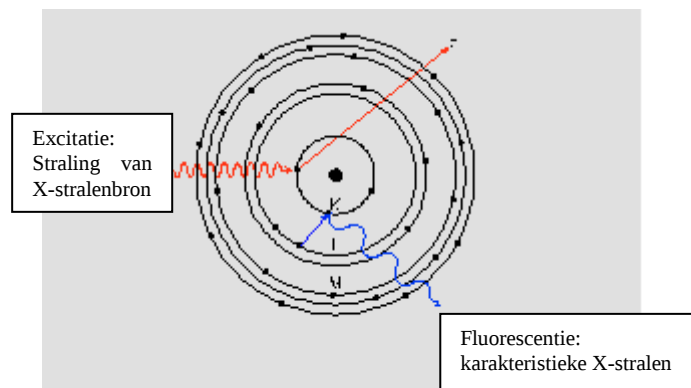
2 THEORETISCHE BESCHRIJVING ED-XRF ANALYSEN

2.1 Principe

X-stralen fluorescentie (XRF) is een snelle, niet-destructieve techniek om kwalitatieve en kwantitatieve bepalingen van elementen uit te voeren. Afhankelijk van de detectie van de X-stralen kan een onderscheid gemaakt worden tussen een golflengte dispersieve (WD)-XRF of een energie dispersieve (ED)-XRF.

Door het monster te bestralen met een X-stralenbron met een energie hoger dan de bindingsenergie van het elektron van het te bepalen element, zal het elektron worden weggeschoten (Figuur 1). De lege positie zal ingevuld worden door een elektron uit een hogere schil. Omwille van het verschil in bindingsenergie tussen beide niveaus zal bij het vullen van de lege positie energie worden vrijgegeven. Deze vrijgave van energie resulteert in een emissie van X-stralen en zijn karakteristiek voor elk element.

Omdat elk element een unieke elektronenconfiguratie bezit, zal bijgevolg elk element X-stralen emitteren bij een specifieke golflengte i.e. karakteristieke X-stralen. Wanneer er een lege plaats is ontstaan in de K-schil die wordt opgevuld door een elektron van de L of M-schil, komt respectievelijk een $K\alpha$ of $K\beta$ X-straal vrij. Bij ED-XRF wordt de energie van de X-stralen gemeten. Door de energie en de intensiteit van de geëmitteerde X-stralen te meten, is het mogelijk om de elementsamenstelling van een monster te bepalen en te kwantificeren. Een kwalitatieve analyse wordt bekomen door het identificeren van de karakteristieke X-stralen van een monster. De intensiteit van de geëmitteerde karakteristieke X-straling is een maat voor de concentratie van een bepaald metaal en kan aangewend worden voor de kwantitatieve bepaling van dat metaal.



Figuur 1: Principe van X-stralen fluorescentie

2.2 Interferenties

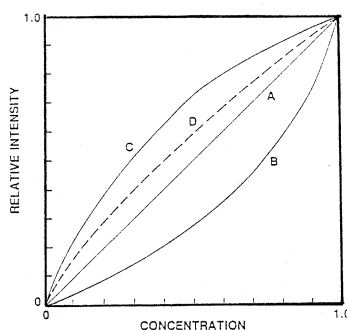
XRF analyses zijn onderhevig aan interferenties. De mogelijke interferenties zijn spectrale interferenties en matrixeffecten.

De spectrale interferenties zijn overlappings van spectraallijnen van 2 elementen. De huidige ontwikkelingen in de software bieden de mogelijkheid om door mathematische deconvolutie berekeningen correcties uit te voeren en de bijdrage van elk element afzonderlijk te berekenen.

Matrixeffecten daarentegen zijn moeilijker te kwantificeren en kunnen een positieve of negatieve bijdrage leveren bij de kwantitatieve bepaling van een element⁵. Volgende effecten kunnen optreden:

- primaire absorptie effecten: de matrix absorbeert primaire X-stralen en kan een hogere of lagere absorptiecoëfficiënt hebben dan het te analyseren element
- secundaire absorptie effecten: karakteristieke X-stralen worden geabsorbeerd door andere elementen in het monster. Indien een element a stralingen zal absorberen van element b, zal er een onderschatting optreden van de concentratie van element a omwille van de reductie van de lijnintensiteit van element a. Tegelijkertijd zal de concentratie van element b overschat worden omwille van de extra emissie van X-stralen veroorzaakt door de absorptie van de energie van element a.
- versterkingseffecten: de matrixelementen emitteren hun eigen karakteristieke straling waarbij ze het te analyseren element kunnen exciteren welke op zijn beurt additionele X-stralen produceert supplementair aan de karakteristieke stralen gegenereerd door de X-stralen bron.

Deze effecten zijn weergegeven in Figuur 2.



Curve A—Linear calibration curve.
 Curve B—Absorption of analyte by matrix. For example, R_{Ni} versus C_{Ni} in Ni-Fe binary alloys where nickel is the analyte element and iron is the matrix element.
 Curve C—Negative absorption of analyte by matrix. For example, R_{Ni} versus C_{Ni} in Ni-Al alloys where nickel is the analyte element and aluminum is the matrix element.
 Curve D—Enhancement of analyte by matrix. For example, R_{Fe} versus C_{Fe} in Fe-Ni alloys where iron is the analyte element and nickel is the matrix element.

Figuur 2: Interelementeffecten bij de XRF analyse van een Ni-Fe legering

Matrixinterferenties kunnen ondervangen worden door:

- het berekenen van theoretische interelementcorrectiefactoren (fundamentele parameter methode). Correctiefactoren zijn afhankelijk van de verschillende elementconcentraties in een monster en zijn met andere woorden specifiek voor ieder monster. De fundamentele parametermethode gaat ervan uit dat de XRF intensiteit zal worden beïnvloed door elk element aanwezig in het monster. Gebaseerd op fundamentele gegevens zoals absorptie-coëfficiënten, spectrometer geometrie,... zullen de correctiefactoren specifiek voor elk element in het monster berekend worden.
- het berekenen van empirische interelementcorrectiefactoren. De empirische correctiefactoren zijn vergelijkbaar met de theoretische correctiefactoren. Het enige verschil is dat de empirische factoren worden berekend op basis van de regressie en niet met fysische gegevens.
- het gebruik van een interne standaard (Compton correctie). Als interne standaard wordt de Compton lijn gebruikt. De intensiteit van deze lijn is proportioneel met de

absorptie in de matrix. Bij een zware matrix zal de intensiteit van de Compton lijn lager zijn dan bij een lichte matrix. Op deze manier is het mogelijk om een efficiënte correctie uit te voeren voor de matrixabsorptie-effecten.

2.3 Instrumentele opbouw

De ED-XRF spectrometer is opgebouwd uit:

- een X-stralenbron voor het genereren van X-stralen
- monstercompartiment
- een detectiesysteem
- een data processor

2.3.1 X-stralenbron

2.3.1.1 Radioactieve isotopen

In veldanalysesystemen worden veelal radioactieve isotopen aangewend. Verschillende radioactieve isotopen (Fe^{55} , Cd^{109} en Am^{241}) kunnen worden gebruikt om het volledige spectrum te karakteriseren. De lichte elementen (Al - Cr) worden geanalyseerd met de Fe^{55} radio-isotoop, de zware elementen (Cr-Ag, Hg, Pb) met Cd^{109} en de elementen Cd, Sn, Sb en Ba met Am^{241} . Radio-isotopen ondergaan constant verval. Tijdens dit proces worden primaire X-stralen geëmitteerd welke de monsters exciteren. Het verval van een radioactieve bron wordt uitgedrukt in halfwaardetijd. De radioactieve isotopen worden vervangen na twee maal de halfwaardetijd. In Tabel 1 wordt voor elke bron de halfwaarde tijd en de karakteristieke straling weergegeven.

Tabel 1: Radioactieve bronnen

Radioisotoop	Halfwaardetijd	Excitatie energie (keV)
Fe-55	2.7 jaar	5.9 en 6.5
Cd-109	1.3 jaar	22.1, 24.99 en 87.9
Am-241	433 jaar	26.4 en 59.6

Het gebruik van deze bronnen vereist een veiligheidsopleiding met aandacht voor het afschermen van de radioactieve stralingen. Voor het bezit en het gebruik van deze bronnen zijn toelatingsdocumenten vereist van de overheidsinstanties omwille van de continue straling die geproduceerd wordt. Bovendien moeten de radio-isotopen bij vervanging op een veilige manier worden geborgen. De nieuwe generatie van draagbare systemen is uitgerust met miniatuur X-stralenbuizen, wat de gebruiksvriendelijkheid van het toestel ten goede komt.

2.3.1.2 X-stralen generator buis

In de bench top en de high performance ED-XRF systemen worden X-stralen buizen gebruikt. De X-stralen worden gegenereerd door een laag vermogen X-stralenbuis. Door het aanleggen van een spanningsveld worden electronen afkomstig van een filament, gebombardeerd op een anode. De interactie van de electronen met de atomen van de anode genereren X-stralen die langs een Be-venster de X-stralenbuis verlaten.

Een belangrijk verschil tussen de X-stralenbuis en de radioactieve bronnen is dat de electronen die de anode bombarderen naast de karakteristieke X-stralen eveneens een achtergrond van X-stralen produceren over een breed energiespectrum en de karakterisatie

van de X-stralen van het te analyseren element storen. Deze achtergrondstraling kan gereduceerd worden door het gebruik van filters, secundaire targets en/of het gebruik van gepolariseerd licht.

2.3.2 Monstercompartiment

Bij de draagbare veldanalysetoestellen is het mogelijk om onmiddellijk met de sonde op de bodem analyses uit te voeren. Bovendien kan dit toestel *off-line* aangewend worden. Het monster wordt dan in wegwerpbare monsterbeker gebracht, voorzien van een 2.5 μm Mylar folie, en geplaatst in een afgeschermd monstercompartiment.

De bench top systemen en high performance systemen zijn voorzien van een carrousel voor het positioneren van meerdere monsters. De metingen worden *off-line* uitgevoerd.

2.3.3 Detector

In de ED-XRF spectrometer gebeurt de dispersie (=selectie van een bepaalde energie) en het tellen van het aantal X-stralen (van een bepaalde energie) in één stap. De detectors zijn halfgeleiders of gasgevulde proportionele tellers. De gebruikte detectoren in deze studie zijn allen halfgeleiders zijnde:

- HgI_2 halfgeleider detector waarbij de temperatuur wordt gecontroleerd bij $\pm 4^\circ\text{C}$ door een laag vermogen thermoelectrische koeler (Peltier gekoeld)
- $\text{Si}(\text{Li})$ of HPGe halfgeleiders welke gekoeld worden met vloeibare N_2 tot -196°C
- Si drift kamer welke functioneert bij kamertemperatuur

Bij een halfgeleider detector treft een X-stralen foton een halfgeleider kristal en verliest energie door het aanmaken van electron-gat paren. De geproduceerde elektrische lading wordt gecollecteerd en veroorzaakt een stroompuls die evenredig is met de energie van het X-stralen foton geabsorbeerd door het kristal van de detector. De detectoren onderscheiden zich van elkaar door hun energieresolutie. De energieresolutie van een detector wordt uitgedrukt ten opzichte van de piekbreedte gemeten op halve hoogte van de $\text{MnK}\alpha$ piek bij 5.89 keV. Typische resoluties van bovenstaande detectoren zijn 270 eV voor HgI_2 en 170 eV voor $\text{Si}(\text{Li})$, HPGe en Si drift kamer detectoren.

2.3.4 Data processor

De data processor bevat een Multi Channel Analyzer (MCA). Deze MCA ontvangt de pulsen van de detector en sorteert deze in kanalen volgens hun energie. De MCA telt de pulsen per seconde om de hoogte van een piek in het spectrum te bepalen welke een maat is voor de concentratie van het te bepalen element.

2.3.5 Kalibratie

De berekening van de XRF concentraties is voor de verschillende XRF systemen gebaseerd op de fundamentele parameter methode. Afhankelijk van het type XRF zijn specifieke applicatieprogramma's uitgewerkt. Deze applicaties werden op punt gesteld door de berekeningen van de fundamentele parameter correctiefactoren te combineren met aanvullende metingen van standaarden voor het bekomen van meer preciese correcties.

3 MONSTERVOORBEHANDELING

Naast het type toestel dat wordt aangewend voor het uitvoeren van ED-XRF analyses, speelt de monstervoorbehandeling i.e. de wijze waarop een bodemonster wordt aangeboden aan/in het ED-XRF meetsysteem, een zeer belangrijke rol in de uiteindelijke kwaliteit van de bekomen data.

Idealiter moet het bodemonster dat wordt aangeboden voor de ED-XRF analyse:

- representatief zijn voor het te analyseren monster
- homogeen zijn
- een vlak oppervlak bezitten
- bestaan uit fijne partikels (deeltjesgrootte $< 250 \mu\text{m}$)

Zoals verwacht, zullen bij veldanalyses al deze eigenschappen niet vervuld zijn (bv. deeltjesgrootte kleiner dan $250 \mu\text{m}$) waardoor de kwaliteit van de bekomen ED-XRF data lager zal zijn. Hieronder wordt een beschrijving gegeven van de te volgen procedure bij veldanalyses enerzijds en bij laboratoriumanalyses anderzijds.

3.1 Voorbehandeling bij veldanalyses

Bij veldanalyses kan een onderscheid gemaakt worden tussen *in situ* analyses (rechtstreeks op het veld) of *off line* analyses, al dan niet uitgevoerd in een mobiel laboratorium, waarbij een minimale voorbehandeling van het bodemonster kan worden uitgevoerd.

3.1.1 *In situ* analyses

Bij het uitvoeren van *in situ* analyses wordt het ED-XRF meettoestel rechtstreeks op het te analyseren bodemoppervlak geplaatst. Voorafgaandelijk aan de analyse worden gras en andere begroeiingen van het bodemoppervlak verwijderd. Het bodemoppervlak moet bovendien zo vlak mogelijk zijn zodat het XRF meetvenster een optimaal contact heeft met het te analyseren bodemoppervlak. Hiervoor is het nodig om de bodem eventueel te egaliseren. Vervolgens dient de bodem te worden aangedrukt om de bodemdichtheid en de compactheid van de bodem te verhogen wat de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van de meting ten goede komt. Niettegenstaande worden *in situ* analyses sterk beïnvloed door de heterogeniteit van de bodemonsters. Een beperking bij *in situ* analyses is immers dat enkel de bovenste toplaag wordt geanalyseerd en dit van een klein bodemoppervlak ($\pm 5 \text{ cm}^2$), overeenkomstig met het XRF meetvenster. *In situ* analyses kunnen bijgevolg toegepast worden om *hot spots* te lokaliseren.

3.1.2 *Off line* analyses

Zoals reeds aangetoond in de verschillende uitgevoerde studies heeft de homogenisatie van het monster de grootste invloed op de reductie van de monster variabiliteit. Bij *on site* analyses (op de lokatie zelf) bestaat ook de mogelijkheid om monsters te collecteren en deze voorafgaandelijk aan de ED-XRF analyse te homogeniseren. Deze homogenisatie kan bv. uitgevoerd worden door het monster in een plastic zak te brengen en manueel te vermengen. Op deze manier kunnen eveneens mengmonsters aangemaakt worden. De gehomogeniseerde monsters worden vervolgens in een XRF monsterbeker (Figuur 3), voorzien van een dunne folie (bv. $2.5 \mu\text{m}$ Mylar), gebracht en *off line* geanalyseerd met ED-XRF, al dan niet in een mobiel laboratorium.



Figuur 3: XRF monsterbeker met bodemmonster

3.2 Voorbehandeling bij laboratoriumanalyses

Voor het uitvoeren van kwantitatieve ED-XRF analyses in het laboratorium is het noodzakelijk om, voorafgaandelijk aan de analyse, het bodemmonster te drogen bij 105°C en fijn te malen met bv. een schijvenmaalmolen gedurende 2 minuten, zodat de korrelgrootte kleiner is dan 250 µm. Het fijngemalen bodemmonster kan vervolgens als poeder geanalyseerd worden of geperst worden tot een tablet. Voor het aanmaken van een tablet (diameter = 40 mm) wordt aan 10 g fijngemalen bodemmonster 10% waxⁱ toegevoegd.

Op basis van vergelijkende ED-XRF analyses uitgevoerd op verontreinigde bodemonsters werd de bovenstaande monstervoorbehandelingsprocedure onderbouwd. De resultaten zijn hieronder beschreven en weergegeven.

3.2.1 Invloed van het verfijnen op de ED-XRF analyseresultaten

De invloed van het fijnmalen op het analyseresultaat wordt getoond in Tabel 2. Bodemonsters afkomstig van een site verontreinigd met As, werden overnacht gedroogd bij 105°C en vervolgens manueel gehomogeniseerd. Een eerste deelmonster werd fijngemalen met de schijvenmaalmolen gedurende 2 minuten en geanalyseerd met ICP-AES na zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl (conform CMA/2/II/A3). Dit fijngemalen monster werd eveneens geanalyseerd met de *high performance* ED-XRF (X-LAB 2000, Spectro) als poeder. Een tweede deelmonster werd gemalen in een mortier gedurende enkele minuten en vervolgens geanalyseerd als poeder met de ED-XRF spectrometer. Vergelijkende analyseresultaten van een 10-tal bodemonsters worden getoond in Tabel 2. Alhoewel de verschillende deelmonsters steeds werden vormalen (ofwel manueel ofwel mechanisch) is er een duidelijk verschil waarneembaar in de vergelijkende ED-XRF resultaten. De procentuele afwijking tussen de ED-XRF en ICP-AES resultaten ligt voor de meeste bodemonsters hoger indien de bodemonsters slechts werden verfijnd met de mortier. De bekomen resultaten tonen aan dat het fijnmalen van het bodemmonster vereist is om vergelijkbare resultaten te bekomen met de ICP-AES analyse.

ⁱ Wax is een organische koolwaterstofverbinding die onder andere paraffine bevat. De wax stoort niet bij de metingen omdat C, H en O niet kunnen gemeten worden met XRF.

Tabel 2: Invloed van de monstervoorbehandeling (malen) op het analyseresultaat

Identificatie	As (mg/kg ds) fijngemalen ICP-AES	As (mg/kg ds) fijngemalen ED-XRF	% afw XRF/ ICP	As (mg/kg ds) mortier malen ED-XRF	% afw XRF/ ICP
20035123	37	43	16	33	-10
20035124	49	46	-6	28	-43
20035125	206	215	4	110	-47
20035133	72	79	9	72	0
20035134	53	55	3	64	21
20035135	7860	7931	1	6089	-23
20035136	222	226	2	254	14
20035232	112	113	1	111	-1
20035233	16	18	12	16	0
20035234	70	73	4	78	12

3.2.2 Invloed van de monstervoorbehandeling (poeder of tablet analyse) op het ED-XRF analyseresultaat

Voor het uitvoeren van kwantitatieve analyses van bodemmonsters kan het fijngemalen monster zowel als poeder geanalyseerd worden of als tablet. Deze procedure werd bevestigd door de bodemmonsters afkomstig van de site verontreinigd met As, enerzijds te analyseren als gedroogd fijngemalen poeder (zie paragraaf 3.2.1), en anderzijds als tablet.

Voor de aanmaak van een tablet van 40 mm diameter kan volgende procedure worden toegepast: Aan 10 g fijngemalen bodemmonster wordt 1 g wax toegevoegd. Dit mengsel wordt vervolgens gehomogeniseerd met behulp van een trilmolen. De trilmolen laat telkens 2 maalbekers trillen aan een ingestelde frequentie en tijd. De maalbekers bevatten het te analyseren bodemstaal en 2 keramische parels die de homogenisatie bevorderen. Het gebruik van deze trilmolen komt de reproduceerbaarheid van de metingen ten goede omdat een goede homogeniteit wordt verkregen. Het gehomogeniseerde mengsel (wax + bodem) wordt vervolgens in een metalen houder tot een tablet geperst onder een constante druk van 25 ton.



Figuur 4: Trilmolen

De ronde tabletten zijn ongeveer 0.5 cm dik en hebben een diameter van 40 mm.ⁱⁱ De tabletten worden bewaard in een exsicator zodat ze geen vocht opnemen. Een belangrijk voordeel is dat de XRF-metingen niet destructief zijn waardoor een staal meerdere malen kan geanalyseerd worden.

ⁱⁱ De ED-XRF spectrometer biedt eveneens de mogelijkheid om tabletten van 23 mm diameter te analyseren.

De ED-XRF resultaten voor het element As, bekomen na analyse van het monster als tablet en als poeder, zijn weergegeven in Tabel 3. Voor de verschillende bodemonsters zijn de overeenkomstige ED-XRF resultaten gelijkwaardig. Bijgevolg is de procentuele afwijking tussen de ED-XRF en ICP-AES resultaten voor beide analyses (poeder of tablet) vergelijkbaar.

Tabel 3: Invloed van de monstervoorbehandeling (poeder/tablet) op het analyseresultaat

Identificatie	As (mg/kg ds) fijngemalen ICP-AES	As (mg/kg ds) poeder ED-XRF	% afw XRF/ ICP	As (mg/kg ds) tablet ED-XRF	% afw XRF/ ICP
20035123	37	43	16	43	16
20035124	49	46	-6	48	-3
20035125	206	215	4	215	4
20035133	72	79	9	78	8
20035134	53	55	3	54	1
20035135	7860	7931	1	8163	4
20035136	222	226	2	230	4
20035232	112	113	1	111	-1
20035233	16	18	12	18	12
20035234	70	73	4	72	3

Alhoewel hier enkel de resultaten van As werden getoond, kunnen voor de andere zware metalen dezelfde besluiten geformuleerd worden. Enkel bij de bepaling van lichtere elementen zoals Al, Si, Ca,... kan een significant verschil waargenomen worden omwille van de mineralogische eigenschappen van het monster.

4 ED-XRF ALS VELDANALYSETECHNIEK

De inzetbaarheid van ED-XRF als veldanalysetechniek werd reeds uitgebreid beschreven in het Vito rapport 2001/MIM/R/5.³ In deze paragraaf worden de voornaamste conclusies samengevat.

Bij de evaluatie van ED-XRF als veldanalysetechniek werden 4 systemen geëvalueerd i.e. Spectrace 9000, Canberra Packard, Spectro XEPOS en Spectro X-LAB 2000. Het brede gamma van deze systemen, gaande van een draagbaar tot een high performance systeem, resulteert in grote verschillen wat betreft de prestatiekenmerken. De belangrijkste kenmerken van de verschillende systemen zowel wat betreft hardware, software, performantie, kostprijs,... zijn opgenomen in Tabel 5. De systemen onderscheiden zich voornamelijk van elkaar in de bekomen detectielimieten en de kwaliteit van de gemeten data. De beschikbaarheid van een applicatieprogramma voor het screenen van bodems bepaalt eveneens de juistheid en de meetspread van de resultaten.

De metaalconcentraties voor de elementen Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, As, Hg en Cr, geanalyseerd met verschillende ED- XRF spectrometers, werden vergeleken met de overeenkomstige ICP-AES meetwaarden. Voor de evaluatie van de data werden volgende lineaire regressieparameters geëvalueerd: helling van de regressie, y-intercept en de regressiecoëfficiënt R^2 . Een helling van 1 en een y-intercept van 0 duiden aan dat de resultaten van de XRF analyses perfect in overeenstemming zijn met deze van de ICP referentiewaarden. Afwijkingen van deze waarden indiceren dat de XRF resultaten minder accuraat zijn. De regressiecoëfficiënt R^2 is een maat voor de fractie van de totale variantie welke kan toegeschreven worden aan de regressielijn. Een R^2 gelijk aan 1 indiceert dat de lineaire regressie alle variantie verklaart tussen de XRF analyses en de ICP referentie data. De resultaten werden per element ingedeeld in kwalitatieve, semi-kwantitatieve en kwantitatieve metingen. De criteria welke hiervoor werden gehanteerd zijn beschreven in Tabel 4.

Tabel 4: Criteria voor de kwaliteitsbepaling van de bekomen XRF data

Criteria	R^2	helling	Max. afwijking ICP-XRF
Kwantitatief	≥ 0.9	$0.9 \leq x \leq 1.1$	$\leq 20\%$
Semi-kwantitatief	≥ 0.8	$0.8 \leq x \leq 1.2$	$\leq 50\%$
Kwalitatief	< 0.8	$1.2 < x < 0.8$	$> 50\%$

De Spectrace 9000 is een gebruiksvriendelijk draagbaar veldanalysetoestel met een goede performantie voor de karakterisatie van Zn, Cu en Pb in bodemonsters. Voor de elementen Ni, As en Cr liggen de detectielimieten rond de bodemsaneringsnormen. Voor de elementen Cd en Hg kunnen de bodemsaneringsnormen niet gedetecteerd worden omdat de detectielimieten ver boven deze normen liggen. Bij analyse rechtstreeks op het veld moet men rekening houden met het feit dat deze metingen puntmetingen zijn en meestal niet representatief zijn voor het geheel. Bij analyse van de monsters *off line* worden voor de bepaling van Zn, Cu, Pb semi-kwantitatieve resultaten bekomen. Een overzicht van de kwaliteitsbepaling van de bekomen XRF data is weergegeven in Tabel 6. Omwille van de aanwezigheid van radioactieve bronnen in het systeem, moet autorisatie verleend worden voor het gebruik van dit toestel. Bovendien moeten sommige bronnen regelmatig vervangen

worden. De nieuwe generatie van draagbare systemen is uitgerust met miniatuur X-stralenbuizen, wat de gebruiksvriendelijkheid van het toestel ten goede komt.

De performantie van de Canberra XRF spectrometer is laag t.o.v. de andere meetsystemen. Voor de meeste elementen kunnen slechts kwalitatieve resultaten verkregen worden. Enkel indien de monster gedroogd en gemalen zijn, worden voor Zn en Pb semi-kwantitatieve resultaten bekomen. De werking van het toestel vereist een grondige opleiding in het gebruik van de software en is niet voorzien voor het uitvoeren van routine analyses. De weergave van het XRF spectrum tijdens de analyse biedt wel enkele voordelen omdat tijdens een meting de aanwezigheid van contaminanten reeds kunnen opgespoord worden. Een limiterende factor bij dit systeem is het gebruik van vloeibare N₂ voor de koeling van de detector. Het dewarvat met vloeibare N₂ dient 2 maal per week bijgevuld te worden. Wanneer de detector niet continue gekoeld wordt, moet het systeem bij het eerste gebruik (na koeling) gestabiliseerd worden gedurende 6 uur. Omwille van de aanwezigheid van radioactieve bronnen in het systeem, moet autorisatie verleend worden voor het gebruik van dit toestel. Bovendien moeten sommige bronnen regelmatig vervangen worden.

De Spectro XEPOS spectrometer is een *bench top* systeem welke in een meetwagen dient gepositioneerd te worden. De compactheid van het systeem biedt de mogelijkheid om het toestel te transporteren tussen een meetwagen en het laboratorium. De performantie van het systeem gekoppeld aan de kwaliteit/prijs verhouding is goed. Het toestel biedt de mogelijkheid om natte monsters semi-kwantitatief (uitgezonderd voor het element Cd) te screenen in het concentratiegebied rond de bodemsaneringsnormen. Bij drogen en malen kunnen voor de elementen Zn, Cu en Pb zelfs kwantitatieve meetresultaten bekomen worden. De aanwezigheid van een carrousel voor het positioneren van 12 monsters in de monsterkamer laat toe om routine analyses uit te voeren met een minimale monstervoorbereiding. Het systeem vereist geen externe koeling. Voor de werking van het systeem is een netspanning van 220 V vereist.

De Spectro X-LAB2000 spectrometer is een *high performance* spectrometer te positioneren in een meetwagen. De performantie van het systeem is vergelijkbaar met de Spectro XEPOS. Het belangrijkste verschil is de verlaging van de detectielimiet van Cd waardoor het mogelijk wordt om Cd semi-kwantitatief te screenen in het concentratiegebied rond de bodemsaneringsnorm. De monsterkamer is uitgerust met een carrousel voor het positioneren van 20 monsters. De detector dient gekoeld te worden met vloeibare N₂ welke wekelijks dient bijgevuld te worden. Voor de werking van het systeem is een netspanning van 220 V vereist.

In bijlage 1 is een publicatie toegevoegd dat een beschrijving geeft van de inzetbaarheid van ED-XRF bij veldanalyses.⁶

Tabel 5: Overzicht van de belangrijkste karakteristieken van de ED-XRF systemen

	Spectrace 9000	Canberra	Spectro XEPOS	Spectro X-LAB 2000
Type systeem	draagbaar	verplaatsbaar, in meetwagen	verplaatsbaar, in meetwagen	in meetwagen
Afmetingen (b x h x d in cm)	Processor: 32 x 10 x 30 Probe: 13 x 22 x 8	Processor: 27 x 5 x 27 Probe: 23 x 60 x 30	60 x 32 x 69	95 x 106 x 71
Gewicht	Processor: 7 kg Probe: 2 kg	Processor: 3.2 kg Probe: 20 kg (met LN2)	50 kg	200 kg
Voeding	Netspanning 220 V Batterijen mogelijk	Netspanning 220 V Batterijen mogelijk	Netspanning 220 V	Netspanning 220 V
Monsterkamer	1 monster	1 monster	12 monsters	20 monsters
X-stralenbron	Radio-isotopen (3) Fe ⁵⁵ , Cd ¹⁰⁹ , Am ²⁴¹	Radio-isotopen (3) Fe ⁵⁵ , Cd ¹⁰⁹ , Am ²⁴¹	X-stralenbuis 50 W	X-stralenbuis 400 W
Detector				
Koeling	geen	Vloeibare N ₂ (2x per week bijvullen)	geen	Vloeibare N ₂ (wekelijks vullen)
Resolutie	270 eV	170 eV	170 eV	150 eV
Signaalloptimalisatie			3 targets gepolariseerd licht	8 targets gepolariseerd licht
Software				
Beoordeling	positief	Kwalitatieve : positief Kwantitatieve: negatief	positief	positief
Applicatieprogr.	SOILS FINE PARTICLES	geen	TurboQuant	TurboQuant
Kwalificatie operator	Basiskennis meetapparatuur	Hogere opleiding	Opsplitsing* : - hogere opleiding - basiskennis	Opsplitsing* : - hogere opleiding - basiskennis
Meetduur	10 min (totaal)	10 min per isotoop	15 min (totaal)	20 min (totaal)
Detectielimieten**	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Zn	68	90	2.7	1.8
Cu	67	60	3	0.9
Pb	49	90	2.7	1.8
Ni	86	86	3	2.1
Cd	78	5	6	0.3
As	43	37	3	1.8
Cr	103	370	12	0.9
Hg	50	90	4	3
Kostprijs (EUR)	± 50.000	± 38.000	± 50.000	± 100.000

* Via systeem van autorisatie is het mogelijk om de metingen te laten uitvoeren door een operator met een beperkte opleiding. Voorafgaandelijk kan het systeem geoptimaliseerd worden door iemand met een uitgebreide software kennis.

** De bekomen detectielimieten werden bepaald op basis van de meetspreidingen van herhaalbaarheidsmetingen (3 x stdev) en resulteren bijgevolg in een minimale inschatting van de detectielimiet.

Tabel 6: Overzicht van de performantie van de verschillende ED-XRF systemen

Toestel	Voorbehandeling	Zn	Cu	Pb	Ni
Spectrace 9000	as such	kwalitatief	kwalitatief	kwalitatief	Zie opmerking 2
	nat/gezeefd < 2 mm	semi-kwant.	semi-kwant.	semi-kwant.	
	droog en gemalen	semi-kwant.	semi-kwant.	semi-kwant.	
Canberra	nat/gezeefd < 2 mm	kwalitatief	kwalitatief	kwalitatief	Zie opmerking 2
	droog en gemalen	semi-kwant.	kwalitatief	semi-kwant.	
Spectro XEPOS	nat/gezeefd < 2 mm	semi-kwant.	semi-kwant.	semi-kwant.	kwalitatief (> 10 mg/kg semi-kwant.)
	droog en gemalen	kwant.	kwant.	kwant.	
Spectro X-LAB 2000	nat/gezeefd < 2 mm	semi-kwant.	semi-kwant.	semi-kwant.	kwalitatief (> 10 mg/kg semi-kwant.)
	droog en gemalen	kwant.	kwant.	kwant.	
Toestel	Voorbehandeling	Cd	As	Cr	
Spectrace 9000	as such	Zie opmerking 2	kwalitatief	Zie opmerking 2	
	nat/gezeefd < 2 mm		kwalitatief		
	droog en gemalen		semi-kwant.		
Canberra	nat/gezeefd < 2 mm	kwalitatief	kwalitatief	Zie opmerking 2	
	droog en gemalen	kwalitatief	kwalitatief		
Spectro XEPOS	nat/gezeefd < 2 mm	kwalitatief	kwalitatief (> 20 mg/kg semi-kwant.)	kwalitatief (> 70 mg/kg semi-kwant.)	
	droog en gemalen	kwalitatief	semi-kwant.	kwalitatief (> 70 mg/kg semi-kwant.)	
Spectro X-LAB 2000	nat/gezeefd < 2 mm	semi-kwant.	kwalitatief (> 20 mg/kg semi-kwant.)	kwalitatief (> 70 mg/kg semi-kwant.)	
	droog en gemalen	semi-kwant. (> 2.5 mg/kg kwant.)	semi-kwant.	Kwalitatief (> 70 mg/kg semi-kwant.)	

Criteria	R ²	helling	Max. afwijking ICP-XRF
Kwantitatief	≥ 0.9	0.9 ≤ x ≤ 1.1	≤ 20%
Semi-kwantitatief	≥ 0.8	0.8 ≤ x ≤ 1.2	≤ 50%
Kwalitatief	< 0.8	1.2 < x < 0.8	> 50%

Opmerking 1: Alle monsters werden als poeder (al dan niet gemalen) geanalyseerd.

Opmerking 2: Voor het betreffende element waren er te weinig data boven de detectielimiet ter beschikking om een regressie analyse uit te voeren.

5 ED-XRF ALS KWANTITATIEVE ANALYSETECHNIEK IN HET LABORATORIUM

5.1 Beschrijving ED-XRF spectrometer

Voor het uitvoeren van kwantitative ED-XRF analyses in het laboratorium werd geopteerd om de validatie uit te voeren op de High Performance ED-XRF spectrometer (X-LAB2000) van de firma Spectro omwille van volgende redenen:

- Het innovatieve aspect aan deze techniek is het gebruik van gepolariseerd licht en targets tussen de X-stralenbron en de detector voor de reductie van het achtergrondsignaal, resulterend in een significante verlaging van de detectielimieten.
- Uit een voorgaande studie³ is gebleken dat Spectro systemen uitgerust zijn met een vooraf gekalibreerd applicatieprogramma TurboQuant welke toelaat om automatisch matrixcorrecties uit te voeren op een grote diversiteit aan monsters.

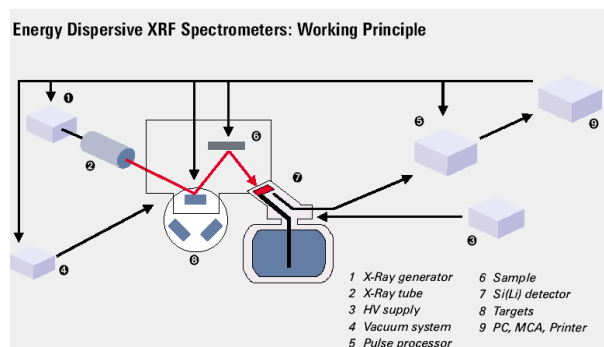


Figuur 5: X-LAB 2000 ED-XRF spectrometer (Spectro)

De XRF spectrometer is opgebouwd uit:

- X-stralenbron voor het genereren van X-stralen
- Monstercompartiment
- Targets
- Detectiesysteem
- Data processor

Een schematische voorstelling van de opbouw van de X-LAB 2000 spectrometer is weergegeven in Figuur 6.⁷



Figuur 6: Schematische voorstelling van de ED-XRF spectrometer

5.1.1 X-stralenbuis

De X-Lab2000 is uitgerust met een 400 W vermogen eindvenster X-stralenbuis met als anodemateriaal palladium (Pd). Door het aanleggen van een spanningsveld worden elektronen afkomstig van een filament, gebombardeerd op de anode (Pd). De interactie van de elektronen met de atomen van de anode genereren X-stralen die langs een Be-venster de X-stralenbuis verlaten.

5.1.2 Monstercompartiment

Het ED-XRF systeem is voorzien van een carrousel voor het positioneren van meerdere monsters. Bij analyse van monsters met een diameter van 40 resp 32 mm zijn er 12 resp 20 posities beschikbaar. De analyses in het Vito laboratorium werden allemaal uitgevoerd op monsters met een diameter van 40 mm.

Optioneel is het mogelijk om een systeem te voorzien van een externe carrousel waarbij tot 100 monsters kunnen gepositioneerd worden.

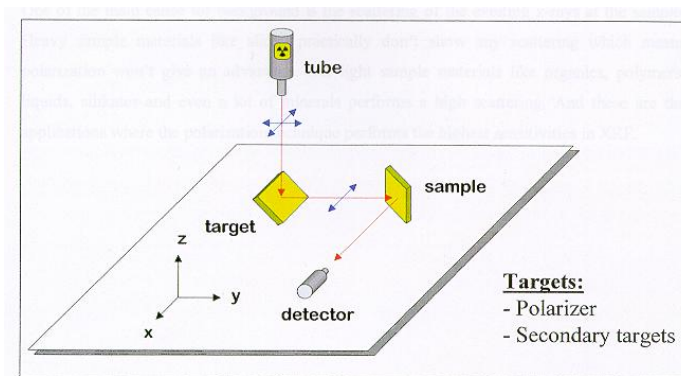


Figuur 7: Monstercompartiment

5.1.3 Targets

In de Spectro X-LAB 2000 kunnen 8 targets gepositioneerd worden. Er bestaan 2 types van targets:

- Bragg en Barkla polarisators zorgen door polarisatie van de strooi-straling voor de reductie van de achtergrondstraling welke afkomstig is van de verstrooiing van geëxciteerde straling op het monster in de richting van de detector (Figuur 8). Reductie van de achtergrondstraling resulteert in een significante verlaging van de aantoonbaarheidsgrenzen en de meettijd is sterk gereduceerd omdat de intensiteit van de strooi-straling is verminderd. Bv. HOPG kristal (Bragg), B_4C kristal (Barkla), Al_2O_3 kristal (Barkla).
- Secundaire targets hebben de eigenschap om effectief en selectief bepaalde energiegebieden te exciteren. Bv. Mo target, Co target. Het Co target bv. laat een optimale excitatie van de elementen K tot Mn volgens atoomnummer toe, onafhankelijk van het Fe gehalte in het monster. Een Fe filter gepositioneerd voor het target absorbeert de Co K-beta straling zodat Fe niet kan worden geëxciteerd door deze spectraallijn. D.w.z. dat bij een hoog Fe gehalte in een monster het meetkanaal niet overbelast wordt, resulterend in een betere analytische bepaling van de elementen K tot Mn.



Figuur 8: Excitatie met gepolariseerd licht

De gebruikte targets bij deze studie zijn:

- Mo target: bepalen van het type matrix (absorptiecoëfficiënt)
- HOPG target (Bragg): Na – Cl (K-straling)
- Co-target: K – Mn (K-straling), Cd – La (L-straling)
- Pd-target: Fe – Zr (K-straling), Hf – Bi (L-straling)
- Al_2O_3 -target (Barkla): Mo – Ba (K-straling)

5.1.4 Detectiesysteem

De X-LAB 2000 spectrometer is uitgerust met een Si(Li) halfgeleider detector welke gekoeld wordt met vloeibare N_2 tot -196°C . Het systeem is voorzien van een 20 l stikstoftank welke wekelijks dient bijgevuld te worden.

De detectoren onderscheiden zich van elkaar door hun energieresolutie. De energieresolutie van een detector wordt uitgedrukt ten opzichte van de piekbreedte gemeten op halve hoogte van de $\text{MnK}\alpha$ piek bij 5.89 keV. De resolutie van bovenstaande detector is < 150 eV.

5.1.5 Data processor

In de ED-XRF spectrometer gebeurt de dispersie (=selectie van een bepaalde energie) en het tellen van het aantal X-stralen (van een bepaalde energie) in één stap. De data processor bevat een Multi Channel Analyser (MCA). Deze MCA ontvangt de pulsen van de detector en sorteert deze in kanalen volgens hun energie. De MCA telt de pulsen per seconde om de hoogte van een piek in het spectrum te bepalen welke een maat is voor de concentratie van het te bepalen element.

De spectrometer is voorzien van een energiekalibratiemethode om m.b.v. een kalibratiemonster wekelijks een energiekalibratie uit te voeren.

5.1.6 Meetmethode

De toegepaste meetmethode voor het analyseren van de bodemonsters is samengevat in Tabel 7. De meetmethode is opgebouwd uit 5 metingen waarbij telkens een welbepaald target wordt geselecteerd. Alle parameters, noodzakelijk voor het uitvoeren van de XRF analyse zijn softwarematig gestuurd waardoor alle elementen in 1 analyserun worden gemeten. Een analyserun duurt ongeveer 40 minuten.

Tabel 7: Parameters van de meetmethode

	Meting 1	Meting 2	Meting 3	Meting 4	Meting 5
Target	Mo	Al ₂ O ₃ (Barkla)	Pd	Co-target	HOPG (Bragg)
Voltage (kV)	40	53	43	35	20
Current (mA)	1.5	5	6	2	5
Meettijd (sec)	400	600	600	400	300
Elementen					
K-straling		Mo - Ba	Fe – Zr	K – Mn	Na – Cl
L-straling			Hf - Bi	Cd - La	
Vlarebo elem.					
K-straling		Cd	Ni, Cu, Zn, As	Cr	
L-straling			Pb, Hg		

5.1.7 Kalibratieprogramma

De X-Lab 2000 spectrometer is uitgerust met een vooraf gekalibreerd applicatieprogramma TurboQuant voor de (semi)kwantitatieve analyse van monsters. Het programma biedt de mogelijkheid om automatisch matrixcorrecties uit te voeren. Om verschillende matrices in 1 kalibratie te omvatten, dienen de gemeten intensiteiten gecorrigeerd te worden voor de matrixinvloed. Dit kan doorgevoerd worden m.b.v. de Compton methode. Deze methode gaat ervan uit dat alle elementen in een monster bijdragen tot de Compton verstrooiing van de geëxciteerde straling. Dit betekent dat de intensiteit van de Compton piek gerelateerd is met de massa-absorptiecoëfficiënt van het monster. Dit principe wordt aangewend om voor een onbekend monster de massa-absorptiecoëfficiënt te berekenen uitgaande van de Compton piek resulterend in de correctie van de intensiteit van de elementlijnen voor de massa-absorptie.

Voor het op punt stellen van de kalibratie wordt de Fundamentele Parameter (FMP) benadering gebruikt. Gebaseerd op de gecorrigeerde intensiteiten wordt voor elk element de relatie tussen de intensiteit en de concentratie berekend. Het kalibratieprogramma is door de firma Spectro geoptimaliseerd om geologische monsters te analyseren. Door Spectro werden ± 40 referentiestandaarden (geologische en bodemonsters) geanalyseerd waarna het kalibratieprogramma voor een brede range aan elementen werd op punt gesteld.

De evaluatie van de ED-XRF spectrometer in het Vito laboratorium werd uitgevoerd gebruik makend van het beschikbare applicatieprogramma voor geologische monsters ('Geo'). Enkel voor het element Cr werd een optimalisatie uitgevoerd. Met het initiele meetprogramma 'Geo' vertoonden de preliminaire resultaten voor Cr sterke afwijkingen t.o.v. de referentiewaarde. De kalibratie voor het element Cr werd bijgevolg geoptimaliseerd door toevoeging van de data van enkele referentiematerialen (N2709, N2711, GBW07404, GBW07411, GBW07301 en GBW07307). Alle resultaten van Cr, weergegeven in dit rapport, werden bepaald m.b.v. het geoptimaliseerde 'Geo' applicatieprogramma.

5.2 Resultaten validatiestudie 2002

De validatiestudie in 2002 heeft aangetoond dat de genormeerde metalen (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn) in de geanalyseerde bodemmonsters met de ED-XRF spectrometer kwantitatief kunnen bepaald worden.⁴ De validatie van de ED-XRF spectrometer heeft aangetoond dat de ED-XRF en de ICP-AES metingen (AFS voor Hg analyse) een vergelijkbare juistheid hebben. De limiterende factor bij de ED-XRF analyses zijn de hogere aantoonbaarheidsgrenzen van de elementen Cd, Hg en Ni in vergelijking met deze van de referentietechniek. Omwille van de beperkte gevoeligheid van de ED-XRF spectrometer voor deze elementen, kan deze techniek niet aangewend worden om Cd, Hg (en Ni) te toetsen aan de achtergrondwaarde.

In Tabel 8 is een overzicht gegeven van het onzekerheidsinterval i.e. minimum en maximum grens, rond de referentiebodemsaneringsnorm. Een gedetailleerde beschrijving van de werkwijze voor het berekenen van de meetonzekerheden in terug te vinden in het Vito rapport 2002/MIM/R/118.⁴

Tabel 8: Onzekerheidsintervallen rond de referentiebodemsaneringsnorm (BSN)

Element	BSN mg/kg ds	U _{XRF} %	Min.grens mg/kg ds	Max.grens mg/kg ds
As	45	14	39	51
Cd	2	51	(1)*	3
Cr	130	19	105	155
Cu	200	8	184	216
Hg	10	44	6	14
Pb	200	11	178	222
Ni	100	18	82	118
Zn	600	12	528	672

* lager dan bepalingsgrens van 1.6 mg/kg ds

Tijdens dit onderzoek werd voornamelijk de performantie van de ED-XRF nagegaan op basis van bodemmonsters met lage concentratieniveau's (achtergrondwaarde en referentiebodemsaneringsnorm) omdat bij deze concentratieniveau's de grootste meetfouten optreden. Bij bepaling van hogere concentraties aan metalen zal de meetonzekerheid gelijk blijven of verlagen. Bovendien hebben vergelijkende analyses (niet in dit rapport weergegeven) bevestigd dat eveneens juiste resultaten worden bekomen bij analyse van sterk verontreinigde bodemmonsters.

De voor- en nadelen van de verschillende analysetechnieken i.e. ED-XRF en ICP-AES of AFS zijn samengevat in Tabel 9. De ED-XRF analysetechniek heeft als voordeel t.o.v. de referentietechnieken dat het een snelle, niet-destructieve techniek is resulterend in een totaalbepaling van de elementen in het monster. Bovendien wordt een totaalkarakterisatie (alle elementen) uitgevoerd zodat interferenten en andere contaminanten snel worden gedetecteerd. Het nadeel van de methode is de lagere gevoeligheid voor de elementen Cd, Hg en Ni.

Tabel 9: Voor- en nadelen van de verschillende analysetechnieken
(voordeel: + en nadeel: -)

	ICP-AES of AFS	ED-XRF
Voorbehandeling	idem (Drogen en fijnmalen)	idem (Drogen en fijnmalen)
Destructie	- (Ja)	+ (Neen, => geen verliezen)
Destructieduur (ICP) of duur tablet persen (XRF)	- 2 uur	+ 10 minuten
Aantal elementen	- Aantal elementen te selecteren	+ Totaalkarakterisatie: Interferenten en andere contaminanten detecteerbaar
Analyseduur, snelheid	-	+
1. Aanmaak standaarden en opstellen ijklijn	50 min (meta 7)+50 min (Hg)	Geen
2. Controlemetingen	10 min (meta 7)+10 min (Hg)	30 minuten (incl. Hg)
3. Meting monster	5 min (meta 7) + 5 min (Hg)	30 minuten (incl. Hg)
Hermetingen	- (beperkt aantal)	+ (onbeperkt)
Meetgebied	- Beperkt (aanmaak van verdunningen, dus meerdere analyses per monster)	+ Breed (geen verdunningen nodig, 1 analyse per monster)
Stabiliteit kalibratielijnen	- (dagelijks aanmaken)	+ (wekelijks energiekalibratie)
Verbruik reagentia	-	+
Kostprijs meettoestel	+	-
Kostprijs analyse	-	+ (± factor 2-3 lager)
Juistheid (genormeerde metalen)	idem	idem
Aantoonbaarheidsgrenzen		
Cd, Hg, Ni	+	-
As, Cu, Cr, Pb, Zn	voldoet	voldoet
Meetonzekerheid BSN type I,II		
Cd, Hg	+	-
As, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	idem	idem

Op basis van de validatiestudie uitgevoerd in 2002, kan men stellen dat de ED-XRF spectrometer inzetbaar is voor het uitvoeren van analyses in het kader van bodemonderzoeken en opvolging van bodemsaneringen voor alle bestemmingstypes (type I,II t.e.m. type V). In 2003 werd in het kader van gelijkwaardigheid met de huidige referentiemethode, een aanvullende valorisatie uitgevoerd door bijkomende vergelijkende analyses met ICP-AES (na zuurdestructie) en ED-XRF op diverse reële monsters (> 100) uit

te voeren om alzo de mogelijkheden en de beperkingen van ED-XRF metingen verder af te bakenen. De resultaten van dit validatieonderzoek worden hieronder beschreven.

5.3 Resultaten aanvullende validatie (2003)

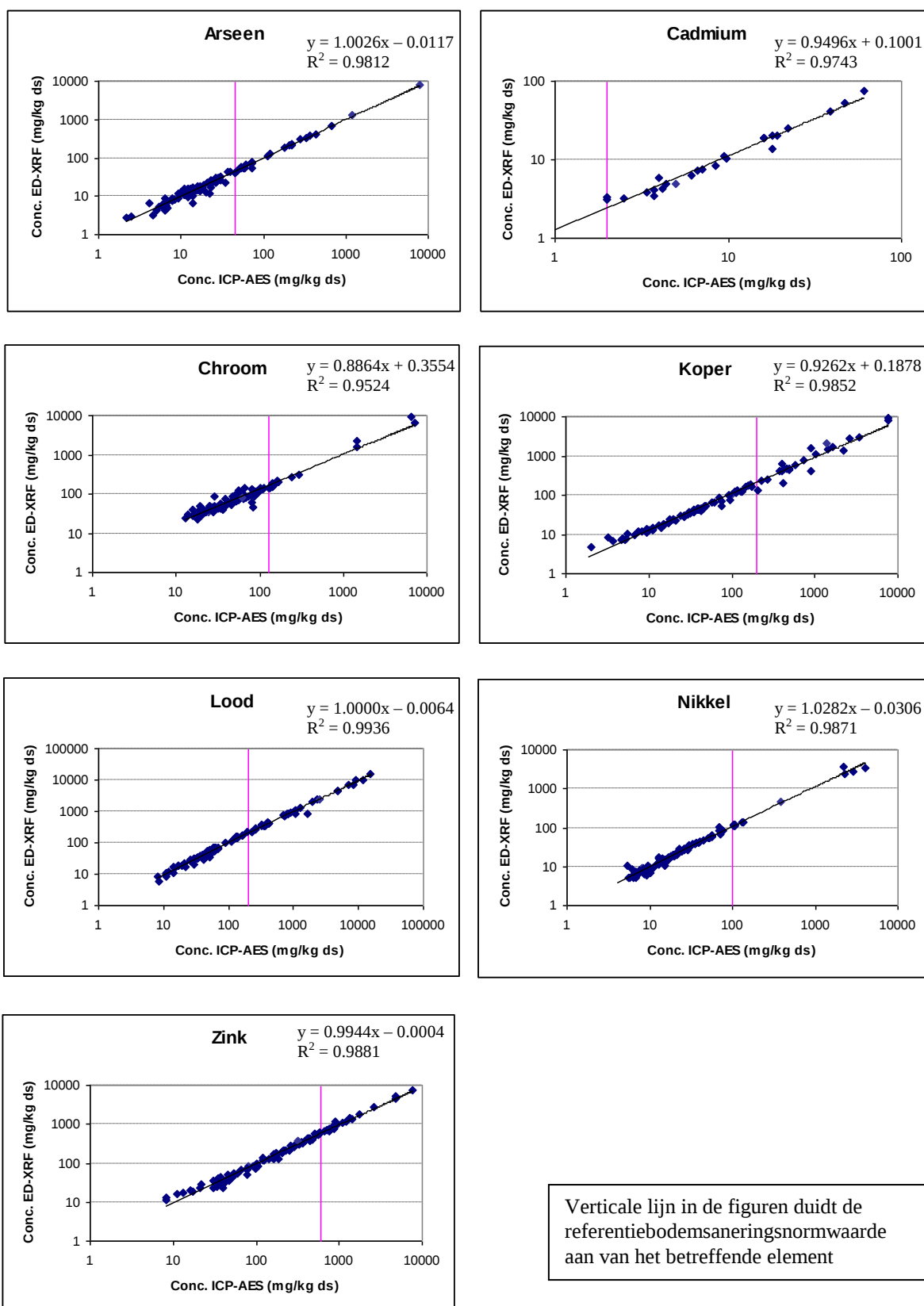
Voor het uitvoeren van de aanvullende validatiestudie werden van ± 100 bodemmonsters vergelijkende analyses uitgevoerd met ICP-AES en ED-XRF.

Alle bodemmonsters werden gedroogd bij 105°C overnacht en fijngemalen met de schijvenmaalmolen gedurende 2 minuten. Van de gehomogeniseerde fijngemalen monsters werd een eerste deelmonster genomen voor het uitvoeren van een zuurdestructie volgens CMA/2/II/A.3, gevolgd door een ICP-AES analyse. Van een tweede deelmonster werd een tablet aangemaakt zoals beschreven in paragraaf 3.2. Dit tablet werd vervolgens geanalyseerd met ED-XRF (procedure: zie paragraaf 5.1).

De metaalconcentraties voor de elementen As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn, bepaald met ED-XRF, werden vergeleken met de overeenkomstige ICP-AES meetwaarden. De gedetailleerde resultaten zijn weergegeven in bijlage 2. Voor de evaluatie van de data werden volgende lineaire regressieparameters geëvalueerd: helling van de regressie, y-intercept en de regressiecoëfficiënt R^2 . Een helling van 1 en een y-intercept van 0 duiden aan dat de resultaten van de XRF analyses perfect in overeenstemming zijn met deze van de ICP referentiewaarden. Afwijkingen van deze waarden indiceren dat de XRF resultaten minder accuraat zijn. De regressiecoëfficiënt R^2 is een maat voor de fractie van de totale variantie welke kan toegeschreven worden aan de regressielijn. Een R^2 gelijk aan 1 indiceert dat de lineaire regressie alle variantie verklaart tussen de XRF analyses en de ICP referentie data. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 10 en Figuur 9. Voor het element Hg zijn er te weinig analyseresultaten boven de bepalingsgrens ter beschikking om een evaluatie uit te voeren. Gezien de mindere gevoeligheid van de ED-XRF spectrometer voor het element Hg omwille van spectrale interferentie van de elementen Pb en As, wordt ED-XRF niet aanbevolen als analysetechniek voor de bepaling van Hg in bodemmonsters.

Tabel 10: Regressiecoëfficiënten van de vergelijkende ED-XRF/ICP-AES analyses

Element	Regressie	R^2
As	$y = 1.0026x - 0.0117$	0.9812
Cd	$y = 0.9496x + 0.1001$	0.9743
Cr	$y = 0.8864x + 0.3554$	0.9524
Cu	$y = 0.9262x + 0.1878$	0.9852
Pb	$y = 1.0000x - 0.0064$	0.9936
Ni	$y = 1.0282x - 0.0306$	0.9871
Zn	$y = 0.9944x - 0.0004$	0.9881



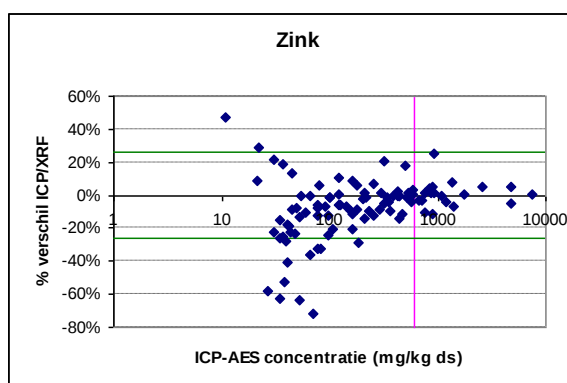
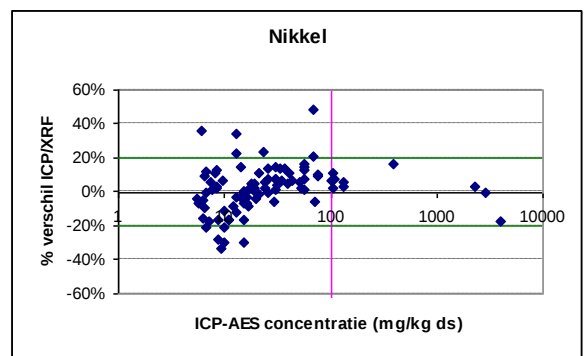
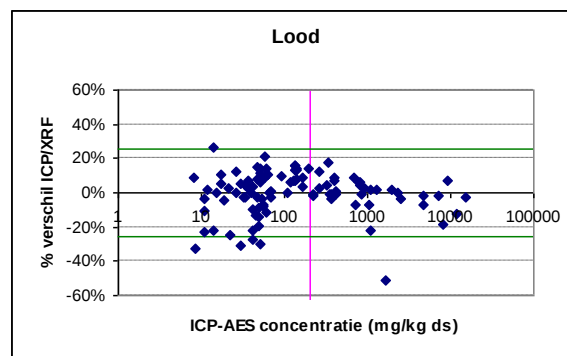
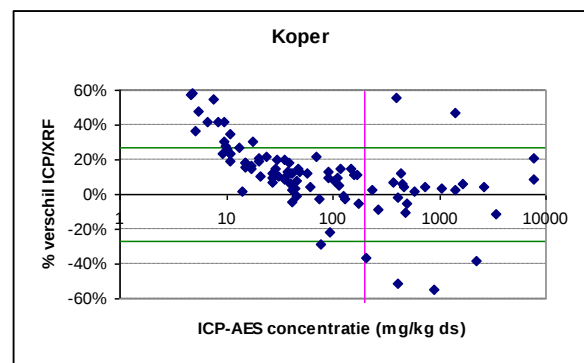
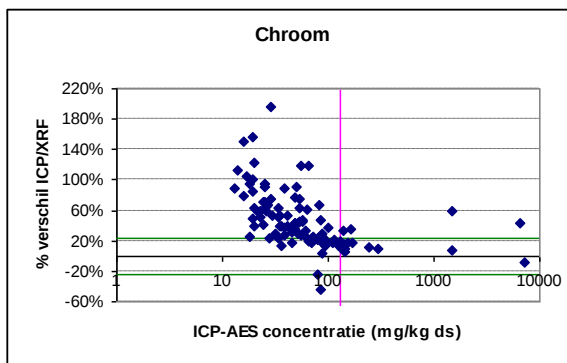
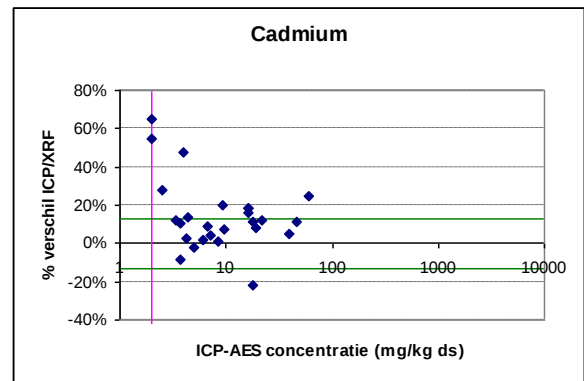
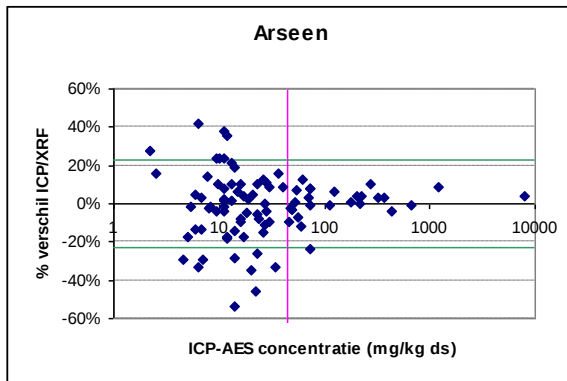
Figuur 9: Vergelijkende analyseresultaten ICP-AES/ED-XRF

Voor de elementen As, Cd, Cu, Pb, Ni en Zn worden gelijkwaardige resultaten bekomen voor de ICP-AES en de ED-XRF analyses. Deze resultaten bevestigen de bevindingen van de voorgaande validatiestudie. Voor het element Cr wordt, zoals verwacht, een hogere meetwaarde bekomen. Bij de ED-XRF analyse worden immers steeds 'totaal' gehalten bepaald. Gezien er voorafgaandelijk aan de analyse geen destructie wordt uitgevoerd, in tegenstelling met de ICP-AES metingen, zullen er ook geen destructieverliezen kunnen optreden.

Om een beeld te verkrijgen van het % verschil tussen de ED-XRF en ICP-AES resultaten in functie van het concentratieniveau, werd in Figuur 10 dit verschil weergegeven voor elk element. Tevens werd voor elk element de meetonzekerheid van de ICP-AES analyse rond de bodemsaneringsnormwaarde, bepaald conform CMA/5/B, weergegeven. Uit deze figuren kan afgeleid worden dat voornamelijk in het lage concentratiegebied het % verschil tussen de ED-XRF en ICP-AES resultaten groter is dan de meetonzekerheid van de ICP-AES analyse.

In Figuur 11 werd de meetonzekerheid van de ICP-AES analyse weergegeven in relatie met het % verschil tussen de ICP-AES en de ED-XRF resultaten. Per parameter werd de meetonzekerheid van de ICP-AES analyse rond de bodemsaneringsnorm weergegeven. Daarnaast werd per parameter van de geanalyseerde monsters de mediaanwaarde berekend van het % verschil tussen de ICP-AES en ED-XRF resultaten. Aanvullend werd hiervan het eerste en derde kwartiel weergegeven. Het kwartiel is een maat voor de spreiding of de variabiliteit van de verdeling. Het eerste kwartiel Q1 komt overeen met het 25^{ste} percentiel en is de waarde waarbij kan gesteld worden dat 25% van de verdeling lager is of gelijk is aan deze waarde. Het tweede kwartiel of het 50^{ste} percentiel is de mediaanwaarde. Het derde kwartiel Q3 is het 75% percentiel en is de waarde waarbij kan gesteld worden dat 75% van de verdeling lager is of gelijk is aan deze waarde. Het verschil tussen het derde en eerste kwartiel (Q3-Q1) is de interkwartielafstand en omvat 50% van de dataset.

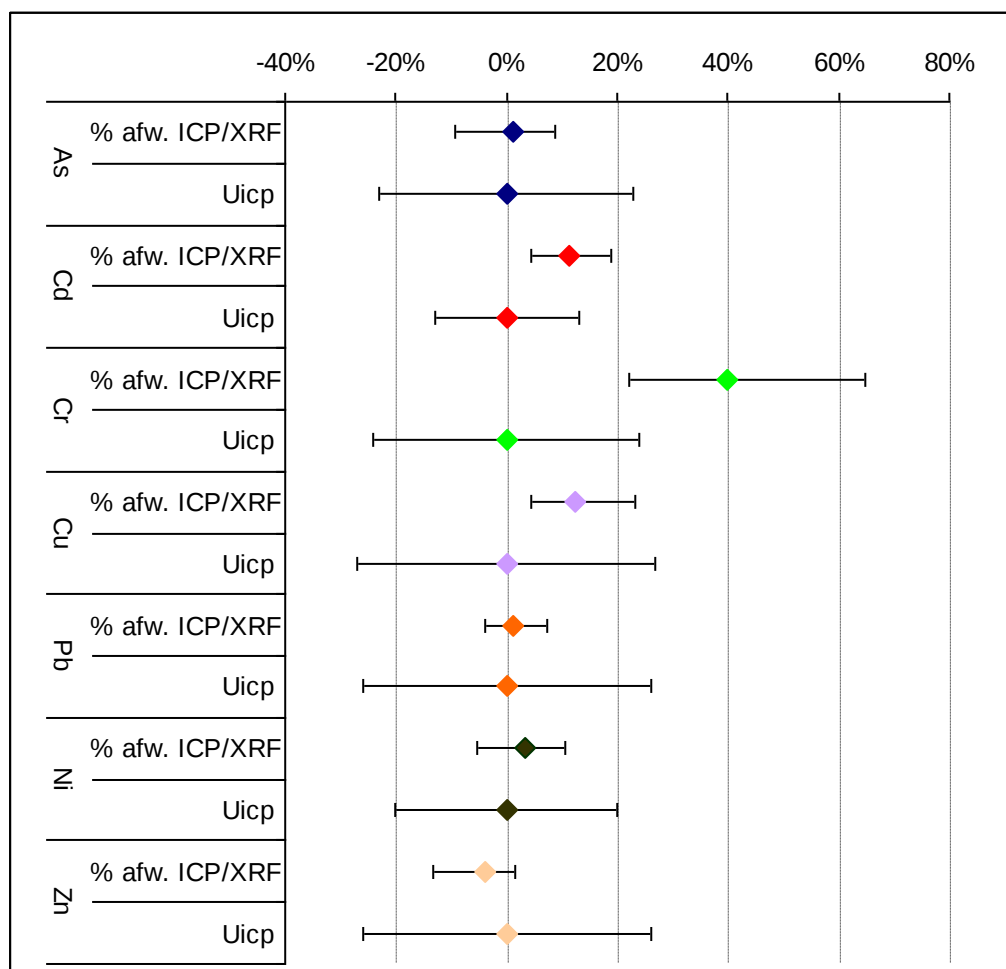
Uit Figuur 11 kan afgeleid worden dat voor de elementen As, Cu, Pb, Ni en Zn de interkwartielafstand (Q3-Q1) volledig vervat zit binnen het meetonzekerheidsgebied van de ICP-AES analyse. Voor het element Cd valt de interkwartielafstand deels buiten het meetonzekerheidsgebied van de ICP-AES analyse. Voor het element Cr valt de interkwartielafstand volledig buiten het meetonzekerheidsgebied van de ICP-AES analyse, wat te verwachten was. De ED-XRF analyse meet immers steeds totaalgehalten van Cr waardoor de ED-XRF meetwaarden hoger liggen dan de ICP-AES resultaten na zuurdestructie.



Verticale lijn in de figuren duidt de referentiebodemsaneringsnormwaarde aan van het betreffende element.

De horizontale groene lijnen duiden de meetonzekerheid aan van de ICP-AES analyses bepaald conform CMA/5/B.

Figuur 10: Weergave van het % verschil tussen de ICP-AES en de ED-XRF meetwaarde bij de overeenkomstige element concentratie van de ICP-AES analyse.



Figuur 11: Meetonzekerheid $U_{\text{ICP-AES}}$ in relatie met % afwijking ICP-AES/ED-XRF [mediaan waarde (=marker) – kwartiel Q1- kwartiel Q3]

De aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen werden berekend op basis van de data van de reproduceerbaarheidsmetingen. Monsters met een lage concentratie van het betreffende element welke 10 maal werden geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities (i.e. in functie van tijd), werden aangewend om de grenzen te bepalen.

Tabel 11: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) en bepalingsgrenzen (BG)

Element	BSN (mg/kg ds)	Theor. conc. (mg/kg ds)	AG (mg/kg ds)	BG (mg/kg ds)
As	45	4.4	1.3	2.6
Cd	2	1.05	1.5	2.9
Cr	130	35	5.8	12
Cu	200	7.0	1.9	3.8
Hg	10	1.4	1.5	3.0
Ni	100	8.0	2.6	5.2
Pb	200	19	1.6	3.1
Zn	600	31	1.7	3.4

Deze bepalingsgrenzen zijn grosso modo in overeenstemming met deze bekomen bij de voorgaande validatiestudie. Enkel voor de toetsing van Cd aan de bodemsaneringsnormwaarde stelt zich een probleem, wat reeds werd aangehaald tijdens de voorgaande studie.

5.4 Resultaten niet-genormeerde elementen

Bij de uitgevoerde validatiestudies werd het accent hoofdzakelijk gelegd op de genormeerde parameters. Gezien het feit dat bij elke analyse alle elementen worden geanalyseerd, wordt ter informatie de aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen van de andere sporenelementen weergegeven. Monsters met een lage concentratie van het betreffende element welke 10 maal werden geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities (i.e. in functie van tijd), werden aangewend om de grenzen te bepalen.

Tabel 12: Aantoonbaarheids- (AG) en bepalingsgrenzen (BG)

Element	Theor. conc. (mg/kg ds)	AG (mg/kg ds)	BG (mg/kg ds)
V	36	5.9	12
Co	5.5	3.2	6.4
Se	1.6	0.4	0.9
Br	4.3	0.6	1.1
Rb	78*	1.1	2.1
Sr	24	0.9	1.8
Y	15	1.5	3.1
Zr	160*	7.0	14
Mo	2	0.6	1.2
Ag	4.6	1.0	2.0
Sn	2.5	2.6	5.1
Sb	2.6	2.5	4.9
I	3	2.4	4.7
Ba	206*	5.5	11
Tl	1.8	1.0	1.9

* geen gegevens ter beschikking van monsters met een lagere concentratie

5.5 Besluit

Op basis van de bekomen resultaten, zowel uit de eerste validatiestudie als deze uitgevoerd in 2003, kan men stellen dat de ED-XRF spectrometer kan ingezet worden voor het uitvoeren van analyses in het kader van bodemonderzoeken en opvolging van bodemsaneringen voor alle bestemmingstypes (type I,II t.e.m. type V).

Op basis van de bekomen validatiegegevens wordt een voorstel geformuleerd in welk kader de verschillende types ED-XRF systemen kunnen ingezet worden voor het bepalen van de metaalconcentraties.

6 VOORSTEL TOEPASSINGSKADER ED-XRF ANALYSEN IN KADER VAN VLAREBO

De ED-XRF analysetechniek is een milieuvriendelijke techniek die toelaat om op een snelle, niet-destructieve manier analyses uit te voeren resulterend in een totaalgehalte bepaling van de verschillende elementen in het monster. Bovendien wordt een totaalkarakterisatie (alle elementen) uitgevoerd zodat interferenten en andere contaminanten (verdachte stoffen) snel worden gedetecteerd. Het nadeel van deze methode is de lagere gevoeligheid voor de elementen Hg en Cd in het kader van bodemsanering.

Het geformuleerde voorstel is een aanzet om een definitief kader te schetsen voor de inzetbaarheid van ED-XRF als alternatieve analysetechniek. Een overzicht is weergegeven in Tabel 13.

6.1 ED-XRF als veldanalysetechniek (draagbare XRF)

De inzetbaarheid van draagbare ED-XRF analysesystemen voor het uitvoeren van *in situ* bodemanalysen is niet weerhouden.

- Deze XRF metingen hebben weinig toegevoegde waarde omdat voor verschillende elementen (oa. Hg, Cd, As) de detectielimieten te hoog zijn.
- Gezien het feit dat *in situ* analyses met de draagbare XRF systemen enkel oppervlakte analyses zijn welke uitgevoerd worden op een beperkt bodemoppervlak ($\pm 5 \text{ cm}^2$), en in praktijk de monsternamen regelmatig ook op diepte (vertikale afperking) dient uitgevoerd te worden, is het gebruik van het ED-XRF gelimiteerd.
- Bij *in situ* analyses waar geen monstervoorbehandeling wordt uitgevoerd, kan de meetspreiding groot zijn en de juistheid van het analyseresultaat kan sterk beïnvloed worden.

6.2 ED-XRF als veldanalysetechniek in een mobiel laboratorium

Inzetbaar als ondersteuning voor de bodemsaneringsdeskundige in het kader van:

- **Optimalisatie bemonsteringsstrategie**
 - **Lokaliseren van de verontreiniging**
 - **Opvolging van bodemsaneringsprojecten**
- De analyses worden *off line* in een mobiel laboratorium uitgevoerd waardoor een minimale homogenisatie (bv. in plastic zak) kan uitgevoerd worden. Eventueel kunnen mengmonsters worden aangemaakt.
 - De bekomen meetwaarden worden enkel als indicatief beschouwd. De ED-XRF spectrometer wordt hier ingezet als screeningstechniek (contaminant aanwezig ja/nee, indicatie van concentratieniveau).ⁱⁱⁱ

ⁱⁱⁱ Gezien de significante invloed van de monstervoorbehandeling op het analyseresultaat (zelfs bij laboratoriumanalysen, zie Tabel 2 op pagina 11), kunnen de meetresultaten enkel als indicatief worden beschouwd.

- De bekomen meetwaarden hebben geen enkele juridische waarde en mogen niet gebruikt worden als definitieve meetwaarden voor toetsing van de bodemsaneringsnormwaarde en mogen bijgevolg niet als definitieve meetwaarde aan OVAM gerapporteerd worden.
- Voor het rapporteren van definitieve meetwaarden dienen bodemonsters geanalyseerd te worden in het laboratorium met de referentietechniek (ICP-AES na zuurdestructie).

6.3 ED-XRF als kwantitatieve analysetechniek in het laboratorium

Inzetbaar bij:

- **Oriënterende bodemonderzoeken: als screeningsmethode voor de inventarisatie van verdachte stoffen**
 - **Beschrijvende bodemonderzoeken: mits 10% bevestigende analyses met de referentiemethode**
 - **Opvolging van bodemsaneringen**
- Betreft ED-XRF analyses uitgevoerd in het laboratorium.
 - Enkel ED-XRF systemen die in staat zijn om kwantitatieve metingen uit te voeren die in overeenstemming zijn met ICP-AES resultaten mogen ingezet worden. Bovendien moet de bepalingslimiet minstens een factor 2 lager liggen dan de te toetsen normwaarde, met uitzondering van Cd. De validatiegegevens hieromtrent zijn ter beschikking in het laboratorium en kunnen steeds worden opgevraagd door OVAM.
 - Monstervoorbehandeling: De te analyseren bodemonsters moeten gedroogd worden bij 105°C (CMA/2/II/A.1) en fijngemalen (richtwaarde: < 250 µm).
 - De voorbehandelde bodemonsters mogen geanalyseerd worden als tablet of als poeder, indien vergelijkbare resultaten worden bekomen.
 - Bevestigende analyses: per site wordt van 10% van de gecollecteerde bodemonsters bevestigende analyses uitgevoerd met ICP-AES na zuurdestructie conform CMA/2/II/A.3. Deze monsters dienen, indien mogelijk, zodanig geselecteerd te worden dat zowel lage, middelmatige als hoge concentraties van het betreffende element worden geverifieerd. De geselecteerde controlemonsters dienen in de mate van het mogelijke monsters te bevatten met een concentratieniveau rond de te toetsen normwaarde.
 - Gezien het feit dat voor het element Cr de ED-XRF resultaten significant hoger liggen dan de ICP-AES resultaten, kan gesteld worden dat, indien bij het uitvoeren van de ED-XRF analyses de Cr meetwaarde voldoet (i.e. lager dan normwaarde), dit eveneens geldt voor de referentiemethode. Bij het bekomen van Cr meetwaarden in de grootte-orde van de bodemsaneringsnormwaarde dienen aanvullende analyses met ICP-AES te worden uitgevoerd.
 - Indien specifiek voor de elementen Cd en Hg een beoordeling dient uitgevoerd te worden, dient voor het toetsen van lage concentraties (grootte-orde BSN) overgegaan te worden naar de referentiemethode omwille van de lagere gevoeligheid van de ED-XRF techniek voor deze elementen.
 - De bekomen meetwaarden hebben hier wel rechtszekerheid en mogen als definitieve meetwaarden worden gerapporteerd aan OVAM mits aan de opgelegde voorwaarden wordt voldaan.

Tabel 13: Overzicht inzetbaarheid ED-XRF technieken bij bodemonderzoeken

Veldanalysetechniek			Laboratorium
Lokatie	<i>Veldanalysen</i>	<i>Mobiel labo</i>	<i>Laboratorium</i>
Type toestel	Draagbaar	Bench top	High Performance
Voorbehandeling	<i>In situ</i> (geen)	<i>Off line</i> Nat/homogenisatie	Drogen en fijnmalen < 250 µm
Type analyse	Bodemmonster als dusdanig	Grof gehomogeniseerd bodemmonster	Fijngemalen poeder of tablet
Datakwaliteit	Kwalitatief	Semi-kwantitatief 'grootte-orde conc. niveau'	Kwantitatief
Toepassing VLAREBO	GEEN	Optimalisatie bemonstering Lokaliseren verontreiniging Opvolging bodemsaneringen	OBO: screening verdachte stoffen Beschrijvende bodemonderzoeken Opvolging bodemsaneringen
Rapportering		Geen definitieve meetwaarden	BBO: 10% bevestigende analysen met ICP-AES
Elementen		Alle elementen (Cd: beperkte detectie)	Alle elementen
Opmerkingen			Lage conc. (rond BSN) van Hg en Cd: overgaan naar referentiemeetmethode Meetwaarde van Cr: totaalgehalte

7 REFERENTIES

¹ Vito rapport 2001/MIM/R/5 *Toepassingsmogelijkheden van ED-XRF als veldanalystechniek voor screening en vingerafdruk analyse*, C. Vanhoof, V. Corthouts, K. Tirez en N. De Brucker.

² Vito rapport 2002/MIM/R/118 *ED-XRF als kwantitatieve analysetechniek voor de bepaling van metalen in bodems*, C. Vanhoof, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez.

³ Vito rapport 2001/MIM/R/5 *Toepassingsmogelijkheden van ED-XRF als veldanalystechniek voor screening en vingerafdruk analyse*, C. Vanhoof, V. Corthouts, K. Tirez en N. De Brucker.

⁴ Vito rapport 2002/MIM/R/118 *ED-XRF als kwantitatieve analysetechniek voor de bepaling van metalen in bodems*, C. Vanhoof, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez.

⁵ ASTM E1361-90(95): *Standard guide for Correction of interelement effects in X-ray spectrometric analysis*.

⁶ C. Vanhoof, V. Corthouts and K. Tirez, *Energy-dispersive X-ray fluorescence systems as analytical tool for assessment of contaminated soils*, accepted for publication in J. Environ. Monit., 2004, DOI:10.1039/B312781H.

⁷ Documentation Spectro X-LAB 2000, Manual version 04/2000.

Bijlage 1

ED-XRF as analytical tool for assessment of contaminated soils

Chris Vanhoof, Valère Corthouts and Kristof Tirez*

Flemish Institute for Technological Research (Vito), Environmental Measurements, Boeretang 200, B-2400 Mol, Belgium

Corresponding author phone: 32 14 33 50 38; fax: 32 14 31 94 72; e-mail: christine.vanhoof@vito.be

Summary

To determine the heavy metal content in soil samples at contaminated locations, a static and time consuming procedure is used in most cases. Soil samples are collected and analysed in the laboratory at high quality and high analytical costs. The demand of government and consultants for a more dynamic approach and with customer required performances by which analysis are performed in the field and immediately feedback of the analytical results is done, is growing. Especially during the follow-up of remediation projects or during the determination of the sampling strategy, field analysis are advisable. For this purpose four types of ED-XRF systems, ranging from portable up to high performance laboratory systems, have been evaluated. The evaluation criteria are based on the performance characteristics for all the ED-XRF systems such as limit of detection, accuracy, the measurement uncertainty on one hand, and also the influence of the sample pretreatment on the obtained results on the other hand. The study proved that the field portable system and the bench top system, placed in a mobile van, can be applied as field technique, resulting in semi-quantitative analytical results. A limited homogenization of the analyzed sample significantly increases the representativeness of the soil sample. The ED-XRF systems can be differentiated by their limits of detection which are a factor 10 to 20 higher for the portable system. The accuracy of the results and the measurement uncertainty also improved using the bench top system. Therefore, the selection criteria for applicability of both field systems are based on the required detection level and also the required accuracy of the results.

Introduction

In the framework of risk assessment studies and follow-up of remediation projects, governments and consultants perform numerous soil analyses for the determination of heavy metal concentrations. At this moment these analyses have to be carried out in the laboratory according to the prescribed reference method by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) or atomic absorption spectrometry (AAS), preceded by time-consuming acid digestion which are subject to possible contamination or loss of analytes¹⁻³. Rapid, real-time and on site analysis would allow faster determination of contaminants resulting in a more reliable delineation of polluted areas and a more efficient follow-up of remediations.

Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry (ED-XRF) has the potential to fulfill these needs. In contrast with ICP-AES systems, the diversity of ED-XRF systems that are commercially available is broad, starting from field portable systems over bench top systems up to high performance systems. As expected, the quality of the acquired results is strongly determined by the type of instrument used. The application of field portable ED-XRF is still of growing interest for *in situ* measurements of heavy metals on contaminated land ⁴⁻⁷. This technique has proved to be a powerful tool to gather analytical results very rapidly. However, the accuracy of these results can, as well as the above mentioned type of instrument, seriously be affected by the sample characteristics e.g. density, flatness of the surface, moisture content ⁸. Besides that, mobile laboratories can be equipped with more sophisticated systems such as transportable and compact bench top ED-XRF systems. The bench top systems are equipped with X-ray tubes and avoid the use of radioactive sources as with the portable and transportable systems. The new generation of field portable XRF instruments is equipped with miniature X-ray tubes in order to reduce the regulatory demands encountered with radioactive isotopes. The bench top systems using polarized X-rays to reduce scattered background, also benefit from the fact that their configuration results in lower limits of detection ⁹⁻¹⁰. Although the performance of the individual ED-XRF systems is frequently described, no comparative studies on the characterization of soil samples with different type of instruments were performed.

The purpose of this study was to evaluate various commercially available and customer-friendly ED-XRF instruments as field analytical technique. The XRF operating conditions as recommended by the manufacturer to perform soil analyses, were applied. Based on experimental results, the arguments for and against on the supplied information were considered. Therefore, ED-XRF systems were selected which were provided with a calibration program, installed by the manufacturer, for soil screening. In this paper four ED-XRF systems i.e. the field portable Spectrace 9000, the transportable Canberra Packard, the bench top Spectro Xepos and the high performance Spectro X-LAB2000, were evaluated towards several criteria such as accuracy of analytical results and limit of detection. After a preliminary evaluation of the quality of the different available calibration programs for the determination of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soils, some small improvements on the calibrations were made to increase the acquired data quality. The method validation, including the influence of the soil sample pretreatment on the obtained results, was performed on real soil samples. At ten location in Flanders (Belgium) soil samples consisting of various textures, were analyzed *in situ* with the field portable Spectrace 9000 spectrometer. The heterogeneity of the analyzed area was also taken into account by measuring three sample spots on each location. An additional soil sample was collected from the analyzed area for further pretreatment and analysis with the other ED-XRF systems. Additionally, the measurement uncertainty, arising from the primary sampling and the analysis, was calculated for the different ED-XRF measurements using robust analysis of variance (ANOVA) ¹¹. To define whether the evaluated ED-XRF systems are capable of distinguishing contaminant concentrations at different location, the geochemical or between location variance was also calculated. The usability of the various ED-XRF systems as field analytical technique has been demonstrated.

Experimental

Instrumentation. The main characteristics of the four evaluated commercially available ED-XRF systems are summarized in Table 1. The field portable Spectrace 9000 (Thermo Optek, Bornem, Belgium) spectrometer consisted of a hand-held analyser unit and a portable processor unit. The analyzer unit incorporated three radioactive isotope sources Fe⁵⁵, Cd¹⁰⁹ and Am²⁴¹ and a Peltier cooled mercury(II) iodide detector. The software was provided with a manufacturer-installed 'Soil' application program for analyzing wet samples and with a 'Fine Particles' program for analyzing dried and fine grounded soil samples, both based on the fundamental parameter (FP) calibration algorithm. As calibration standards pure components and salt oxides of the elements to be determined were selected by

the manufacturer. The 'Soil' and 'Fine particles' application programs measure K, Ca, Ti and Cr with Fe^{55} , Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Hg, Pb, Th and U with Cd^{109} , and Cd, Sn, Sb, Ba and Ag with Am^{241} . Since many of the elements in the sample cannot be measured with this type of XRF instrument, the FP coefficients have been calculated with the assumption that the balance of the sample is silica (SiO_2). For field analysis, the analyzer window was positioned on the sample surface, while for laboratory analysis the analyzer window, provided with a closing cover, was mounted vertically.

The transportable Canberra Packard (Canberra Packard Benelux, Zellik, Belgium) ED-XRF spectrometer was equipped with a High Purity Germanium (HPGE) detector, cooled with liquid nitrogen, and three radioactive isotope sources Fe^{55} , Cd^{109} and Am^{241} . The instrument measures Mg up to Cr with Fe^{55} , Cr Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Hg and Pb with Cd^{109} , and Cd, Sn, Sb, Ba and Ag with Am^{241} . No specific application program for soil characterization was available and, therefore, the calibration was performed based on the fundamental parameter approach using three soil standards N2709, N2710 and N2711 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA).

The bench top ED-XRF spectrometer Xepos (Spectro Analytical Systems, Kleve, Germany) was equipped with a 50 W Pd end-window tube and a Peltier cooled Si drift detector. The used targets were Al_2O_3 as Barkla polarizer, an HOPG crystal as Bragg polarizer and a Mo target as secondary target. The quantification was performed by the factory-installed application program TurboQuant, based on the fundamental parameter approach and the use of automatic matrix correction. The Turboquant calibration is based on 120 standard samples which are either pure chemicals like NaCl, CoO or PbO or certified reference materials from BCR (Brussels), Zentrales Geologisches Institut (Berlin), State Bureau of Metrology (China), Canadian Certified Reference Materials (Canada), National Bureau of Standards (USA), South African Committee for Certified Reference Materials (South Africa).

The high performance X-LAB2000 (Spectro Analytical Systems, Kleve, Germany) spectrometer was equipped with a 400 W Pd end-window tube and a Si(Li) detector cooled with liquid nitrogen. For signal optimization the used targets were Al_2O_3 and B_4C as Barkla polarizer, an HOPG crystal as Bragg polarizer and a Mo target as secondary target. The software was also provided with the TurboQuant program.

For laboratory analysis, all samples were analyzed as powders (wet and sieved or dried and fine grounded) and placed in XRF sampling cups (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) provided with a 2.5 μm Mylar foil (Chemplex, Tuckahoe, NY, USA).

Sampling strategy. At ten different places in Flanders (Belgium), consisting of various textures like loamy sand, sand, clay and silty loam, *in situ* analysis were performed with the field portable Spectrace 9000. At each location three measuring points were selected within a 1 m^2 surface area whereby the center and two corners were analyzed. At each sampling point the upper layer of grass and roots was removed and the ground was compressed using a weight of 25 kg. After field analysis, soil samples were taken from the analyzed surface area and ± 5 cm in depth using a small spade. In the laboratory, the wet samples were sieved through a sieve of 2 mm and a subsample was taken for analysis with all the ED-XRF systems (indicated as wet and sieved). Additionally, the soil samples were dried at 105°C overnight and fine grounded in a disc mill in order to characterize the samples again with the 4 ED-XRF systems as powders (indicated as dried and fine grounded).

ICP-AES measurements. The ICP-AES measurements (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA) were performed with an Optima 3000 system equipped with a Gem-cone nebuliser fitted to a cyclonic spray chamber. During optimization of the instrumental settings (Table 2) the nebulizer was fed by means of a peristaltic pump. The ICP-AES measurements were computerized using WinLab software (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Prior to analysis the dried and fine grounded soil samples were dissolved by

microwave digestion (Milestone, Riviera Beach, FL, USA) in closed vessels with hydrogenfluoride (HF), nitric acid (HNO₃) and hydrochloric acid (HCl) (Merck, Darmstadt, Germany) according to EN 13656 standard¹². As calibration standard a multi-element solution in 2% subboiled HNO₃, containing 2500 mg/l of Cr, Cu, Ni, Zn and Pb and 100 mg/l of As and Cd, was prepared from mono-element standard solutions of 10000 mg/l of Cr, Cu, Ni, Zn and Pb (Spex Certiprep, Metuchen, NJ, USA) and of 1000 mg/l of As and Cd (Merck, Darmstadt, Germany). As quality control a diluted multi-element standard solution of Merck (10580 ICP Multi Element Standard VI) was analysed after every 6 samples.

Results and discussion

XRF method validation.

The performance of the various ED-XRF spectrometers was evaluated towards several criteria such as the limit of detection, the accuracy and the repeatability¹³. To evaluate the spectrometer performance itself, and, therefore minimize the influence of the sample pretreatment, the characteristics were determined on the dried and fine grounded soil samples.

Limit of detection. Limits of detections are dependent on the counting statistics and are therefore directly related to the applied measurement time (inversely proportional to $\sqrt{t}$). In this study, the measurement time defined by the manufacturer as an appropriate time, was used for evaluation. The limits of detection, presented in Table 3, were calculated as three times the standard deviation from the measurements of real soil samples with low metal concentration, analyzed five times successively.. Although the total measurement time of the transportable system was the highest (30 minutes), the limits of detection are still high. Limits of detection of the same level were obtained with the field-portable system, whereas the benchtop and the high performance ED-XRF systems showed limits of detection a factor 10 to 20 lower. All the limits were examined for compatibility with soil remediation values. These values are country or region dependent, but are mainly situated at a comparable concentration level. Therefore, as guideline the values of the Flemish Legislation for Soil Remediation (Vlarebo) were taken as reference.¹⁴ These remediation values are divided in classes, starting from agricultural area (type I,II) up to industrial area (type V) with increasing standard values. The field portable system was capable of verifying the Zn and Pb concentration at the lowest remediation value. However, for Hg and Cd the limits of detection were above all the prescribed remediation values. For the other elements, the verification of the remediation values was only possible for these of the residential area (type III). Using the bench top and high performance system, all the elements, with exception for the elements Cd and Hg, had detectable concentration values to verify the lowest remediation values. These findings imply that the selection of a certain type of instrument to be used, in combination with the applied measurement time, is strongly influenced by the required detection level.

Accuracy. The accuracy was determined by comparing for each analyte and each type of instrument the XRF values with the corresponding reference ICP-AES data using linear regression. Because the data set covered a wide concentration range, all the statistical evaluations were performed on natural logarithms (ln) transformed data, providing a correlation that was equally influenced by both high and low values⁹. As linear regression parameters the y-intercept, the slope of the regression line and the regression coefficient (R^2) were calculated. In Figure 2 the regressions are presented for the elements Zn and Pb. These results show that for all the XRF systems there was a good correlation between de XRF and ICP-AES values with slopes fluctuating between 0.91 and 1.02 and regression coefficients, which are a measure for the scatter about the regression line, above 0.97. Furthermore, the performance of the bench top and high performance XRF was even better with regression coefficients higher than 0.99. For evaluation of the accuracy of the elements Ni, Cd and Cr measured with the field-portable and the

transportable system, not enough data points above the limit of detection were available. The results of the elements Ni, Cd, Cu and As, determined with the bench top and high performance ED-XRF systems, revealed a good comparison with the reference values, like the element Pb. For the element Cr only measurements performed with the high performance instruments resulted in a regression coefficient above 0.9, for the bench top system a coefficient of 0.8 was achieved. Further evaluation of these results revealed that the homogeneity and the smoothness of the analyzed surface played an important role in the acquired data quality.

Analysis of variance and measurement uncertainty.

The total variance (s_{total}^2) includes besides the measurement variance ($s_{measurement}^2$), arising from primary sampling and chemical analysis, also the geochemical variance ($s_{geochemical}^2$) i.e. the between location variance.

$$s_{total}^2 = s_{geochemical}^2 + s_{measurement}^2$$

In our study the fraction of variance attributed to the measurement variance and to the geochemical variance, was calculated using robust analysis of variance (ANOVA). The ANOVA computer program (ROBCOOP.EXE), together with the assumptions and the limitations of the method, were electronically available and described in detail by Ramsey¹². In our investigations the variances were calculated for each type of instrument in function of the pretreatment using the XRF results of the three replicate field samples (samples taken within a 1m² surface area) taken at 8 different locations, as shown in Figure 2.

Additionally, the relative measurement uncertainty U at a confidence level of 95% (coverage factor of 2) was calculated as:

$$U\% = 2 \times 100 \times s_{measurement} / \bar{x}$$

whereby $s_{measurement}$ is the measurement standard deviation and $\bar{x}$ the robust mean of the three replicate measurements. The calculated value of the uncertainty applied to measurements on single samples. In our case where three replicate field samples were taken at each location, the relative measurement uncertainty had to be divided by a factor of $\sqrt{3}$.

Measurement uncertainty. The measurement uncertainties U, shown in Table 4, were calculated for the elements Zn and Pb for the various XRF systems in function of the pretreatment. As expected the measurement uncertainty, taken the primary sampling (within location variance) and the analytical variance into account, was the highest for analyses performed *in situ*. Comparing the values obtained from the various ED-XRF analyses of wet/sieved samples, shows that the measurement uncertainty is significantly higher for the field portable system (34% for Zn and 39% for Pb) while the others are situated around 23 % for Zn and 27 % for Pb. Assuming that the uncertainty fraction attributed to the sites investigated (within location variance) is the same for all samples analysed wet/sieved, a higher analytical measurement uncertainty is obtained with the field portable system. These calculations suggest that, independently of the type of instrument used, the measurement uncertainty of the instrument concerned has to be considered in the evaluation and delineation of contaminated areas. For instance, the concentration of Pb, measured *in situ* and having an uncertainty of 58 %, has to be above 320 mg/kg in order to be recognised as an exceeding of the soil remediation limit of 200 mg/kg.

Influence of the pretreatment on the measurement variance. The estimation of the fraction of the total variance attributed to the measurement variance ($s_{measurement}^2$) and to the geochemical variance ($s_{geochemical}^2$) was performed on the dataset of the elements Zn and Pb, as presented in Figure 3. Because all the analyses were performed on the same soil samples, the assumption was made that the contribution of the geochemical variance of a certain element remained equal for all the analyses.

Therefore, the observed variations were assigned to a major contribution of the measurement variance, attributed to the sampling and especially the applied pretreatment. For the bench top (Figure 3, n° 5,6) and the high performance system (Figure 3, n° 7,8), the applied pretreatment had less impact on the measurement variance.

Comparing the variances of the field portable XRF for Zn and Pb in function of the pretreatment (Figure 3, n° 1-3), it was obvious that the sample pretreatment had a significant impact on the obtained measurement variance. The influence of the pretreatment on the acquired data is also shown in Figure 4. Performing *in situ* analysis with the field portable Spectrace 9000 resulted in low regression coefficients R^2 of 0.7 for both elements. Also the slopes were very low, therefore, the XRF values with a low concentration level were overestimated while the higher levels were underestimated. A limited homogenization (sieving over 2 mm) of the soil sample significantly improved the regression parameters resulting in more comparable results. These results confirm that *in situ* analysis are strongly influenced by the heterogeneity of the soil samples. A limitation of the *in situ* analysis, without any homogenisation, is that only the surface top layer is analysed on just a small soil area ($\pm 5 \text{ cm}^2$) corresponding to the XRF measuring window. Furthermore, the homogenization process also assure that the same sample will be analyzed by the XRF system and the reference ICP-AES technique, while *in situ* analysis can be regarded as a one point surface analysis. Field analysis are particularly suitable to define 'hot spots' and to differentiate contaminated areas giving a measure of the degree of contamination. For these purposes the sample strategy is of major concern to obtain usefull results. Further pretreatment i.e. drying and fine grounding of the soil sample, still improve the data quality but less significant. However, the largest progress in achieving comparable data between the XRF and the ICP-AES system is obtained when a minimal homogenization is performed.

Influence of the site heterogeneity on the measurement variance. To get a representative view of the true variation of the heavy elements between different locations, it is advised that the measurement variance should be less than 20% of the total variance. The obtained XRF data revealed that the measurement variances for Zn were all below 20%, independent of the applied pretreatment or type of spectrometer. However, for the Pb data, the measurement variances were significantly larger and, even exceeding the proposed 20% fraction for *in situ* (Figure 3, n° 1) and wet/sieved measurements (Figure 3, n° 2) with the field-portable XRF system. Assuming that for the element Pb the contribution of the analytical variances and the variances attributed to the pretreatment of the sample, to the total measurement variance is the same as for the element Zn, then the obtained Pb results indicate that the major contribution of the measurement variance can be attributed to the sampling variance. It reflects the inhomogeneous distribution of Pb at that location (within location variance) and represents the uncertainty in all of the samples taken at that location. Therefore, the heterogeneous distribution of Pb on the analyzed location resulted in high measurement variances for *in situ* (Figure 3, n° 1) and wet/sieved (Figure 3, n° 2) measurements with the field-portable XRF, respectively 68% and 61%. Although the measurements variances of the other XRF systems were also high for Pb i.e. $\pm 15 \%$, these variances were still situated below 20% of the total variance. Nevertheless, the measurement uncertainty has to be taken into account in the interpretation of the analyte concentration at the different locations.

Usability of the ED-XRF systems.

The obtained results prove that ED-XRF has potential to be applied for the assessment of contaminated sites. Using field analysis, more samples of the contaminated area can be analysed at lower analytical cost price, resulting in a better sample strategy and according to the customer required performances. Also during the follow-up of remediation projects the immediately feedback of the acquired semi-quantitative XRF results, will simplify and fasten up the process considerably. Field

analysis have proven to be complementary to laboratory analysis suited for highly accurate results of non-urgent samples. The selection of the type of ED-XRF spectrometer to be used will be strongly influenced by the required specifications such as the detectable concentration, the precision, the accuracy of the data and the measurement uncertainty. First of all, the soil pretreatment plays an important role in the obtained XRF data quality, independent of the type of instrument used. Field portable systems are capable of giving *in situ* a first indication of the existing contaminants and their concentration level, although they are limited by their elevated limits of detection and the data quality are affected by the heterogeneity of the soil surface area. However, taken the corresponding measurement uncertainty into account, field-portable XRF is capable to locate 'hot spots' and to delineate contaminated areas. A limited homogenization, performed on the field, significantly improves the XRF data quality and lowers the measurement uncertainty.

A very good performance in respect to the cost price is achieved with the Spectro Xepos spectrometer. Semi-quantitative XRF data and low limits of detection are obtained with this instrument when analyzing wet/sieved soil samples. Comparable measurement uncertainties ($\pm 30\%$) as with the ICP-AES reference technique, are achieved. An other advantage of the bench top XRF spectrometer is the availability of a multi-position sample chamber whereby XRF measurements can be carried out overnight or while taking and preparing other field samples. Using field-portable XRF systems, only one sample a time can be positioned in the system or analyzed *in situ* resulting in a more labour-intensive measurement. Therefore, one has to consider if data has to be available immediately using the field-portable system or that samples are collected and measured off line in a mobile van using a bench top XRF system.

Acknowledgments

This work was supported by the Public Waste Agency of Flanders (OVAM). The authors acknowledge W. Brusten and F. Beutels for performing the ICP-AES measurements.

References

1. Sterckeman T.; Gomez A.; Ciesielski H. *Sci. Total Environ.*, 1996, **178**, 63-69.
2. McGrath D. *Talanta.*, 1998, **46**, 439-448.
3. Florian D.; Barnes R.M.; Knapp G. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, **362**, 558-565.
4. Piorek S. *Field Anal. Chem. and Techn.*, 1997, **1(6)**, 317-329.
5. Kalnicky Dennis J.; Singhvi Raj J. *Hazard. Mater.*, 2001, **83**, 93-122.
6. Potts Philip J.; Ramsey Michael H.; Carlisle James J. *Environ. Monit.*, 2002, **4**, 1017-1024.
7. Argyraki A.; Ramsey Michael H.; Potts Philip J. *Analyst*, 1997, **122**, 743-749.
8. EPA Environmental Technology Verification Report, *Field Portable X-Ray Fluorescence Analyzer*, EPA/600/R-97/145, 1998.
9. Schramm R. In *Field Screening Europe*; Breh W., Gottlieb J., Hötzl H., Kern F., Liesch T., Niessner R. Eds.; Kluwer Academic Publishers, 2001, 175-180.

10. Kramar U J. *Geochem. Explor.*, **1997**, **58**, 73-80.
11. Ramsey Michael H. *JAAS*, 1998, **13**, 97-104.
12. EN 13656: Characterization of waste – Microwave assisted digestion with HF, HNO₃ and HCl Acid Mixture for Subsequent Determination of Elements in Waste, 2002, CEN:Brussels.
13. Thompson Michael; Ellison Stephen, L.R.; Wood Roger *Pure Appl. Chem.* , 2002, **74**, 835-855.
14. Flemish Legislation on Soil Remediation (Vlarebo), 1996.

Table 1. Main characteristics of the ED-XRF systems.

Characteristics	Spectrace 9000	Canberra Packard	Spectro XEPOS	Spectro X-LAB 2000
Type of system	Portable	Transportable, Mobile lab	Bench top, Mobile lab	High performance, Mobile lab
Dimensions (bxhxd in cm)	Probe: 13x22x8	Probe: 27x5x27	60x32x69	95x106x71
Weight	Probe: 2 kg	Probe: 20 kg	50 kg	200 kg
Power supply	220 V AC or battery	220V AC or battery	220 V AC	220V AC
Sample chamber	1 sample	1 sample	12 samples	20 samples
X-ray source	Radioisotopes Fe^{55} , Cd^{109} , Am^{241}	Radioisotopes Fe^{55} , Cd^{109} , Am^{241}	Pd X-ray tube 50W	Pd X-ray tube 400W
Detector				
Cooling	None	Liquid N2	None	Liquid N2
Resolution	270 eV	170 eV	170 eV	150 eV
Signal optimalisation	-	-	3 targets polarized light	8 targets polarized light
	SOILS			
Applicationprogr.	FINE	None	TURBOQUANT	TURBOQUANT
	PARTICLES			
Qualification operator	Basic knowledge software	High skilled training	Both:* - basic - high skilled	Both:* - basic - high skilled
Measurement time	10 min (total)	10 min per isotope	15 min (total)	20 min (total)
Cost	± 55.000 euro	± 37.500 euro	± 55.000 euro	± 105.000 euro

* The access to the software can be limited by an authorization system by which only the basic operations can be entered.

Table 2. ICP-AES instrumental settings

Instrument settings	Nebuliser gas flow	0.55 l min ⁻¹
	Rf power	1400 W
	Plasma flow	20 l min ⁻¹
	Auxiliary flow	0.8 l min ⁻¹
Sample introduction	Nebuliser	Gem-cone
	Sample flow rate	1.5 ml min ⁻¹ with black/black tubing
	Spray chamber	Cyclonic
Measurement settings	Plasma view	Axial
	Mode	Peak height
Emission lines (nm)	Cu	324.744
	Zn	213.856
	Pb	220.353
	As	188.979
	Ni	231.604
	Cd	214.438
	Cr	205.552

Table 3. ED-XRF limits of detection

	Spectrace 9000	Canberra	Spectro	Spectro	Soil remediation		
	Fe 200 sec	Fe 600 sec	XEPOS	X-LAB 2000	values*		
	Cd 200 sec	Cd 600 sec			Type		
	Am 200 sec	Am 600 sec	15 min	20 min	I,II	III	IV
Zn (mg/kg)	68	90	2.7	1.8	600	1000	1000
Cu (mg/kg)	67	60	3	0.9	200	400	500
Pb (mg/kg)	49	90	2.7	1.8	200	700	1500
Ni (mg/kg)	86	86	3	2.1	100	470	550
Cd (mg/kg)	78	5	6	0.3	2	6	15
As (mg/kg)	43	37	3	1.8	45	110	200
Cr (mg/kg)	103	370	12	0.9	130	300	500
Hg (mg/kg)	50	90	4	3.0	10	15	20

* Soil remediation values according to Vlarebo; type I,II: agricultural area; type III: residential area; recreation area

Table 4. Relative measurement uncertainty for Zn and Pb in soil for the various ED-XRF systems in function of the sample pretreatment.

Instrument	Pretreatment	$s_{\text{measurement}}$		$\bar{x}$		U (n=3)	
		mg/kg		mg/kg		%	
		Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb
Field portable XRF	<i>In situ</i>	143	154	428	306	39	58
	Wet/sieved	94	64	316	193	34	39
	Dry/fine grounded	77	45	348	213	26	24
Transportable XRF	Wet/sieved	71	58	355	247	23	27
Bench top XRF	Wet/sieved	46	32	251	165	21	22
	Dry/fine grounded	71	50	371	211	22	27
High perform. XRF	Wet/sieved	50	34	254	167	23	23
	Dry/fine grounded	70	53	358	221	23	28
ICP-AES	Dry/fine grounded	61	53	350	198	20	31

whereby $s_{\text{measurement}}$ is the estimated measurement standard deviation and $\bar{x}$ the robust mean of the three replicate measurements.

Figure 1. Method comparison for the elements Zn and Pb by analyzing dried and fine grounded soil samples with the various ED-XRF systems.

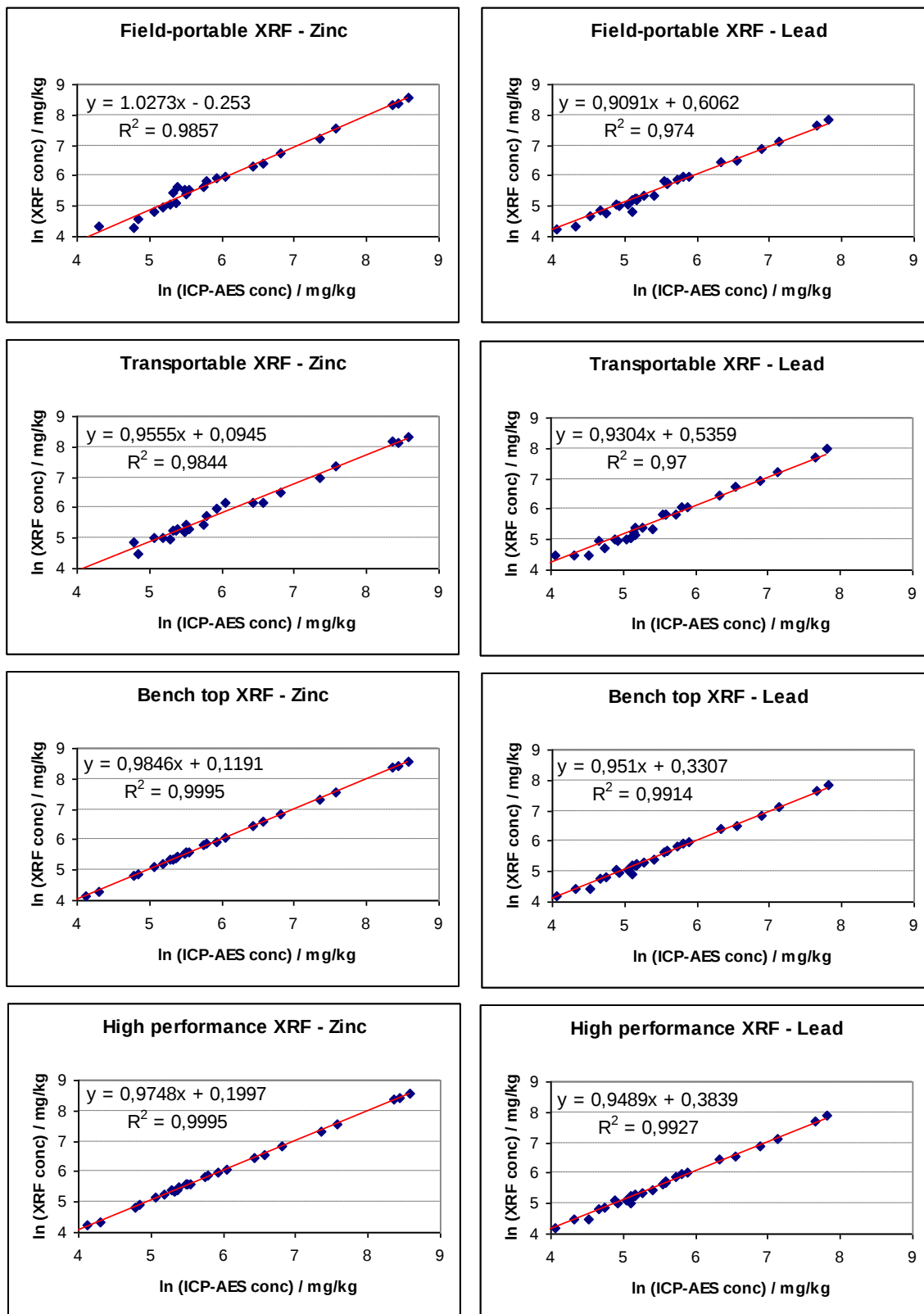


Figure 2. Experimental design for the estimation of the variances

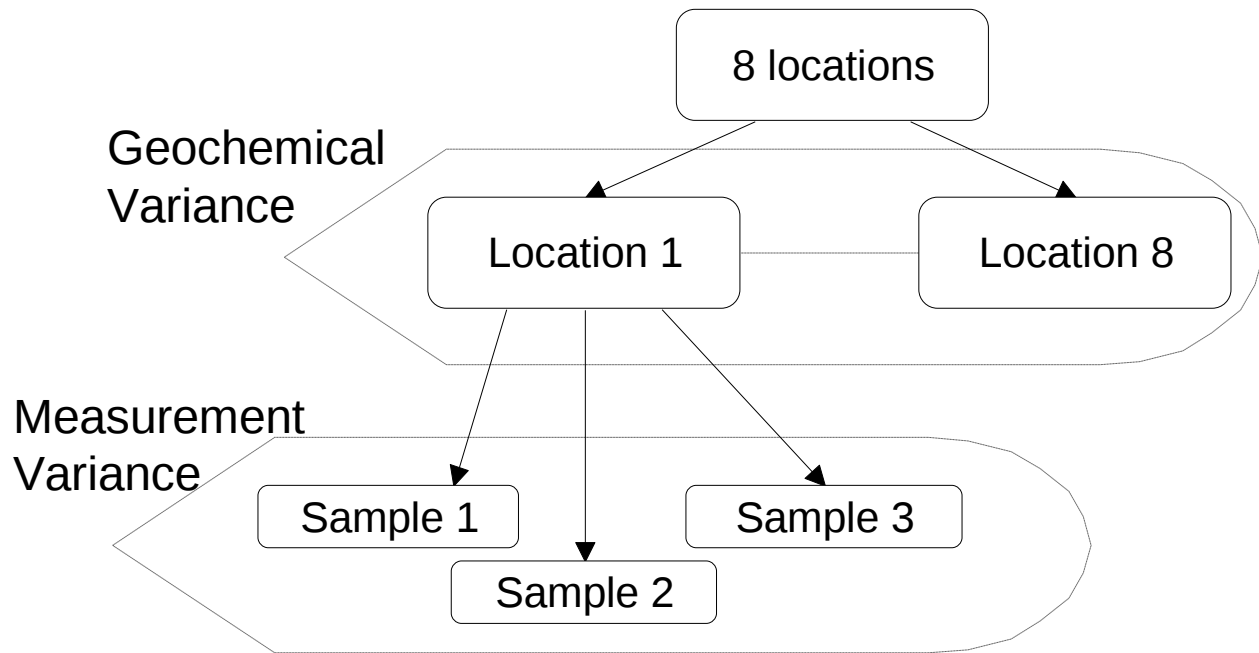


Figure 3. ANOVA charts for Zn and Pb in soil, showing the geochemical and measurement variance for the various ED-XRF systems in function of the sample pretreatment. (1) Field-portable XRF, *in situ*; (2) Field-portable XRF, wet/sieved; (3) Field-portable XRF, dry/fine grounded; (4) Transportable XRF, wet/sieved; (5) Bench top XRF, wet/sieved; (6) Bench top XRF, dry/fine grounded; (7) High performance XRF, wet/sieved; (8) High performance XRF, dry/fine grounded; (9) ICP-AES, dry/fine grounded.

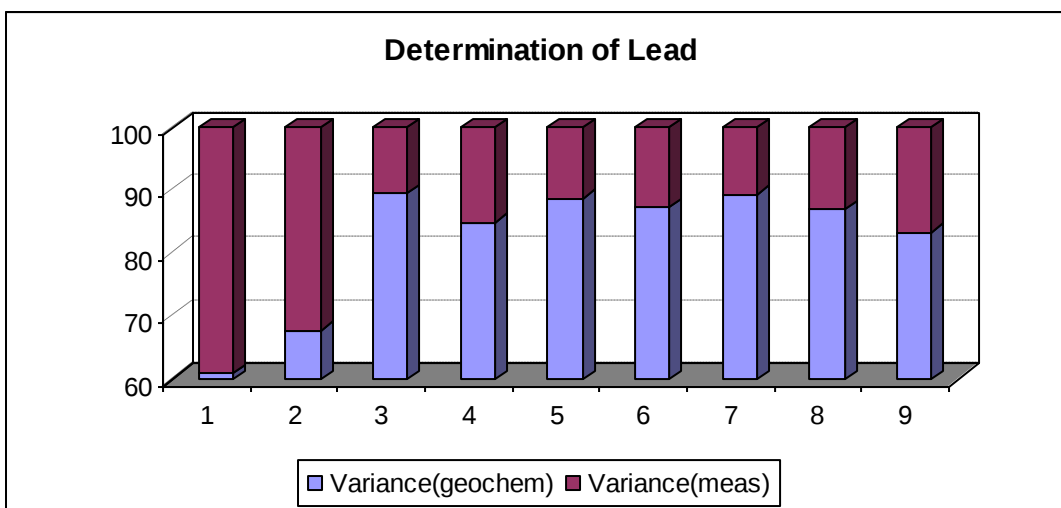
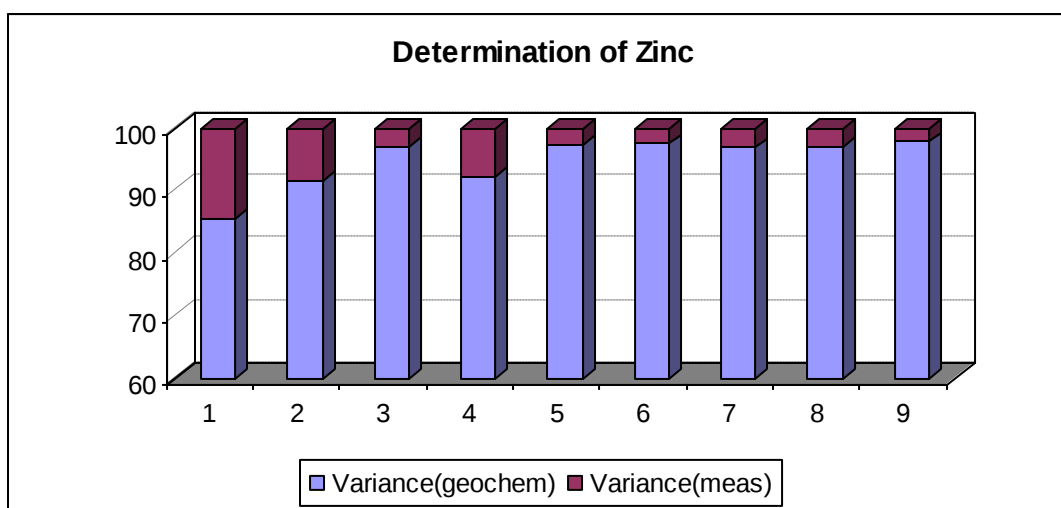
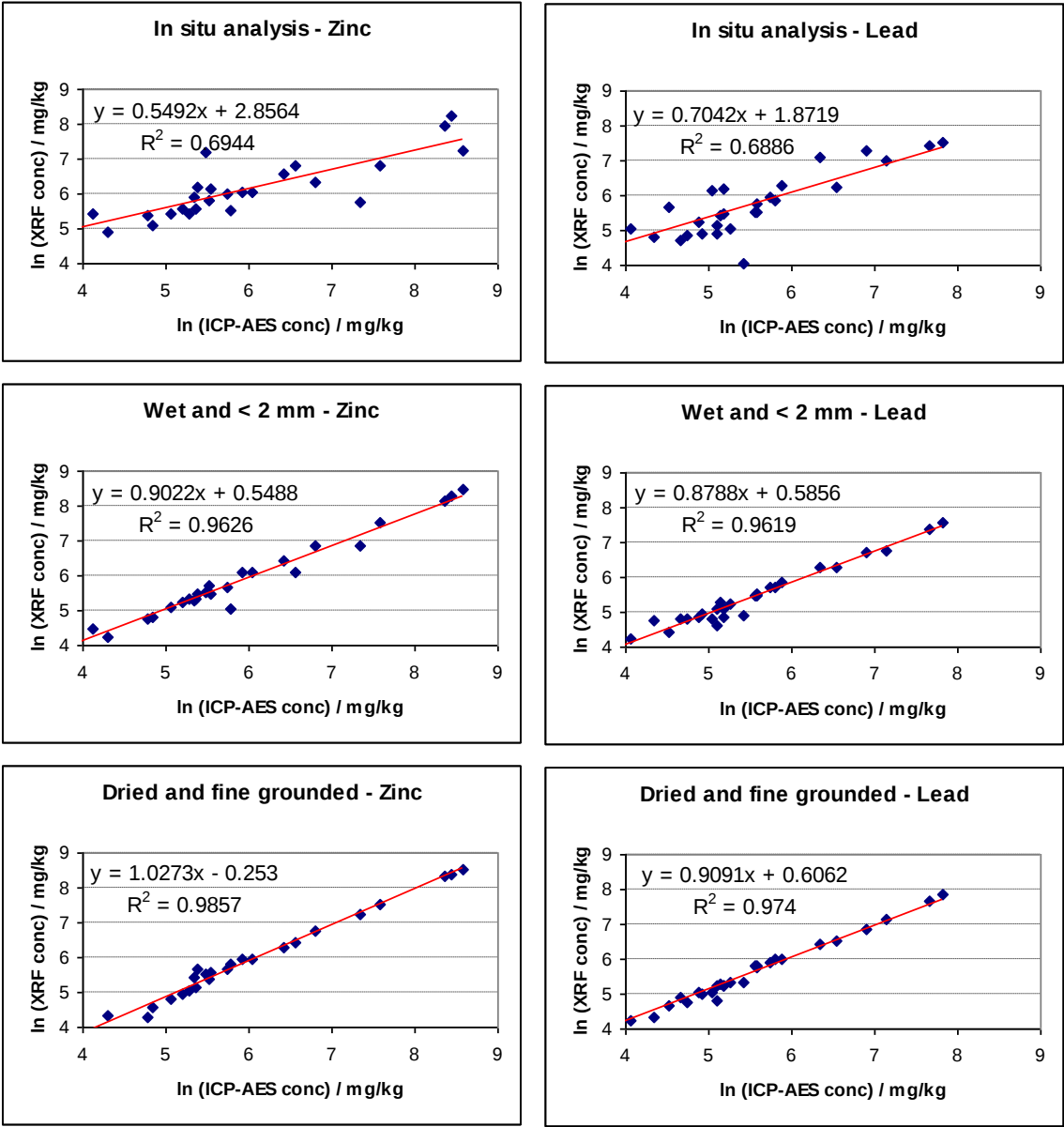


Figure 4. Method comparison for the elements Zn and Pb, measured with the field-portable ED-XRF, in function of the pretreatment.



Bijlage 2

Analyseresultaten Arseen

	ICP-AES (mg/kg ds)	ED-XRF (mg/kg)		ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)
20033302	3,5	8	20034494	4,5	3,2
20033303	9,4	12	20034495	5,9	6,2
20033304	3,9	9,3	20034496	16	15
20033306	<2	3,7	20034497	2,5	1,9
20033307	<2	3,9	20034498	6,9	4,9
20033308	5,4	5,3	20034499	3,4	< 2,6
20033309	7,2	<4	20034502	30	33
20033310	10	12	20034503	2,5	2,9
20034741	26	6,2	20034504	12	9,8
20034742	28	27	20034505	28	31
20034753	14	17	20034506	11	11
20034756	5,1	4,2	20034507	48	47
20034757	4,1	6,8	20034508	26	29
20035553	11	11	20034509	61	69
20035554	326	337	20034510	40	44
20035555	6	5,2	20034511	11	11
20035556	2,2	2,8	20034512	23	22
20035562	1190	1289	20034513	181	182
20035563	278	306	20034514	17	18
20035564	46	42	20034515	8,4	8,3
20036606	15	16	20034516	6,8	7,0
20036607	14	10	20034517	19	20
20036608	218	218	20034518	9,4	9,0
20036609	11	11	20035123	37	43
20036610	16	15	20035124	49	48
20036611	4,9	<15	20035125	206	215
20036612	24	22	20035133	72	78
20036613	30	27	20035134	53	54
20036614	18	17	20035135	7860	8163
20036615	34	23	20035136	222	230
20037022	7,8	8,9	20035232	112	111
20037024	14	12	20035233	16	18
20037025	11	12	20035234	70	72
20037026	73	72	20035328	23	25
20037027	26	22	20035329	12	16
20037028	6,7	5,8	20035330	11	14
20037030	12	9,9	20034905	27	26,9
20037035	6,4	4,3	20034906	678	671
20035908	20	13	20034907	368	381
20035909	27	24	20034908	432	415
20035910	72	55	20034909	122	129
20035911	57	53	20034910	59	52
20035912	21	22	20035057	11	15
20035913	23	17	20035058	6,4	9,1
20035914	14	6,5	20035059	13	16
20035915	16	<20	20035249	9,6	11
20035916	73	79	20035250	7,9	7,7
20035917	54	58	20035251	13	13
20035918	17	14	20035252	13	14
20035919	22	12			

Analyseresultaten **Cadmium**

	ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)		ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)
20033302	<0.5	< 2,9	20034494	0,52	< 2,9
20033303	0,61	< 2,9	20034495	0,78	< 2,9
20033304	<0.5	< 2,9	20034496	0,91	< 2,9
20033306	<0.5	< 2,9	20034497	0,64	< 2,9
20033307	<0.5	< 2,9	20034498	0,58	< 2,9
20033308	<0.5	< 2,9	20034499	<0.5	< 2,9
20033309	<0.5	< 2,9	20034502	0,72	< 2,9
20033310	<0.5	< 2,9	20034503	<0.5	< 2,9
20034741	0,55	< 2,9	20034504	3,7	4,1
20034742	61	76	20034505	3,7	3,4
20034753	1	< 2,9	20034506	1,5	< 2,9
20034756	0,58	< 2,9	20034507	4,2	4,3
20034757	< 0,5	< 2,9	20034508	1,4	< 2,9
20035553	0,8	< 2,9	20034509	6,6	7,2
20035554	8,4	8,5	20034510	9,7	10
20035555	< 0,5	< 2,9	20034511	1,5	< 2,9
20035556	1,3	< 2,9	20034512	16	19
20035562	39	41	20034513	19	21
20035563	5	4,9	20034514	2,7	< 2,9
20035564	1,1	< 2,9	20034515	1,7	< 2,9
20036606	<0.5	< 2,9	20034516	1,2	< 2,9
20036607	<0.5	< 2,9	20034517	0,53	< 2,9
20036608	47	52	20034518	1,3	< 2,9
20036609	<0.5	< 2,9	20035123	9,4	11
20036610	2,3	< 2,9	20035124	1,7	< 2,9
20036611	3,4	3,8	20035125	4,4	5
20036612	1,7	< 2,9	20035133	1,9	< 2,9
20036613	7,1	7,4	20035134	0,95	< 2,9
20036614	6,1	6,2	20035135	12	44,3
20036615	22	25	20035136	<0.5	< 2,9
20037022	0,62	< 2,9	20035232	<0.5	< 2,9
20037024	<0.5	< 2,9	20035233	1,1	< 2,9
20037025	0,73	< 2,9	20035234	0,75	< 2,9
20037026	1,3	< 2,9	20035328	1,3	< 2,9
20037027	1,2	< 2,9	20035329	<0.5	< 2,9
20037028	<0.5	< 2,9	20035330	0,58	< 2,9
20037030	0,95	< 2,9	20034905	0,83	< 2,9
20037035	0,69	< 2,9	20034906	4	5,9
20035908	2	< 2,9	20034907	<0.5	< 2,9
20035909	2,2	< 2,9	20034908	2,5	3,2
20035910	18	14	20034909	0,94	< 2,9
20035911	16	19	20034910	1,3	< 2,9
20035912	2,4	< 2,9	20035057	0,62	< 2,9
20035913	2	3,3	20035058	0,53	< 2,9
20035914	1,6	< 2,9	20035059	0,83	< 2,9
20035915	0,7	< 2,9	20035249	0,99	< 2,9
20035916	18	20	20035250	1	< 2,9
20035917	16	19	20035251	2,4	< 2,9
20035918	2	3,1	20035252	0,75	< 2,9
20035919	1,6	5,1			

Analyseresultaten **Chroom**

	ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)		ICP-AES (mg/kg ds)	ED-XRF (mg/kg ds)
20033302	72	90	20034494	132	156
20033303	58	84	20034495	13	25
20033304	32	41	20034496	48	65
20033306	23	35	20034497	241	268
20033307	26	41	20034498	154	182
20033308	25	43	20034499	295	321
20033309	34	56	20034502	80	61
20033310	140	186	20034503	16	29
20034741	20	28	20034504	80	99
20034742	127	144	20034505	88	114
20034753	88	103	20034506	34	42
20034756	29	86	20034507	101	139
20034757	30	46	20034508	19	35
20035553	51	73	20034509	114	139
20035554	162	220	20034510	168	198
20035555	22	114	20034511	143	151
20035556	16	40	20034512	41	57
20035562	24	33,9	20034513	36	51
20035563	36	40,9	20034514	79	96
20035564	93	113	20034515	66	79
20036606	69	85	20034516	20	45
20036607	58	85	20034517	14	30
20036608	95	107	20034518	53	92
20036609	69	81	20035123	47	63
20036610	87	90	20035124	17	35
20036611	19	49	20035125	88	110
20036612	18	22	20035133	39	54
20036613	46	54	20035134	35	49
20036614	45	59	20035135	62	83
20036615	142	156	20035136	18	35
20037022	50	96	20035232	20	33
20037024	39	74	20035233	34	52
20037025	48	85	20035234	22	35
20037026	64	103	20035328	29	51
20037027	110	129	20035329	25	48
20037028	48	69	20035330	28	35
20037030	54	79	20034905	27	45
20037035	53	87	20034906	41	63
20035908	1470	2330	20034907	48	69
20035909	6550	9340	20034908	52	67
20035910	134	146	20034909	39	50
20035911	81	136	20034910	84	47
20035912	65	142	20035057	23	36
20035913	56	123	20035058	19	28
20035914	1460	1570	20035059	19	38
20035915	7100	6570	20035249	26	43
20035916	142	163	20035250	24	41
20035917	84	123	20035251	35	54
20035918	63	78	20035252	25	49
20035919	55	70			

Analyseresultaten **Koper**

	ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)		ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)
20033302	39	46	20034494	4,8	7,6
20033303	20	24	20034495	9,5	14
20033304	7,5	12	20034496	18	24
20033306	2	4,8	20034497	5,4	8,0
20033307	6	11	20034498	3,7	6,8
20033308	17	20	20034499	6,7	9,5
20033309	62	65	20034502	3,2	8,4
20033310	15	18	20034503	1,9	3,4
20034741	21	23	20034504	27	30
20034742	3400	3004	20034505	157	175
20034753	27	30	20034506	29	33
20034756	206	131	20034507	462	483
20034757	4,7	7,4	20034508	588	600
20035553	42	40	20034509	92	101
20035554	1640	1746	20034510	113	119
20035555	11	15	20034511	91	103
20035556	76	54	20034512	109	120
20035562	103	111	20034513	2590	2709
20035563	48	54	20034514	175	166
20035564	127	126	20034515	95	74
20036606	8,3	12	20034516	15	17
20036607	44	46	20034517	4,8	7,9
20036608	493	466	20034518	11	13
20036609	20	24	20035123	35	38
20036610	131	128	20035124	9,3	12
20036611	5,2	7,1	20035125	455	483
20036612	9,5	12	20035133	24	29
20036613	40	42	20035134	15	18
20036614	45	49	20035135	1400	2054
20036615	1420	1462	20035136	13	17
20037022	45	45	20035232	11	14
20037024	35	42	20035233	10	13
20037025	42	47	20035234	14	14
20037026	147	169	20035328	17	20
20037027	70	85	20035329	9,8	13
20037028	169	188	20035330	11	14
20037030	58	65	20034905	38	43
20037035	116	133	20034906	484	432
20035908	7610	9170	20034907	47	54
20035909	903	1620	20034908	270	247
20035910	413	200	20034909	27	29
20035911	901	408	20034910	74	72
20035912	398	621	20035057	40	42
20035913	430	484	20035058	30	36
20035914	7580	8230	20035059	31	34
20035915	1040	1080	20035249	42	43
20035916	2210	1370	20035250	40	45
20035917	737	772	20035251	230	237
20035918	375	401	20035252	35	38
20035919	407	400			

Analyseresultataten **Lood**

	ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)		ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)
20033302	64	71	20034494	11	8,5
20033303	138	148	20034495	37	38
20033304	21	22	20034496	48	52
20033306	8	8,7	20034497	14	11
20033307	12	12	20034498	11	9,8
20033308	132	150	20034499	36	38,6
20033309	784	834	20034502	11	10,6
20033310	14	18	20034503	8,6	5,8
20034741	59	64	20034504	263	295
20034742	1920	1962	20034505	132	153
20034753	40	40	20034506	91	100
20034756	60	69	20034507	133	142
20034757	17	19	20034508	66	66
20035553	55	51	20034509	196	224
20035554	4800	4699	20034510	139	159
20035555	54	52	20034511	48	55
20035556	52	59	20034512	684	743
20035562	137	155	20034513	1260	1286
20035563	52	58	20034514	163	177
20035564	329	344	20034515	128	137
20036606	22	17	20034516	52	55
20036607	60	53	20034517	32	31
20036608	15400	15060	20034518	26	29
20036609	50	40	20035123	49	42
20036610	359	356	20035124	30	21
20036611	9180	9817	20035125	68	66
20036612	350	346	20035133	45	39
20036613	225	222	20035134	41	37
20036614	226	222	20035135	2550	2460
20036615	2350	2341	20035136	55	51
20037022	59	71	20035232	33	32
20037024	119	126	20035233	34	36
20037025	111	111	20035234	50	46
20037026	405	442	20035328	47	46
20037027	726	674	20035329	26	26
20037028	330	390	20035330	41	43
20037030	261	269	20034905	134	155
20037035	414	410	20034906	7050	6907
20035908	1080	845	20034907	30	32
20035909	8280	6740	20034908	4740	4425
20035910	371	357	20034909	165	171
20035911	831	824	20034910	420	423
20035912	904	928	20035057	41	30
20035913	1660	804	20035058	41	32
20035914	1080	1100	20035059	51	36
20035915	11900	10400	20035249	17	18
20035916	399	426	20035250	19	18
20035917	818	871	20035251	70	71
20035918	811	846	20035252	15	15
20035919	1030	957			

Analyseresultaten **Nikkel**

	ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)		ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)
20033302	13	17	20034494	11	9,2
20033303	16	16	20034495	7,6	7,7
20033304	6,7	7,5	20034496	20	19
20033306	6,1	8,3	20034497	15	13
20033307	4,5	< 5,2	20034498	10	8,9
20033308	12	11	20034499	10	7,0
20033309	15	15	20034502	9,6	10,2
20033310	35	37	20034503	5,5	< 5,2
20034741	8,5	8,8	20034504	19	19
20034742	106	108	20034505	23	28
20034753	30	30	20034506	13	13
20034756	13	16	20034507	108	116
20034757	8,3	9,4	20034508	11	9,2
20035553	21	21	20034509	30	35
20035554	76	84	20034510	40	44
20035555	5,2	< 5,2	20034511	76	83
20035556	5,7	5,3	20034512	26	28
20035562	8,1	9,0	20034513	71	67
20035563	17	17	20034514	37	42
20035564	51	54	20034515	26	26
20036606	21	23	20034516	6,3	5,3
20036607	29	27	20034517	4,1	< 5,2
20036608	105	116	20034518	15	14
20036609	18	19	20035123	130	138
20036610	52	53	20035124	57	58
20036611	5,3	10,40	20035125	102	109
20036612	6,5	7,1	20035133	30	32
20036613	19	20	20035134	8,6	7,2
20036614	14	14	20035135	389	455
20036615	134	139	20035136	6,8	6,8
20037022	24	25	20035232	5,5	5,3
20037024	19	19	20035233	8,7	6,3
20037025	17	16	20035234	9,2	6,1
20037026	30	32	20035328	8,3	8,5
20037027	24	25	20035329	7,4	7,8
20037028	26	30	20035330	6,3	6,0
20037030	31	32	20034905	13	11
20037035	33	38	20034906	14	16
20035908	4020	3310	20034907	10	7,9
20035909	2200	3620	20034908	14	14
20035910	39	41	20034909	4,8	3,1
20035911	56	64	20034910	15	11
20035912	68	101	20035057	5,6	2,7
20035913	56	63	20035058	6,7	5,3
20035914	2840	2820	20035059	6,4	5,8
20035915	2290	2370	20035249	6,9	5,2
20035916	44	47	20035250	7,1	5,9
20035917	56	65	20035251	16	15
20035918	68	82	20035252	5,9	< 5,2
20035919	56	60			

Analyseresultaten **Zink**

	ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)		ICP-AES (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)
20033302	258	276	20034494	52	19
20033303	163	177	20034495	66	42
20033304	37	44	20034496	106	85
20033306	11,0	16	20034497	21	23
20033307	22,0	28	20034498	38	18
20033308	142	133	20034499	27	11
20033309	45	51	20034502	30	37
20033310	66	66	20034503	35	13
20034741	767	685	20034504	557	566
20034742	4830	5081	20034505	568	546
20034753	163	129	20034506	290	265
20034756	125	118	20034507	251	219
20034757	39	28	20034508	40	33
20035553	208	179	20034509	708	689
20035554	1750	1756	20034510	586	590
20035555	37	28	20034511	121	134
20035556	122	123	20034512	1090	1089
20035562	80	85	20034513	7560	7609
20035563	97	74	20034514	530	539
20035564	164	146	20034515	323	307
20036606	60	54	20034516	83	56
20036607	101	100	20034517	70	20
20036608	4820	4562	20034518	91	85
20036609	936	946	20035123	668	648
20036610	1210	1165	20035124	364	330
20036611	40	24	20035125	383	380
20036612	203	199,1	20035133	157	142
20036613	525	518	20035134	78	72
20036614	431	429	20035135	315	381
20036615	2590	2731	20035136	35	30
20037022	213	217	20035232	30	23
20037024	217	215	20035233	77	72
20037025	228	207	20035234	45	41
20037026	882	925	20035328	101	100
20037027	589	607	20035329	54	54
20037028	176	187	20035330	49	45
20037030	298	304	20034905	123	116
20037035	421	433	20034906	881	780
20035908	341	335	20034907	78	69
20035909	504	592	20034908	467	412
20035910	440	376	20034909	77	52
20035911	1420	1320	20034910	185	132
20035912	911	1140	20035057	47	36
20035913	865	875	20035058	52	45
20035914	352	338	20035059	97	85
20035915	444	443	20035249	43	33
20035916	434	432	20035250	42	34
20035917	1350	1460	20035251	181	166
20035918	851	884	20035252	34	25
20035919	759	773			