

Metten van metalen in waterbodems met een mobiele XRF

Sinds 2006 wordt in Nederland geëxperimenteerd met het gebruik van een mobiele X-Ray Fluorescence oftewel röntgenfluorescentie, een techniek waarmee op een niet-destructieve manier elementgehalten kunnen worden bepaald. Op zich is XRF geen nieuwe techniek. Het nieuwe aan de mobiele XRF is dat het een draagbaar apparaat is dat kan worden meegenomen in het veld. Zo kunnen grond- en baggermonsters ter plekke worden geanalyseerd.

In Nederland is de mobiele XRF voor het eerst ingezet bij bodemsaneringen in De Kempen*. Daar kunnen binnen één tot drie minuten metingen worden verricht tegen een kostprijs van ongeveer zes euro per monster. De resultaten in landbodems waren boven verwachting en gaven aanleiding om een eerste inventarisatie uit te voeren voor waterbodems. Uit onderhavig onderzoek blijkt dat het gebruik van een mobiele XRF in de waterbodem dezelfde mogelijkheden biedt als in de landbodem, mits gecorrigeerd wordt voor het vochtgehalte.

De mobiele XRF kan vooral nuttig zijn als aanvullende bemonsteringstechniek op locaties waar één of meerdere metalen, die voldoende nauwkeurig kunnen worden gemeten met XRF, indicatief zijn voor de verontreinigingsgraad. Dat is niet alleen op locaties waar metalen zelf het probleem vormen, maar bijvoorbeeld ook als het zinkgehalte is gecorreleerd aan gehalten van andere typen probleemstoffen (bijvoorbeeld PCB en PAK). Op basis van een beperkt aantal reguliere analyses kan goedkoop en snel een veel hogere meetdichtheid worden bereikt. Dit verhoogt de betrouwbaarheid van verontreinigingscontouren op saneringslocaties of bodemkwaliteitskaarten. Mobiele XRF kan ook helpen bij het selecteren van (de meest verontreinigde) monsters voor bioassays en veldinventarisaties of bij het bepalen of aan de saneringsdoelstelling is voldaan.

Hoe werkt röntgenfluorescentie? Ieder atoom (lees: element) in een bodemmonster produceert karakteristieke röntgenstralen wanneer het bestraald wordt met hoog

energetische fotonen (röntgen- of gammastralen). De geëmitteerde röntgenstraling is een soort chemische vingerafdruk: uniek voor ieder element. Het gaat om een echte totaal-element-meting, hetgeen voor de meeste elementen bijna vergelijkbaar is met de reguliere koningswaterextractie zoals wordt toegepast in de geaccrediteerde laboratoria. Verder gaat het om een oppervlaktetechniek die tot beperkte diepte het monster analyseert. Een homogeen monster is dus belangrijk.

De nieuwste mobiele XRF-apparaten hebben geen röntgenbron, maar zijn uitgerust met een röntgenbuis. Als het apparaat uitstaat, wordt geen radioactieve straling uitgezonden. Dit heeft als voordeel dat het apparaat door iedereen getransporteerd mag worden. Om het apparaat te mogen gebruiken, is een diploma (stralingshygiëne niveau 5A) vereist.

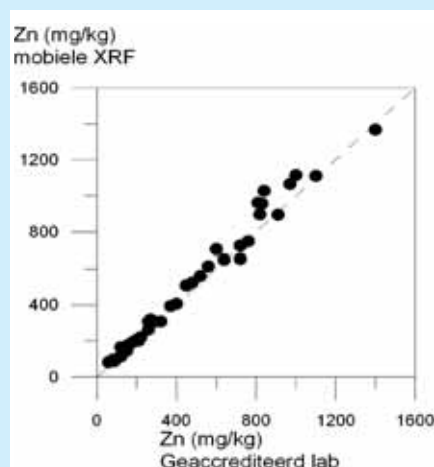
Om te bepalen of de mobiele XRF geschikt is voor de beoogde toepassingen, heeft Rijkswaterstaat in het kader van het innovatieprogramma WINN opdracht gegeven aan GeoConnect om de prestatiekenmerken van een mobiele XRF op waterbodemmonsters vast te stellen. In oktober 2007 zijn 50 monsters met een sterk variërende samenstelling (nat en droog, zout en zoet, kleiig, venig en zandig, sterk en licht verontreinigd) en geografisch over Nederland verdeeld handmatig gemengd en geanalyseerd met de mobiele XRF. Daarna zijn 40 van de 50 monsters geanalyseerd in een geaccrediteerd laboratorium met een reguliere laboratoriummethode (koningwaterextractie gevolgd door ICP-analyse).

Het geaccrediteerde laboratorium heeft de gedroogde monsters teruggestuurd. De gedroogde waterbodemmonsters zijn nogmaals gemeten met de XRF. Er is een breder pakket gemeten dan de standaardmetalen. Verder zijn vochtgehalte, macro-ionen, pH, organisch stofgehalte en korrelgrootteverdeling bepaald.

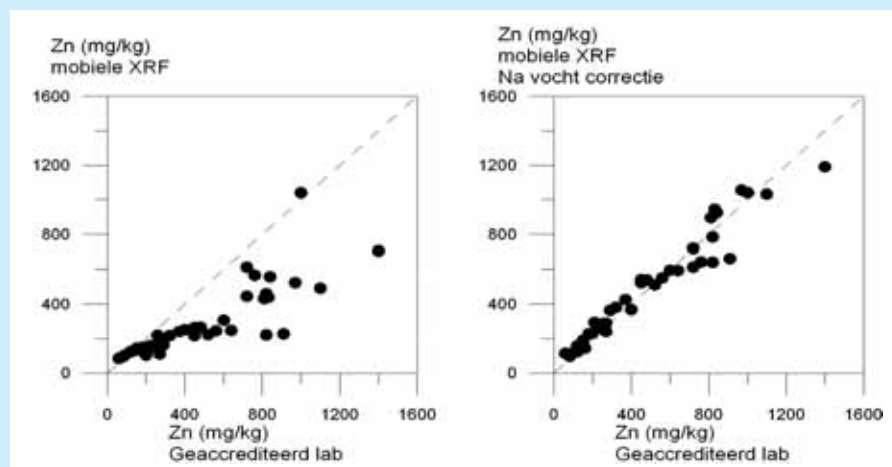
Waar het uiteindelijk om gaat bij de resultaten is of de XRF en de reguliere analyses vergelijkbare resultaten opleveren, maar dat is de laatste stap. Voordat naar dit verband wordt gekeken, zijn eerst de volgende prestatiekenmerken vastgesteld:

- De aantoonbaarheidsgrenzen van de mobiele XRF voor As, Pb en Zn liggen onder de achtergrondwaarden. Voor Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Sn en V zijn de aantoonbaarheidsgrenzen laag genoeg om de gemeten gehalten te toetsen aan de interventiewaarden. Hg en Cd zijn pas boven de interventiewaarde meetbaar;
- De nauwkeurigheid van de meeste elementen (Zn, Pb, Ba, V, As en Ni) voldoet geheel of nagenoeg geheel aan de eisen die AP-04 stelt aan de nauwkeurigheid. De nauwkeurigheid van de overige metalen is enigszins afwijkend. Door een toepassingsspecifieke kalibratie te maken, kan de nauwkeurigheid sterk verbeterd worden;
- De precisie is bepaald aan de hand van duplobepalingen van de waterbodemmonsters. De precisie varieert van circa vijf procent tot circa 20 procent. Dit komt overeen met de precisie van de geaccrediteerde laboratoria, waarbij de heterogeniteit van het monster in beschouwing wordt genomen.

Afb. 1: Zinkgehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus zinkgehalten bepaald met mobiele XRF (op gedroogde waterbodemmonsters).



Afb. 2: Links (2a) zinkgehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus zinkgehalten bepaald met de mobiele XRF (op ongedroogde waterbodemmonsters). Rechts (2b) zinkgehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium versus zinkgehalten bepaald met de mobiele XRF (na vochtcorrectie op ongedroogde waterbodemmonsters).





Gelijkwaardigheidsonderzoek

Het gelijkwaardigheidsonderzoek is zowel uitgevoerd voor de gedroogde als de 'veldvochtige' waterbodemmonsters. Voor de elementen Hg, Cd, V, Mo en Se kon geen lineaire regressie worden uitgevoerd, omdat te weinig meetgegevens beschikbaar waren (gehalten veelal lager dan de aantoonbaarheidsgrens). De gehalten Zn, Pb, Cu en As die met de mobiele XRF bepaald zijn op gedroogde waterbodemmonsters, verschillen niet of nauwelijks van de gehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium. Ter illustratie zijn de meetresultaten van zink op de gedroogde waterbodemmonsters in afbeelding 1 weergegeven.

De gehalten Ba, Cr, Ni en Sn die met de mobiele XRF bepaald zijn op gedroogde waterbodemmonsters, verschillen wel significant van de gehalten bepaald in het geaccrediteerde laboratorium. Van Ba, Ni en Cr is bekend dat ze slecht oplossen in koningswater (geaccrediteerd lab). Hierdoor meet het geaccrediteerde laboratorium minder Ba, Ni en Cr dan in werkelijkheid in de monsters aanwezig is. Met de mobiele XRF worden de 'werkelijke' gehalten Ba, Ni en Cr gemeten. De verschillen voor Sn zijn nog niet te verklaren.

Vochtgehalten groter dan 20 tot 30 procent hebben een storend effect op de elementanalyse met de mobiele XRF. Met een toenemend vochtgehalte nemen de gemeten elementgehalten af. Ter illustratie zijn de meetresultaten van zink op de ongedroogde waterbodemmonsters in afbeelding 2a weergegeven.

Indien het vochtgehalte bekend is, kan hiervoor goed gecorrigeerd worden. Ter illustratie zijn de meetresultaten van zink op de ongedroogde waterbodemmonsters, maar met vochtcorrectie, in afbeelding 2b weergegeven. Op basis van de beschikbare meetgegevens was het alleen mogelijk om een vochtcorrectie voor Zn, Pb, Cu en As uit te voeren. De gehalten Zn, Pb, Cu en As bepaald met de mobiele XRF op de ongedroogde waterbodemmon-

sters, na vochtcorrectie, verschillen niet of nagenoeg niet van de gehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium. Er zijn mobiele vochtgehaltesensoren te koop waarmee vochtgehalten van waterbodems ter plekke kunnen worden geanalyseerd. Behalve naar het vochtgehalte is ook onderzoek verricht naar andere mogelijke storende effecten van de waterbodemmatrix. Op basis van multiple regressie (organisch stof, lutum, korrelgrootte, pH en macro-ionen) blijken er geen aanwijzingen te zijn dat de elementanalyses verricht met de mobiele XRF matrixafhankelijk zijn.

Bruikbaar?

De mobiele XRF is een veelbelovende techniek voor waterbodemonderzoek: niet-destructief, analyse kan in het veld plaatsvinden, snel (één tot drie minuten) en goedkoop (zes euro per monster). Daar staat tegenover dat de XRF voor een beperkt aantal elementen kan worden ingezet en dat dit onderzoek heeft aangetoond dat de XRF gevoelig is voor het vochtgehalte van een monster. Correctie hiervoor is echter mogelijk. Op basis van dit onderzoek wordt geconcludeerd dat de gehalten van Zn, Pb, Cu en As met de mobiele XRF, na vochtcorrectie, goed bepaald kunnen worden. Op basis van de beschikbare onderzoeksgegevens kan dit voor de elementen Cr, Ba, Ni, Sn, V, Mo en Se nog niet worden beoordeeld.

Vanwege het feit dat alleen een beperkt aantal anorganische verontreinigingen kan worden gemeten, is een mobiele XRF vooral bruikbaar in vervolgonderzoeken, waarin de metalen die goed met de XRF kunnen worden gemeten als indicator kunnen worden gebruikt. Te denken valt aan:

- het karteren van verontreinigingen om de contouren van de verontreiniging goed in beeld te brengen
Het betrouwbaar karteren van verontreinigingen vraagt om een hoge monsterdichtheid en brengt bij gebruik van de reguliere analysemethoden enorme kosten met zich mee. XRF kan worden ingezet als op de betreffende locatie een relatie kan

worden gelegd tussen de XRF-metingen en de bepalende (beschikbare) verontreinigingsgehalten. Dat kan dus ook op locaties waar organische verontreinigingen het probleem vormen, maar waar bijvoorbeeld zink is gerelateerd aan de organische verontreinigingen;

- het doen van validatieonderzoek op dynamische locaties om te bepalen of de reeds vastgestelde contouren in bijvoorbeeld een hoogwater nog kloppen;
- het selecteren van monsters voor bioassays en veldinventarisaties. Het komt regelmatig voor dat monsters die geselecteerd zijn op veronderstelde ernstig verontreinigde locaties, achteraf toch niet zo ernstig verontreinigd blijken te zijn. Met een mobiele XRF kan ter plekke bepaald worden of het een geschikt monster is;
- het bepalen of aan het saneringsresultaat is voldaan.

Aannemers worden steeds vaker afgerekend op de kwaliteit van de gesaneerde waterbodem in plaats van op de dikte van de weg te baggeren laag. Afrekenen op waterbodemkwaliteit vraagt echter veel analyses achteraf. XRF zou dat veel goedkoper en/of betrouwbaarder kunnen maken.

In landbodemonderzoek in De Kempen valt de mobiele XRF niet meer weg te denken. De succesfactor in De Kempen was de inzet van de mobiele XRF in diverse pilotprojecten. Het doel hiervan was de prestatiekenmerken goed vast te stellen, de meerwaarde inzichtelijk te maken en draagvlak te creëren bij alle actoren. Ook voor waterbodems zou het uitvoeren van pilotprojecten nuttig zijn. Naast validatie en het creëren van draagvlak kunnen in pilots ook kennishiaten worden opgevuld:

- een waterbodemspecifieke kalibratie maken om de elementgehalten in waterbodems sneller te bepalen;
- een mobiele vochtgehaltesensor testen of deze geschikt is om vochtgehalten in waterbodems mee te meten ten behoeve van de vochtcorrectie;
- uitzoeken wat de oorzaak is van afwijkende gehalten Ba, Cr, Ni en Sn gemeten met de mobiele XRF ten opzichte van het geaccrediteerde laboratorium;
- waterbodemmonsters verzamelen met hogere gehalten Cr, Ni, Sn, V, Mo en Se, zodat voor deze ook onderzocht kan worden of de mobiele XRF gelijkwaardig is met het geaccrediteerde laboratorium.

Nikolaj Walraven (GeoConnect)

Leonard Osté (Deltares)

Piet den Besten (Rijkswaterstaat/Waterdienst)

Walraven N. (2007). Onderzoek naar de mogelijkheid om gehalten Pb, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Ni, Cr, Mo, Ba, Sn, V en Se te meten in waterbodems met behulp van röntgenfluorescentie. GeoConnect. Rapport GC 12-2007.

* Sinds medio 2007 is het gebruik van een mobiele XRF in de Kempen verplicht om de voortgang van een zinkassen-sanering te monitoren. Sinds begin dit jaar wordt het apparaat daar ook toegestaan om nader onderzoek te verrichten.