# שימוש במכשיר XRF נייד לאנאליזה של זיהומי קרקעות במתכות כבדות

ירון רוזנברג



ציוד לבקרת חומרים ותהליכים: ייעוץ, התאמה, שיווק, ותמיכה טכנית.

#### שיקום קרקעות אושר בק. טרומית

מאת <del>חדשות הסביבה •</del> יוני 5, 2008 20:16 • עדכון אחרון: מרץ 17, 2009 2:51

נוכח תמיכת הממשלה, אושר בקריאה טרומית החוק שאמור לתת מענה לבעיית הקרקעות המזוהמות. המזהמים יהיו אחראים, תוקם קרן לשיקום קרקעות, קרקעות ייבדקו וישוקמו לפני שיאושרו בנייה



מליאת הכנסת אישרה אתמול (ד") בקריאה טרומית את הצעת הצעת חוק שיקום קרקעות מזוהמות המספקת לראשונה מענה כולל לטיפול באחת מהבעיות הסביבתיות החמורות בארץ. ההצעה התקבלה ברוב של 12 בעד, ללא מתנגדים וללא נמנעים.

אישור הצעת החוק התקבל לאחר שהיא זכתה לתמיכת הממשלה בהחלטת ועדת השרים לענייני חקיקה ביום ראשון שעבר. בתוך כך הודיע השר להגנת הסביבה כי משרדו מגבש בימים אלה הצעת חוק ממשלתית לשיקום זיהום קרקעות. יו"ר ועדת הפנים והגנת הסביבה, ח"כ פינס, שהוא גם יוזם החוק, התחייב כי לא יקדם את הצעת החוק הפרטית עד אשר זו הממשלתית תהיה מוכנה.

ליוזמת החוק של פינס הצטרפו חברי הכנסת דב חנין, משה גפני, מיכאלר מלכיאור ודני יתום, וכן נאדיה חילו, יוסי ביילין, איתן כבל ומיכאל נודלמן. לאחר האישור בקריאה טרומית מסר פינס כי "המדובר בהצעת חוק אסטרטגית מרחיקת לכת, שתהיה הדבר הבא בחקיקה הסביבתית עם השלמת חוק חוק אויר נקי".

#### עשרות שנות זיהום

במשך עשרות שנים זוהמו אלפי דונמים של קרקעות שמהוות מפגע בריאותי-סביבתי ולא ניתן לעשות בהן שימוש. את הצעת החוק ניסחה עמותת אדם טבע ודין. מנכ"ל העמותה, עו"ד ציפי איסר-איציק, מסבירה כי זיהום קרקעות על ידי חומרים מסוכנים הפך בשנים האחרונות לאחד המפגעים הסביבתיים הקשים ביותר בקנה מידה ארצי.

הנחיות לשימוש בספקטרומטר XRF נייד להגדרת ריכוז חומרים באדמות ומשקעים

Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment

(1) Covers field screening
Field studies indicate
variability in contaminate
concentration over small
distances greatly exceeds
instrument variability.

Therefore it is used for site characterization by a large number of measurements, which is better than a small number of measurements by sample removal and laboratory analysis

בדיקת-סקר. מחקרי שדה מצביעים על שונות רבה בריכוז מזהמים על-פני שטח קטן עקב שונות רבה במכשירים. לכן אפיון אתר צריך להעשות ע"י ביצוע מספר רב של בדיקות, דבר שהוא עדיף על-פני ביצוע מספר מועט של בדיקות ע"י נטילת דוגמאות וביצוע בדיקות מעבדתיות.

- (2) Covers prepared samples
  - Remove large objects / debris
  - Homogenize
  - Dry
  - Grind
  - Sieve
  - Sample cup

#### 2. כוללת הכנת דוגמאות:

- טול אוביקטיםגדולים/פסולת
- בצע הומוגניזציה
  - ויבש ■
  - כתוש
    - ַ נפה
  - כוסית דגימה

#### EPA Method 6200 .1

- (3) Method provides basic quality assurance methods, including calibration verification, determination of instrument precision, accuracy and analytical analysis
- (4) Method recognizes some FP-XRF instruments do not require site-specific calibration by the operator. Factory calibration provides appropriate data quality
- מספקות הנחיות EPA 6200 .3 אבטחת איכות בסיסית כולל אימות הכיול, הגדרות של דיוק המיכשור, ודיוק האנאליזה.
- 4. ה- 6200 EPA מכירה בכך שמכשירי FP-XRF מסוימים לא דורשים כיול ספציפי לאתר ע"י המפעיל. הכיול במפעל מספק אבטחת איכות מספקת של הנתונים

(5) Method recommends that a minimum 5% of all samples tested by FP-XRF be confirmed by outside laboratory using a total digestion EPA reference method

5. הנחיות ה-6200 הנחיות ה-5% ממליצות על כך שלפחות 5% מכל הדוגמאות שנבדקו במכשיר FP-XRF יאושרו ע"י מעבדה חיצונית המשתמשת בכלל ההנחיות של ה- EPA

מכשיר ה- XRF הנייד של NITON עונה במלואן על כל הדרישות הנ"ל.

# 26 Elements covered by 6200

Ag **	Cr **	Мо	Sn	Zn
As **	Cu	Ni	Sr	Zr
Ba **	Fe	Pb **	Th	
Ca	Hg **	Rb	Ti	
Cd **	K	Sb	TI	
Со	Mn	Se **	V	

# EPA: Sampling Considerations שיקולים בבחירת הדוגמאות

- Soil type
- Heterogeneous sample
- Particle size
- Element concentration distribution
- Moisture
- Depth and area profiles
- Data Quality Objectives (DQOs)

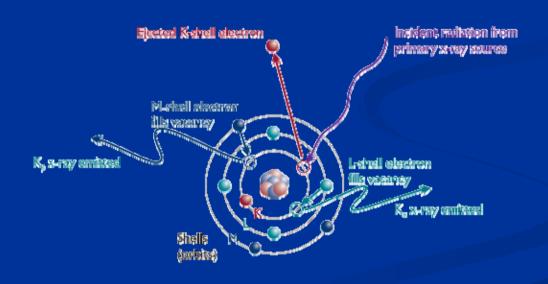
- סוג הקרקע 🗖
- דוגמא הטרוגנית 🗕
  - גודל חלקיקים
- פיזור ריכוז היסודות
  - לחות \_
- עומק השטח והפרופיל שלו
- מאפייניי אבטחת נתונים-Data Quality Objectives (DQOs)

## **EPA: Soil Classifications**

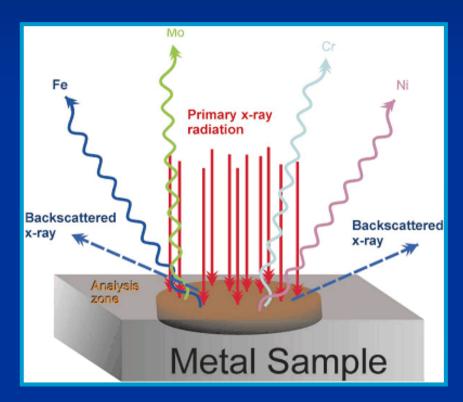
- Typical Particle Size גודל חלקיקים אופייני
  - Clay חרסית < .0039mm diameter
  - Silt אדמת סחף 0.0039mm 0.0625mm diameter
  - Sand חול 0.0625mm 2.00mm diameter
  - Gravel איר > 2.00mm
- Gravel (not typically viewed as soil)
   (חצץ)

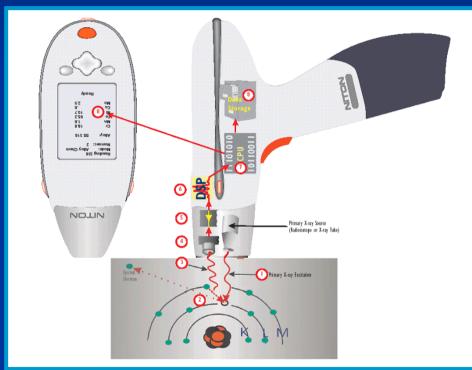
# מהו מכשיר XRF נייד

# מכשיר העובד בעקרון פעולה של X-Ray Fluorescence

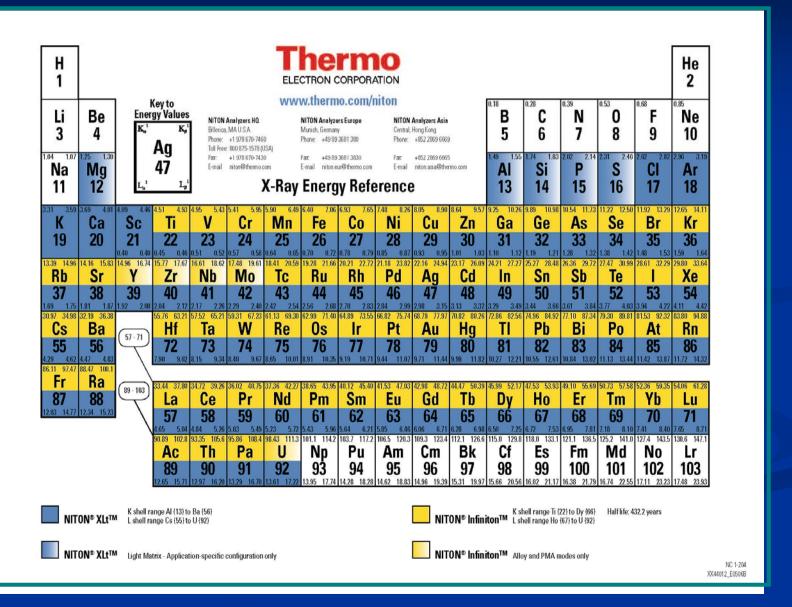


# Energy Dispersive X-Ray Fluorescence





### הטבלה המחזורית



#### Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ Series Environmental Analyzers Elemental Limits of Detection in SiO, and SRM Matrices Using Soil Analysis

The Niton® XL3t GOLDD+ Series x-ray fluorescence (XRF) analyzer is the ultimate choice in features and performance. The chart below details the sensitivity, or LODs¹, of the Niton XL3t GOLDD+ using Soil Analysis Mode for an SiO<sub>2</sub> matrix, a typical soil matrix (SiO<sub>2</sub> with Ca/Fe), and SRM matrix.

Limits of Detection in ppm (mg/kg)						
	Time	60s per filter				
	Matrix	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> +Fe+Ca	SRM		
Elements	Mo	3	3	3		
	Zr	3	4	7		
	Sr	3	3	7		
	U	5	4	7		
	Rb	3	3	5		
	Th	4	4	5		
	Pb	5	8	8		
	Se	3	4	4		
	As	4	7	7		
	Hg	6	9	9		
	Au	7	9	9		
	Zn	7	10	12		
	w	20	30	30		
	Cu	10	13	15		
	Ni	25	30	30		
	Co	20	90	90		
	Fe	25	N/A	N/A		
	Mn	35	50	65		
	Cr	10	22	30		
	٧	10	25	60		
	Ti	20	60	150		
	Sc	10	75	80		
	Ca	40	N/A	N/A		
	K	45	150	N/A		
	S	75	275	350		
	Ba	35	45	45		
	Cs	30	35	35		
	Te	30	35	35		
	Sb	15	20	20		
	Sn	15	20	20		
	Cd	10	12	12		
	Ag	A/S	A/S	A/S		
	Pd	10	12	12		

Element list shown is not exhaustive. For limits of detection for elements not shown, please contact a Thermo Fisher Scientific office or your local representative.



#### Limits of detect ion (LODs) are dependent on the following factors:

- Testing time
- + Interferences/matrix
- . Level of statistical confidence

LODs are calculated as three standard deviations (99.7% confidence interval) for each element, using 60-second analysis times per filter.

#### Please Note:

Ongoing research and advancements in our Niton XL3t GOLDB+ Series analyzers will lead to continual improvement in many of the values detailed in this chart. Contact a Thermo Fisher Scientific office or your local representative for the latest performance specifications.

Actual analysis time is based on your requirements, and, in most cases, shorter times will give you the detection limits you require. For example, if analysis time was reduced from 60 seconds/filter to 15 seconds/filter, then the detection limits obtained would be twice the values shown in the chart. Similarly, increasing the analysis time will reduce the detection limits by the square root of the increased time.

A/S = Application-specific N/A = Not applicable

 Definition and Procedure for the Determination of the Method of Detection Limit, 40 CFR, Part 136, Appendix B. Revision 1.11. U.S. Environmental Protection Agency. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1995.



## LOD

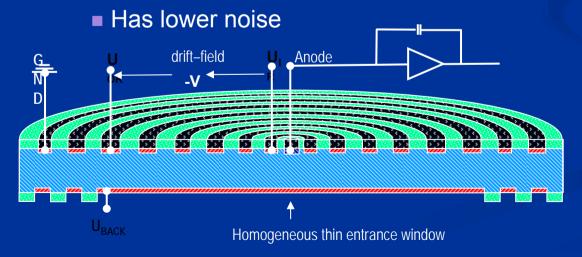
## יתרונות של מכשירי XRF ניידים

מדויקים ואמינים.

- צורך בהכנת דוגמאות מינימאלית אם בכלל.
- בדיקה: בכל מקום ואתר ובכל תנאי מזג-אוויר.
- אפשרות לבדוק פריטים בכל צורה ומצב צבירה, גם אבקות, גרנולים בכל גודל, רכיבים קטנים, ושבבים.
  - בדיקה מהירה: בצוע אנאליזה תוך שניות. ולכן: אפשרות לביצוע מאות בדיקות במשך יום עבודה.
- תוצאות מיידיות: קבלה מיידית של תוצאות-אנאליזה.
  - עלות נמוכה לכל אנאליזה.
  - המכשיר אינו דורש פעולות אחזקה מכל סוג שהוא.
    - קלים לתפעול: נדרשת הכשרה מינימאלית.

## **GOLDD - Drift Detector**

- Technically speaking, a silicon drift detector has a low anode capacitance, which is independent of the area of the detector
- This means that the detector
  - Has a short rise time, achieving high count rates
  - Provides better resolution





### GOLDD with external Field Effect Transistor (FET)

- · Shorter processing, lower cost
- No partial charge collection under FET
- · No effects on FET from SDD
- Up to 450,000 counts per second input

## The Niton XL3t

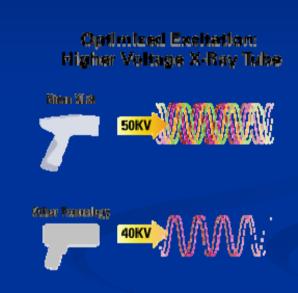
- The Niton XL3t was designed
  - Anticipating that compact SDD detectors would become available
  - Building in all the capabilities required to take full advantage of an optimized SDD





# **Optimized Excitation**

- To take advantage of a detector with a higher count rate, more fluorescent x-rays should be produced by the sample
- That is achieved using a higher voltage x-ray tube
  - Niton XL3t: 50kV
  - Typical other technology: 40 or 45kV
  - Excitation intensity is exponentially proportional to the excitation voltage. Increasing the excitation voltage by 25% has a much greater effect than increasing the tube current by a similar amount





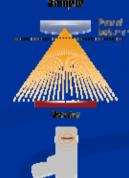


# **Optimized Geometry**

- To take advantage of a detector with a higher count rate, you want to collect more of the fluorescent x-rays from the sample
- For the same size detector, the closer it is to the sample, the more fluorescent x-rays it will detect
- The Niton XL3t was designed with this optimized geometry

### Optimized Geometry



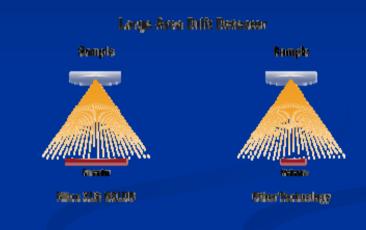






# Large Area Drift Detector

- A large detector will collect more fluorescent x-rays than a small detector
- The Niton XL3t with GOLDD technology employs a proprietary large-area detector as standard equipment, instead of an off-the-shelf silicon drift detector (SDD)
- Therefore, the Niton XL3t collects up to 2.5 times more signal than smaller area SDDs





## **Fast Electronics**

- Collecting more signal and obtaining more counts will not help if your electronics are overwhelmed by all the data
- The Niton XL3t was designed, from the beginning, with processing power to spare
- It easily processes the > 200,000 output counts per second from the detector at 50% live time.

- 533 MHz CPU
- 300 MHz dedicated DSP
- Second 80 MHZ ASICS DSP
- CCD imaging system standard



The Niton XL3t is so fast that it can display live video, while instantaneously processing over over 200,000 detector events!

## מעבדה ניידת: ערכה לביצוע בדיקה בכל מקום ואתר.

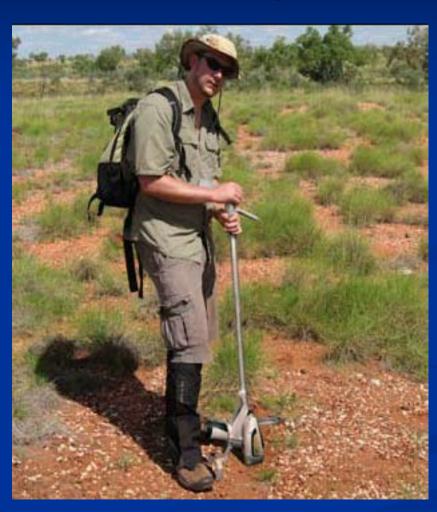


# סוגי בדיקות

ישירה: באתר עצמו, על החומר הנבדק



## שימוש במוט הארכה ארגונומי לביצוע מיפוי מהיר



## סוגי בדיקות

בדיקה עקיפה (החומר ארוז ארוז): החומר הנבדק נאסף ונבדק דרך שקית. הבדיקה נעשית באתר או במקום אחר.



# Oak Ridge National Lab מעבדה ניידת -



## סוגי בדיקות

בדיקה עקיפה:

אחרי הכנה מלאה. החומר הנבדק עובר בדיקה ברמה אנאליטית מלאה, לאחר שעבר תהליך הכנה מלא הכולל: יבוש, הידוק, ניפוי וערבוב.



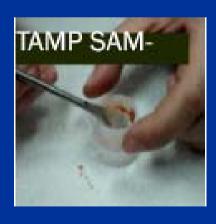
# Typical Analysis Preparing XRF Cup















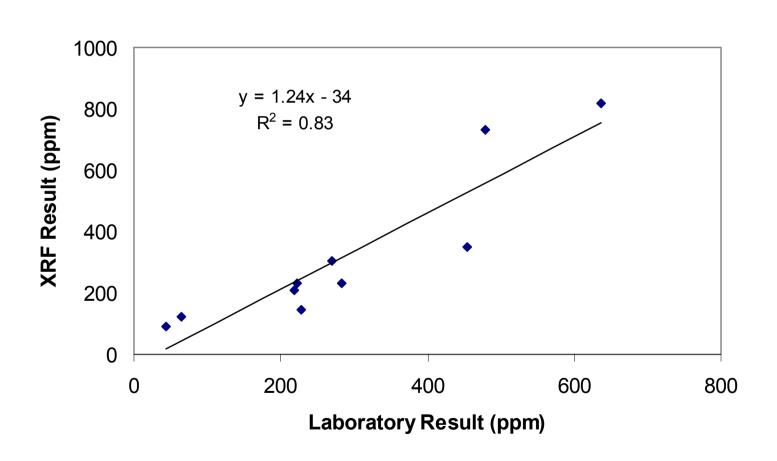


## Moisture לחות

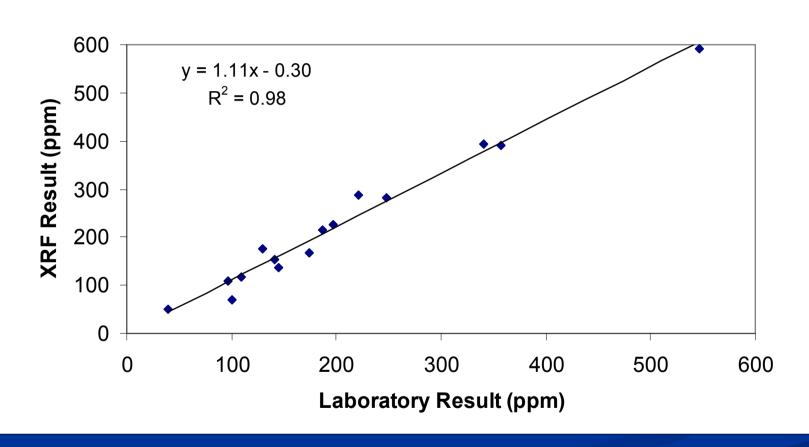
- אין למדוד "מרק" או קרקעות במקום של מים עומדים מעל הקרקע.
- קרקע אופיינית מכילה לא יותר מכמה אחוזי לחות.
  - אין דרך מעשית לכתוש או **ב** לנפות אדמה רטובה.
  - אדמה שיובשה באוויר מכילהבדר"כ 5-2% אחוזי לחות
- Don't test "soup" or in-situ soil with standing water on top of it
- Typical soil holds no



#### In situ Lead in Soil



#### **Lead in Soil - Prepared Samples**



# **Data Quality Objectives**

- של האתר יעזור להגדיר את המתודולוגיה שבה DQA משתמשים.
- פעולות ברמה גבוהה יותר דורשות זמן קריאה קצר יותר
  - פעולות ברמה נמוכה יותר דורשות הכנת דוגמאות וזמן קריאה ארוך יותר
- The DQO for the site will help to determine the methodology used
- Higher action levels require shorter read times
- Low action levels require prepared samples and longer read times



ılating Pesticides

stration

valuation: Pesticide view

icide-Producing ablishments

s and Regulations

national Issues

rse Effects orting

age & Disposal

ricted & Canceled

icide Tolerances

stration rmation Sources Current as of November 2008.

EPA has completed its reregistration eligibility decisions (RED) for the heavy duty wood preservatives chromated arsenicals, pentachlorophenol, and creosote. In general, EPA has determined that the compounds contribute benefits to society and are eligible for reregistration provided the mitigation measures and associated label changes identified in the REDs are implemented and required data are submitted. In its risk assessments, the Agency identified risks of concern associated with occupational exposure (i.e., treatment plant workers) to all three preservatives and ecological exposure to pentachlorophenol and creosote.

Chromated copper arsenate (CCA) is a chemical wood preservative containing chromium, copper and arsenic. CCA is used in pressure treated wood to protect wood from rotting due to insects and microbial agents. EPA has classified CCA as a restricted use product, for use only by certified pesticide applicators.

CCA has been used to pressure treat lumber since the 1940s. Since the 1970s, the majority of the wood used in outdoor residential settings has been CCA-treated wood. Pressure treated wood containing CCA is no longer being produced for use in most residential settings, including decks and playsets.

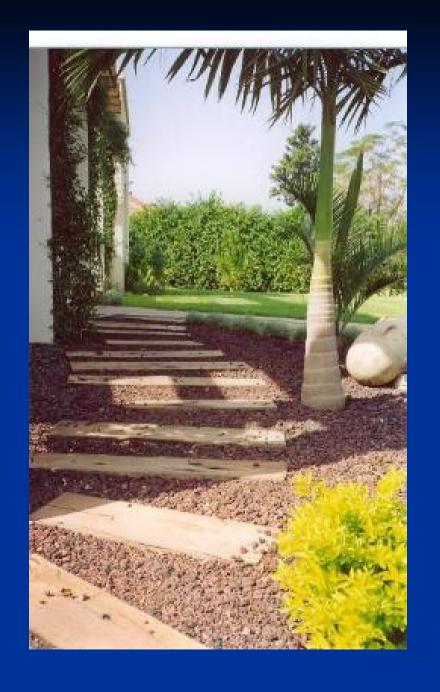
- · General Information
- Alternatives
- Guidance Documents
- Risk Assessments & Reviews
- Sealant Study
- Technical Guidance
- Use Cancellations.
- · Report an Incident
- Contacts for CCA Information

#### Regulatory Highlights

- Reregistration Eligibility Decision (09/25/2008)
- Voluntary Cancellation (effective 12/31/2003)
- · Regulatory Timeline
- Guidance Documents
- SAP Report on CCA Risk Assessment

The Agency has completed its reregistration eligibility decision (RED) and will continue to work with stakeholders to implement its decision. Pesticide manufacturers to voluntarily phased out certain CCA use for wood products around the home and in children's play areas. Effective December 31, 2003, no wood treater or manufacturer may treat wood with CCA for residential uses, with certain exceptions.





Chromated Copper Arsenate- CCA
עלול לגרום לזיהומי- קרקע מאדני-רכבת שעברו טיפול בו.

בדיקת חומרים מסוכנים שיקום שימוש





האתר בקלנסואה

# תודה על ההקשבה!



