

RIVM rapport 609021 017

**Kwaliteitsdocument inzake de bepaling van
Cadmium in kunststoffen met behulp van
Röntgenfluorescentie.**

R. Hoogerbrugge, H.J. van de Wiel,
A.C.W. van de Beek, J.J.G. Kliest

Juni 1999

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van DGM HIMH, in het kader van project 609021, Raamproject Algemene Ad-hoc Ondersteuning Inspectie

Abstract

In upholding the Decree on Cadmium in Plastics, analysis by X-ray fluorescence (XRF) could be an acceptable quick and inexpensive alternative for the statutory analysis methods. Commissioned by the Inspector for the Environment, this document, prepared by the RIVM, describes the quality criteria for methods of analysis used for upholding the Cadmium Decree. Besides the quality criteria description, performance of the XRF method or equivalent methods, as applied by the Douane Laboratory, is assessed on the basis of the Douane Laboratory validation report for the auditors of the Dutch Accreditation Council. The assessment shows the XRF method as applied above to comply with the requirement that exceeding the critical value can be established with a certainty of 99 % if the measured concentration exceeds 135 mg Cd/kg and if porous, non-compact and inhomogeneous samples are eliminated. The characteristics of the XRF method imply the necessity for strict procedures for sample selection, acceptance of measurement values and quality control. Suggestions for such procedures are given.

Inhoud

| | |
|---|-----------|
| Samenvatting | 4 |
| 1 Inleiding | 5 |
| 2 Toepassingsgebied voor de bepaling van Cd in kunststoffen in het kader van het Cadmiumbesluit. | 6 |
| 2.1 <i>Definities</i> | 6 |
| 2.2 <i>Meetonzekerheid</i> | 7 |
| 2.3 <i>Toepassingsgebied</i> | 8 |
| 2.4 <i>Additionele validatiekenmerken</i> | 8 |
| 3 Beoordeling van de meetonzekerheid van de bepaling van Cd in kunststoffen met de XRF-methode van het Douane Laboratorium | 9 |
| 3.1 <i>Meetonzekerheid</i> | 9 |
| 3.2 <i>Juistheid/systematische afwijking t.o.v. INAA</i> | 9 |
| 3.3 <i>Spreiding t.o.v. van INAA</i> | 10 |
| 3.4 <i>Bepaling van de meetonzekerheid</i> | 10 |
| 3.5 <i>Toepassingsgebied</i> | 11 |
| 3.6 <i>Additionele validatiekenmerken</i> | 12 |
| 4 Eisen voor operationele analyse | 12 |
| 4.1 <i>Monstersselectie</i> | 12 |
| 4.2 <i>Acceptatie van meetwaarden</i> | 13 |
| 4.3 <i>Kwaliteitsbewaking</i> | 13 |
| 5 Conclusie | 14 |
| Literatuur | 15 |
| Bijlage 1 Verzendlijst | 16 |

Samenvatting

Bij de handhaving van het besluit Cadmium in Kunststoffen is gebleken, dat de analyse met behulp van Röntgenfluorescentie (XRF) een snel en goedkoop alternatief zou kunnen zijn voor de op dit moment wettelijk voorgeschreven methoden.

In opdracht van de Inspecteur Milieuhygiëne is daarom door het RIVM in het navolgende document vastgelegd, welke kwaliteitseisen er gesteld dienen te worden aan methoden die worden ingezet voor de handhaving van het Cadmiumbesluit. Daarnaast is getoetst in hoeverre de bepalingmethode met XRF, zoals toegepast door het Douane Laboratorium aan de gestelde kwaliteitseisen voldoet.

Bij deze beoordeling wordt uitgegaan van de gegevens in het validatierapport dat door het Douane Laboratorium is opgesteld ten behoeve van de auditors van de Raad voor Accreditatie.

De beoordeling beperkt zich op grond hiervan tot de meetmethode zoals toegepast door het Douane Laboratorium, dan wel een daaraan aantoonbaar gelijk te stellen methode.

Uit de beoordeling blijkt dat de XRF-methode van het Douane Laboratorium voldoet aan de eis dat overschrijding van de kritische waarde, met een zekerheid van ten minste 99 % kan worden vastgesteld indien de gemeten concentratie groter is dan 135 mg Cd/kg en indien poreuze, niet-compacte en inhomogene monsters worden verworpen.

Gezien de aard van de XRF-bepaling dienen echter nauwgezette procedures te worden gevolgd bij de monstersselectie, de acceptatie van meetwaarden en de kwaliteitsbewaking. In het rapport worden hiertoe voorstellen gedaan.

1 Inleiding

Het navolgende kwaliteitsdocument is bedoeld om aan te geven welke kwaliteitseisen gesteld dienen te worden aan de analyse van cadmium (Cd) in kunststoffen met behulp van Röntgenfluorescentie (XRF) in het kader van het Cadmiumbesluit.

Aanleiding tot het opstellen van het kwaliteitsdocument is het gegeven, dat in het huidige Cadmiumbesluit een aantal meetmethoden dwingend zijn voorgeschreven. Genoemde XRF-methode behoort niet tot de voorgeschreven methoden. Aangezien de XRF-methode een snelle en relatief goedkope methode is voor de uitvoering van de bewuste bepaling wordt de methode wel gebruikt. Aan monsters waarin een cadmiumgehalte gevonden wordt hoger dan de kritische waarde (100 Cd mg/kg uitgaande van het ontwerpbesluit in het kader van de Europese richtlijn) dient echter op dit moment een bevestigingsanalyse uitgevoerd te worden met behulp van één van de methoden uit het Cadmiumbesluit. Veelal wordt hiertoe de INAA-methode toegepast.

Om verschillende redenen is deze situatie inmiddels als minder gewenst te beschouwen.

In de eerste plaats brengt de bevestigingsanalyse door middel van INAA extra kosten met zich mee en leidt de noodzakelijke bevestigingsanalyse tot forse vertragingen.

In de tweede plaats lijken de resultaten die er in de afgelopen jaren met name door het Douane Laboratorium met de XRF-methode behaald zijn er op te wijzen, dat de betrouwbaarheid van de methode op een hoog peil staat en niet per definitie onderdoet voor die van de INAA. XRF kent een zekere matrix-gevoeligheid, maar ook voor de INAA methode en de andere in het besluit voorgeschreven methoden geldt, dat zij bij bepaalde matrices of onder bepaalde omstandigheden afwijkende waarden kunnen geven.

Het navolgende kwaliteitsdocument beoogt nu om in afwachting van een wijziging van het Cadmiumbesluit een kader te geven voor de toepassing van XRF als meetmethode voor Cd in kunststoffen. Hiertoe zal ingegaan worden het toepassingsgebied en meetonzekerheid van de meetmethode nabij de kritische waarde van 100 mg Cd/kg.

Na het vaststellen van de gewenste kwaliteitscriteria zal worden beoordeeld in hoeverre naar de mening van het RIVM de methode, zoals nu toegepast door het Douane Laboratorium, aan de gestelde kwaliteitseisen voldoet.

Bij deze beoordeling wordt uitgegaan van de gegevens in het validatierapport dat door het Douane Laboratorium is opgesteld ten behoeve van de auditors van de Raad voor Accreditatie. Een uittreksel van dit rapport is op 1 mei 1997 aan het RIVM toegezonden [1]. De beoordeling beperkt zich derhalve tot de meetmethode zoals toegepast door het Douane Laboratorium, dan wel een daaraan aantoonbaar gelijk te stellen methode.

2 Toepassingsgebied voor de bepaling van Cd in kunststoffen in het kader van het Cadmiumbesluit.

Vanuit het oogpunt van de handhaving van het Cadmiumbesluit is het van belang om vast te stellen wat de meetonzekerheid is van een bepaalde methode en hoe die kan worden vastgesteld. Op basis daarvan kan worden beoordeeld voor welke concentraties/ kunststoffen met de methode, met een gedefiniëerde betrouwbaarheid, beslissingen in het kader van het Cadmiumbesluit kunnen worden genomen. Uitgegaan is van een kritische waarde van 100 mg Cd/kg op basis van het ontwerpbesluit in het kader van de Europese richtlijn [2,3].

2.1 Definities

Aantoonbaarheidsgrens:

Laagste concentratie cadmium in het monster waarbij de aanwezigheid nog met een bepaalde onzekerheid kan worden vastgesteld.

Binnen-laboratorium reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie:

Maat voor de spreiding tussen meetwaarden verkregen met de analyse methode op identiek materiaal onder wisselende omstandigheden (apparatuur, operator etc) binnen hetzelfde laboratorium. Als maat wordt de relatieve standaarddeviatie genomen.

Grijze gebied van de meetmethode:

Het bereik van gemeten cadmiumconcentraties waarbij:

- de bovengrens wordt gedefiniëerd als de gemeten concentratie waarbij de kans dat de echte concentratie kleiner of gelijk is aan de kritische waarde 1 % bedraagt;*
- de ondergrens wordt gedefiniëerd als de gemeten concentratie waarbij de kans dat de echte concentratie groter of gelijk is aan de kritische waarde 1 % bedraagt;*

Juistheid:

verschil tussen meetverwachting en de ware waarde.

Meetonzekerheid:

Parameter die, in verband met het resultaat van een meting, de spreiding van waarden kenmerkt die redelijkerwijs aan de meetgrootte kan worden toegekend.

2.2 Meetonzekerheid

In zijn algemeenheid bestaat de meetonzekerheid van enkelvoudige waarnemingen uit twee componenten, een systematisch verschil (juistheid) en een toevallig verschil (reproduceerbaarheid). Verwacht mag worden dat het systematisch verschil mede wordt veroorzaakt door de matrix, die van monster tot monster varieert. Voor het gehele collectief van monsters is er dan sprake van een “gemiddelde” systematische afwijking en twee spreidingstermen, de reproduceerbaarheid van een enkelvoudige meting en het variabele deel van de systematische afwijking (spreiding door matrixvariabiliteit).

Om deze spreidingsbronnen op een betrouwbare wijze te schatten moet eerst de meetmethode worden vastgesteld en gekalibreerd. Vervolgens wordt een serie onafhankelijke praktijkmonsters (minimaal 30) gemeten met de kandidaat-methode en wordt het resultaat vergeleken met een accurate schatting van het cadmiumgehalte in deze monsters. Deze schatting kan worden verkregen doordat het gehalte in de monsters bekend is (bijvoorbeeld referentiematerialen) of door het gehalte bepaald is met een referentiemethode (zoals INAA). De geschatte meetonzekerheid is vervolgens van toepassing op het concentratiegebied dat voor het vaststellen gebruikt is en voor de typen kunststoffen die in voldoende mate in het vergelijkingsexperiment zijn betrokken.

De verschillen tussen de schatting van de ware waarde en het met de kandidaat-methode gevonden gehalte worden vervolgens beschreven met een model voor de gemiddelde systematische afwijking en een model voor de totale spreiding rondom dit gemiddelde. Deze spreiding bevat namelijk zowel het analyse afhankelijke deel (reproduceerbaarheid) als het monsterafhankelijke deel (vnl. matrixeffecten). Op basis van deze resultaten wordt de onzekerheid (in de vorm van een standaarddeviatie) als functie van de concentratie berekend.

Op basis van deze standaarddeviatie kunnen vervolgens grenswaarden worden geschat waarbij met een bepaalde onzekerheid een beslissing in het kader van het Cadmiumbesluit kunnen worden genomen. Aangenomen dat de verschillen tussen kandidaat-methode en de ware waarde normaal verdeeld zijn geldt dat bij een gehalte van $k=2$ standaarddeviaties boven de kritische waarde de kans op een onterechte veroordeling ongeveer 2.5 % is [4].

Bovenstaande systematiek is gebaseerd op een normale verdeling. Deze aanname is minder realistisch indien de standaarddeviatie voor de spreiding te groot wordt aangezien dan ook negatieve meetresultaten een reële kans beginnen te krijgen. Mede daarom wordt aan de standaarddeviatie van de meetonzekerheid een bovengrens gesteld van 20 %. Deze eis is voor cadmium in kunststoffen makkelijk te halen gelet op de resultaten van een recent interlaboratorium onderzoek naar de bepaling van cadmium in kunststoffen [5]. In dit interlaboratorium onderzoek zijn diverse analysemethoden gebruikt, o.m. XRF, AAS en INAA, en zijn, na eliminatie van uitbijters, relatieve standaarddeviaties van reproduceerbaarheid van ongeveer 15 % gevonden.

Aangezien voor de handhaving van het Cadmiumbesluit goede referentiemethoden beschikbaar zijn kan, in afweging met de consequenties bij onterechte beslissingen, worden overwogen om het risico te verkleinen tot bijvoorbeeld 1 % ($k=2.4$).

2.3 Toepassingsgebied

De schatting van de betrouwbaarheid is gebaseerd op de aanname van een normale verdeling met de berekende juistheid en precisie die geldig is voor alle monsters. Voor de plausibiliteit van deze aanname is een belangrijke randvoorwaarde dat monsters die niet (geheel) overeenkomen met de monsters van de validatieset worden gesignaleerd, om de kans op foutieve resultaten te verkleinen. Hierbij kan gedacht worden aan afwijkende cadmiumconcentraties, afwijkende typen kunststoffen of aan monsters met een gemengde of inhomogene samenstelling. Het is niet mogelijk om hier algemene criteria voor te definiëren aangezien de ene methode veel gevoeliger is voor variaties in de monstersamenstelling, zoals XRF, dan andere methodes zoals INAA en AAS. Dergelijke randvoorwaarden zullen bij de evaluatie en het vaststellen van het toepassingsgebied speciale aandacht behoeven.

2.4 Additionele validatiekenmerken

De bovenstaande aanpak is gebaseerd op het vaststellen van een generieke meetonzekerheid voor representatieve monsters en laboratoriumomstandigheden. In de analytische chemie is het gebruikelijk om tevens een aantal andere validatieparameters te definiëren en vast te stellen. Deze kunnen relevant zijn voor het doorlichten van de trend in de analytische performance.

Gegevens over de *binnen-laboratorium reproduceerbaarheid* worden in het algemeen uit een zogenaamde controlekaart gehaald. Op zo'n kaart worden de resultaten van analyses van een controlemonster bijgehouden. Indien het controlemonster voldoende overeenkomt met de echte monsters kan deze spreiding als maat worden gebruikt voor de lange termijn toevallige analysefout.

Indien de *juistheid* wordt bepaald aan voldoende materialen van bekende samenstelling kan hieruit de gemiddelde juistheid en de spreiding van de juistheid worden bepaald. Om tot een goede schatting van de gemiddelde juistheid en de spreiding in de juistheid te komen moet van een groot aantal monsters, van bekende samenstelling, met de te beoordelen methode het gehalte worden bepaald via herhaalde analyses. Deze herhalingen zijn nodig om een onderscheid te kunnen maken tussen de spreiding veroorzaakt door de verschillen tussen de monsters en de toevallige spreiding van de methode.

De *meetonzekerheid* kan dan worden samengesteld uit de bijdragen van de juistheid, de spreiding in de juistheid over alle relevante monster(types) en de binnen laboratorium reproduceerbaarheid. Dit betekent dat de uitsplitsing die eerst, via een intensieve meetinspanning, is aangebracht tussen de diverse spreidingstermen nu weer ongedaan wordt gemaakt. Dit is niet erg efficiënt vandaar dat voor het toetsen van de performance in de praktijk de in 2.1 beschreven route via de generieke meetonzekerheid meer voor de hand ligt en dat in dit document alleen op basis van de totale meetonzekerheid de performance van de methode beoordeeld wordt en niet via de uitsplitsing van spreidingscomponenten.

3 Beoordeling van de meetonzekerheid van de bepaling van Cd in kunststoffen met de XRF-methode van het Douane Laboratorium

3.1 Meetonzekerheid

Het douanelab voert op jaarbasis een zeer groot aantal analyses uit aan Cd in kunststoffen met behulp van een XRF-methode [6]. Deze methode is snel en relatief goedkoop. Op dit moment worden alle “positieve” monsters doorgezonden voor de wettelijk noodzakelijke bevestiging met INAA. Door deze gang van zaken is een fors databestand opgebouwd van INAA en XRF-waarden die onderling kunnen worden vergeleken. Dit databestand vormt de basis van genoemd validatierapport. Voor het evalueren van de meetresultaten worden twee modellen gebruikt: voor de gemiddelde juistheid en voor de totale spreiding rondom de gemiddelde juistheid.

3.2 Juistheid/systematische afwijking t.o.v. INAA

Op basis van 67 validatie experimenten, gemiddeld over alle monsters, werd een relatie vastgesteld van het type:

$$c_{\text{XRF}} = b_0 + b_1 x \quad (\text{ISO 13752, algemene methode [7]}) \quad (1)$$

waarbij:

x = concentratie cadmium mg/kg, is gelijk gesteld aan de concentratie bepaald met INAA

$b_0 = 0.0$ mg/kg met standaarddeviatie $s_0 = 2$ mg/kg

$b_1 = 1.03$ met standaarddeviatie $s_1 = 0.02$

Op laag niveau is geen gemiddeld systematisch verschil ($b_0 \approx 0$). Op het niveau van de kritische waarde is de gemiddelde systematische afwijking 3% ($b_1=1.03$).

3.3 Spreiding t.o.v. van INAA

De standaarddeviatie van de spreiding, s , tussen INAA en XRF resultaten is op basis van de genoemde validatieset gekarakteriseerd via:

$$s^2 = a_0^2 + a_2^2 c_{\text{INAA}}^2 \quad (2)$$

waarbij:

$a_0 = 9 \text{ mg/kg}$ (voor lage concentraties is de standaarddeviatie ca. 10 mg/kg)

$a_2 = 0.10$ (voor hoge concentraties is de relatieve standaarddeviatie ca. 10 %)

Deze spreiding is samengesteld uit de herhaalbaarheid/reproduceerbaarheid van beide methoden en de spreiding van de monster gerelateerde systematische afwijkingen ten opzichte van de gemiddelde systematische afwijking voor alle monsters. De mogelijke oorzaken voor deze monster gerelateerde afwijkingen zijn het gebrek aan selectiviteit van voornamelijk de XRF-methode en het grote concentratiebereik van de validatiemonsters.

3.4 Bepaling van de meetonzekerheid

Bij het beschrijven van de toepasbaarheid van de methode zal met de diverse spreidingen rekening moeten worden gehouden. Dit betreft met name de systematische afwijking (en de onzekerheid daarin) en de toevalling afwijkingen tussen XRF en INAA resultaten (N.B. de herhaalbaarheidsspreiding behoeft niet te worden meegenomen omdat die al in de laatste automatisch verdisconteerd is.)

Volgens de GUM- systematiek [4] kan hieruit een totale meetonzekerheid worden geschat als

$$U(x) = |b_0 + (b_1 - 1)x| + k \sqrt{s_0^2 + s_1^2 x^2 + a_0^2 + a_2^2 x^2} \quad (3)$$

waarbij:

k = coverage factor waarmee de standaarddeviatie wordt omgezet in een betrouwbaarheidsinterval; $k = 2$ wordt i.h.a. geassocieerd met een 95%-betrouwbaarheidsinterval. Aangezien bij het toetsen op een kritische waarde alleen overschrijdingen aan één kant relevant zijn impliceert $k = 2$ in dit geval een kans op een verkeerde beslissing van ongeveer 2.5 %.

Na invullen van de coëfficiënten uit het validatieonderzoek wordt dit:

$$U(x) = 0.03x + k \sqrt{9^2 + 0.09^2 x^2} \quad (4)$$

De grootte van de meetonzekerheid betekent bijvoorbeeld dat bij gemeten waarden vlak boven de kritische waarde er een betrekkelijk groot risico is dat een bepaalde partij ten onrechte wordt afgekeurd (en vice versa). Om dit risico in kaart te brengen is onder bepaalde aannamen (de gevonden spreiding is normaal verdeeld en gelijk aan de toekomstige spreiding) de relatie tussen de betrouwbaarheid van een bepaalde beslissing als functie van de concentratie berekend.

Soortgelijk is het risico dat ten onrechte een partij wordt goedgekeurd. Het gekozen model is symmetrisch t.o.v. de afwijking zodat met selectie bij een meetwaarde van max. 65 mg Cd/kg en een ware waarde van 100 mg Cd/kg de kans groter is dan 99% dat de partij terecht wordt goedgekeurd. Bij een meetwaarde van 76 mg Cd/kg is deze kans ongeveer 95 %.

Relatie afkeurwaarde vs zekerheid van terechte beslissing (kritische waarde=100mg Cd/kg)

| Afkeurwaarde | zonder selectie | met selectie |
|--------------|-----------------|--------------|
| 124 mg/kg | 90 % | 95 % |
| 130 mg/kg | 95 % | 97.5 % |
| 135 mg/kg | 97.5 % | > 99 % |
| 141 mg/kg | 99 % | > 99 % |

Een recente data set met XRF en INAA meetresultaten van 1196 praktijk monsters [8] met concentraties in het gevalideerde bereik (30 – 1500 mg/kg) bevestigt de bovenstaande relatie tussen afkeurwaarde en de zekerheid van de genomen beslissing.

3.5 Toepassingsgebied

Bij een algemene beoordeling van de gegevens in dit rapport en de door het Douane Laboratorium uitgevoerde analyse komt naar voren, dat de overeenkomst tussen de met XRF en de met INAA behaalde waarden in het algemeen zo goed is dat voor monsters met een gehalte dat ver genoeg van de kritische waarde verwijderd is het onder/overschreden van de kritische waarde met grote zekerheid (geschat op > 99 %) kan worden vast gesteld .

Problemen doen zich met name voor bij inhomogeniteit, zoals kunststoflaagjes op textiel, geschilderde voorwerpen enz.

Het validatierapport geeft verder inzicht in de invloed van uitvoeringsaspecten op de resultaten, de juistheid van de methode, de aantoonbaarheidsgrens, de herhaalbaarheid en de binnen laboratoriumreproduceerbaarheid.

Met betrekking van de matrixtypen valt op dat de overgrote meerderheid van de in de diverse datasets opgenomen monsters uit PVC bestaat >90 %. Voor een aantal andere kunststoftypen zijn meer dan 10 monsters aanwezig zodat toch nog van een redelijke dekking sprake is. Er zijn ook een aantal kunststoffen bemonsterd met slechts 2-3 monsters per kunststoftype. Gelet op het meetprincipe van de XRF-methode en de bijbehorende sterke matrix gevoeligheid is de

inschatting dat voor deze laatste typen niet zonder meer kan worden gesteld dat de resultaten vergelijkbaar zijn met de rest van de dataset en dat additionele gegevens noodzakelijk zijn. Een mogelijke aanpak hiervoor wordt beschreven in paragraaf 4.2.

XRF Metingen ver boven de kritische waarde hebben een grotere relatieve spreiding t.o.v. de INAA-metingen dan in het concentratiebereik rond de kritische waarde. Er kan echter geen verwarring ontstaan over de constatering of het gehalte van het betreffende monster al dan niet boven de kritische waarde ligt zodat deze afwijking, voor het toetsen op de kritische waarde, niet als een relevant probleem wordt beschouwd.

3.6 Additionele validatiekenmerken

De herhaalbaarheid is op diverse niveaus bepaald. Voor alle niveaus onder de kritische waarde van 100 mg/kg is een standaarddeviatie voor herhaalbaarheid < 10 mg/kg vastgesteld. Dit resultaat is bevestigd in een recente hervalidatie [9]. De herhaalbaarheid op laag niveau impliceert dat de aantoonbaarheidsgrens veel lager is dan de kritische waarde. De herhaalbaarheidsresultaten vertonen i.h.a. aanzienlijk minder spreiding dan de bovenstaande vergelijking XRF met de INAA methode. Het frequent monitoren en toetsen van de herhaalbaarheid lijkt derhalve weinig relevant en is daarom vervangen door een controlekaart waarbij de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid over langere termijn bijgehouden wordt.

4 Eisen voor operationele analyse

Om de juistheid van de resultaten van de XRF-methode van het Douane Laboratorium onder operationele omstandigheden te waarborgen dient aan onderstaande eisen te worden voldaan.

4.1 Monsterselectie

Op basis van de vergelijkingsmetingen is voor een deugdelijke XRF-meting een selectie van monsters nodig:

- indien het gehele monster dat wordt gebruikt voor de analyse bestaat uit een compacte, niet-poreuze laag, homogeen is en waarvan de matrix bestaat uit (een mengsel van) de volgende kunststoffen:
 - * polyethyleen
 - * polypropyleen
 - * polystyreen
 - * polyvinylchloride
 - * polyamide
 - * acrylonitril butadieen styreen

kan het monster zonder voorbereiding worden geanalyseerd met XRF

- indien het monster bestaat uit textiel of rubber met een kunststoflaag, die mogelijk cadmiumhoudend is, kan het monster worden geanalyseerd met XRF, indien de dikte van het monster geringer is dan de indringingsdiepte van de XRF-straling. Bij de door het Douanelaboratorium gehanteerde methode bedraagt deze indringingsdiepte 2 mm. Bij monsters met een dikte die geringer is dan $1/n \times \text{indringingsdiepte}$ (waarbij $n = \text{geheel getal}$) dienen n lagen van het monster gelijktijdig te worden geanalyseerd.
- indien het monster inhomogeen is maar niet poreus dan kan het monster na malen tot deeltjes met een maximale grootte van 1 mm worden geanalyseerd met XRF
- indien het monster niet aan bovenstaande voorwaarden voldoet is het resultaat van de analyse niet te gebruiken ten behoeve van het Cadmiumbesluit.

4.2 Acceptatie van meetwaarden

Accepteer de meetwaarden van geselecteerde monsters indien overschrijding resp. overschrijding van de kritische waarde een waarschijnlijkheid heeft van meer dan 99%:

- accepteer een meetwaarde van ten minste 135 mg/kg als een overschrijding en een meetwaarde van ten hoogste 65 mg/kg als een overschrijding van de kritische waarde van 100 mg/kg;
- Voor een aantal typen kunststoffen (polyoxymethyleen, polyester, polyethyleenvinylacetaat, polycarbonaat en polyurethaan is de overeenkomst tussen de XRF en de INAA analyse resultaten vergelijkbaar met de in de tekst beschreven data sets [1, 8]. Voor elk van deze kunststoffen zijn echter slechts de resultaten van 2-3 monsters aanwezig. Dit impliceert dat de spreiding zelf een betrekkelijk grote onzekerheid bevat. Hiermee kan rekening worden gehouden door het grijze gebied uit te rekenen door de gevonden standaarddeviatie te vermenigvuldigen met de Student's t waarde (eenzijdig, 99 %) [10]. Indien deze kunststoffen inderdaad relevant blijken te zijn zal in de loop van de tijd het aantal vergelijkingsmetingen toenemen. Zodra het grijze gebied overeenkomt met die van de bovenstaande kunststoffen en kan de betreffende kunststof aan de lijst van 4.1 worden toegevoegd.

4.3 Kwaliteitsbewaking

Analyseer steekproefsgewijs XRF-monsters ook met de referentiemethode uit het Cadmiumbesluit (steekproef willekeurig).

Evalueer het verschil tussen de meetwaarden van XRF en die van de referentiemethode met de meetonzekerheid van vergelijking (4) als criterium. Doe hetzelfde met de resultaten van de monsters uit het 'grijze' gebied die tevens zijn geanalyseerd met de referentiemethode.

5 Conclusie

Uit de beoordeling blijkt dat de XRF-methode van het Douane Laboratorium voldoet aan de eis dat overschrijding van de kritische waarde, met een zekerheid van ten minste 99 % kan worden vastgesteld indien de gemeten concentratie groter is dan 135 mg Cd/kg en indien poreuze, niet-compacte en inhomogene monsters worden verworpen.

Literatuur

- [1] Sluis Drs. G.J. van der, Directeur Douane Laboratorium, Kenmerk 619 RO 97 Cadmium in kunststoffen 1 mei 1997.
- [2] Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen Nr. L 262/201, Richtlijn van de Raad, betreffende de onderlinge aanpassing van de wettelijke en bestuursrechtelijke bepaling der Lid-Staten inzake de beperking van het op de markt brengen en het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten. (76/769/EEG) 27 juli 1976.
- [3] Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen Nr. L 186/59, Richtlijn van de Raad, houdende tiende wijziging van Richtlijn 76/769/EEG betreffende de onderlinge aanpassing van de wettelijke en bestuursrechtelijke bepaling der Lid-Staten inzake de beperking van het op de markt brengen en het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten. (91/338/EEG) 18 juni 1991.
- [4] Guide to the expression of uncertainty in measurement, first edition, 1993, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- [5] Oussoren Drs. W. and Visser, Dr. R.G., "Results of Proficiency Test Cadmium in Plastics".
Institute for Interlaboratory Studies, Report IIS98Po1X, november 1998.
- [6] Werkvoorschrift Douane Laboratorium: "Bepalen van het gehalte aan cadmium in kunststoffen d.m.v. XRF-spectrometrie". (code CDXRF)
- [7] ISO 13752 Air quality - Assessment of uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as a reference, first edition 1998, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- [8] Beurs M. de en Schipper W., Douane Laboratorium, Kenmerk 78 SO 99 Cadmium analyse 22 januari 1999.
- [9] Hervalidatie van de bepaling van het cadmiumgehalte in kunststoffen m.b.v. XRF, 347LO98.DOC, 28-12-98, Douane Laboratorium.
- [10] ISO 2854:1976 Statistical interpretation of data – Techniques of estimation and tests relating to means and variances. Table A'. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

Bijlage 1 Verzendlijst

- 1-5 Ir. P.J. Verkerk, Hoofdinspecteur Milieuhygiëne
- 6 Dr.Ir. B.C.J. Zoeteman, plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 7 Dr. F.J. Kesselaar, Hoofdinspectie Milieuhygiëne, afd. Handhaving
- 8 Ir. J.P. Cornet, Hoofdinspectie Milieuhygiëne afd. Handhaving
- 9 A. Ligthart, Hoofdinspectie Milieuhygiëne afd. Handhaving
- 10 Drs. C. Nauta, Hoofdinspectie Milieuhygiëne, afd. Handhaving
- 11 Dr. C.J.M. van den Bogaard, Hoofdinspectie Milieuhygiëne, afd. Strategie, planning and Control
- 12-16 Dr. J.H. Dewaide, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Zuid te Eindhoven
- 17-21 Mr. J. Tesink, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Noord te Groningen
- 22-26 Dr.Ir. J.F. van Kessel, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Oost te Arnhem
- 27-31 Ir. A.H. Bussemaker, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Noord-West te Haarlem
- 32-36 Ir. W. Klein, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Zuid-West te Rijswijk
- 37 Drs. F.O. Dorgelo DGM/SVS/S
- 38 Mr. J.K.B.H. Kwisthout DGM/IBPC/P
- 39 Drs. G.J. Sluis, directeur Douane Laboratorium te Amsterdam
- 40 Drs. W.J. Schipper Douane Laboratorium te Amsterdam
- 41 Ing. M.J.M. de Beurs Douane Laboratorium te Amsterdam
- 42 Gerechtig laboratorium, Ministerie van Justitie te Rijswijk
- 43 Dr. R.G. Visser, Institute for Interlaboratory Studies te Dordrecht
- 44 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 45 Directie RIVM
- 46 Dr.Ir. G. de Mik
- 47 Dr. J.A. Hoekstra
- 48 Drs. H. Verhagen
- 49 Dr. P. van Zoonen
- 50 Dr. T.G. Aalbers
- 51 A.A.J. Cornelissen
- 52 Dr. R. Ritsema
- 53-56 Auteurs
- 57 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 58 Bureau rapportenregistratie
- 59 Bibliotheek RIVM
- 60-78 Bureau Rapportenbeheer
- 79-95 Reserve exemplaren