

**Tematica pentru ocuparea postului de cercetator științific, CS,
domeniul *Ingineria materialelor***

1. Aplicații ale spectrometriei de fluorescență cu raze X (XRF) în analiza factorilor de mediu
2. Metode analitice folosite pentru determinarea agenților poluanți din atmosferă
3. Criterii de acceptare și proceduri preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare

Bibliografie:

1. <https://doi.org/10.1039/D0JA90051F>
2. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.01.001>
3. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.004>
4. ORDIN nr. 95 din 12 februarie 2005 privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(96\)00405-3](https://doi.org/10.1016/0021-8502(96)00405-3)



Simultaneous PIXE and XRF elemental analysis of atmospheric aerosols



J. Reyes-Herrera^a, J. Miranda^{a,b,*}, O.G. de Lucio^a

^a Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

^b Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2014

Received in revised form 10 January 2015

Accepted 13 January 2015

Available online 20 January 2015

Keywords:

Particle Induced X-ray Emission

X-Ray Fluorescence

Atmospheric aerosols

ABSTRACT

A new apparatus for the simultaneous application of Particle Induced X-ray Emission (PIXE) and X-Ray Fluorescence (XRF) in the elemental analysis of atmospheric aerosol samples is described. Under normal conditions, both techniques have limitations regarding the atomic number range of analyzed elements, because of their sensitivity. Thus, considering only K X-ray lines, PIXE is more sensitive to light elements (Al to Zn) because of the strong decrease of ionization cross sections by protons for heavier elements. In contrast, XRF based on X-ray tubes works better for elements with atomic numbers above around 26 (Fe) and up to roughly Mo, due to the photoelectric cross sections. Therefore, the device was designed and built in order to have a more uniform response for elemental analysis of atmospheric aerosol samples, using PIXE and XRF simultaneously. An expression for quantitative analysis of thin targets with the new method is obtained, and comparisons with previous analyses of aerosol samples are presented, showing an excellent agreement for selected elements like S, Cl, Ti, V, Fe, Cu, and Zn.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The elemental analysis of atmospheric aerosols is one of the main applications of Particle Induced X-ray Emission (PIXE) and X-Ray Fluorescence (XRF) [1]. Although the data obtained with any of these methods is not complete with regard to all the components of the aerosols [2], very useful information can be obtained from the measured elemental concentrations. Examples of this are the application of multivariate statistical methods to identify sources and their apportionment, receptor modeling using chemical balance methods, or the determination of contributions from sources with assumed or known composition [3,4].

In spite of their applicability, when either PIXE or XRF are used separately, they are not suited for determining the concentrations of elements in the entire range of atomic numbers analyzed with X-ray spectrometries. Thus, PIXE is usually sensitive to elements with atomic numbers 13 to 30 (Al to Zn) when proton beams with typical energies (around 2 MeV) are employed. In contrast, XRF based on X-ray tubes is better for heavier elements if the spectrometers operate at conventional 30 kV to 50 kV voltages. The reason for this is the strong decrease in X-ray production cross sections as a function of atomic number, for fixed proton incident energies, while photoelectric cross sections increase for heavier elements for specific incident photon energies. To exemplify this, Fig. 1 shows the behavior of theoretical K_{α} X-ray production cross sections induced by 1.5 MeV protons or 20 keV X-rays, as a function of target atomic number [5,6].

Recently, several instances of the simultaneous use of PIXE and XRF have been described. Possibly, the most relevant is the development of the Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS) for the study of Martian [7] or lunar [8] soils, while other devices for archaeometry have also been built [9]. All these systems are based on radioactive sources which emit alpha particles and X-rays, such as ^{244}Cm . Of course, this poses a limitation on the possible incident particle or photon energies, as well as in beam intensities. Although the basic Physics may be known, it is difficult to develop and test algorithms for quantitative analysis using the Alpha Particle X-Ray Spectrometer. Hitherto, the majority of the analytical results are based on comparisons with geological standards [7,8]. Therefore, it may be highly desirable to count on a system allowing the use of a variety of ion and X-ray photon beam incident energies. Furthermore, Fazinic et al. [10] developed a system using an external proton beam and an X-ray tube, but only measurements on standard materials were reported.

With all this in mind, a device for the simultaneous use of PIXE and XRF was built and tested, in particular for the analysis of atmospheric aerosol samples. This work presents the results for a small set of samples collected in an urban area to demonstrate its reliability. Additionally, future improvements are proposed.

2. Materials and methods

2.1. Irradiation chamber design

The irradiation chamber was designed and built in stainless steel. Fig. 2 displays a scheme of the chamber. The basic body of the chamber is a 21 cm long cylinder with ISO100 fittings on the top and bottom

* Corresponding author at: Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico. Tel.: +52 55 56225073; fax: +52 55 56225009.

E-mail address: miranda@fisica.unam.mx (J. Miranda).

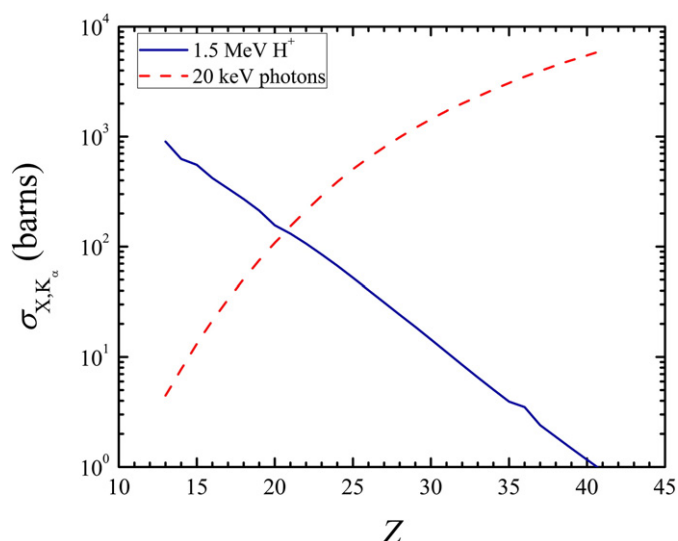


Fig. 1. Theoretical K_{α} X-ray production cross sections induced by a 1.5 MeV proton beam and by fluorescence with 20 keV photons, as a function of the target atomic number.

extremes, to attach the sample holder and to connect with the vacuum system, respectively. The ion beam entrance and Faraday cup for integration of the beam current are based on NW40 flanges, while the detector can be connected to the chamber through a window in an NW50 flange, at a 90° angle from the ion beam incident direction. Finally, the X-ray tube is inserted in the chamber through another NW40 flange, along a 45° angle with the ion beam incident path.

The device is installed at the end of the 0° beam line of the 5.5 MV Van de Graaff accelerator at the Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) [11].

A Moxtek 50 kV 10 W MAGNUM® X-ray source (Orem, UT, USA), with Ag anode was chosen; the tube has a 0.25 mm thick Be window, which allows operation of the tube under vacuum. The X-ray tube support, though, was built to activate the source under atmospheric pressure. Operating temperature is maintained below 50°C by air cooling by means of a fan located laterally to the tube.

It is possible to attach several kinds of detectors, due to the design of the corresponding window. For the present work, a LEGe detector was installed (Canberra model GL0055, Canberra, Meriden, CT, USA), with a resolution of 145 eV at 5.9 keV, a 50 mm^2 active area, 5 mm nominal

thickness and a $25\text{ }\mu\text{m}$ Be window. It is mounted in an NW50 Al holder, with a $12\text{ }\mu\text{m}$ thick Mylar® window and a 5 mm diameter Pb collimator.

To insert samples in the chamber, for this work a high resolution (0.0025 mm) MDC Vacuum (Mountain View, CA, USA) linear motion feedthrough was used. The targets are all circular 25 mm in diameter, with a plastic ring, mounted in an Al holder. It is also possible to install other kind of samples, like 50 mm slide mounts or 7 mm pellets, using the appropriate frame. The proton beam incident direction and the sample's normal form a 45° angle.

Finally, the beam line and the chamber are evacuated with a turbomolecular pump system. The pressure for operation is of the order of 0.001 Pa.

2.2. Quantitative analysis using simultaneous PIXE–XRF

The main goal of building the PIXE–XRF system is to carry out quantitative elemental analysis. Due to the different penetration depths of proton or X-ray beams, the most direct application of the simultaneous PIXE–XRF analysis should be on thin targets, such as atmospheric aerosols collected in different filters. Another type of specimens may be thick homogeneous samples, as the volumes analyzed by both techniques have the same elemental concentrations. The present work focuses only on the former. Moreover, for thin samples it is required to have a uniform deposit on the surface, to guarantee that the elemental concentrations measured are the same for the two techniques. Therefore, it is necessary to obtain mathematical expressions for the contents of an element in a thin sample when irradiated with protons and primary photons at the same time.

As a first step, it is convenient to determine a sensitivity function of the detection system using thin certified standards and only PIXE. Thus, the number $N_{X,P,Std}$ of X-ray photons of a specific line from an element with atomic number Z , when one of these standards is irradiated with a proton beam of incident energy E_0 , is given by the (simplified) equation:

$$N_{X,P,Std} = Q_{Std} G_P \varepsilon \sigma_{X,P}(E_0) \rho t_{Std}, \quad (1)$$

where Q_{Std} is the integrated beam charge to obtain the standard's spectrum, G_P a geometric factor, ε the detection system efficiency, $\sigma_{X,P}(E_0)$ the X-ray production cross section, and ρt_{Std} represents the standard surface mass density. In this expression, for a fixed energy E_0 , some of the factors are constant, so a sensitivity function $k_P(Z)$, which depends only on the target atomic number, can be defined as:

$$k_P(Z) \equiv G_P \varepsilon \sigma_{X,P}(E_0) = \frac{N_{X,P,Std}}{Q_{Std} \rho t_{Std}}. \quad (2)$$

Then, if an unknown thin sample is irradiated with a proton beam of the same energy as above, the number $N_{X,P,Smp}$ of X-ray photons for element Z is:

$$N_{X,P,Smp} = G_P \varepsilon \sigma_{X,P}(E_0) Q_{Smp} M_{Z,Smp} = k_P(Z) Q_{Smp} M_{Z,Smp}. \quad (3)$$

Here, Q_{Smp} is the integrated beam charge to obtain the sample spectrum and $M_{Z,Smp}$ is the mass concentration of the element in the sample. Therefore, this mass concentration is determined through the expression:

$$M_{Z,Smp} = \frac{N_{X,P,Smp}}{k_P(Z) Q_{Smp}}. \quad (4)$$

In a similar fashion, an expression for the sensitivity function using only primary X-rays is:

$$k_F(Z) \equiv I_0 G_F \varepsilon \sigma_{X,F} = \frac{N_{X,F,Std}}{T_{Std} \rho t_{Std}}; \quad (5)$$

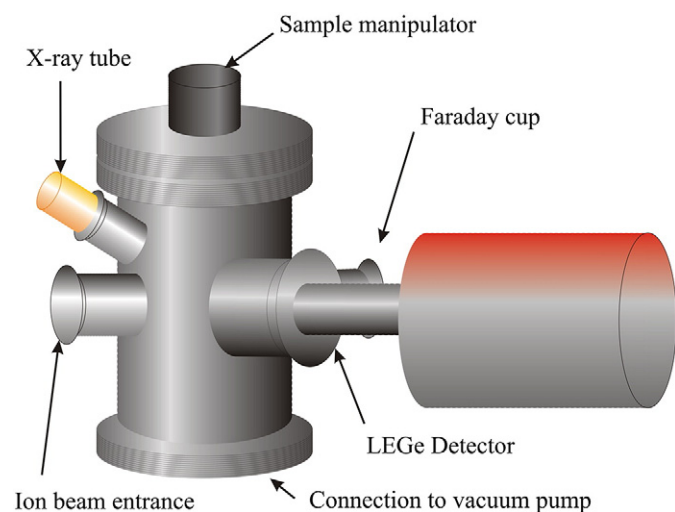


Fig. 2. Scheme of the irradiation chamber, showing the location of the X-ray tube, the proton beam entrance and the X-ray detector.

In this case, G_F is the geometric factor for the fluorescence setup, T_{Std} represents the irradiation time required to collect the spectrum, and $\sigma_{X,F}$ is the fluorescence cross section for the polychromatic spectrum emitted by the X-ray tube. Hence, the mass concentration is given by:

$$M_{Z,Smp} = \frac{N_{X,F,Smp}}{k_F(Z)T_{Smp}} \quad (6)$$

When both protons and primary photons stimulate the sample's X-ray emission, the total number of secondary photons must be the sum of the photons induced by both processes, resulting in:

$$N_{X,T,Smp} = N_{X,P,Smp} + N_{X,F,Smp} = k_P(Z)Q_{Smp}M_{Z,Smp} + k_F(Z)T_{Smp}M_{Z,Smp} \quad (7)$$

Finally, the mass concentration as measured with the simultaneous PIXE-XRF analysis is:

$$M_{Z,Smp} = \frac{N_{X,T,Smp}}{k_P(Z)Q_{Smp} + k_F(Z)T_{Smp}} \quad (8)$$

This equation means that it is only necessary to obtain the two sensitivity curves separately for the determination of elemental concentrations in an unknown thin sample. As these curves are expected to be more sensitive to elements in different atomic number ranges, the “total” sensitivity is valid for a wider interval than those of the isolated methods.

2.3. Experimental

As explained above, a Canberra LGe detector was installed in the irradiation chamber. A Canberra 2026 amplifier, together with a Spectech (Oak Ridge, TN, USA) UCS-30 multichannel analyzer, completed the electronics setup. Collected spectra were analyzed with the QXAS computer code [12].

Initially, the primary X-ray beam size on the sample surface was measured by collection of spectra produced by a 4 mm wide Cu strip, scanned vertically, in a similar manner to the one described by Espinosa et al. [13]. The Full Width at Half Maximum (FWHM) of the Cu K_{α} line distribution as a function of vertical position, multiplied by $\cos 45^\circ$ due to the angle of the X-ray tube, gives the size of the beam spot on the sample.

To characterize the PIXE–XRF device, a 1.5 MeV, 20 nA proton beam was used for the application of PIXE, while the Ag anode tube was operated at 30 kV and a 150 μ A current. The sensitivity of the detection system was determined with a set of thin film standards (MicroMatter, Vancouver, Canada), which included Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KI, CaF₂, ScF₃, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ZnTe, Ge, GaAs, CdSe, CsBr, RbI, SrF₂, YF₃, ZrF₄, Nb₂O₃, and MoO₃. It covered an atomic number range from 13 to 42 for the K_{α} lines. The standard mass thickness is around 50 μ g cm^{−2} with a 5% uncertainty. In the case of PIXE, an integrated charge of about 20 μ C per spectrum was employed, while the irradiation time for XRF was 600 s. The proton beam was collimated to a 6 mm diameter with a 2 mm thick Ta foil and the X-ray beam from the tube was filtered with a set of thin foils (25 μ m Pd, 25 μ m Rh, and 10 μ m Ni). This arrangement of filters absorbed the lowest energy primary photons and selectively allowed the transmission of the Ag K_{α} line.

After the sensitivity curves using PIXE and XRF separately were obtained, the set of thin film standards was irradiated with protons and X-ray photons simultaneously, to re-measure the certified mass thickness of the standards, to check the validity of Eq. (8).

Finally, to demonstrate the accuracy of the results obtained with the PIXE–XRF spectrometer, a set of aerosol samples (PM₁₀ collected in a northern site in Mexico City) [14] was analyzed. The data are compared with original concentrations measured with PIXE at the Van de Graaff laboratory of the Universidad de Chile. Experimental uncertainties in

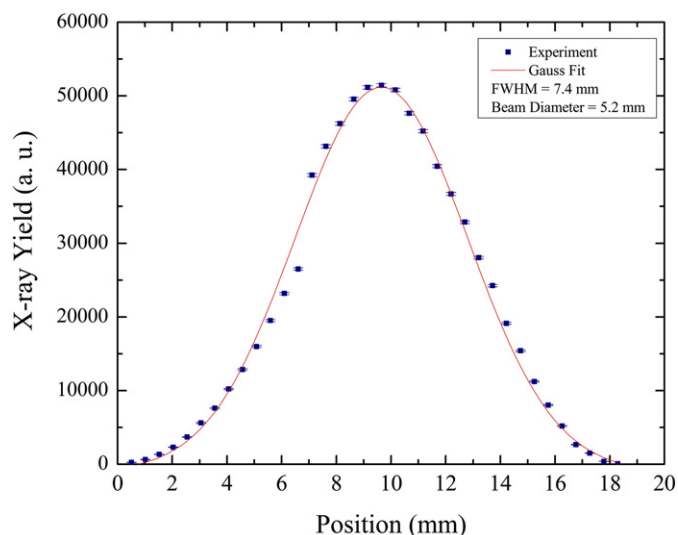


Fig. 3. Number of K_{α} X-ray photons of Cu plotted as function of the vertical position of a 4 mm wide Cu strip. The spectra were obtained irradiating with an Ag tube (30 kV, 150 μ A, 600 s).

these concentrations were calculated using the method described by Espinosa et al. [15].

3. Results and discussion

The scanning method described in the previous section to determine the spot size of the X-ray primary beam gave as a result the Cu K_{α} dependence on vertical position shown in Fig. 3. With these data it was possible to find a 5.2 (0.1) mm diameter of the primary beam, very similar to the Pb collimator dimensions. Therefore, the areas irradiated with the proton and X-ray beams are comparable.

K_{α} lines sensitivity curves for the analytical system obtained by using PIXE and XRF are shown in Figs. 4 and 5, respectively. In the first case, the curve presents a better response for light elements, but for XRF there is an increase in the sensitivity function for heavier elements. Thus, the device presents a behavior in agreement with the original ideas.

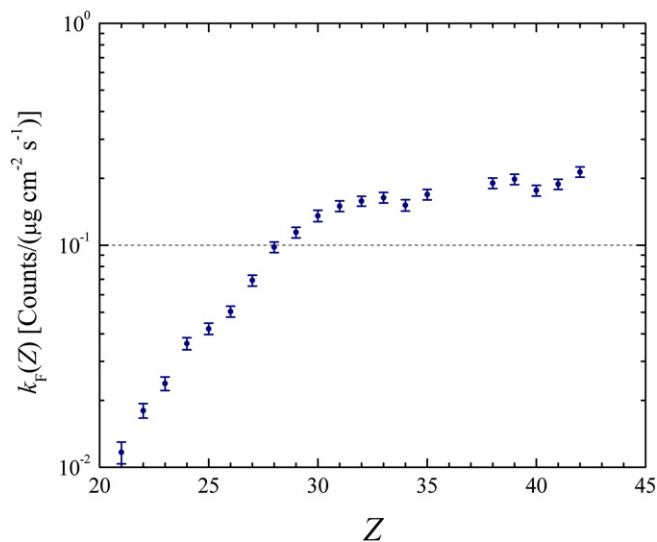


Fig. 4. Sensitivity of the XRF–LEGe analytical system as a function of the atomic number of the target, measured with thin film MicroMatter® standards. The curve corresponds to K_{α} lines, using an Ag tube (30 kV, 150 μ A, 600 s).

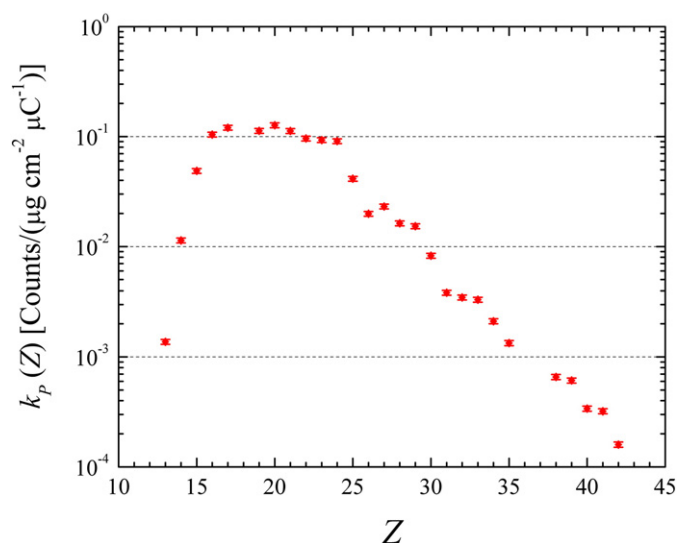


Fig. 5. Sensitivity of the PIXE-LEGe analytical system as a function of the atomic number of the target, measured with thin film Micromatter® standards. The curve corresponds to K_{α} lines, induced by 1.5 MeV protons, at a 20 nA current.

Regarding the first test for quantitative analysis, namely the re-measurement of the thin film standards mass thickness, Table 1 summarizes the results. They are based on the application of Eq. (8) to the spectra obtained by simultaneous irradiation with protons and X-rays. As shown in that table with results written in bold typeface, only the mass thickness of four standards (V, CdSe, SrF_2 , and MoO_4) had errors with absolute values larger than 10%. The deviation for the CdSe standard might be explained if the stoichiometry of the film does not correspond to a 1:1 ratio for both elements (a fact stated by the manufacturer). For the other three standards a definite justification was not found, although it may be caused by non-uniformity in the standards. It is possible to apply other techniques to determine more accurately the mass thickness of the thin film standards (like ion back-scattering) and then correct the results. Nevertheless, it is possible to state that there is a reasonable accuracy in the method proposed in this work.

Table 1

Mass thickness of thin film standards ($\mu\text{g cm}^{-2}$) as determined using simultaneous PIXE and XRF analysis.

Element	Certified ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Measured ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Error
P (GaP)	14.6 (0.73)*	15.5 (1.1)	6%
S (CuS_x)	13.6 (0.68)	13.5 (0.9)	0%
Sc (ScF_3)	20.0 (1.0)	19.5 (1.4)	−2%
Ti	43.4 (2.2)	44.4 (3.1)	2%
V	42.7 (2.1)	34.6 (2.4)	−19%
Cr	41.9 (2.1)	41.1 (2.9)	−2%
Mn	27.7 (1.4)	26.6 (1.9)	−4%
Fe	51.6 (2.6)	47.2 (3.3)	−9%
Co	46.4 (2.3)	49.3 (3.4)	6%
Ni	45.0 (2.3)	43.4 (3.0)	−4%
Cu (CuS_x)	41.8 (2.1)	38.3 (2.7)	−9%
Zn (ZnTe)	16.4 (0.8)	17.2 (1.2)	6%
Ga (GaP)	33.0 (1.5)	28.5 (1.9)	−7%
Ge	45.8 (2.3)	45.2 (3.1)	−4%
As (GaAs)	24.1 (1.6)	30.4 (2.1)	−4%
Se (CdSe)	18.6 (0.93)	17.9 (1.1)	−13%
Br (CsBr)	19.6 (1.0)	18.9 (1.5)	7%
Sr (SrF_2)	33.2 (1.7)	33.1 (2.7)	17%
Y (YF_3)	30.7 (1.5)	26.8 (1.9)	−9%
Zr (ZrF_4)	28.1 (1.4)	24.6 (1.9)	−1%
Nb (Nb_2O_3)	35.6 (1.8)	26.1 (2.3)	−6%
Mo (MoO_3)	34.0 (1.7)	20.3 (1.8)	−26%

* Numbers between parentheses represent the combined uncertainty.

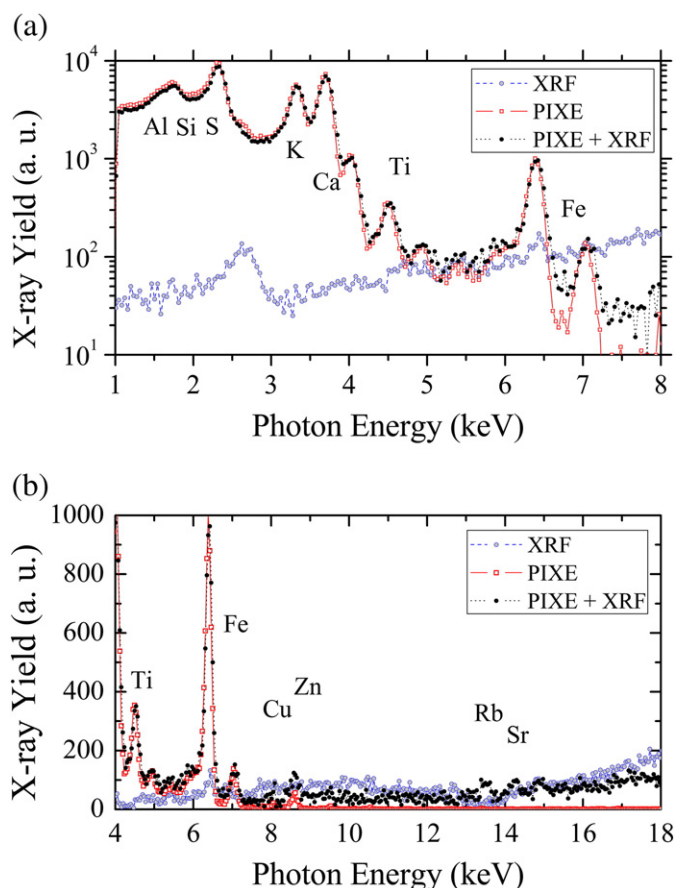


Fig. 6. Low (a) and high (b) energy sections of X-ray spectra of a loaded polycarbonate filter containing PM_{10} fraction of atmospheric aerosols collected in Mexico City. The spectra were obtained using XRF (Ag anode, 30 kV, 150 μA , 600 s), PIXE (1.5 MeV protons, 20 nA), or simultaneous PIXE and XRF.

The final assessment for quantitative analysis, carried out with PM_{10} samples deposited onto polycarbonate filters [14], is better understood with the aid of Figs. 6 to 8. Fig. 6a shows the low energy region of the

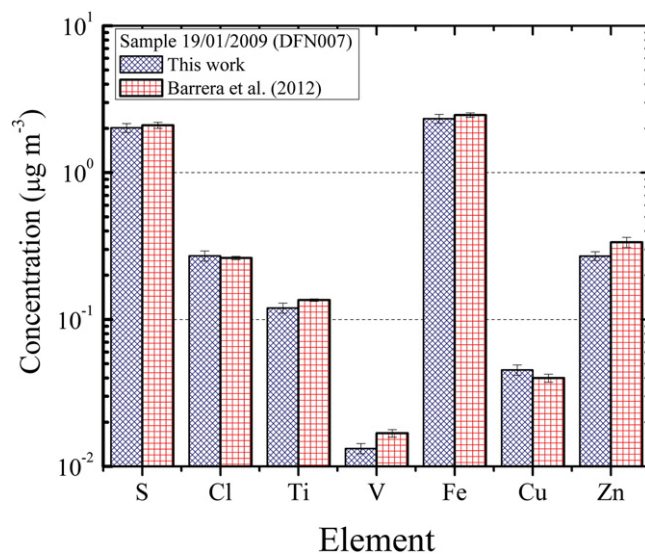


Fig. 7. Comparison of concentrations of selected elements (S, Cl, Ti, V, Fe, Cu, and Zn) in the same PM_{10} sample collected in Mexico City [14], and determined in the present work by PIXE + XRF (Ag anode, 30 kV, 150 μA , 600 s and 1.5 MeV protons, 20 nA), and earlier by PIXE (2.5 MeV protons, 10 nA).

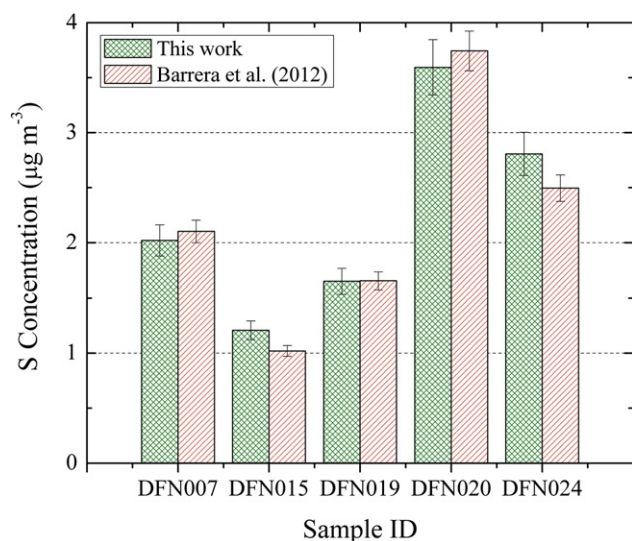


Fig. 8. Sulfur concentrations in different PM₁₀ aerosol samples determined by PIXE + XRF and PIXE method [14] under the same operating conditions as in Fig. 7.

spectra obtained with XRF, PIXE, and PIXE + XRF. While the X-ray peaks are almost inexistent with XRF, the areas of PIXE and PIXE + XRF are almost identical, except in the area around the Fe peaks, where the background increases slightly. Additionally, Fig. 6b contains the high energy region of the same spectra as in Fig. 6a. Here, the improvement in the peaks for heavier elements (like Zn, Rb, and Sr) is more dramatic. No signal was found with PIXE alone, while PIXE + XRF resulted in well-defined peaks. It is necessary to say that the corresponding spectra of a blank polycarbonate filter were subtracted to the other three. As for the quantitative results, Fig. 7 displays mass concentrations (given in µg of the element per m³ of air pumped through the filter) for several representative elements (S, Cl, Ti, V, Fe, Cu, and Zn) in one sample chosen at random from the set. It can be seen that, within the experimental uncertainties, the results are in very good agreement. Moreover, Fig. 8 presents a similar comparison, but only for S, in five samples, also chosen arbitrarily from the sample set. Again, considering the uncertainties, the coincidence is excellent.

4. Conclusions

It was feasible to build an in-vacuum PIXE–XRF system, based on a Van de Graaff accelerator and a small X-ray tube as primary radiation sources. Moreover, the expressions for quantitative analyses were obtained, based on independent PIXE and XRF detection system sensitivity curves. These equations were tested through the re-measurement of elemental contents in thin target standards, demonstrating that the results are, in general, reliable. Additionally, the comparison with previous PIXE analyses of PM₁₀ samples also demonstrated that the analyses are reproducible. The detection of heavier elements (Rb, Sr, Zr) in the aerosol samples proves the advantage of the simultaneous application

of PIXE and XRF, as those elements were not found by using only PIXE analysis with a 2.5 MeV proton beam.

Several improvements to the spectrometer are planned for the future. It is possible to mention the installation of an automatic sample changing device, for routine analysis of environmental samples, such as atmospheric aerosols, without damaging the samples. The addition of other filters, either at the exit of the X-ray source or before the detector may also enhance the performance of the system.

Acknowledgments

The authors are grateful to J.C. Pineda, M.A. Veytia, and C. Valencia for their technical assistance. The authors acknowledge the partial support of DGAPA-UNAM (contract IN-100812), as well as the encouragement given by Dr. M. Torres (IFUNAM) and the Atmospheric Aerosols group (CCA-UNAM).

References

- [1] S. Landsberger, M. Creachman, *Elemental Analysis of Airborne Particles*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999 (326pp.).
- [2] V. Mugica-Alvarez, J. Figueroa-Lara, M. Romero-Romo, J. Sepúlveda-Sánchez, T. López-Moreno, Concentrations and properties of airborne particles in the Mexico City subway system, *Atmos. Environ.* 49 (2012) 284–293.
- [3] X. Jin, G. Zhang, C. Xiao, D. Huang, G. Yuan, Y. Yao, X. Wang, L. Hua, P. Wang, B. Ni, Source apportionment of PM_{2.5} in Xinzhen, Beijing Using PIXE and XRF, *Atom. Energy Sci. Technol.* 48 (2014) 1325–1330.
- [4] R.V. Díaz, J. López-Monroy, J. Miranda, A.A. Espinosa, PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the west area of Mexico City, *Nucl. Instrum. Methods B* 318 (2014) 135–138.
- [5] G. Lapicki, The status of theoretical K-shell ionization cross sections by protons, *X-Ray Spectrom.* 34 (2005) 269–278.
- [6] S. Puri, B. Chand, D. Mehta, M.L. Garg, N. Singh, P.N. Trehan, K and L shell fluorescence cross sections, *Atom. Data Nucl. Data* 61 (1995) 289–311.
- [7] J.L. Campbell, P.L. King, L. Burkemper, J.A. Berger, R. Gellert, N.I. Boyd, G.M. Perrett, I. Pradler, L. Thompson, K.S. Edgett, R.A. Yingst, The Mars Science Laboratory APXS calibration target: comparison of Martian measurements with the terrestrial calibration, *Nucl. Instrum. Methods B* 2014 (323) (2014) 49–58.
- [8] M. Shanmugam, S.V.S. Murty, Y.B. Acharya, S.K. Goyal, A.R. Patel, B. Shah, A.K. Hait, A. Patinge, D. Subrahmanyam, Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS) on-board Chandrayaan-2 rover, *Adv. Space Res.* 54 (2014) 1974–1984.
- [9] L. Pappalardo, J. de Sanoit, C. Marchetta, G. Pappalardo, F.P. Romano, F. Rizzo, A portable spectrometer for simultaneous PIXE and XRF analysis, *X-Ray Spectrom.* 36 (2007) 310–315.
- [10] S. Fazinic, D. Cosic, M. Jaksic, A. Migliori, A.G. Karydas, V. Desnica, D. Mudronja, Integration of XRF spectrometer for simultaneous and/or complementary use with PIXE at the external ion beam analysis setup, Abstracts of the 13th International Conference on Particle Induced X-ray Emission, Gramado, Brazil, March 3–8, 2013, pp. 0–11.
- [11] E. Andrade, Ion beam analysis at the University of Mexico, *Nucl. Instrum. Methods B* 56–57 (1991) 802–805.
- [12] Manual for QXAS, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2005. (214pp.).
- [13] A.A. Espinosa, J. Reyes-Herrera, J. Miranda, F. Mercado, M.A. Veytia, M. Cuautle, J.I. Cruz, Development of an X-ray fluorescence spectrometer for environmental science applications, *Instrum. Sci. Technol.* 40 (2012) 603–617.
- [14] V.A. Barrera, J. Miranda, A.A. Espinosa, J. Meinguer, J.N. Martínez, E. Cerón, J.R. Morales, P.A. Miranda, J.F. Dias, Contribution of soil, sulfate, and biomass burning sources to the elemental composition of PM10 from Mexico City, *Int. J. Environ. Res.* 6 (2012) 597–612.
- [15] A.A. Espinosa, J. Miranda, J.C. Pineda, Evaluation of uncertainty in correlated quantities: application to elemental analysis of atmospheric aerosols, *Rev. Mex. Fis.* E 56 (2010) 134–140 (in Spanish).



Optimization of WD-XRF analytical technique to measure elemental abundance in PM_{2.5} dust collected on quartz-fibre filter

Shubham Gupta^a, Pramod Soni^{a,*}, Ankush Kumar Gupta^b

^a Department of Civil Engineering, MNNIT Allahabad, India

^b Department of Civil Engineering, MBM Engineering College, India

ARTICLE INFO

Keywords:

WD-XRF

PM_{2.5}

FAAS

ABSTRACT

Kanpur is one of the most polluted industrial cities in the world, as tagged by the World Health Organization in 2018. Most studies on airborne particulate matter in the area have shown that the PM_{2.5} concentration in the city is much higher than that of other major cities around the country. In the present study, for analyzing the air quality (PM_{2.5}) and elemental concentration (Zn, Ca, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Al, Cr, and Na) over the winter season at Kanpur, sampling was done by collecting the air sample on quartz fiber filter paper. The air samples were analyzed using the Flame Atomic Absorption Spectrometer (FAAS). The elemental concentration was also estimated by using the optimized power for X-rays via WD-XRF. The PM_{2.5} concentration at the site was about $333.2 \pm 52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was 90% higher than the concentration measured in the year 2007 for the Kanpur city and 5-fold the safe limits as per Indian and global air quality standards for PM_{2.5}. The inhomogeneous deposition was also observed, especially for the K and Na. The optimized power for the WD-XRF was about 2 kW for K and Ca, while 0.9 kW for Na. A high correlation coefficient was obtained between WD-XRF and FAAS concentration for Al, K, Na.

1. Introduction

PM (Particulate Matter) are ubiquitous in our environment and can come from natural or anthropogenic sources and processes ranging from airborne plant spores and pollen, sea spray and ash to particles abraded during mining activity, combustion products, exhaust fumes and dust from construction or demolition plants (Davidson et al., 2005). Particles less than 2.5 μm in diameter are generally referred to as fine and those greater than 2.5 μm diameter as coarse. Once airborne, particles can change their size and composition by condensation of vapor species or by evaporation, by coagulating with other particles, by chemical reaction, or by activation in the presence of water supersaturation to become fog and cloud droplets. Subtypes of atmospheric particulate matter include SPM (Suspended Particulate Matter), RSP (Respirable Suspended Particle); PM₁₀ (Particles with diameter of 10 μm or less), fine particles (particles with diameter of 2.5 μm or less; PM_{2.5}), ultrafine particles, and soot. Fine mode particles often contain sulphates, nitrates, carbon compounds (elemental and organic carbon) and metals; coarse mode particles contain geogene material and sea salt; organic material such as plant or animal fragments and many kinds of dust (soil dust, road

dust, coal, and ash) (Yu et al., 2010).

The combination of rapid industrialization growth and high population density in developing countries like India and China has inevitably led to an upsurge in emissions (Pucher et al., 2007). These emissions have degraded the air quality and amplified the air pollution problems in large and medium size cities resulting in visibility reduction and health concerns (Guttikunda et al., 2014). The epidemiological studies accounting for an association of hospital admission records with fine particle concentration have envisaged the health impact of particles. Particles within the size range 2.5–10 μm (PM_{2.5-10}) have long been implicated in causing adverse health effects and increased mortality (Dockery and Pope, 1994), whereas fine (PM_{2.5}) and ultrafine particles impose even higher risk (Oanh et al., 2006). Due to the fine size of PM_{2.5} they can penetrate to the deepest parts of the lungs. Children are more vulnerable to the health risks of PM_{2.5} because their immune and respiratory systems are at under developing stage. Forty percent of all asthma cases are children who make up to 25 percent of the population (Dockery and Pope, 1994). Fine particle not only badly affect human health and degrade environmental health (Schwartz and Neas, 2000).

Peer review under responsibility of Turkish National Committee for Air Pollution Research and Control.

* Corresponding author.

E-mail address: pramodsoni41@gmail.com (P. Soni).

<https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.01.001>

Received 7 September 2020; Received in revised form 2 January 2021; Accepted 2 January 2021

Available online 11 January 2021

1309-1042/© 2021 Turkish National Committee for Air Pollution Research and Control. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved.

Considering the importance of air quality, so far, there is no analytical technique to detect and quantify all relevant inorganic and organic compounds present in the atmosphere in the form of PM within expected concentration ranges; therefore complementary methods have to be found. Several non-destructive methods have been developed for analyzing aerosol samples including proton-induced X-ray emission (PIXE; Johansson et al. (1995)), which is very difficult to apply to samples on Teflon filters; neutron activation analysis (NAA; Dams et al. (1970)), which can only be performed in laboratories with access to a nuclear reactor but also has the disadvantage that sulfur, lead, and cadmium cannot be detected efficiently (Robertson and Carpenter, 1974). However, X-ray fluorescence (XRF; Jenkins (1999)) has been proven to be a beneficial analytical technique for elemental analysis of materials. Major and trace elements constituent of ambient aerosol like Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Zn, etc. collected on quartz-fiber filter can be detected with high sensitivity using WD-XRF as compared to Micro-Beam XRF (MXRF) and Synchrotron Radiation XRF (SR-XRF; Bukowiecki et al. (2008)). In the environmental studies, two most used XRF instruments are (1) energy dispersive (ED-XRF), that uses a silicon semiconductor detector and (2) wavelength dispersive (WD-XRF), that utilizes crystal diffraction for observation of fluorescent X-rays.

In the present study, X-rays via WD-XRF were used for the excitation of the elements present in ambient air aerosol samples collected on quartz filter paper and their detection via the characteristic fluorescence lines over the winter season at Kanpur. Further, because WD-XRF calibration standards for quartz-filter based aerosol measurements were not readily available, we have used flame AAS analytical data obtained from the same sample to calibrate WD-XRF. The specific objectives of the present study are:

1. To Analyze the air quality during the winter season at Kanpur.
2. To optimize WD-XRF working power condition for each element
3. To enumerate the change in elemental concentration due to inhomogeneous deposition of particulate matter on filter media.

2. Study area

The Kanpur city (centered at 26.51° N and 80.23° E), being the most polluted city of India is a representative site for the Indo-Gangetic plain (IGP) having an area of 403.7 km^2 with population density of 6900 persons/ km^2 . It characterizes humid subtropical climate, which means summers and winters are extremely hot and cold, respectively. Four main seasons experienced by the city are pre-monsoon (March–May), monsoon (June–August), post-monsoon (September–November) and winter (December–February). The pre-monsoon is very hot and dry in which temperature reaches up to 45°C during day time, dust storms during this period bring a lot of mineral dust from the western Thar Desert, resulting in increased aerosol loading in the atmosphere. The onset of monsoon occurs in the month of late June to early July. Winters are very cold, with temperature varying from a minimum of -1°C to a maximum of about 14°C (Ram et al., 2010). Western disturbances (alternate low- and high-pressure zones) affect north India during this season, which move from west to east resulting in the growth of intensive fog and haze in this area (Singh et al., 2004). Due to unrestrained growth of population and economy, wide variety of anthropogenic activities occurs in this area like biomass burning, transportation, mining, urbanization, incineration of solid waste, agricultural activities and fossil fuel combustion (Behera and Sharma, 2010b).

3. Methodology

The sampling was carried out on the roof top (30 m from ground level) of atmospheric monitoring tower (CESE building) inside the Indian Institute of Technology, Kanpur (IIT Kanpur, 26.31° N, 80.14° E, 142 m above mean sea level), representing an urban environment (Fig. 1). The IIT Kanpur is an academic and research institute having residential facilities with no major industrial and commercial activities. However, the Kanpur city has many tanneries, solid waste dumping sites and a thermal power plant (Panki Thermal Power Station, Panki, Kanpur) nearby, situated within 6 km of the sampling site (Kim and

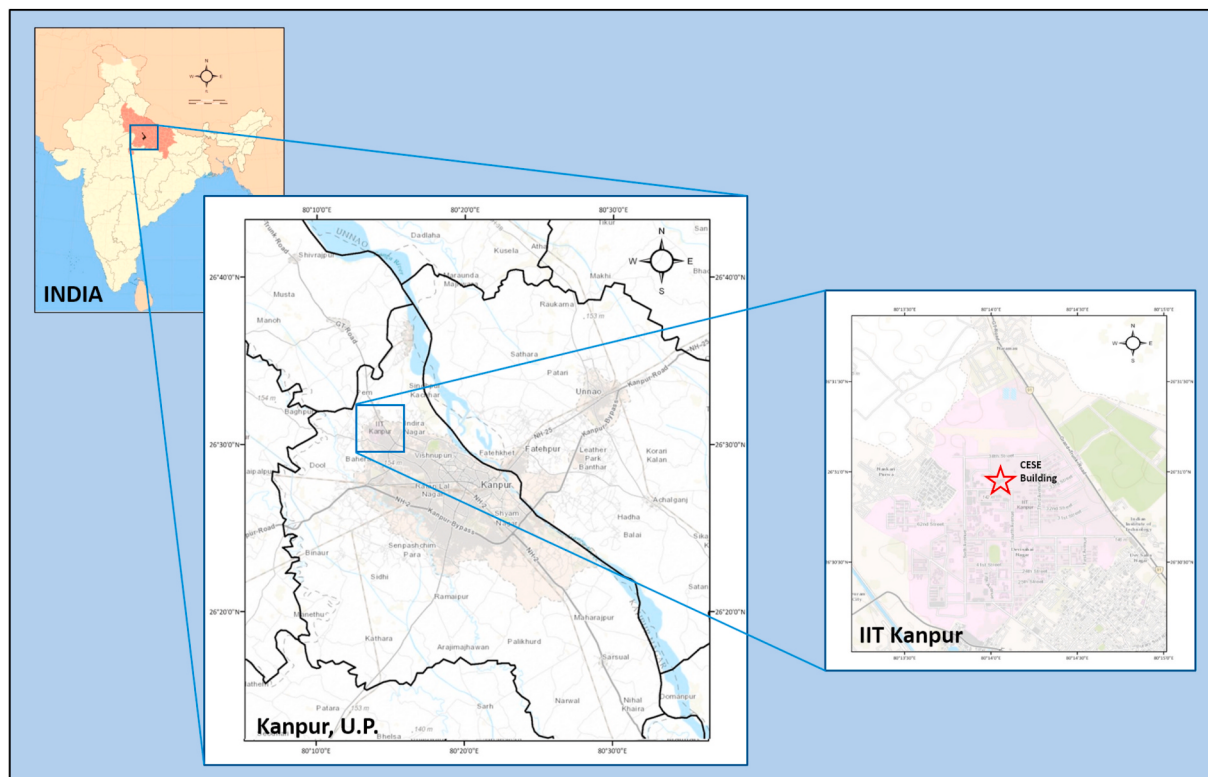


Fig. 1. The study area.

Fergusson, 1994). On a local scale, especially in a polluted environment like Kanpur, dust originating from roads, and industrial and agricultural activities plays an important role in influencing the atmospheric chemistry (Usher et al., 2013). Moreover, some construction activities were also going on near the sampling area within the campus during the sampling period. The dominant influence of biomass burning emissions on the regional air quality is knowingly pronounced in winter due to traditional practice of burning wood as a fuel for domestic use and crop harvesting season (Ram et al., 2010).

In the off-line measurements, 15 air sample was collected on quartz fiber filter paper by using air-sampler, and followed by gravimetric and elemental analysis conducted in the laboratory. Sampling of 24-h fine PM_{2.5} aerosol was carried out during the month of December, starting from 8th December 2014 using the PM_{2.5} sampler. The sample chamber uses a vacuum atmosphere in the WD-XRF instrument used. In the absence of a vacuum of helium atmosphere, x-ray reflection is distorted specially for low-z elements.

For ambient aerosol collection, Quartz-fibre filter (Whatman QM-A), diameter 47 mm with pore size 0.22 μm was used for PM_{2.5} sampling. The weighing balance used was Sartorius CPA Micro Balance, Model-CPA26P with an adjustable fine range from 5g with 2 μg readability and a maximum capacity of 21 g. This microbalance is ideal for weighing USP (United States Pharmacopeia)-defined minimum allowable sample quantities from 1 to 10 mg. The air sampler used was custom designed impactor based cyclone PM_{2.5} sampler with flow rate maintained at 15 L per minute controlled by rotameter (calibrated using mass flow meter).

As the ambient air aerosols collected on the filter paper with precaution to avoid error due to presence of moisture and controlled environment by equilibrating it for 24 h at $21 \pm 2^\circ\text{C}$ (room temperature) and humidity ($35 \pm 3\%$). Quartz fiber filter were pre-baked to 550°C for approximately 12 h in aluminum foil pouches before use to eliminate organic impurities (Shen et al., 2011). Then filters were placed in a desiccator to cool down and after that packed in aluminum foil and then to a sealed plastic air tight pouches for storage.

3.1. Calculation of PM_{2.5} mass

Each filter was weighted three times before and after sampling. The mass of particulate matter were determined by calculating the difference between the initial (before sampling) and the final (after sampling) weight of the filter paper. For calculating the PM concentrations, the collected particulate matter mass was divided by the total volume of the air sampled.

3.2. Elemental analysis of filter loaded with aerosol collected

For elemental analysis, a total of three 15 mm diameter punch were cut out from loaded filter using fabricated punching tool, two from the edge and remaining one from the centre. Then FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometer) technique was used for determining the concentration of a particular element (the analyte) in a sample. Flame atomic absorption spectrometry is a quantitative analytical method based on measuring the light absorption of free, ground state atoms.

3.3. Sample preparation and XRF analysis

Aerosol samples are more often acquired by allowing ambient air to pass through filter using an air sampler. After sampling, WD-XRF analyses were performed on sample filter (Quartz fiber) paper for selected major and trace elements. Filter sample of specific dimension is directly placed in the WD-XRF unit using sample holder. Due to unavailability of sample holder, a secondary sample holder, a specially designed 30 mm diameter Teflon case with 15 mm diameter and 1 mm depth depression at the top-center was used to hold the sample punch at its position.

All WD-XRF analyses were done using Rigaku ZSX Primus IV, having

4 kW Rh-target and operated at 15–100 mA tube current. Qualitative analysis was performed for all the filter sample punch in four batches at four different measuring condition (high power to low power). Tube current was varied with each batch analysis enabling the instrument to perform at different exciting source powers, from high power (representing WDS) to low power (representing EDS). WDS means wavelength dispersive spectroscopy whereas EDS stands for energy dispersive spectroscopy. The EDS sorts the X-rays based on their energy; while the WDS sorts the X-rays based on their wavelengths. Each batch consisted of a 15 mm filter punch from each sample.

The main aim of varying the measuring condition was to estimate the discrepancy in the result (elemental concentration) with the corresponding changes in the XRF working power. The results obtained were matched with Flame AAS result of the corresponding sample for each element to find out the optimized XRF power condition for each element. Non-destructive tag for XRF analysis holds true only for low power ED-XRF instrument, in case of WD-XRF (that works on high power X-rays) the filter sample get destroyed except for quartz-fiber filter paper, that too not for long time. But WD-XRF has more advantages over ED-XRF. The WD-XF spectrometers measure the light elements with better precision and resolution. WD-XRF spectrometers generally have superior detection limits over ED-XRF spectrometers (Hall, 2017).

The ultimate goal of this method was to generate an analytical protocol of XRF optimized measuring condition, for element to analyzed at moderate power with excellent spectral resolution.

4. Results and discussion

4.1. Gravimetric analysis

The measured values of PM dust mass concentration for the month of December, 2014 are plotted (Fig. 2) along with air quality standard limits set by the Central Pollution Control Board (CPCB (2009), INDIA-NAAQS; $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$), US-EPA (USEPA (2006); US-NAAQS: $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and World Health Organization (WHO (2006); $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$). In our study the PM_{2.5} mass concentration for all the days during sampling period were violating the 24-h average INDIA-NAAQS, US-NAAQS and WHO. On an average the observed concentration exceeds the air quality standards by more than 5 fold for Indian NAAQS, 9 fold for US-EPA and 13 fold for WHO.

During the month of December, biomass burning emissions around the IGP are intense and mixing between mineral dust and biomass burning particles takes place. It can be seen that the observed PM mass concentration varies from $238.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $401.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ with an average value of $333.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The highest concentration, ($401.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) was observed on 11th December. On this day, the Kanpur city

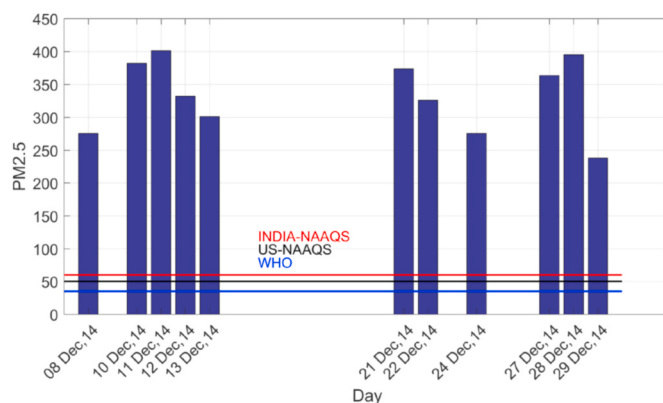


Fig. 2. The PM_{2.5} concentration obtained from gravimetric determination along with standards: INDIA-NAAQS, US-NAAQS and WHO.

had the lowest minimum temperature in the state (2.1°C). Moreover, it was the 3rd foggy day of the season and with dense fog, the visibility was reduced markedly, speeding down the movement of vehicle in the area. Days with high PM_{2.5} mass concentration, 11th, 21st and 28th Dec, experienced shallow to dense fog along with chilling temperature of $2.5\text{--}4.5^{\circ}\text{C}$ on those days. On analyzing the PM_{2.5} concentration for foggy and non-foggy days, we found that mean and standard deviation of PM_{2.5} for foggy days were found to be $389.96\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ and $14.47\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. Whereas for the non-foggy days, the corresponding values were $311.91\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ and $48.42\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. On performing the two-tailed *t*-test for foggy and non-foggy data, we found the means to significantly different at 95% confidence level (*p* value = 0.0258). Past studies show that PM_{2.5} mass concentration were higher in haze-fog days than those in non-haze-fog days.

Table 1 summarizes some of the average and peak PM mass concentration observed in various cities of Asian countries during the winter season. In our study, PM mass concentration were found to be higher than a previous study conducted at IIT Kanpur during December 2002–January 2003 (Sharma and Maloo, 2005) and December 2007 (Behera and Sharma, 2010). In last three studies, the wintertime PM mass concentration at the sampling site, (IIT-Kanpur) was 146 ± 25 (Behera and Sharma, 2010b), 172 ± 46 (Behera and Sharma, 2010a) & $333.20 \pm 52.32\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ (present study) for the years 2002, 2007 & 2014, respectively. On comparing the PM levels of Kanpur city with cities of the US, European and Asian countries, the PM levels in Kanpur are at least 5–7 times higher.

4.2. Elemental analysis

The elemental analysis of the dust sample was carried out first using the AAS and results were used to calibrate WD-XRF technique. Moreover, the inhomogeneous deposition was also analyzed on the filter papers.

Table 1

Comparison of PM_{2.5} with other studies and standards mentioned. The acronyms AVG and Max stand for average and maximum PM_{2.5} concentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The C. S and S. Year stand for country standard and Study year, respectively.

Location	AVG	Max	C. S	S. Year	Source
Beijing, China	175	347	35	2000	He et al. (2001)
Beijing, China	139 ± 86	355	35	2010	Zhao et al. (2013)
Hong Kong, China	116.89		35	2003	Ho et al. (2003)
Chengdu, China	225.5 ± 73.2		35	2010	Tao et al. (2012)
Mestre, Italy	49.6	–		2009	Masiol et al. (2014)
Delhi, India	231	60	60	2002	ESMAP (2004)
Kolkata, India	305	60	60	2002	ESMAP (2004)
Agra, India	144.2 ± 48.5	–		2007	Kulshrestha et al. (2009)
Mumbai, India	160	60	60	2004	Kumar and Joseph (2006)
Delhi, India	227	60	60	2008	Datta et al. (2010)
Lucknow, India	212.4 ± 55.0	299	60	2008	Pandey et al. (2012)
Kanpur (urban), India	146	282	60	2002	Sharma and Maloo (2005)
Kanpur (Industrial), India	304 ± 69	390	60	2008	Behera and Sharma (2010b)
IIT-K, India	146 ± 25	365	60	2002	Behera and Sharma (2010b)
IIT-K, India	172 ± 46	305	60	2007	Behera and Sharma (2010a)
IIT-K, India	333.2 ± 50.32	401	60	2014	Present Study, 2015

4.2.1. AAS analytical results

Fig. 3 shows the coefficient of determination (R^2) and relationship and the fitted straight line plots between the Signal from AAS and the elemental concentration (ppm) for the elements Al, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb and Zn. For all the elements except K, the R^2 value was more than 0.99, which signifies the reliability of the AAS instrument.

Fig. 4 shows the box plots of the elemental concentration of all the elements collected PM_{2.5} dust. Out of all the elements, Calcium and Potassium followed by Iron and Aluminum were observed to be in higher concentration, and anthropogenic elements like Chromium, Nickel and Lead were found to be in low concentration.

Table 2 shows the summary of PM_{2.5} and other elements obtained from AAS. We can see that Al, Ca, K, Na and Zn were the elements having concentration above the detection limits for WD-XRF.

4.2.2. Inhomogeneous elemental deposition

In order to assess spatial distribution on the filter, the elemental concentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ on edge pieces from all the filter sample are compared to the concentration on the central piece of respective filters. A total of four WD-XRF measurements (at different excitation powers) per sample were carried out. Two punches were made on each filter paper for inhomogeneous deposition analysis, one at the center, and other at the edge. Type of filter media, diameter of filter and sampler air flow rate, are the three major factor that affects the homogeneity of particulate matter deposition.

Fig. 5 shows the percentage increase in the elemental concentration on moving from edge to center of the filter paper. The percentage increase was calculated from the elemental concentration obtained on the edge (C_{edge}) and the center (C_{center}) as:

$$\text{Percentage Change} = \frac{C_{\text{center}} - C_{\text{edge}}}{C_{\text{edge}}} \times 100\%$$

On an average for all elements, we found that there has been about 10–12% increase in the concentration. For Al, Ca, K and Fe, the concentration increase by 11.37 ± 2.94 , 11.17 ± 1.28 , 12.51 ± 2.80 , $12.40 \pm 2.10\%$ from edge to center, respectively. However Zn, Ni, Pb and Cr show relatively lower spatial variability with an increase of 6.07 ± 1.36 , 7.86 ± 1.35 , 5.90 ± 1.98 and $5.09 \pm 2.94\%$ elemental concentration. The Na shows the largest increase of $14.72 \pm 3.98\%$. From the above results, we can say that crustal element (Al, Ca, K and Fe) experienced higher increase in mass concentration compared to the element of anthropogenic origin. Past studies have shown similar elemental mass concentration increase of about 10–15% from edge to center and claims inhomogeneous deposition of particle on filter media to be the reason behind that (Butler et al., 2007).

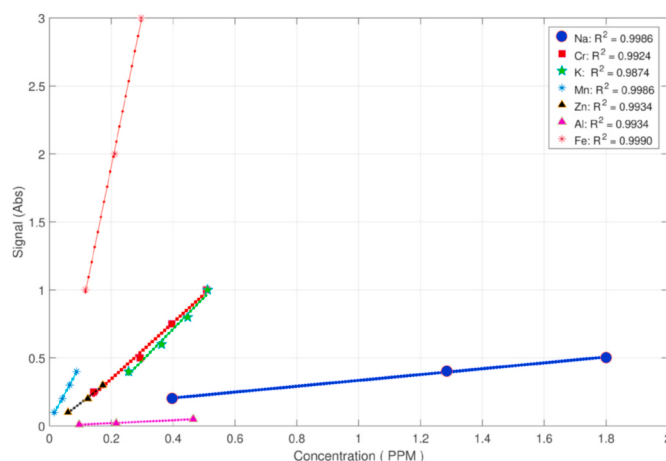


Fig. 3. Relationship between AAS signal value and elemental concentration.

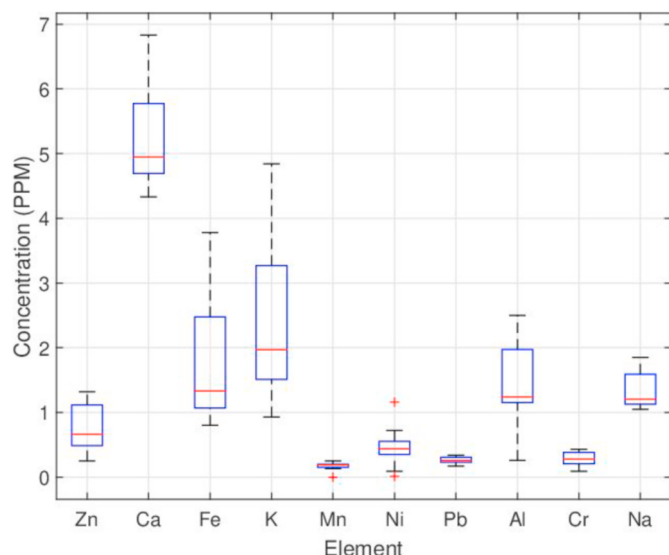


Fig. 4. Elemental Concentration as obtained from AAS. On each box, the central mark indicates the median, and the bottom and top edges of the box indicate the 25th and 75th percentiles, respectively. The whiskers extend to the most extreme data points not considered outliers.

Table 2

Summary of PM_{2.5} concentration along with all the elements analyzed using WD-XRF. Here, AVG, MIN, MAX and STD represent the average, minimum, maximum and standard deviation. Detection limit is the minimum value below which the element analyzed is not detectable by WD-XRF. The % above represent the percentage of samples having concentration more than detection limit.

Element	AVG	MIN	MAX	STD	Detection limit	%above
PM _{2.5}	333.20	238.25	401.26	54.88	–	–
Al	1.68	0.23	4.98	1.19	0.5	90.91
Ca	4.03	0.90	5.78	0.95	3.0	100.00
Fe	1.58	0.69	3.00	0.57	1.5	45.45
K	2.16	0.50	5.04	1.44	1.0	80.00
Na	1.66	0.90	3.00	0.40	0.5	88.88
Ni	0.46	0.04	3.00	0.59	0.6	20.00
Zn	0.92	0.54	3.00	0.39	0.5	72.73

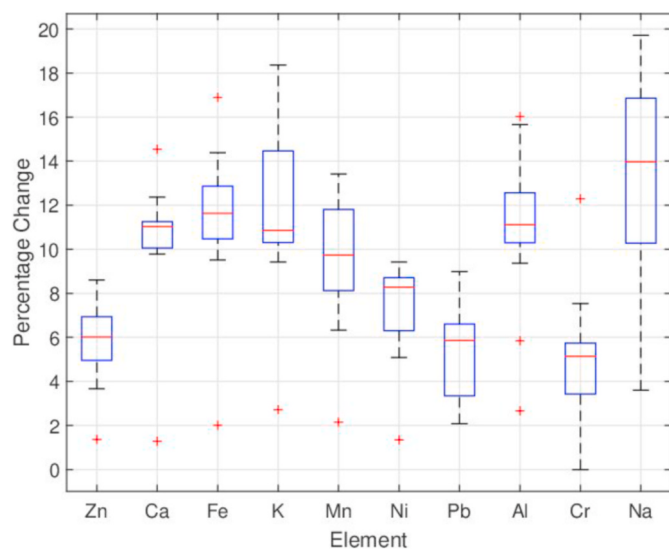


Fig. 5. Percentage change in elemental concentration when moving from edge to center. On each box, the central mark indicates the median, and the bottom and top edges of the box indicate the 25th and 75th percentiles, respectively. The whiskers extend to the most extreme data points not considered outliers.

4.3. Validation of WD-XRF analytical technique with optimized power

The optimized power is the power at which the analysis result of a particular element matches or are close to the AAS analysis result of same sample. Fig. 6 shows the graphical representation of elemental concentration variation with varying XRF excitation source power for each element. On comparing the XRF results of all the analyzed sample (4 batches, each batch analyzed at different exciting source powers) with AAS results we achieved the optimized power. From the figure, we can see that for the elements: K, Ca and Na, the Mean % Error is less than 30% at the optimized power. However, for all other elements it is more than 30%. For K and Ca, the optimized power was found to be 2 kW. Whereas for Na, it was the lowest (0.9 kW) (see Fig. 7).

Finally, we compared the WD-XRF analysis of each sample obtained on calculated optimized power with the AAS analysis result of the respective sample to cross check the validity of optimized power method. On comparing the elemental mass concentration of all element of every sample altogether we got the coefficient of correlation to be $R = 0.9101$. On the other hand, if we consider individual elements, we find that the elements, Al, K and Na show very good relationship with AAS values. Whereas, Ni shows the least correlation coefficient of -0.176 . The reliability of optimized power XRF analysis method was underlined by good agreement between concentrations found by XRF analysis and AAS determination for K, Ca, Na. However, for other elements, optimized power could not be obtained. Therefore, optimized power condition can be successfully applied for airborne particulate matter collected quartz filter considering the restricted number of elements because of low filter consideration or instrumental detection problem for some of the trace elements.

5. Summary and conclusions

Elemental analysis of airborne particulate matter collected on quartz-fiber filter during winter season was investigated in this study. The PM_{2.5} mass concentration daily variation and violation of air quality standards were markedly reported. Uncertainty in elemental concentration analysis due to inhomogeneous deposition of particle on filter media is also calculated. Results of AAS are compared with XRF results on different excitation source to calculate optimized power, so that in WD-XRF samples can be analyzed at moderate power to avoid destruction of aerosol samples collected on filter media. The following conclusion can be drawn from the present study.

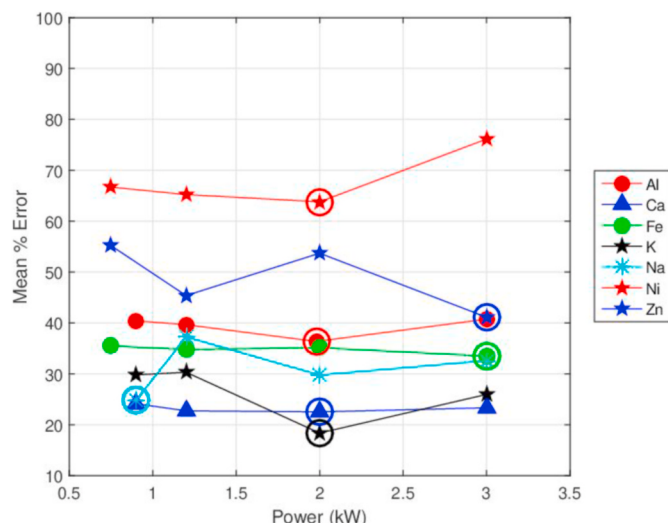


Fig. 6. Optimized power for WD-XRF

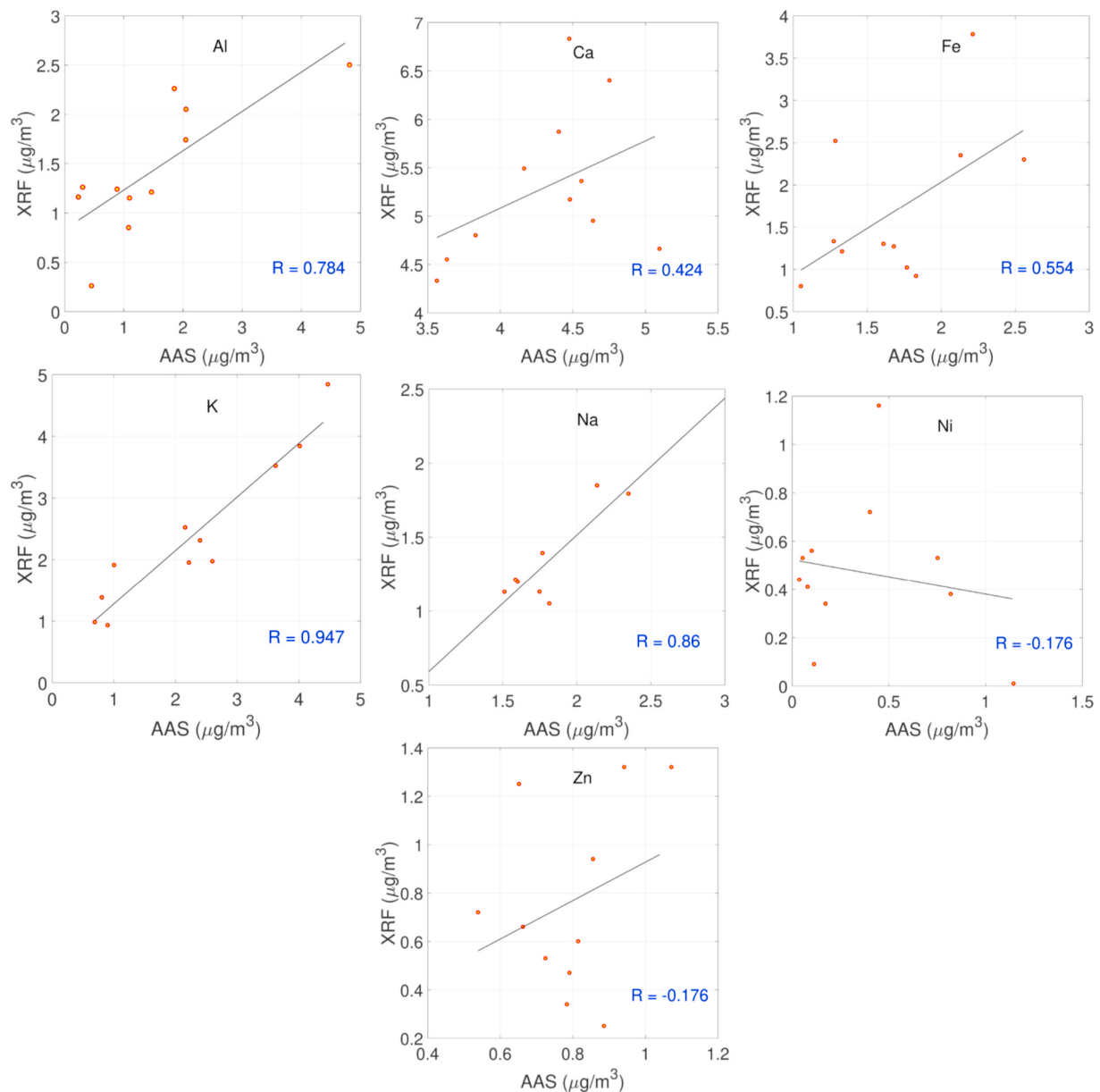


Fig. 7. Comparison of AAS and WD-XRF results for all the elements.

1. The PM_{2.5} mass concentration increases drastically in the past 7 years, marking a tremendous 90% hike in year 2014 compared to same study done in 2010 (Behera and Sharma, 2010a). The hike was 20% in year 2007 compared to 2002 (Sharma and Maloo, 2005). This increase in mass concentration may be attributed to exponential increase in anthropogenic activities like heavy transportation and large construction activities going in and around the city. Rate of industrialization growth remains constant, but the city experience a boom in civil infrastructure sector with multi-story buildings, apartments, and roads and bridges under construction. Construction activities is one of the important source of fine particulate matter in the atmosphere.
2. During the sampling period, 10th, 11th, 21st and 28th Dec experienced relatively high PM mass concentration compared to the other days. According to MeT (Metrological Department, U.P.), these days had medium to dense fog with temperature ranging from 2.5 to 4.5°C. Past studies outcomes shows wintertime PM_{2.5} concentration on haze-fog days to be evidently higher than those on non-haze-fog days.
3. Past studies have shown increase in mass concentration of elements on moving from edge to center of the filter media on which dust sample are collected. Our study shows similar results, as Al, Ca, K and Fe shows an increase in mass concentration of 10–15%, whereas Zn, Ni, Pb and Cr shows 4–8% increase. This clearly indicates the effect of inhomogeneous deposition is more on crustal dominated elements compared to element of anthropogenic origin. This is one of the major factor of uncertainty in atmospheric dust sample elemental analysis collected on filter media. Inhomogeneous deposition of particle can be lowered with lowering the aerosol sampler air flow rate.
4. On comparing the optimized power XRF analysis results of all samples with AAS analytical results, coefficient of correlation (R) was found to be greater than 0.9 ($R > 0.9$). However, based on the mean % Error, the optimized power was obtained only for 3 elements (K, Ca and Na). Use of optimized power excitation source in WD-XRF will enable researchers to analyze elemental abundance in dust sample collected on teflon or quartz filter at moderate power without the fear of loss of substrate collected or destruction of samples.

Author declaration template

We wish to confirm that there are no known conflicts of interest associated with this publication and there has been no significant financial support for this work that could have influenced its outcome. We confirm that the manuscript has been read and approved by all named authors and that there are no other persons who satisfied the criteria for authorship but are not listed. We further confirm that the order of authors listed in the manuscript has been approved by all of us.

Credit author statement

Shubham Gupta: Investigation, Conceptualization, Methodology, Software Pramod Soni.: Supervision, Data curation, Writing – original draft. Ankush Gupta: Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- Behera, Sailesh N., Sharma, Mukesh, 2010a. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Sci. Total Environ.* 408 (17), 3569–3575.
- Behera, Sailesh N., Sharma, Mukesh, 2010b. Reconstructing primary and secondary components of pm_{2.5} composition for an urban atmosphere. *Aerosol. Sci. Technol.* 44 (11), 983–992.
- CPCB, 2009. National Air Quality Standards. Technical report, New Delhi.
- Dams, R.J., Robbins, John A., Rahn, K.A., Winchester, John W., 1970. Nondestructive neutron activation analysis of air pollution particulates. *Anal. Chem.* 42 (8), 861–867.
- Datta, A., Saud, T., Goel, A., Tiwari, S., Sharma, S.K., Saxena, M., Mandal, T.K., 2010. Variation of ambient so₂ over Delhi. *J. Atmos. Chem.* 65 (2–3), 127–143.
- Davidson, Cliff I., Phalen, Robert F., Solomon, Paul A., 2005. Airborne particulate matter and human health: a review. *Aerosol. Sci. Technol.* 39 (8), 737–749.
- Dockery, Douglas W., Pope, C Arden, 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu. Rev. Publ. Health* 15 (1), 107–132.
- ESMAP, 2004. Toward Cleaner Urban Air in South Asia: Tackling Transport Pollution, Understanding Sources.
- Guttikunda, Sarath K., Goel, Rahul, Pant, Pallavi, 2014. Nature of air pollution, emission sources, and management in the indian cities. *Atmos. Environ.* 95, 501–510.
- Hall, Mark, 2017. X-ray Fluorescence-Energy Dispersive (Ed-xrf) and Wavelength Dispersive (Wd-xrf) Spectrometry. *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*, pp. 343–381.
- He, Kebin, Yang, Fumo, Ma, Yongliang, Zhang, Qiang, Yao, Xiaohong, Chak, K Chan, Cadle, Steven, Chan, Tai, Mulawa, Patricia, 2001. The characteristics of pm_{2.5} in Beijing, China. *Atmos. Environ.* 35 (29), 4959–4970.
- Ho, Kung-suan, Chen, Ju-chin, Lo, Ching-hua, Zhao, Hai-ling, 2003. 40ar–39ar dating and geochemical characteristics of late cenozoic basaltic rocks from the zhejiang–fujian region, se China: eruption ages, magma evolution and petrogenesis. *Chem. Geol.* 197 (1–4), 287–318.
- Jenkins, Ron, et al., 1999. X-ray Fluorescence Spectrometry, vol. 2. Wiley, New York.
- Schwartz, Joel, Neas, Lucas M., 2000. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology* 11 (1), 6–10.
- Johansson, Sven AE., Campbell, John L., Malmqvist, Klas G., 1995. Particle-induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), vol. 133. Wiley, New York.
- Kim, Nicholas D., Fergusson, Jack E., 1994. The concentrations, distribution and sources of cadmium, copper, lead and zinc in the atmosphere of an urban environment. *Sci. Total Environ.* 144 (1–3), 179–189.
- Oanh, NT Kim, Upadhyay, Navneet, Zhuang, Y.-H., Hao, Z.-P., Murthy, D.V.S., Lestari, P., Villarin, J.T., Chengchua, K., Co, H.X., Dung, N.T., et al., 2006. Particulate air pollution in six asian cities: spatial and temporal distributions, and associated sources. *Atmos. Environ.* 40 (18), 3367–3380.
- Kulshrestha, Aditi, Satsangi, P Gursumeeran, Masih, Jamson, Taneja, Ajay, 2009. Metal concentration of pm_{2.5} and pm₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of agra, India. *Sci. Total Environ.* 407 (24), 6196–6204.
- Kumar, Rakesh, Joseph, Abba Elizabeth, 2006. Air pollution concentrations of pm_{2.5}, pm₁₀ and no₂ at ambient and kerbside and their correlation in metro city–Mumbai. *Environ. Monit. Assess.* 119 (1–3), 191–199.
- Masiol, Mauro, Squizzato, Stefania, Rampazzo, Giancarlo, Bruno, Pavoni, 2014. Source apportionment of pm_{2.5} at multiple sites in venice (Italy): spatial variability and the role of weather. *Atmos. Environ.* 98, 78–88.
- Bukowieska, Aditi, Satsangi, P Gursumeeran, Masih, Jamson, Taneja, Ajay, 2009. Metal concentration of pm_{2.5} and pm₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of agra, India. *Sci. Total Environ.* 407 (24), 6196–6204.
- Pucher, John, Peng, Zhong-ren, Mittal, Neha, Zhu, Yi, Korattyswaroopam, Nisha, 2007. Urban transport trends and policies in China and India: impacts of rapid economic growth. *Transport Rev.* 27 (4), 379–410.
- Ram, Kirpa, Sarin, M.M., Tripathi, S.N., 2010. A 1 year record of carbonaceous aerosols from an urban site in the indo-gangetic plain: characterization, sources, and temporal variability. *J. Geophys. Res.: Atmospheres* 115 (D24).
- Robertson, D.E., Carpenter, Roy, 1974. Neutron Activation Techniques for the Measurement of Trace Metals in Environmental Samples. National Academy of Sciences-National Research Council, Washington, DC (USA). Technical report.
- Sharma, Mukesh, Maloo, Shaili, 2005. Assessment of ambient air pm₁₀ and pm_{2.5} and characterization of pm₁₀ in the city of Kanpur, India. *Atmos. Environ.* 39 (33), 6015–6026.
- Shen, Zhenxing, Cao, Junji, Liu, Suixin, Zhu, Chongshu, Wang, Xin, Zhang, Ting, Xu, Hongmei, Hu, Tafeng, 2011. Chemical composition of pm₁₀ and pm_{2.5} collected at ground level and 100 meters during a strong winter-time pollution episode in xi'an, China. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 61 (11), 1150–1159.
- Singh, R.P., Dey, Sagnik, Tripathi, S.N., Tare, Vinod, Brent, Holben, 2004. Variability of aerosol parameters over Kanpur, northern India. *J. Geophys. Res.: Atmospheres* 109 (D23).
- Tao, Jun, Shen, Zhenxing, Zhu, Chongshu, Yue, Jianhua, Cao, Junji, Liu, Suixin, Zhu, Lihua, Zhang, Renjian, 2012. Seasonal variations and chemical characteristics of sub-micrometer particles (pm₁) in Guangzhou, China. *Atmos. Res.* 118, 222–231.
- USEPA, 2006. Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants (Final).
- Usher, C., Adams, R., Kieran, J., Walsh, C., Schmitz, S., O'Donnell, J., O'Flanagan, D., Corcoran, B., O'Meara, M., Connolly, K., et al., 2013. Paediatric tuberculosis-costs to the Irish health care payer. *Value Health* 16 (7), A370.
- WHO, 2006. Who Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide: Global Update 2005: Summary of Risk Assessment. World Health Organization. Technical report.
- Yu, Huan, Wu, Cheng, Wu, Dui, Yu, Jianzhen, 2010. Size distributions of elemental carbon and its contribution to light extinction in urban and rural locations in the pearl river delta region, China. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (11), 5107–5119.
- Zhao, Hujia, Che, Huizheng, Zhang, Xiaoye, Ma, Yanjun, Wang, Yangfeng, Wang, Hong, Wang, Yaqiang, 2013. Characteristics of visibility and particulate matter (pm) in an urban area of northeast China. *Atmos. Pollut. Res.* 4 (4), 427–434.



Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**, 1704

2020 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications

Christine Vanhoof,^a † Jeffrey R. Bacon,^{†b} Ursula E. A. Fittschen^c and Laszlo Vincze^d

Received 29th June 2020

DOI: 10.1039/d0ja90051f

rsc.li/jaas

1. Introduction
2. Chemical imaging using X-ray techniques
 - 2.1 Computed tomography and 3D XRF techniques
 - 2.1.1 X-ray fluorescence computed tomography (XRF-CT)
 - 2.1.2 Confocal 3D XRF spectrometry
 - 2.2 Laboratory-based 2D XRF techniques
3. Synchrotron and large scale facilities
4. Grazing X-ray techniques including TXRF spectrometry
5. Hand-held, mobile and on-line XRF techniques
 - 5.1 Hand-held and mobile XRF techniques
 - 5.2 On-line XRF techniques
6. Cultural heritage applications
7. Abbreviations
8. Conflicts of interest
9. Acknowledgements
10. References

The XRF-CT technique continues to gain attention with respect to both its development and applications. The emergence of fast scanning approaches in conjunction with ED-detectors of high counting rate capability has allowed XRF-CT to evolve towards a truly 3D elemental imaging technique. At SR sources, the technique is regularly applied at sub- μm resolution together with complementary imaging modalities such as absorption and phase-contrast CT, XRD-CT, 2D/3D XAS and ptychography. The TXRF spectrometric analysis of suspensions and undigested samples (e.g. clay, cosmetics and nanoparticles) continues to receive much attention. In the analysis of fly ash samples, elemental sensitivities were affected by the angle of the measurement. In the use of TXRF

spectrometry for the analysis of particle-like large specimens, the influence of the standing wave field was considered to be negligible. However, more work needs to be done on this source of uncertainty to improve our understanding of the influence of the standing wave field on these kind of samples. Novel equipment capable of very good angle resolution will be useful for such studies. Pre-concentration procedures are becoming more sophisticated with the introduction of new substrates for ligands capable of binding heavy metals and, in some cases, of being applied directly on the TXRF spectrometry reflector for immediate analysis. A sophisticated explanation of the excitation spectrum reported for $\mu\text{-XRF}$ spectrometry included a new description of the energy distribution of electrons in the target. Another highlight was the application of high-resolution monochromatic $\mu\text{-XRF}$ spectrometry using DCC optics for excitation and focusing as well as for increasing the spectral resolution of the Pu and U L-lines. Although the use of portable XRF spectrometry systems is now well established, new dedicated systems continue to be developed including those with a triaxial configuration. The focus is now primarily on the development and use of portable TXRF spectrometry systems for an expanding range of applications. In the area of cultural heritage applications, macroXRF spectrometry is a well-established imaging technique for the analysis of paintings that is now also being used to image stained-glass panels. The extensive study using a number of micro- and macro-techniques of Vermeer's painting of The Girl with a Pearl Earring illustrated the power of this approach. Not only could the different shades of blue in the painting be characterised but also the materials and techniques used to achieve various effects in the painting.

^aFlemish Institute for Technological Research (VITO), Boeretang 200, B-2400 Mol, Belgium. E-mail: Christine.vanhoof@vito.be

^b59 Arnhall Drive, Westhill, Aberdeenshire, AB32 6TZ, UK. E-mail: bacon-j2@sky.com

^cClausthal University of Technology, Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Arnold-Sommerfeld-Strasse 4, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

^dDepartment of Chemistry, Ghent University, Krijgslaan 281 S12, B-9000 Ghent, Belgium

† Joint review coordinators.

1. Introduction

This review describes advances in the XRF spectrometry group of techniques published approximately between April 2019 and March 2020. The review is selective with the aim of providing a critical insight into developments in instrumentation,

methodologies and data handling that represent a significant advance in XRF spectrometry. It is not the intention of the review to cover comprehensively the applications of XRF spectrometry techniques except in those cases where the non-destructive and remote sensing nature of XRF spectrometry analysis makes it particularly valuable and the method of choice. These applications concern samples which are irreplaceable and of great cultural value such as works of art and archaeological artefacts. For a wider appreciation of the applications of XRF spectrometry, this review should be read in conjunction with other related ASUs in the series, namely: environmental analysis;¹ clinical and biological materials, foods and beverages;² advances in atomic spectrometry and related techniques;³ elemental speciation;⁴ and metals, chemicals and functional materials.⁵

Regular readers of this annual review will note that regrettably Andy Ellis is no longer able to contribute after more than thirty years "service". Andy has been involved with this review from its inception so his contribution has been immense. He had a deep knowledge of his subject and so acted as an invaluable mentor to new writers, both in terms of the science and in the specific requirements for writing an ASU review. He will be sorely missed.

All the ASU reviews adhere to a number of conventions. An italicised phrase close to the beginning of each paragraph is intended to highlight the subject area of that individual paragraph. A list of abbreviations used in this review appears at the end. It is a convention of ASUs that information given in the paper being reported on is presented in the past tense whereas the views of the ASU reviewers are presented in the present tense.

2. Chemical imaging using X-ray techniques

2.1 Computed tomography and 3D XRF techniques

2.1.1 X-ray fluorescence computed tomography (XRF-CT). The XRF-CT technique continues to gain attention with respect to both its development and applications. The emergence of fast scanning approaches in conjunction with ED-detectors of high counting rate capability has allowed XRF-CT to evolve towards a truly 3D elemental imaging technique. At SR sources, the technique is regularly applied at sub- μm resolution together with complementary imaging modalities such as absorption and phase-contrast CT, XRD-CT, 2D/3D XAS and ptychography.

Besides conventional scanning XRF-CT at synchrotron sources, *full-field X-ray fluorescence (FF-XRF) imaging* techniques that do not require microbeam scanning of the sample have become available as a result of the development of novel energy-dispersive CCD-based 2D detectors, a notable example of which is referred to as 'color X-ray camera (CXC)' or 'SLcam'. The different schemes used by De Samber *et al.*⁶ for the FF-XRF imaging of biological samples included: 2D magnified imaging with pinhole optics using the 'camera obscura' principle; fixed-magnification 2D imaging using magnifying polycapillary detector optics; and 3D FF-XRF imaging using an X-ray sheet beam or CT. The different FF-XRF imaging modes,

demonstrated using the crustacean *Daphnia magna*, achieved a spatial resolution level of 8–10 μm .

The use of XRF-CT with complementary techniques is becoming attractive in the field of *material science* for visualising changes in the structure and chemistry of microvolumes of interest. Gill *et al.*⁷ used a multimodal approach at the NSLS II Hard X-ray Nanoprobe (HXN) beamline to investigate intergranular (IG) corrosion of sensitised stainless-steel microsamples using synchrotron-based nanoscale X-ray imaging and to determine the microstructure and chemical composition at the sub- μm scale. NanoXRF-CT could be used to map quantitatively the distribution of Cr and Fe at grain boundaries and at cracked corrosion regions. A pixel resolution of 80 nm was used for 3D tomography measurement employing a fly-scan with a dwell time of 0.05 s per pixel. The combination of XRF-CT with differential phase-contrast-imaging allowed variations in composition and associated structural changes to be identified thereby shedding light on the role of grain boundaries in the failure of stainless steel in corrosive environments and on the mechanism of IG corrosion.

In the field of environmental science, Porfido *et al.*⁸ applied a *novel combination of laboratory-based X-ray spectrometry techniques* to investigate As bioaccumulation in earthworms (*Eisenia andrei*) exposed to six polluted soils with As concentrations of 58–13 330 mg kg^{-1} . Thin sections were mapped using $\mu\text{-XRF}$ spectrometry and intact dehydrated earthworms that had been exposed to various polluted soils were analysed using an integrated $\mu\text{-CT}$, XRF-CT and confocal $\mu\text{-XRF}$ spectrometry instrument (Herakles scanner at Ghent University, Belgium). Comparison of the $\mu\text{-XRF}$ spectrometry and the XRF-CT results showed that no redistribution of elements or distortion of the microstructure had occurred within the earthworm body at the μm scale as a result of the fixation, embedding, and cutting procedures required as part of the sample preparation for the 2D $\mu\text{-XRF}$ spectrometry analysis.

Martin *et al.*⁹ carried out an important study by investigating *uranium particulates* contained within the material ejected by the explosion at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Unit 1. The authors focused on the $>100 \mu\text{m}$ size fraction of Si-based particles sampled within 5 km of the Fukushima site. The combined use of $\mu\text{-XRF}$ spectrometry, absorption contrast tomography and $\mu\text{-XANES}$ revealed U^{IV} -containing particulates trapped on the exterior surface of highly porous Si-based particles. For the XRF-CT acquisition, the particles were scanned through a beam (5 μm , 19 keV) rastered with a step size of 2.5 μm over the sample under each angular view.

The *$\mu\text{-XANES}$ tomography technique* as used by Mijovilovich *et al.*¹⁰ in plant physiology studies adds an extra energy scan to XRF-CT. In a study on infection with Turnip Yellow Mosaic Virus (TYMV), the Zn distribution and Zn speciation were measured in the non-accumulator plant *Nocca ochroleucum*. The plant had been enriched in Zn to a concentration (5000 ppm) sufficiently high for 3D XRF spectrometry and XANES measurements. A spatial resolution of 5 μm was sufficient at PETRA III P06 for visualising the upper and lower epidermis thereby suggesting that biomineralisation occurred in the TYMV-infected samples to form crystallites strongly resembling Zn silicate.

A milestone in *quantitative nanoscale XRF-CT imaging* was¹¹ the complementary use of X-ray holographic nanotomography for 3D electron-density-mapping and XRF-CT for correlative 3D elemental-imaging. The ID16A Nano-Imaging beamline of the ESRF was used to produce nanoscale 3D mass concentration, mass density and mass fraction volumes from malaria-infected red blood cells measured under cryogenic vacuum conditions. The beamline provided an exceptionally bright X-ray nanofocus of 27×37 nm with a flux of 4×10^{11} photons per s at 17 keV. The nanoscale resolution of the key endogenous elements Fe, P and S made it possible to reveal unambiguously the various cellular compartments, including the parasitic vacuole and the hemozoin crystals. Of particular interest was the comparison of the resolution, S/N and reconstruction fidelity for five Fe, P and S distributions in red blood cells.

In the field of *cancer research*, Conesa *et al.*¹² studied a new and highly potent Ir-based compound active at the sub- μm scale against a number of cancer cells. Cryogenic XRF-CT (resolution 70 nm) was used to complement soft X-ray tomography (resolution 50 nm) for the first time in order to explore the therapeutic potential of the compound. The distribution of the drug within the cell ultrastructure was mapped accurately with minimal perturbation of the cells. The elemental and structural imaging of cryopreserved samples has numerous advantages as free-cation intracellular flux, including potential metallodrug leakage from target organelles, is avoided and no chemical fixation is required. The method could be extremely valuable for the visualisation of the movement between organelles of key elements involved in biochemical processes in human cells.

A new concept of *fully integrated thin-film solid-state interfacial de-alloying* (thin-film-SSID) used¹³ electron microscopy, XRF-CT, XAS and atom probe tomography methods. The impressive 3D XRF nanotomography results for a Fe–Ni thin film (dealloyed with Mg by SSID at 460 °C for 30 minutes), obtained at the HXN beamline at NSLS-II, provided detailed distributions of Fe and Ni at the 10 nm scale within 250 nm to 1 μm thin-films. A Multilayer Laue Lens used for beam focusing at an energy of 12 keV provided the resolution of 10 nm required. The XRF-CT images, collected with a 2° step size in the angular range of 0–126° and a dwell time of 0.04 s, represented some of the highest resolution XRF-CT elemental images ever recorded.

The investigation of *catalytic particles* is becoming an important topic for X-ray structural and spectroscopic imaging. Bossers *et al.*¹⁴ used both X-ray ptychography and XRF-CT at the PETRA III P06 beamline to investigate with sub- μm 3D spatial resolution the fragmentation behaviour of individual polyolefin catalyst particles in the early stages of α -olefin polymerisation. The strength of using the two techniques to obtain both electron density and elemental distribution information was demonstrated by the imaging of a Ziegler–Natta catalyst particle (*ca.* 41 μm diameter) with a voxel size of $43.2 \times 43.2 \times 43.2$ nm (ptychography) and $150 \times 150 \times 150$ nm (XRF-CT). Another remarkable application in the field of catalysis was¹⁵ the use of single-particle XRF spectrometry and XRD analyses at a spatial resolution of 5 μm together with absorption tomography for studying nickel poisoning of a cracking catalyst. One of the primary sources of catalyst deactivation in the so-called fluid

catalytic cracking process was Ni contamination from crude oil which promotes dehydrogenation–hydrogenation and speeds up coke growth. It was possible to observe the behaviour of Ni in these particles *in situ* for the first time and so detect that Ni hotspots (3500 ppm) were highly correlated with the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ matrix throughout the entire particle. These experiments were performed at the Swiss Light Source (SLS) X05LA $\mu\text{-XAS}$ beamline.

A laboratory scale *prototype XRF-CT imaging system* was based¹⁶ on the use of a polycapillary focusing optic optimised for the localisation of gold NPs in model biological systems. The optic, custom-designed for the prototype and with a focal spot size of 2.6 mm at a source-to-sample distance of 3 cm, achieved an order-of-magnitude improvement in flux-density over that achievable with standard collimation. The test objects were water phantoms with a diameter of 30 mm and with mm-sized regions with Au concentrations of 60, 80, and 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$. The acquisition time of *ca.* 30 minutes was >30-fold shorter than those reported previously for similar systems.

2.1.2 Confocal 3D XRF spectrometry. In a review article by Strelly *et al.*,¹⁷ advances in the use of *2D and 3D micro- and nano-XRF spectrometries* were discussed for the investigation of trace-elements in both healthy and cancerous bone tissues. The three studies reviewed were: the investigation of resorbable Mg implants in bone using laboratory $\mu\text{-XRF}$ spectrometry; a study of Zn accumulation in mineralised human osteosarcoma tissue by SR confocal $\mu\text{-XRF}$ spectrometry; and nanoXRF spectrometry imaging of human bone samples with a spatial resolution of *ca.* 500 nm.

The new PUMA beamline at SOLEIL, characterised for confocal-XRF spectrometry and $\mu\text{-XANES}$ applications by Tack *et al.*,¹⁸ is a hard-X-ray imaging beamline primarily aimed at the investigation of cultural heritage materials. The beamline was optimised for 2D and 3D imaging with a microscopic resolution, using analytical techniques such as XRF spectrometry, XAS, XRD and phase-contrast imaging. The X-ray source was a 1.8 T wiggler insertion device with 8.98 keV critical energy. A beam size of 2×3 μm and a photon flux of 1.5×10^{10} photons per s at 18 keV could be attained using a KB-mirror optic. In the analysis of geological, biological and glass matrices, the LODs were 0.1–100 ppm for elements with $Z = 17\text{--}83$ when the confocal mode was used with an acquisition time of 1 s.

An *inventive application of confocal 3D-XRF spectrometry* was¹⁹ the retrieval of written information from covered printed papers based on the depth-selective detection of Fe and layer-by-layer reconstruction of the hidden text. A 16.5 μm excitation beam was used with a confocal depth resolution ranging from 47 to 37 μm in the energy range of 5 to 18 keV. Apart from presenting a method which could be of use in archaeology or in forensic science, an especially interesting aspect of this paper was the detailed characterisation of the instrument which used a Mo-anode X-ray tube at 30 kV and 1 mA. The flux density in the focal spot was estimated to be 1.41×10^4 photon per s per μm^2 .

Li *et al.*²⁰ demonstrated a *simple approach to quantitative confocal XRF spectrometry* which was based on the measured peak-to-background ratios to determine the elemental composition of CuSO_4 solutions quantitatively. The method was

benchmarked by determining the concentration of Cu^{2+} ions in a series of standard solutions with Cu^{2+} concentrations of 0.1 to 0.5% (w/w). The confocal XRF spectrometry spectra were collected using a Mo rotating-anode X-ray generator (25 kV, 30 mA). The linear relationship between the peak-to-background intensity ratio and the Cu^{2+} concentration in the solution was independent of, for example, the thickness of the sample container wall and so could be used for quantitative determination of Cu^{2+} with relative errors of 1.2–3.3%.

One of the key parameters in *confocal 3D XRF spectrometry* is the actual volume probed as defined by the microbeam focal size and the acceptance of the detector polycapillary lens. A novel experimental assessment of this volume involved²¹ the use of particles that were significantly smaller than the interaction volume and sufficiently isolated to prevent the influence of nearby particles. Spherically shaped uranium particles with a diameter of 1–3 μm , originally produced for calibration in SEM, were used. The acceptance diameters along the three axes were ca. 25, 15 and 15 μm , corresponding to an effective probe volume of ca. 3000 μm^3 .

A refined procedure for the collection and processing of data from the depth-dependent mapping of oxidation states within solid particles was based²² on confocal $\mu\text{-XRF/XANES}$ imaging. The procedure was applied to a biochar particle reacted with Cr^{VI} -spiked water. From an experimental point of view, an interesting aspect of this work was the significantly improved depth resolution (2 μm) obtained when a Ge microchannel array optic was used instead of the usual polycapillary detector lens. This confocal arrangement at the APS beamline 20ID together with the $2 \times 2 \mu\text{m}$ incident X-ray beam yielded a confocal volume of 8 μm^3 , which was substantially better than previously reported values (ca. 1000 μm^3).

Szálóki *et al.*²³ optimised a versatile table-top confocal-XRF/Raman spectrometer for the elemental and chemical analysis of solid and liquid samples, primarily for daily analysis of toxic and/or radioactive materials in the nuclear industry. For biological samples, a miniature X-ray tube (2–3 W) provided a spot size of 3 mm and LODs of 3–100 ppm for elements with $Z = 12$ –30. The confocal-XRF spectrometry module of this combined instrument was rigorously tested for quantitative elemental analysis based on the use of FPs.

2.2 Laboratory-based 2D XRF techniques

Laboratory-based 2D XRF spectrometry has become a versatile tool in many applications for which a spatial resolution of several μm to mm is needed. In the period covered by this review, however, only a handful of papers presented a substantial component of analytical development. Although a comparison of element contents can usually be achieved quite easily when the matrix composition does not change dramatically, it is more challenging to quantify element amounts in each pixel correctly. Smit and Prokes²⁴ parameterised their table-top $\mu\text{-XRF}$ spectrometry set-up (Mo tube, 50 KV; polycapillary optic with 15 μm focal spot at 5.9 keV and 76 mm length) for the analysis of hand written pigments. An initial FP monochromatic description of the X-ray-sample interaction was used and modelling

was limited to ideal thin and thick samples only. In a second step, the emission spectrum of the tube was described using the Bethe–Heitler formalism in order to characterise the Bremsstrahlung spectrum. A particular emphasis was put on estimating the energy distribution of the electrons in the target. The transmission of the polycapillary optic was modelled taking into account the critical angle of total reflection and the curvatures. The effective thickness of the anode was determined by an iterative experimental approach to produce an exponential factor to account for the absorption of the anode. This factor was used to correct the spectrum obtained from the emission formalisms and the transmission function of the polycapillary optic. In the analysis of pigments, the ratio of element concentrations to that of Si had a bias of 5% when compared to results obtained by PIXE.

Luo *et al.*²⁵ presented the use of $\mu\text{-XRF}$ spectrometry for studying the *distribution of micro nutrients and Pb in plant seeds*. The semi-quantitative approach compared count rates and RGB maps corrected by Compton and Rayleigh scattering and was capable of distinguishing significant differences in the elemental distributions of seeds from different plant species. The 15 μm focal spot size of the custom-made 50 W Rh anode $\mu\text{-XRF}$ spectrometry set-up was sufficient for resolving different organs of the seeds. In general, Ca and K were located in the seed embryo whereas Cu, Fe, Mn and Zn were concentrated near the radicle and newly developed roots. Most of the Pb was located in the newly developed roots. Use of Pb L_3 edge XANES performed at the 15 U1 and 14 W1 beamlines of the Shanghai Synchrotron Radiation Facility identified the Pb species present as $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, a fulvic acid complex and hexadecyl mercaptide Pb.

The $\mu\text{-XRF}$ spectrometry technique can be used not only for imaging but also for the *screening of microscopic sample deposits*. Kim *et al.*²⁶ evaluated a prototype monochromatic $\mu\text{-XRF}$ (MMXRF) spectrometry instrument equipped with a doubly curved crystal (DCC) and SDD for the fast estimation of U content in swipes. Results obtained by combining the MMXRF spectrometry data with those obtained by γ -spectrometry overestimated the ^{235}U enrichment slightly (2–12%). A comprehensive evaluation was presented by McIntosh *et al.*²⁷ for a powerful MMXRF spectrometry prototype built at the Los Alamos National Laboratory and named the high resolution X-ray (hiRX) instrument. The set-up incorporated a Rh anode tube (50 W), an SDD, a source DCC to provide monochromatic excitation at 20.2 keV and four DCCs on the detection side (one for the detection of U and three for the detection of Pu at their characteristic lines of 13.61 and 14.27 keV, respectively). The Pu concentration could be determined in a volume as little as 7 μL of a U-rich sample (Pu : U mass fraction 1 : 40). The analysis of RMs showed that the deviation from the reference value was <10%.

3. Synchrotron and large scale facilities

The development of *SR-induced XRF spectrometry* continues with the aim of increasing spatial resolution, sensitivity and

throughput when used with other techniques. Typically, scanning μ -XRF spectrometry is combined with scanning micro- and nano-XRD and XAS and various absorption- and phase-contrast imaging methods at hard-X-ray micro- and nano-probe facilities. This section focuses on the most recent technical and methodological developments and highlights a few outstanding applications of SR-induced XRF spectrometry.

During the period covered by this Update, a number of review papers on the current trends in instrumental developments provided comprehensive overviews on applications in diverse scientific fields. In their review on applications of *SR-based X-ray techniques for material characterisation*, Rahimabadi *et al.*²⁸ covered X-ray powder diffraction, grazing-incidence XRD, small- and wide-angle X-ray scattering, XAS and various XRF spectrometry imaging techniques at X-ray microprobe and nanoprobe facilities. The combined use of XRF spectrometry with XAS was illustrated through four applications: studies on bone structure influenced by osteoarthritis; investigation of distribution and chemical state of Co and Cr in human tissues originating from implants made of CoCr alloys; analysis of fractionated atmospheric aerosols with respect to their Cr and Mn content and oxidation states; and Co distribution in Co-implanted ZnO nanowires deposited on a Si substrate.

In an overview of recent advances in *trace element analysis of environmental samples by X-ray based techniques*, Terzano *et al.*²⁹ summarised the principles of the main synchrotron-based analytical techniques employed to study trace elements in environmental samples. These techniques included XRF microscopy, spatially resolved XAS, XRF tomography and confocal detection. The most recent developments in laboratory- and synchrotron-based instrumentation were considered with particular attention given to X-ray sources, detectors and optics. Applications discussed were the analysis of soils, sediments, waters, wastes, living organisms, geological samples and atmospheric particulates. Consideration of sample preparation was also included.

von der Heyden³⁰ gave a highly detailed review on the principles and applications of various *synchrotron-based spectroscopic and imaging techniques for the analysis of ores*. Techniques discussed were those commonly applied in the fields of fundamental and applied ore-geology and included XRF spectrometry and XRF mapping, XANES, EXAFS, XPS and XAS-CT. A valuable overview was given of the historical importance of SR-based X-ray techniques in the geosciences. Specific criteria to be considered for selecting beamlines at various SR facilities for ore related research were the techniques available, beam size, beam energy and elemental detection range. Examples were given of applications at various beamlines so this review provided an outstanding source of information for geoscientists planning to perform experiments at SR facilities.

A review of *spatially resolved synchrotron XRF spectrometry and XAS techniques for probing trace elements in human tissues* included³¹ the principles of these techniques. Special emphasis was placed on research into the distribution and biochemistry of trace elements in human tissues, in particular the important topic of radiation-induced damage in biological samples. Applications included the analysis of tissues from the brain and

nervous system, bone, teeth, hair, skin and internal organs. A clear trend in recent publications was the complementary use of XRF spectrometry and XAS with other synchrotron-based methods such as FTIR, Raman spectroscopy, STXM, XMCD, XRD and ptychography.

Hidalgo *et al.*³² reviewed imaging and mapping techniques widely used to explore the *fundamental properties of lead halide perovskites* used in perovskite solar cells (PSCs). The fundamental limits of techniques such as electron microscopy, atomic force microscopy, optical spectroscopy and synchrotron-based micro- and nano-XRF spectrometry mapping were presented. Synchrotron-based XRF spectrometry was used to explore the distributions of Cl, Fe and I impurities as well as the defect tolerance of iron contamination in lead halide PSCs. Typical spatial resolution was *ca.* 50 nm. A very interesting development was the complementary use of nanoXRF spectrometry mapping and XBIC measurements to reveal elemental heterogeneities and their role in the performance of solar cells.

Both *nanofocused X-ray and electrical measurements*, including XBIC, were used³³ at the NanoMAX Beamline (MAX IV, Sweden) which employs a KB mirror pair to focus the X-rays down to *ca.* 50 nm. At a beam energy of 15 keV, the scanning system's mechanical stability was sufficient to collect scanning XRD and XRF spectrometry maps in conjunction with XBIC fly-scan measurements on single InP nanowire devices (200 nm diameter) with acquisition times of only 10–100 ms per pixel.

A key aspect of XRF spectrometry instrumentation for mapping applications at SR sources is the implementation of *large-solid-angle, high-count-rate detection systems* coupled with high-speed scanning modes. Hafizh *et al.*³⁴ described a fast SDD X-ray spectrometer called ARDESIA which was developed specifically for synchrotron applications, in particular XRF spectrometry and XAS applications with good energy resolution at count rates of a few Mcps. The system featured a 2×2 monolithic array of 5 mm-pitch SDDs cooled with a double Peltier scheme and coupled to a four-channel CUBE charge preamplifier. An excellent count rate capability of 3.17 Mcps at a deadtime of approximately 30% was achieved while maintaining satisfactory energy resolution of 259.8 eV at the energy of the Cu $K\alpha$ line. The detector was capable of detecting the fluorescence emission of low Z elements down to C ($Z = 6$, $K\alpha = 277$ eV). This system was demonstrated³⁵ for high-throughput fluorescence mode EXAFS applications at the BM-08 "LISA" CRG beamline at ESRF.

The incorporation of a *new Rococo 2 XRF spectrometry detector* into the cryogenic sample environment at the PETRA III P06 beamline was presented by Rumancev *et al.*³⁶ The detector had a four sensor-field cloverleaf design optimised for the investigation of planar samples and operating in a backscattering geometry. The large solid angle of 1.1 sr enabled XRF spectrometry measurements at high count rates of up to 10^6 cps per sensor. The energy resolution of 129 eV (Mn $K\alpha$) at 10 000 cps was not affected significantly at the highest count rates.

Other developments in XRF spectrometry detection involved *the improvement of energy resolution using efficient crystal-based dispersion*. Scordo *et al.*³⁷ described a high-resolution multielement XRF spectrometry instrument using a Von Hamos

spectrometer with a highly annealed pyrolytic graphite crystal. Peak resolutions as low as 3.60 ± 0.05 eV and 4.02 ± 0.08 eV for the individual Cu($K\alpha_{1,2}$) and Fe($K\alpha_{1,2}$) line measurements could be achieved. At higher energies, the best resolutions for Mo($K\alpha_{1,2}$) and Nb($K\beta$) were 19.4 and 39.9 eV, respectively.

De Pauw *et al.*³⁸ demonstrated a *high-resolution method for the non-destructive detection of REEs*. The characteristic X-rays emitted by the sample were dispersed by a fixed Ge(111) analyser crystal over the active area of a pnCCD detector thereby enabling the high-energy-resolution detection of X-rays differentiated by their corresponding Bragg angles. The energy resolution for the Ti $K\alpha$ fluorescence line was 12 eV and the LODs were as low as 0.50 ppm for REE L-lines at the PETRA III P06 beamline.

The truly *atomic-resolution XRF holography data* obtained by Shirakata *et al.*³⁹ at the Photon Factory BL-6 beam line were possible primarily as a result of the rapid developments in detection methods. Using X-ray beam energies of 9.2–13.2 keV, Cu $K\alpha$ holograms were collected for CuInSe₂ and CuGaSe₂ compounds with chalcopyrite structures. The local atomic structure could be reconstructed with Å spatial resolution. Some two decades after its first demonstration by Tegze and Faigel,⁴⁰ this powerful 3D element-specific imaging technique is now gaining momentum for exploring atomic structure with the highest spatial resolution possible.

4. Grazing X-ray techniques including TXRF spectrometry

The aim of this section is to highlight contributions that have furthered our knowledge of analytical aspects of the TXRF and G-XRF spectrometry techniques. The majority of the publications included are dedicated to novel instrumental developments, knowledge-based improvements in standardisation and analytical procedures, assessments of figures of merits and innovation in sample preparation.

Publication of *ISO standard 20289* for the TXRF spectrometry analysis of water, in particular drinking and ground waters, represented⁴¹ a major advance in the use of the technique. The paper summarised the standard and proposed that the validity of the TXRF spectrometry measurement be related to the threshold mass of the residue. The mass limit for ensuring negligible matrix effects was defined as the upper end of the linear calibration curve.

The *pre-concentration of analytes* reduces LODs quite significantly not only by increasing the analyte concentration but also by removing matrix components. However, these procedures add to the sample handling and so increase the potential for errors. A procedure⁴² in use for many years at the laboratories of the German Hydrographic agency is capable of achieving sub-ppb LOQs. This procedure involves complexation with sodium dibenzylidithiocarbamate to pre-concentrate metal ions in sea water and removal of the salt matrix. The final elution and drying steps were eliminated by de la Calle *et al.*⁴³ by absorbing the metal complexes with a pyrrolidine dithiocarbamate ligand directly onto ultra-thin graphene membranes prepared on

a quartz reflector (120–160 nm). The LODs of $0.3\text{--}0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ were significantly lower than those ($3\text{--}12 \mu\text{g L}^{-1}$) achievable without pre-concentration. Whereas good recoveries (70–100%) from mineral-, ground- and waste-waters could be achieved, those from sea water were poor (30–40%) due to the incomplete removal of the salt matrix. A three-fold increase in the pre-concentration of Hg²⁺ ions from a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ aqueous solution was achieved⁴⁴ when dithizone-functionalised polymer membranes were used in place of plain PVC membranes. This increase was shown by Hg L₃-edge XANES analysis to be a result of the complexation of the Hg²⁺ ions. It was possible to distinguish between free Hg²⁺ ions adsorbed on a non-functionalised membrane and the Hg²⁺ complexed with the dithizone. The ability to evaluate the capacity of novel materials to adsorb or complex Hg provides the potential for developing this pre-concentration approach further.

The interference of the U $L\alpha$ (13.61 keV) and Rb $K\alpha$ lines (13.40 keV) can be a major source of error in the determination of U in environmental samples such as drainage waters from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant site. A significant improvement in LODs ($0.042 \mu\text{g L}^{-1}$) was achieved⁴⁵ for the *determination of U in the presence of Rb* by using suspension-assisted SPE. Following adsorption of *ca.* 100% of U^{VI} from aqueous solution onto suspended graphene oxide, the particles were filtered and re-suspended in HNO₃ with Ga added as IS. The enrichment factor of U over Rb in the suspension was 150.

A major advantage of TXRF spectrometry for the *analysis of suspensions* is that there is no need for sample digestion. This is especially advantageous for refractory materials. However, the quality of results is strongly dependent on individual characteristics of the material such as particle size, size distribution and drying procedures. Haberl *et al.*⁴⁶ studied the influence of different digestion and suspension sample preparation procedures on the precision and accuracy of the TXRF spectrometry analysis of fly ash and so were able to provide sound recommendations on how to minimise the sample preparation procedure. Recoveries of elements present predominantly in the large particle fraction (*ca.* 60 μm diameter) were poor (40–60%) if the sample was not ground. Minimal sample preparation was, however, needed for elements present in the small particle fractions (4 μm and 500 nm diameters) and so accurate and precise TXRF spectrometry analysis was possible. An accurate and precise determination of Cu, Pb, Rb and Zn concentrations could be obtained by preparing a suspension of the fly ash in water (recoveries of 90–110%). Samples suspended in 1% (w/w) HNO₃ instead of water gave acceptable results for Ca, K, Mn and Sr (recoveries of 70–90%). Grinding was only necessary for the determination of Fe and Ti concentrations. The use of angle scans following digestion of samples showed that the poorer precision and accuracy were due to inhomogeneities in the sample. Angle scans are commonly used in the surface analysis of Si wafers but this approach is less common in environmental studies involving TXRF spectrometry. Such scans have the potential to contribute considerably to a better understanding of the interaction of the standing-wave field of TXRF spectrometry with suspension-derived specimens. Suspension-based sample preparation with subsequent TXRF

spectrometry analysis was successfully applied to clay samples by Allegretta *et al.*⁴⁷ The recoveries were 80–120% for most elements and the within-laboratory precision was <20%. The low sample mass requirement of only 50 mg was significantly less than the 5 g required in, for example, WDXRF spectrometry analysis. As to be expected for these kinds of materials, matrix effects were significant so RSFs needed to be established using aluminosilicate RMs. A different approach to account for matrix effects in geological-like samples, as applied by Bilo *et al.*⁴⁸ to samples of mining waste, involved the determination of a correction factor using data from the ICP-AES analysis of digested samples as reference. The recovery of elements such as Cd, Pb and Zn were improved from 60–70% to 95–98%. Although the indirect determination of F as CaF₂ in fluxes is not uncommon, the use of TXRF spectrometry analysis as described by Kowalkiewicz and Urbaniak⁴⁹ was very interesting and applicable to the analysis of other suspended samples. The particle size of the CaF₂ obtained after lixiviation of other Ca species was <10 µm. Although there was no significant influence of sonication on the uncertainty of the measurement, the particulate nature of the analyte did increase uncertainty. The poorer analytical precision for elements present as a solid than that for elements in solution was attributed to the pipetting of particles and inhomogeneous drying of the specimen.

The ability of TXRF spectrometry to probe *minute amounts of sample* material (<1 mg) is of particular advantage in the analysis of nuclear material as the risk of exposure to radiation is reduced. Dhara and Misra⁵⁰ presented a comprehensive review paper on the performance and analytical procedures of TXRF spectrometry in this field. In the analysis of cosmetics, Margui *et al.*⁵¹ presented a simpler, more rapid and more cost-effective alternative to the commonly used ICP-AES analysis of digested samples. As there was no requirement for sample pretreatment, the analysis time was reduced and the sample size of 0.01–0.02 g was considerably lower than that needed for digestion (1 g). The LODs were 1–10 mg kg⁻¹ and recoveries 90–110% for all elements except Cr (119%) and Pb (130%). The use of TXRF spectrometry is particularly valuable for the analysis of NPs which are often obtained only in low quantities.^{52,53} The analysis by XRD, XPS, HR-TEM and TXRF spectrometry of <0.025 mmol of Pt in Pt–Sn NPs dispersed in 4 mL toluene showed⁵⁴ that the NPs had ordered intermetallic phases which changed in composition from the surface to the core. This TXRF spectrometry analysis enabled the bulk composition of the particles to be determined in only 1 µL of the NP solution. This was considerably less than the volume required by the other techniques used for the NP characterisation such as HR-TEM (5 µL), XPS (60–120 µL) and XRD (>250 µL). Allegretta *et al.*⁵⁵ demonstrated the microanalytical capabilities of TXRF spectrometry by developing a procedure to analyse synthetic caesium lead-halide NPs (<0.35 mmol Pb in 2 mL of hexane) in which 10 µL was pipetted onto preheated quartz carriers.

A poor *deconvolution of the characteristic lines* can be a major source of error in TXRF spectrometry for which energy dispersive detectors with an energy resolution of *ca.* 130 eV are usually used. Gonzales *et al.*⁵⁶ overcame such problems by using the Cd L α and K K α lines in a multivariate PLS approach to determine

Cd and K in clays. The biases in Cd and K concentrations of 3–12% when using an energy range of 2.98–3.48 keV were lower than those (5–22%) obtained with conventional deconvolution.

In a *fundamental parameter approach*, Garmay *et al.*⁵⁷ used the dependence of the Rayleigh and Compton scattering intensity ratios on the low-mass matrix content to determine light-element concentrations in mineral water. Rayleigh scattering intensities were used for the sample mass determination. A detailed description of this procedure was presented and this will enable other researchers to apply this approach in their studies. An FP approach was also used⁵⁸ to quantify contamination on the surface of high purity silicon wafers. Although this procedure did not require the application of an external calibration or the addition of an IS, additional angle-scan measurements were necessary to solve the theoretical equations.

A quite interesting observation on *species-dependent intensity changes* of the M- and L-lines from Au⁰ and AuCl₃ was reported by Fernandez-Ruiz.⁵⁹ Whereas, the AuCl₃ M-lines were more intense than those of the Au⁰ species, the AuCl₃ L-lines were somewhat less intense. Absorption effects and the instrumentation were excluded as the source of these species-specific intensity differences.

In a comparison of TXRF spectrometry and ICP-AES for *the analysis of gold NPs* in human cancer cells, the ability to analyse unfiltered samples gave⁶⁰ TXRF spectrometry the advantage of simple sample preparation and improved accuracy. Whereas the recovery for the TXRF spectrometry analysis of unfiltered samples was *ca.* 99%, that for the ICP-AES analysis of filtered samples was only 27%. The study demonstrated the superior robustness of TXRF spectrometry for the analysis of samples difficult to mineralise completely.

The performance of a *prototype GI-XRF spectrometer* with an angle resolution of 0.014° ± 0.003° was described by Szwedowski-Rammert *et al.*⁶¹ The profiles for a well-defined nickel-carbon multilayer component obtained using GI-XRF and GE-XRF spectrometries matched simulated profiles very well. The range of elements detectable by the G-XRF spectrometry approach was greater than that of the commonly used XRR measurements. A Kr contaminant was present predominantly on the surface of the carbon layers. A portable low-power (4 W) GE-XRF spectrometry instrument provided⁶² impressive LODs of 4–300 ng. The instrument was comprised of a low-power X-ray tube (gold anode), a SiPIN detector, a quartz reflector and an X–Y table with a rotary stage for sample positioning. Analysis of NIST SRM1577b (bovine liver) revealed a bias of 2–12% for Cu, Fe and Zn and 22–36% for the lighter elements P, K and S. Kokkoris *et al.*⁶³ considered SR GI-XRF spectrometry to be faster in general than RBS/EBS for the study of Ar deeply implanted in silicon crystals. The challenge of the analysis lay in the low concentrations of implanted Ar ions which were expected to implant in a relatively broad structure at the limit of their penetration (<120–150 nm from the Si wafer surface). The projected ranges of Ar ions measured by both techniques (maxima at 2388 Å and 2080 Å) agreed well considering the broad in-depth distribution (quasi Gaussian with an SD of 1000 Å) of the implants.

5. Hand-held, mobile and on-line XRF techniques

5.1 Hand-held and mobile XRF techniques

The portable XRF spectrometry technique undoubtedly occupies a prominent place for conducting *in situ* analysis over a wide range of applications. A comprehensive review considered⁶⁴ the *in situ* XRF spectrometry analysis technology as used in China and covered the development of XRF spectrometry analysers as well as the improvement in data processing and progress in applications. Another contribution, on the evolution of hand-held XRF spectrometry instruments, showed⁶⁵ that current modern instrumentation is sufficiently sophisticated to allow rapid, on-site decision-making without the need for specialist analytical expertise.

Portable XRF spectrometry systems developed specifically for cultural heritage applications included⁶⁶ a low-cost, lightweight system which could be used to perform 2D elemental mapping of large areas (maximum 35 × 35 cm). A measuring head, composed of an X-ray source (max. 50 kV, max. 200 μ A) and a detector (Si-PIN, 192 eV FWHM at the Fe K α line), was mounted on a 3-axis stage with movement reproducibility better than 0.03 mm. The final elemental map resolution of 1.4 mm was determined experimentally. The system performance was demonstrated using a reference canvas painted with different materials and pigments of known composition and with many geometrical forms. A transportable device for simultaneous XRD/XRF analysis was developed⁶⁷ to perform *in situ* non-invasive analyses. The curved position-sensitive detector for XRD measurements had a 180 mm radius and a 120° 2 θ range with a reflection-mode asymmetric geometry. In addition, a SDD was used for simultaneous XRF spectrometry analyses. This device was configured for powder samples and objects smaller than 200 mm as well as for larger flat objects (*e.g.* paintings). The design, optical features and characterisation of the system, as well as some examples of application, were presented.

Pessanha *et al.*⁶⁸ proposed a simple, sustainable and reliable *triaxial portable XRF spectrometry method* for multi-elemental analysis (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V and Zn) of mining water samples. The XRF spectrometry system was composed of a molybdenum target X-ray tube (50 kV, 1 mA), a secondary yttrium target disk and a SDD (active area 50 mm², 160 eV FWHM at Fe K α). The spot size was 17 × 12 mm (ellipsoid). To preconcentrate the sample, 200 μ L was deposited onto a commercial filter paper retainer and, after drying, the loaded filter was analysed directly in the field using a 600 s measurement time. Although the LODs (2–18 mg L⁻¹) of the portable triaxial XRF spectrometry system were significantly poorer than those (0.1–0.3 mg L⁻¹) obtained by analysis using TXRF spectrometry, they were acceptable for mining water samples with high metal concentrations. The method was applied to the analysis of various types of mine water samples characterised by a high salt content (14–89 mg L⁻¹). A major advantage of this direct analysis was that the potential precipitation of salts and metals during transportation and storage was avoided.

The *development and use of portable TXRF spectrometry systems* is a growing area of research. A portable, automated and low-cost TXRF spectrometry system featured⁶⁹ a compact arrangement consisting of a low power (50 W) X-ray tube with a molybdenum target, a compact Si-PIN detector, quartz reflectors, lucite monochromator and micrometric tables driven by step motors controlled through the Arduino programming software. The method was suitable for the quantitative determination of Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Rb, S, Se, Ti and Zn concentrations in milk samples. The NIST SRM 1577b (bovine liver) was used for validation prior to the analysis of 15 commercially available bovine milk samples collected in the industrialised region of Sao Paulo (Brazil). The relative error between the measured value and the reference value was below 7% for Ca, Cu, Fe, K, Mn and Zn whereas those for P, Rb and S were below 22%. The LODs for the major elements (K, P and S) were 34–2.8 μ g g⁻¹ and those for the minor elements (Ca, Cu, Fe, Mn, Rb and Zn) were 1.08–0.08 μ g g⁻¹. A portable TXRF spectrometry system equipped with a molybdenum target X-ray tube and a Si-PIN detector was used⁷⁰ to gain further insight into the relationship between altered metal homeostasis and the development of Alzheimer's disease. Six structures from the brains of mice induced with Alzheimer's disease were dissected and digested and, following addition of Ga as IS, an aliquot (10 μ L) was pipetted onto a precleaned quartz carrier and dried. The methodology was validated through the analysis of NIST SRM 1577B (bovine liver). The concentrations of Fe, K, P, Rb, S and Zn were measured at very low μ g g⁻¹ levels. There were statistical differences in the concentrations in brain regions studied between the Alzheimer's disease and control groups. A new TXRF spectrometry methodology approach proposed for the determination of U concentrations in drainage water could be used⁷¹ in uranium handling such as at the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. The LOD of 1.4 μ g L⁻¹ obtained using a benchtop TXRF spectrometer in a total analysis time of 10 minutes corresponded to less than a hundredth of the effluent standard value stipulated under Japanese law. Even when portable TXRF spectrometry equipment was used, a sensitivity of one tenth of the effluent standard value could be obtained if the sample was condensed using a simple evaporator thereby making the detection of U in drainage waters feasible. The total analysis time of 25 minutes included condensation time, drying time and measurement time. It was proposed that the portable TXRF spectrometry system be used to define the correct dilution for safe transport of samples and that the benchtop TXRF spectrometry device be used for more precise analysis.

A fast methodology for the *determination of uranium* in wounds involved⁷² the XRF spectrometry analysis of contaminated blood collected on filter paper. A small amount (7 μ L) of U-containing blood was applied to a 220 μ m thick filter paper which was placed on a 3 μ m Mylar film and covered with a 50 μ m polypropylene adhesive tape to prevent contamination. A desktop XRF spectrometry device (tungsten target X-ray tube, 50 kV, 1 mA) with an incident X-ray beam of 10 mm diameter was used so the X-rays covered the whole filter paper (5.5 mm diameter). Distilled water containing 10 μ g g⁻¹ U was also

analysed in order to evaluate the influence of interfering elements. The results demonstrated that the U $L\alpha$ peak could be successfully separated from the Rb $K\alpha$ and Br $K\beta$ peaks, both elements being present in blood samples. The LOD for the determination of U in blood samples was $0.45 \mu\text{g g}^{-1}$ when a measurement time of 600 s was used. In this study, a commercially available hand-held XRF spectrometry device was used⁷³ for the determination of Pt and U. A 100 μm primary nickel filter was the most suitable for performing simultaneous high-sensitivity analyses when using a model of a needle-puncture wound contaminated with Pt and U. For a 60 s measurement time, a minimum detectable radioactivity of 30 and 829 Bq for Pu and U, respectively, was obtained by using the LOD equation and converting the concentration into radioactivity. Optimising the material and thickness of the filter therefore improved the LOD by *ca.* 10%.

In general, the determination of heavy metals in *organic amendments, such as compost, manure, biofertiliser and sludge*, is based on the aqua regia-soluble fraction of the sample. In order to be able to use a commercially available portable XRF spectrometry system for such analyses, it was necessary⁷⁴ to use a set of 32 dry and finely ground samples to establish calibrations based on aqua-regia-extractable concentrations. The data processing involved multiple linear equations that corrected the readings obtained for each element using the readings obtained for elements such as Al, Ca, Fe, K, S and Si. The aqua-regia-soluble contents of the elements Cr, Cu, Fe, K, Mn, P, Pb, S, Sr and Zn could be determined quantitatively, as confirmed by a paired *t*-test of actual and predicted aqua-regia-soluble values. Moreover, the organic matter content could be derived from the XRF spectrometry data using an adjusted equation starting from the reported 'balance value' which is defined as the difference between 100% and the sum of all the measured concentrations. Portable XRF spectrometry was employed⁷⁵ in a study to evaluate 74 compost samples from the USA and Canada using random forest regression to predict the cation exchange capacity (CEC). The elements with the highest influence on the prediction were Cu and Zn for which the calibration and validation statistics (relative to laboratory-measured CEC) were $R^2 = 0.90$, $\text{RMSE} = 5.41 \text{ meq. } 100 \text{ g}^{-1}$ ($n = 60$) and $R^2 = 0.60$, $\text{RMSE} = 8.07 \text{ meq. } 100 \text{ g}^{-1}$ ($n = 12$), respectively. Although additional validation is necessary, these first results proved that a single 60–90 s portable XRF spectrometry scan could produce data useful in predicting numerous compost chemical parameters such as heavy metal concentrations, salinity, pH and CEC.

Fleming *et al.*⁷⁶ continued to investigate the use of *human nail clippings* for assessing the element status in individuals. The determination of Zn in single nail clipping phantoms (300 s measurement time) was performed using a small diameter (*ca.* 1 mm) mono-energetic X-ray beam from a portable XRF spectrometry device. The 22 nail clipping phantoms analysed had the same Zn concentration of *ca.* $40 \mu\text{g g}^{-1}$ but different physical characteristics. Three different normalisation approaches, used to account for variation in the amounts of sample interrogated by the X-ray beam, produced similar results and successfully reduced the RSD from 41% to 12–13%. An RSD of 6.2% could be

achieved if results were corrected for thickness. Repeatability of measurement from individual clippings was excellent with RSDs of *ca.* 1%. Further work would be focused on the analysis of real nail clippings.

5.2 On-line XRF techniques

In mineral flotation processing, information on the slurry elemental grade (SEG) is of great importance. Although the simplicity of EDXRF spectrometry makes it suitable for *on-line measurements*, the significant influence of water in slurries decreases accuracy. A novel on-line detection method was based⁷⁷ on a model for correcting XRF spectrometry intensities. Initially, the minimum slurry velocity was derived using a mineral-particle-settling model in order to verify uniformity of pulp content. Then, under the condition of limited velocity, the effect of water content on the XRF spectrometry intensity was established so that a general model could be set up to convert the elemental slurry EDXRF spectrometry intensity to the equivalent dry specimen intensity. Using this procedure, the RSD of the target's SEG dropped by more than 60 and 40% for Pb and Zn, respectively. Meanwhile, the average relative error of the SEG was reduced by more than 80% for Pb and 90% for Zn. The accuracy and stability of on-line slurry grade detection were therefore significantly improved.

6. Cultural heritage applications

The XRF spectrometry technique is widely implemented in cultural heritage applications such as the analysis of pottery for provenance studies, of pigments to provide insights into mural painting techniques and of artefacts such as coins, porcelain, icons and jewellery. This *review* is not intended to provide a comprehensive coverage of all such applications but highlights those studies involving new instrumentation or methodology. Our companion ASU review on advances in the analysis of metals, chemicals and functional materials⁵ provides additional information on cultural heritage applications. The role of analytical chemists in cultural heritage research was highlighted⁷⁸ in an interesting review. Analytical techniques valuable for research on pigments, dyes, binders and coatings and the dating and cleaning of artworks included XRF spectrometry.

MacroXRF spectrometry is nowadays a well-established imaging technique that allows the visualisation of the distribution of chemical elements at and below the surface of paintings. Several contributions were presented during the *macroXRF spectrometry workshop* in Trieste (Italy) in September 2017.⁷⁹ In a study of 15–17th century icons from the collection of the National Museum in Krakow, Poland, measurements were performed⁸⁰ with a scanner able to scan large surface areas of up to $80 \times 60 \text{ cm}$. The X-ray spots of 600–700 μm were applied. The distances between the object and the measurement head (X-ray tube, 50 kV and 0.6 mA, and detector) ranged between 0.8 and 1.5 cm. The dwell times were 15–85 ms per pixel. In this study, macroXRF spectrometry measurements facilitated the determination of inorganic pigments and revealed the presence of a scarcely legible inscription painted with orpiment. A detailed

inspection of spatial elemental distribution maps provided evidence for the presence of three different types of metal foil (silver, gold and gold–silver double foil). In a second contribution,⁸¹ two large-dimension paintings by Bartolomé Esteban Murillo were characterised by the combination of macroXRF spectrometry scanning, XRF spectrometry point analyses and stratigraphic analyses. A portable XRF spectrometer (33.4 kV, 80 μ A and 200 s) was used for the point analysis to elucidate the pigments composition. The macroXRF spectrometry equipment was composed of a microfocus X-ray tube (rhodium target, 30 W, 50 kV, 0.6 mA), focused with a polycapillary with a 50 μ m spot diameter at 1.5 cm distance, and two SDDs operating simultaneously in a time-list event mode. The system allowed a 110 $\times$ 70 cm area to be scanned continuously at the maximum speed of 100 mm s⁻¹. Measurements of the Murillo paintings were performed with a resolution of 1 mm per pixel and with a dwell time of 10 ms. The results showed that a similar palette was used in both paintings and so Murillo's painting technique could be better understood. That previous conservation treatments had taken place was shown by the presence of pigments (zinc white, Prussian blue, *etc.*) not contemporary with the artist's own palette. Rembrandt's painting *Old Woman Praying* (1629–1630) is the most valuable and exceptional work of art of the Residenzgalerie Salzburg, Austria. It was painted on a gilded copper plate with dimensions of only 15.5 $\times$ 12.2 cm and probably belonged to a series of three small-scale tronies. The painting was characterised⁸² using a macroXRF spectrometry scanner operated at 40 kV, 100 mA and 1 s measurement time for each spot with 1 mm step size. As the size of the painting (155 $\times$ 122 mm) exceeded the area (100 $\times$ 100 mm) that could be analysed, four scans were required to capture the majority of the work's surface. The mappings revealed several unexpected observations and indicated a different structure for this painting than that used for *The Laughing Man* and the *Self Portrait*. The gilding was applied directly onto the copper plate but there were three areas with no gilding. It seems likely that in these sections, the gold was purposely removed to provide a different, darker, effect.

A portable full-field imaging XRF spectrometer was developed⁸³ for cultural heritage research. Unlike most macroXRF spectrometry instruments, it was not based on a scanned polycapillary optic but instead collected the spectral data over a broad area with both spatial and spectral discrimination provided by a direct-illumination CCD camera coupled to a square-pore micro-channel Plate optic. The latter (overall size 20 $\times$ 20 mm, thickness of 1.2 mm) was placed 50 mm from the CCD. Spatially resolved XRF spectrometry data from an area of 13 $\times$ 13 mm could be collected. Two X-ray tubes (palladium target, operated at 30 kV, 3 W) illuminated the sample from opposite sides of the camera to limit topographic contrast and illumination gradients. The artwork was placed at a distance of 25 mm from the instrument. This prototype was used to study a painting by Gustave Caillebotte, on-site in the exhibition room of the museum. The data showed the artist's choice of pigments for the colours and the background and revealed the presence of chemical impurities. Evidence for alteration compounds was found in some areas of the painting. Although the area covered

by the instrument was limited in comparison with most scanning macroXRF spectrometry devices currently available, the portability and ease of deployment made this system a practical alternative for targeted studies of artworks in the field.

The macroXRF spectrometry technique is a macroscopic imaging technique originally developed for easel paintings and recently made available to conservators of glass. The first real-life application of macroXRF spectrometry imaging to *stained-glass panels* was⁸⁴ the study of six panels installed in the Saint Bavo cathedral (Ghent, Belgium) since their creation in 1555–1559 AD. The analysis involved an XRF spectrometry measurement head mounted on a software-controlled X–Y motor stage with a travel range of about 60 $\times$ 57 cm. The measurement head was equipped with a 50 W rhodium target X-ray tube and a SDD that was positioned at a 20° angle with respect to the incident X-ray beam. During the measurement, a stable distance of *ca.* 1 cm was maintained between the edge of the measuring head and the panel. The divergent X-ray beam had an effective spot size of 700 μ m. The macroXRF spectrometry results provided readily interpretable information on glass type, colouring and alteration processes. In particular, the chemical imaging technique allowed the surviving original glass panes to be distinguished unambiguously from later additions, thereby ensuring a correct historical understanding. However, the qualitative nature of the technique allowed only panes within the same panel to be differentiated. Quantitative information on the glass composition will require further analysis.

In research studies of *historical paintings*, a number of micro- and macro-techniques is often applied to collect the relevant information. Vermeer's painting of *The Girl with a Pearl Earring* was the object of investigation in two contributions. The ultramarine in the headscarf was examined⁸⁵ by microanalyses using SEM-EDX, FTIR-ATR and SR sulfur K-edge XANES. These microanalyses showed that Vermeer used high quality ultramarine to paint the Girl's blue headscarf. The entire painting was imaged using multispectral-IR reflectography, macroXRF spectrometry, RIS and digital microscopy to reveal the distribution of materials of the headscarf. The analyses and reconstructions led to the hypothesis that the blue headscarf originally contained a wider range of different blue colour shades: an opaque light blue for the left (lit) zone, a slightly brighter opaque blue for the middle zone and a deep dark blue-green glaze with alternating blue-green glazing brushstrokes for the shadow zone now largely compromised by paint degradation. The second contribution⁸⁶ described the materials and techniques Vermeer used to accomplish the smooth flesh tones and facial features of the Girl. The macroscopic study demonstrated that Vermeer built up the face, beginning with distinct areas of light and dark. He then smoothly blended the final layers to create almost seamless transitions. The soft contour around her face was created by leaving a 'gap' between the background and the skin. A further study of paint cross-sections revealed that Vermeer intentionally used different qualities or grades of lead white in the flesh paints. Synchrotron macroXRF spectrometry at two energies was successfully employed⁸⁷ to reveal and identify the landscape underlying *Exit From the Theater*, a late work by Honore Daumier completed around

1863. Scans were performed at two different energies: 12.9 keV which was below the Pb L_3 -edge (13.035 keV) and then at 38.5 keV which was above the Ba K-edge. New details in the As, Cd, Cu, Sb and Sn XRF spectrometry maps revealed a previously concealed mountainscape thereby rendering the landscape recognisable as a view sketched by explorer John Harming Speke during his expedition to the source of the river Nile (1857–59). A comparison of SR- and laboratory-scale macroXRF spectrometry scans illustrated the essential role that tunable SR played in recovering the underlying landscape scene. Defeyt *et al.*⁸⁸ presented the main results of a study conducted on René Magritte's *La toile de Penelope* (1958) which included the feet lying underneath the current picture. In order to obtain further details on the hidden composition and to get a better understanding of the distribution of the pigments, a macroXRF spectrometry scanning of the total canvas (24.6×14.8 cm) was conducted. The XRF spectrometry scan was completed in *ca.* 8 h by using a system equipped with a silver target X-ray tube (40 kV, 120 μ A) and a SDD (25 mm², resolution of 130 eV at 5.9 keV). The scanning step and speed were 1 and 3 mm s⁻¹, respectively. The woman's feet revealed through the IRR and XRR images matched perfectly the feet in the diagram Magritte made of the 1954 variant of *L'evidence eternelle*.

The size, shape and application techniques of *gold leaf* in 14–15th century panel paintings with gold backgrounds attributed to artists working in Florence, Siena and Fabriano were directly visualised⁸⁹ using *in situ* scanning macroXRF spectrometry with a spot size of 450–1000 μ m. The high spatial resolution of the Au $L\alpha$ (9.712 keV) element distribution maps enabled an accurate and reproducible measurement of the shape and size of individual gold leaves to be made. The results suggested that the dimensions of the gold leaves related to the place of production on the Italian peninsula and the period in which they were created, while the degree of overlap related to the individual hand of a gilder or artist. Pessanha *et al.*⁹⁰ demonstrated how Monte Carlo simulation of a simple stratigraphy system (gilding over lead white mordant) could be used as a tool for the completely non-invasive determination of gold leaf thickness in artworks. Initially, this methodology was calibrated using model samples of simple stratigraphy, namely pure gold leaves of 1, 2 and 2.5 μ m thickness covering a thick lead sheet. Subsequently, the gilding thickness in three panel paintings belonging to the Museum of Christian Art in Old Goa (India) was measured and found to be compatible with known leaf-beating procedures. Nevertheless, the authors recognised that further simulations would be necessary as significant contributions of Ag and/or Cu would change the mass attenuation coefficients and density of the gilding layer.

Three miniature *portraits*, all dated to the beginning of the 19th century and all painted in watercolour on ivory, were investigated⁹¹ using macroXRF spectrometry, μ -XRD and SEM-EDS. The macroXRF spectrometry scanner allowed scans of large surface areas (up to 80×60 cm) to be made with an adjustable lateral resolution (650 to 50 μ m) set by appropriate focusing of the excitation beam with polycapillary optics. Variable conditions were applied to collect the relevant data. A rhodium target X-ray tube (50 kV, 600 μ A) and a SDD were

utilised. The elemental maps visualised all secondary interventions and obtained analytical information from all layers, including the ivory support. A new approach to the SEM-EDS analysis of miniatures involving the innovative use of water vapour (corresponding to an environment with 10% relative humidity) instead of nitrogen in the specimen chamber was also tested so allowing measurements to be made close to normal atmospheric conditions. In this way it was possible to identify directly Prussian blue from its nitrogen content. By using combinations of these methods, partial overpaintings and retouchings or signatures added later could be localised.

Although the XRF spectrometry scanners now available produce incredibly good results, they are expensive and relatively bulkier than hand-held non-invasive portable instrumentation. Therefore, *the development of less expensive and less complex XRF spectrometry scanners and data analysis tools* remains a focus of study. A multipurpose XRF spectrometry scanner for *in situ* analyses used⁹² control/acquisition/analysis software developed from only open-source software. Strong features of the system were the ease of use, high portability, good performance and ultra-low radiation dispersion. The system was conceived and designed as an open system suitable for development of individual components such as multi-detectors or for integration into other analytical techniques. The paper included a detailed description of the configuration and its main features were characterised based on recent cultural heritage applications. Other researchers found⁹³ that much of the information collected by a scanner might be redundant. Based on the concept that uniform portions of the painting could be treated as a unity, a procedure was proposed to combine a high-resolution visible image with compositional measurements carried out on a grid with a much smaller number of points. A computer program, named SmART_scan, was adapted to work with a limited number of representative points selected by the user. The ease of application, the short processing time, the thorough control of the data treatment and the quality of the compositional maps produced made this a valuable alternative approach. Examples of maps relative to mockups, real paintings, cross sections and 3D objects were shown.

Tablecloth *drawings* by Lagoa Henriques (1923–2009) were investigated⁹⁴ using μ -Raman and μ -XRF spectrometries to inform future preservation. The μ -Raman measurements enabled identification of calcite and anatase as fillers in the paper support and carbon black in the ink and contributed to an assessment of the state of conservation of the drawings. Furthermore, the μ -XRF spectrometry measurements (spot size 25 μ m) allowed the clay fillers and sizing materials in the paper support to be identified. In addition, the 2D elemental maps obtained by μ -XRF spectrometry indicated an accumulation of Ca, K, P and S in coffee stains on the tablecloth. Daly *et al.*⁹⁵ used macroXRF spectrometry scanning, RIS, μ -Raman spectrometry and FORS to examine two drawings by the artist Redon. An XRF spectrometry scanner equipped with a 30 W rhodium polycapillary X-ray tube (50 kV, 600 μ A) was used to collect macroXRF spectrometry maps. Each scan was performed with a spot diameter of 120–450 μ m, a step size of 150–420 μ m and a dwell

time of 8–12 ms per step. Six distinct black drawing materials and a yellow pastel were identified in his work *Apparition*, underscoring the complexity of Redon's noir drawings. In *Head within an Aureole*, the artist used only two black drawing materials and three colour pastels (two pink and one blue). These observations provided a glimpse into the transitional period of Redon's career.

The strength of macroXRF spectrometry scanning to probe materials in subsurface layers not only allows visualisations of hidden paintings to be made but also small-scale painted illustrations and decorative elements found in illuminated manuscripts to be studied at high spatial resolution. Turner *et al.*⁹⁶ demonstrated that macroXRF spectrometry scanning can visualise underdrawings in materials, such as iron-gall ink, lead point and pigmented inks/paints and so can be used as a useful complement to traditional IR imaging. The scanning XRF spectrometer (rhodium target X-ray tube, 40–50 kV and 500–600 μ A; 40 keV spectral range; SDD, 30 mm²) used polycapillary optics to focus the X-rays onto illuminated manuscripts. Preset working distances of 7–20 mm produced nominal spot sizes of 120–530 μ m. However, macro-XRF spectrometry could not effectively visualise some underdrawing materials such as chalks and silver point due to the poor excitation by the polycapillary focusing optics of elements with absorption edges at either very low or higher energies. Therefore, the use of complementary techniques will remain essential. The macroXRF spectrometry technique, in combination with FORS, was used by Tiburcio *et al.*⁹⁷ to study two illuminated manuscripts from the 15th century Portuguese royal court. The macroXRF spectrometry operating conditions were: rhodium target X-ray tube (40 kV, 20 μ A); no filter; 1 mm collimation; a pixel time of 2000 s; a map step of 500 $\times$ 500 μ m; and a SDD (17 mm²). Interesting findings for two representative illustrations were the use of a dark-brown ochre in a putto carnation (one of the first dark-skin angels' representation in Portuguese illuminations) and the use of two painting techniques and different blue colours in a single folium. Although the two illustrations were created 20–40 years apart, hand-held EDXRF spectrometry analysis of the writing inks revealed a common, improvised, way of working. Serhrouchni *et al.*⁹⁸ used a multi-analytical approach to study four illuminated manuscripts (14th to 19th centuries) from the Royal Library of Rabat (Morocco). Elemental distribution was obtained using a μ -XRF spectrometer equipped with a rhodium target X-ray tube (50 kV and 200 μ A), an SDD (30 mm² sensitive area) and a polycapillary lens with a spot size as small as 25 μ m. The maps showed the use of Cu, Fe and vermilion in blue, black and red inks, respectively. Arsenic and Pb were identified in orange inks in the 17th and 19th century manuscripts, respectively. Quantitative characterisation of the paper supports obtained by triaxial geometry EDXRF spectrometry revealed high levels of Cl (2900–6400 μ g g⁻¹), K (1200–3400 μ g g⁻¹) and S (1100–1700 μ g g⁻¹).

The analysis of the different glasses used in *email champlévé* provided⁹⁹ new insights into the mixing of glass for the preparation of *enamel powder* by high-medieval goldsmiths. Colour measurements demonstrated that all production centres used glass of very similar hues but with large differences in colour

saturation. The elemental μ -XRF spectrometry distribution (50 kV, 600 μ A, 25 μ m spot size) was measured in fly-scan mode in which the object moved continuously with respect to the measuring head. The complete spectrum was acquired from each data point and a hyperspectral map of the areas recorded. The spot distance of 20 μ m resulted in a measuring time of 0.37 ms per pixel. The significant variations found in contents of Co, Mn, Pb and Sb oxides suggested that more than one glass material was used to prepare the powder for enamelling. A portable EDXRF spectrometry system was used¹⁰⁰ to identify the chemical composition of the colouring agents present in the overglaze-blue enamel decoration on Arita porcelains (Japan) in order to determine their geographical area of origin. The measurement parameters were: 35 kV and 80 μ A; acquisition time of 100 s; no filter; and a distance of 1 cm between sample and detector. The analysed area was about 1 mm². The analysis depth was typically 40 μ m for a lead-rich glaze and 500 μ m for a lime-alkali glaze. The study revealed that Western technology exerted a continuous influence on Japanese art. In particular, newly developed synthetic pigments, believed to have been used solely on paintings, were also employed for enamel decoration in Arita kilns. Moreover, a chromium-based chromophore was detected that was employed for yellow enamelling on a porcelain lidded-cup decorated with a Western-inspired design and fired in Arita kilns in the 19th century.

Spectral multiband imaging, paired with *in situ* FORS and *in situ* portable XRF spectrometry analysis, gave¹⁰¹ important insights into the painting techniques at the monastery church of Münstair (Switzerland) and at the church of St. Benedict in Malles (Italy). Clear similarities in the *palette of pigments* appeared which included mainly materials typically used in medieval mural paintings. Of particular interest was the use of Egyptian blue and ultramarine blue that made these paintings among the first in which the precious lapis lazuli pigment had been used in Europe. The surprising presence of As indicates the possible use of orpiment for the creation of the wall paintings. A multi-analytical approach was adopted¹⁰² for the characterisation of a sacred statuette replica of the *Nossa Senhora da Conceicao Aparecida*, a Brazilian saint. The portable XRF spectrometry measurements (molybdenum target X-ray tube, 45 kV and 600 μ A; SDD; 200 s measurement time) were made at 66 points distributed throughout the piece in the wood structure, in the ground layer and on the pigment layer. In addition, elemental mapping was performed using the μ -XRF spectrometry technique on a small fragment containing both the pigment and the ground layer. The μ -XRF spectrometry system was composed of a rhodium target X-ray tube (45 kV, 600 μ A), polycapillary optics (25 μ m spot size) and an SDD. The sample mapping was performed using a 12.5 μ m Al filter, 50 μ m pixel size and a measurement time of 30 ms per pixel under vacuum (20 mbar). The major elements in the pigment (Fe and Mn) indicated the probable use of Burnt Sienna pigment. The XRD and Raman analyses showed that the substrate layer was made of calcium carbonate (calcite) and a binder material (probably rabbit glue). Molari and Appoloni¹⁰³ characterised the elemental composition of pigments used in *The Portrait of a Young Gentleman*, a wood panel (64 $\times$ 42.5 cm) painted by Lucas Cranach the Elder in 1539. A total of 40 spectra was collected using

a portable XRF spectrometry system (silver target X-ray tube, 3 mm silver collimator) working at 28 kV and 1 μ A and with an acquisition time of 300 s. In addition, some nanometric pigment samples were collected during the restoration process for analysis in the laboratory by TXRF spectrometry (50 kV, 600 μ A, acquisition time 300 s). Some of the original materials identified were lead white, chalk, bone black, white vitriol, azurite, vermillion and earth pigments such as red, yellow and brown ochres. Both the materials present in the original painting and those used in subsequent interventions could be characterised.

The use of XRF spectrometry is common practice in the analysis of *coins, alloys and steel samples*. A large-scale study of Archaic (pre-479 BC) Athenian silver coins from six museum collections around the world was conducted¹⁰⁴ by analysing 788 coins with a benchtop EDXRF spectrometer (rhodium target X-ray tube, 50 kV). A 6 $\times$ 4 mm ellipse on both the obverse and reverse was analysed in air for 100 s with a spinner operated at 1 Hz. Element quantification was performed with a FP matrix model supplemented with data from the analysis of matrix-matched CRMs. Principal Component Analysis revealed compositional patterns including at least one Au, Cu, Pb triplet with strong clustering of data. This study provided an important new understanding about Athenian history in the late sixth century BC through information on the exploitation of Lavrion silver and revealed when Lavrion was the metal source for Wappenmunzen and Owl coinage. Five institutions using nine tube-based instruments of seven types participated¹⁰⁵ in an interlaboratory study to analyse copper alloys in heritage materials using the CHARMed PyMca protocol. A set of 12 RMs not used for calibration was analysed following the protocol. The reproducibility achieved in this study was 65–83% better than that obtained in a similar study carried out in 2010. The protocol allowed the consistent reporting of concentrations for 15 elements and was considered to generate sufficiently accurate quantitative results with a well-characterised precision to aid researchers in the interpretation of data. Bottaini *et al.*¹⁰⁶ presented the results of the elemental analysis of a group of six Islamic oil lamps (10th to the 13th centuries AD) found at different sites in Southern Portugal. The handling of EDXRF spectrometry data using a Monte Carlo simulation code named “X-ray Monte Carlo” revealed that the six oil lamps were covered by a structure composed of three different layers (protective layer + corrosion patina + alloy). The bulk metal was a copper-based alloy with a great variability in the concentrations of elements such as As, Fe, Pb, Sn and Zn. This approach was especially suitable for the non-destructive analysis of artefacts with a multi-layered structure because the composition of the original alloys could be estimated and the structure and composition of each layer could be characterised without the need for removing samples or cleaning the artefacts’ surfaces. Pollnitz *et al.*¹⁰⁷ analysed two signposts from the Auschwitz-Birkenau State Museum (Poland) collection to gain information about the materials used, the object’s genesis and damage effects. The fragile condition of these cultural heritage objects made their preservation difficult and comprehensive studies for paint conservation were lacking. Therefore, inorganic constituents were identified using a commercially available hand-held

XRF spectrometer and SEM-EDS and organic materials were analysed by FTIR spectrometry. The inorganic pigments detected were titanium white, zinc white and several mineral extenders. The synthetic organic pigments and binders detected were paint materials newly adopted for use at the time of manufacture.

7. Abbreviations

2D	two dimensional
3D	three dimensional
AD	anno domini
AES	atomic emission spectrometry
APS	Advanced Photon Source
ASU	Atomic Spectrometry Update
ATR	attenuated total reflectance
BC	before Christ
CCD	charge coupled device
CEC	cation exchange capacity
CRM	certified reference material
CT	computed tomography
DCC	doubly curved crystal
EBS	elastic backscattering spectrometry
ED	energy dispersive
EDS	energy dispersive X-ray spectrometry
EDX	energy dispersive X-ray
EDXRF	energy dispersive X-ray fluorescence
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FF	full-field
FORS	fibre optics reflectance spectrometry
FP	fundamental parameter
FTIR	Fourier transform infrared
FWHM	full width at half maximum
GE-XRF	grazing exit X-ray fluorescence
GI-XRF	grazing incidence X-ray fluorescence
G-XRF	grazing X-ray fluorescence
HR	high resolution
HXN	Hard X-ray Nanoprobe
ICP	inductively coupled plasma
IG	intergranular
IR	infrared
IRR	infrared reflectography
IS	internal standard
KB	Kirkpatrick–Baez
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantitation
MMXRF	monochromatic micro-X-ray fluorescence
NIST	National Institute of Standards and Technology
NP	nanoparticle
NSLS	National Synchrotron Light Source
PETRA	Positron-Electron Tandem Ring Accelerator
PIXE	particle-induced X-ray emission
PLS	partial least squares
PSC	perovskite solar cell
PUMA	Photons Utilisés pour les Matériaux Anciens
PVC	poly(vinyl chloride)
RBS	Rutherford backscattering spectrometry

REE	rare earth element
RGB	red green blue
RIS	reflectance imaging spectroscopy
RM	reference material
RSD	relative standard deviation
RSF	relative sensitivity factor
RMSE	root mean square error
SD	standard deviation
SDD	silicon drift detector
SEG	slurry elemental grade
SEM	scanning electron microscopy
SLS	Swiss Light Source
S/N	signal-to-noise ratio
SOLEIL	Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE
SPE	solid phase extraction
SR	synchrotron radiation
SRM	standard reference material
SSID	solid-state interfacial de-alloying
STXM	scanning transmission X-ray microspectroscopy
TEM	transmission electron microscopy
TXRF	total reflection X-ray fluorescence
TYMV	Turnip Yellow Mosaic Virus
WDXRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence
XANES	X-ray absorption near edge structure
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XBIC	X-ray beam induced current
XMCD	X-ray magnetic circular dichroism
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
XRR	X-ray reflectometry
Z	atomic number

8. Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

9. Acknowledgements

Writing of the ASU is funded by JAAS.

10. References

- J. R. Bacon, O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook, C. M. Davidson, O. Cavoura and R. Mertz-Kraus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**(1), 9–53.
- A. Taylor, A. Catchpole, M. P. Day, S. Hill, N. Martin and M. Patriarca, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**(3), 426–454.
- E. H. Evans, J. Pisonero, C. M. M. Smith and R. N. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**(5), 830–851.
- R. Clough, C. F. Harrington, S. J. Hill, Y. Madrid and J. F. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**(7), 1306–1350.
- S. Carter, R. Clough, A. Fisher, B. Gibson, B. Russell and J. Waack, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**(11), 2159–2216.
- B. De Samber, O. Scharf, G. Buzanich, J. Garrevoet, P. Tack, M. Radtke, H. Riesemeier, U. Reinholz, R. Evens, K. De Schampheleere, G. Falkenberg, C. Janssen and L. Vincze, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**(10), 2083–2093.
- S. K. Gill, M. Y. Ge, H. F. Yan, K. Sasaki, Z. X. Liang, H. Isaacs, K. Kisslinger, L. Ecker and Y. S. Chug, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**(11), C3320–C3325.
- C. Porfido, I. Allegretta, O. Panzarino, B. Laforce, B. Vekemans, L. Vincze, E. de Lillo, R. Terzano and M. Spagnuolo, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**(18), 10961–10968.
- P. G. Martin, M. Louvel, S. Cipiccia, C. P. Jones, D. J. Batey, K. R. Hallam, I. A. X. Yang, Y. Satou, C. Rau, J. F. W. Mosselmans, D. A. Richards and T. B. Scott, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 2801, DOI: 10.1038/s41467-019-10937-z.
- A. Mijovilovich, A. Mishra, D. Bruckner, K. Spiers, E. Andresen, J. Garrevoet, G. Falkenberg and H. Kupper, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2019, **157**, 53–62.
- Y. Yang, F. Fus, A. Pacureanu, J. C. da Silva, W. De Nolf, C. Biot, S. Bohic and P. Cloetens, *Anal. Chem.*, 2019, **91**(10), 6549–6554.
- J. J. Conesa, A. C. Carrasco, V. Rodriguez-Fanjul, Y. Yang, J. L. Carrascosa, P. Cloetens, E. Pereiro and A. M. Pizarro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**(3), 1270–1278.
- C. H. Zhao, K. Kisslinger, X. J. Huang, M. Lu, F. Camino, C. H. Lin, H. F. Yan, E. Nazaretski, Y. Chu, B. Ravel, M. Z. Liu and Y. C. K. Chen-Wiegart, *Mater. Horiz.*, 2019, **6**(10), 1991–2002.
- K. W. Bossers, R. Valadian, S. Zanoni, R. Smeets, N. Friederichs, J. Garrevoet, F. Meirer and B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(8), 3691–3695.
- M. Gambino, M. Vesely, M. Filez, R. Oord, D. F. Sanchez, D. Grolimund, N. Nesterenko, D. Minoux, M. Maquet, F. Meirer and B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**(10), 3922–3927.
- D. Vernekohl, M. Ahmad, X. J. Dai, W. Zhao, K. Cheng and L. Xing, *Med. Phys.*, 2019, **46**(12), 5696–5702.
- C. Streli, M. Rauwolf, A. Turyanskaya, D. Ingerle and P. Wobrauschek, *Appl. Radiat. Isot.*, 2019, **149**, 200–205.
- P. Tack, B. Bazi, B. Vekemans, T. Okbinoglu, F. Van Maldeghem, S. Goderis, S. Schoder and L. Vincze, *J. Synchrotron Radiat.*, 2019, **26**, 2033–2039.
- X. P. Sun, X. Y. Zhang, X. Y. Wang, Y. B. Wang, Y. F. Li, S. Q. Peng, S. K. Shao, Z. G. Liu, H. Z. Shang and T. X. Sun, *X-Ray Spectrom.*, 2020, **49**(2), 267–273.
- Y. F. Li, X. Y. Zhang, Y. B. Wang, X. P. Sun, Z. G. Liu and T. X. Sun, *Radiat. Phys. Chem.*, 2019, **162**, 168–171.
- P. Pothe, E. Chinea-Cano, N. Dzidal, I. G. Darby, J. Osan and R. Padilla-Alvarez, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 553–560.
- P. Liu, C. J. Ptacek, D. W. Blowes, Y. Z. Finfrook, M. Steinepreis and F. Budimir, *Anal. Chem.*, 2019, **91**(8), 5142–5149.
- I. Szalóki, T. Pintér, I. Szalóki, G. Radócz and A. Gerényi, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**(8), 1652–1664.
- Z. Smit and R. Prokes, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(6), 682–690.
- L. Q. Luo, Y. T. Shen, Y. Ma, C. F. Fu, J. Liu and Y. Zeng, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 401–412.
- S. H. Kim, J. Y. Song, J. Y. Jeon, J. Y. Choi and H. Seo, *Appl. Radiat. Isot.*, 2019, **148**, 132–137.

- 27 K. G. McIntosh, G. J. Havrilla, R. F. Gilmore Jr and M. K. Holland, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, **148**, 1–7.
- 28 P. S. Rahimabadi, M. Khodaei and K. R. Koswattage, *X-Ray Spectrom.*, 2020, **49**(3), 348–373.
- 29 R. Terzano, M. A. Denecke, G. Falkenberg, B. Miller, D. Paterson and K. Janssens, *Pure Appl. Chem.*, 2019, **91**(6), 1029–1063.
- 30 B. P. von der Heyden, *Ore Geol. Rev.*, 2020, **117**, 103328, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103328.
- 31 M. R. Gherase and D. E. B. Fleming, *Crystals*, 2020, **10**(1), 12, DOI: 10.3390/cryst10010012.
- 32 J. Hidalgo, A. F. Castro-Mendez and J. P. Correa-Baena, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**(30), 1900444, DOI: 10.1002/aenm.201900444.
- 33 L. Chayanun, S. Hammarberg, H. Dierks, G. Otnes, A. Bjorling, M. T. Borgstrom and J. Wallentin, *Crystals*, 2019, **9**(8), 432, DOI: 10.3390/cryst9080432.
- 34 I. Hafizh, G. Bellotti, M. Carminati, G. Utica, M. Gugiatti, A. Balerna, V. Tullio, G. Borghi, A. Picciotto, F. Ficorella, N. Zorzi, A. Capsoni, S. Coelli, L. Bombelli and C. Fiorini, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 382–386.
- 35 I. Hafizh, G. Bellotti, M. Carminati, G. Utica, M. Gugiatti, A. Balerna, V. Tullio, G. O. Lepore, G. Borghi, F. Ficorella, A. Picciotto, N. Zorzi, A. Capsoni, S. Coelli, L. Bombelli and C. Fiorini, *J. Instrum.*, 2019, **14**, P06027, DOI: 10.1088/1748-0221/14/06/p06027.
- 36 C. Rumancev, A. Grafenstein, T. Vopel, S. Stuhr, A. R. von Gundlach, T. Senkbeil, A. J. Garrevoet, L. Jolmes, B. Konig, C. Falkenberg, S. Ebbinghaus, W. H. Schroeder and A. Rosenhahn, *J. Synchrotron Radiat.*, 2020, **27**, 60–66.
- 37 A. Scordo, L. Breschi, C. Curceanu, M. Miliucci, F. Sirghi and J. Zmeskal, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**(1), 155–168.
- 38 E. De Pauw, P. Tack, M. Lindner, A. Ashauer, J. Garrevoet, B. Vekemans, G. Falkenberg, F. E. Brenker and L. Vincze, *Anal. Chem.*, 2020, **92**(1), 1106–1113.
- 39 S. Shirakata, N. Happon and S. Hosokawa, *Phys. Status Solidi A*, 2019, **216**(15), 1800971, DOI: 10.1002/pssa.201800971.
- 40 M. Tegze and G. Faigel, *Nature*, 1996, **380**, 49–51.
- 41 L. Borgese, F. Bilo, S. Federici, E. Margui, T. Hase, Y. Y. Huang, B. Beckhoff and L. E. Depero, *Surf. Interface Anal.*, 2020, **52**(3), 119–123.
- 42 P. Freimann and D. Schmidt, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1989, **44**(5), 505–510.
- 43 I. de la Calle, T. Ruibal, I. Lavilla and C. Bendicho, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2019, **152**, 14–24.
- 44 N. Kallithrakas-Kontos and S. Foteinis, *Global NEST J.*, 2019, **21**(4), 471–476.
- 45 H. Takahashi, Y. Izumoto, T. Matsuyama and H. Yoshii, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 366–374.
- 46 J. Haberl, S. Fromm and M. Schuster, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2019, **154**, 82–90.
- 47 I. Allegretta, B. Ciasca, M. D. R. Pizzigallo, V. M. T. Lattanzio and R. Terzano, *Appl. Clay Sci.*, 2019, **180**, 105201, DOI: 10.1016/j.clay.2019.105201.
- 48 F. Bilo, L. Borgese, G. Pardini, E. Margu, A. Zacco, R. Dalipi, S. Federici, M. Bettinelli, M. Volante, E. Bontempi and L. E. Depero, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**(5), 930–939.
- 49 Z. Kowalkiewicz and W. Urbaniak, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2020, **164**, 105736, DOI: 10.1016/j.sab.2019.105736.
- 50 S. Dhara and N. L. Misra, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2019, **116**, 31–43.
- 51 E. Margui, R. Dalipi, L. Borgese, L. E. Depero and I. Queralt, *Anal. Chim. Acta*, 2019, **1075**, 27–37.
- 52 M. Meyns, F. Iacono, C. Palencia, J. Geweke, M. D. Coderch, U. E. A. Fittschen, J. M. Gallego, R. Otero, B. H. Juarez and C. Klinke, *Chem. Mater.*, 2014, **26**(5), 1813–1821.
- 53 H. Kloust, C. Schmidtke, A. Feld, T. Schotten, R. Eggers, U. E. A. Fittschen, F. Schulz, E. Poselt, J. Ostermann, N. G. Bastus and H. Weller, *Langmuir*, 2013, **29**(15), 4915–4921.
- 54 A. J. Erdt, C. Gutsche, U. E. A. Fittschen, H. Borchert, J. Parisi and J. Kolny-Olesiak, *CrystEngComm*, 2019, **21**(21), 3363–3373.
- 55 I. Allegretta, R. Giannelli, R. Grisorio, G. P. Suranna and R. Terzano, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2020, **164**, 105750, DOI: 10.1016/j.sab.2019.105750.
- 56 G. M. Gonzales, R. D. Castillo and J. Y. Neira, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(6), 700–707.
- 57 A. V. Garmay, K. V. Oskolok, O. V. Monogarova and N. V. Alov, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2019, **152**, 74–83.
- 58 I. Szaloki, G. Radocz and A. Gerenyi, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2019, **156**, 33–41.
- 59 R. Fernandez-Ruiz, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2020, **165**, 105773, DOI: 10.1016/j.sab.2020.105773.
- 60 G. Mankovskii and A. Pejovic-Milic, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2020, **164**, 105764, DOI: 10.1016/j.sab.2020.105764.
- 61 V. Szwedowski-Rammert, J. Baumann, C. Schlesiger, U. Waldschlager, A. Gross, B. Kanngiesser and I. Mantouvalou, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**(5), 922–929.
- 62 R. S. Santos, D. F. Oliveira, J. T. Assis and M. J. Anjos, *Radiat. Phys. Chem.*, 2020, **167**, 108245, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.03.049.
- 63 M. Kokkoris, E. G. Androulakaki, M. Czyzycki, M. Erich, A. G. Karydas, J. J. Leani, A. Mighori, E. Ntemou, V. Paneta and S. Petrovic, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2019, **450**, 144–148.
- 64 L. Q. Ge and F. Li, *X-Ray Spectrom.*, 2020, **49**(4), 458–470.
- 65 Analytical Methods Committee AMCTB No. 89, *Anal. Methods*, 2019, **11**(18), 2498–2501.
- 66 P. Campos, C. R. Appoloni, M. A. Rizzutto, A. R. Leite, R. F. Assis, H. C. Santos, T. F. Silva, C. L. Rodrigues, M. H. Tabacniks and N. Added, *Appl. Radiat. Isot.*, 2019, **152**, 78–85.
- 67 V. Aguilar, J. L. Ruvalcaba-Sil, L. Bucio and E. M. Rivera-Munoz, *Eur. Phys. J. Plus*, 2019, **134**(6), 286, DOI: 10.1140/epjp/i2019-12652-8.
- 68 S. Pessanha, E. Margui, M. L. Carvalho and I. Queralt, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2020, **164**, 105762, DOI: 10.1016/j.sab.2019.105762.
- 69 U. B. de Araujo, A. C. M. da Costa, D. F. de Oliveira, E. F. O. de Jesus, M. J. Anjos, E. T. Marsico, C. D. Carneiro, R. D. R. Ribeiro and R. T. Lopes, *Radiat. Phys. Chem.*, 2019, **156**, 216–221.

- 70 D. S. Almeida, M. M. Brigido, M. J. Anjos, S. T. Ferreira, A. S. Souza and R. T. Lopes, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 452–464.
- 71 T. Matsuyama, Y. Izumoto, K. Ishii, Y. Sakai and H. Yoshii, *Front. Chem.*, 2019, **7**, 00152, DOI: 10.3389/fchem.2019.00152.
- 72 Y. Izumoto, T. Matsuyama, K. Ishii, Y. Sakai, Y. Oguri and H. Yoshii, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 438–442.
- 73 K. Ishii, Y. Izumoto, T. Matsuyama, K. Fukutsu, Y. Sakai, Y. Oguri and H. Yoshii, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 360–365.
- 74 R. Lopez-Nunez, F. Ajmal-Poley, J. A. Gonzalez-Perez, M. A. Bello-Lopez and P. Burgos-Domenech, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2019, **16**(22), 4317, DOI: 10.3390/ijerph16224317.
- 75 B. Li, S. Chakraborty, M. F. G. Sosa, N. Y. O. Kusi and D. C. Weindorf, *Compost Sci. Util.*, 2018, **26**(4), 271–278.
- 76 D. E. B. Fleming, S. L. Crook and C. T. Evans, *Appl. Radiat. Isot.*, 2019, **145**, 170–175.
- 77 H. Q. Li, Z. Q. Xu, W. D. Wang, Y. B. Liu and S. Zhang, *Miner. Eng.*, 2019, **131**, 14–22.
- 78 M. D. L. de Castro and A. Jurado-Lopez, *Talanta*, 2019, **205**, 120106, DOI: 10.1016/j.talanta.2019.07.001.
- 79 F. P. Romano and K. Janssens, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(4), 249–250.
- 80 M. Walczak, D. Tarsinska-Petruk, M. Plotek, M. Goryl and M. P. Kruk, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(4), 303–310.
- 81 A. Kriznar, F. J. Ager, C. Caliri, F. P. Romano, M. A. Respaliza, M. A. Gomez-Moron, L. Nunez and R. Magdaleno, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(5), 482–489.
- 82 K. Uhler, M. Girona, L. Bombelli, M. Eder, N. Aresi, G. Groschner and M. Griesser, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(4), 293–302.
- 83 P. Walter, P. Sarrazin, M. Gailhanou, D. Herouard, A. Verney and D. Blake, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(4), 274–281.
- 84 S. Legrand, G. Van der Snickt, S. Cagno, J. Caen and K. Janssens, *J. Cult. Herit.*, 2019, **40**, 163–168.
- 85 A. van Loon, A. A. Gambardella, V. Gonzalez, M. Cotte, W. De Nolf, K. Keune, E. Leonhardt, S. de Groot, A. N. P. Gaibor and A. Vandivere, *Heritage Sci.*, 2020, **8**(1), 25, DOI: 10.1186/s40494-020-00364-5.
- 86 A. van Loon, A. Vandivere, J. K. Delaney, K. A. Dooley, S. De Meyer, F. Vanmeert, V. Gonzalez, K. Janssens, E. Leonhardt, R. Haswell, S. de Groot, P. D'Imporzano and G. R. Davies, *Heritage Sci.*, 2019, **7**(1), 102, DOI: 10.1186/s40494-019-0344-0.
- 87 L. M. Smieska, J. Twilley, A. R. Woll, M. Schafer and A. M. DeGalan, *Microchem. J.*, 2019, **146**, 679–691.
- 88 C. Defeyt, F. Vandepitte, E. Herens and D. Strivay, *Heritage Sci.*, 2019, **7**(1), 96, DOI: 10.1186/s40494-019-0338-y.
- 89 D. MacLennan, L. Llewellyn, J. K. Delaney, K. A. Dooley, C. S. Patterson, Y. Szafran and K. Trentelman, *Heritage Sci.*, 2019, **7**, 25, DOI: 10.1186/s40494-019-0303-9.
- 90 S. Pessanha, M. Manso, V. Antunes, M. L. Carvalho and J. M. Sampaio, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2019, **156**, 1–6.
- 91 J. Hradilova, D. Hradil, M. Pech, P. Bezduka, V. Nedela, E. Tihlarikova and P. Targowski, *Microchem. J.*, 2020, **153**, 104371, DOI: 10.1016/j.microc.2019.104371.
- 92 F. Taccetti, L. Castelli, C. Czelusniak, N. Gelli, A. Mazzinghi, L. Palla, C. Ruberto, C. Corsori, A. Lo Giudice, A. Re, D. Zafirooulos, F. Arneodo, V. Conicella, A. Di Giovanni, R. Torres, F. Castella, N. Mastrangelo, D. Gallegos, M. Tascon, F. Marte and L. Giuntini, *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 2019, **30**(2), 307–322.
- 93 J. D. Martin-Ramos and G. Chiari, *J. Cult. Herit.*, 2019, **39**, 260–269.
- 94 M. Manso, R. Simao, L. Arruda, M. L. Carvalho and F. A. B. Pereira, *Radiat. Phys. Chem.*, 2020, **167**, 108301, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.04.051.
- 95 N. S. Daly, M. Sullivan, L. Lee, J. K. Delaney and K. Trentelman, *Heritage Sci.*, 2019, **7**, 43, DOI: 10.1186/s40494-019-0286-6.
- 96 N. K. Turner, C. S. Patterson, D. K. MacLennan and K. Trentelman, *X-Ray Spectrom.*, 2019, **48**(4), 251–261.
- 97 C. Tiburcio, S. Valadas, A. Cardoso, A. Candeias, C. Barreira and C. Miguel, *Microchem. J.*, 2020, **153**, 104455, DOI: 10.1016/j.microc.2019.104455.
- 98 G. I. Serhrouchni, L. Hajji, M. Talbi, A. Lhassani, M. El Kouali, S. Pessanha, M. L. Carvalho and M. Manso, *Eur. Phys. J. Plus*, 2019, **134**(10), 542, DOI: 10.1140/epjp/i2019-12896-2.
- 99 S. Rohrs, L. Lambacher and R. Tagle, *Archaeometry*, 2019, **61**(2), 374–391.
- 100 R. Montanari, N. Murakami, M. F. Alberghina, C. Pelosi and S. Schiavone, *J. Cult. Herit.*, 2019, **37**, 94–102.
- 101 G. Cavallo, M. Aceto, R. Emmenegger, A. T. Keller, R. Lenz, L. Villa, S. Worz and P. Cassitti, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2020, **12**(3), 73, DOI: 10.1007/s12520-020-01024-2.
- 102 F. Sanches, R. C. Nardes, H. S. G. Filho, R. S. dos Santos, O. M. O. de Araujo, A. S. Machado, T. Calgam, R. Bueno, C. Canellas, E. A. S. Goncalves, J. T. Assis, R. P. de Freitas, D. F. de Oliveira, R. T. Lopes and M. J. dos Anjos, *Radiat. Phys. Chem.*, 2020, **167**, 108266, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.04.016.
- 103 R. Molari and C. R. Appoloni, *Radiat. Phys. Chem.*, 2019, **165**, 108413, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108413.
- 104 G. Davis, D. B. Gore, K. A. Sheedy and F. Albareda, *J. Archaeol. Sci.*, 2020, **114**, 105068, DOI: 10.1016/j.jas.2019.105068.
- 105 A. Heginbotham, D. Bourgarit, J. Day, J. Dorscheid, J. Godla, L. Lee, A. Pappot and D. Robcis, *Archaeometry*, 2019, **61**(6), 1333–1352.
- 106 C. Bottaini, J. Mirao, A. Candeias, H. Catarino, R. J. Silva and A. Brunetti, *Eur. Phys. J. Plus*, 2019, **134**(7), 365, DOI: 10.1140/epjp/i2019-12894-4.
- 107 G. Pollnitz, M. Schreiner, W. Vetter, B. Pichler and A. Jastrzebiowski, *Heritage Sci.*, 2019, **7**(1), 98, DOI: 10.1186/s40494-019-0339-x.

ORDIN nr. 95 din 12 februarie 2005 privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri

În temeiul prevederilor art. 1 alin. (1), ale art. 21 din Ordonanța de urgență a Guvernului nr. [78/2000](#) privind regimul deșeurilor, aprobată cu modificări și completări prin Legea nr. [426/2001](#), ale art. 6 din Hotărârea Guvernului nr. [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor, în baza Hotărârii Guvernului nr. [408/2004](#) privind organizarea și funcționarea Ministerului Mediului și Gospodăririi Apelor, cu modificările și completările ulterioare, **ministrul mediului și gospodăririi apelor** emite următorul ordin:

Art. 1

(1) Se aprobă criteriile de acceptare și procedurile preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri, cuprinse în anexa*) care face parte integrantă din prezentul ordin.

(2) Prevederile cuprinse în anexă sunt revizuite periodic, în funcție de modificarea cerințelor legislative naționale și europene și a condițiilor tehnico-economice.

Art. 2

Lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri respectă clasificarea și codificarea din Hotărârea Guvernului nr. [856/2002](#) privind evidența gestiunii deșeurilor și pentru aprobarea listei deșeurilor, inclusiv a deșeurilor periculoase.

Art. 3

Direcția gestiune deșeuri și substanțe chimice periculoase din cadrul Ministerului Mediului și Gospodăririi Apelor, Agenția Națională pentru Protecția Mediului și agențiile regionale pentru protecția mediului duc la îndeplinire prezentul ordin.

Art. 4

Pe data intrării în vigoare a prezentului ordin se abrogă Ordinul ministrului apelor și protecției mediului nr. [867/2002](#) privind definirea criteriilor care trebuie îndeplinite de deșeuri pentru a se regăsi pe lista specifică unui depozit și pe lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri, publicat în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 848 din 25 noiembrie 2002.

Art. 5

Prezentul ordin se publică în Monitorul Oficial al României, Partea I, și intră în vigoare la 60 de zile de la publicare.

Art. 6

Prezentul ordin transpune Decizia Consiliului 2003/33/CE stabilind criteriile și procedurile pentru acceptarea deșeurilor la depozite ca urmare a art. 16 și anexei II la Directiva 1999/31/CE, publicată în Jurnalul Oficial al Comunităților Europene (JOCE) nr. L11 din 16 ianuarie 2003.

Ministrul mediului și gospodăririi apelor,
Sulfina Barbu

ANEXA:

Criterii de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri

Publicat în Monitorul Oficial cu numărul 194 din data de 8 martie 2005

CRITERII din 12 februarie 2005 de acceptare și Procedurile preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri

- | | |
|---------------|--|
| - SECȚIUNEA 1 | PROCEDURI PRELIMINARE PENTRU ACCEPTAREA DEȘEURILOR LA DEPOZITARE |
| - SECȚIUNEA 2 | CRITERII PENTRU ACCEPTAREA DEȘEURILOR LA DEPOZITARE |
| - SECȚIUNEA 3 | METODE FOLOSITE PENTRU PRELEVAREA ȘI ANALIZA PROBELOR |
| - SECȚIUNEA 4 | EVALUAREA MĂSURILOR DE SIGURANȚĂ PENTRU ACCEPTAREA LA STOCARE PERMANENTĂ SUBTERANĂ |
| - SECȚIUNEA 5 | RECOMANDĂRI PRIVIND OPȚIUNILE DE DEPOZITARE REGLEMENTATE PRIN Hotărârea Guvernului 162/2002 PRIVIND DEPOZITAREA DEȘEURILOR |
| - SECȚIUNEA 6 | LISTA NAȚIONALĂ DE DEȘEURI ACCEPTATE ÎN FIECARE CLASĂ DE DEPOZIT DE DEȘEURI |

LISTA DE ABREVIERI

ANC	Capacitate de neutralizare a acizilor
AOX	Halogeni organici adsorbabili
BTEX	Benzen - Toluen - Etilbenzen - Xilen
C ₀	Test de percolare
DOC	Carbon organic dizolvat
HAP	Hidrocarburi aromatice policiclice
LOI	Pierdere la calcinare
L/S	Lichid/Solid
PCB	Bifenili policlorurați
TDS	Totalul solidelor dizolvate
TOC	Carbon organic total

SECȚIUNEA 1: PROCEDURI PRELIMINARE PENTRU ACCEPTAREA DEȘEURILOR LA DEPOZITARE

1. Caracterizarea generală a deșeurilor

1.1. Caracterizarea generală a unui deșeu reprezintă prima etapă în cadrul procedurii de acceptare la depozitare și ea se realizează prin colectarea tuturor datelor și informațiilor necesare pentru asigurarea condițiilor de depozitare a fiecărui tip de deșeu, pe termen lung, în condiții de siguranță. Caracterizarea generală se cere pentru fiecare tip de deșeu.

1.2. Informațiile generale vizează diferite aspecte, printre care cele mai importante sunt:

- a)** tipul de deșeu și sursa din care provine, compoziția, starea fizică, levigabilitatea și alte caracteristici);
- b)** determinarea comportării deșeurilor la depozitare pentru stabilirea operațiunilor de tratare, în conformitate cu prevederile art. 7 din Hotărârea Guvernului [162/2002](#);
- c)** evaluarea caracteristicilor deșeurilor în raport cu valorile limită;
- d)** determinarea valorilor limita normale și excepționale (critice) între care variază indicatorii caracteristici unui tip de deșeu, respectiv levigatului și opțiunile pentru simplificarea procedurilor de testare, prin eliminarea parametrilor pentru care există informații suficiente. Caracterizarea poate stabili relații între caracterizarea generală și rezultatele testelor simplificate cât și a frecvenței testelor pentru verificarea conformării.

1.3. În cazul în care, în urma caracterizării generale a unui deșeu rezultă că acesta îndeplinește criteriile stabilite pentru o anumită clasă de depozit (a se vedea SECȚIUNEA 2), se consideră că deșeau poate fi depozitat pe un depozit din clasa respectivă.

1.4. Generatorul de deșeuri, sau persoana responsabilă pentru gestionarea lor, are responsabilitatea și obligativitatea caracterizării fizico-chimice a deșeurilor generate și este răspunzător pentru corectitudinea datelor de caracterizare a deșeurilor proprii.

1.5. Operatorul depozitului păstrează înregistrări ale informațiilor necesare pentru fiecare tip de deșeu, pentru o perioadă de timp stabilită de agenția regională de protecția mediului, dar nu mai puțin de 1 an.

1.6. Caracterizarea generală a unui deșeu/Fișa tehnică a unui deșeu cuprinde următoarele informații:

- a)** sursa și originea deșeurilor;
- b)** date referitoare la procesul care generează deșeau respectiv (descrierea procesului tehnologic cu precizarea punctelor de unde rezultă deșeuri, date privind materiile prime, produsele și cantitatea de deșeu pe unitatea de măsură a produsului finit obținut din proces);

- c)** descrierea modului de tratare aplicat deșeurilor, în conformitate cu Articolul 7 din Hotărârea Guvernului [162/2002](#), sau declararea motivelor pentru care acest mod de tratare nu a fost considerat necesar;
- d)** date privind compoziția deșeurilor și comportarea la levigare, atunci când acestea sunt considerate relevante;
- e)** aspectul deșeurilor (miros, culoare, stare fizică);
- f)** codul, conform Hotărârea Guvernului [856/2002](#) privind evidența gestiunii deșeurilor și Lista deșeurilor, inclusiv a deșeurilor periculoase, și alte informații considerate necesare;
- g)** pentru deșeurile periculoase - proprietatea care face ca respectivul deșeu să fie considerat periculos, conform anexei 1E din Legea [426/2001](#);
- h)** clasa de depozit în care poate fi acceptat deșeurul;
- i)** informații suplimentare sau alte restricții și precauții necesare pentru activitatea de depozitare propriu-zisă;

j) testarea dacă deșeurul poate fi reciclat sau valorificat.

Ca regulă generală, informațiile de mai sus se obțin în urma testării deșeurilor. Pe lângă comportarea la levigare, compoziția deșeurilor trebuie să fie cunoscută sau determinată prin analize.

1.7. Cantitatea și calitatea informațiilor pentru caracterizarea generală, testele de laborator necesare, precum și testele de verificare a conformării sunt elemente care se stabilesc în funcție de tipul de deșeu. Din acest punct de vedere, se poate face următoarea clasificare a tipurilor de deșeuri:

a) deșeuri generate în mod curent din același proces;

b) deșeuri care nu sunt generate în mod curent.

1.8. Datele de caracterizare generală obținute pot fi comparate direct cu criteriile de acceptare stabilite pentru fiecare clasă de depozit (ex: potențialul poluant al constituenților anorganici și organici) și pot fi furnizate, dacă este cazul, informații suplimentare (ex: consecințele depozitării în amestec cu deșeuri municipale).

1.9. Caracterizarea unui deșeu după modul de generare

1.9.1. Deșeuri generate în mod curent din același proces

1.9.1.1. Această categorie cuprinde deșeurile generate în mod curent din același proces, unde:

a) funcționarea instalației și desfășurarea procesului generator de deșeuri, în ansamblul său, sunt bine cunoscute;

b) operatorul instalației furnizează toate informațiile necesare și informează operatorul depozitului de deșeuri cu privire la schimbările ce apar în procesul generator de deșeuri (în special modificările de materii prime și materiale care intră în proces).

Procesul din care rezultă deșeurul se desfășoară de obicei la o singură instalație, dar el poate rezulta de asemenea de la diferite instalații, dacă poate fi identificat ca un flux cu caracteristici comune în limite cunoscute (ex. cenușa de la incinerarea deșeurilor municipale).

1.9.1.2. Pentru aceste deșeuri caracterizarea generală cuprinde datele de bază enumerate la pct. 1.6 și în special următoarele:

a) domeniul compoziției deșeurilor individuale;

b) domeniul și variabilitatea proprietăților caracteristice;

c) comportarea la levigare, determinată prin teste de levigare rapide și/sau teste de percolare și/sau test pe bază de pH, dacă este necesar;

d) indicatorii specifici necesari a fi testați în mod regulat.

1.9.1.3. Dacă deșeurul este produs în același proces în diferite instalații informațiile se dau în scopul evaluării. În consecință, se realizează un număr suficient de măsurători care să arate domeniul și variabilitatea proprietăților caracteristice ale deșeurilor. Deșeurul poate fi apoi considerat caracterizat și va fi ulterior doar subiectul testării de conformare, dacă nu apar modificări semnificative în procesele de generare.

1.9.1.4. Pentru deșeurile din același proces în aceeași instalație rezultatele măsurătorilor pot arăta doar variații minore a proprietăților deșeurilor în comparație cu valorile limită corespunzătoare. Deșeurul poate fi apoi considerat caracterizat și va fi ulterior doar subiectul testării de conformare, dacă nu apar modificări semnificative în procesele de generare.

1.9.1.5. Caracteristicile generale ale deșeurilor rezultate din instalații pentru compactarea/aglomerarea și amestecarea deșeurilor și din stații de transfer, respectiv ale fluxurilor mixte de deșeuri provenite din

activitatea agenților de colectare pot varia considerabil. Aceasta trebuie luată în considerare în caracterizarea generală. Aceste deșeuri se includ în categoria b) de deșeuri, categorie prezentată la pct. 1.9.2 din prezentul ordin.

1.9.2. Deșeuri care nu sunt generate în mod curent

Aceste deșeuri nu sunt generate în mod curent din același proces și aceeași instalație și nici nu fac parte din fluxuri de deșeuri bine definite. Fiecare lot de deșeuri de acest tip trebuie caracterizat separat. Caracterizarea generală cuprinde determinarea și evaluarea indicatorilor de bază pentru fiecare lot și nu este necesară efectuarea nici unor teste de conformitate, deoarece fiecare lot de deșeuri se analizează separat.

2. Cazuri în care nu sunt necesare teste

Testele și analizele de laborator nu sunt necesare în următoarele cazuri:

- a)** deșeul se regăsește pe o listă de deșeuri pentru care s-a stabilit că nu este necesară efectuarea de analize (a se vedea SECȚIUNEA 2);
- b)** toate datele necesare, cerute de către agenția regională de protecția mediului, sunt furnizate și însoțite de documente justificative;
- c)** anumite tipuri de deșeuri pentru care nu se poate realiza testarea sau pentru care nu sunt disponibile proceduri de analiză corespunzătoare și criterii de acceptare - acest fapt trebuie să fie justificat și documentat, inclusiv motivele pentru care deșeul este acceptat la acea clasă de depozit.

3. Teste pentru verificarea conformării

3.1. În cazul în care, pe baza informațiilor de caracterizare generală, rezultă că un deșeu îndeplinește criteriile de acceptare într-o anumită clasă de depozit, se procedează la teste ulterioare pentru verificarea conformării - pentru a se stabili dacă deșeul respectiv este conform cu datele de caracterizare generală și cu criteriile de acceptare, prezentate în SECȚIUNEA 2.

3.2. Scopul realizării testelor de conformare este de a verifica periodic fluxurile de deșeuri care vin la depozitare.

3.3. Indicatorii relevanți, specifici, care trebuie analizați sunt stabiliți în cadrul caracterizării generale și ei diferă în funcție de natura deșeului. Verificarea trebuie să arate că deșeurile se încadrează în valorile limita stabilite pentru indicatorii critici.

3.4. Testele și analizele pentru verificarea conformării se realizează prin aceleași metode utilizate în cadrul caracterizării generale și ele cuprind cel puțin un test de levigare discontinuă. Pentru acest scop se folosesc metodele listate în SECȚIUNEA 3 sau orice alte metode care asigură o calitate științifică unitară.

3.5. Deșeurile pentru care nu sunt necesare analize de caracterizare generală, conform pct. 2.1, a) și c) sunt exceptate și de la efectuarea testelor de conformare. Ele se verifică pentru conformarea cu caracterizarea generală.

3.6. Testele de verificare a conformării se realizează cel puțin anual și, în orice situație, operatorul trebuie să se asigure că efectuarea testelor de conformare se desfășoară în conformitate cu scopul și frecvența stabilite în cadrul caracterizării generale.

3.7. Înregistrările rezultatelor sunt păstrate pentru o perioadă de timp stabilită de către agenția regională de protecția mediului.

4. Verificarea la locul de depozitare

4.1. Fiecare transport de deșeuri adus la un depozit se inspectează vizual înainte și după descărcare.

4.2. Se verifică documentația însoțitoare.

4.3. Pentru deșeurile pe care generatorul le depozitează pe un amplasament propriu (pe care îl are sub control), verificarea se poate face la punctul de livrare a transportului.

4.4. Deșeul se acceptă la depozitare numai dacă este conform cu cel descris în cadrul caracterizării generale și testării de conformare, respectiv cu cel pentru care sunt prezentate documente însoțitoare. Dacă nu sunt îndeplinite aceste condiții, deșeul nu este acceptat în depozit.

4.5. Este necesară testarea aleatoare a deșeului înainte ca acesta să fie depozitat. În acest scop, se utilizează metode corespunzătoare de testare rapidă.

4.6. După depozitarea deșeului, probele se prelevează periodic. Probele prelevate se păstrează după acceptarea deșeului, pentru o perioadă de timp care este stabilită de către agenția regională de protecția mediului, dar nu mai puțin de 1 lună, conform prevederilor Hotărârea Guvernului [162/2002](#).

SECȚIUNEA 2: CRITERII PENTRU ACCEPTAREA DEȘEURILOR LA DEPOZITARE

1. Generalități

1.1. Această secțiune stabilește criteriile de acceptare a deșeurilor la fiecare clasă de depozit, inclusiv criteriile pentru stocare subterană.

1.2. Agențiile regionale pentru protecția mediului, de la caz la caz, luând în considerare caracteristicile depozitului și împrejurimile acestuia, pot accepta în anume situații creșteri de până la trei ori a valorii limită a parametrilor specifici enumerați în această secțiune (alții decât DOC la pct. 2.2.1, 3.2.1, 3.3.3.1.1 și 4.1, BTEX, PCB-uri și uleiuri minerale la pct. 2.2.2, TOC și pH la pct. 3.3.3.1.1.1 și LOI și/sau TOC la pct. 4.1.1, și restricționând posibilitatea creșterii valorii limită pentru TOC la pct. 2.2.2 la cel mult de doua ori). Aceste situații se iau în considerare la emiterea autorizației de mediu numai în cazul în care emisiile (inclusiv levigatul) de pe depozit nu prezintă riscuri suplimentare pentru mediu în conformitate cu evaluarea riscului.

1.3. După aderarea la Uniunea Europeană, Agenția Națională pentru Protecția Mediului raportează Comisiei Europene numărul anual de autorizații emise sub această prevedere. Rapoartele se trimit Comisiei la intervale de trei ani ca parte a rapoartelor de implementare a Directivei privind depozitarea deșeurilor.

1.4. Agențiile regionale pentru protecția mediului definesc criteriile de conformare cu valorile limită stabilite în această secțiune. În stabilirea criteriilor de acceptare și a metodelor de testare standardizate utilizate, agențiile regionale vor colabora cu Agenția Națională pentru Protecția Mediului.

1.5. Ținând cont atât de cadrul legislativ existent la momentul actual, cât și de nivelul de dezvoltare a tehnicilor de analiză, obligativitatea testărilor corespunzătoare celor trei nivele mai sus amintite se introduce etapizat, astfel încât să se realizeze toate analizele și testările necesare conform standardelor europene și naționale armonizate până la data aderării.

2. Criterii pentru acceptarea deșeurilor pe depozitele de deșeuri inerte

2.1. Deșeuri care pot fi acceptate fără testare într-un depozit de deșeuri inerte

2.1.1. Tipurile de deșeuri enumerate în tabelul 2.1 sunt considerate a îndeplini criteriile de definire a unui deșeu inert (conform lit. f, anexa 1 din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor). Aceste deșeuri sunt acceptate în depozitele de deșeuri inerte fără a necesita testare și analizare.

2.1.2. Deșeurile inerte trebuie să fie constituite din fluxuri unice de deșeuri, provenite din aceeași sursă care generează un singur tip de deșeu. Tipuri diferite de deșeuri, din cele enumerate în tabel, pot fi acceptate în amestec numai dacă se dovedește că provin din aceeași sursă.

2.1.3. În cazul în care există suspiciuni în ce privește contaminarea (fie în urma inspecției vizuale, fie din datele cunoscute despre sursa de proveniență), deșeurile sunt fie analizate, fie refuzate de la depozitare. Dacă deșeurile sunt contaminate sau conțin alte tipuri de materiale (metale, azbest, plastic, substanțe chimice etc.) la un nivel care poate genera riscuri și care să justifice depozitarea lor pe o altă clasă de depozit, ele sunt respinse de la depozitarea într-un depozit de deșeuri inerte.

2.1.4. Dacă există îndoieli cu privire la modul în care un deșeu îndeplinește prevederile definiției deșeurilor inerte, conform art. 2 lit. f) din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) sau criteriile enumerate la pct. 2.2 din prezentul ordin sau, cu privire la lipsa substanțelor contaminante, atunci se procedează la efectuarea de teste și analize conform celor prezentate în SECȚIUNEA 3 - Metode folosite pentru prelevarea și analiza probelor.

Tabelul 2.1

Tip deșeu	Cod (Lista Deșeurilor)	Restricții
Deșeuri din fibre de sticlă	10 11 03	Numai deșeuri care nu conțin lianți organici
Ambalaje de sticlă	15 01 07	
Beton	17 01 01	Numai deșeuri sortate din construcții și demolări (*)
Căramizi	17 01 02	Numai deșeuri sortate din construcții și demolări (*)
Țigle și materiale ceramice	17 01 03	Numai deșeuri sortate din construcții și demolări (*)
Amestecuri de beton, cărămizi, țigle și materiale ceramice fără conținut de substanțe periculoase	17 01 07	Numai deșeuri sortate din construcții și demolări (*)
Sticlă	17 02 02	
Pământ și pietre fără conținut de	17 05 04	- Exclusiv material de acoperire, turbă

substanțe periculoase		- Exclusiv pământ și pietre din zone contaminate
Sticlă	19 12 05	
Sticlă	20 01 02	Numai sticlă colectată separat
Pământ și pietre	20 02 02	- Numai din categoria deșeuri din grădini și parcuri - Exclusiv material de acoperire, turbă

(*) Pentru scopul prezentului ordin, expresia "deșeuri sortate din construcții și demolări" înseamnă deșeuri din construcții și demolări cu conținut cât mai mic posibil de alte tipuri de materiale (metale, plastic, pământ, materiale organice, lemn, cauciuc etc.). Originea deșeului trebuie să fie cunoscută.

Nu se acceptă deșeuri din construcții și demolări contaminate cu substanțe organice sau anorganice periculoase (ex: materiale provenite din construcții, sol poluat, stocarea și utilizarea pesticidelor sau altor substanțe periculoase de la demolări din zone contaminate) decât dacă se atestă că deșeul este contaminat nesemnificativ.

Nu se acceptă deșeuri din construcții și demolări tratate, acoperite sau vopsite cu materiale conținând substanțe periculoase, în cantități semnificative

2.1.5. Deșeurile cuprinse în Lista de deșeuri acceptate la depozitare în depozitele de deșeuri inerte și care nu apar în tabelul 2.1 fac obiectul analizării și testării, conform procedurilor specifice, pentru a se stabili dacă ele îndeplinesc criteriile de acceptare la depozitele de deșeuri inerte, în conformitate cu prevederile pct. 2.2.1 și 2.2.2.

2.2. Valori limită pentru caracteristicile deșeurilor care pot fi acceptate în depozitele de deșeuri inerte

2.2.1. Valori limită pentru levigabilitate

Următoarele valori limită se aplică pentru deșeuri inerte acceptate la depozitele de deșeuri inerte, calculate la raportul L/S de 2 l/kg și 10 l/kg pentru emisia totală și exprimată direct în mg/l pentru C_0 (primul eluat al testului de percolare la L/S = 0,1 l/kg). Agențiile regionale de protecția mediului stabilesc care din metodele de testare (SECȚIUNEA 3 - Metode folosite pentru prelevarea și analiza probelor) și valorile limită corespunzătoare din tabel se folosesc.

Tabelul 2.2

Indicator	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	Co (test de percolare)
	mg/kg substanță uscată	mg/kg substanță uscată	mg/l
As	0,1	0,5	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr total	0,2	0,5	0,1
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cloruri	550	800	460
Fluoruri	4	10	2,5
Sulfăți	560 (*)	1000 (*)	1500
Indice fenol	0,5	1	0,3
DOC (**)	240	500	160
TDS (***)	2500	4000	-

(*) Dacă deșeul nu atinge aceste valori pentru sulfat, poate fi considerat conform criteriilor de acceptare dacă în levigat nu se depășesc următoarele valori: 1500 mg/l coeficient de percolare la L/S = 0,1 l/kg și 6000 mg/kg la L/S = 10 l/kg. Va fi necesară folosirea unui test de percolare pentru a determina valoarea limită la L/S = 0,1 l/kg sub condițiile de echilibru inițiale, întrucât valoarea la L/S = 10 l/kg poate fi determinată fie prin test de levigabilitate fie prin test de percolare în condiții care se apropie de echilibrul local.

(**) Dacă deșeul nu atinge aceste valori pentru DOC la pH-ul propriu, poate fi testat alternativ la L/S = 10 l/kg și o valoare a pH-ului cuprinsă între 7,5 și 8. Deșeul poate fi considerat conform criteriilor de acceptare pentru DOC, clacă rezultatele acestei determinări nu depășesc 500 mg/kg. (Este disponibilă o metodă în faza de proiect bazată pe prEN 14429).

(***) Valorile pentru totalul solidelor dizolvate TDS pot fi folosite alternativ cu valorile sulfatului și clorurii.

2.2.2. Valori limită pentru conținutul total de materie organică în deșeu

În completare la valorile limită ale levigatului din tabelul 2.2, deșeurile inerte trebuie să respecte și următoarele valori limită:

Indicator	Valoare maximă admisă (mg/kg)
Carbon organic total	30000(*)
Benzen - Toluen - Etilbenzen - Xilen (BTEX)	6
Bifenili policlorurați (PCB) 7 tipuri	1
Uleiuri minerale (C 10 la C 40)	500
Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP)	Se stabilesc de către agenția regională de protecția mediului în urma realizării unor studii de specialitate realizate de generatorul de deșeuri

(*) În cazul solurilor, agențiile regionale de protecția mediului pot admite o valoare limită mai mare, cu condiția ca valoarea DOC de 500 mg/kg realizată pentru L/S = 10 l/kg la pH-ul propriu al solului sau la o valoare a pH-ului cuprinsă între 7,5 și 8,0.

3. Criterii pentru acceptarea deșeurilor pe depozitele de deșeuri nepericuloase

Autoritatea competentă pentru protecția mediului poate propune realizarea unor subcategorii pentru depozitele de deșeuri nepericuloase.

În această secțiune sunt prezentate valorile limită doar pentru deșeurile nepericuloase, care sunt depozitate în aceeași celulă cu deșeuri periculoase stabile, nereactive.

3.1. Deșeuri care pot fi acceptate fără testare în depozitele de deșeuri nepericuloase

3.1.1. Pot fi acceptate în depozitele de deșeuri nepericuloase, fără a fi supuse nici unei testări, deșeurile municipale care îndeplinesc criteriile definite conform Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor (anexa 1, litera h), care se regăsesc în Categoria 20 a Listei Europene a Deșeurilor "Deșeuri municipale și asimilabile din comerț, industrie, instituții, inclusiv fracțiuni colectate separat" precum și alte deșeuri similare acestora din alte surse. Aceste tipuri de deșeuri nu sunt admise la depozitare dacă nu au fost tratate (conform prevederilor art. 7, alin. 1 din Hotărârea Guvernului [162/2002](#)) sau dacă sunt contaminate la un nivel suficient de ridicat încât să determine apariția de riscuri asociate și deci să justifice eliminarea lor în alt mod.

3.1.2. Deșeurile municipale biodegradabile nu se depozitează în aceleași celule cu deșeurile periculoase stabilizate care, în urma unei operații de tratare au căpătat caracter nepericulos (a se vedea și art. 6, alin.(2) din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor).

3.2. Valori limită pentru caracteristicile de levigabilitate ale deșeurilor nepericuloase

3.2.1. Următoarele valori limită aplicate pentru deșeuri nepericuloase granulate acceptate în aceeași celulă ca deșeuri periculoase stabile, deșeuri nereactive, calculate la raportul L/S=2 și 10 l/kg pentru emisia totală și exprimată direct în mg/l pentru Co (primul eluat al testului de percolare la L/S = 0,1 l/kg). Deșeurile granulare includ toate deșeurile care nu sunt bloc (monolit). Agențiile regionale de protecția mediului decid care din metodele de testare se folosesc (vezi prevederile Secțiunii 3 - Metode folosite pentru prelevarea și analiza probelor) și valorile limită corespunzătoare din tabelul 3.1) care se folosesc.

Tabelul 3.1

Indicator	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C _o (test de percolare) mg/l
	mg/kg substanță uscată	mg/kg substanță uscată	
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr total	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15

Cloruri	10000	15000	8500
Fluoruri	60	150	40
Sulfatți	10000	20000	7000
DOC (*)	380	800	250
TDS (**)	40000	60000	-

(*) Dacă deșeul nu atinge aceste valori pentru DOC la pH-ul propriu, poate fi testat alternativ la L/S = 10 l/kg și un pH cuprins între 7,5 și 8,0. Deșeul poate fi considerat conform criteriilor de acceptare pentru DOC, dacă rezultatul acestei determinări nu depășește 800 mg/kg. (Este disponibilă o metodă în faza de proiect bazată pe prEN 14429).

(**) Valorile pentru TDS pot fi folosite alternativ cu valorile pentru sulfatți și cloruri.

3.2.2. Deșeuri de gips

Deșeurile nepericuloase pe bază de gips se elimină numai în depozitele de deșeuri nepericuloase, în celule unde nu sunt acceptate deșeurile biodegradabile. Valorile limită pentru TOC și DOC date la pct. 3.3.1 și 3.3.2 se aplică deșeurilor depozitate împreună cu deșeuri pe bază de gips

3.2.3. Agențiile regionale de protecția mediului stabilesc criteriile pentru deșeurile monolit astfel încât să asigure același nivel pentru protecția mediului dat de valorile limită din tabelul 3.1.

3.3. Criterii pentru deșeurile periculoase care pot fi acceptate în depozitele de deșeuri nepericuloase

În conformitate cu prevederile art.6, lit. c din Hotărârea Guvernului [162/2002](#), deșeurile periculoase stabile, nereactive, care au o comportare echivalentă cu cea a deșeurilor nepericuloase, pot fi acceptate în depozitele de deșeuri nepericuloase.

Caracterul stabil, nereactiv constă în faptul că levigabilitatea deșeului nu se modifică în mod negativ sub influența condițiilor de mediu (ex: apă, aer, temperatură, sarcini mecanice), a biodegradării și/ sau a altor deșeuri (inclusiv a levigatelor și a gazului de depozit), în condițiile ce se dezvoltă în depozit sau în cazul accidentelor previzibile.

3.3.1. Valori limită pentru levigat

3.3.1.1. Următoarele valori limită aplicate pentru deșeuri periculoase granulare acceptate la depozitele pentru deșeuri nepericuloase, calculate la raportul L/S = 2 și 10 l/kg pentru emisia totală și exprimată direct în mg/l pentru Co (primul eluat al testului de percolare la L/S = 0,1 l/kg). Deșeurile granulare includ toate deșeurile care nu sunt bloc (monolit). Agențiile regionale de protecția mediului decid care din metodele de testare din SECȚIUNEA 3 și valorile limită corespunzătoare din tabelul 3.2 se folosesc.

Tabelul 3.2

Indicator	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	Co (test de percolare)
	mg/kg substanță uscată	mg/kg substanță uscată	mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr total	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Fluoruri	60	150	40
Sulfatți	10000	20000	7000
Cloruri	10000	15000	8500
Sulfocianuri			15,0
DOC (*)	380	800	250
TDS (*)	40000	60000	-

(*) Dacă deșeul nu atinge această valoare pentru DOC la pH-ul propriu, poate fi testat alternativ la L/S = 10 l/kg și un pH cuprins între 7,5 și 8,0. Deșeul poate fi considerat conform criteriilor de acceptare pentru

DOC, dacă rezultatul acestei determinări nu depășește 800 mg/kg. (Este disponibilă o metodă în fază de proiect bazată pe prEN 14429).

(**) Valorile pentru TDS pot fi folosite alternativ cu valorile pentru sulfati și cloruri.

3.3.1.2. Agențiile regionale de protecția mediului stabilesc criteriile pentru deșeurile monolitice astfel încât să se realizeze același nivel al protecției mediului prin valorile limită precizate în tabel

3.3.2. Alte criterii

3.3.2.1. Pe lângă valorile limită ale levigatului din pct. 3.3.1, deșeuri le granulare trebuie să îndeplinească următoarele criterii suplimentare:

Indicator	Valoare
TOC (carbon organic total)	5% (*)
pH	Minimum 6
ANC (capacitate de neutralizare a acizilor)	Trebuie să fie evaluată

(*) Dacă această valoare nu este obținută, poate fi admisă de către agențiile regionale de protecția mediului o valoare limită mai mare, cu condiția ca valoarea DOC de 800 mg/kg să fie obținută la L/S = 10 l/kg, atât la pH-ul propriu al materialului cât și la o valoare a pH-ului cuprinsă între 7,5 și 8,0.

3.3.2.2. Agențiile regionale de protecția mediului trebuie să stabilească o serie de criterii pentru a asigura că deșeurile au o suficientă stabilitate fizică și capacitate portanta.

3.3.2.3. Agențiile regionale de protecția mediului stabilesc criterii pentru a asigura că deșeurile periculoase în formă monolitică sunt stabile și nereactive înainte de acceptarea lor pe depozite de deșeuri nepericuloase.

3.3.3. Deșeuri cu azbest

3.3.3.1. Materialele de construcție, precum și alte deșeuri similare cu conținut de azbest pot fi acceptate în depozitele de deșeuri nepericuloase, fără testare, în conformitate cu prevederile art. 6, alin. 2, lit. c din Hotărârea Guvernului [162/2002](#)).

3.3.3.2. În cazul depozitelor care acceptă deșeuri de materiale de construcție sau alte deșeuri similare cu conținut de azbest, trebuie îndeplinite următoarele cerințe:

a) deșeurile să nu conțină alte tipuri de deșeuri periculoase în afară de azbest, inclusiv fibre cu lianți sau ambalate în plastic;

b) depozitul acceptă numai materiale de construcție sau alte deșeuri similare cu conținut de azbest. Aceste deșeuri pot fi acceptate și în depozite de deșeuri nepericuloase, dar numai în celule separate, amenajate corespunzător;

c) pentru a împiedica dispersarea fibrelor, deșeurile depozitate cu conținut de azbest se acoperă cu materiale corespunzătoare, atât zilnic, cât și înaintea fiecărei operații de compactare, iar deșeurile neambalate se stropesc cu apă la intervale regulate;

d) se realizează acoperirea finală a celulei/depozitelui pentru a evita dispersarea fibrelor;

e) în cadrul celulei/depozitelui în care există deșeuri cu azbest nu se efectuează nici un fel de lucrări (ex: foraje) care ar putea conduce la dispersarea fibrelor;

f) după închiderea celulei/depozitelui ce conține deșeuri cu azbest, se păstrează o schiță de amplasare care indică în mod clar localizarea acesteia/acestui;

g) după închiderea depozitelui, posibilitățile de utilizare ulterioară a terenului se restricționează, astfel încât să fie evitate la maximum posibil riscurile pentru sănătatea populației.

3.3.3.3. În cazul depozitelor care acceptă numai deșeuri de materiale de construcție conținând azbest, cerințele legate de protecția calității apelor subterane și de suprafață (impermeabilizare și sistem de colectare și tratare a levigatului) pot fi reduse față de prevederile anexei 2 din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea, dacă cerințele de la pct. 3.3.3.2 sunt îndeplinite.

4. Criterii pentru acceptarea deșeurilor pe depozitele de deșeuri periculoase

4.1. Valori limită pentru levigat

4.1.1. Următoarele valori limită aplicate pentru deșeuri periculoase granulare acceptate la depozitele pentru deșeuri periculoase, calculate la raportul L/S = 2 și 10 l/kg pentru emisia totală și exprimată direct în mg/l pentru C₀ (primul eluat al testului de percolare la L/S = 0,1 l/kg). Deșeurile granulare includ toate deșeurile care nu sunt bloc (monolit). Agențiile regionale de protecția mediului decid care din metodele de testare (SECȚIUNEA 3 din prezentul ordin) și valorile limită corespunzătoare din tabelul 4.1 care se folosesc.

Tabelul 4.1

Indicator	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	Co (test de percolare)
	mg/kg substanță uscată	mg/kg substanță uscată	mg/l
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1,7
Cr total	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0,5	2	0,3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Cloruri	17000	25000	15000
Fluoruri	200	500	120
Sulfăți	25000	50000	17000
DOC (*)	480	1000	320
TDS (**)	70000	100000	-

(*) Dacă deșeurul nu atinge această valoare pentru DOC la pH-ul propriu, poate fi testat alternativ la L/S = 10 l/kg și un pH cuprins între 7,5 și 8,0. Deșeurul poate fi considerat conform criteriilor de acceptare pentru DOC, dacă rezultatul acestei determinări nu depășește 1000 mg/kg. (Este valabil un proiect de metodă bazat pe prEN 14429).

(**) Valorile pentru TDS pot fi folosite alternativ cu valorile pentru sulfăți și cloruri.

4.1.2. Agențiile regionale de protecția mediului stabilesc criteriile pentru deșeurile monolitice astfel încât să se realizeze același nivel al protecției mediului prin valorile limită precizate în tabel.

4.2. Alte criterii

Pe lângă valorile limită ale levigatului din tabelul 4.1, deșeurile periculoase trebuie să îndeplinească următoarele criterii suplimentare:

Indicator	Valoare
LOI (pierdere la calcinare*)	10%
TOC (carbon organic total) (*)	6% (**)
ANC (capacitate de neutralizare a acizilor)	Trebuie să fie evaluată

(*) Trebuie să fie folosit TOC sau LOI.

(**) Dacă această valoare nu este obținută, agențiile regionale de protecția mediului pot admite o valoare limită mai mare, cu condiția ca valoarea DOC de 1000 mg/kg să fie obținută la L/S = 10 l/kg, atât la pH-ul propriu al materialului cât și la o valoare a pH-ului cuprinsă între 7,5 și 8,0.

5. Criterii pentru stocarea subterană

5.1. Pentru acceptarea deșeurilor în locuri de stocare subterană trebuie realizată o evaluare a siguranței amplasamentului specificat așa cum este definit în SECȚIUNEA 4. Deșeurile pot fi acceptate numai dacă sunt compatibile cu evaluarea amplasamentului specificat de stocare subterană.

5.2. Pot fi acceptate la stocarea permanentă în locuri subterane pentru deșeuri inerte numai deșeurile care îndeplinesc criteriile stabilite la pct. 2 din SECȚIUNEA 2.

5.3. Pot fi acceptate la stocarea permanentă în locuri subterane pentru deșeuri nepericuloase numai deșeurile care îndeplinesc criteriile stabilite la pct. 3 din SECȚIUNEA 2.

5.4. Pot fi acceptate la stocarea permanentă în locuri subterane pentru deșeuri periculoase numai deșeurile care sunt compatibile cu siguranța evaluată a amplasamentului specificat. În acest caz, nu se aplică criteriile stabilite la pct. 4 din SECȚIUNEA 2. Oricum, deșeurile trebuie să fie subiectul procedurii de acceptare stabilite în SECȚIUNEA 1.

SECȚIUNEA 3: METODE FOLOSITE PENTRU PRELEVAREA ȘI ANALIZA PROBELOR

1. Testarea și prelevarea probelor pentru caracterizarea generală și verificarea conformării se realizează de către instituții și persoane abilitate independente. Laboratoarele trebuie să aibă experiența

relevantă în testarea și analizarea deșeurilor și un sistem eficient de asigurare a calității. Prezentul ordin face referire la o serie de standarde, care sunt în vigoare sau sunt în fază de proiect la momentul elaborării sale. Deoarece aceste documente se pot modifica, utilizatorii trebuie să se asigure că aplică variantele în vigoare, asigurând astfel o calitate științifică unitară. Standardele menționate în prezentul ordin reprezintă standarde de referință pentru cerințele minime specifice domeniilor lor de aplicare. Autoritatea centrală pentru protecția mediului poate accepta utilizarea și altor standarde naționale sau internaționale dacă utilizatorii demonstrează că datele furnizate sunt de aceeași calitate și comparabilitate științifică.

2. Agențiile regionale de protecția mediului pot decide dacă:

- a)** prelevarea probelor poate fi realizată de către producătorii sau operatorii de deșeuri, cu condiția ca, sub supravegherea instituțiilor și persoanelor independente și calificate, să se asigure îndeplinirea obiectivelor stabilite în prezentul ordin;
- b)** testarea deșeurilor poate fi realizată de către producătorii de deșeuri sau operatorii depozitelor dacă ei și-au stabilit un sistem corespunzător de asigurare a calității, care include o verificare periodică independentă.

3. Standardele recunoscute sunt ultimele variante ISO/CEN sau standardele care le înlocuiesc. Atât timp cât standardul CEN nu este valabil ca standard oficial EN, se pot folosi atât standardele și procedurile naționale sau internaționale care furnizează date de aceeași calitate și comparabilitate științifică. Se pot folosi următoarele metode:

3.1. Prelevarea probelor în scopul caracterizării generale, testării conformării și verificării la locul de stocare se realizează conform unui plan de prelevare în conformitate cu partea 1 a standardului de prelevare dezvoltat în prezent de CEN.

3.2. Proprietățile generale ale deșeurilor

- EN 13137 - Determinarea TOC (carbonului organic total) în deșeuri, nămoluri și sedimente
- prEN 14346 - Calcularea materiei uscate prin determinarea rezidului uscat sau al conținutului de apă.

3.3. Teste de levigabilitate

a) prEN 14405 Testul de comportare la levigare - test de percolare de sus în jos (test de percolare la debit ridicat pentru compuși anorganici)

b) pr SR EN 12457/1-4 Levigabilitate - Test de conformare pentru levigabilitatea deșeurilor granulare și nămolurilor:

- partea 1: L/S - 2 l/kg, dimensiunea particulelor < 4 mm
- partea 2: L/S = 10 l/kg, dimensiunea particulelor < 4 mm
- partea 3: L/S = 2 și 8 l/kg, dimensiunea particulelor < 4 mm
- partea 4: L/S = 10 l/kg, dimensiunea particulelor < 10 mm

3.4. Mineralizarea deșeurilor brute

a) EN 13657 Mineralizarea pentru determinarea ulterioară a acelor porțiuni a elementelor care sunt solubile în apa regală (mineralizarea parțială a deșeurilor solide, anterioară analizelor elementare, lăsând intactă matricea silicată)

b) EN 13656 Mineralizarea cu un amestec de acizi: acid fluorhidric, acid azotic, acid clorhidric ajutată de microunde, pentru determinarea în prealabil a elementelor (mineralizarea totală a deșeurilor solide anterioară analizelor elementare)

3.5. Analize

a) ENV 12506 Analizele eluaților - Determinarea pH, As, Ba, Cd, Co, Cr, CrVI, Cu, Mo, Ni, NO₂, Pb, S total, SO₄, V și Zn (analiza compușilor anorganici ai deșeurilor solide și/sau ai eluaților lor; elemente majore, minore, urme de elemente)

b) ENV 13370 Analizele eluaților - Determinarea amoniului, AOX, conductivității, Hg, indicelui fenol, TOC, CN ușor dissociabilă, F (analize ale compușilor anorganici din deșeurile solide și/sau ai eluaților lor - anioni)

c) prEN 14039 Determinarea hidrocarburilor conținuți în seria de la C10 la C40 prin cromatografie gazoasă

4. Lista standardelor se amendează când sunt disponibile mai multe standarde CEN. Pentru testele și analizele pentru care metodele CEN nu sunt încă stabilite, pot fi folosite orice metode care asigură același nivel de calitate științifică.

SECȚIUNEA 4: EVALUAREA MĂSURILOR DE SIGURANȚĂ PENTRU ACCEPTAREA LA STOCARE PERMANENTA SUBTERANA

1. Conceptul siguranței pentru toate tipurile de stocare subterană

1.1. Importanța barierei geologice

1.1.1. Izolarea deșeurilor față de biosferă este obiectivul fundamental pentru eliminarea finală a deșeurilor prin stocarea permanentă subterană. Deșeurile, barierele și cavitățile geologice, inclusiv orice structuri ingineresti, constituie un sistem care, împreună cu toate celelalte aspecte tehnice, trebuie să îndeplinească recomandările corespunzătoare.

1.1.2. Conform prevederilor art. 20, alin. 2 din Legea [310/2004](#), trebuie luate măsurile necesare pentru prevenirea sau limitarea aportului de poluanți în apele subterane și prevenirea deteriorării stării tuturor corpurilor de ape subterane.

1.2. Evaluarea riscului amplasamentului specificat

1.2.1. Evaluarea riscului impune:

- a)** identificarea pericolului (în acest caz, deșeurile depozitate),
- b)** identificarea receptorilor (în acest caz, biosfera și posibil apa subterană),
- c)** identificarea căilor prin care substanțele din deșeuri pot ajunge în biosferă
- d)** evaluarea impactului substanțelor care pot ajunge în biosferă.

1.2.2. Criteriile de acceptare pentru stocarea subterană trebuie să rezulte din analizele rocii gazdă, care trebuie să confirme că au fost îndeplinite condițiile legate de locul de stocare permanenta specificate în anexa 2 din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor, cu excepția pct. 2.1, 2.2. și 2.3 din Anexa II a Hotărârea Guvernului [162/2002](#).

1.2.3. Criteriile de acceptare pentru stocarea subterană pot fi obținute numai prin referire la condițiile locale. Aceasta înseamnă demonstrarea existenței straturilor corespunzătoare pentru realizarea unei stocări subterane, de exemplu o evaluare a riscului de depozitare în containere luând în considerare întregul sistem constituit din deșeuri, structuri ingineresti, cavități și roca corpului gazdă.

1.2.4. Evaluarea riscului amplasamentului specificat pe care se desfășoară activitatea de stocare trebuie să fie realizată atât pentru faza operațională cât și pentru faza postoperațională. Din aceste evaluări trebuie să rezulte măsurile de siguranță și control necesare și astfel se stabilesc criteriile de acceptare.

1.2.5. Evaluarea integrată a performanței amplasamentului specificat include următoarele componente:

- a)** evaluarea geologică;
- b)** evaluarea geomecanică;
- c)** evaluarea hidrogeologică;
- d)** evaluarea geochimică;
- e)** evaluarea impactului asupra biosferei;
- f)** evaluarea fazei operaționale;
- g)** evaluarea pe termen lung;
- h)** evaluarea impactului asupra tuturor echipamentelor/utilităților de la suprafața locului de stocare.

1.2.5.1. Pentru evaluarea geologică se recomandă o investigație sau cunoaștere aprofundată a cadrului geologic al locului de stocare, aceasta include investigații și analize asupra tipului de roci, solurilor și topografiei. Evaluarea geologică trebuie să demonstreze că locul de stocare este corespunzător pentru stocare subterană permanentă. Se includ localizarea, frecvența și structura oricărui tip de falie sau fractură din straturile geologice înconjurătoare, precum și impactul potențial al activității seismice asupra acestor structuri. Se iau în considerare și alternative de amplasament ale locului de stocare.

1.2.5.2. Pentru evaluarea geomecanică trebuie demonstrată stabilitatea cavității prin investigații și studii specifice. Deșeurile depozitate trebuie să facă parte din această evaluare. Procesele se analizează și se studiază în mod sistematic. Trebuie demonstrate următoarele:

- a)** în timpul sau după formarea cavităților nu se prevăd deformări majore nici în interiorul cavității nici la suprafața scoarței terestre, care poate afecta desfășurarea corespunzătoare a stocării subterane sau care poate furniza o cale de interacție cu biosfera;
- b)** capacitatea portantă a cavității este suficientă pentru a preveni prăbușirea în timpul operării;
- c)** materialul depozitat are stabilitatea necesară compatibilă cu proprietățile geomecanice ale rocii gazdă.

1.2.5.3. Pentru evaluarea hidrogeologică se face o investigație aprofundată a proprietăților hidraulice pentru a evalua structura fluxului apelor subterane din straturile înconjurătoare, bazată pe informații privind permeabilitatea hidraulică a rocii, fisurilor, fracturilor și gradientilor hidraulici.

1.2.5.4. Evaluarea geochimică trebuie să cuprindă o investigație aprofundată a compoziției apei subterane și a rocilor pentru a evalua compoziția actuală a apei subterane precum și potențiala ei evoluție în timp, natura și abundența fragmentelor minerale de umplutură, de asemenea, descrierea mineralogică cantitativă a rocii gazdă. Trebuie evaluat impactul variabilității sistemului geochimic.

1.2.5.5. La evaluarea impactului asupra biosferei se realizează o investigație privind posibilul impact al stocării subterane asupra biosferei, prin studii de bază pentru a identifica evoluția nivelelor naturale locale ale substanțelor relevante.

1.2.5.6. Analizele pentru evaluarea fazei operaționale trebuie să demonstreze:

a) stabilitatea cavităților ca la pct. 1.2.5.2;

b) nu există riscul dezvoltării unei căi de interacție între deșeuri și biosferă;

c) nu există riscuri care să afecteze operarea stocării permanente.

1.2.5.6.1. Pentru demonstrarea siguranței operaționale trebuie efectuată o analiză sistematică asupra operării stocării permanente pe baza datelor specifice privind inventarul deșeurilor, gestionarea stocării permanente și schema de operare, pentru a arăta că deșeurile nu reacționează cu roca în nici un mod, fizic sau chimic, care ar putea primejdui duritatea și etanșeitatea rocii, punând în pericol însuși locul de stocare permanentă subterană. Pentru aceste motive, ar putea să nu fie acceptate la depozitare deșeurile enumerate în art. 5(1) din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea, deșeuri susceptibile de combustie spontană în anumite condiții de depozitare, temperatură, umiditate, produse gazoase, deșeuri volatile, deșeuri venite de la colectare în formă de amestec neidentificat.

1.2.5.6.2. Trebuie identificate incidentele specifice care pot conduce la dezvoltarea unor căi de interacție între biosferă și deșeuri în faza operațională. Diversele tipuri de riscuri operaționale potențiale trebuie clasificate în categorii specifice și se evaluează efectele lor posibile. Se demonstrează că nu există riscuri inacceptabile pentru o operare corespunzătoare. Se prevăd măsuri pentru situații accidentale, evenimente întâmplătoare.

1.2.5.7. Evaluarea pe termen lung

1.2.5.7.1. Pentru a se conforma cu obiectivele depozitării durabile, evaluarea de risc se realizează pe termen lung. Trebuie să se asigure că în timpul post-operării pe termen lung a locului de stocare subterană, nu există posibilitatea de a se crea căi de interacție către biosferă. Barierele locului de stocare subterană (de exemplu calitatea deșeurilor, structurile ingineresti, reumplerea și etanșarea puțurilor de mină și forajelor) performanța rocii gazdă, straturile înconjurătoare și supraîncărcarea trebuie evaluate cantitativ pe termen lung, pe baza datelor specifice ale amplasamentului sau însușirilor suficiente de conservare. Trebuie luate în considerare condițiile geochemice și hidrogeologice, ca fluxul apelor subterane, conform pct. 1.2.3 și 1.2.4 a Secțiunii 4, eficiența barierei, atenuarea naturală și levigabilitatea deșeurilor depozitate.

1.2.5.7.2. Siguranța pe termen lung a stocării subterane trebuie demonstrată printr-o evaluare care cuprinde descrierea situației inițiale la timpul specificat (ex. timpul de închidere) urmată de un scenariu care să schițeze schimbările geologice importante ce sunt așteptate în timp. În final, consecințele eliberării substanțelor relevante din locurile de stocare subterană trebuie evaluate pentru diferite scenarii care să reflecte posibilele evoluții pe termen lung ale biosferei, geosferei și stocării subterane.

1.2.5.7.3. Containerele și căptușeala cavităților pot să nu fie luate în considerare la evaluarea riscurilor pe termen lung, datorită duratei lor de viață limitate.

1.2.5.8. Evaluarea impactului asupra echipamentelor și utilităților de recepție de la suprafață se realizează ținând cont de tipul deșeurilor aduse la locul de depozitare destinate stocării subterane, unde deșeurile sunt încărcate, testate și stocate temporar pe suprafață înainte de atingerea destinației finale. Echipamentele și utilitățile de recepție trebuie să fie proiectate și operate într-o manieră care să prevină afectarea sănătății populației și a mediului înconjurător. Trebuie să satisfacă aceleași cerințe ca oricare alte facilități de recepție a deșeurilor.

1.2.5.9. Evaluarea altor riscuri cuprinde analizarea aspectelor privind protecția angajaților; deșeurile trebuie depozitate numai în locuri de stocare subterană, în siguranță, separate de activitățile miniere. Nu trebuie să fie acceptate deșeuri care conțin sau care pot genera substanțe periculoase care ar putea afecta sănătatea populației, de exemplu germeni patogeni ai bolilor transmisibile.

2. Criterii de acceptare pentru toate tipurile de stocare subterană

2.1. Deșeuri excluse

2.1.1. Conform cerințelor specificate de la pct. 1.2.5.1 până la 1.2.5.8 din SECȚIUNEA 4, nu trebuie eliminate în locurile de stocare subterană deșeurile care pot suferi transformări fizice, chimice sau biologice nedorite după ce au fost stocate. Acestea includ următoarele categorii de deșeuri:

- a)** deșeurile enumerate în art. 5(1) al Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor;
- b)** deșeurile și containerele lor care pot reacționa cu apa sau cu roca gazdă în condițiile de stocare ducând la modificarea volumului, generarea de substanțe sau gaze auto-inflamabile, toxice sau explozive și oricare altă reacție care ar putea periclita siguranța operațională și/sau integritatea barierei;
- c)** deșeurile biodegradabile;
- d)** deșeurile care au un miros pătrunzător;
- e)** deșeurile care pot genera amestecuri de gaz-aer care sunt toxice sau explozive, cum ar fi deșeuri care determină concentrații de gaze toxice datorită presiunilor parțiale ale componentelor acestora, sau deșeuri, care la saturație, în interiorul containerului, formează concentrații care sunt mai mari decât 10% față de concentrația care corespunde limitei inferioare de explozie.
- f)** deșeurile cu insuficienta stabilitate pentru a corespunde condițiilor geomecanice;
- g)** deșeurile autoinflamabile sau susceptibile de a se autoaprinde în condițiile de stocare, produși gazeși, deșeuri volatile, deșeuri venite de la colectare în formă de amestec neidentificat;
- h)** deșeurile care conțin sau ar putea genera germeni patogeni ai bolilor transmisibile, prevăzute deja de art. 5(1) al Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor.

2.2. Lista deșeurilor admise la stocare subterană

2.2.1. Pot fi stocate subteran deșeurile inerte, periculoase și nepericuloase care nu sunt excluse de SECȚIUNEA 4, pct. 2.1 și 2.2.

2.2.2. Agențiile regionale de protecția mediului pot întocmi liste ale deșeurilor acceptate la stocarea subterană permanentă, în conformitate cu clasele de depozite stabilite de art. 5 al Hotărârea Guvernului [162/2002](#).

2.3. Evaluarea riscului amplasamentului specificat

2.3.1. Acceptarea deșeurilor la un loc de stocare trebuie să facă obiectul unei evaluări de risc a amplasamentului specificat.

2.3.2. Evaluarea amplasamentului, descrisă la pct. 1.2 din SECȚIUNEA 4, pentru deșeurile ce urmează a fi acceptate la stocarea subterană, trebuie să demonstreze că nivelul de izolare față de biosferă este acceptabil. Criteriile trebuie să fie specifice condițiilor de stocare subterană.

2.4. Condițiile de acceptare

2.4.1. Deșeurile pot fi stocate subteran numai separat, în condiții de siguranță, față de activitățile miniere.

2.4.2. Deșeurile care pot reacționa între ele trebuie clasificate distinct în grupuri de compatibilitate; diferitele grupuri de compatibilitate trebuie separate fizic la locul de stocare subterană.

3. Considerații suplimentare - mine de sare

3.1. Importanța barierei geologice

3.1.1. În cazul stocării în siguranță în mine de sare, roca înconjurătoare are dublu rol:

- a)** rol de rocă gazdă în care sunt încapsulate deșeurile;
- b)** rol de barieră geologică, împreună cu straturile impermeabile de rocă de deasupra și de dedesubt (ex. anhidride), cu scopul de a preveni pătrunderea apei subterane în depozit și, acolo unde este necesar, de a opri efectiv ieșirea lichidelor și a gazelor din zona locului de stocare subterană. Acolo unde această barieră geologică este străpunsă de puțuri și găuri de sonde, acestea trebuiesc astupate timpul fazei operaționale pentru a se împiedica pătrunderea apei, și trebuie închisă ermetic după sistarea stocării subterane. Dacă extracția minereurilor continuă mai mult decât operarea stocării subterane, zona de eliminare trebuie securizată printr-o barieră hidraulică impermeabilă, proiectată și construită conform calculelor de presiune hidraulică corespunzătoare adâncimii, astfel încât apa care s-ar putea infiltra în mina încă în operare să nu poată penetra prin zona de depozitare.

3.1.2. În minele de sare, se consideră că sarea asigură izolarea totală. Deșeurile intră în contact cu biosfera numai în cazul unui accident sau eveniment în timp geologic precum mișcările seismice sau eroziunea (de exemplu, asociată cu creșterea nivelului mării). Deși este improbabil ca deșeuri stocate să se modifice în timpul stocării, astfel de scenarii pesimiste trebuiesc luate în calcul.

3.2. Evaluarea pe termen lung

3.2.1. Demonstrarea siguranței pe termen lung a stocării subterane în roca de sare trebuie făcută în primul rând prin desemnarea rocii de sare ca rocă barieră. Roca de sare îndeplinește cerințele de a fi impermeabilă pentru gaze și lichide, de a fi capabilă să încastreze deșeurile datorită comportării ei convergente și de a le încadra în întregime la sfârșitul procesului de transformare.

3.2.2. Comportamentul convergent al rocii de sare nu contrazice cerințele de a avea cavități stabile în faza de operare. Stabilitatea este importantă pentru a garanta siguranța în funcționare și pentru a menține integritatea barierei geologice pe timp nelimitat, astfel încât să existe o protecție continuă a biosferei. Deșeurile trebuie izolate permanent de biosferă. Tasarea controlată a supraîncărcării, sau alte defecte ce pot apărea pe termen lung, sunt acceptate numai dacă se demonstrează că nu conduc la rapturi, afectarea integrității barierei geologice sau formarea de căi prin care apa poate intra în contact cu deșeurile, iar deșeurile sau componente ale deșeurilor pot migra în biosferă.

4. Considerații suplimentare: stocare subterană în roca dură

4.1. Stocarea subterană la adâncime în roca dură este definită ca o stocare subterană la câteva sute de metri adâncime, acolo unde roca dură include variate roci magmatice, ex. granite sau gnaise, și de asemenea, roci sedimentare, ex. calcar și gresie.

4.2. Conceptul de stocare subterană

4.2.1. Stocarea subterană la adâncime în roca dură este o cale fezabilă de a evita transmiterea responsabilității deșeurilor generațiilor viitoare deoarece construcția trebuie făcută astfel încât să fie pasivă și să nu aibă nevoie de întreținere.

Construcția nu trebuie să împiedice valorificarea deșeurilor sau capacitatea de a lua măsuri corective în viitor. De asemenea, construcția trebuie proiectată astfel încât să se asigure că efectele negative asupra mediului, sau riscurile care rezultă din activitățile generațiilor prezente, nu se transmit generațiilor viitoare.

4.2.2. Abordarea principală a conceptului de eliminare a deșeurilor prin stocare subterană, este izolarea acestora fata de biosferă și, de asemenea, atenuarea naturală a oricăror poluanți levigați din deșeuri. Pentru anumite tipuri de deșeuri și substanțe periculoase, a fost identificată necesitatea de a proteja mediul și populația împotriva expunerii continue, pe perioade mari de timp. O perioadă mare de timp înseamnă câteva mii de ani. Aceste nivele de protecție pot fi atinse prin stocare la adâncime în roca dură. O stocare la adâncime pentru deșeuri în roca dură poate fi localizată fie într-o mină veche, acolo unde activitatea minieră se apropie de sfârșit, fie într-o nouă capacitate de stocare.

4.2.3. În cazul stocării în roca dură, nu este posibilă izolarea totală. În acest caz, locul trebuie amenajat astfel încât atenuarea naturală a stratelor intermediare înconjurătoare să diminueze efectul poluanților astfel încât să nu aibă efecte negative ireversibile pentru mediu.

4.2.4. Prevederile art. 20 (2) al Legii [310/2004](#) pentru modificarea și completarea Legii [107/1996](#) a Apelor, pot fi îndeplinite doar prin demonstrarea siguranței pe termen lung a instalației (a se vedea pct. 3.2 din prezenta secțiune). Sistemul de stocare în adâncime trebuie evaluat în ansamblul său ținând cont de funcționarea eficientă a diferitelor componente. Stocarea în adâncime în roca dură se realizează sub nivelul apei subterane. Prevederile art. 20(2) al Legii [310/2004](#) interzic descărcarea poluanților direct în apele subterane. Prevederile art. 2(1), lit. e și lit. f impun luarea măsurilor pentru prevenirea deteriorării stării tuturor corpurilor de apă subterană. Pentru o stocare în adâncime în roca dură, aceasta cerință este respectată dacă nici o descărcare de substanțe periculoase din locul de stocare subterană, în cantități și concentrații care pot provoca efecte adverse, nu ajunge în biosferă, inclusiv în partea superioară a sistemului acvatic subteran accesibilă biosferei, deci trebuie evaluate căile spre și în biosferă ale fluxului de apă. De asemenea, trebuie evaluat impactul variabilității sistemului geohidraulic.

4.2.5. Formarea gazului se poate produce în cazul stocării la adâncime în roca dură datorită degradării pe termen lung a deșeurilor, a ambalajelor acestora și structurilor ingineresti. Această situație trebuie luată în considerare la proiectarea incintelor pentru stocare la adâncime în roca dură.

SECȚIUNEA 5: RECOMANDĂRI PRIVIND OPȚIUNILE DE DEPOZITARE REGLEMENTATE PRIN Hotărârea Guvernului [162/2002](#) PRIVIND DEPOZITAREA DEȘEURILOR

1. Introducere

1.1. Posibilitățile de depozitare a deșeurilor reglementate prin Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor, împreună cu câteva exemple de subcategorii ale principalelor clase de

depozite se prezintă în Figura 1. În conformitate cu prevederile Hotărârea Guvernului [162/2002](#) se impune tratarea înainte de depozitare pentru majoritatea deșeurilor.

Deșeurile pentru care se fac aceste recomandări nu aparțin nici uneia dintre categoriile enumerate în art. 5(1) din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor.

1.2. Depozite de deșeuri inerte

1.2.1. Dacă deșeul nu este periculos, în conformitate cu prevederile Legii nr. [426/2001](#) pentru aprobarea OUG 78/2000 privind regimul deșeurilor și prevederile Hotărârea Guvernului nr. [856/2002](#) privind evidența gestiunii deșeurilor și pentru aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase, și dacă întrunește criteriile deșeurilor ce urmează a fi depozitate pe depozite inerte (clasa "c", vezi figura 1 și tabelul 1), deșeul poate fi eliminat pe un depozit de deșeuri inerte.

1.2.2. Deșeurile inerte pot fi eliminate alternativ în depozite pentru deșeuri nepericuloase prevăzute să întrunească criteriile corespunzătoare (care în general sunt întrunite).

1.3. Depozite de deșeuri nepericuloase, inclusiv pe subcategorii de depozite

Dacă deșeurile nu sunt nici inerte nici periculoase, atunci ele trebuie să fie nepericuloase și ar trebui să meargă la depozite pentru deșeuri nepericuloase. Autoritatea centrală pentru protecția mediului poate defini subcategoriile de deșeuri nepericuloase în conformitate cu strategia națională de gestionare a deșeurilor, atâta timp cât sunt îndeplinite cerințele Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor. Spre exemplu, în figura nr. 1 sunt propuse trei subcategorii de depozite de deșeuri nepericuloase: depozite pentru deșeuri anorganice cu conținut scăzut de materie organică/biodegradabilă "b1", depozite pentru deșeuri organice "b2" și depozite mixte pentru deșeuri nepericuloase cu conținut substanțial de materiale atât organice/biodegradabile cât și anorganice "b3". Depozitele din categoria "b1" pot fi subdivizate în continuare în: depozite "b1a", pentru deșeuri care nu îndeplinesc criteriile enumerate la pct. 3.2.1 din SECȚIUNEA 2 privind deșeurile anorganice nepericuloase și pot fi depozitate împreună cu deșeurile periculoase stabile, nereactive și depozite "b1b", pentru deșeuri care nu îndeplinesc acele criterii .. Depozitele din categoria "b2" pot fi împărțite în continuare în depozite de deșeuri bioreactive și depozite de deșeuri tratate biologic, mai puțin reactive. Se poate continua subclasificarea depozitelor de deșeuri nepericuloase definind subcategorii de depozite de deșeuri monolitice și depozite de deșeuri. Criteriile naționale de acceptare a deșeurilor la depozitare pot fi dezvoltate de către autoritatea centrală pentru protecția mediului pentru a asigura la nivel național distribuția deșeurilor nepericuloase la diferitele categorii de depozite de deșeuri nepericuloase. Dacă nu se dorește subclasificarea depozitelor de deșeuri nepericuloase, toate deșeurile nepericuloase (care fac subiectul prevederilor și din Hotărârea Guvernului [162/2002](#) privind depozitarea deșeurilor) pot merge la un depozit mixt de deșeuri nepericuloase (clasa "b3").

1.4. Depozitarea deșeurilor periculoase nereactive în depozite pentru deșeuri nepericuloase

Deșeurile periculoase, în conformitate cu prevederile Legii [426/2001](#) pentru aprobarea OUG 78/2000 și a Hotărârea Guvernului [856/2002](#), prin tratare pot să îndeplinească criteriile de depozitare ca deșeuri periculoase stabile, nereactive, în depozite de deșeuri nepericuloase (clasa "b1b"), în celule pentru deșeuri anorganice, cu conținut scăzut de materie organică/biodegradabilă, dacă îndeplinesc criteriile de la pct. 3.2.1 din SECȚIUNEA 2. Deșeurile pot fi granulare (stabile din punct de vedere chimic) sau solidificate/monolitice.

1.5. Depozite de deșeuri periculoase

1.5.1. Dacă deșeurile periculoase nu îndeplinesc criteriile de depozitare în depozite de clasa "b1b" sau în celule pentru deșeuri nepericuloase, se verifică dacă îndeplinesc criteriile de depozitare în depozite de deșeuri periculoase (clasa "a"). Dacă criteriile sunt satisfăcute, atunci deșeurile pot fi depozitate în depozite de deșeuri periculoase.

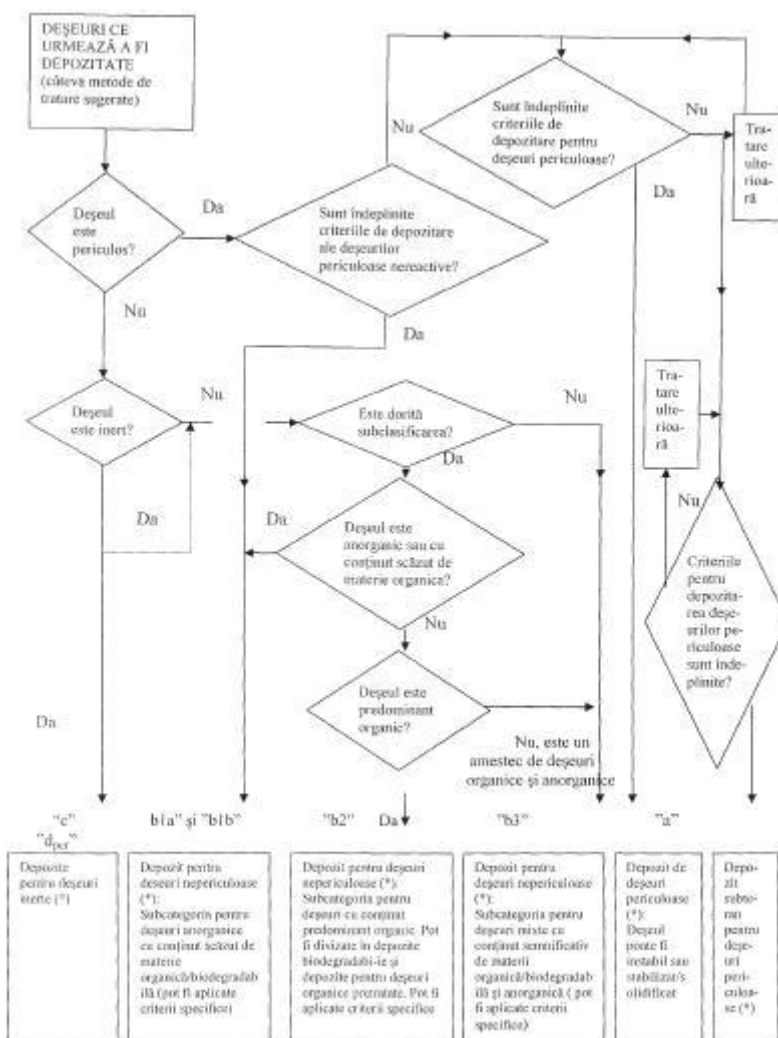
1.5.2. Dacă criteriile de acceptare la depozitele de deșeuri nepericuloase nu sunt satisfăcute, atunci deșeurile pot fi supuse unei tratări ulterioare și testate din nou, până când criteriile de depozitare sunt îndeplinite.

1.6. Stocarea subterană

1.6.1. Alternativ, deșeurile pot fi testate pentru a verifica îndeplinirea criteriilor de stocare subterană. Dacă criteriile sunt îndeplinite, deșeurile pot merge și la locurile de stocare subterane pentru deșeuri periculoase (depozite clasa "d_{per}"). Dacă criteriile de stocare subterană nu sunt îndeplinite, deșeurile pot fi supuse unei tratări ulterioare și testate din nou.

1.6.2. Deși stocarea subterană este preferată pentru deșeuri periculoase speciale, această posibilitate poate fi folosită în principiu și pentru deșeuri inerte (clasa "d_{inert}") și deșeuri nepericuloase (clasa "d_{neper}").

Figura 1 - Diagrama care arată opțiunile de depozitare reglementate prin Hotărârea Guvernului 162/2002



(*) În principiu, stocarea subterană este posibilă și pentru deșeurile inerte și nepericuloase
Privire de ansamblu asupra claselor de depozite și exemplelor de subcategorii

Clasa de depozit	Subcategoriile majore (locuri de stocare subterană, depozite pentru deșeurile monolitice, solidificate (*) posibile pentru toate clasele de depozite	ID	Criterii de acceptare
Depozite pentru deșeurile inerte	Depozite care acceptă deșeurile inerte	"c"	Criterii pentru levigabilitate și pentru conținutul de substanțe organice stabilite la nivelul Uniunii Europene (pct. 2.2.1 SECȚIUNEA 2). Criteriul pentru conținutul de substanțe anorganice se stabilește la nivel național.
	Locuri de stocare subterană	"d _{inert} "	
Depozite pentru deșeurile nepericuloase	Depozite pentru deșeurile anorganice nepericuloase cu un conținut scăzut de materie organică/biodegradabilă, acolo unde deșeurile nu îndeplinesc criteriile stabilite la pct. 3.2.2 din SECȚIUNEA 2 pentru acele deșeurile anorganice care pot fi depozitate împreună cu deșeurile periculoase stabile și nerezactive	"b1a"	Criterii pentru levigabilitate și conținutul total nu sunt stabilite la nivelul Uniunii Europene.
	Depozite pentru deșeurile nepericuloase anorganice cu un conținut scăzut de materie organică/biodegradabilă	"b1b"	Criteriile pentru levigabilitate și conținutul de materii organice (TOC) și alte proprietăți sunt stabilite la nivelul Uniunii Europene, comune pentru deșeurile nepericuloase granulate și stabile, deșeurile periculoase nerezactive (pct. 3, SECȚIUNEA 2). Criterii adiționale de stabilitate se stabilesc mai târziu la nivelul

			agențiilor regionale de protecția mediului. Criteriile pentru deșeurile monolitice trebuie să fie stabilite la nivelul Uniunii Europene.
	Depozite pentru deșeuri organice nepericuloase	"b2"	Criterii pentru levigabilitate și conținutul total nu sunt stabilite la nivelul Uniunii Europene
	Depozite pentru amestecuri de deșeuri nepericuloase cu conținut substanțial de deșeuri organice/biodegradabile și deșeuri anorganice	"b3"	Criterii pentru levigabilitate și conținutul total nu sunt stabilite la nivelul Uniunii Europene.
	Locuri de stocare subterană	"d _{neper} "	
Depozite pentru deșeuri periculoase	Depozite de suprafață pentru deșeuri periculoase.	"a"	Criterii pentru levigabilitatea deșeurilor periculoase granulare și conținutul total al anumitor componente au fost stabilite la nivel Uniunii Europene (pct. 4, SECȚIUNEA 2). Criteriile pentru deșeuri monolitice trebuie să fie stabilite la nivelul agențiilor regionale de protecția mediului. Criterii adiționale pentru conținutul de substanțe contaminante (poluante) pot fi stabilite la nivelul Uniunii Europene.
	Locuri de stocare subterană	"d _{per} "	Cerințe speciale sunt prezentate în SECȚIUNEA 4

(*) Subcategoriile deșeurilor monolitice sunt relevante doar pentru "b1", "c", "d_{per}" și posibil "a".

SECȚIUNEA 6: Lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri

Deșeuri acceptate la depozitare în depozitele de deșeuri inerte

Altele decât cele din tabelul 2.1 SECȚIUNEA 2, pentru încadrarea cărora în această categorie este necesară efectuarea unor teste și analize; în urma testelor, aceste deșeuri se pot încadra la inerte sau nepericuloase.

Cod deșeu	Denumire deșeu	Se recomandă aplicarea unei metode de valorificare (X)
Deșeuri de la explorarea minieră și a carierelor și de la tratarea fizică și chimică a mineralelor		
01 01 01	deșeuri de la excavarea minereurilor metalifere	
01 01 02	deșeuri de la excavarea minereurilor ne-metalifere	
01 03 08	deșeuri sub formă de praf și pulberi, altele decât cele specificate la 01 03 07	
01 04 08	deșeuri de pietriș și spărturi de piatră, altele decât cele specificate la 01 04 07	
01 04 09	deșeuri de nisip și argilă	
01 04 10	deșeuri sub formă de praf și pulberi, altele decât cele specificate la 01 04 07	
01 04 13	deșeuri de la tăierea și șlefuirea pietrei, altele decât cele specificate la 01 04 07	
Deșeuri din procesele termice		
10 11 05	particule și praf	
10 11 12	deșeuri de sticlă, altele decât cele specificate la 10 11 11	X
10 12 01	deșeuri de la prepararea amestecurilor anterior procesării termice	
10 12 03	particule și praf	
10 12 08	deșeuri ceramice, de cărămizi, țigle sau materiale de construcție (după procesarea termică)	X
10 13 01	deșeuri de la prepararea amestecului, anterior procesării termice	
10 13 06	particule și praf (cu excepția 10 13 12 și 10 13 13)	
10 13 14	deșeuri de beton și nămoluri cu beton	X
Deșeuri nespecificate în altă parte		
16 01 20	sticla	X
Deșeuri din construcții și demolări (inclusiv pământ excavat din amplasamente contaminate)		
17 05 06	deșeuri de la dragare, altele decât cele specificate la 17 05 05	
17 05 08	resturi de balast, altele decât cele specificate la 17 05 07	
Deșeuri de la instalații de tratare a reziduurilor, de la stațiile de epurare a apelor uzate și de la tratarea apelor pentru alimentare cu apă și uz industrial		

19 12 09	minerale (de ex: nisip, pietre)	
----------	---------------------------------	--

X - deșeuri pentru care se cunoaște sau pentru care există deja o soluție fezabilă de valorificare
Deșeuri acceptate la depozitare în depozitele de deșeuri nepericuloase

NOTE:

1)Conform prevederilor Hotărârea Guvernului [162/2002](#), se interzice depozitarea următoarelor deșeuri: deșeuri lichide, deșeuri explozive, corozive, oxidante, foarte inflamabile sau inflamabile, deșeuri periculoase spitalicești sau alte deșeuri clinice periculoase, anvelope uzate întregi, orice alt tip de deșeu care nu îndeplinește condițiile stabilite de normele legislative în vigoare.

Deșeurile nepericuloase lichide se tratează în vederea deshidratării, solidificării, etc.

2)Conform prevederilor Hotărârea Guvernului [162/2002](#), în depozitele de deșeuri nepericuloase este permisă depozitarea următoarelor deșeuri: deșeuri municipale, deșeuri nepericuloase de orice altă origine care îndeplinesc condițiile stabilite de normele legislative în vigoare, deșeuri periculoase stabilizate cu comportare echivalentă cu cea a deșeurilor nepericuloase. Deșeurile periculoase stabilizate se depozitează în celule separate față de deșeurile nepericuloase biodegradabile.

3)Pentru colectarea și depozitarea deșeurilor municipale se respectă și prevederile legislative referitoare la gospodărirea localităților.

4)Pentru fluxurile de deșeuri specifice (ambalaje, nămoluri, etc.) se respectă prevederile actelor normative corespunzătoare, și anume: Hotărârea Guvernului [899/2004](#) pentru modificarea și completarea Hotărârea Guvernului [349/2002](#) privind gestionarea ambalajelor și deșeurilor de ambalaje, OM 344/2004 pentru aprobarea normelor tehnice privind protecția mediului și în special a solurilor când se utilizează nămoluri de epurare în agricultură.

5)Pentru deșeurile de la pozițiile xx xx 99 din cadrul LISTEI DE DEȘEURI, și care nu se regăsesc în lista de față, se stabilește tipul de depozit pentru fiecare caz în parte, în funcție de caracteristicile deșeurilor incluse.

Cod deșeu	Denumire deșeu	Se recomandă aplicarea unei metode de valorificare (X)
Deșeuri de la explorarea minieră și a carierelor și de la tratarea fizică și chimică a mineralelor		
01 03 06	reziduuri, altele decât cele specificate la 01 03 04 și 01 03 05	
01 03 09	nămoluri roșii de la producerea aluminei, altele decât cele specificate la 01 03 07	
01 04 11	deșeuri de la procesarea leșiei și rocilor care conțin săruri, altele decât cele specificate la 01 04 07	
01 04 12	reziduuri și alte deșeuri de la spălarea și purificarea minereurilor, altele decât cele specificate la 01 04 07 și 01 04 11	
01 05 04	deșeuri și noroaie de foraj pe bază de apă dulce	X
01 05 07	noroaie de foraj și deșeuri cu conținut de baritină, altele decât cele specificate la 01 05 05 și 01 05 06	
01 05 08	noroaie de foraj și deșeuri cu conținut de cloruri, altele decât cele specificate la 01 05 05 și 01 05 06	
Deșeuri din agricultură, horticultură, acvacultură, silvicultură, vânătoare și pescuit, de la prepararea și procesarea alimentelor		
02 01 01	nămoluri de la spălare și curățare	X
02 01 02	deșeuri de țesuturi animale	X
02 01 03	deșeuri de țesuturi vegetale	X
02 01 04	deșeuri de materiale plastice (cu excepția ambalajelor)	X
02 01 06	dejecții animaliere (materii fecale, urina, inclusiv resturi de paie) colectate separat și tratate în afara incintei	X
02 01 07	deșeuri din exploatarea forestieră	X
02 01 09	deșeuri agrochimice, altele decât cele specificate la 02 01 08	X
02 01 10	deșeuri metalice	X
02 02 01	nămoluri de la spălare și curățare	X
02 02 02	deșeuri de țesuturi animale	X
02 02 03	materii care nu se pretează consumului sau procesării	X
02 02 04	nămoluri de la epurarea efluenților proprii	
02 03 01	nămoluri de la spălare, curățare, decojire, centrifugare și separare	X
02 03 02	deșeuri de agenți de conservare	
02 03 03	deșeuri de la extracția cu solvenți	

02 03 04	materii care nu se pretează consumului sau procesării	X
02 03 05	nămoluri de la epurarea efluenților proprii	
02 04 01	nămoluri de la curățarea și spălarea sfeclei de zahăr	X
02 04 02	deșeuri de carbonat de calciu	
02 04 03	nămoluri de la epurarea efluenților proprii	
02 05 01	materii care nu se pretează consumului sau procesării	X
02 05 02	nămoluri de la epurarea efluenților proprii	
02 06 01	materii care nu se pretează consumului sau procesării	X
02 06 02	deșeuri de agenți de conservare	
02 06 03	nămoluri de la epurarea efluenților proprii	
02 07 01	deșeuri de la spălarea, curățarea și prelucrarea mecanică a materiei prime	X
02 07 02	deșeuri de la distilarea băuturilor alcoolice	X
02 07 03	deșeuri de la tratamente chimice	
02 07 04	materii care nu se pretează consumului sau procesării	X
02 07 05	nămoluri de la epurarea efluenților în incintă	
Deșeuri de la prelucrarea lemnului și producerea plăcilor și mobilei, pastei de hârtie, hârtiei și cartonului		
03 01 01	deșeuri de scoarță și de plută	X
03 01 05	rumeguș, talaș, aşchii, resturi de scândură și furnir, altele decât cele specificate la 03 01 04	X
03 03 01	deșeuri de lemn și de scoarță	X
03 03 02	nămoluri de leșie verde (de la recuperarea soluțiilor de fierbere)	
03 03 05	nămoluri de la eliminarea cernelii din procesul de reciclare a hârtiei	
03 03 07	deșeuri mecanice de la fierberea hârtiei și cartonului reciclate	X
03 03 08	deșeuri de la sortarea hârtiei și cartonului destinate reciclării	X
03 03 09	deșeuri de nămol de caustificare	
03 03 10	fibre, nămoluri de la separarea mecanică, cu conținut de fibre, material de umplutură, cretare	X
03 03 11	nămoluri de la epurarea efluenților proprii, altele decât cele specificate la 03 03 10	
Deșeuri din industriile pielăriei, blănăriei și textilă		
04 01 01	deșeuri de la șervire	
04 01 02	deșeuri de la cenușărire	
04 01 04	flota de tăbăcire cu conținut de crom	X
04 01 05	flota de tăbăcire fără conținut de crom	
04 01 06	nămoluri, în special de la epurarea efluenților în incintă, cu conținut de crom	X
04 01 07	nămoluri, în special de la epurarea efluenților în incintă, fără conținut de crom	
04 01 08	deșeuri de piele tăbăcită (răzături, ștuțuituri, tăieturi, praf de lustruit) cu conținut de crom	X
04 01 09	deșeuri de la apretare și finisare	
04 02 09	deșeuri de la materialele compozite (textile impregnate, elastomeri, plastomeri)	X
04 02 10	materii organice din produse naturale (grăsime, ceară)	X
04 02 15	deșeuri de la finisare cu alt conținut decât cel specificat la 04 02 14	
04 02 17	coloranți și pigmenți, alții decât cei specificați la 04 02 16	X
04 02 20	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 04 02 19	
04 02 21	deșeuri de fibre textile neprocesate	X
04 02 22	deșeuri de fibre textile procesate	X
Deșeuri de la rafinarea petrolului, purificarea gazelor naturale și tratarea pirolitică a cărbunilor		
05 01 10	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 05 01 09	X
05 01 13	nămoluri de la cazanul apei de alimentare	
05 01 14	deșeuri de la coloanele de răcire	
05 01 16	deșeuri cu conținut de sulf de la desulfurarea petrolului	
05 01 17	bitum	X
05 06 04	deșeuri de la coloanele de răcire	X
05 07 02	deșeuri cu conținut de sulf	

05 01 99	alte deșeuri nespecificate	X
05 06 99	alte deșeuri nespecificate	X
Deșeuri din procese chimice anorganice		
06 03 14	săruri solide și soluții, altele decât cele specificate la 06 03 11 și 06 03 13	
06 03 16	oxizi metalici, alții decât cei specificați la 06 03 15	
06 05 03	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 06 05 02	
06 06 03	deșeuri cu conținut de sulfuri, altele decât cele specificate la 06 06 02	
06 08 02	deșeuri cu conținut de clorosilani	
06 09 02	zgura fosforoasă	
06 09 04	deșeuri pe bază de calciu, altele decât cele specificate la 06 09 03	
06 11 01	deșeuri pe bază de calciu de la producerea bioxidului de titan	
06 13 03	negru de fum	X
Deșeuri din procese chimice organice		
0701 12	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 07 01 11	
07 02 12	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 07 02 11	
07 02 13	deșeuri de materiale plastice	X
07 02 15	deșeuri de aditivi, altele decât cele specificate la 07 02 14	X
07 02 16	deșeuri cu conținut de silicon	X
07 03 12	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 07 03 11	
07 04 12	nămoluri de la tratarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 07 04 11	
07 05 12	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 07 05 11	
07 05 14	deșeuri solide, altele decât cele specificate la 07 05 13	
07 06 12	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 07 06 11	
07 07 12	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 07 07 11	
Deșeuri de la producerea, prepararea, furnizarea și utilizarea (ppfu) straturilor de acoperire (vopsele, lacuri și emailuri vitroase), a adezivilor, cleiurilor și cernelurilor tipografice		
08 01 12	deșeuri de vopsele și lacuri, altele decât cele specificate la 08 01 11	X
08 01 14	nămoluri de la vopsele și lacuri, altele decât cele specificate la 08 01 13	X
08 01 16	nămoluri apoase cu conținut de vopsele și lacuri, altele decât cele specificate la 08 01 15	X
0801 18	deșeuri de la îndepărtarea vopselelor și lacurilor, altele decât cele specificate la 08 01 17	X
08 01 20	suspensii apoase cu conținut de vopsele și lacuri, altele decât cele specificate la 08 01 19	X
08 02 01	deșeuri de pulberi de acoperire	
08 02 02	nămoluri apoase cu conținut de materiale ceramice	
08 02 03	suspensii apoase cu conținut de materiale ceramice	
08 03 07	nămoluri apoase cu conținut de cerneluri	
08 03 08	deșeuri lichide apoase cu conținut de cerneluri	
08 03 13	deșeuri de cerneluri, altele decât cele specificate la 08 03 12	
08 03 15	nămoluri de cerneluri, altele decât cele specificate la 08 03 14	
08 03 18	deșeuri de tonere de imprimante, altele decât cele specificate la 08 03 17	X
08 04 10	deșeuri de adezivi și cleiuri, altele decât cele specificate la 08 04 09	X
08 04 12	nămoluri de adezivi și cleiuri, altele decât cele specificate la 08 04 11	X
08 04 14	nămoluri apoase cu conținut de adezivi și cleiuri, altele decât cele specificate la 08 04 13	X
08 04 16	deșeuri lichide apoase cu conținut de adezivi și cleiuri, altele decât cele specificate la 08 04 15	X
Deșeuri din industria fotografică		
09 01 07	film sau hârtie fotografică cu conținut de argint sau compuși de argint	X
09 01 08	film sau hârtie fotografică fără conținut de argint sau compuși de argint	X

09 01 10	camere de unică folosință fără baterii	X
09 01 12	camere de unică folosință cu baterii, altele decât cele specificate la 09 01 11	X
Deșeuri din procesele termice		
10 01 01	cenușa de vatră, zgura și praf de cazan (cu excepția prafului de cazan specificația 10 01 04)	
10 01 02	cenușa zburătoare de la arderea cărbunelui	
10 01 03	cenușa zburătoare de la arderea turbei și lemnului netratat	
1001 05	deșeuri solide, pe bază de calciu, de la desulfurarea gazelor de ardere	
10 01 07	nămoluri pe bază de calciu, de la desulfurarea gazelor de ardere	
10 01 15	cenușa de vatră, zgură și praf de cazan de la co-incinerarea altor deșeuri decât cele specificate la 10 01 14	
10 01 17	cenușa zburătoare de la co-incinerare, alta decât cea specificată la 10 01 16	
1001 19	deșeuri de la spălarea gazelor, altele decât cele specificate la 10 01 05, 10 01 07 și 10 01 18	
1001 21	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, altele decât cele specificate la 10 01 20	
10 01 23	nămoluri apoase de la spălarea cazanului de ardere, altele decât cele specificate la 10 01 22	
10 01 24	nisipuri de la paturile fluidizate	
10 01 25	deșeuri de la depozitarea combustibilului și de la pregătirea cărbunelui de ardere pentru instalațiile termice	X
10 01 26	deșeuri de la epurarea apelor de răcire	
10 02 01	deșeuri de la procesarea zgurii	
10 02 02	zgura neprocesată	
10 02 08	deșeuri solide de la epurarea gazelor, altele decât cele specificate la 10 02 07	
10 02 10	cruste de țunder	
10 02 12	deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele specificate la 10 02 11	
10 02 14	nămoluri și turte de filtrare, altele decât cele specificate la 10 02 13	
10 02 15	alte nămoluri și turte de filtrare	
10 03 02	resturi de anozii	X
10 03 05	deșeuri de alumina	
10 03 16	cruste, altele decât cele specificate la 10 03 15	
10 03 18	deșeuri cu conținut de carbon de la producerea anozilor, altele decât cele specificate la 10 03 17	X
10 03 20	praf din gazele de ardere, altul decât cel specificat la 10 03 19	
10 03 22	alte particule și praf (inclusiv praf de la morile cu bile), altele decât cele specificate la 10 03 21	
10 03 24	deșeuri solide de la epurarea gazelor, altele decât cele specificate la 10 03 23	
10 03 26	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor, altele decât cele specificate la 10 03 25	
10 03 28	deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele specificate la 10 03 27	
10 03 30	deșeuri de la epurarea zgurilor saline și scoriile negre, altele decât cele specificate la 10 03 29	
10 04 10	deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele specificate la 10 04 09	
10 05 01	zguri de la topirea primară și secundară	
10 05 04	alte particule și praf	
10 05 09	deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele specificate la 10 05 08	
10 05 11	scorii și cruste, altele decât cele specificate la 10 05 10	
10 06 01	zguri de la topirea primară și secundară	
10 06 02	scorii și cruste de la topirea primară și secundară	
10 06 04	alte particule și praf	
10 06 10	deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele specificate la 10 06 09	
10 07 01	zguri de la topirea primară și secundară	

10 07 02	scorii și cruste de la topirea primara și secundara	
10 07 03	deșeuri solide de la epurarea gazelor	
10 07 04	alte particule și praf	
10 07 05	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor	
10 07 08	deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele specificate la 10 07 07	
10 08 04	particule și praf	
10 08 09	alte zguri	
1008 11	scorii și cruste, altele decât cele specificate la 10 08 10	
10 08 13	deșeuri cu conținut de carbon de la producerea anozilor, altele decât cele specificate la 10 08 12	X
10 08 14	resturi de anozii	X
1008 16	praf din gazul de ardere, altul decât cel specificat la 10 08 15	
1008 18	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor de ardere, altele decât cele menționate la 10 08 17	
10 08 20	deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele menționate la 10 08 19	
10 09 03	zgură de furnal	
10 09 06	miezuri și forme de turnare care nu au fost încă folosite la turnare, altele decât cele specificate la 10 09 05	X
10 09 08	miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare, altele decât cele specificate la 10 09 07	X
10 09 10	praf din gazul de ardere, altul decât cel specificat la 10 09 09	
10 09 12	alte particule decât cele specificate la 10 09 11	
10 09 14	deșeuri de lianți, altele decât cele specificate la 10 09 13	
10 09 16	deșeuri de agenți pentru detectarea fisurilor, altele decât cele specificate la 10 09 15	
10 1003	zgură de furnal	
10 10 06	miezuri și forme de turnare care nu au fost încă folosite la turnare, altele decât cele specificate la 10 10 05	X
10 10 08	miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare, altele decât cele specificate la 10 10 07	X
10 10 10	praf din gazul de ardere, altul decât cel specificat la 10 10 09	
10 10 12	alte particule, decât cele specificate la 10 10 11	
10 10 14	deșeuri de lianți, altele decât cele specificate la 10 10 13	
10 10 16	deșeuri de agenți pentru detectarea fisurilor, altele decât cele specificate la 10 10 15	
10 11 10	deșeuri de la prepararea amestecurilor, anterior procesării termice, altele decât cele specificate la 10 11 09	
10 11 14	nămoluri de la șlefuirea și polizarea sticlei, altele decât cele specificate la 10 11 13	
10 11 16	deșeuri solide de la epurarea gazelor de ardere, altele decât cele specificate la 10 11 15	
10 11 18	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor de ardere, altele decât cele specificate la 10 11 17	
10 11 20	deșeuri solide de la epurarea efluenților proprii, altele decât cele specificate la 10 11 19	
10 1205	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor	
10 12 06	forme și mulaje uzate	
10 12 10	deșeuri solide de la epurarea gazelor, altele decât cele specificate la 10 12 09	
10 12 12	deșeuri de la smălțuire, altele decât cele specificate la 10 12 11	
10 12 13	nămoluri de la epurarea efluenților proprii	
10 13 04	deșeuri de la calcinarea și hidratarea varului	
10 13 07	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor	
10 13 10	deșeuri de la producerea azbesto-cimenturilor, altele decât cele specificate la 10 13 09	
10 13 11	deșeuri de materiale compozite pe bază de ciment, altele decât cele specificate la 10 13 09 și 10 13 10	
10 13 13	deșeuri solide de la epurarea gazelor, altele decât cele specificate la 10 13	

	12	
Deșeuri de la tratarea chimică a suprafețelor și acoperirea metalelor și a altor materiale; hidrometalurgie neferoasă		
11 01 10	nămoluri și turte de filtrare, altele decât cele specificate la 11 01 09	
11 01 12	lichide apoase de clătire, altele decât cele specificate la 11 01 11	
11 01 14	deșeuri de degresare, altele decât cele specificate la 11 01 13	X
11 02 03	deșeuri de la producerea anozilor pentru procesele de electroliză în soluție	
11 02 06	deșeuri de la procesele de hidrometalurgie a cuprului, altele decât cele specificate la 11 02 05	
11 05 01	zinc dur	X
11 05 02	cenușă de zinc	
Deșeuri de la modelarea, tratarea mecanică și fizică a suprafețelor metalelor și a materialelor plastice		
12 01 01	pilitura și șpan feros	X
12 01 02	praf și suspensii de metale feroase	X
12 01 03	pilitură și șpan neferos	X
12 01 04	praf și particule de metale neferoase	X
12 01 05	pilitura și șpan de materiale plastice	X
1201 13	deșeuri de la sudură	
12 01 15	nămoluri de la mașini-unelte, altele decât cele specificate la 12 01 14	
12 01 17	deșeuri de materiale de sablare, altele decât cele specificate la 12 01 16	
1201 21	piese uzate de polizare mărunțite și materiale de polizare mărunțite, altele decât cele specificate la 12 01 20	
Ambalaje; materiale absorbante, materiale de lustruire, filtrante și îmbrăcăminte de protecție, nespecificate în alta parte		
15 01 01	ambalaje de hârtie și carton	X
15 01 02	ambalaje de materiale plastice	X
15 01 03	ambalaje de lemn	X
15 01 04	ambalaje metalice	X
15 01 05	ambalaje de materiale compozite	X
15 01 06	ambalaje de materiale amestecate	X
15 01 09	ambalaje din materiale textile	X
15 02 03	absorbanti, materiale filtrante, materiale de lustruire și îmbrăcăminte de protecție, altele decât cele specificate la 15 02 02	X
Deșeuri nespecificate în altă parte		
16 01 03	anvelope scoase din uz	X
16 01 04	vehicule abandonate (această poziție nu este propusă pentru a fi supusă opiniei Comitetului. Modificările necesare pentru această poziție vor fi făcute în Consiliu, pe baza propunerilor incluse în documentul COM(2000)546)	X
1601 06	vehicule scoase din uz, care nu conțin lichide sau alte componente periculoase	X
1601 12	plăcute de frâna, altele decât cele specificate la 16 01 11	
16 01 15	fluide antigel, altele decât cele specificate la 16 01 14	X
1601 16	rezervoare pentru gaz lichefiat	
16 01 17	metale feroase	X
16 01 18	metale neferoase	X
1601 19	materiale plastice	X
16 01 22	componente fără altă specificație	
16 02 14	echipamente casate, altele decât cele specificate de la 16 02 09 la 16 02 13	
16 02 16	componente demontate din echipamente casate, altele decât cele specificate la 16 02 15	
16 03 04	deșeuri anorganice, altele decât cele specificate la 16 03 03	
16 03 06	deșeuri organice, altele decât cele specificate la 16 03 05	
16 05 05	butelii de gaze sub presiune cu conținut de alte substanțe decât cele specificate la 16 05 04	
16 05 09	substanțe chimice expirate, altele decât cele menționate la 16 05 06, 16 05 07 sau 16 05 08	
16 06 04	baterii alcaline (cu excepția 16 06 03)	
16 06 05	alte baterii și acumulatori	
16 08 01	catalizatori uzați cu conținut de aur, argint, reniu, rodiu, paladiu, iridiu sau platină (cu excepția 16 08 07)	

16 08 03	catalizatori uzați cu conținut de metale tranziționale sau compuși ai metalelor tranziționale, fără alte specificații	
16 08 04	catalizatori uzați de la cracare catalitică (cu excepția 16 08 07)	
16 10 02	deșeuri lichide apoase, altele decât cele menționate la 16 10 01	
16 10 04	concentrate apoase, altele decât cele specificate la 16 10 03	
16 11 02	materiale de căptușire și refractare pe bază de carbon din procesele metalurgice, altele decât cele specificate la 16 11 01	
16 11 04	materiale de căptușire și refractare din procesele metalurgice, altele decât cele menționate la 16 11 03	
16 11 06	materiale de căptușire și refractare din procesele ne-metalurgice, altele decât cele specificate la 16 11 05	
Deșeuri din construcții și demolări (inclusiv pământ excavat din amplasamente contaminate)		
17 02 01	lemn	X
17 02 03	materiale plastice	X
17 03 02	asfalturi, altele decât cele specificate la 17 03 01	X
17 04 01	cupru, bronz, alama	X
17 04 02	aluminiiu	X
17 04 03	plumb	X
17 04 04	zinc	X
17 04 05	fier și oțel	X
17 04 06	staniu	X
17 04 07	amestecuri metalice	X
17 04 11	cabluri, altele decât cele specificate la 17 04 10	X
17 06 04	materiale izolante, altele decât cele specificate la 17 06 01 și 17 06 03	
17 06 05	materiale de construcție cu conținut de azbest	
17 08 02	materiale de construcție pe bază de gips, altele decât cele specificate la 17 08 01	
17 09 04	amestecuri de deșeuri de la construcții și demolări, altele decât cele specificate la 17 09 01, 17 09 02 și 17 09 03	X
Deșeuri din activități de ocrotire a sănătății umane sau din activități veterinare și/sau cercetări conexe (cu excepția deșeurilor de la prepararea hranei în bucătării sau restaurante, care nu provin direct din activitatea de ocrotire a sănătății)		
18 01 01	obiecte ascuțite (cu excepția 18 01 03)	X
18 01 02	fragmente și organe umane, inclusiv recipiente de sânge și sânge conservat (cu excepția 18 01 03)	X
18 01 04	deșeuri a căror colectare și eliminare nu fac obiectul unor măsuri speciale privind prevenirea infecțiilor (de ex: îmbrăcăminte, aparate gipsate, lenjerie, îmbrăcăminte disponibilă, scutece)	X
18 01 07	chimicale, altele decât cele specificate la 18 01 06	X
18 01 09	medicamente, altele decât cele specificate la 18 01 08	X
18 02 01	obiecte ascuțite (cu excepția 18 02 02)	X
18 02 03	deșeuri a căror colectare și eliminare nu fac obiectul unor măsuri speciale pentru prevenirea infecțiilor	X
18 02 06	chimicale, altele decât cele specificate la 18 02 05	X
18 02 08	medicamente, altele decât cele specificate la 18 02 07	X
Deșeuri de la instalații de tratare a reziduurilor, de la stațiile de epurare a apelor uzate și de la tratarea apelor pentru alimentare cu apă și uz industrial		
19 01 02	materiale feroase din cenușile de ardere	
19 01 12	cenuși de ardere și zguri, altele decât cele menționate la 19 01 11	
19 01 14	cenuși zburătoare, altele decât cele menționate la 19 01 13	
19 01 16	praf de cazan, altul decât cel menționat la 19 01 15	
19 01 18	deșeuri de piroliză, altele decât cele menționate la 19 01 17	
19 01 19	nisipuri de la paturile fluidizate	
19 02 03	deșeuri preamestecate conținând numai deșeuri nepericuloase	X
19 02 06	nămoluri de la tratarea fizico-chimică, altele decât cele specificate la 19 02 05	
19 02 10	deșeuri combustibile, altele decât cele specificate la 19 02 08 și 19 02 09	X
19 03 05	deșeuri stabilizate, altele decât cele specificate la 19 03 04	
19 03 07	deșeuri solidificate, altele decât cele specificate la 19 03 06	

19 04 01	deșeuri vitrificate	
19 04 04	deșeuri lichide apoase de la vitrificarea deșeurilor	
1905 01	fracțiunea necompostată din deșeurile municipale și asimilabile	
19 05 02	fracțiunea necompostată din deșeurile animaliere și vegetale	
19 05 03	compost fără specificarea provenienței	
19 06 03	faza lichidă de la tratarea anaerobă a deșeurilor municipale	
19 06 04	faza fermentată de la tratarea anaerobă a deșeurilor municipale	X
19 06 05	faza lichidă de la tratarea anaerobă a deșeurilor animale și vegetale	
19 06 06	faza fermentată de la tratarea anaerobă a deșeurilor animale și vegetale	X
19 07 03	levigate din depozite de deșeuri, altele decât cele specificate la 19 07 02	
190801	deșeuri reținute pe site	
19 08 02	deșeuri de la deznisipatoare	X
19 08 05	nămoluri de la epurarea apelor uzate orășenești	X
19 08 09	amestecuri de grăsimi și uleiuri de la separarea amestecurilor apa/ulei clin sectorul uleiurilor și grăsimilor comestibile	X
19 08 12	nămoluri de la epurarea biologică a apelor reziduale industriale, altele decât cele specificate la 19 08 11	
19 08 14	nămoluri provenite din alte procedee de epurare a apelor reziduale industriale decât cele specificate la 19 08 13	
19 09 01	deșeuri solide de la filtrarea primară și separarea cu site	
19 09 02	nămoluri de la limpezirea apei	
19 09 03	nămoluri de la decarbonatare	
19 09 04	cărbune activ epuizat	X
19 09 05	rășini schimbătoare de ioni satureate sau epuizate	X
19 09 06	soluții și nămoluri de la regenerarea schimbătorilor de ioni	
19 1001	deșeuri de fier și oțel	X
19 10 02	deșeuri neferoase	X
19 10 04	fracții de span ușor și praf, altele decât cele specificate la 19 10 03	
19 10 06	alte fracții decât cele specificate la 19 10 05	
19 11 06	nămoluri de la epurarea efluenților proprii, altele decât cele specificate la 19 11 05	
19 12 01	hârtie și carton	X
19 12 02	metale feroase	X
19 12 03	metale neferoase	X
19 12 04	materiale plastice și de cauciuc	X
19 12 07	lemn, altul decât cel specificat la 19 12 06	X
19 12 08	materiale textile	X
19 12 10	deșeuri combustibile (rebuturi de derivați de combustibili)	X
19 12 12	alte deșeuri (inclusiv amestecuri de materiale) de la tratarea mecanică a deșeurilor, altele decât cele specificate la 19 12 11	
19 13 02	deșeuri solide de la remedierea solului, altele decât cele specificate la 19 13 01	X
19 13 04	nămoluri de la remedierea solului, altele decât cele specificate la 19 13 03	X
19 13 06	nămoluri de la remedierea apelor subterane, altele decât cele specificate la 19 13 05	
19 13 08	deșeuri lichide apoase și concentrate apoase de la remedierea apelor subterane, altele decât cele specificate la 19 13 07	
Deșeuri municipale și asimilabile din comerț, industrie, instituții, inclusiv fracțiuni colectate separat		
20 01 01	hârtie și carton	X
20 01 08	deșeuri biodegradabile de la bucătării și cantine	X
2001 10	îmbrăcăminte	X
2001 11	textile	X
20 01 25	uleiuri și grăsimi comestibile	X
20 01 28	vopsele, cerneluri, adezivi și rășini, altele decât cele specificate la 20 01 27	X
20 01 30	detergenți, alții decât cei specificați la 20 01 29	
20 01 32	medicamente, altele decât cele menționate la 20 01 31	X
20 01 34	baterii și acumulatori, altele decât cele specificate la 20 01 33 ⁽²⁾	
20 01 36	echipamente electrice și electronice casate, altele decât cele specificate la 20	

	01 21, 20 01 23 și 20 01 35	
20 01 38	lemn, altul decât cel specificat la 20 01 37	X
20 01 39	materiale plastice	X
20 01 40	metale	X
20 01 41	deșeuri de la curățatul coșurilor	
20 02 01	deșeuri biodegradabile	X
20 02 03	alte deșeuri nebiodegradabile	
20 03 01	deșeuri municipale amestecate	X
20 03 02	deșeuri din piețe	X
20 03 03	deșeuri stradale	
20 03 04	nămoluri din fosele septice	
20 03 06	deșeuri de la curățarea canalizării	
20 03 07	deșeuri voluminoase	X
20 03 99	deșeuri municipale, fără altă specificație	

X - deșeuri pentru care se cunoaște sau pentru care exista deja o soluție fezabilă de valorificare.

Deșeuri acceptate la depozitare în depozitele de deșeuri periculoase

NOTE:

1)Conform prevederilor Hotărârea Guvernului [162/2002](#), nu se accepta la depozitare într-un depozit: deșeuri lichide, deșeuri explozive, corozive, oxidante, foarte inflamabile sau inflamabile, deșeuri periculoase spitalicești sau alte deșeuri clinice periculoase, orice alt tip de deșeu care nu îndeplinește criteriile de acceptare stabilite de prezentul ordin. Deșeurile periculoase lichide se tratează în vederea deshidratării, solidificării și pentru reducerea conținutului periculos

2)Conform prevederilor Hotărârea Guvernului [162/2002](#), în depozitele de deșeuri periculoase este permisă numai depozitarea deșeurilor periculoase care îndeplinesc condițiile prevăzute de normele legislative în vigoare. În scopul îndeplinirii criteriilor de acceptare la depozitare, deșeurile periculoase se supun unor operații de tratare în vederea denocivizării.

3)Pentru fluxurile de deșeuri specifice (ambalaje, uleiuri uzate, PCB-uri, baterii și acumulatori) se respectă prevederile actelor normative corespunzătoare, și anume: Hotărârea Guvernului [899/2004](#) pentru modificarea și completarea Hotărârea Guvernului [349/2002](#) privind gestionarea ambalajelor și deșeurilor de ambalaje, Hotărârea Guvernului [662/2001](#) privind gestionarea uleiurilor uzate, Hotărârea Guvernului [173/2000](#) pentru reglementarea regimului special privind gestiunea și controlul bifenililor policlorurați, Hotărârea Guvernului [1057/2001](#) privind regimul bateriilor și acumulatorilor care conțin substanțe periculoase.

4)Pentru deșeurile de la pozițiile xx xx 99 din cadrul LISTEI DE DEȘEURI, și care nu se regăsesc în lista de față, se stabilește tipul de depozit pentru fiecare caz în parte, în funcție de caracteristicile deșeurilor incluse.

Cod deșeu	Denumire deșeu	Se recomandă aplicarea unei metode de valorificare (X)
Deșeuri de la explorarea minieră și a carierelor și de la tratarea fizică și chimică a mineralelor		
01 03 04*	reziduuri acide generate de la procesarea minereurilor cu sulfuri	
01 03 05*	alte reziduuri cu conținut de substanțe periculoase	
01 03 07*	alte deșeuri cu conținut de substanțe periculoase de la procesarea fizică și chimică a minereurilor metalifere	
01 04 07*	deșeuri cu conținut de substanțe periculoase de la procesarea fizică și chimică a minereurilor nemetalifere	
01 05 05*	deșeuri și noroaie de foraj cu conținut de uleiuri	X
01 05 06*	noroaie de foraj și alte deșeuri de forare cu conținut de substanțe periculoase	X
Deșeuri din agricultură, horticultura, acvacultură, silvicultură, vânătoare și pescuit, de la prepararea și procesarea alimentelor		
02 01 08*	deșeuri agrochimice cu conținut de substanțe periculoase	X
Deșeuri de la prelucrarea lemnului și producerea plăcilor și mobilei, pastei de hârtie, hârtiei și cartonului		
03 01 04*	rumeguș, talaș, aşchii, resturi de scândură și furnir cu conținut de substanțe periculoase	X
03 02 01*	agenți de conservare organici nehalogenați pentru lemn	X
03 02 02*	agenți de conservare organoclorurați pentru lemn	X
03 02 03*	agenți de conservare organometalici pentru lemn	X

03 02 04*	agenți de conservare anorganici pentru lemn	X
03 02 05*	alți agenți de conservare pentru lemn, cu conținut de substanțe periculoase	X
Deșeuri din industriile pielăriei, blănăriei și textilă		
04 01 03*	deșeuri de la degresare cu conținut de solvenți fără faza lichidă	X
04 02 14*	deșeuri de la finisare cu conținut de solvenți organici	X
04 02 16*	coloranți și pigmenți cu conținut de substanțe periculoase	X
04 02 19*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta cu conținut de substanțe periculoase	
Deșeuri de la rafinarea petrolului, purificarea gazelor naturale și tratarea pirolitică a cărbunilor		
05 01 02*	șlamuri de la desalinizare	X
05 01 03*	șlamuri din rezervoare	X
05 01 04*	nămoluri acide alchilice	X
05 01 05*	reziduuri uleioase	X
05 01 06*	nămoluri uleioase de la operațiile de întreținere a instalațiilor și echipamentelor	X
05 01 07*	gudroane acide	X
05 01 08*	alte gudroane	X
05 01 09*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta cu conținut de substanțe periculoase	X
05 01 11*	deșeuri de la spălarea combustibililor cu baze	X
05 01 12*	acizi cu conținut de uleiuri	
05 01 15*	argile de filtrare epuizate	
05 06 01*	gudroane acide	X
05 06 03*	alte gudroane	X
05 07 01*	deșeuri cu conținut de mercur	
Deșeuri din procese chimice anorganice		
06 01 01*	acid sulfuric și acid sulfuros	
06 01 02*	acid clorhidric	
06 01 03*	acid fluorhidric	
06 01 04*	acid fosforic și acid fosforos	
06 01 05*	acid azotic și acid azotos	
06 01 06*	alți acizi	
06 02 01*	hidroxid de calciu	
06 02 03*	hidroxid de amoniu	
06 02 04*	hidroxid de sodiu și potasiu	
06 02 05*	alte baze	
06 03 11*	săruri solide și soluții cu conținut de cianuri	
06 03 13*	săruri solide și soluții cu conținut de metale grele	
06 03 15*	oxizi metalici cu conținut de metale grele	
06 04 03*	deșeuri cu conținut de arsen	
06 04 04*	deșeuri cu conținut de mercur	
06 04 05*	deșeuri cu conținut de alte metale grele	
06 05 02*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
06 06 02*	deșeuri cu conținut de sulfuri periculoase	
06 07 01*	deșeuri cu conținut de azbest de la electroliză	
06 07 02*	cărbune activ de la producerea clorului	X
06 07 03*	nămol de sulfat de bariu cu conținut de mercur	
06 07 04*	soluții și acizi, de exemplu acid de contact	
06 09 03*	deșeuri pe bază de calciu care conțin sau sunt contaminate cu substanțe periculoase	
06 10 02*	deșeuri cu conținut de substanțe periculoase	X
06 13 01*	produși anorganici de protecție a instalației, agenți de conservare a lemnului și alte biocide.	X
06 13 02*	cărbune activ epuizat (cu excepția 06 07 02)	X
06 13 04*	deșeuri de la procesele cu azbest	
06 13 05*	funingine	X

Deșeuri din procese chimice organice		
07 01 01*	soluții apoase de spălare și soluții mumă	X
07 01 03*	solvenți organici halogenați, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 01 04*	alți solvenți organici, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 01 07*	reziduuri halogenate din blazul coloanelor de distilare și reacție	X
07 01 08*	alte reziduuri din blazul coloanelor de distilare și reacție	X
07 01 09*	turte de filtrare halogenate și absorbantți epuizați	X
07 01 10*	alte turte de filtrare și absorbantți epuizați	X
07 01 11*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
07 02 01*	lichide apoase de spălare și soluții mumă	X
07 02 03*	solvenți organici halogenați, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 02 04*	alți solvenți organici, soluții de spălare și soluții mumă	X
07 02 07*	reziduuri halogenate din blazul coloanelor de reacție	X
07 02 08*	alte reziduuri din blazul coloanelor de reacție	X
07 02 09*	turte de filtrare halogenate și absorbantți epuizați	X
07 02 10*	alte turte de filtrare și absorbantți epuizați	X
07 02 11*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
07 02 14*	deșeuri de aditivi cu conținut de substanțe periculoase	X
07 03 01*	lichide apoase de spălare și soluții mumă	X
07 03 03*	solvenți organici halogenați, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 03 04*	alți solvenți organici, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 03 07*	reziduuri halogenate din blazul coloanelor de reacție	X
07 03 08*	alte reziduuri din blazul coloanelor de reacție	X
07 03 09*	turte de filtrare halogenate și absorbantți epuizați	X
07 03 10*	alte turte de filtrare și absorbantți epuizați	X
07 03 11*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
07 04 01*	lichide apoase de spălare și soluții mumă	X
07 04 03*	solvenți organici halogenați, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 04 04*	alți solvenți organici, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 04 07*	reziduuri halogenate din blazul coloanelor de reacție	X
07 04 08*	alte reziduuri din blazul coloanelor de reacție	X
07 04 09*	turte de filtrare halogenate și absorbantți epuizați	X
07 04 10*	alte turte de filtrare și absorbantți epuizați	X
07 04 11 *	nămoluri de la tratarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
07 04 13*	deșeuri solide cu conținut de substanțe periculoase	X
07 05 01*	lichide apoase de spălare și soluții mumă	X
07 05 03*	solvenți organici halogenați, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 05 04*	alți solvenți organici, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 05 07*	reziduuri halogenate din blazul coloanelor de reacție	X
07 05 08*	alte reziduuri din blazul coloanelor de reacție	X
07 05 09*	turte de filtrare halogenate și absorbantți epuizați	X
07 05 10*	alte turte de filtrare și absorbantți epuizați	X
07 05 11*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
07 05 13*	deșeuri solide cu conținut de substanțe periculoase	X
07 06 01*	lichide apoase de spălare și soluții mumă	X
07 06 03*	solvenți organici halogenați, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 06 04*	alți solvenți organici, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 06 07*	reziduuri halogenate din blazul coloanelor de reacție	X
07 06 08*	alte reziduuri din blazul coloanelor de reacție	X
07 06 09*	turte de filtrare halogenate și absorbantți epuizați	X
07 06 10*	alte turte de filtrare și absorbantți epuizați	X
07 06 11*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe	

	periculoase	
07 07 01*	lichide apoase de spălare și soluții mumă	X
07 07 03*	solvenți organici halogenați, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 07 04*	alți solvenți organici, lichide de spălare și soluții mumă	X
07 07 07*	reziduuri halogenate din blazul coloanelor de reacție	X
07 07 08*	alte reziduuri din blazul coloanelor de reacție	X
07 07 09*	turte de filtrare halogenate și absorbantți epuizați	X
07 07 10*	alte turte de filtrare și absorbantți epuizați	X
07 07 11*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
Deșeuri de la producerea, prepararea, furnizarea și utilizarea (ppfu) straturilor de acoperire (vopsele, lacuri și emailuri vitroase), a adezivilor, cleiurilor și cernelurilor tipografice		
08 01 11*	deșeuri de vopsele și lacuri cu conținut de solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 01 13*	nămoluri de la vopsele și lacuri cu conținut de solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 01 15*	nămoluri apoase cu conținut de vopsele și lacuri și solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 01 17*	deșeuri de la îndepărtarea vopselelor și lacurilor cu conținut de solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 01 19*	suspensii apoase cu conținut de vopsele și lacuri și solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 01 21*	deșeuri de la îndepărtarea vopselelor și lacurilor	X
08 03 12*	deșeuri de cerneluri cu conținut de substanțe periculoase	
08 03 14*	nămoluri de cerneluri cu conținut de substanțe periculoase	
08 03 16*	deșeuri de soluții de gravare	
08 03 17*	deșeuri de tonere de imprimante cu conținut de substanțe periculoase	X
08 03 19*	ulei de dispersie	X
08 04 09*	deșeuri de adezivi și cleiuri cu conținut de solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 04 11*	nămoluri de adezivi și cleiuri cu conținut de solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 04 13*	nămoluri apoase cu conținut de adezivi și cleiuri și solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 04 15*	deșeuri lichide apoase cu conținut de adezivi și cleiuri și solvenți organici sau alte substanțe periculoase	X
08 04 17*	ulei de colofoniu	X
08 05 01*	deșeuri de izocianați	
Deșeuri din industria fotografică		
09 01 01*	developanți pe bază de apă și soluții de activare	X
09 01 02*	soluții de dezvoltare pe bază de apă pentru plăcile offset	X
09 01 03*	soluții de dezvoltare pe bază de solvenți	X
09 01 04*	soluții de fixare	X
09 01 05*	soluții de albire și soluții de albire fixatoare	X
09 01 06*	deșeuri cu conținut de argint de la tratarea în incinta a deșeurilor fotografice	X
09 01 11*	camera de unică folosință cu baterii incluse la 16 06 01, 16 06 02 sau 16 06 03	X
09 01 13*	deșeuri apoase lichide de la recuperarea în incinta a argintului, altele decât cele specificate la 09 01 06	
Deșeuri din procesele termice		
10 01 04*	cenușa zburătoare de la arderea uleiului și praf de cazan	
10 01 09*	acid sulfuric	
10 01 13*	cenuși zburătoare de la hidrocarburile emulsionate folosite drept combustibil	
10 01 14*	cenușă de vatră, zgura și praf de cazan de la co-incinerarea deșeurilor cu conținut de substanțe periculoase	
10 01 16*	cenușa zburătoare de la co-incinerare cu conținut de substanțe periculoase	
10 01 18*	deșeuri de la spălarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase	
10 01 20*	nămoluri de la epurarea efluenților în incinta, cu conținut de substanțe periculoase	
10 01 22*	nămoluri apoase de la spălarea cazanului de ardere cu conținut de substanțe	

	periculoase	
10 02 07*	deșeuri solide de la epurarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase	
10 02 11*	deșeuri de la epurarea apelor de răcire cu conținut de uleiuri	X
10 02 13*	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase	
10 03 04*	zguri de la topirea primară	
10 03 08*	zguri saline de la topirea secundară	
10 03 09*	scorii negre de la topirea secundară	
10 03 15*	cruste care sunt inflamabile sau emit în, contact cu apa, gaze inflamabile în cantități periculoase	
10 03 17*	deșeuri cu conținut de gudroane de la producerea anozilor	X
10 03 19*	praf din gazele de ardere cu conținut de substanțe periculoase	
10 03 21*	alte particule și praf (inclusiv praf de la morile cu bile) cu conținut de substanțe periculoase	
10 03 23*	deșeuri solide de la epurarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase	
10 03 25*	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase	
10 03 27*	deșeuri de la epurarea apelor de răcire cu conținut de ulei	X
10 03 29*	deșeuri de la epurarea zgurilor saline și scorii negre cu conținut de substanțe periculoase	
10 04 01*	zguri de la topirea primară și secundară	
10 04 02*	scorii și cruste de la topirea primară și secundară	
10 04 03*	arseniat de calciu	
10 04 04*	praf din gazul de ardere	
10 04 05*	alte particule și praf	
10 04 06*	deșeuri solide de la epurarea gazelor	
10 04 07*	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor	
10 04 09*	deșeuri de la epurarea apelor de răcire cu conținut de ulei	X
10 05 03*	praf din gazul de ardere	
10 05 05*	deșeuri solide de la epurarea gazelor	
10 05 06*	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor	
10 05 08*	deșeuri de la epurarea apelor de răcire cu conținut de ulei	X
10 05 10*	scorii și cruste care sunt inflamabile sau emit, în contactul cu apa, gaze inflamabile în cantități periculoase	
10 06 03*	praf din gazul de ardere	
10 06 06*	deșeuri solide de la epurarea gazelor	
10 06 07*	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor	
10 06 09*	deșeuri de la epurarea apelor de răcire cu conținut de ulei	X
10 07 07*	deșeuri de la epurarea apelor de răcire cu conținut de ulei	
10 08 08*	zgura salină de la topirea primară și secundară	
10 08 10*	scorii și cruste care sunt inflamabile sau care emit, în contact cu apa, gaze inflamabile în cantități periculoase	
10 08 12*	deșeuri cu conținut de gudron de la producerea anozilor	X
10 08 15*	praf din gazul de ardere cu conținut de substanțe periculoase	
10 08 17*	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor de ardere cu conținut de substanțe periculoase	
10 08 19*	deșeuri de la epurarea apelor de răcire cu conținut de ulei	X
10 09 05*	miezuri și forme de turnare care nu au fost încă folosite la turnare cu conținut de substanțe periculoase	
10 09 07*	miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare cu conținut de substanțe periculoase	X
10 09 09*	praf din gazul de ardere cu conținut de substanțe periculoase	
10 09 11*	alte particule care conțin substanțe periculoase	
10 09 13*	deșeuri de lianți cu conținut de substanțe periculoase	
10 09 15*	deșeuri de agenți pentru detectarea fisurilor, cu conținut de substanțe periculoase	
10 10 05*	miezuri și forme de turnare care nu au fost încă folosite la turnare cu conținut de substanțe periculoase	X
10 10 07*	miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare cu conținut de	X

	substanțe periculoase	
10 10 09*	praf din gazul de ardere cu conținut de substanțe periculoase	
10 10 11*	alte particule cu conținut de substanțe periculoase	
10 10 13*	deșeuri de lianți cu conținut de substanțe periculoase	
10 10 15*	deșeuri de agenți pentru detectarea fisurilor, cu conținut de substanțe periculoase	
10 11 09*	deșeuri de la prepararea amestecurilor, anterior procesării termice, cu conținut de substanțe periculoase	
10 11 11*	deșeuri de sticlă sub formă de particule fine și pudră de sticlă cu conținut de metale grele (de ex: de la tuburile catodice)	
10 11 13*	nămoluri de la șlefuirea și polizarea sticlei cu conținut de substanțe periculoase	
10 11 15*	deșeuri solide de la epurarea gazelor de ardere cu conținut de substanțe periculoase	
10 11 17*	nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor de ardere cu conținut de substanțe periculoase	
10 11 19*	deșeuri solide de la epurarea efluenților proprii cu conținut de substanțe periculoase	
10 12 09*	deșeuri solide de la epurarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase	
10 12 11*	deșeuri de la smălțuire cu conținut de metale grele.	
10 13 09*	deșeuri de la fabricarea azbesto-cimenturilor, cu conținut de azbest	
10 13 12*	deșeuri solide de la epurarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase	
10 14 01*	deșeuri de la spălarea gazelor cu conținut de mercur	
Deșeuri de la tratarea chimică a suprafețelor și acoperirea metalelor și a altor materiale; hidrometalurgie neferoasă		
11 01 05*	acizi de decapare	
11 01 06*	acizi fără alta specificație	
11 01 07*	baze de decapare	
11 01 08*	nămoluri cu conținut de fosfați	
11 01 09*	nămoluri și turte de filtrare cu conținut de substanțe periculoase	
11 01 11*	lichide apoase de clătire cu conținut de substanțe periculoase	
11 01 13*	deșeuri de degresare cu conținut de substanțe periculoase	
11 01 15*	eluati și nămoluri de la sistemele de membrane sau de schimbători de ioni care conțin substanțe periculoase	
11 01 16*	rășini schimbătoare de ioni saturate sau epuizate	
11 01 98*	alte deșeuri conținând substanțe periculoase	
11 02 02*	nămoluri de la hidrometalurgia zincului (inclusiv jarosit, goethit)	
11 02 05*	deșeuri de la procesele de hidrometalurgie a cuprului, cu conținut de substanțe periculoase	
11 02 07*	alte deșeuri cu conținut de substanțe periculoase	
11 03 01*	deșeuri cu conținut de cianuri	
11 03 02*	alte deșeuri	
11 05 03*	deșeuri solide de la epurarea gazelor	
11 05 04*	baie uzată	
Deșeuri de la modelarea, tratarea mecanică și fizică a suprafețelor metalelor și a materialelor plastice		
12 01 06*	uleiuri minerale de ungere uzate cu conținut de halogeni (cu excepția emulsiilor și soluții lor)	X
12 01 07*	uleiuri minerale de ungere uzate fără halogeni (cu excepția emulsiilor și soluții lor)	X
12 01 08*	emulsii și soluții de ungere uzate cu conținut de halogeni	X
12 01 09*	emulsii și soluții de ungere uzate fără halogeni	X
12 01 10*	uleiuri sintetice de ungere uzate	X
12 01 12*	ceruri și grăsimi uzate	X
12 01 14*	nămoluri de la mașini-unelte cu conținut de substanțe periculoase	
12 01 16*	deșeuri de materiale de sablare cu conținut de substanțe periculoase	
12 01 18*	nămoluri metalice (de la mărunțire, honuire, lepuire) cu conținut de ulei	
12 01 19*	uleiuri de ungere ușor biodegradabile	X
12 01 20*	pieșe de polizare uzate mărunțite și materiale de polizare mărunțite cu conținut de substanțe periculoase	
12 03 01*	lichide apoase de spălare	

12 03 02*	deșeuri de la degresarea cu abur	
Deșeuri uleioase și deșeuri de combustibili lichizi (cu excepția uleiurilor comestibile și a celor din capitolele 05, 12 și 19)		
13 01 01*	uleiuri hidraulice cu conținut de PCB	X
13 01 04*	emulsii clorurate	X
13 01 05*	emulsii neclorurate	X
13 01 09*	uleiuri hidraulice minerale clorinate	X
13 01 10*	uleiuri minerale hidraulice neclorinate	X
13 01 11*	uleiuri hidraulice sintetice	X
13 01 12*	uleiuri hidraulice ușor biodegradabile	X
13 01 13*	alte uleiuri hidraulice	X
13 02 04*	uleiuri minerale clorurate de motor, de transmisie și de ungere	X
13 02 05*	uleiuri minerale neclorurate de motor, de transmisie și de ungere	X
13 02 06*	uleiuri sintetice de motor, de transmisie și de ungere	X
13 02 07*	uleiuri de motor, de transmisie și de ungere ușor biodegradabile	X
13 02 08*	alte uleiuri de motor, de transmisie și de ungere	X
13 03 01*	uleiuri izolante și de transmitere a căldurii cu conținut de PCB	X
13 03 06*	uleiuri minerale clorinate izolante și de transmitere a căldurii, altele decât cele specificate la 13 03 01	X
13 03 07*	uleiuri minerale neclorinate izolante și de transmitere a căldurii	X
13 03 08*	uleiuri sintetice izolante și de transmitere a căldurii	X
13 03 09*	uleiuri izolante și de transmitere a căldurii ușor biodegradabile	X
13 03 10*	alte uleiuri izolante și de transmitere a căldurii	X
13 04 01*	uleiuri de santină din navigația pe apele interioare	X
13 04 02*	uleiuri de santină din colectoarele de debarcader	X
13 04 03*	uleiuri de santină din alte tipuri de navigație	X
13 05 01*	solide din paturile de nisip și separatoarele ulei/apă	X
13 05 02*	nămoluri de la separatoarele ulei/apă	X
13 05 03*	nămoluri de interceptie	X
13 05 06*	ulei de la separatoarele ulei/apă	X
13 05 07*	ape uleioase de la separatoarele ulei/apă	X
13 05 08*	amestecuri de deșeuri de la paturile de nisip și separatoarele ulei/apă	X
13 07 01*	ulei combustibil și combustibil diesel	X
13 07 02*	benzina	X
13 07 03*	alți combustibili (inclusiv amestecuri)	X
13 08 01*	nămoluri și emulsii de la desalinizare	X
13 08 02*	alte emulsii	X
13 08 99*	alte deșeuri nespecificate	X
Deșeuri de solvenți organici, agenți de răcire și carburanți (cu excepția 07 și 08)		
14 06 01*	clorofluorocarburi, HCFC, HFC	X
14 06 02*	alți solvenți halogenați și amestecuri de solvenți	X
14 06 03*	alți solvenți și amestecuri de solvenți	X
14 06 04*	nămoluri sau deșeuri solide cu conținut de solvenți halogenați	X
14 06 05*	nămoluri sau deșeuri solide cu conținut de alți solvenți	X
Ambalaje; materiale absorbante, materiale de lustruire, filtrante și îmbrăcăminte de protecție, nespecificate în altă parte		
15 01 10*	ambalaje care conțin reziduuri sau sunt contaminate cu substanțe periculoase	X
15 01 11*	ambalaje metalice care conțin o matrice poroasă formată din materiale periculoase (de ex. azbest), inclusiv containere goale pentru stocarea sub presiune	X
15 02 02*	absorbanți, materiale filtrante (inclusiv filtre de ulei fără altă specificație), materiale de lustruire, îmbrăcăminte de protecție contaminată cu substanțe periculoase	X
Deșeuri nespecificate în altă parte		
16 01 07*	filtre de ulei	X
16 01 08*	componente cu conținut de mercur	
16 01 09*	componente cu conținut de PCB	X

16 01 10*	componente explozive (de ex. perne de protecție - air bags)	
16 01 11*	plăcuțe de frână cu conținut de azbest	
16 01 13*	lichide de frână	X
16 01 14*	fluide antigel cu conținut de substanțe periculoase	X
16 01 21*	componente periculoase, altele decât cele specificate de la 16 01 07 la 16 01 11 și 16 01 13 și 16 01 14	
16 02 09*	transformatori și condensatori conținând PCB	X
16 02 10*	echipamente casate cu conținut de PCB sau contaminate cu PCB, altele decât cele specificate la 16 02 09	X
16 02 11*	echipamente casate cu conținut de clorofluorcarburi, HCFC, HFC	X
16 02 12*	echipamente casate cu conținut de azbest liber	X
16 02 13*	echipamente casate cu conținut de componente periculoase, altele decât cele specificate de la 16 02 09 la 16 02 12	X
16 02 15*	componente periculoase demontate din echipamente casate	X
16 03 03*	deșeuri anorganice cu conținut de substanțe periculoase	
16 03 05*	deșeuri organice cu conținut de substanțe periculoase	
16 04 01*	deșeuri de muniție	
16 04 02*	deșeuri de artificii	
16 04 03*	alte deșeuri de explozivi	
16 05 04*	butelii de gaze sub presiune (inclusiv haloni) cu conținut de substanțe periculoase	
16 05 06*	substanțe chimice de laborator constând din sau conținând substanțe periculoase inclusiv amestecurile de substanțe chimice de laborator	
16 05 07*	substanțe chimice anorganice de laborator expirate constând din sau conținând substanțe periculoase	
16 05 08*	substanțe chimice organice de laborator expirate, constând din sau conținând substanțe periculoase	
16 06 01*	baterii cu plumb	X
16 06 02*	baterii cu Ni-Cd	X
16 06 03*	baterii cu conținut de mercur	X
16 06 06*	electroliti colectați separat din baterii și acumulatori	
16 07 08*	deșeuri cu conținut de țigări	X
16 07 09*	deșeuri conținând alte substanțe periculoase	X
16 08 02*	catalizatori uzați cu conținut de metale tranziționale periculoase ³ sau compuși ai metalelor tranziționale periculoase	
16 08 05*	catalizatori uzați cu conținut de acid fosforic	
16 08 06*	lichide uzate folosite drept catalizatori	
16 08 07*	catalizatori uzați contaminați cu substanțe periculoase	
16 09 01*	permanganati, de ex. permanganat de potasiu	
16 09 02*	cromați, de ex. cromat de potasiu, bicromat de potasiu sau sodiu	
16 09 03*	peroxizi, de ex. apa oxigenată	
16 09 04*	substanțe oxidante, fără alte specificații	
16 10 01*	deșeuri lichide apoase cu conținut de substanțe periculoase	
16 10 03*	concentrate apoase cu conținut de substanțe periculoase	
16 11 01*	materiale de căptușire și refractare pe bază de carbon din procesele metalurgice, cu conținut de substanțe periculoase	
16 11 03*	alte materiale de căptușire și refractare din procesele metalurgice, cu conținut de substanțe periculoase	
16 11 05*	materiale de căptușire și refractare din procesele ne-metalurgice, cu conținut de substanțe periculoase	
Deșeuri din construcții și demolări (inclusiv pământ excavat din amplasamente contaminate)		
17 01 06*	amestecuri sau fracții separate de beton, cărămizi, țigle sau materiale ceramice cu conținut de substanțe periculoase	
17 02 04*	sticlă, materiale plastice sau lemn cu conținut de sau contaminate cu substanțe periculoase	X
17 03 01*	asfalturi cu conținut de gudron de ulei	X
17 03 03*	gudron de ulei și produse gudronate	X
17 04 09*	deșeuri metalice contaminate cu substanțe periculoase	
17 04 10*	cabluri cu conținut de ulei, gudron sau alte substanțe periculoase	X

17 05 03*	pământ și pietre cu conținut de substanțe periculoase	
17 05 05*	deșeuri de la dragare cu conținut de substanțe periculoase	
17 05 07*	resturi de balast cu conținut de substanțe periculoase	
17 06 01*	materiale izolante cu conținut de azbest	
17 06 03*	alte materiale izolante constând din sau cu conținut de substanțe periculoase	
17 08 01*	materiale de construcție pe baza de gips contaminate cu substanțe periculoase	
17 09 01*	deșeuri de la construcții și demolări cu conținut de mercur	
17 09 02*	deșeuri de la construcții și demolări cu conținut de PCB (de ex: cleiuri cu conținut de PCB, dușumele pe bază de rășini cu conținut de PCB, elemente cu cleiuri de glazură cu PCB, condensatori cu conținut de PCB)	X
17 09 03*	alte deșeuri de la construcții și demolări (inclusiv amestecuri de deșeuri) cu conținut de substanțe periculoase	
Deșeuri din activități de ocrotire a sănătății umane sau din activități veterinare și/sau cercetări conexe (cu excepția deșeurilor de la prepararea hranei în bucătării sau restaurante, care nu provin direct din activitatea de ocrotire a sănătății)		
18 01 03*	deșeuri a căror colectare și eliminare fac obiectul unor măsuri speciale privind prevenirea infecțiilor	X
18 01 06*	chimicale constând din sau conținând substanțe periculoase	X
18 01 08*	medicamente citotoxice și citostatice	X
18 01 10*	deșeuri de amalgam de la tratamentele stomatologice	X
18 02 02*	deșeuri a căror colectare și eliminare fac obiectul unor măsuri speciale pentru prevenirea infecțiilor	X
18 02 05*	chimicale constând din sau conținând substanțe periculoase	X
18 02 07*	medicamente citotoxice și citostatice	X
Deșeuri de la instalații de tratare a reziduurilor, de la stațiile de epurare a apelor uzate și de la tratarea apelor pentru alimentare cu apă și uz industrial		
19 01 05*	turte de filtrare de la epurarea gazelor	
19 01 06*	deșeuri lichide apoase de la epurarea gazelor și alte deșeuri lichide apoase	
19 01 07*	deșeuri solide de la epurarea gazelor	
19 01 10*	cărbune activ epuizat de la epurarea gazelor de ardere	X
19 01 11*	cenuși de ardere și zguri cu conținut de substanțe periculoase	
19 01 13*	cenuși zburătoare cu conținut de substanțe periculoase	
19 01 15*	praf de cazan cu conținut de substanțe periculoase	
19 01 17*	deșeuri de piroliză cu conținut de substanțe periculoase	
19 02 04*	deșeuri preamestecate conținând cel puțin un deșeu periculos	X
19 02 05*	nămoluri de la tratarea fizico-chimică cu conținut de substanțe periculoase	
19 02 07*	ulei și concentrate de la separare	X
19 02 08*	deșeuri lichide combustibile cu conținut de substanțe periculoase	X
19 02 09*	deșeuri solide combustibile cu conținut de substanțe periculoase	X
19 02 11*	alte deșeuri cu conținut de substanțe periculoase	
19 03 04*	deșeuri încadrate ca periculoase, parțial stabilizate	
19 03 06*	deșeuri încadrate ca periculoase, solidificate	
19 04 02*	cenușa zburătoare sau alte deșeuri de la epurarea gazelor de ardere	
19 04 03*	faza solidă nevitrificată	
19 07 02*	levigate din depozite de deșeuri cu conținut de substanțe periculoase	
19 08 06*	rășini schimbătoare de ioni saturate sau epuizate	
19 08 07*	soluții sau nămoluri de la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni	
19 08 08*	deșeuri ale sistemelor cu membrană cu conținut de metale grele	
19 08 09*	amestecuri de grăsimi și uleiuri de la separarea amestecurilor apă/ulei din sectorul uleiurilor și grăsimilor comestibile	X
19 08 10*	amestecuri de grăsimi și uleiuri de la separarea amestecurilor apă/ulei din alte sectoare decât cel specificat la 19 08 09	X
19 08 11*	nămoluri cu conținut de substanțe periculoase de la epurarea biologică a apelor reziduale industriale	
19 08 13*	nămoluri cu conținut de substanțe periculoase provenite din alte procedee de epurare a apelor reziduale industriale	
19 10 03*	fracții de șpan ușor și praf conținând substanțe periculoase	
19 10 05*	alte fracții cu conținut de substanțe periculoase	

19 11 01*	argile de filtrare epuizate	
19 11 02*	gudroane acide	X
19 11 03*	deșeuri lichide apoase	X
19 11 04*	deșeuri de la spălarea combustibililor cu baze	
19 11 05*	nămoluri de la epurarea efluenților proprii cu conținut de substanțe periculoase	
19 11 07*	deșeuri de la spălarea gazelor de ardere	
19 12 06*	lemn cu conținut de substanțe periculoase	X
19 12 11*	alte deșeuri (inclusiv amestecuri de materiale) de la tratarea mecanică a deșeurilor cu conținut de substanțe periculoase	
19 13 01*	deșeuri solide de la remedierea solului cu conținut de substanțe periculoase	X
19 13 03*	nămoluri de la remedierea solului cu conținut de substanțe periculoase	X
19 13 05*	nămoluri de la remedierea apelor subterane cu conținut de substanțe periculoase	
19 13 07*	deșeuri lichide apoase și concentrate apoase de la remedierea apelor subterane cu conținut de substanțe periculoase	
Deșeuri municipale și asimilabile din comerț, industrie, instituții, inclusiv fracțiuni colectate separat		
20 01 13*	solvenți	X
20 01 14*	acizi	
20 01 15*	baze	
20 01 17*	substanțe chimice fotografice	
20 01 19*	pesticide	X
20 01 21*	tuburi fluorescente și alte deșeuri cu conținut de mercur	
20 01 23*	echipamente abandonate cu conținut de CFC (clorofluorocarburi)	
20 01 26*	uleiuri și grăsimi, altele decât cele specificate la 20 01 25	X
20 01 27*	vopsele, cerneluri, adezivi și rășini conținând substanțe periculoase	X
20 01 29*	detergenți cu conținut de substanțe periculoase	X
20 01 31*	medicamente citotoxice și citostatice	X
20 01 33*	baterii și acumulatori incluși în 16 06 01, 16 06 02 sau 16 06 03 și baterii și acumulatori nesortați conținând aceste baterii	X
20 01 35*	echipamente electrice și electronice casate, altele decât cele specificate la 20 01 21 și 20 01 23 cu conținut de componente periculoase	
20 01 37*	lemn cu conținut de substanțe periculoase	X

X - deșeuri pentru care se cunoaște sau pentru care există deja o soluție fezabilă de valorificare
Publicat în Monitorul Oficial cu numărul 194bis din data de 8 martie 2005



XRF DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN AEROSOL INSOLUBLE MATTER IN NORTH ITALIAN PRECIPITATION SAMPLES

Antonella TESTA*, Rosario MOSELLO**

*Istituto di Fisica Generale Applicata - Università di Milano - Via Celoria 16 - 20133 Milano - Italia

**Istituto Italiano di Idrobiologia - Consiglio Nazionale delle Ricerche
L.go Tonolli 50 - 28048 Verbania Pallanza - Italia

KEYWORDS

Aerosol Insoluble Matter; XRF Technique, Trace Elements

Atmospheric deposition is a direct mechanism by which airborne metals reach ecosystems. The Institute of General Applied Physics of the University of Milan has been collecting North Italian samples of aerosols for over fifteen years to detect their mass concentration and analyse their composition. In particular, a collaboration between the Institute and the CNR Istituto Italiano Idrobiologia has been developed in order to analyze the trace element composition of insoluble fraction in precipitation samples collected in the subalpine area in the watershed of Lake Maggiore (north western Italy) where ecosystem damage has been observed.

Wet-only deposition is collected and analyzed on a weekly basis. Precipitation volume, pH, conductivity, alkalinity and concentrations of the main cations (ammonium, calcium, magnesium, sodium and potassium) and anions (sulphate, nitrate, chloride) are measured for each sample.

Insoluble material is extracted by sample filtering through preweighed 47 mm diameter cellulose ester membranes.

The trace element analysis is done by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, a fast and non-destructive technique.

Each sample is exposed to a low energy X-ray beam radiation which gives rise to a peculiar X-ray emission from each sample element. A Si(Li) detector, able to assess energies and intensities, picks up the photons and converts them into a current signal elaborated by an electronic chain to produce the characteristic X-ray spectrum.

This experimental methodology allows the simultaneous identification of a number of elements with atomic number greater than 11

Results evidence the presence of Al and Si in highest concentrations ($10\text{--}10^2$ $\mu\text{g/l}$) Concentration range of Fe is $5\text{--}100$ $\mu\text{g/l}$ Less concentrated are K ($1\text{--}50$ $\mu\text{g/l}$), S ($1\text{--}15$ $\mu\text{g/l}$), Ba and Ca ($0.5\text{--}15$ $\mu\text{g/l}$). Elements like Cl, Cr, Mn, Ni, Cu, Br are present in trace or close to the minimum detection threshold.

Pb and Zn have low levels: Zn in the range $0.5\text{--}3$ $\mu\text{g/l}$; Pb concentration is generally lower than 2 $\mu\text{g/l}$.

Water volume of collected sample is strong variable week by week according to the precipitation events and strong concentration variability of some elements (Al, Si, Fe, K) in filtered matter is also founded but no relation exists with corresponding sample volume or sampling site Elements like Cl, Cr, Mn, Ni, Zn and Pb are stable

In the paper, temporal concentration variation and correlations with chemical data are investigated, results are discussed and enrichment factors are evaluated in order to estimate the contribute of human activities.

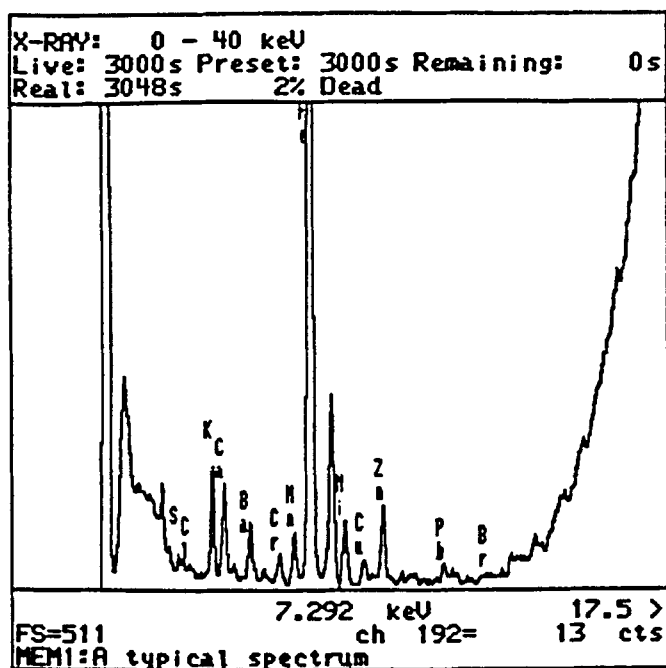


Fig. 1 An example of multielemental analysis spectrum

REFERENCES

- Gatz D. F., Chu L. C. - Metal solubility in atmospheric deposition - *in* Nriagu J. O. - Toxic metals in atmosphere, John Wiley and Sons
- Mosello R., Marchetto A., Tartari G. A. - Bulk and wet atmospheric deposition chemistry at Pallanza (N Italy) - *Water, Air and Soil Pollution* 42 (1988), 137-151
- Berg T., Royset O., Steinnes E. - Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS - *Atmospheric Environment*, Vol. 28 n° 21, 3519-3563, 1994
- Mosello R., Tartari G. A. - Formiate and acetate in wet deposition at Pallanza (NW Italy) in relation to major ion concentrations - *Water, Air and Soil Pollution* 63 (1992), 397-409
- Bianchi M., Brambilla E., Dell'Era R., Testa A., Vecchi R. - Aerosol characterization in southern Lombardy (Italy) - *Life Chemistry Reports*, 1995, Vol. 13, 141-150