

## PRESTATIEKENMERKEN

### 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/6/A van december 2007.

Het toepassingsgebied is verruimd tot alle analysemethoden. De aanpak voor het onderzoek inzake de gelijkwaardigheid van methoden wordt niet meer opgenomen vermits een statistische benadering voor gelijkwaardigheid een aantal beperkingen inhoudt qua matrices, concentratiegebied, enz. Het oordeel van expert(en) is doorslaggevend voor de uitspraak inzake de gelijkwaardigheid van analysemethoden.

Analyseresultaten zijn slechts benaderingen van de ware waarde. De mate waarin analyseresultaten kunnen afwijken wordt gekwantificeerd met prestatiekenmerken. Zij weerspiegelen de prestatie (performantie) van een analysemethode onder verschillende omstandigheden. Het maatschappelijk belang van metingen maakt het noodzakelijk om voldoende inzicht te hebben in de mogelijkheden en beperkingen van de gebruikte analysemethoden.

De validatie van een analysemethode wordt gedefinieerd als het aantonen dat de (beschreven) analysemethode geschikt is voor de beoogde toepassing. Dit impliceert het vaststellen van de relevante prestatiekenmerken van de analysemethode en het evalueren van de geschiktheid voor het beoogde doel. Dit wordt in ISO 8402 als volgt verwoord: 'confirmation by examination and provision of objective evidence that the particular requirements for a specified intended use are fulfilled'. Hierbij dient vermeld te worden dat in de huidige praktijk er niet steeds duidelijkheid is betreffende externe eisen (uit regelgeving, contracten, ...) en de status ervan.

Methoden moeten gevalideerd worden telkens wanneer het nodig is om te verifiëren dat de prestatiekenmerken geschikt zijn voor toepassing bij een specifiek analytisch probleem. Dit is bijvoorbeeld zo voor nieuwe analysemethoden die met een bepaald doel ontwikkeld zijn, maar ook voor reeds gevalideerde analysemethoden die aangepast of uitgebreid worden, die blijkens de kwaliteitscontrole met de tijd veranderen, die in een ander laboratorium of door andere analisten of met andere apparatuur gebruikt worden, ... . De verkregen prestatiekenmerken zijn daarom alleen geldig voor het desbetreffende laboratorium, en de uitvoeringsomstandigheden (analysemethode, ...) dienen hierbij te zijn vastgelegd. De uitgebreidheid van een (her)validatie hangt af van de mate van verandering. Eurachem en de nationale accreditatie-organismen zoals Belac stellen dat een minimale validatie steeds aangewezen is, ook indien een genormeerde analysemethode toegepast wordt.

Met betrekking tot de te valideren parameters kan men een onderscheid maken tussen kwalitatieve analysemethoden, kwantitatieve analysemethoden op hoog concentratieniveau en kwantitatieve analysemethoden op laag concentratieniveau. De meerderheid van de milieu-analysemethoden behoren tot laatstgenoemde categorie en bijgevolg is deze procedure ook hoofdzakelijk op dit type methoden gericht. Algemeen dient bij dergelijke validatie steeds maximale aandacht aan juistheid en precisie geschonken te worden en, indien relevant, ook aan de aantoonbaarheidsgrens.

Van elk validatieonderzoek wordt een apart rapport gemaakt, dat voldoet aan vooraf vastgelegde regels wat betreft opbouw, inhoud, beoordeling, goedkeuring en archivering.

Deze procedure behandelt enkel de intralaboratoriumvalidatie van analysemethoden voor fysische en chemische univariate grootheden. Voor de bepaling van prestatiekenmerken voor een groep van laboratoria worden o.a. in ISO 5725 procedures gegeven; de bepaling van dergelijke prestatiekenmerken vergt interlaboratoriumonderzoek.

## 2 TERMEN EN DEFINITIES

### 2.1 Juistheid (Eng: Trueness)

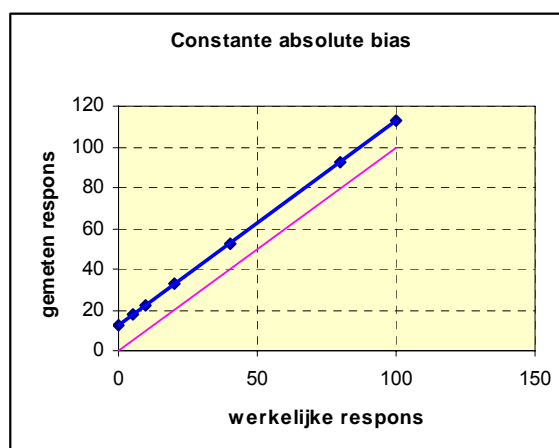
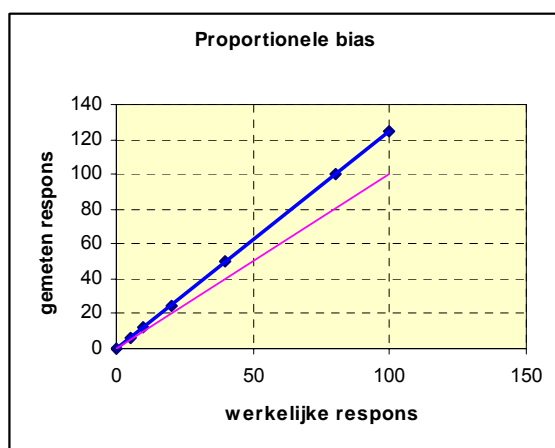
De juistheid van een analysemethode is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de werkelijke waarde of de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte (cfr. ISO 3534-1). De gebruikelijke maat voor de juistheid is de bias  $b$ , die dus overeenkomt met de (positieve of negatieve) systematische fout<sup>1</sup>.

De verwijzing van juistheid naar de term accuraatheid (Eng. Accuracy), nauwkeurigheid of een afgeleide ervan wordt door Eurachem ontraden. In hun meest gangbare betekenis omvatten deze termen een combinatie van 'random' componenten en de 'bias' component, en sluiten ze dus meer aan bij de term meetonzekerheid.

Met de term terugvinding  $T$  (Eng: Recovery) wordt de fractie van de component bedoeld die bij analyse wordt teruggevonden, na toevoeging onder gedefinieerde omstandigheden van een bekende hoeveelheid component aan het monster. In dit document worden terugvindingsexperimenten als één van de mogelijke werkwijzen voor bepaling van de juistheid van een analysemethode beschouwd en wordt geen systematisch onderscheid gemaakt tussen de termen juistheid en terugvinding.

In het geval een (referentie)methode wordt opgelegd voor het meten van een welbepaalde grootte, kan juistheid eveneens worden geïnterpreteerd als zijnde de mate van overeenstemming tussen de meetwaarde van het laboratorium en de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte met dezelfde methode (gewoonlijk volgend uit een interlaboratoriumvergelijking). In dit geval spreekt men van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde. De keuze van de te rapporteren bias dient uit de context van de analyse-aanvraag duidelijk te zijn, en zondig afgesproken te worden met de klant.

Er kan verder een opsplitsing gemaakt worden tussen twee gevallen van bias, namelijk constante absolute bias en proportionele bias. Bij proportionele bias is de relatieve afwijking op ieder concentratieniveau constant en wordt deze procentueel uitgedrukt. In het geval van absolute constante bias is de afwijking op ieder concentratieniveau, absoluut uitgedrukt, even groot. Onderstaande grafieken verduidelijken beide gevallen van juistheidseffecten ten opzichte van het ideale geval (diagonaal). Voor hogere gehalten overheerst het proportionele deel van de juistheid meestal het constante deel. Voor gehalten nabij de aantoonbaarheidsgrens spelen proportionele juistheidseffecten een ondergeschikte rol.



<sup>1</sup> In principe is de systematische afwijking een gemiddelde dat het resultaat is van een oneindig aantal metingen van dezelfde meetgrootte, uitgevoerd onder herhaalbaarheidscondities, verminderd met de ware waarde van de meetgrootte (cfr. NPR 2814).

## 2.2 Precisie (Eng.: Precision)

De precisie van een analysemethode is de mate van spreiding in de analyseresultaten die verkregen worden door de analysemethode een herhaald aantal malen onder vastgelegde condities op hetzelfde monster uit te voeren (cfr. ISO 3534-1). De gebruikelijke maat voor de precisie is de standaardafwijking of de variatiecoëfficiënt (relatieve standaardafwijking) van de testresultaten, dit wil zeggen dat de precisie wordt uitgedrukt als imprecisie. Naar de condities wordt normaal gerefereerd met de termen herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

## 2.3 Herhaalbaarheid (Eng: Repeatability)

Met herhaalbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen (cfr. ISO 3534-1). De gebruikelijke maat is de herhaalbaarheidsstandaardafwijking  $s_r$  of de herhaalbaarheidsvariatiecoëfficiënt  $CV_r$ .

## 2.4 Reproduceerbaarheid (Eng.: Reproducibility)

Met reproduceerbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen onder variabele omstandigheden, dit wil zeggen in verschillende laboratoriumruimten, door verschillende analisten, met verschillende apparaten en batches reagentia/standaarden, op verschillende tijdstippen met grotere tussenpozen (cfr. ISO 3534-1). Bij een uitspraak met betrekking tot reproduceerbaarheid dient bijgevolg aangegeven te worden welke condities veranderd werden.

Deze procedure richt zich enkel op de reproduceerbaarheid binnen een bepaald laboratorium (kortweg intra-reproduceerbaarheid), en als minimale eis hiervoor wordt vooropgesteld dat de factor tijd gevarieerd wordt, met andere woorden dat de betreffende analyses op verschillende dagen en in verschillende analysereeksen worden uitgevoerd (Eng.: Time-dependent intermediate precision). De gebruikelijke maat is de intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking  $s_R$  of de intra-reproduceerbaarheids-variatiecoëfficiënt  $CV_R$ .

## 2.5 Meetonzekerheid (Eng: Expanded uncertainty)

De meetonzekerheid  $U$  wordt gedefinieerd als de halve lengte van een interval waarbinnen de ware waarde wordt verwacht te liggen, en dit bij een bepaald betrouwbaarheidsniveau. In ISO GUM wordt dit als volgt verwoord: 'Quantity defining an interval about a result of a measurement that may be expected to encompass a large fraction of the distribution of values that could reasonably be attributed to the measurand'.

In principe dient de meetonzekerheid alle factoren te omvatten die van invloed zijn op het resultaat, gecombineerd volgens gevestigde procedures. Relevante factoren zijn:

- de monsterbewaring in het laboratorium;
- de initiële monstervoorbehandeling (bijv. homogenisatie, droging, deelmonsterneming, ...);
- de monstervoorbereiding (bijv. extractie, ontsluiting, zuiveringen, ...);
- de eigenlijke meting van het preparaat (bijv. kalibratie, interferenties, ...) en
- de berekening van het analyseresultaat (bijv. correcties, ...).

In het kader van deze procedure is er van uitgegaan dat de meetonzekerheid zich beperkt tot het eigenlijke laboratoriumgebeuren (d.w.z. de vijf hoger vermelde stappen) en dat factoren zoals de monsterneming zelf (bijv. representativiteit, ...) en het transport van het monster naar het laboratorium (bijv. conservering, ...) niet per definitie opgenomen worden in de meetonzekerheid.

De prestatiekenmerken die de meetonzekerheid - of tenminste een gedeelte ervan - bepalen zijn de intra-reproduceerbaarheid van de analysemethode (voor wat de toevallige afwijking betreft) en de juistheid van de analysemethode (voor wat de systematische afwijking betreft). Door het in rekening

brengen van een factor (Eng. coverage factor) op de toevallige afwijking wordt de waarschijnlijkheid dat de ware waarde in het interval ligt voldoende groot gemaakt.

Merk op dat meetonzekerheid geen prestatiekenmerk is, maar een karakteristiek van een meetwaarde. Mede om deze reden wordt meetonzekerheid in een apart deel nader bekeken (zie CMA/6/B).

## 2.6 Selectiviteit en specificiteit (Eng: Selectivity, Specificity)

De selectiviteit van een analysemethode is de (on)afhankelijkheid van een andere grootte dan de meetgrootte, met andere woorden de mate waarmee ze de te bepalen component in een mengsel of matrix kan onderscheiden van andere bestanddelen (cfr. IUPAC, ontwerp-NEN 7777). Bij een voldoende selectieve analyse worden de bepalingscondities zo gekozen dat de bijdragen van andere bestanddelen geëlimineerd worden of binnen de onzekerheidsmarge vallen. Deze potentiële bijdragen betreffen zowel interferenties (vanwege grootheden die zelf een signaal veroorzaken) als matrixeffecten (vanwege grootheden die het signaal van de meetgrootte veranderen).

Een analysemethode is specifiek als ze enkel reageert op de te bepalen component (cfr. AOAC, IUPAC). Specificiteit kan dus beschouwd worden als de ultieme selectiviteit. Het gebruik van deze term wordt door IUPAC ontraden.

## 2.7 Aantoonbaarheidsgrens (Eng: Limit of detection)

De aantoonbaarheidsgrens AG (ook wel detectielimiet genoemd) is de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de analysemethode aangetoond kan worden, met andere woorden waarvan de aanwezigheid nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld (cfr. AOAC, IUPAC). Het is bijgevolg een kwalitatief criterium.

In de gebruikelijke operationele definitie wordt het aspect waarschijnlijkheid in rekening gebracht door de aantoonbaarheidsgrens gelijk te stellen aan 3 maal de standaardafwijking op dit niveau (cfr. IUPAC). De aantoonbaarheidsgrens is aldus de waarde van de meetgrootte waarbij de variatiecoëfficiënt bij conventie 33% bedraagt. Voor meer achtergrondinformatie hieromtrent wordt verwezen naar ontwerp NEN 7777 en de daarin opgenomen referenties.

Bij gebruik van chromatografische meetsystemen wordt de aantoonbaarheidsgrens vaak gelijkgesteld aan de concentratie van de component in monsters welke resulteert in een signaal/ruis verhouding van 3.

## 2.8 Bepalingsgrens (Eng: Limit of quantitation)

De bepalingsgrens, BG, wordt gedefinieerd als de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de analysemethode gekwantificeerd kan worden, met andere woorden waarvan de meetwaarde nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld. In tegenstelling tot de aantoonbaarheidsgrens is de bepalingsgrens een kwantitatief criterium.

Pragmatisch wordt de bepalingsgrens in het kader van deze procedure gelijk gesteld aan 6 maal de standaardafwijking in eenheden van de meetgrootte. Bijgevolg is de bepalingsgrens die waarde van de meetgrootte waarbij de variatiecoëfficiënt 17% bedraagt.

## 2.9 Lineariteit (Eng: Linearity)

De lineariteit van een analysemethode is de eigenschap dat binnen vastgelegde grenzen er een rechtlijnig verband bestaat tussen de respons en de hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component. Het lineair gebied is het overeenkomstig werkgebied.

Indien niet aan lineariteit is voldaan, dient het werkgebied te worden versmald of moet worden overgeschakeld op een andere (bv. kwadratische) functie tussen respons en hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component.

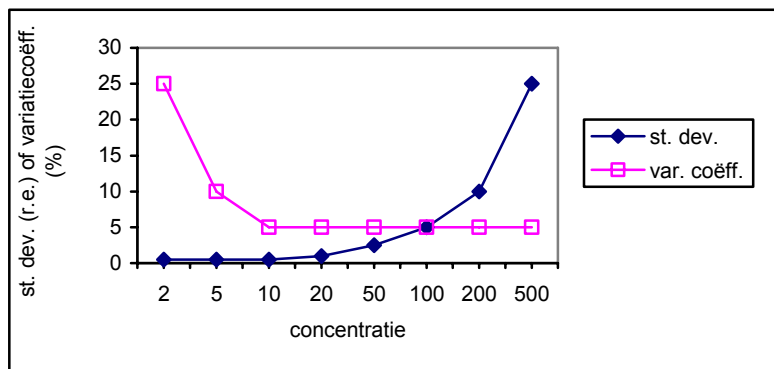
Met het begrip modelafwijking wordt algemeen de afwijking ("lack of fit") bedoeld van het aangenomen verband tussen meetgrootte en respons.

## 2.10 Werkgebied of bereik (Eng: Range, Measuring range, Working range)

Als extrapolatie van de IUPAC-definitie die instrumentgericht is, wordt het werkgebied van een analysemethode gedefinieerd als het interval tussen de kleinste en de grootste hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component waarvoor de analysemethode gevalideerd is, met andere woorden waarbinnen de prestatiekenmerken aan gedefinieerde eisen voldoen.

Hieruit volgt dat een werkgebied meestal vooropgesteld wordt bij het begin van het validatieonderzoek, rekening houdend met bv. toestelgegevens, verwachte gehalten in monsters, van toepassing zijnde regelgeving, ... . Bij een optimaal werkgebied kunnen courante concentraties probleemloos worden gemeten en liggen kritische (cfr. regelgeving) concentraties niet helemaal aan de uitersten van het werkgebied.

Men noemt een werkgebied homogeen indien over het hele werkgebied de standaardafwijking (standaard deviatie) constant is (homoscedasticiteit of homogeniteit van de varianties). In praktijk is dit zelden het geval, behalve bij kleine werkgebieden; meestal is in het bovenste deel van het werkgebied de relatieve standaardafwijking constant (variatiëcoëfficiënt) en neemt met andere woorden de standaardafwijking proportioneel toe met de concentratie.



r.e.: respons eenheid

## 2.11 Robuustheid (Eng: Ruggedness, Robustness)

Onder robuustheid van een methode wordt de ongevoeligheid van het analyseresultaat verstaan voor kleine variaties in uitvoering, omstandigheden en hoedanigheid van materialen, zoals deze in de praktijk kunnen voorkomen (cfr. AOAC, ontwerp-NEN 7777).

## 2.12 Analyse

In het kader van validatie-experimenten komt het begrip analyse, zoals verder in de tekst vermeld, neer op het zo getrouw mogelijk uitvoeren van de volledige reeks stappen welke een routinemonster in het laboratorium ondergaat, van de gebruikelijke monstervoorbehandeling (deelmonsterneming, ...) tot en met de meting en berekening. Op die manier omvatten de prestatiekenmerken en de meetonzekerheid het gehele laboratoriumgebeuren en karakteriseren ze op een correcte wijze de analysemethode, respectievelijk de meetwaarden, van het laboratorium.

Wat de monstervoorbehandeling betreft komen typisch volgende situaties voor:

- in routine ondergaat het laboratoriummonster in zijn geheel een bepaalde monstervoorbehandeling (homogenisatie, droging, ...) vooraleer een analyseportie wordt afgenomen: in dat geval wordt bij de validatie-experimenten voor elke bepaling uitgegaan van een nieuwe portie van het aldus initieel voorbehandelde monster en volgt deze portie verder volledig de voor routinemonsters gebruikelijke werkwijze;
- in routine wordt uit het laboratoriummonster op welbepaalde wijze een deelmonster genomen, dat vervolgens een verdere voorbehandeling (droging, ...) ondergaat of rechtstreeks gebruikt wordt bij de monstervoorbereiding: in dat geval wordt bij de validatie-experimenten voor elke bepaling uitgegaan van een nieuw, op de gebruikelijke manier bekomen, deelmonster uit het laboratoriummonster en volgt dit verder volledig de voor routinemonsters gebruikelijke werkwijze.

Voor de bepaling van parameters waarvoor het hele monster dient in behandeling te worden genomen of die onmiddellijke analyse vereisen (bv. zwevend stof, biologisch zuurstof verbruik, vluchtige organische stoffen...) kan het noodzakelijk zijn om - in het kader van validatie experimenten - bij de monsternamen verschillende deelmonsters te voorzien.

### 3 ALGEMEEN VALIDATIEPLAN

In het algemeen worden bij validatieonderzoek de volgende stappen doorlopen (cfr. ontwerp-NEN 7777):

- bepaal op basis van het doel en de status van de analysemethode welke prestatiekenmerken bepaald moeten worden;
- bepaal het toepassingsgebied (matrices en werkgebied) waarvoor de analysemethode gevalideerd moet worden, en in hoeveel deelgebieden dit praktisch moet opgesplitst worden;
- ga na of er externe eisen gelden voor (een deel van) de prestatiekenmerken, en zo ja welke vorm deze hebben;
- ga na welke monsters nodig zijn voor het validatieonderzoek;
- voer het validatieonderzoek uit;
- beoordeel de vastgestelde prestatie in vergelijking met eventuele externe eisen, of (bij ontbreken van externe kwantitatieve eisen) rechtstreeks ten opzichte van het gebruiksdoel;
- rapporteer de resultaten in een validatierapport.

#### 3.1 Selectie van de te bepalen prestatiekenmerken

Welke prestatiekenmerken bepaald dienen te worden, is vooral afhankelijk van de status van de analysemethode die men wenst uit te voeren.

Voor volledig nieuwe analysemethoden (d.w.z. door het laboratorium geheel zelf ontwikkeld en niet eerder gevalideerd) geldt dat een complete validatie is vereist. Deze omvat altijd de volgende prestatiekenmerken:

- werkgebied;
- juistheid;
- intra-reproduceerbaarheid;
- selectiviteit;
- robuustheid.

indien relevant omvat deze verder:

- aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;



- herhaalbaarheid;
- lineariteit, of meer algemeen modelafwijking.

Meestal echter zullen laboratoria bij voorkeur de referentiemethoden overnemen. Dit zijn wettelijk vastgelegde of door de bevoegde overheid aanbevolen analysemethoden, vastgelegd in bijvoorbeeld een compendium of in internationale normen. Indien zulke analysemethode zonder wijzigingen wordt overgenomen, volstaat het in principe aan te tonen dat de essentiële prestatiekenmerken in overeenstemming zijn met de gedocumenteerde en/of met het gebruiksdoel. De uit te voeren validatie omvat dan minimaal:

- juistheid;
- intra-reproduceerbaarheid.

en indien relevant tevens:

- werkgebied;
- aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;
- herhaalbaarheid;
- selectiviteit.

Voor een gewijzigde analysemethode, d.i. een analysemethode die reeds was gevalideerd maar waarin een verandering is aangebracht, is een hervalidatie nodig gericht op die prestatiekenmerken die redelijkerwijs door de verandering kunnen beïnvloed worden.

### 3.2 Bepaling van het toepassingsgebied en eventuele deelgebieden bij de validatie

Prestatiekenmerken hebben slechts betekenis bij ondubbelzinnig gedefinieerde analyseobjecten en analyseresultaten. Als de analyseprocedure hierover onvoldoende duidelijkheid verschaft, dient voorafgaand aan de validatie een duidelijke interpretatie te worden opgesteld en opgenomen in het validatierapport. Dit geldt bijvoorbeeld voor het aantal onderliggende metingen van een analyseresultaat (één of gemiddelde) en voor eventuele toegepaste correcties (voor extractiestandaarden, procedureblanco, ...). Ook het beoogde toepassingsgebied moet van tevoren worden gespecificeerd, nl. welke matrices (inclusief mogelijke interferenten) en welk werkgebied (eventueel per matrix).

Uitgangspunt is dat bij validatie gelijkaardige matrices zoveel mogelijk worden gecombineerd in één toepassingsgebied. In sommige gevallen kan het wenselijk zijn verschillende deelgebieden (zowel qua matrix als werkgebied) te onderscheiden en afzonderlijk te valideren. De belangrijkste overweging hierbij is voorkennis van, of twijfel over, de effecten van bepaalde interferenten.

In bepaalde gevallen kan worden volstaan met een validatie in de "moeilijkste" matrix. Dit geldt enkel voor zover sprake is van een ondubbelzinnige gradatie, en dient zonodig per prestatiekenmerk bekeken te worden. Zo kan bijvoorbeeld gebruik gemaakt worden van sterk matrixbelaste afvalwaters om een methode te valideren voor huishoudelijk en industrieel afvalwater, percolaatwater van stortplaatsen, eluaten en dergelijke, en kan de op basis van zulke monsters bekomen precisie eventueel aangewend worden als een "worst case" waarde voor het betreffende concentratiebereik in andere watertypes zoals grondwater, oppervlaktewater en drinkwater.

Globaal wordt voor de afzonderlijk te beschouwen matrices bij de validatie van analysemethoden voor vaste/pasteuze en vloeibare milieumatrices volgende vuistregel vooropgesteld:

vloeistoffen:

- water en waterige oplossingen: hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen:
  - drinkwater
  - afvalwaterbijkomend dienen specifieke prestatiekenmerken in oppervlaktewater en/of grondwater (met betrekking tot bodemsanering) onderzocht te worden, voor zover niet gedekt door de reeds gevalideerde matrices, tevens is aanvullend onderzoek met betrekking tot specifieke interferenten nodig voor zover van toepassing (bijvoorbeeld zeewater, zwembadwater, ...)

- organische vloeistoffen ( afgewerkte olie, ...)

vaste/pasteuze stoffen : hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen volgende vier hoofdmatrices :

- vaste afvalstoffen (bouw- en sloopafval, as en slakken, shredderafval, houtafval, ...)
- pasteuze afvalstoffen (zuiveringsslib, bagger- en ruimingsspecie, dierlijk vetafval, ...)
- compost
- bodem

Er wordt aangeraden om minimaal voor de vaste en pasteuze afvalstoffen voor één representatief monstertype uit het normale monsteraanbod de methode volledig te valideren. Een aanvullende controle van de methode is aangewezen op minstens 5 reële monsters, uit het normale monsteraanbod met verschillende herkomst/aard, via bijvoorbeeld duplo-analyses, standaardadditie, gebruik van interne standaarden, herextractie en dergelijke.

Voor de erkenning van laboratoria door de OVAM zijn verschillende analysepakketten door de minister vastgelegd. Deze analysepakketten zijn gebaseerd op de wetgevingen (VLAREA, VLAREBO en VLAREM) en niet op de betreffende hoofdmatrices of parameters. Afspraken in verband met de nodige methodevalidatie per analysepakket voor de hoofmatri(x)ces en bijhorende monstertypes zijn terug te vinden in bijlage A.

### 3.3 Omgang met externe eisen

Omdat de waarde van een prestatiekenmerk wordt verkregen door metingen, is hiermee een onzekerheid verbonden. Dit is vooral van belang wanneer moet getoetst worden of aan extern opgelegde absolute grenswaarden voldaan is. In dat geval moet aangetoond worden dat het prestatiekenmerk met een betrouwbaarheid van tenminste 95% voldoet aan de eis, met andere woorden dat de numerieke waarde van het prestatiekenmerk plus (resp. minus) de onzekerheid kleiner (resp. groter) is dan de bovengrens (resp. ondergrens).

Traditioneel worden externe eisen echter meestal als een zogenaamde geschatte grenswaarde beschouwd en kan worden volstaan met het rechtstreeks vergelijken van de numerieke waarde van het prestatiekenmerk met de grenswaarde.

In de regel geldt dat eventuele uitbijters in de verzamelde analyseresultaten alleen worden verwijderd als de oorzaak bekend is en deze niet de praktijksituatie weerspiegelt (bv. foutieve preparatie van een synthetisch monster, technisch defect meettoestel, ...).

### 3.4 Keuze van de monsters voor een validatieonderzoek

Als algemene regel geldt dat de monsters zoveel mogelijk representatief moeten zijn voor het toepassingsgebied (of het deelgebied). In de verzameling validatiemonsters moeten dus de meest voorkomende matrices vertegenwoordigd zijn, op basis van inzicht in de relatieve aandelen van de verschillende monsters in de monsterstroom van het laboratorium. Eventueel kan de monsterselectie toegespitst worden op de "moeilijkste" matrix, rekening houdend met de onder punt 3.2 beschreven beperkingen.

Intra-reproduceerbaarheid, herhaalbaarheid, selectiviteit en robuustheid worden in principe bepaald op praktijkmonsters of monsters die hierop zoveel mogelijk gelijken (bijv. geadderde praktijkmonsters).

Voor validatie van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens gebruikt men, in volgorde van voorkeur, een praktijkmonster of representatief referentiemateriaal met gehalte nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens, een blanco praktijkmonster waaraan de te bepalen componenten werden geadderd tot een gehalte nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens, of een blanco praktijkmonster.



Voor validatie van de juistheid gebruikt men, in volgorde van voorkeur maar steeds de gelijkenis met praktijkmonsters voor ogen houdend:

- gecertificeerd referentiemateriaal en deelname aan interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarden, dit wil zeggen waarden gerelateerd aan een geschikte (bij voorkeur internationale) meetstandaard;
- geadeerde praktijkmonsters waarvan de werkelijke waarde gebaseerd is op de gravimetrisch/volumetrisch toegevoegde hoeveelheid, deze kunnen zowel zelf aangemaakt zijn of deel uitmaken van een 'proficiency testing'; hierbij dient opgemerkt te worden dat additie-experimenten te optimistische resultaten kunnen opleveren omdat het toegevoegde deel van de component niet op dezelfde wijze in het monster opgenomen wordt als het oorspronkelijke deel;
- rondzendmonsters met een consensuswaarde (bijv. gemiddelde waarde uit 'proficiency testing' schema's) waarbij verschillende/gelijke methoden werden toegepast;
- niet-gecertificeerd referentiemateriaal en/of praktijkmonsters met een waarde die onafhankelijk is van het te valideren systeem, bijvoorbeeld bepaald met een andere methode waarvan de bias gekend is.

Voor de bepaling van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde kan een gecertificeerd referentiemateriaal of een rondzendmonster met een consensuswaarde (bijvoorbeeld gemiddelde waarde uit ringtest) worden gebruikt, mits voor de berekening van de gecertificeerde waarde of consensuswaarde enkel meetresultaten, bekomen met dezelfde methode, werden verwerkt. Deze consensuswaarde kan verschillen van de werkelijke waarde.

Voor evaluatie van de lineariteit gebruikt men dezelfde matrix als bij de kalibratie (dit is meestal standaardoplossing, doch bij sommige technieken ook monster).

## **4 ALGEMENE PROCEDURE VOOR DE BEPALING VAN DE AFZONDERLIJKE PRESTATIEKENMERKEN**

### **4.1 Juistheid**

Hieronder worden eerst twee klassieke werkwijzen behandeld, nl. meervoudige analyse van een referentiemateriaal (met gekende ware waarde) en uitvoering van terugvindingsexperimenten op een geselecteerd monster.

Indien de juistheid slechts bij één concentratieniveau gevalideerd wordt, ligt dit bij voorkeur nabij de kritische waarde volgens de regelgeving, in het gebied tussen de typische waarden voor praktijkmonsters en deze kritische waarde. Bij onderzoek op meer dan één concentratieniveau (wat overigens aanbevolen wordt door Eurachem) kiest men deze tenminste een factor 10 uit elkaar.

Verder wordt een alternatieve werkwijze beschreven, namelijk evaluatie van de terugvinding en/of afwijking ten opzichte van de referentiewaarde voor verschillende monsters. Hierbij kan niet enkel de terugvinding van addities op verschillende monsters en/of verschillende concentratieniveau's gebruikt worden, maar eveneens resultaten bekomen via deelname aan 'proficiency testing' schema's (interlaboratoriumtesten), vergelijkende resultaten t.o.v. een referentiemethode, ... . Deze werkwijze is vooral aangewezen indien er twijfel bestaat over het effect van diverse matrices binnen het toepassingsgebied (of desgevallend deelgebied) op de prestatiekenmerken juistheid en/of selectiviteit (matrixeffect).

Elk van de klassieke werkwijzen levert, naast informatie over de juistheid, simultaan informatie over de intra-reproduceerbaarheid van de analysemethode.

#### **4.1.1 Meervoudige analyse van een referentiemateriaal**

Indien voor het toepassingsgebied (of desgevallend een deelgebied) een monster met een ware waarde of consensuswaarde beschikbaar is, voer dan hierop minstens 5 analyses (cfr. punt 2.12)

uit, onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...). Bereken het gemiddelde van de bekomen meetwaarden. De bias wordt gegeven door:

$$b_{c(\text{rel})} = \frac{X_{\text{gem}} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} \times 100(\%) \quad (\text{in geval van een proportionele bias als } \%),$$

of

$$b_{c(\text{abs})} = X_{\text{gem}} - C_{\text{ref}} \quad (\text{in geval van een constante absolute bias}),$$

met:

$b_{c(\text{rel})}$	procentuele bias (bij een waarde c van de meetgrootheid)
$b_{c(\text{abs})}$	absolute bias (bij een waarde c van de meetgrootheid)
$X_{\text{gem}}$	gemiddelde waarde van de meetgrootheid
$C_{\text{ref}}$	ware waarde van het referentiemateriaal

De juistheid (uitgedrukt in %) wordt dan gegeven door  $(100 + b_{c(\text{rel})})$ .

De situatie van een constante absolute bias kan zich ondermeer voordoen in een laag concentratiegebied, bij een constante ongekende interferentie.

Indien binnen een bepaald toepassingsgebied op verschillende referentiematerialen dergelijke meervoudige analyse is uitgevoerd, wordt de juistheid bij voorkeur berekend door uit te middelen over de geanalyseerde materialen. Hierbij dient de zin van de afwijking (+ of -) mee in rekening te worden gebracht en dient desgevallend onderscheid gemaakt te worden tussen de situaties proportionele of constante absolute bias.

#### 4.1.2 Terugvindingsexperimenten op een geselecteerd monster

Indien geen geschikt monster met een ware waarde of consensuswaarde beschikbaar is en de component op een representatieve manier aan het monster kan toegevoegd worden, is een terugvindingsexperiment de meest aangewezen benadering. Een nadeel hiervan is dat bepaalde systematische afwijkingen, bijvoorbeeld veroorzaakt door interferenties, niet kunnen worden vastgesteld.

Neem hiervoor minstens 10 deelmonsters (cfr. Punt 2.12) en voeg aan de helft een bekende hoeveelheid van de component zo representatief mogelijk toe, waardoor de meetgrootheid met  $\Delta c$  wordt verhoogd. Richtlijnen met betrekking tot de werkwijze voor additie worden gegeven in bijlage B.

Bepaal per monster de terugvinding uit het analyseresultaat voor het monster zonder en het monster met toevoeging van de component. Voer beide metingen zoveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden uit, dit wil zeggen in dezelfde analysereeks. Voer minstens 5 dergelijke paren analyses onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden uit (dit wil zeggen elk paar op een andere dag, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...).

Bereken voor elk van de experimenten de terugvinding (uitgedrukt in %) als:

$$T_{\Delta c, i} = \frac{X_{c+\Delta c, i} - X_{c, i}}{\Delta c} \times 100(\%)$$

met:

$T_{\Delta c, i}$	procentuele terugvinding bij het i-de experiment (bij toevoeging $\Delta c$ van de meetgrootheid)
$X_{c+\Delta c, i}$	i-de analyseresultaat voor waarde c met additie $\Delta c$ van de meetgrootheid

$X_{c,i}$	i-de analyseresultaat voor waarde c van de meetgrootheid
$\Delta c$	geaddeerde waarde van de meetgrootheid

Bereken van de aldus bekomen terugvindingen de gemiddelde waarde  $\bar{T}$ , welke een maat is voor de juistheid, uitgedrukt in %. De procentuele bias kan berekend worden uit  $b_{c\ rel} = \bar{T} - 100$ .

#### 4.1.3 Evaluatie van de terugvinding en/of afwijking ten opzichte van de referentiewaarde voor verschillende monsters

Voor wat addities betreft, gelden bij deze methode dezelfde randvoorwaarden en beperkingen als beschreven onder punt 4.1.2.

Voeg aan een deelmonster van een reeds eerder geanalyseerd monster een bekende hoeveelheid van de component zo representatief mogelijk toe, waardoor de meetgrootheid met  $\Delta c$  wordt verhoogd. Analyseer dit monster met additie in dezelfde meetreeks, zoveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden als het oorspronkelijk monster. Voer in totaal 5-10 dergelijke terugvindingsanalyses uit op verschillende monsters en concentratieniveau's, er over wakend dat deze als geheel de praktijksituatie zo goed mogelijk vertegenwoordigen. Voer de verschillende analyses op monsters met additie onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden uit (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...).

Bereken voor elk van de minstens 5 experimenten de terugvinding (uitgedrukt in %) uit het analyseresultaat voor het monster zonder en het monster met toevoeging van de component (voor formule zie punt 4.1.2). Bereken van de aldus bekomen terugvindingen de gemiddelde waarde  $\bar{T}$ . De procentuele bias kan berekend worden uit  $b_{c\ rel} = \bar{T} - 100$ .

Bij deze werkwijze kunnen, naast terugvindingen bekomen via een additie-experiment, eveneens terugvindingen afgeleid uit de deelname aan 'proficiency testing' schema's, uit vergelijking van de methode t.o.v. een referentiemethode, ..., gebruikt worden. Hierbij blijft het belangrijkste uitgangspunt het gebruik van verschillende monsters, waarbij deze qua matrix en concentratieniveau het toepassingsgebied zo goed mogelijk moeten dekken.

## 4.2 Herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid

De algemene procedure voor het bepalen van de prestatiekenmerken herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid is dezelfde, met uitzondering van de analysecondities bij de experimenten (cfr. punt 2.3 en 2.4). Voor intra-reproduceerbaarheid wordt minstens de factor tijd bijkomend gevarieerd (uitvoering van de herhalingsanalyses op verschillende dagen) en voor zover relevant ook andere bronnen van variatie (analist, apparaat, kalibratie, ...). De bedoeling is om een zo goed mogelijke afspiegeling van de praktijksituatie te bekomen.

Er zijn twee klassieke werkwijzen, namelijk herhaalde analyse van hetzelfde monster en duplo-analyse van verschillende monsters (zie punt 4.2.1 en 4.2.2). Eerstgenoemde benadering heeft als nadeel dat de informatie *sensu strictu* beperkt blijft tot dat ene monster. Anderzijds geldt bij laatstgenoemde benadering in principe de beperkende voorwaarde dat óf de standaardafwijking óf de variatiecoëfficiënt niet mag afhangen van de waarde van de meetgrootheid, wat vaak eveneens tot een klein meetbereik leidt.

Indien, volgens eerstgenoemde werkwijze, de precisie slechts bij één concentratieniveau gevalideerd wordt, ligt dit bij voorkeur nabij de kritische waarde volgens de regelgeving, in het gebied tussen de typische waarden voor praktijkmonsters en deze kritische waarde. Bij onderzoek op meer dan één concentratieniveau (wat overigens voor herhaalbaarheidsonderzoek aanbevolen wordt door Eurachem) kiest men deze tenminste een factor 10 uit elkaar.

In praktijk zal een analysemethode, na ingebruikname, meestal ook opgevolgd worden aan de hand van een relevant controlemonster, zodat voor periodieke herevaluatie van de intra-reproduceerbaarheid ook de resultaten van deze eerstelijnscontrole als input gebruikt kunnen worden.

#### 4.2.1 Meervoudige analyse van hetzelfde monster

Voer op een volgens de aanbevelingen in punt 3.4 gekozen monster, desgevallend per deelgebied, minstens 5 analyses (cfr. punt 2.12) uit onder herhaalbaarheidscondities, respectievelijk intra-reproduceerbaarheidscondities. Bereken hieruit de herhaalbaarheidsstandaardafwijking  $s_r$ , respectievelijk intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking  $s_{R_i}$ , als:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$s$  = standaardafwijking, in eenheid analyseresultaat  
 $n$  = aantal analyses,  $n \geq 5$   
 $x_i$  = i-de analyseresultaat  
 $\bar{x}$  = gemiddelde van n analyseresultaten

Bij gebrek aan een geschikt monster kan eventueel gebruik gemaakt worden van een praktijkmonster waaraan een gepaste hoeveelheid van de component is geaaddeerd, dit voor zover de geaaddeerde component zoveel mogelijk op dezelfde wijze in het monster opgenomen is als de component van het praktijkmonster. Voor richtlijnen met betrekking tot additie wordt verwezen naar bijlage B.

#### 4.2.2 Duplo-analyse van verschillende monsters

Kies de grootte van het (deel)gebied zo dat redelijkerwijs mag worden verondersteld dat óf de standaardafwijking óf de variatiecoëfficiënt van de analyseresultaten niet afhangt van de waarde van de meetgrootte. Veelal neigt de spreiding ruim boven de aantoonbaarheidsgrens naar proportionaliteit en mag in dit deel van het werkgebied de variatiecoëfficiënt constant verondersteld worden. Nabij de aantoonbaarheidsgrens mag daarentegen de standaardafwijking veelal constant verondersteld worden (cfr. punt 2.10).

Gebruik monsters volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Analyseer (cfr. punt 2.12), desgevallend per deelgebied, minstens 5 verschillende monsters in duplo. Bij het herhaalbaarheidsonderzoek dienen beide analyses van een paar onder herhaalbaarheidscondities uitgevoerd te worden. De verschillende monsters worden wel bij voorkeur op verschillende dagen geanalyseerd. Bij het intra-reproduceerbaarheidsonderzoek mogen beide analyses van een paar niet op dezelfde dag uitgevoerd worden en dient het geheel gespreid te worden over tenminste evenveel dagen als het aantal monsterparen.

Als voor het betreffende meetbereik de standaardafwijking onafhankelijk mag worden verondersteld van de waarde van de meetgrootte (homogeniteit van de varianties), dan mogen de n standaardafwijkingen uit duplo's worden samengevoegd en kan  $s_r$ , resp.  $s_{R_i}$ , berekend worden als (ontwerp NEN 7777: 2001; AP 04 SG: 1998):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{2n}}$$

$s$  = standaardafwijking, in eenheid analyseresultaat  
 $n$  = aantal monsters in duplo geanalyseerd,  $n \geq 5$   
 $x_{i1}$  = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i  
 $x_{i2}$  = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i

Als voor het betreffende meetbereik de variatiecoëfficiënt onafhankelijk mag worden verondersteld van de waarde van de meetgrootte, dan mogen de  $n$  variatiecoëfficiënten uit duplo's worden samengevoegd en kan de variatiecoëfficiënt  $CV_r$ , resp.  $CV_R$ , worden berekend uit de genormaliseerde verschillen als (ontwerp NEN 7777: 2001; AP 04 SG: 1998):

$$CV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \times 100(\%)$$

$CV$  = variatiecoëfficiënt, in %

$n$  = aantal monsters in duplo geanalyseerd,  
 $n \geq 5$

$x_{i1}$  = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster  $i$

$x_{i2}$  = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster  $i$

### 4.3 Selectiviteit en robuustheid

Afzonderlijke selectiviteitsproeven zijn enkel zinvol in die gevallen waarbij de invloed onvoldoende wordt afgedekt door een ander prestatiekenmerk zoals juistheid. Experimenten hieromtrent situeren zich vaak eerder in het ontwikkelingsstadium van een analysemethode dan in het validatiestadium.

Kies om het effect van een bepaalde invloedsgrootte te onderzoeken zo mogelijk een praktijkmonster, volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Voeg aan verschillende deelmonsters een telkens toenemende hoeveelheid van de invloedsgrootte toe, zo representatief mogelijk en met minimale verdunning als gevolg. Analyseer de aldus bekomen monsters onder herhaalbaarheidscondities en bepaal de verandering van het analyseresultaat als gevolg van een verandering van de waarde van de invloedsgrootte. Al naargelang de voorkennis kan het noodzakelijk zijn om bovenvermelde proef uit te voeren in het onderste en bovenste deel van het werkgebied.

In geval er geen enkele voorkennis is met betrekking tot interferenten en er geen referentiematerialen beschikbaar zijn, kan de selectiviteit als volgt onderzocht worden:

- het analyseren van praktijkmonsters met de betreffende analysemethode en met een andere onafhankelijke analyse- of meetmethode (ander scheidings- en/of detectieprincipe);
- het analyseren van opeenvolgende, steeds grotere, verdunningen van praktijkmonsters (op voorwaarde dat de te bepalen component in voldoende hoge concentratie aanwezig is om nog in verdunning gemeten te kunnen worden).

Robuustheid is impliciet begrepen in de intra-reproduceerbaarheid, en zal meestal evenmin een specifieke validatie behoeven. De verhouding tussen intra-reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid kan worden gehanteerd als een maat voor (het gebrek aan) robuustheid. In het ideale geval zou deze verhouding 1 moeten bedragen, maar in praktijk zijn verhoudingen tot 1.5 tot 2 niet ongewoon.

Eventuele specifieke experimenten, gericht op de verandering van het analyseresultaat als gevolg van een verandering van de uitvoeringsomstandigheden, kunnen op gelijkaardige wijze opgezet worden als hierboven beschreven voor selectiviteitsonderzoek. Meestal zal het programma voor eerstelijns kwaliteitscontrole zodanig ontworpen worden dat de meest kritische variabelen, namelijk de variabelen met het grootste effect op de juistheid en precisie, expliciet gecontroleerd worden.

### 4.4 Aantoonbaarheidsgrens en bepalingsgrens

In deze procedure wordt de aantoonbaarheidsgrens (AG) geoperationaliseerd als 3 maal de standaardafwijking op laag niveau (cfr. punt 2.7) en dit onder intra-reproduceerbaarheidscondities.

Hieronder worden drie benaderingen beschreven, nl. meervoudige analyse van een praktijkmonster met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens, duplo-analyse van verschillende praktijkmonsters met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens en berekening van de signaal/ruis verhouding voor verschillende praktijkmonsters met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens.

Eerstgenoemde werkwijze is de meest klassieke maar heeft als nadeel dat de onzekerheid die het gevolg is van de aanwezigheid van interferenten in monsters, verschillende matrixeffecten en dergelijke niet gedekt wordt. Daarom kan de eigenlijke aantoonbaarheidsgrens onder praktijkomstandigheden hoger zijn. Deze beperking wordt enigszins ondervangen door de tweede werkwijze. De derde werkwijze is specifiek gericht op analysemethoden met een meting op basis van chromatografie en heeft als nadeel dat de keuze van het ruisgebied de bekomen aantoonbaarheidsgrens sterk kan beïnvloeden. Deze laatste methode brengt bovendien de mogelijke effecten van monsterheterogeniteit niet in rekening en mag enkel toegepast worden indien een homogenisatie van het volledige laboratoriummonster deel uitmaakt van de in routine gebruikelijke monstervoorbehandeling.

De bepalingsgrens wordt op dezelfde manier ingeschat, doch op basis van 6 maal de standaardafwijking.

Met de term 'gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens' (of 'laag gehalte') wordt een gehalte bedoeld dat bij voorkeur in het bereik tussen ca. 1 en 5 maal de aantoonbaarheidsgrens ligt en dat niet meer dan 10 maal de aantoonbaarheidsgrens bedraagt. Indien een parametergroep een groot aantal componenten (bijvoorbeeld >10) bevat kan het praktisch moeilijk zijn om een monster te vinden dat voor elke component ideaal is. In dergelijk geval mag voor enkele componenten van bovenvermelde beperking qua concentratiebereik afgeweken worden of mag de aantoonbaarheidsgrens geëxtrapoleerd worden uit soortgelijke componenten.

#### 4.4.1 Meervoudige analyse van een praktijkmonster met laag gehalte

Gebruik hiervoor een monster volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Analyseer het monster strikt volgens de gebruikelijke analyseprocedure (cfr. Punt 2.12). Analyseer het monster na één of meerdere dagen opnieuw, en vervolg dit totdat tenminste 5 analyseresultaten zijn verkregen. Voer de proeven zo uit dat het geheel de praktijksituatie (qua uitvoerende analisten, omgevingsomstandigheden, volgnummer in reeks, ...) weerspiegelt.

Bereken de standaardafwijking  $s_R$  uit de analyseresultaten en hieruit de aantoonbaarheidsgrens  $AG_R = 3 s_R$ .

Verhoog de waarde van de aantoonbaarheidsgrens met de gemiddelde waarde van de procedureblanco indien deze meetbaar is en een correctie voor de procedureblanco geen deel uitmaakt van de gebruikelijke analyseprocedure.

Wanneer verschillende praktijkmonsters met laag gehalte meervoudig geanalyseerd werden, wordt de hoogste van de bekomen waarden als uiteindelijke maat voor de aantoonbaarheidsgrens en bepalingsgrens, gehanteerd.

#### 4.4.2 Duplo-analyse van verschillende praktijkmonsters met laag gehalte

Gebruik monsters volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Analyseer (cfr. punt 2.12) minstens 5 verschillende monsters in duplo, voer beide analyses van een paar niet op dezelfde dag uit en spreid het geheel over tenminste evenveel dagen als het aantal monsterparen.

Bereken  $s_R$  als (cfr. punt 4.2.2):

$s_R$  = intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking, in eenheid analyseresultaat

$n$  = aantal monsters in duplo geanalyseerd,  $n \geq 5$



$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{2n}}$$

$s_R$  = intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking, in eenheid analyseresultaat

$n$  = aantal monsters in duplo geanalyseerd,  $n \geq 5$

$x_{i1}$  = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster  $i$

$x_{i2}$  = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster  $i$

Bereken hieruit de aantoonbaarheidsgrens  $AG_R = 3 s_R$ .

Verhoog de waarde van de aantoonbaarheidsgrens met de gemiddelde waarde van de procedureblanco indien een correctie voor de procedureblanco geen deel uitmaakt van de gebruikelijke analyseprocedure.

#### 4.4.3 Signaal/ruis (S/R) verhouding voor verschillende praktijkmonsters met laag gehalte

Gebruik hiervoor minstens 5 verschillende monsters, volgens de aanbevelingen in punt 3.4 en analyseer deze onder intra-reproduceerbaarheidscondities (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...). Bepaal in elk chromatogram de signaal/ruis verhouding voor de piek welke overeenstemt met de component. Hierbij wordt de piekhoogte van de component als signaal genomen. De ruishoogte dient in dezelfde eenheid uitgedrukt te worden en dient de piek-tot-piek ruis te omvatten of bij automatische dataverwerking tenminste 95% van alle ruispunten (-2s tot +2s). Als ruis wordt een gebied vlak vóór of na de piek van de component gekozen, waarin zich geen andere componentpieken (cfr. de identificatiecriteria) bevinden. De breedte van het beschouwde ruisgebied dient tenminste gelijk te zijn aan tweemaal de piekbreedte op halve hoogte van de componentpiek.

Bereken voor elk monster uit de aldus verkregen signaal/ruis verhouding en het gemeten gehalte van de component, de aantoonbaarheidsgrens voor het betreffende monster, zijnde het gehalte welk overeenkomt met een signaal/ruis verhouding van 3. Teneinde de variabiliteit in functie van analysecondities, aard van het monster en dergelijke mee in rekening te brengen, wordt de uiteindelijke aantoonbaarheidsgrens van de analysemethode gelijkgesteld aan de hoogste van de voor de verschillende monsters bekomen waarden.

Verhoog de aldus bekomen waarde van de aantoonbaarheidsgrens met de gemiddelde waarde van de procedureblanco indien een correctie voor de procedureblanco geen deel uitmaakt van de gebruikelijke analyseprocedure.

#### 4.5 Lineariteit - modelafwijking

Bij de bepaling van de alineariteit, of meer algemeen de modelafwijking ('lack-of-fit'), wordt de experimentele afwijking ten opzichte van het kalibratiemodel gekwantificeerd. Veelal betreft deze enkel het instrumentele gedeelte van de analyse. Hiervoor kunnen in praktijk de experimentele meetwaarden van een kalibratie gebruikt worden.

Leg het kalibratiemodel vast aan de hand van tenminste 6 verschillende concentratieniveau's, gespreid over het gehele werkgebied. Aanbevolen wordt om bij het validatieonderzoek eenmalig elk concentratieniveau in drievoud te meten, zodat kan nagegaan worden hoe de variantie van herhalingsmetingen varieert met de concentratie.

Voer op de bekomen resultaten een gepaste regressie-analyse uit. Indien er een proportioneel verband is tussen de variantie van herhalingsmetingen en de concentratie wordt best een gewogen regressie toegepast. Het louter gebruiken van een correlatiecoëfficiënt ter bepaling van de lineariteit wordt afgeraden omdat dit een maat is voor de correlatie, niet voor de lineariteit. Het weerhouden

kalibratiemodel moet uiteraard ook gehanteerd worden bij de verdere praktijktoepassing van de analysemethode.

Bereken de modelafwijking voor een waarde  $c$  van de meetgrootheid als:

$$\bar{d}_{c, \text{model}} = X_{c, \text{exp}} - X_{c, \text{model}}$$

met:

$X_{c, \text{exp}}$	experimentele meetwaarde of desgevallend de gemiddelde waarde van de herhalingsmetingen bij een waarde $c$ van de meetgrootheid
$X_{c, \text{model}}$	berekende meetwaarde welke volgens het kalibratiemodel bekomen wordt voor een waarde $c$ van de meetgrootheid

Zet de modelafwijkingen grafisch uit in functie van de meetgrootheid en verifieer of deze random verdeeld zijn, systematische trends wijzen op non-lineariteit. Grote procentuele afwijkingen zijn niet noodzakelijk een indicatie voor alineariteit, maar verdienen niettemin speciale aandacht omdat ze tot een slechte intra-reproduceerbaarheid en hoge meetonzekerheid kunnen leiden. Alternatief kan men de responsfactoren  $RF_c = X_c / c$  (of relatieve responsfactoren, bij gebruik van een interne standaard) uitzetten en toetsen ten opzichte van een vastgelegde eis. Meestal houdt zulke eis rekening met de aard van de bepalingsmethode.

Een tweede mogelijkheid is de kalibratiegegevens enerzijds met een lineair model en anderzijds met een kwadratisch model te evalueren (ISO 8466-1, 1990). Uit beide modellen wordt de residuele standaardafwijking  $s_{y1}$  en  $s_{y2}$  verkregen. Het verschil van de varianties  $DS^2$  wordt als volgt berekend:

$$DS^2 = (N - 2)s_{y1}^2 - (N - 3)s_{y2}^2$$

met:

$N$	het aantal concentratieniveaus ( $N \geq 6$ )
$s_{y1}^2$	residuele standaardafwijking bij lineair model
$s_{y2}^2$	residuele standaardafwijking bij kwadratisch model

het aantal vrijheidsgraden  $f$  is 1.

Vervolgens worden  $DS^2$  en de variantie van de kwadratische kalibratiefunctie aan een F-test onderworpen om na te gaan of er significante verschillen bestaan. De testwaarde,  $F_{ber}$ , wordt bekomen uit:

$$F_{ber} = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$$

Indien  $F_{ber} \leq F_{tabel}$ , dan leidt de kwadratische functie niet tot een significant beter model, met andere woorden is de kalibratiefunctie lineair.

Indien  $F_{ber} > F_{tabel}$ , dan wordt het werkgebied verkleind om een lineaire kalibratiefunctie te verkrijgen, ofwel worden de meetwaarden van monsters met de kwadratische functie geëvalueerd.

Een derde mogelijkheid, weliswaar minder fundamenteel, is de berekening van een kwadratische functie, waarna gebruik gemaakt wordt van een t-test om te beoordelen of de coëfficiënt van de kwadratische term significant afwijkt van 0.

Bij vaststelling van een niet-lineair verband wordt aanbevolen om na te gaan hoe relevant het verschil is tussen een resultaat bekomen met een lineaire functie en met een kwadratische functie. Indien dit klein is vergeleken met de meetonzekerheid kan overwogen worden om toch met de lineaire vergelijking door te gaan en de corresponderende fout mee te verrekenen in de globale meetonzekerheid.

Voor de praktische uitwerking wordt verwezen naar de voorbeelden in CMA/6/C.

#### 4.6 Werkgebied

De ondergrens van het werkgebied van een kwantitatieve analysemethode ligt in principe op of boven de bepalingsgrens en binnen het gebied waarvoor de lineariteit werd aangetoond.

Als vuistregel (streefwaarde) wordt in het kader van deze procedure vooropgesteld dat de rapportagegrens, de waarde beneden welke een component als niet kwantificeerbaar ('<') wordt gerapporteerd, hoogstens een vijfde van de toetsingswaarde of normwaarde voor de gemeten monsters bedraagt, tenzij niet haalbaar volgens de huidige stand der techniek<sup>2</sup>. Dit geldt zowel in geval de bepalingsgrens als rapportagegrens fungeert, als in geval van het systematisch gebruik van een rapportagegrens die hoger ligt dan de bepalingsgrens.

Wanneer het snijpunt van de kalibratielijns met de Y-as niet significant verschillend is van nul kan het werkgebied uitgebreid worden tot onder het concentratieniveau van de laagste kalibratiestandaard en tot de bepalingsgrens. In het andere geval wordt aanbevolen de laagste kalibratiestandaard als ondergrens van het werkgebied te beschouwen.

In bepaalde gevallen kan het aangewezen zijn om ook waarden tussen de aantoonbaarheidsgrens en de bepalingsgrens te rapporteren, omdat er wel degelijk informatie in zulke waarden kan zitten zodra over een aantal uitslagen wordt uitgemiddeld. Dergelijke werkwijze dient duidelijk te blijken uit het analyseverslag, bijvoorbeeld door de vermelding van de meetwaarden samen met de bepalingsgrens. Met betrekking tot de in eerste alinea beschreven vuistregel is het onverminderd de bepalingsgrens die aan het criterium moet getoetst worden.

In de meeste gevallen is het werkgebied tot boven het lineair gebied uit te breiden door verdunning van het monster of door minder monster in bewerking te nemen. Beperkende factoren voor de bovengrens zijn mogelijk, al naargelang de analysemethode, het optreden van geheugeneffecten, de capaciteit van bepaalde voorbereidingsstappen, ...

### 5 EISEN INZAKE VALIDATIE VAN DE ANALYSEPAKKETTEN VOOR AFVALSTOFFEN EN BODEM

Vooraleer nader in te gaan op minimale eisen, wordt het algemeen kader van de erkenning geschetst. Het uitgangspunt van de erkenningen is totaal verschillend van deze bij de accreditatie. Nochtans vormt de ISO 17025 enerzijds de basis voor de accreditatie van een laboratorium maar dient de norm tegelijk ook toegepast te worden voor de erkenning als laboratorium door de OVAM.

Het instrument 'erkenningen laboratoria' werd door de Vlaamse regering ingevoerd voor het verrichten van analyses op o.a. afvalstoffen en zij bepaalt de voorwaarden en de procedure voor de erkenning. In art. 7.1.1.1 van het Vlarea wordt het toepassingsgebied van de erkenning laboratoria voor de analyses op afvalstoffen en bodem opgesomd. Uit de tekst blijkt dat de erkenning vereist is in het kader van verschillende Vlaamse milieuwetgevingen. Deze milieuwetgevingen vermelden specifieke normen voor bepaalde parameters afhankelijk van het beoogde doel, hetzij als afvalstof (storten, verbranden, gebruik als secundaire grondstof, gebruik als compost, thermisch behandelen dierlijk afval, controle op gevaarseigenschappen) hetzij als bodem (saneren, hergebruik als bodem). De voormelde normenkaders groeperen dus verschillende parameters die weerspiegeld worden in analysepakketten. Bijlage A bevat de volledige lijst van de analysepakketten waarvoor laboratoria kunnen erkend worden, vastgelegd door de ministeriële besluiten van 28 juni 2005 en 28 juli 2006.

Voor afvalstoffen bestaan er zeer veel verschillende monstertypes zodat het onbegonnen werk is om de parameters van de normenkaders in alle afvalstoftypes te valideren. Naar aanleiding van de infonamiddag dd 28.6.2004 heeft OVAM beslist om een sterk beperkt aantal relevante monstertypes

<sup>2</sup> In voorkomend geval wordt dit in de betreffende CMA-procedure en/of in een rapport van OVAM of het referentielaboratorium duidelijk aangegeven.

over te houden per hoofdmatrix. Afhankelijk van de milieuwetgeving kunnen voor elk analysepakket 1 of meer hoofdmatrices aangeboden worden met binnen elke hoofdmatrix 1 of meer submatrices of monstertypes. Met de OVAM brief dd 6.12.2006 "ISO 17025 - eisen inzake validatie analysepakket 2.3 - waterbodemp" werd de overzichtstabel 'analysepakketten – matrices' laatst gewijzigd (cfr Bijlage B).

Voor een aantal laboratoria zullen de opgesomde monstertypes niet overeenstemmen met hun courant monsteraanbod. Vanuit het oogpunt van staalaanbod voor erkenningsaanvraag en kwaliteitsopvolging (3<sup>de</sup> lijnscontrole) is het echter niet mogelijk om met de beschikbare financiële middelen de erkenning voor analysepakketten nog verder uit te splitsen naar welbepaalde monstertypes en tegelijk aan de wettelijke bepalingen (jaarlijks aanbod en controle) te blijven voldoen. Om voormelde redenen wordt geen verdere beperking van het aantal hoofdmatrices per analysepakket toegestaan.

Omwille van voormelde randvoorwaarden zijn in de analysepakketten bepaalde parameter(s) slechts relevant voor specifieke hoofdmatrix of monstertype. Het is dan ook logisch dat de prestatiekenmerken slechts moeten afgeleid worden voor de relevante monstertypes. Bovendien kan de destructie- of analysemethode nog verschillen afhankelijk van het monstertype. Via OVAM brief dd 22.12.2005 werd deze verdere verfijning van de eisen inzake methodevalidatie en de vermelding van de te volgen analysemethode voor bepaalde parameters in monstertypes verduidelijkt. Ook nadien zijn nog aanvullingen meegedeeld. Alle verdere verfijningen per analysepakket worden gegroepeerd in Bijlage B.

Zoals meegedeeld op de infonamiddag dd 28.6.2004 gebeurt de validatie per hoofdmatrix waarbij alle relevante submatrices als monstertype worden meegenomen. Bij voorkeur selecteert het laboratorium voor een bepaald analysepakket per hoofdmatrix uit de opgesomde monstertypes minstens 5 monsters met verschillende aard/herkomst die overeenstemmen met het werkelijke monsteraanbod.

Op deze 5 reële monsters wordt de intrareproduceerbaarheid bepaald via duplo-analyses (met aparte voorbehandeling). Indien voormelde selectie niet mogelijk is, moet het laboratorium uit de opgesomde monstertypes minstens 2 reële monsters met verschillende aard/herkomst selecteren. Op elk monster wordt de analyse minstens in 5-voud uitgevoerd voor de bepaling van intrareproduceerbaarheid.

De aantoonbaarheidsgrens wordt op analoge wijze bepaald, doch met monsters met een hiervoor geschikt gehalte.

Indien de analysemethode voor een submatrix verschillend is ten opzichte van de analysemethode voor de andere submatrices of indien de prestatiekenmerken voor parameter(s) in een submatrix afwijken van deze in de andere submatrices, is een aparte validatie voor de submatrix noodzakelijk.

## 6 REFERENTIES

- Anal. Chim. Acta (1997), Hartmann et al., nr 338, p. 19-40.
- AOAC Peer Verified Methods Program – Manual on Policies and Procedures, AOAC International, Arlington VA 22201-3301, USA.
- AP 04 SG (1998), 'Accreditatieprogramma bouwstoffenbesluit, onderdeel: samenstelling grond', versie 4, juni 1998.
- EA 2/06 (1997), 'Validation of test methods - General principles and concepts' februari 1997.
- EPA (1982), 'Definition and procedure for the determination of the method detection limit', juli 1982.
- Eurachem (1998), 'The fitness for purpose of analytical methods - A laboratory guide to method validation and related topics', versie 1.0.
- Eurachem/CITAC (2000), 'Quantifying uncertainty in analytical measurement'.
- IUPAC (1995), Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods, Including Detection and Quantification Capabilities, IUPAC Recommendations 1995, Pure and Appl. Chem., 1995, 67, 1699 – 1723.

- ISO 3534-1 (1993), 'Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: Probability and general statistical terms'.
- ISO 5725-1 to -6 (1994), 'Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results'.
- ISO 8466-1 (1990), 'Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics: Part 1 – Statistical evaluation of the linear calibration function', 1st Edition 1990 (E).
- ISO 9169 (1994), 'Air quality - Determination of performance characteristics of measurement methods'.
- ISO GUM / NBN X40-001 (1995), 'Guide to the expression of uncertainty in measurement'
- NBN-ISO 8402 (1990), 'Kwaliteit: Termen en definities'.
- Ontwerp NEN 7777 (2001), 'Milieu - Prestatiekenmerken van meetmethoden', november 2001.
- Pharmaceutisch Weekblad (1992), 'Richtlijnen voor analytische validatie', van de Vaart, nr. 46, p. 1229-1235.
- RIVM (1994), 'Prestatiekenmerken voor meetmethoden. Termen, definities en testprocedures ten behoeve van het Accreditatieprogramma Normalisatie en Validatie van Milieumeetmethoden', van de Wiel et al., Rapportnr. 219101004.
- RvA SC08 (1996), 'Aanvullende criteria voor methode-validatie'.

**BIJLAGE A****ANALYSEPAKKETTEN WAARVOOR LABORATORIA KUNNEN ERKEND WORDEN****1 AANVAARDBAARHEIDSCRITERIA VOOR AFVALSTOFFEN OP STORTPLAATSEN****1.3 AANVAARDBAARHEIDSCRITERIA VOOR AFVALSTOFFEN OP STORTPLAATSEN: SAMENSTELLING EN UITLOGING ALGEMEEN**

Droogrest  
Minerale olie met GC-FID  
Oplosmiddelen (aspecifiek)  
Extraheerbare organohalogeenvverbindingen (EOX)  
Gloeiverlies  
Totaal organische koolstof (TOC)  
Steekvastheid (afschuifspanning) op plastische en cohesieve afvalstoffen

1-stapsschudproef (CMA/2/II/A.12) met bepaling in eluaat van:

- pH
- Arseen
- Barium
- Lood
- Cadmium
- Chroom totaal
- Chroom VI
- Koper
- Nikkel
- Kwik
- Zink
- Molybdeen
- Antimoon
- Seleen
- Fluoride
- Cyanide
- Chloride
- Sulfaat
- Totaal opgeloste vaste stoffen (TDS)
- Opgeloste organische koolstof (DOC)

**1.4 AANVAARDBAARHEIDSCRITERIA VOOR AFVALSTOFFEN OP STORTPLAATSEN: UITLOGING SPECIFIEK**

Dit analysepakket is een uitbreiding op het analysepakket 1.3

Kolomproef stortplaatsen via CMA/2/II/A.9.5 met bepaling in eluaat van:

- pH
- Arseen
- Barium
- Lood
- Cadmium
- Chroom totaal
- Chroom VI
- Koper



- Nikkel
- Kwik
- Zink
- Molybdeen
- Antimoon
- Seleen
- Fluoride
- Cyanide
- Chloride
- Sulfaat
- Totaal opgeloste vaste stoffen (TDS)
- Opgeloste organische koolstof (DOC)

### **1.5 AANVAARDBAARHEIDSCRITERIA VOOR AFVALSTOFFEN OP STORTPLAATSEN: INERTE AFVALSTOFFEN – SPECIFIEKE ORGANISCHE PARAMETERS**

Dit analysepakket is een uitbreiding op het analysepakket 1.3

Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (BTEXS) :  
benzeen, toluen, ethylbenzeen, xyleen, styreen

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen :  
naftaleen, benzo(a)pyreen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antraceen, chryseen,  
benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen

Fenolindex in eluaat 1-stapsschudtest

### **1.6 AANVAARDBAARHEIDSCRITERIA VOOR AFVALSTOFFEN OP STORTPLAATSEN: ASBESTAFVAL**

vrije vezel

## **2 BODEM**

### **2.1 BODEM ALGEMEEN: BODEM EN GRONDWATER**

Klei (1)

Organisch materiaal (1)

Metalen (totaalconcentraties) :  
arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel, zink, chroom VI (2)

Cyaniden :  
som vrije en niet-chlooroxideerbare cyaniden (2)

vrije cyaniden (1), niet-chlooroxideerbare cyaniden (1)

Monocyclische aromatische koolwaterstoffen :  
benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen en styreen

Alkanen (1) :  
hexaan, heptaan en octaan

Chloorkoolwaterstoffen :

dichloormethaan, trichloormethaan, tetrachloormethaan, vinylchloride, 1,1-dichloorethaan, 1,2-dichloorethaan, cis+trans-1,2-dichlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan, 1,1,2-trichloorethaan, trichlooretheen, tetrachlooretheen, monochloorbenzeen, 1,2-dichloorbenzeen, 1,3-dichloorbenzeen, 1,4-dichloorbenzeen, som trichloorbenzenen, som tetrachloorbenzenen, pentachloorbenzeen en hexachloorbenzeen

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen :

naftaleen, acenaftyleen, acenafteen, fluoreen, fenantreen, antraceen, fluoranteen, pyreen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenzo (a,h) antraceen, benzo(ghi)peryleen

Organochloorpesticiden (2) :

aldrin, dieldrin, chloordaan (cis+trans), DDT, DDE, DDD, hexachloorcyclohexaan ( $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$  - isomeer), endosulfan ( $\alpha$ ,  $\beta$  en sulfaat)

Methyl tertiair butylether

Minerale olie

EOX (1)

(1) enkel op bodem

(2) enkel op grondwater

## 2.2 UITGEGRAVEN BODEM

Dit analysepakket is een uitbreiding op het analysepakket 2.1.

Organochloorpesticiden :

aldrin, dieldrin, chloordaan (cis+trans), DDT, DDE, DDD, hexachloorcyclohexaan ( $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$  - isomeer), endosulfan ( $\alpha$ ,  $\beta$  en sulfaat)

Polychloorbifenylen (PCB)

Stenen

Bodemvreemde materialen

## 2.3 WATERBODEM

Dit analysepakket is een uitbreiding op het analysepakket 2.1.

Droogrest

TOC

EOX

OCP

PCB

Kjeldahl stikstof

Totaal fosfor

**3. SECUNDAIRE GRONDSTOFFEN****3.1 SECUNDAIRE GRONDSTOFFEN : ANORGANISCHE PARAMETERS ALGEMEEN**

Zuurtegraad  
Droogrest  
TOC  
gloeiverlies  
Stikstof  
Difosforpentoxide  
Klei

Metalen (totaalconcentratie en uitloogbare fractie via kolomtest CMA 2/II/A.9.1) :  
arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink

**3.2 SECUNDAIRE GRONDSTOFFEN : ANORGANISCHE PARAMETERS SPECIFIEK**

Metalen (uitloogbare fractie met maximale beschikbaarheidstest CMA 2/II/A.9.3 en via standtest CMA 2/II/A.9.2) :  
arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink

**3.3 SECUNDAIRE GRONDSTOFFEN : ORGANISCHE PARAMETERS ALGEMEEN**

Monocyclische aromatische koolwaterstoffen :  
benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen en styreen

Alkanen :hexaan, heptaan en octaan

Chloorkoolwaterstoffen :  
dichloormethaan, trichloormethaan, tetrachloormethaan,  
vinylchloride, 1,1-dichloorethaan, 1,2-dichloorethaan, cis+trans-1,2-dichlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan, 1,1,2-trichloorethaan, trichlooretheen, tetrachlooretheen,  
monochloorbenzeen, 1,2-dichloorbenzeen, 1,3-dichloorbenzeen, 1,4-dichloorbenzeen,  
som trichloorbenzenen, som tetrachloorbenzenen, pentachloorbenzeen en hexachloorbenzeen

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen :  
naftaleen, benzo(a)pyreen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antracene, chryseen,  
benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen

Minerale olie  
EOX

**4 GEVAARLIJKE AFVALSTOFFEN****4.2 GEVAARLIJKE AFVALSTOFFEN : ORGANISCHE PARAMETERS****4.2.2 Organochloorpesticiden (OCP)****4.2.3 Organofosforpesticiden (OPP)****4.2.5 Triazinetype herbiciden****4.2.8 Polychloorbifenylen ( PCB) 7 congenere****4.2.9 Chloorbenzenen****4.2.10 Chloorfenolen****4.3 GEVAARLIJKE AFVALSTOFFEN : ANORGANISCHE PARAMETERS**

Metalen (totaalconcentratie) :

arsen, thallium, kwik, cadmium, beryllium, barium, lood, chroom, koper, nikkel, zink, molybdeen, antimoon en seleen

Vrije cyaniden

Fluoriden

**5 COMPOST**

pH

Vocht

Organische stof

Totale stikstof

Nitrat- en ammoniakale stikstof

Geleidbaarheid

Metalen (totaalconcentratie):

lood, zink, nikkel, koper, chroom, cadmium, kwik en arsen

Steentjes, groter dan 5 mm

Graad van verontreiniging (glas, metaal, kunststoffen) groter dan 2 mm

Kiemkrachtige zaden

Fytotoxiciteit

Rijpheidsgraad

**7 EINDPRODUCTEN BIJ DE VERWERKING VAN DIERLIJK AFVAL**

Salmonella  
Enterobacteriaceae  
Clostridium perfringens

**9 SPECIFIEKE VERBRANDINGSPARAMETERS**

Droogrest  
Vlampunt  
Oplosmiddelen (aspecifiek)  
EOX  
Gloeiverlies  
Totaal organische koolstof (TOC)  
Calorische waarde  
Pentachloorfenol (PCP)  
Benzo(a)pyreen  
Chloriden  
Fluoriden  
Zwavel

Metalen (totaalconcentratie) :

cadmium, thallium, kwik, antimoon, arseen, lood, chroom, kobalt, koper, mangaan, nikkel, vanadium en tin

## BIJLAGE B

METHODEVALIDATIE VAN ANALYSEPAKKET MET  
HOOFDMATRI(X)CES EN BIJHORENDE MONSTERTYPES

## B.1 ALGEMEEN OVERZICHT PER ANALYSEPAKKET

ANALYSEPAKKET	HOOFDMATRIX	MONSTERTYPES
1 aanvaardbaarheidscriteria voor afvalstoffen op stortplaatsen	pasteuze afvalstoffen	zuiveringsslib, bagger- en ruimingsspecie
	vaste afvalstoffen	bouw- en sloopafval, shredderafval, as en slakken
2.1 bodem algemeen	bodem	bodem
	water	grondwater
2.2 uitgegraven bodem	bodem	bodem
2.3 waterbodem	pasteuze afvalstoffen	bagger- en ruimingsspecie
3 secundaire grondstoffen	pasteuze afvalstoffen	zuiveringsslib, bagger- en ruimingsspecie
	vaste afvalstoffen	bodemverbeterende middelen (excl compost), bouw- en sloopafval, as en slakken, specifiek analysepakket met gebruik als bodem/bouwstof
4 gevaarlijke afvalstoffen	olie	afgewerkte olie
	pasteuze afvalstoffen	zuiveringsslib, bagger- en ruimingsspecie
	vaste afvalstoffen	shredderafval, as en slakken
5 compost	compost	compost
7 eindproducten bij de verwerking van dierlijk afval	pasteuze afvalstoffen	dierlijk afval (vet)
	vaste afvalstoffen	dierlijk afval (meel)
9 specifieke verbrandingsparameters	olie	afgewerkte olie
	pasteuze afvalstoffen	zuiveringsslib
	vaste afvalstoffen	houtafval, as en slakken

Met de vermelding 'as en slakken' onder de hoofdmatrix 'vaste afvalstoffen' in de analysepakketten 1, 3, 4 en 9 wordt slechts één monstertype bedoeld wegens de grote gelijkenis.

## B.2 ANALYSEPAKKET 1

De parameter steekvastheid in het analysepakket 1.1 dient niet gevalideerd te worden in de hoofdmatrix 'vaste afvalstoffen' vermits de bepaling van steekvastheid enkel op pasteuze afvalstoffen relevant is.



### B.3 ANALYSEPAKKET 2.3

Het analysepakket 2.3 is de uitbreiding op het analysepakket 2.1 dat als basispakket fungeert. Bij de toetsing van de meetresultaten van bagger- en ruimingsspecie aan de normwaarden voor het gebruik als bodem dienen echter ook de parameters van het analysepakket 2.1 geanalyseerd te worden. Het watergehalte in voormelde bagger- en ruimingsspecie is doorgaans veel hoger dan in landbodem. Dit verschil kan de prestatiekenmerken voor bepaalde parameters op een significante wijze beïnvloeden. Om voormelde reden dienen voor PAK en minerale olie uit het analysepakket 2.1 eveneens de prestatiekenmerken gemeten te worden.

De analyses voor het validatie-onderzoek moeten uitgevoerd worden in een relevant concentratiegebied voor het gebruik als bodem nl toetsingskader grondverzet. Het overzicht van de relevante concentratie per parameter wordt hieronder opgesomd.

PARAMETER	RELEVANTE CONCENTRATIE	
	AANTOONBAARHEIDSGRENS	JUISTHEID/ INTRAREPRODUCEERBAARHEID
DROOGREST	geen specifieke eis	geen specifieke eis
TOC	0.3%	1.2-6%
EOX	2 ppm (indicatief)	8-20 ppm (indicatief)
OCP	per OCP = helft bepalingsgrenzen cfr overzicht Vito juni 2005	4-10 x AG of max 50 ppb
PCB	som 7 PCB 11 ppb cfr vito-studie PCB normen PCB 28; 52; 101; 118 = 1 ppb; AG PCB 153 = 2 ppb; AG PCB 138; 180 = 2.5 ppb	2-5 x AG
Kjeldahl-N	geen specifieke eis	geen specifieke eis
Totaal P	geen specifieke eis	geen specifieke eis
PAK	per PAK factor 10 < norm bijlage 8 Vlarebo (grondverzet), indien niet haalbaar tot factor 4 < norm grondverzet	per PAK in range (50-150%) rond norm bijlage 8 Vlarebo (grondverzet)
MINERALE OLIE	50 ppm	range (50-150%) rond norm bijlage 8 Vlarebo (grondverzet) 150-450 ppm

### B.4 ANALYSEPAKKET 3

De inhoud van het analysepakket 3 is zeer divers aangezien de secundaire grondstoffen zowel kunnen gebruikt worden als meststof/bodemverbeterend middel, als niet-vormgegeven en als vormgegeven bouwstof of als bodem. De samenstellingscriteria van afvalstoffen voor het Anwendungsgebiet bodem staan gedeeltelijk in Vlarebo en in Vlarebo. Om voormelde redenen zijn de opgesomde parameters in de analysepakketten niet voor alle hoofdmatrixes en submonsters even relevant. De nodige verfijningen voor de analysepakketten 3.1 en 3.3 worden in gedetailleerde tabellen weergegeven waarbij per parameter de relevante hoofdmatrix(ces) en monstertypes worden opgesomd.

#### B.4.1 Analysepakket 3.1

De parameters zuurtegraad, organische stof, stikstof en difosforpentoxide zijn supplementair opgenomen ten opzichte van de algemene samenstellingscriteria voor het Anwendungsgebiet meststof/bodemverbeterend middel. De reden is de verplichte integrale omzetting van de Europese richtlijn voor gebruik van zuiveringsslib in de landbouw (86/278/EEG van 12.6.1986) in regionale regelgeving voor het gebruik van behandeld zuiveringsslib. De methodevalidatie voor de voormelde

parameters (met uitzondering van organische stof) kan dan ook beperkt worden tot het monstertype zuiveringsslib.

Voormelde richtlijn bepaalt eveneens maximumconcentratie aan zware metalen in de bodem waarop nog zuiveringsslib mag toegepast worden. De maximumconcentratie in bodem is afhankelijk van het gehalte aan klei en organisch materiaal in de bodem. De maximumconcentraties in het zuiveringsslib zijn echter zeer streng ten opzichte van de Europese richtwaarden zodat de aanrijking in de bouwvoor slechts marginaal zal zijn. Derhalve wordt in de praktijk een landbouwgrond zelden of nooit vooraf bemonsterd en geanalyseerd met het oog op de toetsing aan de bijlage 4.2.1.D van het Vlarea. De validatie voor de parameters klei en organisch materiaal in de vaste hoofdmatrix is geen vereiste. Anderzijds is voor bagger/ruimingsspecie het gebruik als bodem de meest evidente toepassingswijze zodat bepaling van klei en organisch materiaal wel in pasteuze afvalstoffen moeten gevalideerd worden.

Voor de analyse van de parameters zuurtegraad, stikstof en difosforpentoxide op zuiveringsslib dienen respectievelijk de compostmethoden CMA/2/IV/13, CMA/2/IV/4 en CMA/2/IV/14 gebruikt te worden.

Voor de bepaling van de uitlogbare metalen via de kolomtest komen enkel de afvalstoffen voor gebruik als niet-vormgegeven bouwstof in aanmerking. Dit betekent in concreto dat enkel de volgende monstertypes relevant zijn: bagger- en ruimingsspecie, bouw- en sloopafval, as en slakken en eventueel uitgegraven bodem.

Een overzicht van de relevante hoofdmatrix(ces) en monstertypes per parameter wordt hierna gegeven.

Analysepakket 3.1			
PARAMETER	HOOFDMATRIX		MONSTERTYPES
	Pasteus	Vast	
Zuurtegraad	X		zuiveringsslib
Stikstof	X		zuiveringsslib
Difosforpentoxide	X		zuiveringsslib
Klei	X		bagger- en ruimingsspecie (gebruik als bodem)
Metalen via kolomtest	X	X	bagger- en ruimingsspecie, bouw- en sloopafval, as en slakken, uitgegraven bodem (gebruik als bouwstof)
Droogrest <sup>(1)</sup> Metalen totaal <sup>(2)</sup>	X	X	zuiveringsslib, bodemverbeterende middelen, bagger- en ruimingsspecie, uitgegraven bodem, bouw- en sloopafval, as en slakken (gebruik als meststof /bodemverbeterende middelen, als bouwstof en als bodem)
Organische stof <sup>(3)</sup>	X	X	zuiveringsslib (gebruik als meststof /bodemverbeterende middelen), bouw- en sloopafval (gebruik als bouwstof) bagger- en ruimingsspecie (als bouwstof of bodem)

- (1) De bepaling kan via verschillende CMA-methodes gebeuren i.e. CMA/2/III/A.1 en CMA/2/IV/1. Het principe van de 2 methodes (drogen bij 105°C tot constant gewicht) is gelijk. Labo kan zelf de voor haar meest aangewezen methode kiezen.
- (2) Er wordt een onderscheid gemaakt inzake ontsluitingswijze afhankelijk van het toepassingsgebied van de afvalstof. Voor het gebruik als bouwstof of als bodem wordt de totaalontsluiting (CMA/2/III/A.3) vooropgesteld. Voor het gebruik als bodemverbeterend middel wordt verwezen naar de compostmethode (CMA/2/IV/6 §4.3, §4.4 en §4.5) of voor waterige afvalstromen naar CMA/2/II/6.1 of CMA/2/II/6.2. (zie Tabel B.3.1)
- (3) voor het gebruik als bodemverbeterend middel zijn in Vlarea geen normen opgenomen enkel voor gebruik zuiveringsslib in landbouw (EU richtlijn) moet de organische stof (OS) gemeten worden maar er is geen normwaarde de keuze voor de bepaling OS via de gloeiverliesmethode voor compost of via de TOC is afhankelijk van de aard van de afvalstof (zie Tabel B.3.1)

voor het gebruik als bouwstof wordt OS genormeerd

voor bagger- en ruimingsspecie bepaling OS via TOC (conform waterbodem enkel via TOC)

voor bouw/sloopafval bepaling OS via visuele methode (CMA/2/III/A.17 ontwerp), enkel voor fijne granulaire afvalstoffen (> 85% < 4 mm) via TOC

as en slakken en uitgegraven bodem zijn weinig relevante matrixtypes voor OS-bepaling

voor gebruik als bodem

toetsing aan Vlarebo-normen die functie zijn van % klei en org materiaal

voor bagger/ruimingsspecie bepaling van OS via TOC of dichromaat

De lijst van afvalstoffen die in aanmerking komen voor gebruik in of als meststof of bodemverbeterend middel (Vlarea bijlage 4.1 afdeling 1) bevat afvalstoffen met zeer verschillende fysische en chemische samenstelling (Tabel B.4.1).

Voor afvalstoffen die qua gehalten aan organische stof, vergelijkbaar zijn met compost, kan bij ontsluiting met de bom een explosiegevaar optreden. Voor deze afvalstoffen is destructiemethode voor compost een betere oplossing. Voor waterige afvalstromen is de ontsluitingswijze voor water de aangewezen methode.

Voor afvalstoffen is de TOC de standaardmethode. Uitzondering op deze regel zijn terug de afvalstoffen die qua gehalten aan organische stof, vergelijkbaar zijn met compost. Voor deze afvalstoffen is de gloeiverliesmethode toegelaten.

Tabel B.4.1: Methoden destructie en organisch materiaal voor secundaire grondstoffen –  
aanwending meststof/bodemverbeteraar

#### DESTRUCTIE ZWARE METALEN

symbool C – CMA/2/IV/6 §4.3, §4.4 of §4.5 cfr compost

symbool A – CMA/2/II/A.6.1 en CMA/2/II/A.6.2

#### BEPALING ORGANISCH MATERIAAL

GLOEIVERLIES – CMA/2/IV/3 cfr compost

TOC – CMA/2/II/A7 cfr afvalstof

(TOC) –geringe relevantie

BENAMING AFVALSTOF	HERKOMST EN OMSCHRIJVING	DESTRUCTIE ZWARE METALEN	ORGANISCHE STOF
Schuimaarde van suikerfabrieken	Suikerfabriek verkregen bij de suikerraffinage en dat hoofdzakelijk bestaat uit calciumcarbonaat, organische stof en water	C	TOC
Kalkas	branden van kalksteenrots asrest die als hoofdbestand-deel calciumoxide bevat en eventueel calciumhydroxide en calciumcarbonaat	C	(TOC)
Calciumsulfaat	verkregen bij de fosfor- en/of citroenzuurproductie en die gehydrateerd calciumsulfaat bevat	C	(TOC)
Afgeogste champignoncompost	Champignonkwekerij Organische voedingsbodem die overblijft na het telen van kampernoeljes	C	GLOEIVERLIES
Compost van boomschors	vergunde inrichting voor de compostering van schorsafval dat vrijkomt bij het ontschorsen van bomen	C	GLOEIVERLIES
Vinasse, vinasse-extract, vinassekali en chicoreivinasse	gistfabriek stroopachtig residu bekomen uit uitgegiste melasse, extract verkregen uit vinasse door toevoeging van ammoniumsulfaat of bekomen tijdens de productie van inuline	C	GLOEIVERLIES

BENAMING AFVALSTOF	HERKOMST EN OMSCHRIJVING	DESTRUCTIE ZWARE METALEN	ORGANISCHE STOF
Vismeel, diermeel, verenmeel, beendermeel, wol, visperswater, stoffen van de bewerking van vellen, galaliet in poeder, hoornmeel, ledermeel, bloedmeel of andere toe te laten stoffen van dierlijke oorsprong,	erkende of geregistreerde verwerkingsinrichting voor dierlijk afval, met inbegrip van bloed	C	GLOEIVERLIES
Gedroogd cacao-, tabak en koffieafval	genotmiddelenindustrie verkregen bij de verwerking van cacao- en koffiebonen en tabak en de bereiding van theobromine uit cacao-afval onder toevoeging van kalk	C	GLOEIVERLIES
Neergeslagen dubbelzout van kaliumsulfaat en calciumsulfaat (in geval van toevoeging van een magnesiumzout aangevuld met "met magnesiumzout")	industriële citroenzuurproductie bekomen uit spoeling van citroenzuur	C	(TOC)
Meel van oliekoeken	winning plantaardige oliën bekomen door winning van olie door persing van oliehoudende zaden	C	GLOEIVERLIES
Moutscheuten	mouterij	C	GLOEIVERLIES
Behandeld zuiveringslib	zie artikel 1.1.1. § 2 52°	C	TOC
Kalkhoudend slib	waterbehandeling verkregen bij de bereiding van drinkwater of proceswater uit ruwwater	C	(TOC)
GFT- en groencompost	vergunde inrichting voor de compostering of vergisting van groenten-, fruit- en tuinafval (GFT) met maximaal 25 % organisch-biologische bedrijfsafvalstoffen of van organisch afval dat vrijkomt in tuinen, plantsoenen, parken en langs bermen	C	GLOEIVERLIES

BENAMING AFVALSTOF	HERKOMST EN OMSCHRIJVING	DESTRUCTIE ZWARE METALEN	ORGANISCHE STOF
Compost of digestaat van organisch-biologische bedrijfsafvalstoffen	vergunde inrichtingen voor de compostering of vergisting van organisch-biologische bedrijfsafvalstoffen al dan niet in combinatie met dierlijke mest	C	GLOEIVERLIES
Filterkoek	voedingsnijverheid verkregen bij de filtratie van levensmiddelen op anorganische filtermedia (diatomeeënaarde, perliet, bleekaarde...)	C	TOC
Gehydrolyseerd eiwit voor meststof	aromaproductie bekomen door hydrolyse van eiwitten	C	GLOEIVERLIES
Slib van natuursteen-bewerking	bekomen door het verzagen, slijpen en polijsten van kalkhoudende natuursteen	C	(TOC)
Filterkoek van de fermentatie	Fermentatieindustrie verkregen bij de vergisting	C	GLOEIVERLIES
Kalimoederloog	methionine-productie vloeibare stof waarbij kalium als kaliumcarbonaat en kaliumbicarbonaat voorkomt	A	(TOC)
Oplossing bevattende ammoniumchloride	glycine-productie verkregen bij de bereiding van het aminozuur glycine	A	(TOC)
Gemalen staalslakken	staalnijverheid calciumsilikofosfaten voortkomend van de behandeling van gietijzer	C	(TOC)
Gedroogde en gemalen anorganische kalkrijke voedingsresten	afkomstig van een vergunde verwerkingsinrichting van selectief ingezamelde eierschalen, schaaldieren, ...	C	(TOC)
Vlasstof, graanstof	vlasindustrie, graanindustrie	C	GLOEIVERLIES
Mest	afkomstig van dieren die niet als vee worden beschouwd volgens het mestdecreet en niet van proefdieren	C	GLOEIVERLIES
Gesteriliseerd en gedroogd mengsel van zuiverings-slib, dierlijk afval en dierlijke mest	erkende of geregistreerde verwerkingsinrichting voor dierlijk afval, met inbegrip van bloed	C	GLOEIVERLIES



**B.4.2 Analysepakket 3.2**

Het analysepakket 3.2 bevat slechts 2 mobiliteitstesten om de uitloogbaarheid van 8 zware metalen uit een vormgegeven bouwstof te testen. Bijgevolg zijn enkel de vaste monstertypes relevant die als of in V-bouwstof kunnen aangewend worden. Het gebruik van pasteuze afvalstoffen zoals bagger- en ruimingsspecie in vormgegeven bouwstoffen is slechts hypothetisch en daarom wordt deze hoofdmatrix uitgesloten.

Van de vaste hoofdmatrix komen enkel de monstertypes met bouwkundige eigenschappen als of in vormgegeven bouwstoffen in aanmerking met name bouw- en sloopafval, as en slakken en uitgegraven bodem. In de praktijk is echter enkel het monstertype 'as en slakken' relevant. Wegens deze beperking is hiervoor geen tabel opgemaakt.

**B.4.3 Analysepakket 3.3**

De bepaling van de parameters dient op zeer diverse afvalstoffen te gebeuren dus zowel op een pasteuze of vaste hoofdmatrix.

De chloorhoudende koolwaterstoffen (chloorbenzenen, chlooralkanen en chlooralkenen) worden zowel genormeerd voor het toepassingsgebied "meststof/bodemverbeterend middel" als voor het toepassingsgebied 'bodem'. De relevante monstertype worden beperkt tot zuiveringsslib, bodemverbeterende middelen (excl compost), bagger- en ruimingsspecie.

Vermits 'uitgegraven bodem' in analysepakket 3 enkel relevant is in het kader van het gebruik als bouwstof en de voormelde chloorhoudende KWS niet genormeerd zijn, is dit monstertype niet bruikbaar voor de methodevalidatie.

De parameter PCB is wel genormeerd voor de secundaire grondstoffen maar de erkenning wordt via specifiek analysepakket 4.2.8 ondervangen.

Een overzicht van de relevante hoofdmatrix(ces) en monstertypes per parameter wordt hieronder gegeven.

<b>Analysepakket 3.3</b>			
<b>PARAMETER</b>	<b>HOOFDMATRIX</b>		<b>MONSTERTYPES</b>
	Pasteus	Vast	
MAK, PAK, alkanen, EOX en minerale olie	X	X	zuiveringsslib, bagger- en ruimingsspecie, bodemverbeterende middelen (excl compost), bouw- en sloopafval, as en slakken, uitgegraven bodem
Cl-KWS	X	X	zuiveringsslib, bodemverbeterende middelen (excl compost), bagger- en ruimingsspecie

**B.4.4 Analysepakketten 4.2 en 4.3**

Vermits elk oliehoudend afval als gevaarlijk wordt aangeduid in de Europese afvalstoffenlijst is de validatie van alle parameters (inclusief de anorganische parameters) in de matrix olie niet noodzakelijk. Voor de parameter PCB is validatie in matrix olie wel aangewezen vermits in de milieuvergunning van een meeverbrandingsinstallatie voor gevaarlijke afvalstoffen een maximumgehalte kan opgelegd worden.

Voor de overige parameters van de analysepakketten 4.2 en 4.3 moeten de meetmethodes gevalideerd worden zowel in pasteuze als vaste matrices.

#### B.4.5 Analysepakket 9

Vermits de nieuwe inhoud van het analysepakket 9 het resultaat is van de aanvulling van specifieke verbrandingsparameters (ex pakket 8) met specifieke parameters op afgewerkte olie (ex pakket 6.1 en 6.2) en tevens nieuwe parameters bijgekomen zijn door de wijziging van VLAREM II is een differentiatie van parameters naar hoofdmatrices en submatrices noodzakelijk.

De parameters "vlampunt en oplosmiddelen (aspecifiek)" moeten enkel in de matrix 'olie' geanalyseerd worden zodat de validatie voor beide parameters kan beperkt blijven tot het monstertype olie. De parameters 'gloeiverlies en TOC' zijn geen relevante of genormeerde parameters voor de matrix 'olie' zodat zij niet op het monstertype olie moeten gevalideerd worden.

Gloeiverlies en TOC zijn belangrijke parameters voor de karakterisatie van verbrandingsresiduen (Vlarem II normen). Beide parameters zijn ook in zuiveringsslib relevant om na te gaan of minstens 50% brandbare stoffen aanwezig zijn. Voor houtafval zijn deze 2 parameters vanuit milieuoogpunt echter niet relevant.

De parameter "benzo(a)pyreen" moet cfr VLAREM II enkel gemeten worden om te verifiëren of houtafval voldoet aan de richtwaarden voor niet-verontreinigd behandeld houtafval. In de matrix 'vaste afvalstof' moet de parameter B(a)p dus enkel in het monstertype 'houtafval' gevalideerd worden.

Voor de parameter PCP kan in de milieuvergunning van een meeverbrandingsinstallatie voor gevaarlijke afvalstoffen een maximumgehalte opgelegd worden. Vermits deze parameter momenteel in geen enkel milieuvergunning voor de meeverbranding is opgenomen en er evenmin een gevalideerde CMA-methode voor PCP-bepaling in andere afvalstoffen dan houtafval bestaat, dient de parameter PCP voorlopig enkel in het monstertype 'houtafval' gevalideerd te worden (cfr richtwaarden houtafval).

Droogrest is een relevante parameter voor alle monstertypes (voor matrix olie is het watergehalte relevant).

De parameters (cal waarde, F, Cl, S, metalen en EOX) zijn specifiek gericht naar de controle van de input voor verbranding met het oog op de bedrijfsvoering en de meetfrequentie van de emissieparameters. Het monstertype 'as en slakken' kan geschrapt worden. Voor de calorische waarde is de bepaling van de aantoonbaarheidsgrens niet relevant vermits de toetsingswaarde minstens 5 MJ/kg bedraagt.

Analysepakket 9				
PARAMETER	HOOFDMATRIX			MONSTERTYPES
	olie	pasteus	vast	
Vlampunt	X			Olie
Oplosmiddelen (aspecifiek)	X			Olie
Gloeiverlies		X	X	Zuiveringsslib, as en slakken
TOC		X	X	Zuiveringsslib, as en slakken
Benzo(a)pyreen, PCP			X	houtafval
Droogrest	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval, as en slakken
Calorische waarde	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval
Chloriden Fluoriden Zwavel	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval
Metalen	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval
EOX	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval

## BIJLAGE C

### RICHTLIJNEN MET BETREKKING TOT ADDITIE

#### C.1 ALGEMENE RICHTLIJNEN VOOR ADDITIE

De additie van de component gebeurt proportioneel. Er wordt optimaal tussen 50% en 200% van de in het oorspronkelijk monster aanwezige hoeveelheid toegevoegd.

Het concentratieverschil dient voldoende groot te zijn in verhouding tot de beoogde meetonzekerheid, zonder evenwel de gelijkenis met praktijkmonsters in het gedrang te brengen.

De additie dient zodanig te gebeuren dat er minimale verdunning van het monster (behoud van matrix) optreedt. De verdunning bedraagt bij voorkeur niet meer dan 1% (m/m, v/v of v/m).

De additie dient zodanig uitgevoerd te worden dat de meetonzekerheid op het monster en het geaddeerd monster vergelijkbaar blijven (met behulp van voldoende betrouwbare standaardoplossing, ...).

#### C.2 SPECIFIEKE RICHTLIJNEN VOOR ADDEREN VAN VERSCHILLENDE MATRICES VOOR ORGANISCHE PARAMETERS

##### C.2.1 Adderen aan vaste materialen

###### C.2.1.1 Matig vluchtige verbindingen

Afhankelijk van de grootte van de hoeveelheid materiaal, die voor de bepaling ingezet moet worden, moet een volume (ongeveer een tiende van het monstervolume) van een polair oplosmiddel (methanol, 2-propanol, aceton, ...) met een gekende hoeveelheid van te bepalen componenten, worden toegevoegd. Breng deze hoeveelheid niet op één plaats aan maar verdeel over het materiaal. Homogeniseer het monster en laat het oplosmiddel gedurende een voldoende lange tijd aan de lucht verdampen (bijvoorbeeld een nacht). Homogeniseer het monster opnieuw.

###### C.2.1.2 Vluchtige verbindingen

Breng een hoeveelheid materiaal in een recipiënt en voeg de hoeveelheid oplosmiddel toe die voor de extractie/ontsluiting nodig is. Voeg vervolgens een gekende, kleine hoeveelheid (< 1 % v/v) van een oplossing met componenten toe. Deze oplossing dient met hetzelfde oplosmiddel aangemaakt te zijn als deze die voor de extractie/ontsluiting wordt gebruikt. Sluit de recipiënt af, homogeniseer en laat gedurende een voldoende lange tijd inwerken (bijvoorbeeld een nacht). Homogeniseer het monster opnieuw.

##### C.2.2 Adderen aan vloeistoffen

###### C.2.2.1 Waterige oplossingen

Indien de componenten voldoende goed oplossen in water (bijv. fenolen, polaire pesticiden, ...) wordt in het monster een klein volume (< 0,1 % v/v) met een gekende hoeveelheid van de te

bepalen stoffen gebracht. Deze stoffen dienen opgelost in een met water mengbaar oplosmiddel (methanol, 2-propanol, aceton, ...). Homogeniseer het monster.

Indien het componenten betreft die niet goed in water oplossen, brengt men in het geval van een vloeistof/vloeistof extractie eerst het monster over naar een scheitrechter en voert men nadien de additie (< 0,1 % v/v) uit. Wederom zijn de componenten in een met water mengbaar oplosmiddel opgenomen. Spoel de monsterrecipiënten na met het voor de extractie te gebruiken oplosmiddel.

Een andere mogelijkheid is het toevoegen van een additief waarmee de apolaire componenten in de matrix worden gehouden (bijvoorbeeld: 2-propanol, detergents, ...). In dit geval kan men werken zoals voor polaire verbindingen aangegeven.

#### **C.2.2.2 Olie**

Voeg aan een gekende hoeveelheid materiaal een kleine hoeveelheid (< 0,1 % v/v) oplossing toe met daarin de te bepalen componenten. Gebruik een oplosmiddel dat goed mengbaar is met de te onderzoeken olie (2-propanol, aceton, hexaan, ...). Homogeniseer het monster.

## BIJLAGE D

## MINIMALE EISEN MET BETREKKING TOT BEPALINGSGRENZEN

De erkende laboratoria en de VITO hebben in het kader van de ISO 17025 prestatiekenmerken afgeleid voor de analyseparameters die onder de erkenning vallen. Door de VITO werden deze verzameld en verwerkt. Er is bij de verwerking vanuit gegaan dat deze data eveneens de monstervoorbehandeling omvatten. Bij het afleiden van de prestatie-eisen werd geëvalueerd wat in het kader van de wetgeving vereist is en wat analytisch haalbaar is. De resultaten werden besproken in de werkgroep anorganische parameters.

Indien bij de analyse de minimale bepalingsgrens niet kan gehaald worden, moeten aanpassingen aan de analysegang ervoor zorgen dat de minimale bepalingsgrens toch bereikt wordt. Deze aanpassingen worden op het analyserapport vermeld. Als de minimale bepalingsgrens ondanks de aanpassingen niet kan gehaald worden, wordt de verhoogde bepalingsgrens gerapporteerd samen met de doorgevoerde aanpassingen.

Parameterpakket 1.3: pasteus en vast						
Parameter	Eenheid	Norm-waarde	1/5 norm	1/2 norm	Bepalings-grens	
Droogrest	m/m%				niet relevant	
Minerale olie met GC-FID						
Oplosmiddelen (aspecifiek)						
EOX						
Gloeiverlies	m/m % ds	10%			niet relevant	
Totaal organische koolstof (TOC)	m/m% C ds	3%			1%	
Steekvastheid					niet relevant	
1-stapsschudproef (CMA/2/II/A.12) met bepaling in eluaat van:						
						in mg/kg ds bij L/S 10
pH	-				niet relevant	niet relevant
Arseen	µg/l	50	10	25	15	0,15
Barium	µg/l	2000	400	1000	400	4
Lood	µg/l	50	10	25	20	0,2
Cadmium	µg/l	4	0,8	2	1,5	0,015
Chroom totaal	µg/l	50	10	25	10	0,1
Chroom VI	µg/l	500	100	250	100	1
Koper	µg/l	200	40	100	40	0,4
Nikkel	µg/l	40	8	20	10	0,1
Kwik	µg/l	1	0,2	0,5	0,5	0,005
Zink	µg/l	400	80	200	100	1
Molybdeen	µg/l	50	10	25	15	0,15
Antimoon	µg/l	6	1,2	3	3	0,03
Seleen	µg/l	10	2	5	5	0,05
Fluoride	mg/l	1	0,2	0,5	0,2	2
Cyanide	mg/l	1	0,2	0,5	0,2	2
Chloride	mg/l	80	16	40	20	200
Sulfaat	mg SO <sub>4</sub> /l	100	20	50	20	200
Totaal opgeloste vaste stoffen (TDS)	mg/l	400	80	200	100	1000
Opgeloste organ. koolstof (DOC)	mg/l	50	10	25	10	100

Parameterpakket 3.1: pasteus en vast						
Parameter	Eenheid	Norm	1/5 norm	1/2 norm	Bepalingsgrens	
Zuurtegraad					niet relevant	
Droogrest	gew% op ds				niet relevant	
Organische stof (=gloeiverlies)	gew% op ds				niet relevant	
Stikstof	gew% N op ds				niet relevant	
Difosforpentoxide	% P2O5 op ds				niet relevant	
Organische stof (=TOC)	m/m%	1%			1%	
Klei	m/m%	2%			2%	
<b>Metalen (totaalconcentratie)</b>						
Arseen	mg/kg ds				niet relevant	
Cadmium	mg/kg ds				niet relevant	
Chroom	mg/kg ds				niet relevant	
Koper	mg/kg ds				niet relevant	
Kwik	mg/kg ds				niet relevant	
Lood	mg/kg ds				niet relevant	
Nikkel	mg/kg ds				niet relevant	
Zink	mg/kg ds				niet relevant	
<b>Uitloogbaarheid metalen (kolomtest CMA/2/II/A.9.1 bij L/S=10 l/kg ds)</b>						
	Norm	Norm	1/5 norm	1/2 norm	Bepalingsgrens	Bepalingsgrens
	mg/kg ds	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/kg ds
Arseen	0,8	80	16	40	15	0,15
Cadmium	0,03	3	0,6	1,5	1,5	0,015
Chroom	0,5	50	10	25	10	0,1
Koper	0,5	50	10	25	10	0,1
Kwik	0,02	2	0,4	1	0,5	0,005
Lood	1,3	130	26	65	20	0,2
Nikkel	0,75	75	15	37,5	15	0,15
Zink	2,8	280	56	140	50	0,5



Parameterpakket 9: specifieke verbrandingsparameters							
Parameter	Eenheid	Norm	Bepalingsgrens olie	Bepalingsgrens pasteus	Bepalingsgrens as/slakken	Norm hout	Bepalingsgrens hout
Watergehalte	m/m %		niet relevant	niet relevant	niet relevant		niet relevant
Vlampunt	°C	(> 55°C)	25°C	nvt	nvt		nvt
Gloeiverlies	m/m% ds	5	nvt	niet relevant	niet relevant		nvt
TOC	m/m%C ds	3	nvt	1%	1%		nvt
Oplosmiddelen (aspecifiek)							
EOX							
Calorische waarde	mg/kg ds		niet relevant	niet relevant	nvt		niet relevant
Chloriden	mg/kg ds	1%	150	150	nvt	600	150
Fluoriden	mg/kg ds		40	40	nvt	30	10
Zwavel	mg/kg ds		100	100	nvt		100
<b>Metalen (totaalconcentratie)</b>							
Cadmium	mg/kg ds		5	5			
Thallium	mg/kg ds		20	20			
Kwik	mg/kg ds		0,5	0,5			
Antimoon	mg/kg ds		20	20			
Arseen	mg/kg ds		20	20		2	1
Lood	mg/kg ds		20	20		90	10
Chroom	mg/kg ds		20	20		30	5
Kobalt	mg/kg ds		20	20			
Koper	mg/kg ds		20	20		20	5
Mangaan	mg/kg ds		20	20			
Nikkel	mg/kg ds		20	20			
Vanadium	mg/kg ds		20	20			
Tin	mg/kg ds		20	20			
nvt niet van toepassing							

## BIJLAGE E

## MINIMALE EISEN MET BETREKKING TOT MEETONZEKERHEDEN

De erkende laboratoria en de VITO hebben in het kader van de ISO 17025 meetonzekerheden afgeleid voor de analyseparameters die onder de erkenning vallen. Door de VITO werden deze verzameld en verwerkt. Er is bij de verwerking vanuit gegaan dat deze data eveneens de monstervoorbehandeling omvatten.

De resultaten werden besproken in de overeenkomstige werkgroepen.

Parameterpakket 1.3: pasteus en vast		
Parameter	U (%)	
Droogrest	10%	
Minerale olie met GC-FID		
Oplosmiddelen (aspecifiek)		
EOX		
Gloeiverlies	30%	
Totaal organische koolstof (TOC)	30%	
Steekvastheid		
<b>1-stapsschudproef (CMA/2/II/A.12) met bepaling in eluaat van:</b>		
pH	10%	
Arseen	50%	
Barium	50%	
Lood	50%	
Cadmium	50%	
Chroom totaal	50%	
Chroom VI	50%	
Koper	50%	
Nikkel	50%	
Kwik	50%	
Zink	50%	
Molybdeen	50%	
Antimoon	50%	
Seleen	50%	
Fluoride	50%	
Cyanide	50%	
Chloride	50%	
Sulfaat	50%	
Totaal opgeloste vaste stoffen (TDS)	50%	
Opgeloste organ. koolstof (DOC)	50%	

<b>Parameterpakket 3.1: pasteus en vast</b>		
<b>Parameter</b>	<b>U (%)</b>	
Zuurtegraad	10%	
Droogrest	10%	
Organische stof (=gloeiverlies)	30%	
Stikstof	30%	
Difosforpentoxide	30%	
Organische stof (=TOC)	30%	
Klei	30%	
<b>Metalen (totaalconcentratie)</b>		
Arseen	50%	
Cadmium	50%	
Chroom	50%	
Koper	50%	
Kwik	50%	
Lood	50%	
Nikkel	50%	
Zink	50%	
<b>Uitloogbaarheid metalen (kolomtest CMA/2/II/A.9.1 bij L/S=10 l/kg ds)</b>		
Arseen	70%	
Cadmium	70%	
Chroom	70%	
Koper	70%	
Kwik	-	
Lood	70%	
Nikkel	70%	
Zink	70%	

<b>Parameterpakket 9: specifieke verbrandingsparameters</b>		
<b>Parameter</b>	<b>U (%)</b>	
Watergehalte	10%	
Vlampunt	10%	
Gloeiverlies	30%	
TOC	30%	
Oplosmiddelen (aspecifiek)		
EOX		
Calorische waarde	30%	
Chloriden	30%	
Fluoriden	50%	
Zwavel	50%	
<b>Metalen (totaalconcentratie)</b>		
Cadmium	50%	
Thallium	50%	
Kwik	50%	
Antimoon	50%	
Arseen	50%	
Lood	50%	
Chroom	50%	
Kobalt	50%	
Koper	50%	
Mangaan	50%	
Nikkel	50%	
Vanadium	50%	
Tin	50%	