

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 TOEPASSINGSGBIED 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, **dunne fractie digestaat...**)
- organische vloeistoffen (afgewerkte olie, ...)

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

- vaste afvalstoffen (bouw- en sloopafval, as en slakken, shredderafval, houtafval, **compost**, ...)

- pasteuze afvalstoffen (zuiveringsslib, bagger- en ruimingsspecie, dierlijk vetafval, **dikke fractie digestaat, ...**)
- ~~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 hoofdmatrixes of parameters. Afspraken in verband met de nodige methodevalidatie per analysepakket voor de hoofdmatrix(es) 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 gelijk zijn (bijv. geaddede 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

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):

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

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

gerapporteerd, hoogstens een vijfde van de toetsingswaarde of normwaarde voor de gemeten monsters bedraagt, tenzij niet haalbaar volgens de huidige stand der techniek². 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 kalibratielijn 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 ~~VLARELbis 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 Verschillende Vlaamse milieuwetgevingen vermelden specifieke normen voor bepaalde parameters afhankelijk van het beoogde doel, hetzij als afvalstof (storten, verbranden, gebruik als secundaire grondstof, gebruik als compost, hetzij als grondstof (bodemverbeterend middel, bouwstof, bodem) thermisch behandelen dierlijk afval, controle op gevaarseigenschappen) hetzij als bodem (saneren, gebruik als bodem, bouwkundig bodemgebruik).~~ De voormelde normenkaders groeperen dus verschillende parameters die weerspiegeld worden in analysepakketten. Bijlage A bevat de volledige lijst van de pakketten waarvoor laboratoria kunnen erkend worden, vastgelegd door ~~de ministeriële besluiten van 28 juni 2005 en 28 juli 2006 VLARELbis.~~

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

