

Kwaliteitseisen voor analysemethoden

INHOUD

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Doel en toepassingsgebied | 3 |
| 2 | Kwaliteitsopvolging van de monstervoorbehandeling | 3 |
| 3 | Kwaliteitseisen voor de anorganische parameters (CMA Deel 2) | 3 |
| 4 | Kwaliteitseisen voor de organische parameters (CMA Deel 3) | 6 |
| 5 | Kwaliteitseisen voor de bacteriologische parameters bepaald op afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten (CMA Deel 4) | 15 |
| 6 | Referenties | 16 |

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/6/D van **november 2019**.

Een analyse van een monster omvat het zo getrouw mogelijk uitvoeren van een volledige reeks stappen in het laboratorium van de gebruikelijke monstervoorbehandeling (deelmonsterneming, ...) tot en met de meting en berekening. Het kwaliteitssysteem dient elk van deze stappen te omvatten.

De kwaliteitseisen voor de meting, opgenomen in deze procedure, zijn algemeen toepasbaar voor de bepaling van diverse chemische parameters in grondwater, bodem, afvalstoffen en andere materialen in uitvoering van het Bodemdecreet en het Materialendecreet. Voor de kwaliteitseisen bij de bepaling van organische parameters werden criteria vastgelegd die voor alle procedures beschreven onder CMA deel 3 van toepassing zijn. Voor de kwaliteitseisen bij de bepaling van anorganische parameters (CMA deel 2) werden in deze procedure algemene richtlijnen vastgelegd. Bijkomend kunnen voor een welbepaalde anorganische parameter specifieke/bijkomende eisen worden voorgeschreven in de betreffende procedure.

De kwaliteitseisen voor bacteriologische parameters opgenomen in deze procedure, zijn toepasbaar op afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten: vaste fracties (beendermeel, verenmeel, bloedmeel, ...) en vloeibare fracties (vet). Deze kwaliteitseisen zijn van toepassing voor de procedure beschreven onder CMA deel 4.

2 KWALITEITSOPVOLGING VAN DE MONSTERVORBEHANDELING

De kwaliteitsopvolging van de monstervoorbehandeling kan bv. een duplo analyses omvatten op een aantal parameters en/of het droge stof gehalte. Hiervoor worden na de monstervoorbehandeling 2 deelmonsters genomen die het volledige analysetraject doorlopen.

3 KWALITEITSEISEN VOOR DE ANORGANISCHE PARAMETERS (CMA DEEL 2)

(1) Lineariteit

- Het kalibratiemodel (lineair of kwadratisch) wordt vastgelegd bij de validatie en dient periodiek gecontroleerd te worden volgens één van de volgende procedures:
 - Minstens halfjaarlijks controle van het kalibratiemodel en bij elke ernstige instrumentele ingreep, of
 - Controle van de residuele standaard afwijkingen bij de lineaire/kwadratische regressie analyse, enkel van toepassing indien het volledige meetgebied wordt gekalibreerd.

(2) Gevoeligheid

- Minstens bij het begin van elke meetreeks dient de toestelgevoeligheid gecontroleerd te worden. Het toestel moet voldoende gevoelig zijn en blijven om de rapportagegrens te kunnen halen. De toegepaste procedure mag ingevuld worden door het laboratorium.

Bv. Ionenchromatografie, spectrofotometrie: oppervlakte van een welbepaalde parameter

(3) Kalibratie

- Indien de kalibratie gebeurt dmv een kalibratierechte worden bij elke meetreeks minstens 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd (eventueel inclusief nul) en verspreid over het lineair gebied. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend waarbij de correlatiecoëfficiënt minstens 0.995 bedraagt. Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden, maar niet het laagste punt, en dienen er minstens 4 punten behouden te worden. Verwijdering van het hoogste kalibratiepunt, resulteert in een inperking van het kalibratiegebied. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 10% bedragen (met uitzondering van punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens). De afwijking van het punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens mag maximaal 25% afwijken van de rechte.
- Indien de rapportagegrens lager is dan de $\frac{1}{2}$ van de laagste concentratie van de kalibratie oplossing (verschillend van nul) dient een bijkomende controle te worden uitgevoerd op het niveau van de rapportagegrens. De afwijking van het punt op niveau van de rapportagegrens mag maximaal 25% afwijken van de theoretische waarde.
- Indien niet aan één van de criteria wordt voldaan, zal een nieuwe kalibratie worden opgesteld al dan niet met nieuwe kalibratieoplossingen.

Opmerking: Standaardoplossingen worden aangemaakt in een vergelijkbaar medium (bv. zuur, H₂O,...) als de monsters.

Opmerking: De toegestane afwijking dient steeds te worden vastgelegd in relatie met de meetonzekerheid. Bij kleine meetonzekerheden is de toegestane afwijking kleiner.

- Indien bij validatie gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kan een kwadratische curve gebruikt worden voor de kalibratie.
- Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden, maar niet het laagste punt, en dienen er minstens 5 punten (verschillend van de oorsprong) behouden te worden. Verwijdering van het hoogste kalibratiepunt, resulteert in een inperking van het kalibratiegebied. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 10% bedragen (met uitzondering van punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens). De afwijking van het punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens mag maximaal 25% afwijken van de rechte.
- Indien niet aan één van de criteria wordt voldaan, zal een nieuwe kalibratie worden opgesteld al dan niet met nieuwe kalibratieoplossingen.

Opmerking: De toegestane afwijking dient steeds te worden vastgelegd in relatie met de meetonzekerheid. Bij kleine meetonzekerheden is de toegestane afwijking kleiner.

- Indien mogelijk, de kalibratielijnen niet door de oorsprong forceren.
- Na de kalibratie worden volgende oplossingen gemeten en gecontroleerd:
 - Procedure- en/of kalibratieblanco-oplossing: de blanco meetwaarde is kleiner dan de helft van de rapporteergrens of max. 10% van de meetwaarde, afhankelijk van wat hoogste is van de beiden;
 - Onafhankelijke controlestandaard en/of driftcontrole: de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde.

- De kalibratiecurve wordt geverifieerd op het einde van elke meetreeks door analyse van de drift controle. De gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde.
- Bij elke reeks monsters wordt een procedureblanco meegenomen. De procedureblanco doorloopt de volledige analysecyclus. De waarde van de blanco dient opgevolgd te worden. Behoudens vermeld in de procedure, wordt de blancocorrectie niet toegepast.

Opmerking: Voor het controleren van de procedureblanco wordt steeds gebruik gemaakt van wisselende recipiënten.

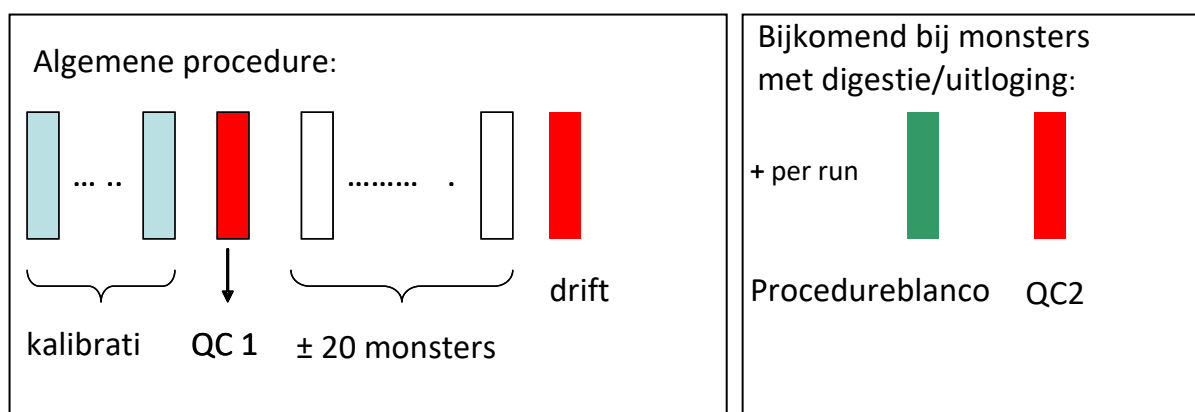
- Wanneer geen dagelijkse kalibratie wordt uitgevoerd, worden minimaal volgende controles uitgevoerd:
 - Meting van (hoogste) kalibratiestandaard: de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde.
 - Procedure- en/of kalibratieblanco-oplossing: de blanco meetwaarde is kleiner dan de helft van de rapporteergrens of max. 10% van de meetwaarde, afhankelijk van wat hoogste is van de beiden;
 - Onafhankelijke controlestandaard en/of driftcontrole: de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde. Bij een lineaire regressie wordt 1 controlestandaard gemeten, terwijl bij een kwadratische regressie 2 controlestandaarden (bv. concentratieniveau 1/3 en 2/3 van het meetgebied) worden gemeten.

(4) Algemeen toepasbare procedure (inclusief monstervoorbehandeling) voor methoden gebruikmakend van een kalibratielijijn

In onderstaand schema wordt volgende verduidelijking van procedure geformuleerd:

- QC 1: onafhankelijk aangemaakte controle;
- Analysereeks van ± 20 monsters: dit is een indicatief aantal, de laboratoria moeten kunnen aantonen dat de frequentie van uitvoering van QA/QC zo gekozen is dat het voldoende kwaliteitsgaranties biedt;
- Drift: kalibratiestandaard of onafhankelijke standaard (QC1);
- Bij monsters met een destructie/uitloging dient per reeks (run van een digestie/uitlogingstoestel) een procedureblanco en een QC monster (QC2) die beiden de hele procedure hebben doorlopen, mee geanalyseerd te worden.

Het ondervangen van mogelijke memory effecten dient bijkomend voorzien te worden.



De criteria voor de kwaliteitscontroles dienen binnen het laboratorium zodanig te worden gedefinieerd dat voldaan wordt aan de wettelijk vastgelegde prestatiekenmerken. De meetwaarde van QC1 dient binnen $\pm 10\%$ liggen van de werkelijke waarde.

(5) Controlestaal

Bij elke reeks monsters wordt 1 controlestaal meegenomen. Dit controlestaal doorloopt de volledige analysecyclus. Indien meerdere reeksen per dag geanalyseerd worden, volstaat 1 controlestaal per dag.

Als controlestaal kan gebruikt worden :

- een gecertificeerd referentiemateriaal
- een reëel staal
- gedefinieerde synthetische matrix
- een gedopeerd staal, waarbij gedopeerd wordt aan een matrix die representatief is voor de stalen die in het laboratorium geanalyseerd worden. Alle representatieve matrices dienen in de loop der tijd aan bod te komen.

Volgende 1^{ste} lijns controlemonsters worden aangeboden door VITO en moeten in de vermelde frequentie geanalyseerd worden:

- Erkenningspakket A.4 Verbranden:
 - o Houtafval voor de bepaling van As, Cu, Pb, Cr, F, Cl, pentachloorfenol en benzo(a)pyreen – frequentie dagelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.3.1 Niet-vormgegeven bouwstof
 - o As/slak voor het uitvoeren van kolomtest en bepaling van pH, geleidbaarheid, aanwezige elementen – frequentie maandelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.5.1 Storten – algemene parameters
 - o As/slak voor het uitvoeren van schudtest en bepaling van pH, geleidbaarheid, aanwezige elementen en anionen, TDS – frequentie wekelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.2.1 Meststof/bodemverbeterend middel – anorganische parameters
 - o Gedroogd digestaat voor de bepaling van pH, geleidbaarheid, organische stof, totaal N, NH₄-N, aanwezige elementen, P₂O₅ – frequentie dagelijks (mits analyse). Vrijblijvend kunnen de parameters NaO, K₂O, CaO, MgO opgevolgd worden.
- Erkenningspakket A.2.3 Meststof/bodemverbeterend middel – specifieke parameters
 - o Gedroogd digestaat voor de bepaling van stabiliteit – frequentie dagelijks (mits analyse).

(6) Duplo analyses (als alternatief van controlestaal, indien dit niet beschikbaar is)

Bij elke reeks monsters wordt 1 duplo analyse meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag geanalyseerd worden, volstaat 1 duplo analyse per dag.

4 KWALITEITSEISEN VOOR DE ORGANISCHE PARAMETERS (CMA DEEL 3)

Voorafgaande opmerking : een “meetreeks” duurt maximum 72 uur.

(1) Lineariteit

Het kalibratiemodel (lineair, of kwadratisch, of bracketing) wordt vastgelegd bij validatie. Onder ‘bracketing’ wordt verstaan dat er gewerkt wordt met verschillende opeenvolgende lineaire

deelgebieden. De lineariteit dient halfjaarlijks en bij elke ernstige instrumentele ingreep gecontroleerd te worden.

(2) Kalibratie

- indien de kalibratie gebeurt dmv de relatieve responsfactor, wordt de RRF bepaald met minstens één kalibratieoplossing. Minstens aan het begin en op het einde van elke meetreeks, en verder om de maximum 15 stalen, wordt de kalibratieoplossing geïnjecteerd. De concentraties in deze kalibratieoplossing liggen ongeveer in het midden van het lineair gebied of zijn representatief voor de verwachte monsterconcentraties. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. De RRFen van de 2 opeenvolgende kalibratieoplossingen mogen niet meer dan 10 % van hun gemiddelde afwijken (behalve voor VOC, fenolen en OPP/triazines : 15%).

- indien de kalibratie gebeurt aan de hand van 'bracketing' wordt de kalibratiereeks geïnjecteerd bij het begin en bij het einde van de meetreeks, en verder om de maximum 15 stalen. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is. De RRFen van de 2 opeenvolgende overeenkomstige kalibratieoplossingen mogen niet meer dan 10 % van hun gemiddelde afwijken (behalve voor VOC, fenolen en OPP/triazines : 15%).

- indien de kalibratie gebeurt dmv een kalibratierechte worden bij elke meetreeks minstens 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan nul en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden en er dienen minstens 4 punten (verschillend van de oorsprong) behouden te worden. Indien het laagste punt weggelaten wordt dient de rapportagegrens aangepast te worden. Indien het hoogste punt weggelaten wordt, wordt het meetbereik bovenaan ingeperkt. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen. Het laagste punt mag 25% afwijken van de rechte. Als de kalibratiestandaarden de staalopwerking doorlopen mag het laagste punt 35% afwijken.

Opmerking : voor meting met FID (minerale olie) dient de kalibratierechte niet bij elke meetreeks opgesteld te worden maar minstens 1 maal per maand. Bij het begin en einde van elke meetreeks en verder om de maximum 15 stalen wordt een kalibratieoplossing geïnjecteerd ter controle van de kalibratierechte. De berekende concentratie mag maximum 10% afwijken van de reële concentratie.

- indien bij validatie gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kan een kwadratische curve gebruikt worden voor de kalibratie.

Daartoe worden aan het begin van de meetreeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden en er dienen minstens 5 punten (verschillend van de oorsprong) behouden te worden. Indien het laagste punt weggelaten wordt dient de rapportagegrens aangepast te worden. Indien het hoogste punt weggelaten wordt, wordt het meetbereik bovenaan ingeperkt. De afwijking van elk punt tot de curve mag niet meer dan 10% bedragen. Het laagste punt mag 15% afwijken. Als de kalibratiestandaarden de staalopwerking doorlopen mag het laagste punt 25% afwijken.

- bij alle kalibraties behalve ahv RRF en 'bracketing' dient bijkomend de drift tijdens de meetreeks gecontroleerd te worden. Daartoe wordt één van de kalibratieoplossingen geïnjecteerd. De

driftcontrole gebeurt minstens op het einde van de meetreeks en verder om de maximum 15 stalen. Voor meetreeksen die langer dan 24 uur duren dient bovendien minstens 1 driftcontrole te gebeuren om de 24 uur. De gemeten concentratie in de driftcontrole mag maximum 15% (voor meting met FID maximum 10%) afwijken van de werkelijke concentratie.

(3) Controle op de gevoeligheid

Minstens bij het begin en bij het einde van elke meetreeks dient de toestelgevoeligheid gecontroleerd te worden. Het toestel moet voldoende gevoelig zijn en blijven om de rapportagegrens te kunnen halen.

(4) Procedureblanco

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt een procedureblanco meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 procedureblanco. De procedureblanco doorloopt de volledige staalopwerking.

Opmerkingen :

- een staalopwerkingsreeks duurt maximum 24 uur, waarmee bedoeld wordt dat met de staalopwerking van alle stalen een aanvang genomen wordt binnen de 24 uur. Onder staalopwerking wordt verstaan : extractie, verzeping etc. Voorbereidende stappen (bv. mengen met droogmiddel, conservering, deelmonsternamen etc.) worden hiervoor niet tot de staalopwerking gerekend.

- Indien binnen eenzelfde staalopwerkingsreeks verschillende matrices opgewerkt worden voor dezelfde parameters maar elk met hun eigen methode (bv. PLE-extractie voor vaste stalen en vloeistof/vloeistof-extractie voor waterstalen) dan dient voor elke methode een procedureblanco meegenomen te worden.

Het geregistreerde chromatogram dient vrij te zijn van interfererende pieken groter dan 10% van de pieken geregistreerd voor het monster met uitzondering van monsterwaarden kleiner dan 5 maal de gehanteerde rapportagegrens, waarvoor de interfererende pieken niet groter mogen zijn dan de helft van de gehanteerde rapportagegrens.

(5) Terugvinding van de interne standaarden en surrogaatverbindingen

De terugvindingseisen van de interne standaarden en surrogaatverbindingen zijn afhankelijk van de parameter, zie het overzicht in tabel 1. Indien de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan de ondergrens maar hoger is dan 20% (7% voor CMA/3/Y) mogen de resultaten gerapporteerd worden mits een opmerking op het analyseverslag (behalve indien het resultaat kleiner is dan de rapportagegrens, dan is de opmerking op het verslag niet nodig). Als de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 20% (7% voor CMA/3/Y) mag geen kwantitatief resultaat gerapporteerd worden.

(6) Controlestaal (water)

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt 1 controlestaal meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 controlestaal per dag.

Als controlestaal wordt een gedopeerd waterstaal gebruikt. Alle componenten die in de stalen gerapporteerd worden dienen toegevoegd te worden aan het controlestaal.

De matrix die gedopeerd wordt kan een reëel staal zijn, of blancowater (bij analyse van grondwater en drinkwater), of een synthetisch afvalwater (bij analyse van afvalwater). Alle representatieve matrices dienen in de loop der tijd aan bod te komen.

De terugvinding van alle componenten dient tussen 70% en 130% te liggen. Van een minimum aantal componenten (tabel 2) wordt de gemeten concentratie of de terugvinding bijgehouden op een controlekaart met statistische grenzen. De gekozen componenten dienen representatief te zijn voor de gemeten componenten (qua retentietijd, type verbinding, etc).

(7) Controlestaal (vaste, pasteuze en vloeibare niet-waterige matrices)

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt 1 controlestaal meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 controlestaal per dag.

Als controlestaal kan gebruikt worden :

- een gecertificeerd referentiemateriaal
- een reëel staal
- een gedopeerd staal, waarbij gedopeerd wordt aan een matrix die representatief is voor de stalen die in het laboratorium geanalyseerd worden. Alle representatieve matrices dienen in de loop der tijd aan bod te komen. Alle componenten die in de stalen gerapporteerd worden dienen toegevoegd te worden aan het controlestaal. Gedopeerde stalen dienen 'verouderd' te worden (min. 4 uur) vooraleer de nodige interne standaarden of surrogaten toegevoegd worden en de extractie opgestart wordt.

Opmerking: bij aanmaak van een controlestaal voor VOC in vaste en pasteuze matrices dient het staal niet verouderd te worden. Onmiddellijk na de dopering wordt het extractiemiddel (methanol) toegevoegd.

Volgende 1^{ste} lijns controlemonsters worden aangeboden door VITO en moeten in de vermelde frequentie geanalyseerd worden:

- Erkenningspakket A.2.2 gebruik als meststof/bodemverbeterend middel:
 - o Gedroogd digestaat voor de bepaling van minerale olie, naftaleen, acenafteen, fluoreen, fenanthreen, anthraceen, fluorantheen en pyreen – frequentie wekelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.3.1 Niet-vormgegeven bouwstof
 - o Granulaat voor de bepaling van minerale olie en 16 PAK – frequentie wekelijks (mits analyse)

Van een minimum aantal componenten (tabel 2) wordt de gemeten concentratie of de terugvinding bijgehouden op een controlekaart met statistische grenzen. De gekozen componenten dienen representatief te zijn voor de gemeten componenten (qua retentietijd, type verbinding, etc).

Voor een gedopeerd staal dient bovendien de terugvinding van alle componenten tussen 70% en 130% te liggen (behalve aldrin in CMA/3/Y : 50%-130%).

(8) Onafhankelijke controlestandaard

De juistheid van de kalibratieoplossingen dient regelmatig (minstens om de 3 meetreeksen) gecontroleerd te worden. Hiervoor wordt na de kalibratie een controlestandaard gemeten die onafhankelijk is van de kalibratieoplossingen. Minstens 1/3 van de componenten die in de stalen gerapporteerd worden en die representatief zijn voor het geheel van de gemeten componenten

(qua type en retentietijd) dienen aanwezig te zijn in de controlestandaard. De gemeten concentraties mogen niet meer dan 20% afwijken van de reële concentraties.

(9) Criteria voor identificatie : retentietijd en ionenratio's

Retentietijd

Voor een positieve identificatie van een onderzochte component in een staal dient de retentietijd van zijn kwantificeringsion binnen bepaalde grenzen overeen te komen met deze in de kalibratiestandaard. De andere diagnostische ionen dienen samen te vallen met het kwantificeringsion.

Voor een GC-meting bedraagt de afwijking van de relatieve retentietijd van een component maximum 5 seconden. Ook indien niet aan dit criterium voldaan is kan een component positief geïdentificeerd worden op basis van bijkomende elementen : voorkennis over het staal en/of het voorkomen van andere isomeren of van een isomerenpatroon.

Voor een LC-meting bedraagt de afwijking van de relatieve retentietijd van een component in geval van isotoopdilutie (dus de isotoopgemerkte variant van de component wordt als interne standaard gebruikt) maximum 2.5% t.o.v. de retentietijd in de kalibratiestandaard. Als de interne standaard een andere isotoopgemerkte verbinding betreft dan de natieve component die gemeten dient te worden mag de afwijking van de relatieve retentietijd maximum 5% bedragen.

Ionenratio's

Voor analyse met MS (full scan en SIM), HRMS en MS/MS dienen een minimum aantal diagnostische ionen gemeten te worden. Dit aantal wordt gespecificeerd in de individuele analyseprocedures.

Bij de keuze van diagnostisch ion wordt rekening gehouden met volgende principes:

- een ion met een hoge massa (m/z) is te verkiezen boven een ion met een lage massa
- bij voorkeur ionen met een even massa (m/z)
- indien mogelijk wordt het moleculair ion gebruikt als diagnostisch ion
- diagnostische ionen hebben bij voorkeur een intensiteit van minstens 15% t.o.v. de grootste (meest intense) massa
- indien isotoopclusters aanwezig zijn (bvb. chloor) worden bij voorkeur 2 ionen van dezelfde cluster genomen

Voor een positieve identificatie dienen de ionenratio's van een onderzochte component in een staal binnen bepaalde grenzen overeen te komen met deze in de kalibratiestandaard. De ionenratio is gedefinieerd als :

- in geval van MS-meting : de piekoppervlakte van het diagnostisch ion gedeeld door de piekoppervlakte van het meest intense diagnostisch ion, maal 100 %
- in geval van MS/MS : de piekoppervlakte van dochterion gedeeld door de piekoppervlakte van het meest intense dochterion, maal 100 %.

De afwijking ten opzichte van een kalibratiestandaard is gedefinieerd als :

- het verschil van de ionenratio in de kalibratiestandaard en de ionenratio in het staal, gedeeld door de ionenratio in de kalibratiestandaard, maal 100 %.

De maximale afwijking van de ionenratio's ten opzichte van deze in de kalibratiestandaard zijn weergegeven in tabel 3.

Opmerking : voor pieken in de buurt van de bepalingsgrens (1 tot 3 keer de bepalingsgrens) mag de afwijking groter zijn, de beoordeling gebeurt aan de hand van 'expert judgement'.

Tabel 1 : Eisen aan terugvinding van interne standaarden en surrogaten

| Methode | Terugvindingseisen voor de interne standaarden en surrogaten |
|---|---|
| PCB in olie (CMA/3/A) | 50%-130% (na acetonitrilezuivering 30%-100%) |
| PCP en B(a)P in hout (CMA/3/V) | 50%-130% |
| PAK (CMA/3/B) – meting met MS | IS : 50%-130% (behalve D8-naftaleen : 40%-130%) |
| PAK (CMA/3/B) – meting met HPLC-UV/FLUO | Surrogaat : 70%-130% (behalve grondwater : 75%-125%) / On-line SPE : matrixadditie 16 PAK 75-125% |
| VOC (CMA/3/E) | IS 50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) / Surrogaat 70-130% |
| OCP, PCB en hogere CBz (CMA/3/I) | IS 50%-130% (behalve isotoopgemerkte OCP 50%-150% en isotoopgemerkte trichloorbenzenen: 40%-130%) |
| Fenolen (CMA/3/K) | 50%-130% (*) (**) |
| Tributyltin (CMA/3/L) | IS 20-50% / surrogaat 70-120% |
| Minerale olie (CMA/3/R.1) | 50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) |
| Minerale olie GC/MS (CMA/3/R.2) | 50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) |
| Vluchtige minerale olie (CMA/3/R.5) | 50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) |
| PAK in BVM (CMA/3/W) | 30%-130% |
| Minerale olie in BVM (CMA/3/W) | 50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) |
| PCB en CBz in BVM (CMA/3/X) | 50%-130% (13C-HCB : 20%-100%) |
| OCP in waterbodem (CMA/3/Y) | 10%-60% |
| Dioxines in bodem (CMA/3/G) | 50-130% |
| Multimethode GC-MS/MS (CMA/3/T) | 50-130% (behalve D8-naftaleen 40-130% en OCP 50-150%) |

(*) D₃-2,4-dimethylfenol kan afbreken onder invloed van zuren of andere matrixinvloeden. Indien de terugvinding lager ligt dan 80% mogen de componenten berekend worden tov een andere interne standaard (bv. ¹³C₆-4-chloorfenol of D₅-2-chloorfenol) ipv tov D₃-2,4-dimethylfenol.

(**) indien voor waterstalen de werkwijze met dubbelde derivatisering toegepast wordt, worden geen eisen gesteld aan de terugvinding van de interne standaard

Tabel 2 : Minimum aantal componenten dat op controlekaart genoteerd dient te worden

| Methode | Minimaal aantal componenten |
|--|--|
| PCB in olie (CMA/3/A) | 2 |
| PCP en B(a)P in hout (CMA/3/V) | 2 |
| Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (CMA/3/B) | 4 |
| VOC (CMA/3/E) | 10 (benzeen, toluen, een isomeer van xyleen, isomeer van trimethylbenzeen, 1,1-dichloorethaan, chloroform, trichloorethyleen, tetrachloorethyleen, monochloorbenzeen en een isomeer van dichloorbenzeen) |
| Organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen (CMA/3/I) | 3 OCP, 2 PCB, 2 CBz |
| Fenolen (CMA/3/K) | 2 chloorfenolen |
| Minerale olie GC/FID (CMA/3/R.1) | 1 (Minerale olie) |
| Minerale olie GC/MS (CMA/3/R.2) | 1 (Minerale olie) |
| Vluchtige minerale olie (CMA/3/R.5) | 1 (Vluchtige minerale olie) |
| PAK in BVM (CMA/3/W) | 4 |
| Minerale olie in BVM (CMA/3/W) | 1 (Minerale olie) |
| PCB en CBz in BVM (CMA/3/X) | 2 PCB, 2 CBz |
| OCP in waterbodem (CMA/3/Y) | 3 |
| Dioxines in bodem (CMA/3/G) | 3 |
| Multimethode GC-MS/MS (CMA/3/T) | 4 PAK, 3 OCP, 2 PCB, 2 CBz |

Tabel 3 : Maximale afwijking van de ionenratio's

| Ionenratio | Max. afwijking EI-GC-MS | Max. afwijking CI-GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS, LC-MS/MS |
|------------|-------------------------|--|
| >50% | + - 10 % | + - 20 30 % |
| >20% - 50% | + - 15 % | + - 25 30% |
| >10% - 20% | + - 20 % | + - 30 % |
| <10% | + - 50 % | + - 50 % |

5 KWALITEITSEISEN VOOR DE BACTERIOLOGISCHE PARAMETERS BEPAALD OP AFGELEIDE PRODUCTEN DIE VRIJKOMEN BIJ VERWERKERS VAN DIERLIJKE BIJPRODUCTEN (CMA DEEL 4)

Eerstelijnscontrole

(1) Blanco controle bacteriologische parameters

- *Enterobacteriaceae*
- *Salmonella spp.*
- *Clostridium perfringens*

Voor de parameters *Enterobacteriaceae* en *Clostridium perfringens* wordt een blanco controle uitgevoerd door respectievelijk 1 of 2 ml steriel gebufferd peptoon water - die gebruikt wordt om de monsters te suspenderen - in een lege petriplaat aan te brengen en te overgieten met de bijbehorende agars (VRBG of chromogeen / (T)SC agar). Deze controles worden gelijktijdig met de analyses van monsters in dezelfde omstandigheden geïncubeerd en afgelezen.

Voor *Salmonella* wordt een blanco (vertrekkend vanuit een flesje steriel gebufferd peptoon water) gedurende alle stappen van de volledige analysemethode meegenomen maar deze dient slechts op één selectieve plaat (XLD of chromogeen medium) gecontroleerd te worden.

(2) Frequentie van blanco controle

Bij elke reeks opwerkingen van monsters worden de onder 4.1.1. beschreven blanco's meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag worden opgewerkt dan volstaat één blanco controle, op voorwaarde dat alle uitvoerders regelmatig aan bod komen bij de blanco controles.

(3) Positieve controle in geval van aangekochte media met kwaliteitscertificaat

Voor de positieve controle kan deels gebruik gemaakt worden van het kwaliteitscertificaat voor het betreffende lot voedingsmedia dat ter beschikking gesteld wordt door de producent en waarop de groei van relevante referentiestammen wordt geëvalueerd.

Bijkomend dient het laboratorium zelf minimaal volgende kwantitatieve positieve controles uit te voeren:

- ✓ één *Enterobacteriaceae* stam testen;
- ✓ een *Clostridium perfringens* stam testen.

Hiervoor wordt een controlemonster (een steriele matrix dat zoveel mogelijk verwant is met dierlijke bijproducten) beënt met deze positieve controle stam en behandeld als elk ander onbekend monster.

De resultaten van de door het laboratorium uitgevoerde kwantitatieve positieve controles worden geregistreerd en geëvalueerd met behulp van statistische controlekaarten.

Voor *Salmonella spp.* dient een kwantitatieve positieve controle op een niveau in de buurt van de aantoonbaarheidsgrens te worden meegenomen.

(4) Positieve controle in geval van zelf bereide media

Op elk zelf bereid lot van een bepaald voedingsmedium wordt een kwantitatieve positieve controle uitgevoerd vóór het lot in gebruik wordt genomen.

Bijkomend gelden dezelfde minimaal uit te voeren positieve controles als beschreven in 4.1.3.

(5) Minimale frequentie kwantitatieve positieve controle

De minimale frequentie van de onder 4.1.3. beschreven positieve controles is als volgt:

- indien betreffende parameter dagelijks of meerdere malen per week wordt uitgevoerd: per nieuw lot selectieve media een positieve controle testen, en voor een reeds getest lot de positieve controle minstens elke maand herhalen;
- indien betreffende parameter wekelijks wordt uitgevoerd: maandelijks een positieve controle testen;
- indien betreffende parameter maandelijks wordt uitgevoerd: tweemaandelijks een positieve controle testen;
- indien betreffende parameter minder frequent dan maandelijks wordt uitgevoerd: elke analysedag een positieve controle testen.

(6) pH controle

Indien het laboratorium zelf voedingsmedia bereidt dient het een pH controlemeting uit te voeren telkens een nieuwe batch van een medium wordt bereid. Wanneer de pH niet tussen de opgegeven waarden van de producent valt, mag het medium niet (meer) gebruikt worden. Voor commerciële media voldoet het certificaat van de producent.

(7) Opvolging van afwijkende controles

Indien de resultaten van de positieve controlemonsters niet aan de vooropgestelde criteria voldoen, of de blanco controle een positief resultaat (>1 kve presumptieve parameter/g monster) geeft, wordt de analysereeks als niet betrouwbaar beschouwd. Er dient dan een herbemonstering te worden uitgevoerd. Indien van toepassing dient ook de impact op eerder gerapporteerde resultaten te worden nagegaan.

Tweedelijnscontrole

Een tweedelijnscontrole programma wordt uitgevoerd door reële positieve monsters door twee uitvoerders te laten analyseren. Halfjaarlijks dient elke parameter aan bod te komen. Op langere termijn dienen in de mate van het mogelijke alle relevante matrices (vet of meel/gelatine) getest te worden.

Derdelijnscontrole

Een erkend laboratorium kan in plaats van tweedelijnscontrole deelnemen aan een ringtest door derden aangeboden, en op een matrix die vergelijkbaar is met de afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten.

6 REFERENTIES

- ISO/NP 21253-1 (2018): Water Quality – Multiclass methods Part 1 – Guidance for identification of target compounds by GC-MS and LC-MS
- NBN EN ISO 7218:2007/Amd 1:2013 (Corrected version 2014-04-15) Bacteriology of food and animal feeding stuffs -- General requirements and guidance for bacteriological examinations