

Validatie, kalibratie en controles op het laboratorium

Community of Practice Online Sensoring

8 maart 2023

Ferdinand van Sloten – Teamleider Chemie

fsloten@aqualysis.nl

5 samenwerkende waterschappen

Voor en door de waterschappen:
Een gemeenschappelijke regeling



Ons beheersgebied: waar werken wij?



AQUON



Aqualysis



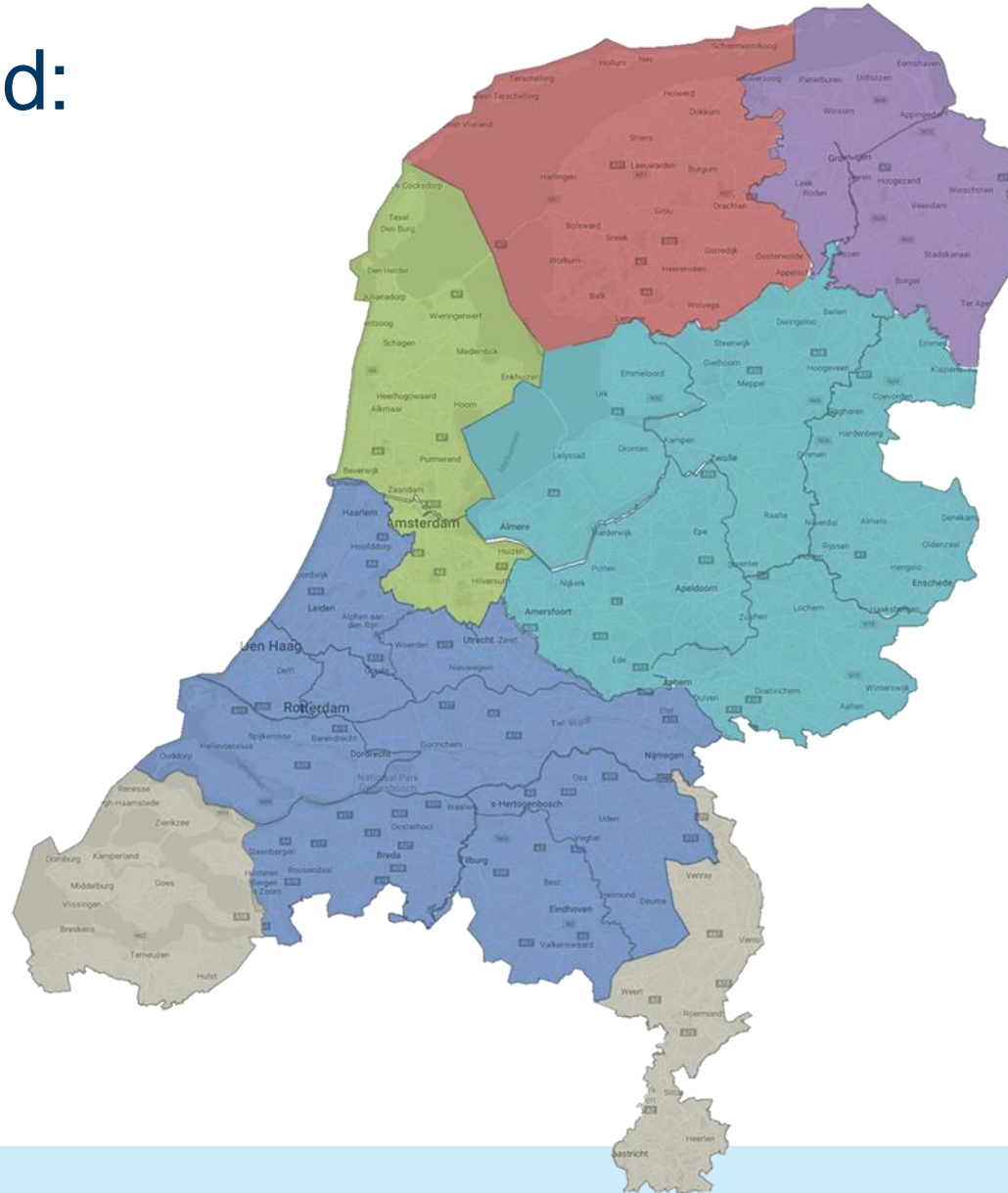
Hunze en Aa's



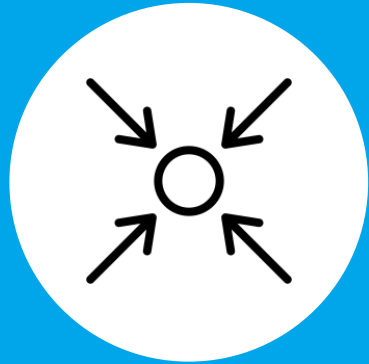
Waterproef



Wetterskip Fryslân



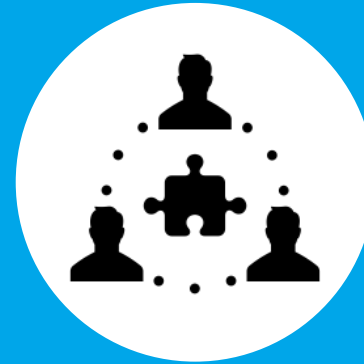
Waar staan wij voor



Aqualysis is klant-
en toekomstgericht



Aqualysis blijft zich
voortdurend
ontwikkelen



Samenwerking is gericht
op het delen van kennis

Aqualysis is de meest logische partner van de waterschappen voor het meten van de waterkwaliteit. Onze opdrachtgevers mogen vertrouwen op continuïteit en kwalitatief hoogwaardige data en advies.



1.000.000
analyses

5
waterschappen

Feiten

75
medewerkers

>1000
oppervlaktewater
meetpunten





50.000
monsters



126
zwemwater
locaties



75
RWZI's

Feiten

Wat onderzoeken wij?

- **Monsterneming (Covid) & logistiek**
Oppervlaktewater, afvalwater, grondwater, waterbodem, slib
- **Sensing**
Oppervlaktewater
- **Chemisch onderzoek**
Anorganisch en Organisch onderzoek
- **Biologisch onderzoek**
Hydrobiologie
Bacteriologie (zwemwater)
Moleculaire biologie (eDNA)
- **Rapportage, toetsing en advies**



Accreditatie

NEN-EN-ISO 17025 algemene eisen
voor de bekwaamheid van beproevings- en
kalibratielaboratoria

AS SIKB 2000 veldwerk milieu hygiënisch
bodem- en waterbodemonderzoek

AS SIKB 3000 laboratoriumanalyses voor
grond-, waterbodem- en grondwateronderzoek

ILOW laboratoria vertegenwoordigd in nationale
en internationale norm commissies



Validatie op het laboratorium

Validatie is:

- Het door onderzoek vaststellen van de prestatiekenmerken van een meetmethode
- Het beoordelen of deze voldoen aan het gebruikersdoel.

Dit onderzoek moet worden uitgevoerd vóórdát de methode in gebruik wordt genomen.



Opzetten van een analyse op het laboratorium

1. Vaststellen scope en marktorientatie
2. Ingangscontrole op basis van pakket van eisen
3. Bekend worden met systeem, testfase
4. Methode ontwikkeling
5. Validatie
6. **Implementatie** standaardprocedure voor uitvoering en dataverwerking, inwerken
7. **Operationeel** kalibratie, lijncontroles, (data)analyse, beheer en onderhoud
8. **Accreditatie**

Vaststellen scope en marktorientatie

Wat ga je meten en welk inzicht moet het apparaat je geven?

Analytische eisen

- Matrices
- Methode
- Presatiekenmerken op basis van norm, wetgeving, (ring)onderzoeken, klant

Technische eisen

- Apparatuur
- Software

Dienstverlening

- Service, levering en betalingsvoorwaarden

‘Wees vooraf kritisch en vat dit samen in het pakket van eisen voor aanbesteding’

Ingangsccontrole op basis van pakket van eisen

Beperkte ingangsccontrole bij voorkeur samen met de leverancier

Snel inzicht of het systeem:

- Voldoet aan technische eisen
- Geschikt is voor methodeontwikkeling



Bekend worden met systeem

Kennis opdoen

- Training
- Uitvoeren van kleine testjes



Begrijp de techniek, methode en streef naar *'Fingerspitzengefühl'*

Vraag: hoe bereik je dit met een sensor die in het veld staat?

Methode ontwikkeling

Plan van aanpak

- Ontwerpen experimenteel onderzoek om je doel te bereiken
- Uitvoeren deelonderzoeken zoals:
 - Conservering
 - Juiste opwerking
 - Interne standaarden
 - Optimale systeeminstellingen
- Optimaliseer tot een robuuste methode (PDCA cyclus)

Opzet validatieonderzoek

Conform NEN 7777 prestatiekenmerken van meetmethoden

Minimaal 8 meetdagen verdeeld over 4 weken

- Meetbereik
- Aantoonbaarheidsgrens
- Herhaalbaarheid
- Reproduceerbaarheid
- Selectiviteit
- Bias / terugvinding
- Meetonzekerheid
- Robuustheid
- Modelafwijking
- Geheugeneffect

NEN-EN 17075 (en) Water - Algemene prestatie-eisen en conformiteitstestmethoden voor watermonitoringsapparatuur – Meetapparatuur

ISO 15839 (2003) Water quality – on-line sensors / analyzing equipment for water – specifications and performance test (beschrijft validatie vereisten voor het lab en veld)

Meetbereik

Streef naar één toepassingsgebied, dit kan wanneer prestatiekenmerken niet afhankelijk zijn van het niveau waarop je deze bepaald.

Stel je meetbereik is 0,1 – 100 mg/l

$$50 \pm 0,5 \text{ mg/l} = 1 \%$$

$$1 \pm 0,5 \text{ mg/l} = 50 \%$$

Aantoonbaarheidsgrens

Analyseer 8 keer op verschillende dagen hetzelfde monster nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens

Aantoonbaarheidsgrens = 3 x de standaarddeviatie

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

Herhaalbaarheid

Analyseer 8 verschillende monsters in duplo over 8 verschillende dagen.
Een duplo paar analyseer je op **dezelfde dag**.

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

Vraag: Hoeveel tijd zou er tussen de twee metingen moeten zitten voor het bepalen van de herhaalbaarheid van een sensor?

Reproduceerbaarheid

Analyseer 8 verschillende monsters in duplo over 8 verschillende dagen.
De duplo meting van elke monster analyseer je op **verschillende dagen**.

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

Stelling: Voor het bepalen van de reproduceerbaarheid van een drift gevoelige sensor is het prima om deze op de tweede meetdag van een duplo eerst te kalibreren.

ISO 15839 beschrijft de procedure voor 'long term drift'

Robuustheid

Geeft inzicht hoe gevoelig het meetresultaat is voor verschillen in uitvoering, omgevingsfactoren, materialen zoals deze in de praktijk over de verschillende dagen kunnen voorkomen.

$$\text{Robuustheid} = \frac{\text{Reproduceerbaarheid}}{\text{Herhaalbaarheid}}$$

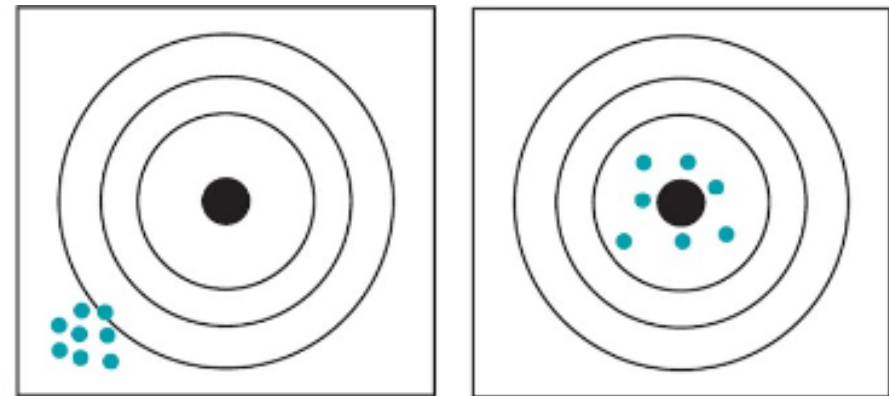
Indien deze > 5 is een methode niet robuust

Bias / Terugvinding

Gemiddeld verschil tussen het meetresultaat en de referentiewaarde.

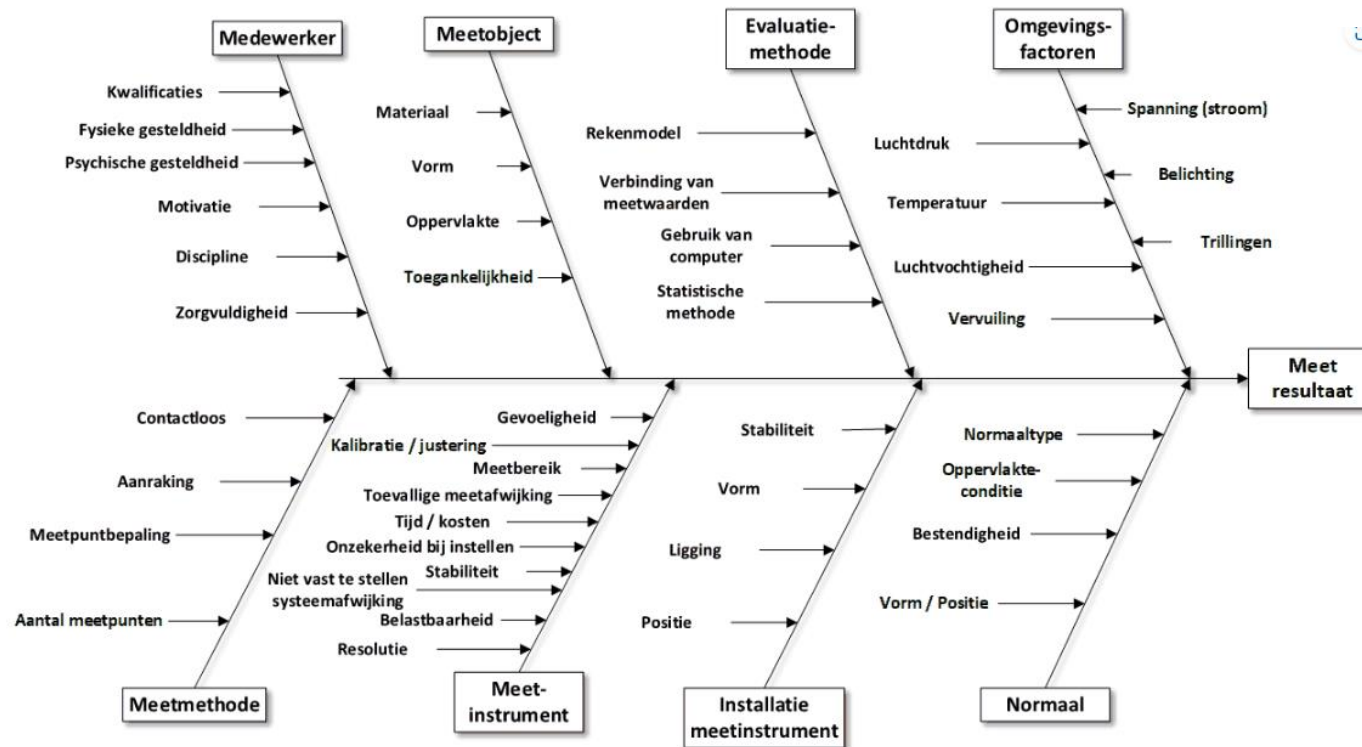
Analyseer 8 verschillende monsters in duplo over 8 verschillende dagen.
Spike standaard toe aan het duplomonster en bereken de terugvinding.

$$Tv_i = \frac{x_{c+\Delta c,i} - x_{c,i}}{\Delta c}$$



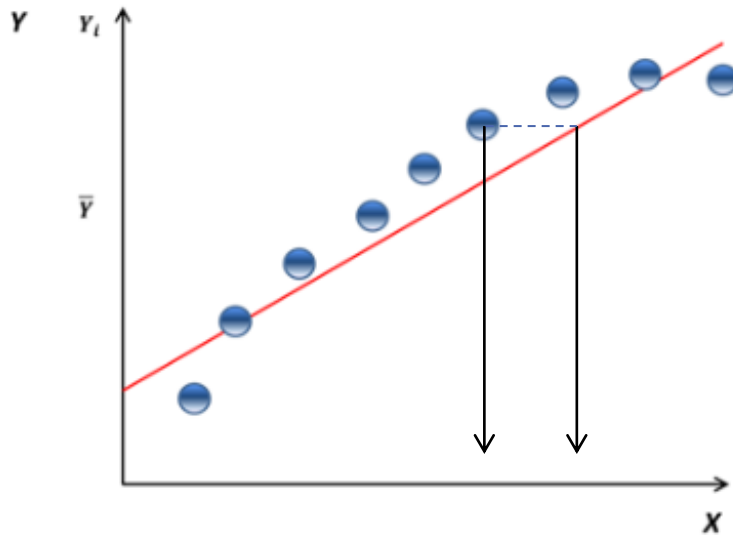
Meetonzekerheid

Meetonzekerheid is een statistische optelling van alle mogelijke variaties. Deze bestaat uit de systematische afwijking en reproduceerbaarheid.



Modelafwijking / alineariteit

Gemiddeld verschil tussen het meetresultaat en de referentiewaarde.



$$Tv_i = \frac{x_{c+\Delta c,i} - x_{c,i}}{\Delta c}$$

Verschillende kalibratiemodellen (1e, 2e order, forceren door 0, aantal punten)

Selectiviteit - interferenties

Interferenties kunnen niet met terugvinding worden vastgesteld.

Het effect maak je zichtbaar om bij de bias een extra gespiked monster toe te voegen met daarbij de interferentie.

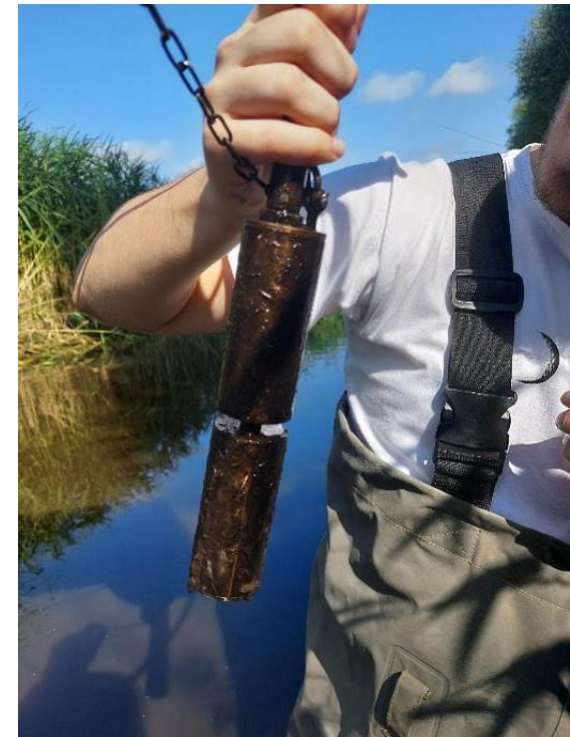
Geef hier extra aandacht aan als de sensor een surrogaatparameter bepaald bij heterogeen water.

Bijvoorbeeld:

Een sensor meet troebelheid als maat voor onopgeloste bestanddelen.
Verskil in soortelijke gewicht van sediment en organische stof.

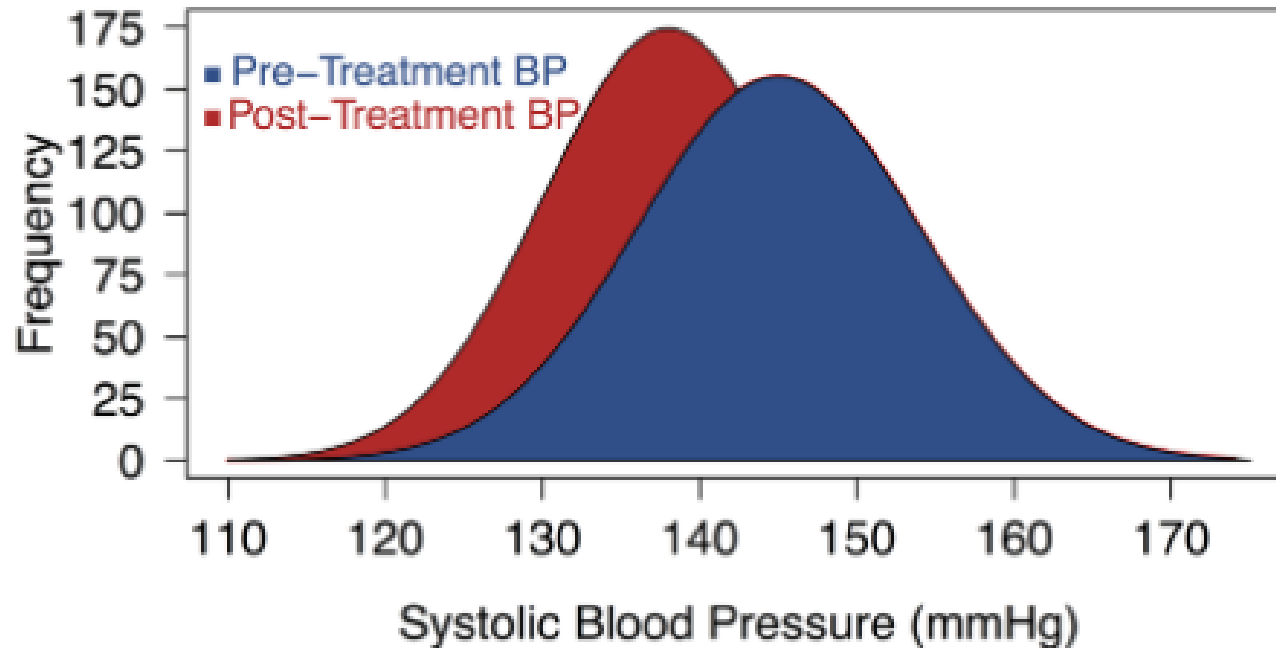
Selectiviteit - interferenties

**Vraag: algengroei op een sensor veroorzaakt een afwijkend resultaat.
Is hier sprake van interferentie?**



Methode vergelijking lab vs veld met gepaarde t-toets

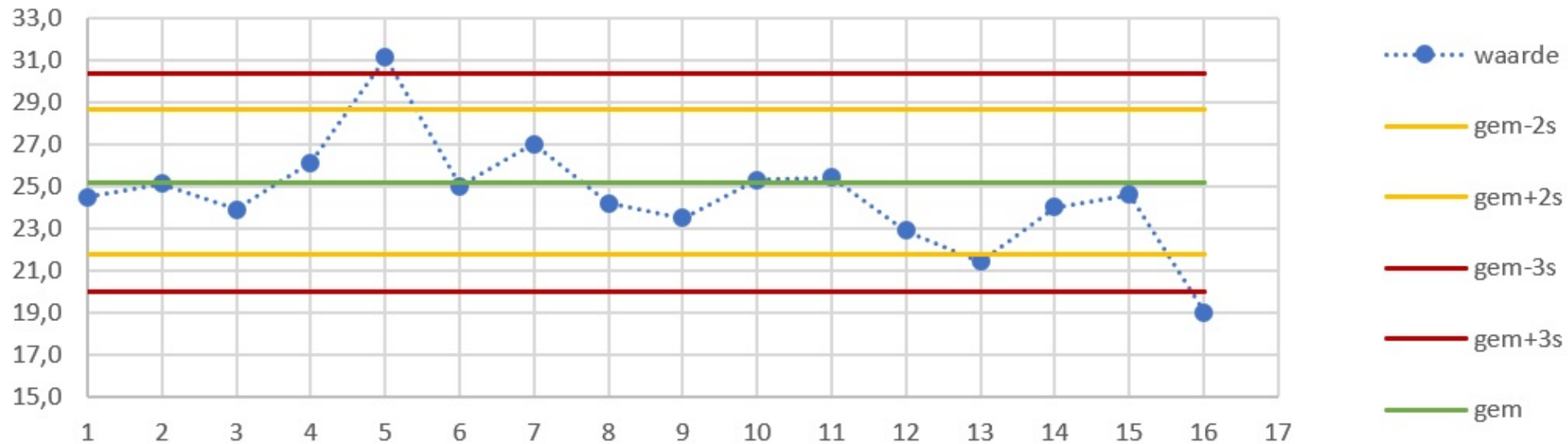
Op basis gemiddelde en spreiding een uitspraak of er een significant verschil is tussen methodes



Kwaliteitsborging tijdens de analyse op het laboratorium

Standaardprocedures voor kalibratie - lijnscontroles - controle na onderhoud

Shewhartkaart nitraatconcentratie



Voor sensing is hier nog het nodige te doen

Borging kwaliteit en kennis sensing voor de toekomst

Kwaliteit

- Werken vanuit een kwaliteitssysteem, bij voorkeur accreditatie
- Standaardisatie NEN en ISO normen voor validatie en uitvoering
- Standaardisatie ontsluiting data (aquo standaarden)
- Beheer / security en beschikbaarheid van data

Kennis

- Centralisatie van activiteiten voor het borgen en gebruik maken van
 - Analytisch chemische kennis
 - Veldwerk & techniek
- Samenwerking in een kennisnetwerk



Bedankt voor uw aandacht!

