

Validatie en kwaliteitscontrole van toestellen voor monsternames van vloeibare mest bij verpompen

INHOUD

1	Principe en toepassingsgebied	3
2	Apparatuur en materiaal	3
3	Werkwijze voor de uitgebreide procedure	4
3.1	<i>Ontwerpeisen gesteld aan het apparaat</i>	4
3.2	<i>Proefschema: monstername en analyse</i>	4
3.2.1	Weegproef	5
3.2.2	Analysen	5
3.3	<i>Dataverwerking</i>	5
3.3.1	Weegproef	6
3.4	<i>Evaluatie</i>	7
4	Werkwijze voor beperkte procedure - kwaliteitscontrole	8
	BIJLAGE A : voorbeeldberekening	9
A.1	Variabiliteit van de greepgrootte	9
A.2	Invloed van het gehalte aan droge stof op de grootte van het monster	10
A.3	Analyseresultaten	10

1 PRINCIPE EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft de validatiemethode van monsternametoestellen die gebruikt worden voor het bemonsteren van waterachtige tot pasteuze vloeistofstromen, bijvoorbeeld zoals deze vermeld in BAM deel 3.

De testen hebben als doel om na te gaan of

- i) de reproduceerbaarheid van de monstername voldoende is om de representativiteit van het monster voor de bemonsterde partij te kunnen garanderen
- ii) de manier waarop een greep uit de vloeistofstroom genomen wordt geen aanleiding geeft tot discriminatie bij bemonsteren van een heterogene vloeistof. Voor apparaten die gevalideerd werden, beschrijft deze procedure ook de regelmatig uit te voeren kwaliteitscontrole.

Hier worden twee procedures beschreven: een uitgebreide procedure die slechts eenmalig uitgevoerd moet worden door de producent, en bedoeld om te testen of een nieuw geconcipieerd apparaat voldoet aan de gestelde eisen, en een korte procedure om op regelmatige tijdstippen de kwaliteit van een apparaat te verifiëren.

Volgende opmerkingen moeten in acht genomen worden:

- De uitgebreide, volledige procedure moet enkel uitgevoerd worden bij ingebruikname van een nieuw type toestel dat nog niet eerder gevalideerd werd. Toestellen die door, of in opdracht van, de fabrikant aan deze procedure onderworpen werden en gevalideerd werden, moeten door de gebruiker niet opnieuw gevalideerd worden.
- De korte procedure moet op regelmatige basis worden uitgevoerd ongeacht het type van het toestel. De frequentie wordt bepaald door de gebruiker in functie van het aantal jaarlijkse monsternames met een minimum van twee controles per jaar.

2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- a) Het te valideren monsternametoestel
- b) Het monstername (referentie)apparaat van een type dat reeds eerder gevalideerd werd met deze procedure en waarvan de goede werking conform de korte procedure werd aangetoond.
- c) Lekdicht afsluitbare recipiënten voor het laboratoriummonster, met een volume van minstens 750 ml. De grootte van de recipiënten moet aangepast worden aan de greepgrootte van het geteste toestel zodat alle grepen gecombineerd kunnen worden in een enkel recipiënt.
- d) Koelboxen met voldoende diepgevroren koelementen of koelinstallatie om gekoeld transport van monsters te garanderen
- e) Persoonlijke beschermingsmiddelen

3 WERKWIJZE VOOR DE UITGEBREIDE PROCEDURE

3.1 ONTWERPEISEN GESTELD AAN HET APPARAAT

Het ontwerp van het te valideren apparaat moet voldoen aan volgende eisen:

- a) Het apparaat wordt in de leiding geplaatst en kan zowel monsters nemen uit leidingen die in onderdruk als in overdruk staan t.o.v. de atmosferedruk.
- b) Het apparaat neemt zonder het pompproces te onderbreken grepen uit de vloeistofstroom op. Het minimale monstervolume dat bereikt wordt door het nemen van minstens vijf grepen bedraagt 650ml.
- c) De grepen worden zodanig genomen dat op het moment van monsternamen een deel van de stroom bemonsterd wordt, het moment waarop een greep wordt genomen is duidelijk gedefinieerd en wordt bepaald (al dan niet automatisch) door de operator.
- d) De onderdelen die in contact komen met de monsterstroom bestaan uit materialen die voldoende bestand zijn tegen corrosie door de te bemonsteren stromen zodat er zich geen contaminatie van het monster kan voordoen.

In het validatierapport moet een omstandige beschrijving van zowel bouw als werkingsprincipe van het apparaat worden opgenomen waarmee de conformiteit met bovenstaande eisen wordt aangetoond.

3.2 PROEFSHEMA: MONSTERNAME EN ANALYSE

In onderstaande worden de testen beschreven die moeten toelaten om te evalueren of het te valideren apparaat voldoet aan volgende eisen:

- De variatie van de greepgrootte binnen één monsternamen van minimum vijf grepen, uitgedrukt als de variatiecoëfficiënt (1s) is niet groter dan 0.075 (7,5%).
- Er is geen statistisch significant verschil in greepgrootte in functie van het droge stofgehalte van de bemonsterde vloeistof binnen de vork van 0 tot 150 kg DS/ton.
- In de genomen monsters worden voor de parameters totale stikstof, totale fosfor en droge stof geen significante verschillen gemeten in vergelijking met de concentraties in monsters die simultaan genomen werden met een referentieapparaat¹.

Er worden een aantal monsternames uitgevoerd waarbij het te valideren apparaat in serie wordt geplaatst met het referentieapparaat zodat de geteste partijen simultaan bemonsterd kunnen worden. Het aantal grepen dat genomen moet worden om tot een voldoende monstervolume te komen is (kan) afhankelijk (zijn) van het gebruikte apparaat. Voor wat betreft de chemische analyses moet in ieder geval het aantal grepen gebruikt worden dat gebruikelijk is voor beide toestellen. Het aantal grepen hoeft m.a.w. niet identiek te zijn. Voor wat betreft de weegproeven kan het aangewezen zijn om met een gelijk aantal grepen te werken om de onzekerheid op de berekende resultaten gelijk te houden over de apparaten.

Indien mogelijk is het aangewezen om twee referentietoestellen te gebruiken. De resultaten van het tweede toestel worden dan als back-up beschouwd en moeten niet a priori gebruikt worden.

¹ Het referentieapparaat is een apparaat dat aantoonbaar voldoet aan de eisen gesteld in dit document.

De hieronder beschreven metingen en analyses worden zowel op (de monsters genomen met) het te valideren apparaat als op (met) het referentie apparaat uitgevoerd. Een samenvatting van alle uit te voeren monsternames en analyses wordt gegeven in *Tabel 1*.

Er worden vier verschillende partijen (mestkelder, opslag, ...) bemonsterd waarbij uit iedere partij vijfmaal monsters genomen worden. Het minimale volume dat verpompt wordt voor iedere monstername is 6 m³.

De te bemonsteren partijen worden zo gekozen dat er

- twee partijen zijn met een droge stofgehalte van minder dan 20 kg/ton
- twee partijen met een droge stofgehalte van meer dan 80 kg/ton.

Op de genomen monsters worden volgende parameters bepaald.

3.2.1 WEEGPROEF

Tijdens de eerste van de vijf monsternames van ieder van de vier partijen wordt de massa van iedere greep bepaald. Van de overige monsters wordt enkel de massa van het eindmonsters (bestaande uit x grepen) bepaald.

3.2.2 ANALYSEN

Op alle monsters wordt het gehalte aan totale stikstof, totale fosfor en droge stof bepaald. De analyses moeten worden uitgevoerd door een voor deze parameters volgens VLAREL erkend laboratorium.

Partij	Monstername	Massa per greep	Totale massa monster	Droge stofgehalte	Tot-N	Tot-P	
1	DS < 20 kg/ton	1	m11,...,m15	M11	D11	N11	P11
		2	-	M12	D12	N12	P12
		3	-	M13	D13	N13	P13
		4	-	M14	D14	N14	P14
		5	-	M15	D15	N15	P15
2	DS < 20 kg/ton	1	m21,..., m25	M21	D21	N21	P21
		2	-	M22	D22	N22	P22
		3	-	M23	D23	N23	P23
		4	-	M24	D24	N24	P24
		5	-	M25	D25	N25	P25
3	DS > 80 kg/ton	1	m31,...,m35	M31	D31	N31	P31
		2	-	M32	D32	N32	P32
		3	-	M33	D33	N33	P33
		4	-	M34	D33	N34	P34
		5	-	M35	D34	N35	P35
4	DS > 80 kg/ton	1	m41,...,m45	M41	D41	N41	P41
		2	-	M42	D42	N42	P42
		3	-	M43	D43	N43	P43
		4	-	M44	D44	N44	P44
		5	-	M45	D45	N45	P45

Tabel 1: monsternames en metingen

3.3 DATAVERWERKING

De meetwaarden uit de hierboven beschreven experimenten worden verwerkt als volgt.

Opmerking

Het volume van de monstername, per greep of per monster, wordt hier bepaald door middel van een weging. Wanneer op basis van de gewogen massa's de variantie van de greep- of monstergrootte wordt berekend, wordt hierbij dan ook stilzwijgend verondersteld dat de dichtheid van de bemonsterde vloeistof niet essentieel wijzigt tijdens het verloop van proef. Indien mag verondersteld worden dat niet aan deze eis voldaan is, mag de berekening worden uitgevoerd na compenseren voor de dichtheid van de monsters op basis van het gemeten gehalte aan droge stof als volgt:

$$\rho = 1.003 + 4.32 \cdot 10^{-4} * DS$$

$$V = \frac{1000 * M}{\rho}$$

Met ρ de dichtheid in ton/m³, DS het gehalte aan droge stof in kg/ton, V het volume van de greep in ml en M de massa van de greep in g.

3.3.1 WEEGPROEF**3.3.1.1 VARIABILITEIT VAN DE GREEPGROOTTE**

De variabiliteit van de greepgrootte wordt berekend als de gepoolde variantiecoëfficiënt over de resultaten van de wegingen uit de vier monsternames.

Greep	Partij 1	Partij 2	Partij 3	Partij 4
1	m11	m21	m31	m41
2	m12	m22	m32	m42
3	m13	m23	m33	m43
4	m14	m24	m34	m44
5	m15	m25	m35	m45
...
# metingen (n)	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄
Varianties (σ ²)	σ ₁ ²	σ ₂ ²	σ ₃ ²	σ ₄ ²

Berekende de gepoolde variantie als :

$$\sigma_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (n_i - 1) \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^4 (n_i - 1)}$$

En de gepoolde relatieve variatiecoëfficiënt als:

$$CV_R = \frac{\sqrt{\sigma_p^2}}{\mu}$$

Met μ het gemiddelde over alle metingen.

Opmerking:

Bij deze berekening wordt stilzwijgend verondersteld dat de varianties homogeen zijn. Indien dit niet het geval is, bvb wanneer ook na verrekenen van de dichtheid er een duidelijke invloed van de droogrest op de variantie wordt waargenomen, moet de berekening apart worden uitgevoerd voor de monsternames bij lage en hoge droogrest.

3.3.1.2 INVLOED VAN HET GEHALTE AAN DROGE STOF OP DE GROOTTE VAN HET (DEEL)MONSTER

Om dit na te gaan wordt met een 2-zijdige t-test op 95% significantie niveau nagegaan of het gemiddelde monstervolume bij partijen 1 en 2 significant verschil van dat bij partijen 3 en 4.

Monster	DS<20 kg/ton	DS > 80 kg/ton
1	M11	M31
2	M12	M32
3	M13	M33
4	M14	M34
5	M15	M35
1	M21	M41
2	M22	M42
3	M23	M43
4	M24	M44
5	M25	M45
gemiddelde	$\mu_{DS<}$	$\mu_{DS>}$
variantie	$\sigma^2_{DS<}$	$\sigma^2_{DS>}$

Opmerkingen

- Er wordt van uitgegaan dat de datasets normaal verdeeld zijn, dit wordt niet getest.
- Wanneer $\sigma^2_{DS<}$ en $\sigma^2_{DS>}$ sterk verschillen moet eerst getest worden op homogeniteit van de varianties. Indien deze niet homogeen blijken moet een Welch t-test gebruikt worden.

3.3.1.3 ANALYSERESULTATEN

De analyseresultaten voor droge stof, tot-N en tot-P in de monsters genomen met beide apparaten worden onderzocht op significante verschillen met een gepaarde t-test (tweezijdig, 95% significantie).

Opmerkingen:

- Er wordt verondersteld dat de datasets normaal verdeeld zijn, hiervoor wordt niet getest.
- Er mag verondersteld worden dat de varianties homogeen zijn. Wanneer deze echter duidelijk verschillend lijken en dit bevestigd wordt (F-test) moet overgeschakeld worden op gebruik een Welch-t-test.

3.4 EVALUATIE

Het apparaat voldoet aan de gestelde eisen wanneer:

- Het apparaat voldoet aan de design-eisen (3.1)
- De gepoolde relatieve variatiecoëfficiënt (3.3.1.1) niet groter is dan 0,075.
- Er geen significante invloed is van het gehalte aan droge stof op het monstervolume (3.3.1.2).
- Er voor geen enkele van de drie parameters (droge stof, totale stikstof en totale fosfor) een significant verschil wordt waargenomen tussen de monsters genomen met het referentieapparaat en die genomen met het te valideren apparaat.

4 WERKWIJZE VOOR BEPERKTE PROCEDURE - KWALITEITSCONTROLE

Ieder toestel is onderhevig aan normale sleet bij gebruik. Bij dit type van apparaten is de meest voorkomende tekortkoming het slijten van pakkingen tussen de bewegende onderdelen. Dit veroorzaakt lekken die aanleiding kunnen geven tot een slechte reproduceerbaarheid van de grootte van de grepen. Dit moet minstens zesmaandelijks gecontroleerd worden door het uitvoeren van de weegproef hierboven beschreven in 3.3.1.1. Het is evenwel voldoende om de test uit te voeren op een enkele monstername (minstens vijf grepen wegen).

BIJLAGE A: VOORBEELDBEREKENING

Als voorbeeld voor bovenstaande rationale worden metingen verwerkt die werden uitgevoerd met het apparaat gebruikt door VITO. Voor vergelijking van de analyseresultaten werden monsters genomen met een identiek apparaat van de Vlaamse Landmaatschappij.

Er werd hierbij aangenomen dat er geen significante verschillen in dichtheid waren tussen de verschillende partijen, de gewogen massa's werden gelijkgesteld aan de volumes.

A.1 Variabiliteit van de greepgrootte

	Put 1	Put 2	Put 3	Put 4
	Mestvarkens	Zeugen	Z&B	Biggen
massa (g) deelstaal 1	168.4	171.9	166.9	185.9
massa (g) deelstaal 2	173.7	161.4	142.3	176.9
massa (g) deelstaal 3	168.8	175.5	148	177.6
massa (g) deelstaal 4	168.2	162.2	155	182.2
massa (g) deelstaal 5	174.7	153.1	163.2	170
Σ	853.8	824.1	775.4	892.6
μ	170.8	164.8	155.1	178.5
σ	2.83	8.00	9.16	5.37
VAR	8.03	64.02	83.82	28.81
overall μ	167.3			
Pooled variance	46.17			
CV_R	0.041			

De gepoolde relatieve variantiecoëfficiënt is kleiner dan 0,075 en voldoet dus aan de gestelde eis.

A.2 Invloed van het gehalte aan droge stof op de grootte van het monster

Monster	massa (g)	DS (kg/ton)	Monster	massa (g)	DS (kg/ton)
Put 1 M1	853.8	105	Put 2 M1	824.1	11
Put 1 M2	863.4	105	Put 2 M2	869	13
Put 1 M3	877.5	106	Put 2 M3	814.6	9
Put 1 M4	845.1	106	Put 2 M4	824.6	9
Put 1 M5	850.2	106	Put 2 M5	791.5	10
Put 3 M1	775.4	98	Put 4 M1	892.6	19
Put 3 M2	911.0	92	Put 4 M2	898.4	13
Put 3 M3	869.0	95	Put 4 M3	880.9	13
Put 3 M4	916.7	100	Put 4 M4	877.7	13
Put 3 M5	875.4	102	Put 4 M5	868.6	12
μ	863,8		μ	854,2	
σ^2	1382		σ^2	1240	

- De varianties mogen op basis van een F-test als gelijk verondersteld worden.
- Er is geen significant verschil tussen de gemiddelde greepgrootte op het 95% interval (t-test)

A.3 Analyseresultaten

Put	Lading	Droge stof (DS) VITO	Droge stof (DS) VLM
1	1	105	105
1	2	105	105
1	3	106	105
1	4	106	107
1	5	106	106
2	1	11	15
2	2	13	11
2	3	9	9
2	4	9	9
2	5	10	9
3	1	98	98
3	2	92	94
3	3	95	96
3	4	100	101
3	5	102	101
4	1	19	20
4	2	13	12
4	3	13	12
4	4	13	12
4	5	12	13

Put	Lading	Totale stikstof (N)	
		VITO	VLM
1	1	6.55	6.39
1	2	6.65	6.45
1	3	6.31	6.38
1	4	6.31	6.31
1	5	6.47	6.43
2	1	2.75	2.87
2	2	2.72	2.65
2	3	2.50	2.50
2	4	2.54	2.57
2	5	2.59	2.55
3	1	6.52	6.56
3	2	6.66	6.80
3	3	6.89	6.77
3	4	6.94	6.98
3	5	7.04	7.00
4	1	2.99	3.06
4	2	2.66	2.68
4	3	2.67	2.61
4	4	2.69	2.78
4	5	2.70	2.76

Put	Lading	Fosfor (P2O5)	
		VITO	VLM
1	1	5.68	5.61
1	2	5.90	5.79
1	3	5.76	5.81
1	4	5.96	6.02
1	5	5.74	5.91
2	1	0.84	1.08
2	2	0.74	0.60
2	3	0.34	0.37
2	4	0.34	0.35
2	5	0.52	0.31
3	1	4.96	5.02
3	2	4.82	4.78
3	3	4.92	4.88
3	4	5.09	4.90
3	5	5.18	5.03
4	1	1.11	1.15
4	2	0.56	0.61
4	3	0.56	0.43
4	4	0.66	0.67
4	5	0.62	0.66

Parameter	Gemiddeld verschil	95% interval	Significant?
Droge stof	-0,150	-0,781 ↔ +0,481	Neen
Tot-N	0,003	-0,039 ↔ +0,045	Neen
Tot-P	0,012	-0,038 ↔ +0,070	Neen

→ Uit bovenstaande blijkt dat voor geen enkel van de drie parameters een significant verschil wordt gevonden tussen monsters genomen met beide apparaten.