

Annexe 4: Validation de la méthode d'analyse des acides haloacétiques – étude de la linéarité

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: MCAA Unités: µg/l

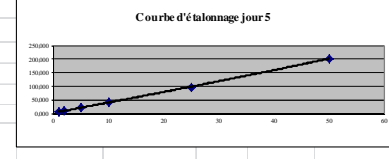
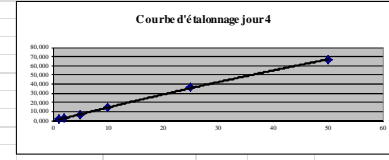
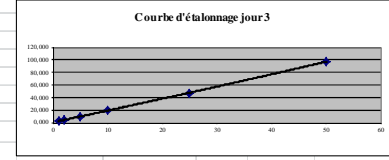
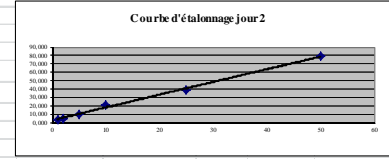
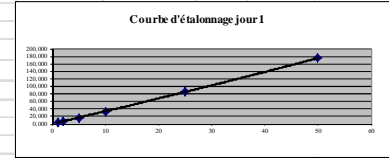
**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**  
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	5,000	8,000	16,000	33,000	86,000	175,000			0,0083	3,0714	1,7435
19-10-17	3,000	5,000	10,000	21,000	39,000	79,000			-0,0048	1,7677	1,3888
10-11-17	2,000	4,000	10,000	20,000	47,000	97,000			0,0001	1,9233	0,1468
13-12-17	2,000	3,000	6,000	14,000	36,000	67,000			-0,0001	1,3547	0,4111
22-01-18	5,000	8,000	23,000	42,000	97,000	202,000			-0,0002	3,9990	0,9359

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage** nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	1,057	2,026	4,585	9,912	25,661	49,750		
19-10-17	0,914	2,054	4,938	11,453	22,683	51,022		
10-11-17	0,964	2,003	5,122	10,318	24,337	50,256		
13-12-17	1,173	1,911	4,127	10,041	26,342	49,406		
22-01-18	1,016	1,767	5,519	10,273	24,045	50,381		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,057	0,026	-0,415	-0,088	0,661	-0,250		
19-10-17	-0,086	0,054	-0,062	1,453	-2,317	1,022		
10-11-17	-0,036	0,003	0,122	0,318	-0,663	0,256		
13-12-17	0,173	-0,089	-0,873	0,041	1,342	-0,594		
22-01-18	0,016	-0,233	0,519	0,273	-0,955	0,381		
Moyenne des biais	0,025	-0,048	-0,142	0,399	-0,386	0,163		
Ecart-type des biais	0,099	0,117	0,529	0,612	1,433	0,620		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	5,7%	1,3%	-8,3%	-0,9%	2,6%	-0,5%		
19-10-17	-8,6%	2,7%	-1,2%	14,5%	-9,3%	2,0%		
10-11-17	-3,6%	0,2%	2,4%	3,2%	-2,7%	0,5%		
13-12-17	17,3%	-4,4%	-17,5%	0,4%	5,4%	-1,2%		
22-01-18	1,6%	-11,7%	10,4%	2,7%	-3,8%	0,8%		
maximum biais rel en v abs.	17,3%	11,7%	17,5%	14,5%	9,3%	2,0%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	20,00%	20,00%	20,00%	20,00%	20,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK

**Conclusion :** La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"

**Rem :** si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: DCAA Unités: µg/l

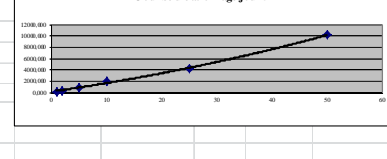
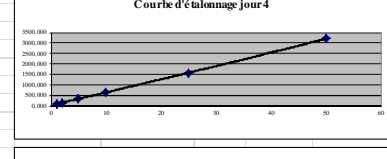
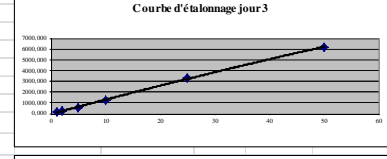
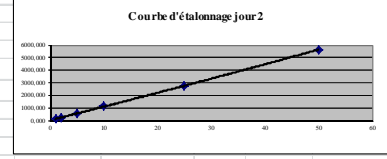
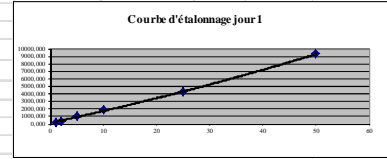
**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**  
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	250,000	398,000	1036,000	1840,000	4226,000	9301,000			0,3292	165,9664	90,7788
19-10-17	131,000	222,000	529,000	1111,000	2753,000	5646,000			0,1428	105,5088	19,1434
10-11-17	133,000	252,000	589,000	1221,000	3285,000	6208,000			-0,0395	127,2434	-2,8660
13-12-17	88,000	142,000	323,000	653,000	1565,000	3198,000			0,0560	60,6044	25,0657
22-01-18	175,000	352,000	895,000	1975,000	4161,000	10152,000			0,7150	163,7371	25,8386

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage** nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,958	1,844	5,632	10,328	23,793	50,447		
19-10-17	1,059	1,918	4,801	10,207	25,061	49,953		
10-11-17	1,068	2,004	4,658	9,647	26,050	49,573		
13-12-17	1,037	1,926	4,894	10,264	24,839	50,040		
22-01-18	0,907	1,975	5,191	11,342	22,954	50,644		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-0,042	-0,156	0,632	0,328	-1,207	0,447		
19-10-17	0,059	-0,082	-0,199	0,207	0,061	-0,047		
10-11-17	0,068	0,004	-0,342	-0,353	1,050	-0,427		
13-12-17	0,037	-0,074	-0,106	0,264	-0,161	0,040		
22-01-18	-0,093	-0,025	0,191	1,342	-2,046	0,644		
Moyenne des biais	0,006	-0,067	0,035	0,358	-0,461	0,131		
Ecart-type des biais	0,070	0,061	0,387	0,614	1,195	0,423		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-4,2%	-7,8%	12,6%	3,3%	-4,8%	0,9%		
19-10-17	5,9%	-4,1%	-4,0%	2,1%	0,2%	-0,1%		
10-11-17	6,8%	0,2%	-6,8%	-3,5%	4,2%	-0,9%		
13-12-17	3,7%	-3,7%	-2,1%	2,6%	-0,6%	0,1%		
22-01-18	-9,3%	-1,3%	3,8%	13,4%	-8,2%	1,3%		
maximum biais rel en v abs.	9,3%	7,8%	12,6%	13,4%	8,2%	1,3%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK

**Conclusion :** La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"

**Rem :** si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode:

Paramètre: TCAA

Unités: µg/l

**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**

**Sans passage forcé par 0**

Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50	$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	292,000	468,000	1003,000	2012,000	4747,000	9464,000	0,0200	186,1747	101,1025
19-10-17	214,000	356,000	803,000	1556,000	3943,000	8405,000	0,4572	143,8041	69,1814
10-11-17	189,000	349,000	852,000	1727,000	4338,000	8577,000	-0,0014	171,6835	11,6604
13-12-17	169,000	297,000	658,000	1276,000	3215,000	6300,000	0,0073	125,0848	43,0723
22-01-18	223,000	423,000	1026,000	2042,000	4958,000	10270,000	0,1688	195,7862	30,7566

Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage

nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6
	1	2	5	10	25	50
13-10-17	1,025	1,970	4,842	10,253	24,888	50,022
19-10-17	1,004	1,982	5,023	10,020	24,958	50,014
10-11-17	1,033	1,965	4,895	9,992	25,205	49,910
13-12-17	1,007	2,030	4,915	9,851	25,321	49,877
22-01-18	0,981	2,000	5,061	10,183	24,643	50,132

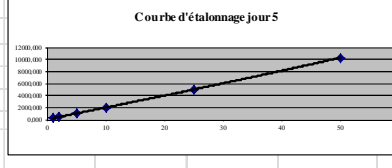
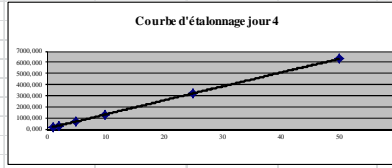
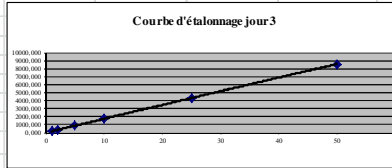
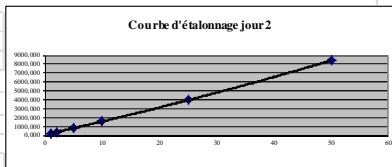
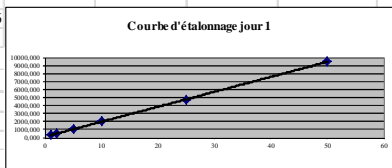


Tableau des biais absolus

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6
	1	2	5	10	25	50
13-10-17	0,025	-0,030	-0,158	0,253	-0,112	0,022
19-10-17	0,004	-0,018	0,023	0,020	-0,042	0,014
10-11-17	0,033	-0,035	-0,105	-0,008	0,205	-0,090
13-12-17	0,007	0,030	-0,085	-0,149	0,321	-0,123
22-01-18	-0,019	0,000	0,061	0,183	-0,357	0,132
Moyenne des biais	0,010	-0,011	-0,053	0,060	0,003	-0,009
Ecart-type des biais	0,020	0,026	0,092	0,160	0,268	0,101

Tableau des biais relatifs

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6
	1	2	5	10	25	50
13-10-17	2,5%	-1,5%	-3,2%	2,5%	-0,4%	0,0%
19-10-17	0,4%	-0,9%	0,5%	0,2%	-0,2%	0,0%
10-11-17	3,3%	-1,8%	-2,1%	-0,1%	0,8%	-0,2%
13-12-17	0,7%	1,5%	-1,7%	-1,5%	1,3%	-0,2%
22-01-18	-1,9%	0,0%	1,2%	1,8%	-1,4%	0,3%
maximum biais rel en v abs.	3,3%	1,8%	3,2%	2,5%	1,4%	0,3%

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6
	1	2	5	10	25	50
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK
<b>Conclusion :</b>	<b>La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"</b>					

Rem : si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: MBAA Unités: µg/l

**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**

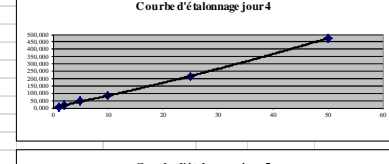
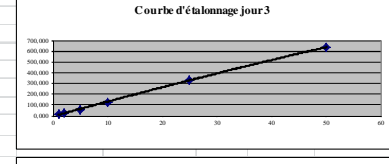
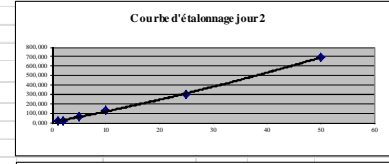
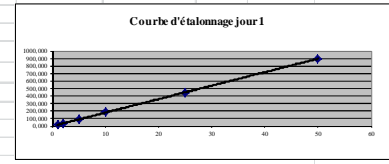
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			<b>a<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>1</sub></b>	<b>a<sub>0</sub></b>
13-10-17	17,000	33,000	85,000	194,000	442,000	898,000			-0,0101	18,4441	-2,2514
19-10-17	13,000	21,000	64,000	126,000	304,000	693,000			0,0455	11,4716	0,9987
10-11-17	14,000	23,000	58,000	128,000	333,000	637,000			-0,0016	12,9371	-0,8129
13-12-17	7,000	18,000	47,000	83,000	216,000	476,000			0,0238	8,2735	0,0018
22-01-18	12,000	28,000	73,000	138,000	367,000	796,000			0,0433	13,7382	-0,7845

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage** nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	1,044	1,913	4,743	10,703	24,412	50,185		
19-10-17	1,042	1,732	5,377	10,462	24,107	50,289		
10-11-17	1,145	1,841	4,549	9,969	25,887	49,609		
13-12-17	0,844	2,162	5,591	9,758	24,394	50,259		
22-01-18	0,928	2,082	5,283	9,799	24,827	50,085		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,044	-0,087	-0,257	0,703	-0,588	0,185		
19-10-17	0,042	-0,268	0,377	0,462	-0,893	0,289		
10-11-17	0,145	-0,159	-0,451	-0,031	0,887	-0,391		
13-12-17	-0,156	0,162	0,591	-0,242	-0,606	0,259		
22-01-18	-0,072	0,082	0,283	-0,201	-0,173	0,085		
Moyenne des biais	0,001	-0,054	0,108	0,138	-0,275	0,085		
Ecart-type des biais	0,117	0,175	0,442	0,422	0,698	0,278		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	4,4%	-4,3%	-5,1%	7,0%	-2,4%	0,4%		
19-10-17	4,2%	-13,4%	7,5%	4,6%	-3,6%	0,6%		
10-11-17	14,5%	-7,9%	-9,0%	-0,3%	3,5%	-0,8%		
13-12-17	-15,6%	8,1%	11,8%	-2,4%	-2,4%	0,5%		
22-01-18	-7,2%	4,1%	5,7%	-2,0%	-0,7%	0,2%		
maximum biais rel en v abs.	15,6%	13,4%	11,8%	7,0%	3,6%	0,8%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK
<b>Conclusion :</b>	<b>La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"</b>							

**Rem : si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.**

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: DBAA Unités: µg/l

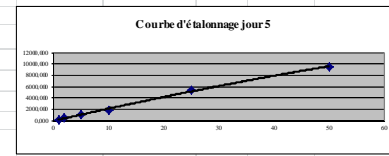
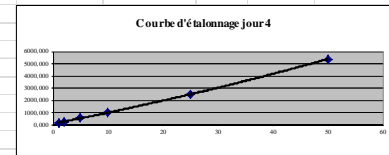
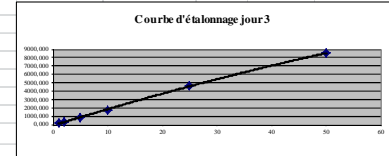
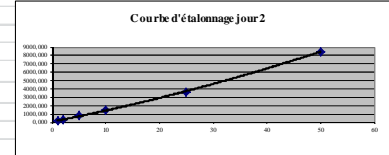
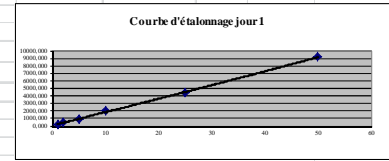
**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**  
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	235,000	436,000	888,000	1982,000	4446,000	9158,000			0,0533	178,5508	61,0416
19-10-17	150,000	284,000	805,000	1514,000	3664,000	8469,000			0,5794	138,5709	18,8342
10-11-17	174,000	302,000	778,000	1743,000	4649,000	8521,000			-0,2154	183,8739	-38,6709
13-12-17	127,000	231,000	555,000	1021,000	2457,000	5389,000			0,2474	93,8896	40,4911
22-01-18	172,000	402,000	995,000	1809,000	5269,000	9558,000			-0,2737	207,5957	-35,1099

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage**      nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,974	2,099	4,625	10,724	24,381	50,197		
19-10-17	0,943	1,899	5,545	10,343	23,914	50,372		
10-11-17	1,158	1,857	4,465	9,802	26,305	49,413		
13-12-17	0,919	2,018	5,403	10,171	24,195	50,299		
22-01-18	0,999	2,111	4,995	8,990	26,474	49,432		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-0,026	0,099	-0,375	0,724	-0,619	0,197		
19-10-17	-0,057	-0,101	0,545	0,343	-1,086	0,372		
10-11-17	0,158	-0,143	-0,535	-0,198	1,305	-0,587		
13-12-17	-0,081	0,018	0,403	0,171	-0,805	0,299		
22-01-18	-0,001	0,111	-0,005	-1,010	1,474	-0,568		
Moyenne des biais	-0,001	-0,003	0,007	0,006	0,054	-0,058		
Ecart-type des biais	0,094	0,115	0,471	0,658	1,232	0,479		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-2,6%	4,9%	-7,5%	7,2%	-2,5%	0,4%		
19-10-17	-5,7%	-5,1%	10,9%	3,4%	-4,3%	0,7%		
10-11-17	15,8%	-7,2%	-10,7%	-2,0%	5,2%	-1,2%		
13-12-17	-8,1%	0,9%	8,1%	1,7%	-3,2%	0,6%		
22-01-18	-0,1%	5,6%	-0,1%	-10,1%	5,9%	-1,1%		
maximum biais rel en v abs.	15,8%	7,2%	10,9%	10,1%	5,9%	1,2%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK
<b>Conclusion :</b>	<b>La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"</b>							

**Rem : si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.**

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: TBAA Unités: µg/l

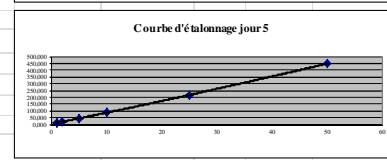
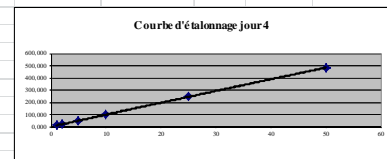
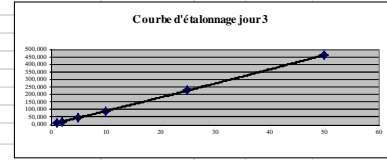
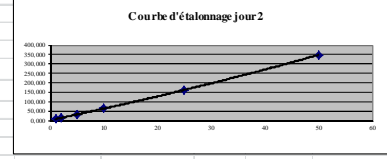
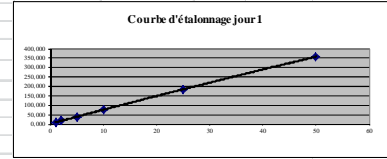
**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**  
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	8,000	17,000	38,000	77,000	184,000	358,000			-0,0099	7,6293	0,7880
19-10-17	7,000	14,000	31,000	62,000	162,000	348,000			0,0209	5,8909	1,3734
10-11-17	10,000	19,000	45,000	89,000	226,000	462,000			0,0102	8,7060	1,3402
13-12-17	11,000	20,000	50,000	96,000	246,000	484,000			-0,0004	9,6967	1,0607
22-01-18	10,000	18,000	46,000	88,000	215,000	448,000			0,0087	8,4620	1,5998

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage** nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,946	2,131	4,909	10,122	24,814	50,078		
19-10-17	0,952	2,127	4,943	9,942	25,045	49,991		
10-11-17	0,994	2,024	4,986	9,953	25,067	49,978		
13-12-17	1,025	1,953	5,048	9,794	25,283	49,896		
22-01-18	0,992	1,934	5,219	10,105	24,594	50,156		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-0,054	0,131	-0,091	0,122	-0,186	0,078		
19-10-17	-0,048	0,127	-0,057	-0,058	0,045	-0,009		
10-11-17	-0,006	0,024	-0,014	-0,047	0,067	-0,022		
13-12-17	0,025	-0,047	0,048	-0,206	0,283	-0,104		
22-01-18	-0,008	-0,066	0,219	0,105	-0,406	0,156		
Moyenne des biais	-0,018	0,034	0,021	-0,017	-0,039	0,020		
Ecart-type des biais	0,033	0,093	0,122	0,135	0,264	0,100		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-5,4%	6,5%	-1,8%	1,2%	-0,7%	0,2%		
19-10-17	-4,8%	6,4%	-1,1%	-0,6%	0,2%	0,0%		
10-11-17	-0,6%	1,2%	-0,3%	-0,5%	0,3%	0,0%		
13-12-17	2,5%	-2,3%	1,0%	-2,1%	1,1%	-0,2%		
22-01-18	-0,8%	-3,3%	4,4%	1,0%	-1,6%	0,3%		
maximum biais rel en v abs.	5,4%	6,5%	4,4%	2,1%	1,6%	0,3%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK
<b>Conclusion :</b>	<b>La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"</b>							

**Rem : si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.**

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: BCAA Unités: µg/l

**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**

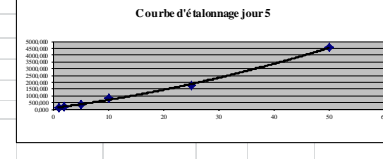
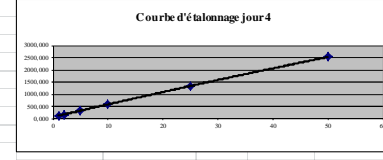
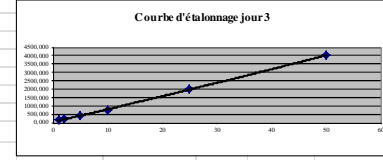
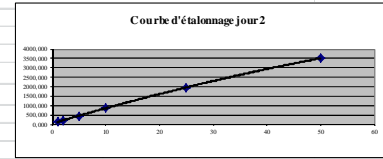
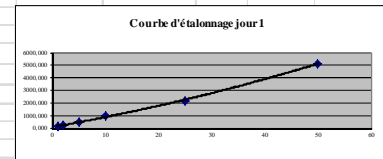
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	102,000	188,000	492,000	962,000	2194,000	5138,000			0,3396	84,1590	23,9696
19-10-17	131,000	202,000	446,000	878,000	1954,000	3516,000			-0,2962	84,2405	42,7862
10-11-17	131,000	199,000	389,000	734,000	2004,000	4009,000			0,2076	69,3057	57,4726
13-12-17	120,000	170,000	310,000	604,000	1331,000	2525,000			-0,0652	52,4398	65,8959
22-01-18	88,000	168,000	382,000	847,000	1773,000	4534,000			0,4570	65,7989	30,8634

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage** nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,924	1,934	5,442	10,685	23,547	50,483		
19-10-17	1,051	1,903	4,870	10,287	24,861	50,030		
10-11-17	1,058	2,030	4,717	9,492	26,053	49,636		
13-12-17	1,033	1,990	4,682	10,396	24,896	50,003		
22-01-18	0,863	2,055	5,152	11,487	22,850	50,632		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-0,076	-0,066	0,442	0,685	-1,453	0,483		
19-10-17	0,051	-0,097	-0,130	0,287	-0,139	0,030		
10-11-17	0,058	0,030	-0,283	-0,508	1,053	-0,364		
13-12-17	0,033	-0,010	-0,318	0,396	-0,104	0,003		
22-01-18	-0,137	0,055	0,152	1,487	-2,150	0,632		
Moyenne des biais	-0,014	-0,018	-0,027	0,469	-0,559	0,157		
Ecart-type des biais	0,087	0,064	0,321	0,721	1,256	0,401		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	-7,6%	-3,3%	8,8%	6,9%	-5,8%	1,0%		
19-10-17	5,1%	-4,9%	-2,6%	2,9%	-0,6%	0,1%		
10-11-17	5,8%	1,5%	-5,7%	-5,1%	4,2%	-0,7%		
13-12-17	3,3%	-0,5%	-6,4%	4,0%	-0,4%	0,0%		
22-01-18	-13,7%	2,7%	3,0%	14,9%	-8,6%	1,3%		
maximum biais rel en v abs.	13,7%	4,9%	8,8%	14,9%	8,6%	1,3%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK

**Conclusion :** La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"

**Rem :** si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.



**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: BDCAA Unités: µg/l

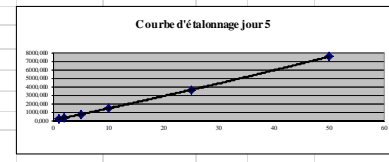
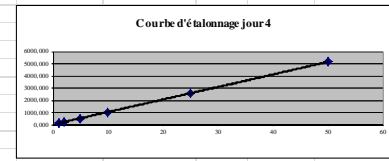
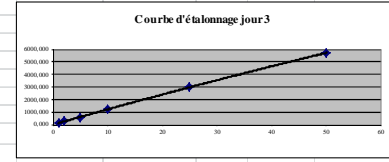
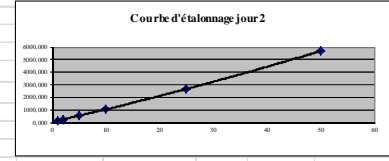
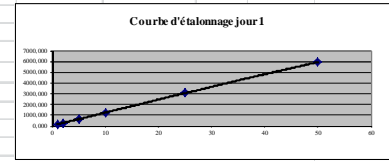
**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**  
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	156,000	281,000	625,000	1254,000	3066,000	5952,000			-0,0810	122,6074	32,5082
19-10-17	127,000	223,000	531,000	1047,000	2653,000	5693,000			0,3022	98,0613	28,4454
10-11-17	130,000	255,000	584,000	1186,000	2987,000	5704,000			-0,1183	120,1987	8,7453
13-12-17	128,000	233,000	505,000	1040,000	2577,000	5154,000			0,0563	99,8801	27,4980
22-01-18	156,000	304,000	723,000	1442,000	3583,000	7519,000			0,2302	138,1529	21,6008

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage**      nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	1,008	2,029	4,848	10,029	25,160	49,926		
19-10-17	1,002	1,972	5,046	10,074	24,860	50,047		
10-11-17	1,010	2,053	4,809	9,890	25,413	49,825		
13-12-17	1,006	2,055	4,768	10,080	25,169	49,922		
22-01-18	0,971	2,037	5,035	10,111	24,758	50,089		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,008	0,029	-0,152	0,029	0,160	-0,074		
19-10-17	0,002	-0,028	0,046	0,074	-0,140	0,047		
10-11-17	0,010	0,053	-0,191	-0,110	0,413	-0,175		
13-12-17	0,006	0,055	-0,232	0,080	0,169	-0,078		
22-01-18	-0,029	0,037	0,035	0,111	-0,242	0,089		
Moyenne des biais	-0,001	0,029	-0,099	0,037	0,072	-0,038		
Ecart-type des biais	0,016	0,034	0,130	0,087	0,263	0,106		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,8%	1,5%	-3,0%	0,3%	0,6%	-0,1%		
19-10-17	0,2%	-1,4%	0,9%	0,7%	-0,6%	0,1%		
10-11-17	1,0%	2,6%	-3,8%	-1,1%	1,7%	-0,4%		
13-12-17	0,6%	2,8%	-4,6%	0,8%	0,7%	-0,2%		
22-01-18	-2,9%	1,9%	0,7%	1,1%	-1,0%	0,2%		
maximum biais rel en v abs.	2,9%	2,8%	4,6%	1,1%	1,7%	0,4%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK
<b>Conclusion :</b>	<b>La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"</b>							

**Rem : si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.**

**Dossier de validation Va1/Me1**

Intitulé de la méthode: Dosage des acides chloroacétiques par LC/MS/MS (Injection directe)

Identification de la méthode: Paramètre: CBDA Unités: µg/l

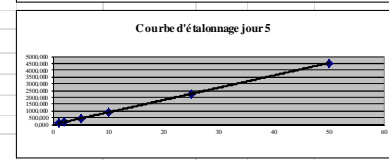
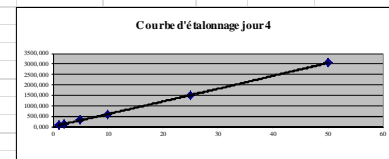
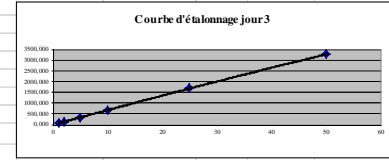
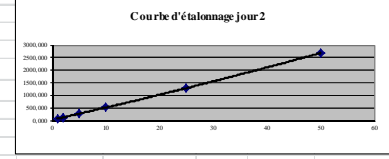
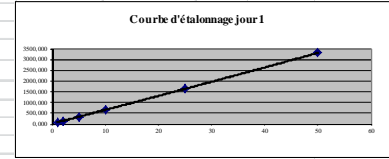
**Test de la fonction d'étalonnage quadratique pondérée en 1 sur x - Approche par comparaison des biais à des EMA**  
**Sans passage forcé par 0**

**Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction quadratique pondérée en 1/x type  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$		
	1	2	5	10	25	50			$a_2$	$a_1$	$a_0$
13-10-17	84,000	146,000	330,000	673,000	1629,000	3310,000			0,0445	63,5521	19,4671
19-10-17	61,000	112,000	264,000	515,000	1282,000	2685,000			0,0862	49,0410	12,9103
10-11-17	65,000	128,000	316,000	665,000	1683,000	3262,000			-0,0387	67,5039	-5,4628
13-12-17	69,000	128,000	308,000	582,000	1517,000	3047,000			0,0516	58,2622	10,7787
22-01-18	94,000	179,000	441,000	901,000	2247,000	4520,000			0,0311	88,8258	3,3532

**Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage**      nbre de val: 6

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	1,015	1,988	4,870	10,210	24,892	50,025		
19-10-17	0,979	2,013	5,075	10,060	24,797	50,077		
10-11-17	1,044	1,979	4,775	9,989	25,383	49,829		
13-12-17	0,998	2,008	5,079	9,721	25,286	49,907		
22-01-18	1,020	1,976	4,919	10,070	25,040	49,975		



**Tableau des biais absolus**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	0,015	-0,012	-0,130	0,210	-0,108	0,025		
19-10-17	-0,021	0,013	0,075	0,060	-0,203	0,077		
10-11-17	0,044	-0,021	-0,225	-0,011	0,383	-0,171		
13-12-17	-0,002	0,008	0,079	-0,279	0,286	-0,093		
22-01-18	0,020	-0,024	-0,081	0,070	0,040	-0,025		
Moyenne des biais	0,011	-0,007	-0,057	0,010	0,080	-0,037		
Ecart-type des biais	0,025	0,017	0,132	0,181	0,251	0,097		

**Tableau des biais relatifs**

jour différent	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
13-10-17	1,5%	-0,6%	-2,6%	2,1%	-0,4%	0,0%		
19-10-17	-2,1%	0,7%	1,5%	0,6%	-0,8%	0,2%		
10-11-17	4,4%	-1,0%	-4,5%	-0,1%	1,5%	-0,3%		
13-12-17	-0,2%	0,4%	1,6%	-2,8%	1,1%	-0,2%		
22-01-18	2,0%	-1,2%	-1,6%	0,7%	0,2%	0,0%		
maximum biais rel en v abs.	4,4%	1,2%	4,5%	2,8%	1,5%	0,3%		

Nombre de niveaux	6
Nombre de gammes	5

**Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage quadratique**

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
	1	2	5	10	25	50		
EMA (à définir)	20,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%	15,00%		
Comparaisons	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK
<b>Conclusion :</b>	<b>La fonction d'étalonnage quadratique est considérée comme acceptable dans le domaine considéré si toutes les comparaisons aux EMA donnent le résultat "OK"</b>							

**Rem : si le premier niveau est "0", raisonner pour ce niveau en biais absolu et non en biais relatif.**