

Table des matières

<b>1</b>	<b>Processus de validation .....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Validation.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Spécificité .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Linéarité .....</b>	<b>4</b>
2.2.1	Critère d'acceptation : .....	4
2.2.2	Résultats : .....	4
2.2.3	Conclusion : .....	4
<b>2.3</b>	<b>Effet de matrice .....</b>	<b>4</b>
2.3.1	Critère d'acceptation : .....	4
2.3.2	Résultats : .....	5
2.3.3	Conclusion : .....	5
<b>2.4</b>	<b>Répétabilité et reproductibilité .....</b>	<b>5</b>
2.4.1	Critère d'acceptation : .....	5
2.4.2	Résultats : .....	5
2.4.3	Conclusion : .....	6
<b>2.5</b>	<b>Justesse.....</b>	<b>6</b>
<b>2.6</b>	<b>Mesure d'incertitude.....</b>	<b>6</b>
<b>2.7</b>	<b>Limite de détection (LOD) et de quantification (LOQ).....</b>	<b>6</b>
<b>2.8</b>	<b>Rendement.....</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Références .....</b>	<b>7</b>

	<b>Dossier de validation : Détermination du formaldéhyde dans les ustensiles de cuisine mélaminés</b>	DOC22/F/0562	
		V 1	Niveau : 3
		Annexe: -	
		P. : 2/7	

## 1 Processus de validation

Ce rapport décrit les différents paramètres de validation et leurs applications techniques nécessaires à prouver la fiabilité et l'exactitude de la méthode d'analyse.

La procédure appliquée est décrite dans la SOP 22/F/0562.

Le but de cette procédure est de vérifier la conformité des ustensiles en polyamide émis sur le marché belge, destinés aux consommateurs. En effet, une limite spécifique de migration de 15 mg/kg, soit de 2,5 mg/dm<sup>2</sup> en se référant au rapport conventionnel de 6 dm<sup>2</sup> par kg d'aliment), est fixée dans la Directive 2002/72/ECC.

### Type de méthode :

La validation de la méthode aborde l'analyse du formaldéhyde dans le liquide de migration après contact avec les ustensiles de cuisine en polyamide par HPLC-UV.

### Responsable du processus de validation :

Tina N'GOY

### Paramètres suivants à déterminer :

La spécificité, linéarité, l'effet de matrice, limite de détection et de quantification, la justesse, l'incertitude de mesure et le rendement.

### Equipements utilisés :

HPLC-UV (Agilent)

### Traitement statistique des données :

Microsoft Excel

	<b>Dossier de validation : Détermination du formaldéhyde dans les ustensiles de cuisine mélaminés</b>	DOC22/F/0562	
		V 1	Niveau : 3
		Annexe: -	
		P. : 3/7	

## 2 Validation

Le plan des manipulations et analyses en HPLC est réalisé de la façon suivante :

		Nbre d'injection/jour	Nbre d'injection/jour
<b>Jour 1: 5/02/09</b>		<b>Simulant B</b>	
répétabilité	2xMRL	x3	
	1,5xMRL	x6	
	MRL	x6	
	MRL/2	x6	
	MRL/4	x3	
	Blanc	x3	
	éch. référence	x6	
rendement	blanc matrice	x3	
<b>Jour 2 et 3: 2-3/02/09</b>		<b>Simulant B</b>	<b>Blanc Matrice</b>
spécificité, effet de matrice	2xMRL	x3	x3
linéarité 2/02/09	1,5xMRL	x6	x3
	MRL	x6	x3
	MRL/2	x6	x3
	MRL/4	x3	x3
	Blanc	x3	x3
	éch. référence	x3	
rendement	blanc matrice	x3	
<b>Jour 4-5-6-7: 5-6-9-13-16/02/09</b>		<b>Simulant B</b>	
reproductibilité	2xMRL	x3	
	1,5xMRL	x3	
	MRL	x3	
	MRL/2	x3	
	MRL/4	x3	
	Blanc	x3	
	éch. référence	x3	
rendement	blanc matrice	x3	
<b>Jour 7: 6/03/09</b>		<b>Simulant B</b>	
LOD-LOQ	2xMRL	x3	
	1,5xMRL	x3	
	MRL	x3	
	MRL/2	x3	
	MRL/4	x3	
	MRL/8	x1	
	Blanc	x3	
	éch. référence	x1	
	blanc matrice	x1	

	<b>Dossier de validation : Détermination du formaldéhyde dans les ustensiles de cuisine mélaminés</b>	DOC22/F/0562	
		V 1	Niveau : 3
		Annexe: -	
		P. : 4/7	

## 2.1 Spécificité

L'utilisation de blanc et du blanc matrice prouve qu'il n'y a aucune présence de pic éventuel pouvant perturber l'identification et la quantification du formaldéhyde.

On considère qu'il y a présence de formaldéhyde lorsqu'on détecte un pic ayant un temps de rétention proche à ceux des standards de la même série en tenant compte de l'intervalle de confiance de 5 % et qu'il y a confirmation du spectre spécifique du formaldéhyde (optimum à 420 nm).

## 2.2 Linéarité

### 2.2.1 Critère d'acceptation :

La linéarité ou la non-linéarité du modèle de régression utilisé pour la quantification est évaluée à l'aide du test de Mandel. Ce test détermine le modèle préférentiellement utilisé :

- si TV (Test value) < Fcritique, alors régression linéaire
- si TV > Fcritique, alors régression quadratique

### 2.2.2 Résultats :

Les droites d'étalonnages ont été réalisées le 2 février 2009 sur une gamme allant de 1 à 30 mg/L.

MANDEL's FITTING TEST			
DS2	223,9286		
TV	7,304778	TV < Fcrit	
Fcrit(1,N-3,99%)	Fcrit 10,56143	<b>A linear model is preferred over a quadratic regression model</b>	

### 2.2.3 Conclusion :

Le modèle linéaire est confirmé

La linéarité a été approuvée par le test de Mandel étant donné que la valeur TV est inférieure à la valeur critique.

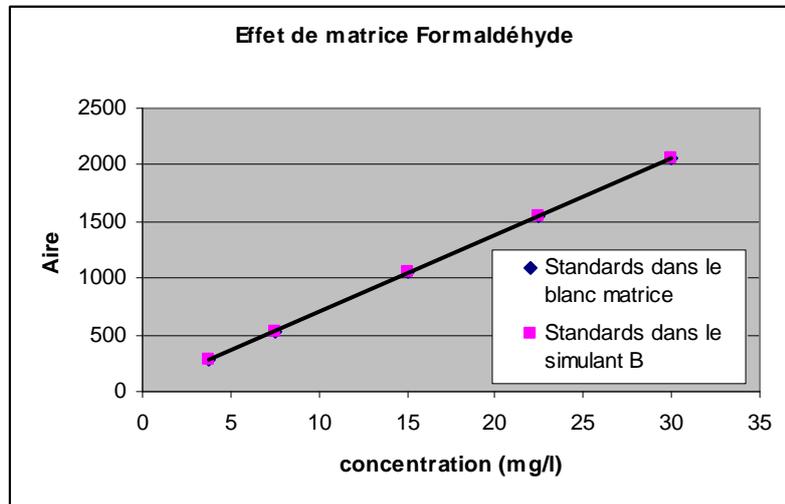
Le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) des courbes doit être égal ou supérieur à 0,995.

## 2.3 Effet de matrice

### 2.3.1 Critère d'acceptation :

Comparaison entre les standards préparés dans le simulant B et les standards préparés dans le blanc matrice.

**2.3.2 Résultats :**



**2.3.3 Conclusion :**

Conclusion : Les deux droites sont parallèles et superposées, cela démontre qu'il n'y a pas d'effet de matrice.

**2.4 Répétabilité et reproductibilité**

**2.4.1 Critère d'acceptation :**

La Répétabilité et reproductibilité de la méthode ont été déterminées par les résultats obtenus à partir de l'échantillon de référence

Pour la *répétabilité*, 6 répliques de l'échantillon de référence ont été analysées par la même personne, le même jour.

Pour la *reproductibilité*, l'échantillon de référence a été analysé par la même personne, dans les mêmes conditions mais durant 6 jours différents, répartis sur 3 semaines.

**2.4.2 Résultats :**

Les valeurs obtenues se trouvent dans le tableau ci-dessous. Par l'utilisation du tableau statistique (STATISTICAL ANALYSIS OF DATA ACCORDING TO ISO5725-2(1994)), on détermine les coefficients de variation de répétabilité ( $CV_r$ ) et de reproductibilité ( $CV_{RW}$ ).

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <math>s_r = 0,11937 \text{ mg/l}</math>  <math>s_{RW} = 0,14537 \text{ mg/l}</math> </div>	mean of means = <b>14,7218 mg/l</b>	Max
	$CV_r = 0,81081 \%$	Horwitz
	$CV_{RW} = 0,98747 \%$	7,1%
	Apparent Recovery <b>98%</b>	10,7%
	Measurement Uncertainty = <b>1,97494 %</b>	

	<b>Dossier de validation : Détermination du formaldéhyde dans les ustensiles de cuisine mélaminés</b>	DOC22/F/0562	
		V 1	Niveau : 3
		Annexe: -	
		P. : 6/7	

### 2.4.3 Conclusion :

Les coefficients de variation de répétabilité ( $CV_r$ ) et de reproductibilité ( $CV_{RW}$ ) sont égaux à 0,8 et 1 %, respectivement.

### 2.5 Justesse

L'échantillon de référence, dont la teneur est égale à 15 mg/kg (=SML) a été injecté six jours différents. Les résultats obtenus sont encodés dans une carte de contrôle, on y inscrit également la date d'analyse et le nom de l'opérateur.

### 2.6 Mesure d'incertitude

L'incertitude de la mesure est égale à deux fois le coefficient de variation, c'est-à-dire 2 %.

### 2.7 Limite de détection (LOD) et de quantification (LOQ)

La LOD correspond une concentration de 0,6 mg/kg ou 0,1 mg/dm<sup>2</sup> (en tenant compte du rapport conventionnel de 6 dm<sup>2</sup> par kg d'aliment), le pic est visible mais non interprétable.

La LOQ correspond une concentration de 1 mg/kg ou 0,16 mg/dm<sup>2</sup> (en tenant compte du rapport conventionnel de 6 dm<sup>2</sup> par kg d'aliment) donnant un résultat quantifiable.

Conc.	Inj 1	Rt 1	Inj 2	Rt 2	Inj 3	Rt 3		écart type	Coef. variation
(mg/kg)	aire	(min.)	aire	(min.)	aire	(min.)	Moy Aire		%
0	0		0		0		0		
0.6	NI	3,96	NI	3,98	NI	3,97			
1	43,35	3,98	44,77	3,97	40,72	3,99	42,94667	2,054905	4,784783
3.75	295,76	3,96	316,26	3,98	248,18	3,97	286,7333	34,9261	12,18069
7.5	567,55	3,96	535,97	3,96	538,03	3,96	547,1833	17,6681	3,228918
15	958,47	3,96	894,49	3,96	902,83	3,97	918,5967	34,78219	3,786449
30	1380,18	3,96	1412,85	3,96	1324,53	3,96	1372,52	44,65548	3,25354

### 2.8 Rendement

Au cours de la validation, on a injecté l'échantillon de référence à chaque série, par l'équation de la régression linéaire, on a obtenu une concentration exprimée en mg/kg pour chaque injection. Le rapport entre les concentrations obtenues et la concentration théorique (15 mg/kg), nous donne un rendement compris entre 96 et 101%.

Nous fixons des limites de rendements compris entre 95 et 105%.



**Dossier de validation : Détermination du formaldéhyde dans les ustensiles de cuisine mélaminés**

DOC22/F/0562

V 1

Niveau : 3

Annexe: -

P. : 7/7

2/02/2009		6/02/2009		9/02/2009		20/01/2009		13/02/2009		16/02/2009	
Résultat	Rdt	Résultat	Rdt	Résultat	Rdt	Résultat	Rdt	Résultat	Rdt	Résultat	Rdt
mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
15,104	100,7	14,628	97,5	14,66	97,7	14,512	96,7	14,823	98,8	14,566	97,1
15,147	101,0	14,49	96,6	14,767	98,4	14,82	98,8	14,745	98,3	15,01	100,1
15,126	100,8	14,487	96,6	14,725	98,2	14,683	97,9	15,127	100,8	14,739	98,3

### 3 Références

- Directive 2002/72/ECC
- SOP 22/N/16
- SOP 03/F/03
- SOP 03/F/09