

EVALUATION DE L'ANALYSEUR INFRA-ROUGE BENTLEY FTS®

Le FTS est un spectrophotomètre moyen infrarouge (2-10 μm), pour la détermination des paramètres de composition des échantillons de lait, fabriqué par la société Bentley Instruments (USA) et distribué en Europe de l'Ouest par la société Bentley Instruments SARL.

Cet instrument utilise un spectromètre infrarouge industriel haute résolution, basé sur la technique de la transformée de Fourier (IRTF). L'interféromètre est référencé par un laser et placé dans une enceinte hermétique, anti-vibration et régulée en température. Le spectre infrarouge complet est collecté et enregistré pour chaque échantillon. A partir d'un calibrage MLR ou PLS, et fonctionnant à haute cadence (500 échantillons / heure), il détermine les paramètres habituels (matière grasse, matière protéique et lactose) et propose, en outre, des critères tel qu'un équivalent point de congélation (FPD).

Il est couplé à un PC (logiciel sous environnement Windows) qui pilote l'instrument et assure le traitement du signal.

ACTILAIT- CECALAIT a évalué les caractéristiques analytiques et instrumentales de l'appareil, pour la détermination de la matière grasse, des protéines et de l'équivalent "point de congélation". Ses caractéristiques de base : stabilité instrumentale et traçage apparaissent satisfaisantes. Sa linéarité est, de même, correcte pour les plages de taux usuels. Les valeurs de répétabilité et de justesse, tant pour les laits individuels, que pour les laits de troupeaux sont conformes aux exigences réglementaires et normatives.



Les essais:

Les essais d'évaluation ont été menés au laboratoire de physico-chimie d'Actilait-Cecalait (analyses de référence et analyses infra-rouge) d'août à octobre 2008 et ont concerné les critères matière grasse (MG équivalent filtre B), matière protéique (MP) et équivalent point de congélation (FPD). Ils ont porté sur les points suivants :

- Evaluation de la stabilité de l'appareil ;
- Evaluation de la contamination entre échantillons ;
- Evaluation de la linéarité ;
- Evaluation de la répétabilité ;
- Evaluation de la justesse (calibrage MLR).

Les critères d'appréciation des paramètres estimés sont issus, soit de la norme NF ISO 9622/FIL 141C : 2000 "Guide pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infrarouge", soit du manuel CNIEL/IE d'utilisation des appareils

infrarouge dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier en France.

Le paramétrage de l'appareil était le suivant :

- cadence 500 échantillons /heure ;
- correction de contamination nulle ;
- fonctionnement en mode combiné avec le compteur cellulaire FCM (assistance de purge).

1 - EVALUATION DE LA STABILITE DE L'APPAREIL

1.1 - Procédure

L'évaluation de la stabilité de l'appareil a été réalisée par l'analyse en mode automatique de 4 laits en double, toutes les 15 minutes au cours d'une demi-journée de travail, ceci représentant 14 cycles de mesure.

Afin d'évaluer la stabilité de l'instrument, les paramètres de répétabilité et de reproductibilité ont été calculés pour chaque critère analytique et par

niveau (moyenne des taux en MG : 20,19 ; 41,18 ; 63,38 ; 83,64, en MP : 20,37 ; 30,19 ; 39,65 ; 59,66 et en FPD : 514,5 ; 516,1 ; 514,6 ; 514,6).

1.2 – Conclusion

Pour les critères matière grasse et matière protéique, les valeurs moyennes journalières d'écart type de reproductibilité SR observées sont respectivement de 0,16 et 0,14 g/L, et inférieures aux limites préconisées dans la norme NF ISO 9622 / FIL 141C (SR < L / 2,58 soit 0,27 g/kg ; L = limite de carte de contrôle à 99 % égale à 0,7 g/kg).

Pour le critère FPD, en l'absence de valeurs normalisées ou présentes dans le manuel du CNIEL, on peut remarquer que les valeurs de reproductibilité obtenues sont inférieures à la valeur normalisée de la méthode de référence NF EN ISO 5764 / FIL 108 : 2003 (R = 6 m°C. soit SR inférieur à 2,3 m°C).

2 - EVALUATION DE LA CONTAMINATION ENTRE ECHANTILLONS

2.1 - Procédure

Ce critère a été évalué en mode d'analyse automatique, par l'analyse d'un même lait de vache et d'eau distillée selon la séquence: LAIT – LAIT - EAU - EAU répétée vingt fois pour les critères: matière grasse, matière protéique et FPD. L'évaluation a été effectuée sur 4 niveaux de composition en matière grasse et matière protéique, respectivement (20, 20) pour le lait 1, (40, 30) pour le lait 2, (60, 40) pour le lait 3 et (80, 60) pour le lait 4.

Le taux de contamination a été estimé par la formule :

$$Tc (\%) = [(\Sigma(\text{Eau } 1) - \Sigma(\text{Eau } 2)) / (\Sigma(\text{Lait } 2) - \Sigma(\text{Eau } 2))] \times 100$$

2.2 - Conclusion

Le taux de contamination moyen pour les composants MG, MP et FPD entre échantillons successifs est respectivement de 0,36%, 0,24% et 0,43%, ce qui est inférieur à la limite d'acceptabilité de 1% relative aux méthodes rapides de détermination de la composition du lait pour le paiement du lait et le contrôle laitier. Le taux de contamination répond de même aux spécifications du constructeur avec un Tc < 0,5%.

3 - EVALUATION DE LA LINEARITE

Dans tous les cas, des dilutions volume/volume ont été réalisées par pesées corrigées des masses volumiques. Ceci correspond au principe de dosage de la spectrophotométrie infrarouge et aux mesures de référence françaises également volumiques. Le FTS n'a été calibré et linéarisé par le constructeur

que sur la plage couverte par les gammes de calibration médiane et haute de CECALAIT, i.e. de 22 à 92 g/l pour la matière grasse et de 24 à 66 g/l pour la matière protéique.

3.1 - Matière grasse

3.1.1 - Procédure

Une gamme de 14 laits régulièrement répartis de 0 à 125 g/l a été réalisée par mélange de crème et de lait écrémé. La gamme a été analysée en mode automatique, en double, dans l'ordre croissant puis dans l'ordre décroissant des taux de matière grasse.

3.1.2 - Résultats

Le calcul du rapport Ar/At (Ar et At : amplitude des résidus et amplitude des taux respectivement) est égal à 2,3 % ce qui est supérieur à la limite de 2% énoncée dans le document NF ISO 9622 / FIL 141C. Cependant, une régression linéaire effectuée sur une plage de 0 à 100 g/l environ permet de caractériser une zone linéaire. Sur cette plage de taux, le calcul du rapport Ar/At est égal à 0,6 % ce qui est conforme aux préconisations du document normatif.

3.2 - Matière protéique

3.2.1 - Procédure

Une gamme de 14 laits régulièrement répartis de 0 à 85 g/l a été réalisée par mélange de rétentat protéique et filtrat obtenus par ultrafiltration tangentielle (seuil de coupure 10 KD). La gamme a été analysée en mode automatique, en double, dans l'ordre croissant puis dans l'ordre décroissant des taux de matière protéique.

3.2.2 - Résultats

Le calcul du rapport Ar/At sur la plage de taux étudiée est égal à 0,4 % ce qui est conforme aux préconisations de 2% maximum énoncées dans le document NF ISO 9622 / FIL 141C.

3.3 - Conclusion

Pour les critères matière grasse et matière protéique, la linéarité de l'instrument est satisfaisante pour les taux de MG (0-100 g/l) et MP (0-85 g/l). Pour la matière grasse, l'utilisation de l'instrument en dehors de cette plage de taux nécessitera un ajustement mathématique adapté, soit sur toute la plage étudiée (0 à 120 g/L) soit sur une plage de taux « haute » correspondant au lait de brebis.

4 - EVALUATION DE L'ETALONNAGE

4.1 - Procédure

L'évaluation de l'étalonnage en matière grasse et matière protéique, initialement installé par le

constructeur, a été réalisée au moyen des 13 échantillons à teneur garantie (ETG) infra-rouge « médian » et « haut » commercialisés par Actilait-Cecalait en septembre 2008. Chaque échantillon a fait l'objet de deux répétitions.

4.2 - Résultats

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :

	N	Min-max	Sr	d	Sd	SI1	SI3
Matière grasse (g/l)	13	22-53	0,05	0.31	0.15	0.15	0.10
Matière protéique (g/l) Médian	13	24-40	0,06	0.21	0.10	0.10	0.08

Tableau 1 : paramètres d'étalonnage du FTS pour les critères MG et MP.

N : nombre d'étalons, min et max : valeurs minimum et maximum, Sr : écart type de répétabilité, d et Sd : moyenne et écart-type des écarts (appareil –référence), SI1 et SI3 : écart-type résiduel de régression linéaire simple(référence vs appareil) ou multiple (référence vs MG, MP et lactose).

On remarque que les écarts-types résiduels de régression linéaire sont proches des écarts-types des écarts. Les interactions résiduelles ne sont pas significatives.

4.3 - Conclusion

Les écarts-type résiduels de régression linéaire de 0,15 g/L et 0.10 g/L obtenus sur MG et MP sont en accord avec les prescriptions du manuel CNIEL/IE (respectivement inférieurs à 0.20 et 0.15 g/l) correspondant aux teneurs du lait de vache.

échantillons ont été additionnés de bronopol à 0,02% final.

5.2- Répétabilité

5.2.1 – Procédure

La répétabilité de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons de lait (lait individuel et troupeau) pour les critères MG, MP et sur les échantillons de lait de troupeau pour le critère FPD. Les dosages ont été effectués en mode d'analyse automatique en doublant chaque série de 10 échantillons selon la séquence suivante : (Série 1 rép 1 - Série 1 rép 2 - Série 2 rép 1 - Série 2 rép 2 ... Série n rép 1 - Série n rép 2). Un lait témoin a été intercalé tous les 30 échantillons afin de vérifier la stabilité de l'analyseur.

5 - EVALUATION DE LA REPETABILITE ET JUSTESSE

5.1- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir de 125 échantillons de laits individuels en provenance de 4 élevages du Jura et 80 échantillons de lait de troupeaux en provenance de la région Franche-comté. Les

5.2.2 - Résultats

5.2.2.1 - Lait individuel

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
Matière grasse (g/l)	125	15.7	50.1	35.13	5.93	0.047	0.13	0.13
Matière protéique (g/l)	125	27.4	41.5	33.83	2.80	0.076	0.22	0.21

Tableau 2 : paramètres de répétabilité du FTS pour les critères MG et MP sur lait individuel

n : nombre de résultats ; min et max : valeur minimum et maximum, M et Sx : moyenne et écart-type des résultats ; Sr et Sr% : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; r : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

5.2.2.2- Lait de troupeau

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
Matière grasse (g/l)	80	34.6	45.4	39.64	2.00	0.084	0.21	0.23
Matière protéique (g/l)	74	32.4	38.9	35.77	1.65	0.085	0.24	0.24
FPD (m°C x-1)	80	481	522	515.5	5.8	1.40	0.27	3.88

Tableau 3 : paramètres de répétabilité du FTS pour les critères MG et MP sur lait de troupeau

n : nombre de résultats ; min et max : valeur minimum et maximum, M et Sx : moyenne et écart-type des résultats ; Sr et Sr% : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; r : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

5.2.3- Conclusion

Pour les composants matière grasse et matière protéique et pour les deux types de lait, le FTS présente respectivement un écart type de répétabilité

(Sr) moyen de 0,065 g/L et 0,08 g/L conforme aux prescriptions de la norme NF ISO 9622/FIL 141 C:2000 et du manuel CNIEL/IE (Sr ≤ 0,14 g/l et r ≤ 0,4 g/l.). En ce qui concerne le critère équivalent

point de congélation (FPD), l'écart-type de répétabilité (Sr) obtenu est conforme aux prescriptions du manuel CNIEL/IE ($Sr \leq 2 \text{ m}^\circ\text{c}$ soit $r \leq 5.5 \text{ m}^\circ\text{c}$).

5.3 - Evaluation de la justesse

5.3.1- Procédure

La justesse de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons de lait (individuel et troupeau) pour les critères MG, MP et sur les échantillons de lait de troupeau pour le critère FPD. Les dosages ont été réalisés conformément à l'évaluation de la répétabilité (cf. 5.2.1). Pour les critères matière grasse et protéique, l'évaluation a porté sur les valeurs obtenues après calibrage de l'instrument à l'aide des ETG commercialisés par Actilait-Cecalait (cf. §4). Pour le critère FPD, les valeurs

instrumentales sont issues d'un calibrage constructeur.

Les méthodes de référence utilisées sont les suivantes:

- Matière grasse : Méthode acido-butyrométrique de Gerber selon NF V 04-210 (essai en simple puis confirmation en cas de résidus trop important pour les échantillons de lait individuel).

- Matière protéique : Méthode au Noir Amido selon NF V 04-216 (essai en double).

- Point de congélation : Méthode au cryoscope à thermistor selon NF ISO 5764 / FIL 108 (essai en simple).

5.3.2- Résultats

5.3.2.1 - Matière grasse

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus.

	LAIT INDIVIDUEL	LAIT DE TROUPEAU
n	118	79
min (g/l)	15.7	34.6
max (g/l)	47.9	45.4
Y (g/l)	35.24	39.70
X (g/l)	35.03	39.68
Sy (g/l)	5.85	1.90
d (g/l)	-0.21	-0.01
Sd (g/l)	0.38	0.34
Sy,x (g/l)	0.378	0.324
b	1.010	0.949
a	-0.14	2.03

Tableau 4 : paramètres de justesse du FTS pour le critère MG

n, min, max : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; Y,X : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ; Sy : écart-type des résultats par méthode de référence ; d, Sd : moyenne et écart-type des écarts ; Sy,x : écart-type résiduel ; b, a : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.

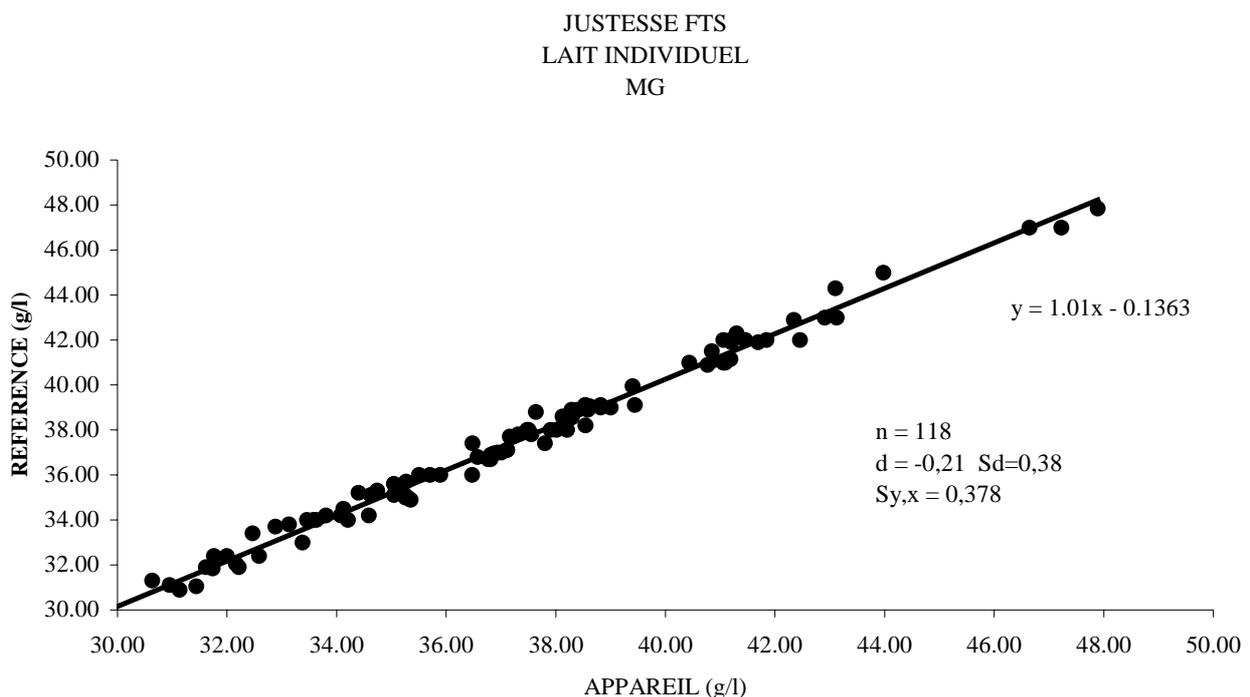


Figure 1 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le critère MG sur lait individuel

JUSTESSE FTS
LAIT DE TROUPEAUX
MG

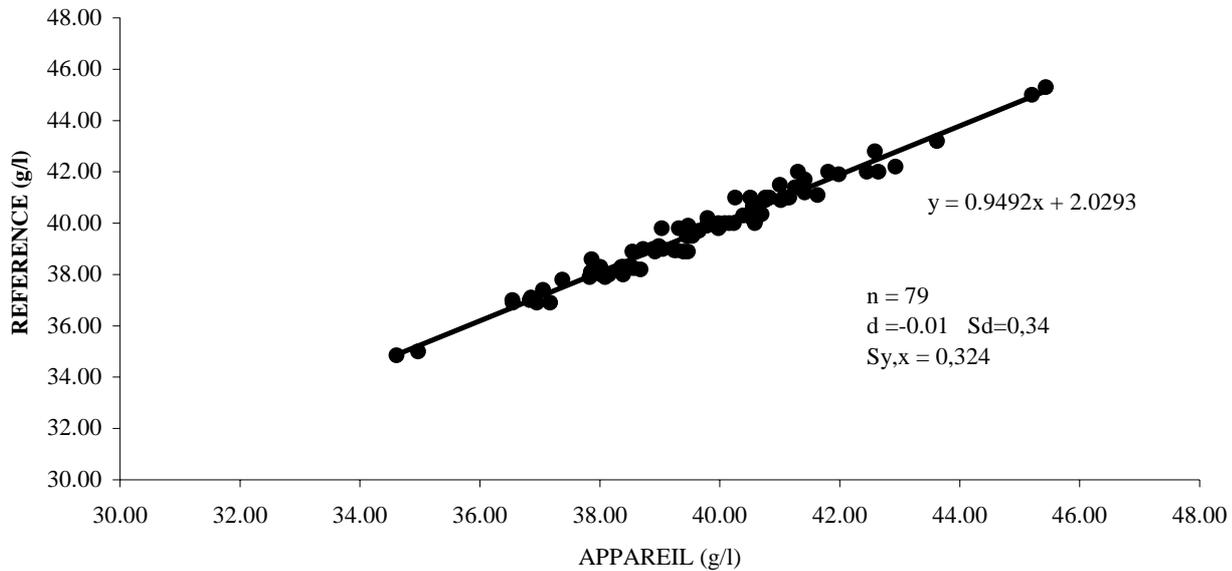


Figure 2 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le critère MG sur lait de troupeau

On remarque que :

- Lait individuel : On constate une moyenne et un écart-type des écarts respectivement de $-0,21$ et $0,38$ g/l. La pente de régression obtenue n'est pas significativement différente de $1,00$ ($P = 5\%$) et l'ordonnée à l'origine ($-0,14$) est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart type résiduel de régression est égal à $0,378$ g/l.

- Laits de troupeau : On constate une moyenne et un écart-type des écarts respectivement de $-0,01$ et

$0,34$ g/l. La pente de régression obtenue est significativement différente de $1,00$ ($P = 5\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart type résiduel de régression est égal à $0,324$ g/l.

5.3.2.2- Matière protéique

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus.

	LAIT INDIVIDUEL	LAIT DE TROUPEAU
n	120	74
min (g/l)	27.4	32.4
max (g/l)	41.5	38.9
Y (g/l)	33.88	35.72
X (g/l)	33.79	35.77
Sy (g/l)	2.80	1.65
d (g/l)	-0.09	0.05
Sd (g/l)	0.35	0.22
Sy,x (g/l)	0.349	0.218
b	0.995	0.990
a	0.24	0.32

Tableau 5 : paramètres de justesse du FTS pour le critère MP

n, min, max : nombre de résultats, valeur minimum et maximum ; Y,X : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ; Sy : écart-type des résultats par méthode de référence ; d, Sd : moyenne et écart-type des écarts ; Sy,x : écart-type résiduel ; b, a : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.

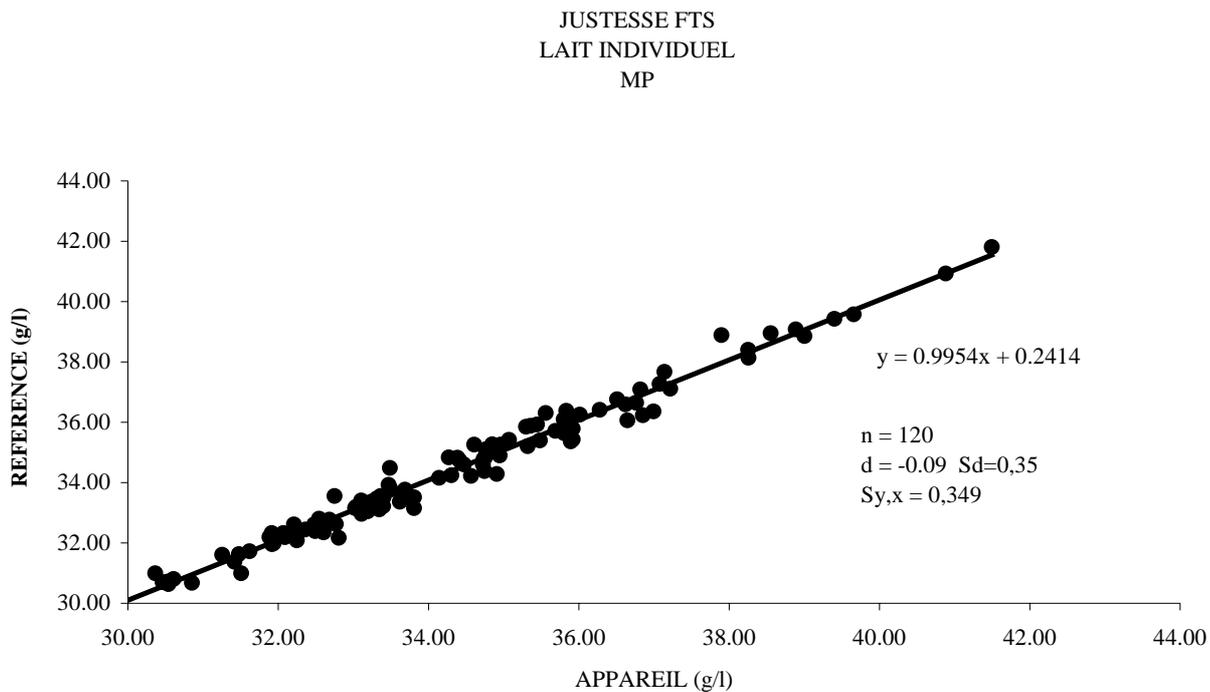


Figure 3 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le critère MP sur lait individuel

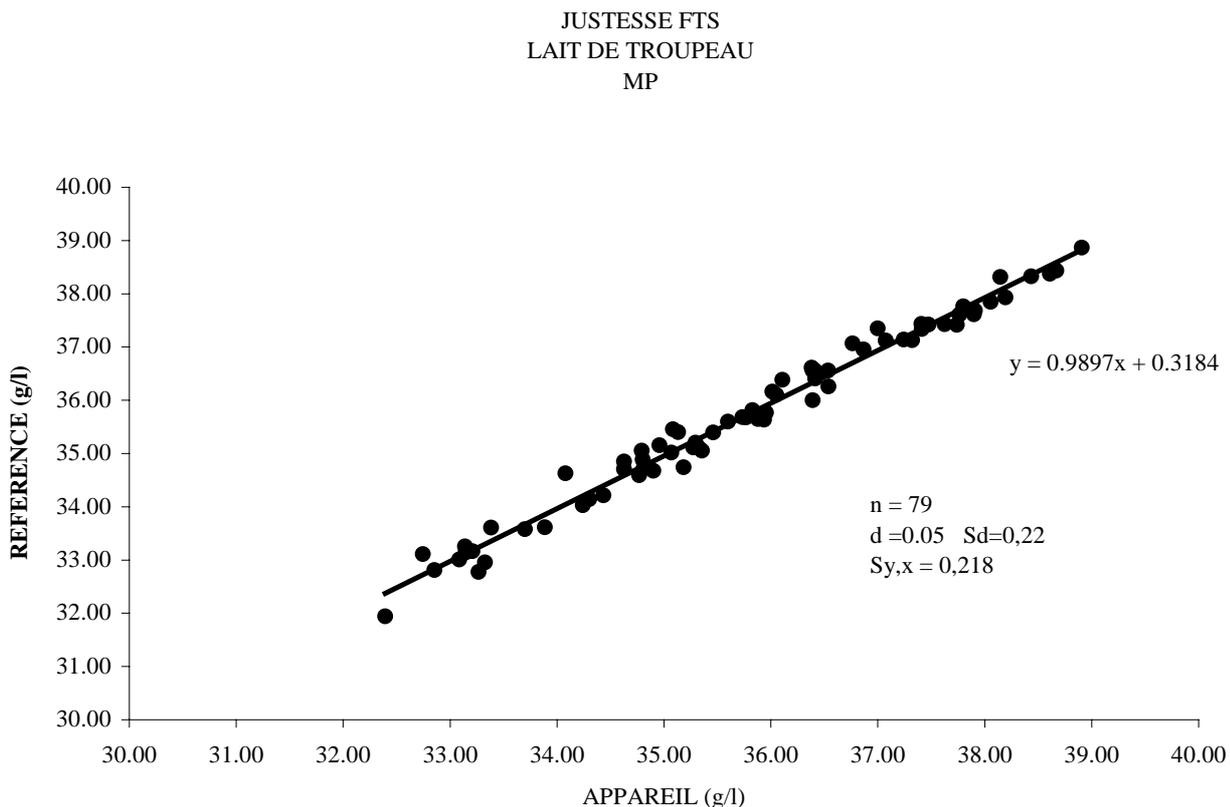


Figure 4 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le critère MP sur lait de troupeau

On remarque que :

- Lait individuel : On constate une moyenne et un écart-type des écarts respectivement de $-0,09$ et $0,35$ g/l. La pente de régression obtenue n'est pas significativement différente de $1,00$ ($P = 5\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L' écart type résiduel de régression est égal à $0,349$ g/l.

- Lait de troupeau : On constate une moyenne et un écart-type des écarts respectivement de $0,05$ et $0,22$ g/l. La pente de régression obtenue n'est pas significativement différente de $1,00$ ($P = 5\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L' écart type résiduel de régression est égal à $0,218$ g/l.

5.3.2.3- FPD

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus

LAIT DE TROUPEAU	
n	80
min (m°C x-1)	481
Max (m°C x-1)	522
Y (m°C x-1)	521.1
X (m°C x-1)	515.5
Sy (m°C)	5.81
d (m°C x-1)	-5.7
Sd (m°C)	3.1
Sy,x (m°C)	3.03
b	0.853
a	81.5

Tableau 6 : paramètres de justesse du FTS pour le critère FPD

n, min, max : nombre de résultats ; valeur minimum et maximum ; Y,X : moyenne des résultats par méthode de référence et instrumentale ; Sy : écart-type des résultats par méthode de référence ; d, Sd : moyenne et écart-type des écarts ; Sy,x : écart-type résiduel ; b, a : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.

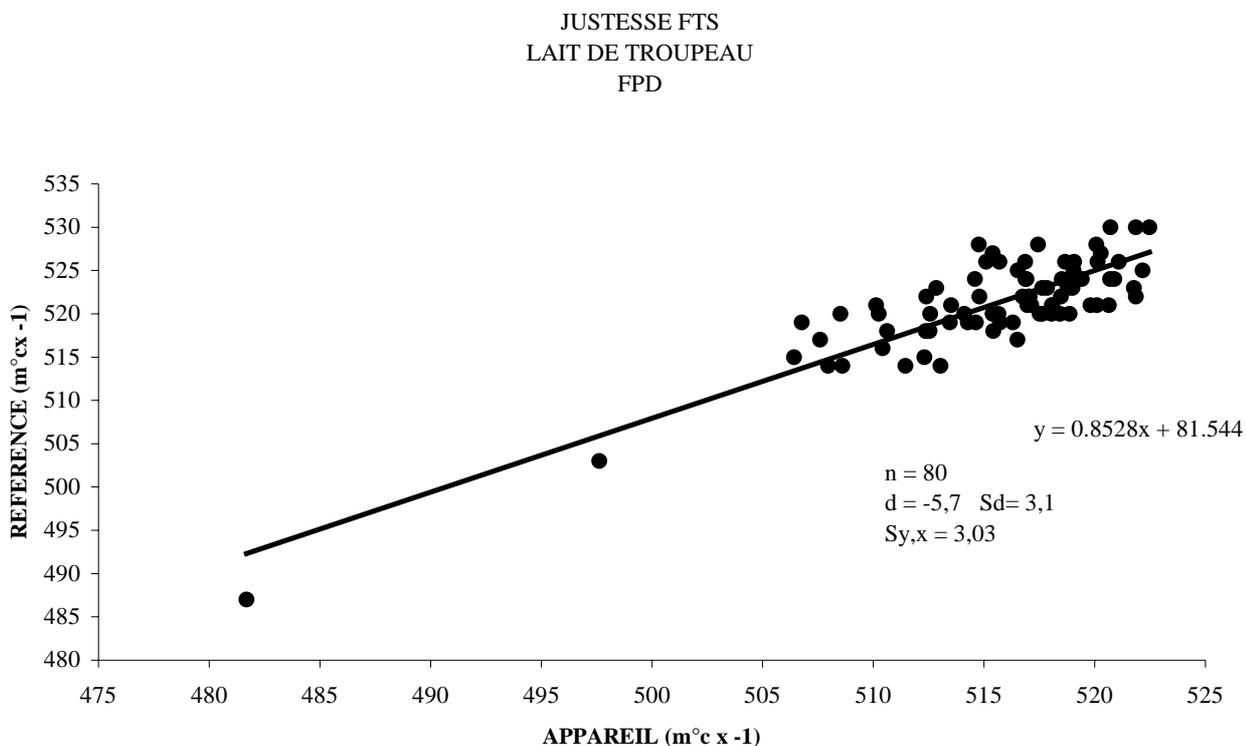


Figure 5 : Relation entre les résultats FTS et référence pour le critère FPD sur lait de troupeau

On remarque que la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement de $-5,7$ (m°C x -1) et $3,1$ m°C. La pente de régression obtenue est significativement différente de $1,00$ ($P = 1\%$) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ($P = 1\%$). L'écart type résiduel de régression est égal à $3,03$ m°C.

5.3.3- Conclusion

Concernant le critère MG, pour les échantillons de lait de troupeau, la moyenne des écarts et l'écart-type des écarts obtenus sont en accord avec les préconisations du document NF ISO 9622/FIL 141

C:2000 (limites respectives de $0,23$ g/l et $0,7$ g/l). Pour les échantillons de lait individuel, la moyenne des écarts est légèrement supérieure à la tolérance alors que l'écart-type des écarts est conforme (limites respectives de $0,18$ g/l et 1 g/l). Ce dépassement en moyenne des écarts est vraisemblablement à mettre en rapport avec la composition fine des laits pris en compte dans le jeu de validation.

Concernant le critère MP, pour les échantillons de lait individuel et de troupeau, les moyennes et écarts-types des écarts obtenus sont en accord avec les préconisations du document NF ISO 9622/FIL 141 C: 2000.

Concernant le critère FPD, l'écart-type obtenu est de 3,0 m°C ce qui permet une précision d'estimation de +/- 6,0 m°C. Les résultats obtenus sont conformes aux spécifications du constructeur BENTLEY INSTRUMENTS (Sy,x inférieur à 4 m°C).

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de l'évaluation du Bentley FTS, les résultats obtenus concernant les critères matière grasse, matière protéique et équivalent point de congélation sont conformes aux prescriptions, de la norme NF ISO 9622/FIL 141 C:2000 "Guide pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infrarouge", et du manuel CNIEL/IE d'utilisation des appareils infrarouge dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier en France.

Références :

- *Rapport d'évaluation de l'analyseur infra-rouge BENTLEY FTS® - X. QUERVEL, Ph. TROSSAT – Actilait / Cecalait – Novembre 2008.*

- *Norme NF ISO 9622 / FIL 141C : 2000 : Lait entier – Détermination de la teneur en matière grasse laitière, en protéines et en lactose – Lignes directrices pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infrarouge.*

- *Norme NF EN ISO 5764 / FIL 108 : 2003 : Lait – Détermination du point de congélation – Méthode au cryoscope à thermistance (méthode de référence).*

- *Manuel CNIEL/IE d'utilisation des appareils infrarouge dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier en France.*

- *BENTLEY INSTRUMENTS SARL
14, rue d'Holbach
59000 Lille – France
pbrouin@bentleyinstruments.com*