

## **EVALUATION DE L'ANALYSEUR INFRA-ROUGE ADVANCED LACTOSCOPE FTIR™**

**Le Lactoscope FTIR™ est un spectrophotomètre moyen infra-rouge fabriqué par la société Delta Instruments (Pays-Bas, groupe Advanced) et commercialisé en France par la société Laboratoires Humeau. Il permet la détermination des paramètres de composition majeurs du lait et de la crème.**

**Il utilise un système infra-rouge mono faisceau à transformée de Fourier. L'appareil, couplé à un PC, assure le pilotage et le traitement du signal, et permet deux types de calculs mathématiques : PLS traditionnel (MLR) et PLS.**



### **Les consommables :**

Les consommables utilisés sont:

- Solution "zéro" : eau + triton à 0,1%
- Solution de nettoyage: solution aqueuse de Decon 90™ à 4%.

### **Les essais :**

Les essais d'évaluation ont été menés au laboratoire de physico-chimie d'Actilait-Cecalait (analyses de référence et analyses infra-rouge) en août et septembre 2009 et ont concerné les critères suivants :

- Essais préliminaires de linéarité et d'étalonnage sur lait cru : paramètres matière grasse, équivalent Filtre B (MGb), matière protéique (MP) et matière sèche (MS) ;
- Evaluation de la répétabilité et de la justesse sur le lait cru : paramètres matière grasse, équivalent Filtre B, matière protéique, matière sèche et point de congélation (FPD) ;
- Evaluation de la répétabilité et de la justesse sur la crème : paramètre matière grasse (MG).

Les critères d'appréciation des paramètres estimés sont issus, soit de la norme NF ISO 9622/FIL 141 C:2000 "Guide pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infra-rouge", soit des manuels CNIEL/IE d'utilisation des appareils infra-rouge dans le cadre du paiement du lait et du contrôle laitier en France.

Le paramétrage de l'appareil était le suivant :

- Essais manuels à une cadence d'environ 120 éch/h ;
- Correction de contamination nulle ;
- Calibrage MLR pour le lait ;
- Calibrage PLS pour la crème.

## A- ESSAIS PRELIMINAIRES

## A-1- 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.

## A-1.1- Matière grasse

## A-1.1.1- Procédure

Une gamme de 14 laits régulièrement répartis de 0 à 120 g/l a été réalisée par mélange de crème et de lait écrémé. La gamme a été analysée en double, dans l'ordre croissant des taux de matière grasse.

## A-1.1.2- Résultats

La linéarité de la réponse de l'appareil est illustrée dans la figure 1 où l'on observe la distribution des écarts à la linéarité en fonction des taux théoriques des dilutions de crème et de lait écrémé.

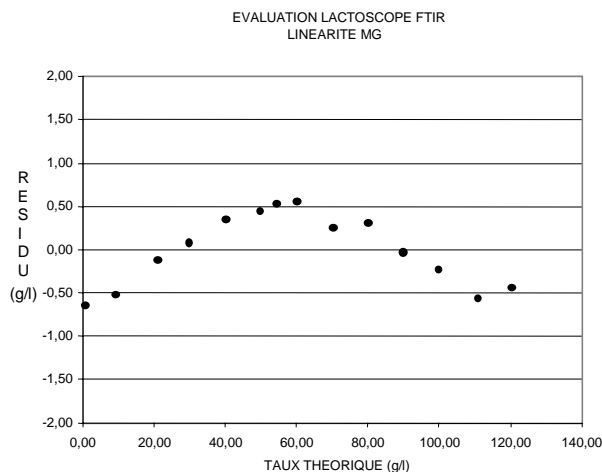
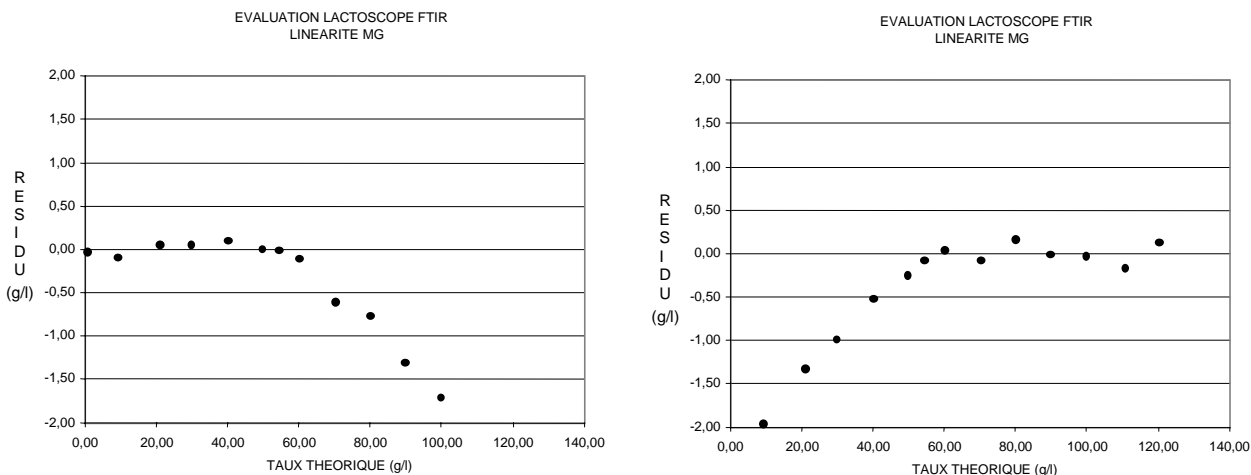


Figure 1 : Linéarité du Lactoscope FTIR pour le paramètre MGb (régression linéaire 0-120 g/l)

Le calcul du rapport  $A_r/A_t$  ( $A_r$  et  $A_t$  : amplitude des résidus et amplitude des taux respectivement) est égal à 1,0 % ce qui est conforme à la limite de 2% énoncée dans le document NF ISO 9622/FIL141. Des régressions linéaires spécifiques effectuées sur des plages de 0 à 60 g/l et 60 à 120 g/l environ permettent d'obtenir des rapports respectifs de 0,4% et 0,7% sur ces plages (figures 2 et 3).



Figures 2 et 3 : Linéarité du Lactoscope FTIR pour le paramètre MGb (régressions linéaires 0-60 g/l et 60-120 g/l)

## A-1.2- Matière protéique

### A-1.2.1- Procédure

Une gamme de 14 laits régulièrement répartis de 0 à 120 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 double, dans l'ordre croissant des taux de matière protéique.

### A-1.2.2- Résultats

La linéarité de la réponse de l'appareil est illustrée dans la figure 4 où l'on observe la distribution des écarts à la linéarité en fonction des taux théoriques des dilutions de rétentat et de filtrat.

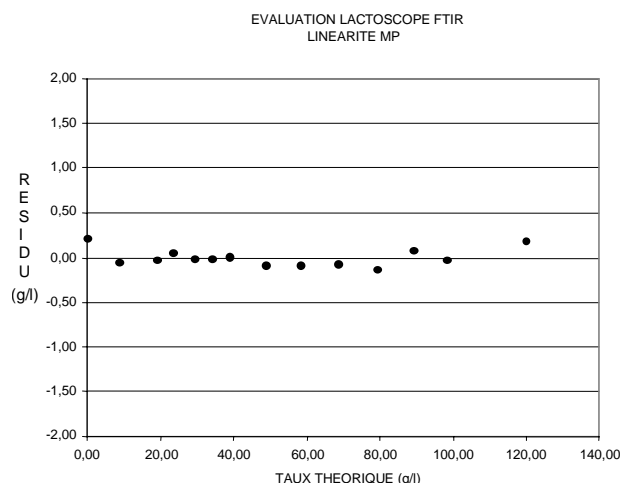


Figure 4 : Linéarité du Lactoscope FTIR pour le paramètre MP (régression linéaire 0-120 g/l)

Le calcul du rapport  $A_r/A_t$  sur la plage de taux étudiée est égal à 0,3% ce qui est conforme aux préconisations de 2% maximum énoncées dans le document NF ISO 9622/FIL141.

### A-1.3- Conclusion

Pour les paramètres matière grasse et matière protéique, la linéarité de l'instrument est satisfaisante pour les taux de MG (0-120 g/l) et MP (0-120 g/l). On observe cependant, pour la matière grasse, 2 plages de linéarité distinctes de 0 à 60 g/L environ et de 60 à 120 g/L environ.

## A-2- EVALUATION DE L'ETALONNAGE

### A-2.1- Procédure

L'évaluation de l'étalonnage en matière grasse et matière protéique, initialement installé par le constructeur, a été réalisé au moyen des 13 échantillons à teneur garantie (ETG) infra-rouge « médian » commercialisés par Actilait-Cecalait en août 2009. Chaque échantillon a fait l'objet de deux répétitions.

### A-2.2- Résultats

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.	N	Min-max	Sr	d	Sd	SI1	SI3
<b>MGb (g/l)</b>	13	22-53	0.02	-0.23	0.18	0.10	0.09
<b>MP (g/l)</b>	13	24-40	0.07	1.97	0.21	0.04	0.04
<b>MS (g/l)</b>	13	103-151	0.16	-6.85	0.52	0.53	/

Tableau 1 : critères d'étalonnage du Lactoscope FTIR pour les paramètres MGb, MP et MS

*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).

Pour les paramètres MGb et MP, on remarque que les écart-types résiduels de régression linéaire (S11) sont faibles. Les interactions résiduelles ne sont pas significatives.

### A-2.3- Conclusion

Pour les paramètres MGb et MP, les écart-types résiduels de régression linéaire obtenus sont très satisfaisants. Ils sont en accord avec les prescriptions du manuel CNIEL/IE à l'adresse des laboratoires interprofessionnels de paiement du lait et de contrôle laitier (respectivement inférieurs à 0,20 et 0,15 g/l) correspondant aux teneurs du lait de vache.

Pour le paramètre MS, en l'absence de critères normatifs, on observe un écart-type résiduel de 0,53 g/l.

## B- EVALUATION DE LA REPETABILITE ET DE LA JUSTESSE

### B-1- LAIT CRU

#### B-1.1- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir de 40 échantillons de lait de troupeau en provenance de la région Franche-comté. Les échantillons ont été additionnés de bronopol à 0,02% final.

#### B-1.2- Répétabilité

##### B-1.2.1- Procédure

La répétabilité de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons pour les paramètres MGb, MP, MS et FPD. Les dosages ont été effectués en doublant consécutivement chaque échantillon. Un lait témoin a été intercalé tous les 10 échantillons afin de vérifier la stabilité de l'analyseur.

##### B-1.2.2- Résultats

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
<b>MGb (g/l)</b>	40	34,96	44,95	38,64	2,03	0,03	0,07	0,08
<b>MP(g/l)</b>	40	29,65	36,23	32,50	1,20	0,04	0,13	0,12
<b>MS (g/l)</b>	40	121,99	133,00	128,08	2,45	0,13	0,10	0,35
<b>FPD (m°C x-1)</b>	40	526	538	533	2,7	0,8	0,15	2,27

**Tableau 2** : critères de répétabilité du Lactoscope FTIR pour les paramètres MGb, MP, MS et FPD 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.

##### B-1.2.3- Conclusion

Pour les paramètres MGb et MP, le Lactoscope FTIR présente un écart type de répétabilité (Sr) conforme et nettement inférieur aux prescriptions de la norme NF ISO 9622/FIL 141C:2000 et du manuel CNIEL/IE ( $Sr \leq 0,14$  g/l et  $r \leq 0,4$  g/l.).

Concernant le paramètre MS, en l'absence de critères normatifs, l'écart-type de répétabilité obtenu est inférieur à la limite maximale admissible de la méthode de référence FIL 21 égal à 0,26 g/l.

Concernant le paramètre FPD, l'écart-type de répétabilité (Sr) obtenu est conforme aux prescriptions du manuel CNIEL/IE ( $Sr \leq 2$  m°C soit  $r \leq 5.5$  m°C).

Les écart-types de répétabilité relatifs observés (Sr %) sont en accord avec les spécifications du constructeur fixant à 0,25% la limite maximale admissible.

### B-1.3- Evaluation de la justesse

#### B-1.3.1- Procédure

La justesse de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons de lait pour les paramètres MGb, MP, MS et FPD. Les dosages ont été réalisés conformément à l'évaluation de la répétabilité (cf B-1.2). Pour les paramètres MGb, MP et MS, l'évaluation a porté sur les valeurs obtenues après calibrage de l'instrument à l'aide des ETG commercialisés par Actilait Cecalait (cf A-2). Pour le paramètre FPD, les valeurs instrumentales sont issues d'un calibrage constructeur.

Les méthodes de référence utilisées sont les suivantes:

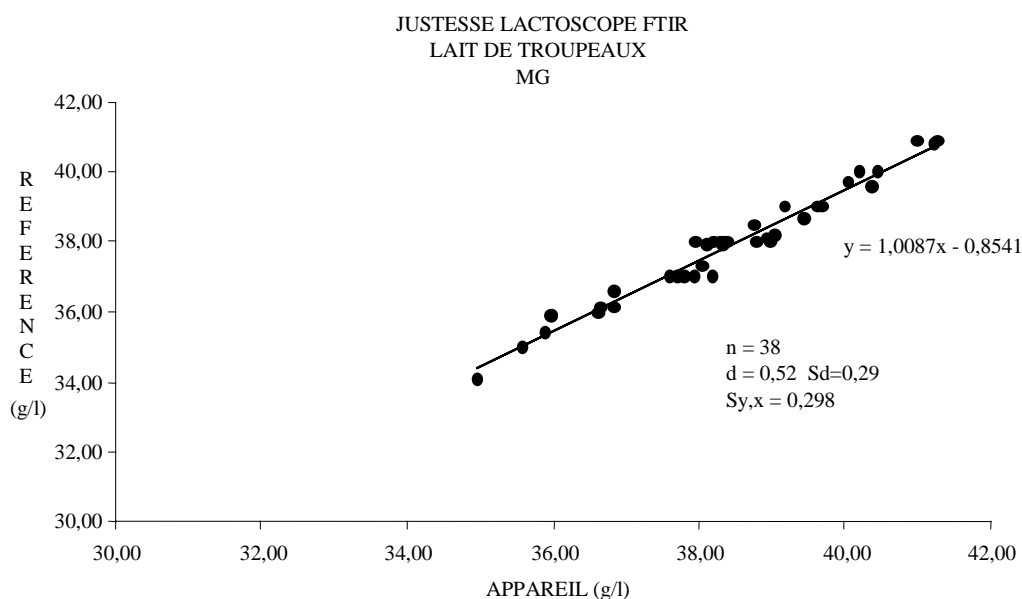
- Matière grasse: Méthode acido-butyrométrique de Gerber selon NF V 04-210 (essai en simple) ;
- Matière protéique: Méthode au Noir Amido selon NF V 04-216 (essai en double) ;
- Matière sèche : méthode par étuvage selon FIL 21 (essai en simple) ;
- Point de congélation: Méthode au cryoscope à thermistor selon NF ISO 5764/FIL 108 (essai en simple).

#### B-1.3.2- Résultats

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus.

	MGb (g/l)	MP (g/l)	MS (g/l)	FPD (m°C x -1)
n	38	40	39	40
min	34,10	29,63	122,54	514
max	40,90	36,35	134,38	528
Y	37,83	32,60	128,94	520
Sy	1,90	1,24	2,48	3
d	+0,52	-0,10	-0,99	+13
Sd	0,29	0,16	0,36	2,7
Sy,x	0,298	0,160	0,348	2,6
Sy,x %	0,78	0,49	0,27	0,49
b	1,009	1,026	1,045	0,725
a	-0,85	-0,74	-4,75	134

**Tableau 3** : critères de justesse du Lactoscope FTIR pour les paramètres MGb, MP, MS et FPD sur lait cru  
*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* et *Sy,x%* : écart-type résiduel absolu et relatif ; *b, a* : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire.



**Figure 5** : Relation entre les résultats Lactoscope FTIR et référence pour le paramètre MGb sur lait

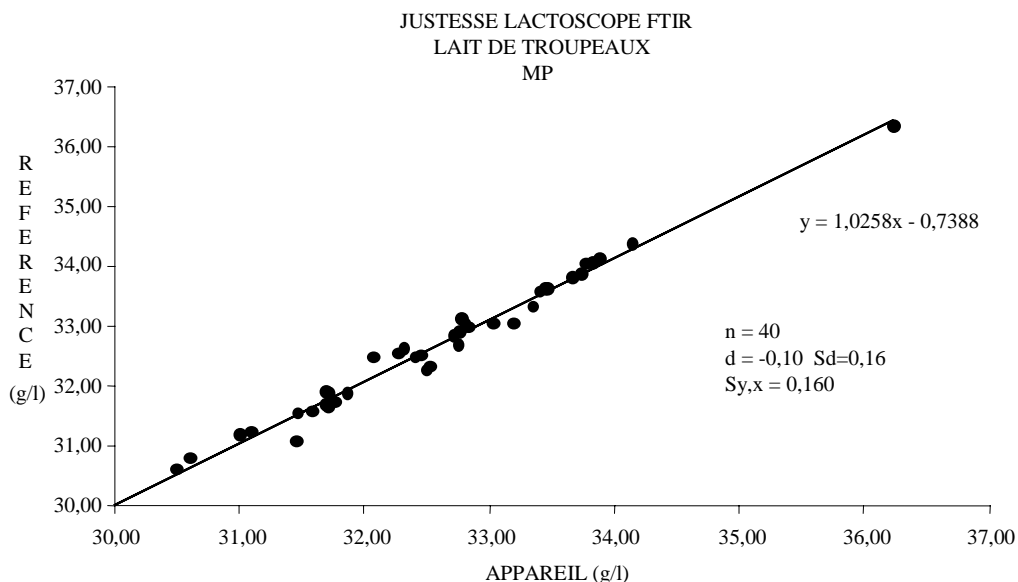


Figure 6 : Relation entre les résultats Lactoscope FTIR et référence pour le paramètre MP sur lait

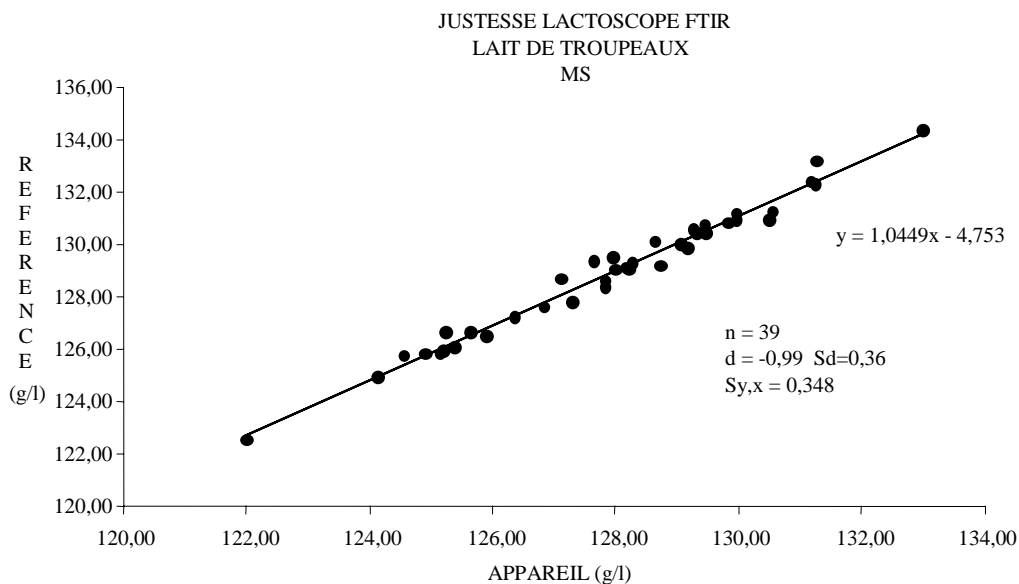


Figure 7 : Relation entre les résultats Lactoscope FTIR et référence pour le paramètre MS sur lait

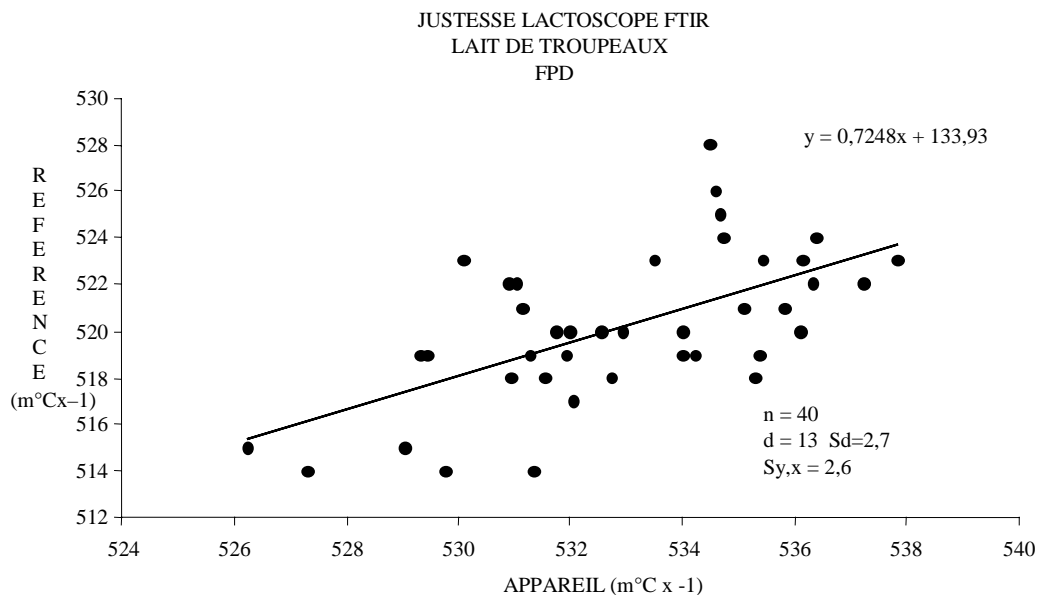


Figure 8 : Relation entre les résultats Lactoscope FTIR et référence pour le paramètre FPD sur lait

### B-1.3.3- Conclusion

- Concernant le paramètre M<sub>Gb</sub>, la moyenne et l'écart-type des écarts respectivement de +0,52 et 0,29 g/l sont partiellement en accord avec les préconisations du document NF ISO 9622/FIL 141 C: 2000 (limites respectives de 0,17 g/l et 0,7 g/l pour du lait de mélange). Le dépassement en moyenne des écarts est à mettre en relation avec la composition des laits différente du jeu de calibrage. La pente de régression obtenue n'est pas significativement différente de 1 (P = 5%) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro (P=1%). L'écart type résiduel de régression est égal à 0,298 g/l ;

- Concernant le paramètre M<sub>P</sub>, la moyenne et l'écart-type des écarts respectivement de -0,10 et 0,16 g/l sont en accord avec les préconisations du document NF ISO 9622/FIL 141 C: 2000 (mêmes limites que pour la matière grasse). La pente de régression obtenue n'est pas significativement différente de 1 (P = 5%) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro (P=1%). L'écart type résiduel de régression est égal à 0,160 g/l ;

- Concernant le paramètre M<sub>S</sub>, on constate une moyenne et un écart-type des écarts respectivement de -0,99 et 0,36 g/l. En l'absence de critères normatifs, les résultats observés permettent d'envisager une précision d'estimation de +/- 0,70 g/l après ajustement sur des échantillons représentatifs. En effet, l'écart moyen important est, comme pour la matière grasse, à mettre en relation avec la composition des laits différente du jeu de calibrage. La pente de régression obtenue est significativement différente de 1 (P = 5%) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro (P=1%). L'écart type résiduel de régression est égal à 0,348 g/l ;

- Concernant le paramètre F<sub>PD</sub>, la moyenne et l'écart-type des écarts sont respectivement de +13 et 2,7 (m°Cx-1). En l'absence de critères normatifs, les résultats observés permettent d'envisager une précision d'estimation de +/- 5,2 (m°C x -1) après ajustement sur des échantillons représentatifs. La pente de régression obtenue est significativement différente de 1 (P = 1%) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro (P=1%). L'écart type résiduel de régression est égal à 2,6 (m°Cx-1). Là encore, les écarts moyens et écart de pente importants respectivement par rapport à 0 et 1 s'expliquent par l'absence de calibrage spécifique préalable sur des échantillons représentatifs.

Enfin, pour l'ensemble des paramètres évalués, on peut constater que les écart-types résiduels relatifs (S<sub>y,x</sub> %) sont en accord avec les spécifications du fabricant fixant la limite maximale admissible à 1%.

## **B-2- CREME**

### B-2.1- Echantillons

Les essais ont été réalisés à partir d'échantillons de crème UHT commercialisés en GMS. 20 échantillons ont été analysés : 10 échantillons correspondent à des articles commercialisés en l'état et 10 échantillons ont été réalisés par mélange de crème entière et de lait écrémé. Les échantillons ont été additionnés de bronoprol à 0,02% final.

### B-2.2- Répétabilité

#### B-2.2.1- Procédure

La répétabilité de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons pour le paramètre matière grasse. Les dosages ont été effectués en doublant consécutivement chaque échantillon. Un lait témoin a été intercalé tous les 10 échantillons afin de vérifier la stabilité de l'analyseur.

#### B-2.2.2- Résultats

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :

	<b>n</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>M</b>	<b>S<sub>x</sub></b>	<b>S<sub>r</sub></b>	<b>S<sub>r</sub> (%)</b>	<b>r</b>
<b>MG (g/100g)</b>	20	17,97	31,82	25,82	5,07	0,05	0,19	0,13

**Tableau 4** : critères de répétabilité du Lactoscope FTIR pour le paramètre MG sur crème

*n*: nombre de résultats ; *min* et *max* : valeur minimum et maximum, *M* et *S<sub>x</sub>*: moyenne et écart-type des résultats ; *S<sub>r</sub>* et *S<sub>r</sub>%* : écart-type de répétabilité absolu et relatif ; *r* : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas.

### B-2.2.3- Conclusion

En absence de critères normatifs et de spécifications du constructeur, on peut constater que le Lactoscope FTIR présente un écart type de répétabilité équivalent à la limite maximale admissible pour la méthode de référence NF EN ISO 2450 égal à 0,05 g/100g.

### B-2.3- Evaluation de la justesse

#### B-2.3.1- Procédure

La justesse de l'appareil a été évaluée sur l'ensemble des échantillons de crème pour le paramètre MG. Les dosages ont été réalisés conformément à l'évaluation de la répétabilité (cf B-2.2). Les valeurs instrumentales sont issues d'un calibrage constructeur.

La méthode de référence utilisée est la méthode par extraction de Röse-Gottlieb selon NF EN ISO 2450 (essai en simple).

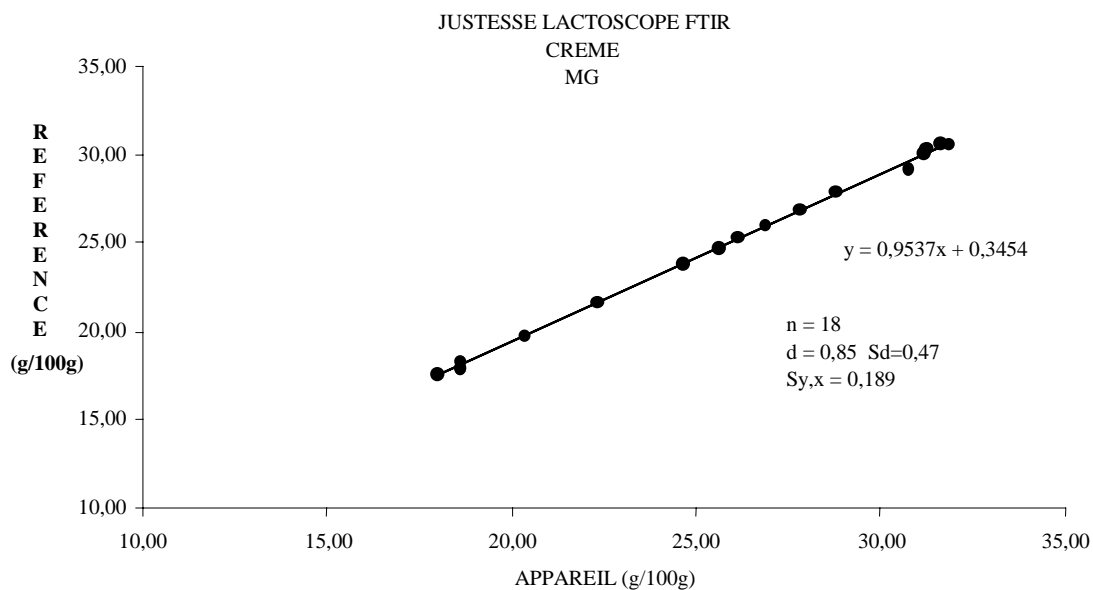
#### B-2.3.2- Résultats

Les tableaux et figures suivants récapitulent les résultats obtenus.

	<b>n</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>Y</b>	<b>Sy</b>	<b>d</b>	<b>Sd</b>	<b>Sy,x</b>	<b>b</b>	<b>a</b>
<b>MG Global (g/100g)</b>	18	17,97	31,82	24,94	4,95	0,85	0,47	0,189	0,954	0,35

**Tableau 5** : critères de justesse du Lactoscope FTIR pour le paramètre MG sur crème

*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 9** : Relation entre les résultats Lactoscope FTIR et référence pour le paramètre MG sur la crème

On remarque que :

Globalement, les moyennes et écart-type des écarts sont respectivement égaux à 0,85 et 0,47 g/100g. La pente de régression obtenue est significativement différente de 1 ( $P = 1\%$ ) et l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro ( $P=1\%$ ). L'écart type résiduel de régression est égal à 0,189 g/l.

L'étude uniquement sur la gamme d'échantillons réalisés par mélange permet d'observer une linéarité satisfaisante et un écart-type résiduel de 0,080 g/100g.

#### B-2.3.3- Conclusion

Concernant le paramètre MG, en l'absence de critères normatifs et de spécifications du constructeur, les résultats observés globalement permettent d'envisager une précision d'estimation de  $\pm 0,38$  g/100g après ajustement sur échantillons représentatifs.