

# EVALUATION DE L'ANALYSEUR INFRAROUGE YORK® SUR LES CRITERES MG et MP

Le spectrophotomètre moyen infrarouge YORK® permet de déterminer les paramètres matière grasse, matière protéique et lactose, dans le lait et les produits laitiers. Le laboratoire de physico-chimie de CECALAIT a mené les essais d'évaluation portant sur la stabilité de l'appareil, la contamination entre échantillons, la linéarité, la répétabilité, la justesse). Cette étude porte sur les critères matière grasse (MG) et matière protéique (MP). Les résultats obtenus concernant la stabilité, la contamination, la linéarité, le calibrage, la répétabilité et la justesse satisfont aux exigences de la norme FIL 141C : 2000 indiquant les "Lignes directrices pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infrarouge" et du "Manuel d'utilisation des analyseurs infrarouges pour les laboratoires interprofessionnels et de contrôle laitier", du CNIEL.

Le spectrophotomètre moyen infrarouge York® (2-10 µm) est un appareil manuel (sans convoyeur) avec une cadence analytique de 120 échantillons / h. Il est conçu pour la détermination des paramètres de composition du lait et produits laitiers. Il est fabriqué par la société On-Line Instrumentation (GB) et distribué par la société Swantech.

L'appareil utilise un système mono-faisceau à filtres et est muni d'un système de réchauffage des échantillons. A partir d'un calibrage RML\*, il détermine les paramètres habituels (matière grasse, matière protéique et lactose). Il est couplé à un PC qui assure le pilotage et le traitement du signal.

## ESSAIS

Les essais d'évaluation menés au laboratoire de physico-chimie de CECALAIT (analyses de références et analyses infrarouges) ont concerné les critères MG (matière grasse) et MP (matière protéique). Ils se sont déroulés de décembre 2002 à juin 2003 et ont porté sur l'évaluation de la stabilité de l'appareil. Ensuite, après calibrage de l'appareil, l'évaluation s'est poursuivie avec l'évaluation de la contamination entre échantillons, de la linéarité, de la répétabilité et de la justesse.

Lors de l'évaluation, l'appareil a subi quelques améliorations notamment la mise en place d'un réchauffeur en ligne. Les critères d'appréciation des paramètres estimés sont issus, soit de la Norme FIL 141 C: 2000 - "Lait entier - Détermination des teneurs en matière grasse laitière, en protéines et en lactose - Lignes directrices pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infrarouge", soit du "Manuel d'utilisation des analyseurs infrarouges pour les laboratoires interprofessionnels et de contrôle laitier", du CNIEL.

## STABILITE

L'évaluation de la stabilité de l'appareil a été réalisée par l'analyse en double de 2 échantillons d'un même lait toutes les 20 minutes au cours d'une demi-journée de travail, ceci représentant 7 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.

Critère	M (g/l)	Sr (g/l)	SR (g/l)	Sr (%)	SR (%)	r (g/l)	R (g/l)
MG	37.78	0.09	0.25	0.25	0.75	0.26	0.78
MP	32.09	0.11	0.19	0.40	0.63	0.36	0.56

*M* : moyenne

*Sr* et *SR* : écart-type de répétabilité et reproductibilité absolue

*Sr%* et *SR%* : écart-type de répétabilité et reproductibilité relative

*r* et *R* : écart maximal de répétabilité et reproductibilité dans 95% des cas

Pour les critères matière grasse et matière protéique, les valeurs d'écart types de reproductibilité (*SR*) observées sur la session de contrôle sont conformes à celles déduites de la norme FIL 141 C ( $SR \leq L / 2,58$  soit 0.27; *L* = limite de carte de contrôle à 99 % égale à 0,7 g/l).

## EVALUATION DE LA CONTAMINATION ENTRE ECHANTILLONS

Ce critère a été évalué par l'analyse d'un même lait et d'eau distillée selon la séquence: LAIT(L1) – LAIT(L2) – EAU(E1) – EAU(E2) répétée vingt fois pour les critères classiques: matière grasse et matière protéique. Le volume pompé est fixé à 12 ml.

Le taux de contamination a été estimé par la formule :

$$Tc (\%) = 100 \times [ \Sigma E1 - \Sigma E2 ] / [ \Sigma L2 - \Sigma E2 ]$$

Critère	Niveau Moyen (g/l)	Tc (%)
MG	37.88	0.00
MP	31.83	0.00

Le taux de contamination entre échantillons successifs est inférieur à 1% pour tous les critères testés (limite d'acceptabilité de la norme FIL 141C et du manuel du CNIEL).

## 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 volumique.

▪ Matière grasse : une gamme de 14 laits régulièrement répartis de 0 à 120 g/l a été réalisée par mélange de crème et de lait écrémé.

▪ Matière protéique : une gamme de 14 laits régulièrement répartis de 0 à 80 g/l a été réalisée par mélange de rétentat protéique et filtrat obtenu par ultrafiltration tangentielle (seuil de coupure 10 KD).

Chaque gamme a été analysée en double, dans l'ordre croissant puis dans l'ordre décroissant des taux de matière grasse ou de matière protéique.

▪ Matière grasse :

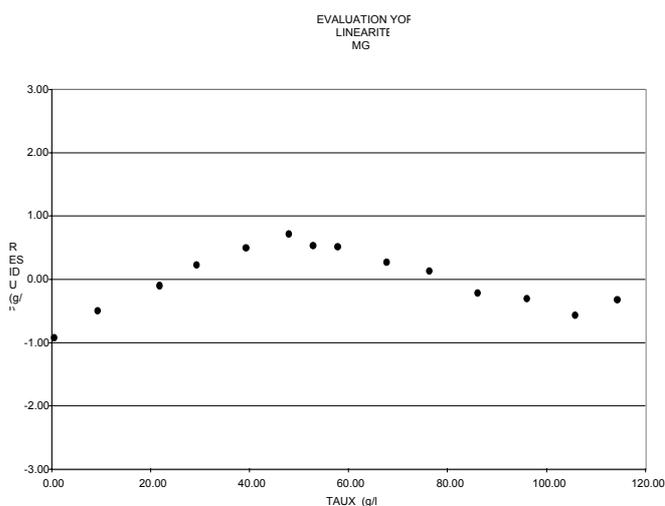


Figure 1 : Distribution des écarts à la linéarité (gamme complète)

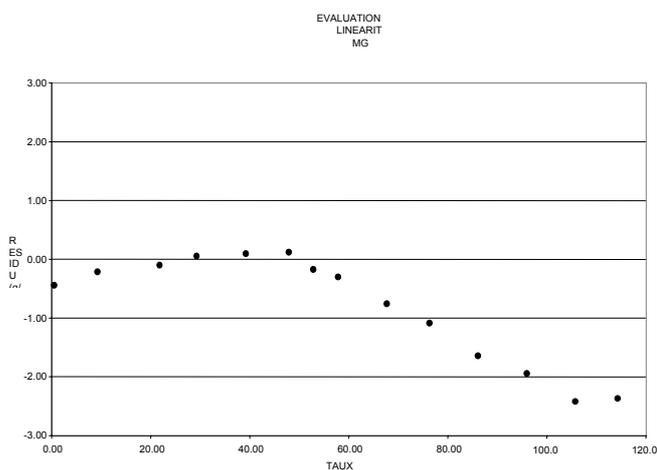


Figure 2 : Distribution des écarts à la linéarité (gamme ajustée de 22 à 56 g/l)

Les graphiques ci-dessus représentent la distribution des écarts à la linéarité en fonction des taux issus des dilutions de crème dans le lait écrémé sur toute l'étendue de la gamme (figure 1) ou après un ajustement numérique (figure 2) sur l'étendue de la

gamme de calibrage de l'instrument (de l'échantillon 3 à l'échantillon 7 soit de 22 à 56 g/l).

Les écarts-types résiduels de régression sont :

Type de régression	Gamme complète (g/l)	Gamme de calibrage (g/l)
Ordre 1	0.51	0.15
Ordre 2	0.23	/
Ordre 3	0.15	/

On remarque que l'appareil n'est pas linéaire sur toute l'étendue de taux testée : après ajustement entre 22 et 56 g/l, les écarts résiduels sont de l'ordre de -0.8 g/l à 70 g/l à -2.4 g/l à 100 g/l.

Il est néanmoins possible d'observer deux plages de linéarité (entre 20 et 60 g/l et entre 60 à 100 g/l).

Il est également possible d'améliorer la linéarité de l'appareil par application d'une correction selon un polynôme d'ordre 3.

▪ Matière protéique :

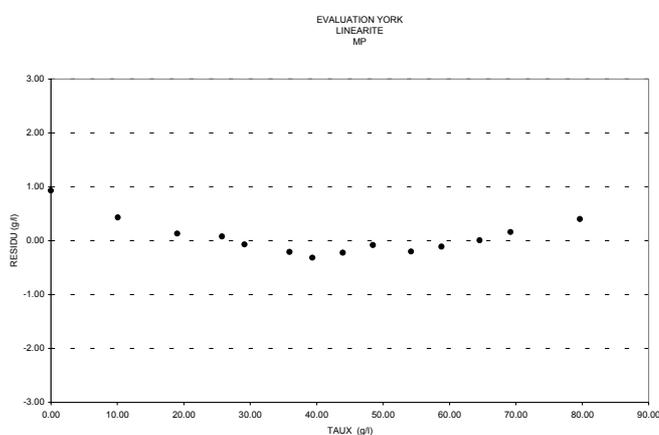


Figure 3: Distribution des écarts à la linéarité

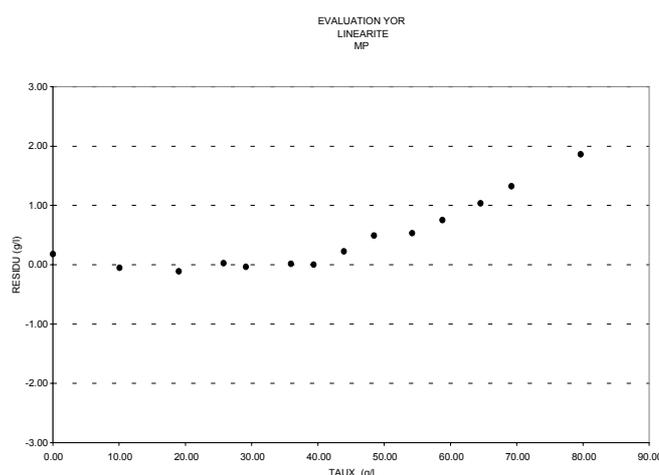


Figure 4: Distribution des écarts à la linéarité (gamme ajustée de 25 à 40 g/l)

Les graphiques ci-dessus représentent la distribution des écarts à la linéarité en fonction des taux issus des dilutions de rétentat et de filtrat d'ultrafiltration, sur toute l'étendue de la gamme (figure 3) et après un ajustement numérique (figure 4) sur l'étendue de la gamme de calibrage de l'instrument (de l'échantillon 4 à l'échantillon 7 soit de 25 à 40 g/l)

Les écarts-types résiduels de régression sont :

Type de régression	Gamme complète (g/l)	Gamme de calibrage (g/l)
Ordre 1	0.32	0.03
Ordre 2	0.07	/
Ordre 3	0.07	/

L'appareil n'est pas linéaire sur toute l'étendue de taux testée : après ajustement entre 25 et 40 g/l, les écarts résiduels sont de l'ordre de 0.5 g/l à 50 g/l à 1.9 g/l à 80 g/l. On observe également deux plages de linéarité (entre 0 et 40 g/l et entre 40 à 80 g/l.). L'application d'une correction selon un polynôme d'ordre 2 permet d'améliorer la linéarité de l'appareil.

Pour les critères matière grasse et matière protéique, la linéarité de l'instrument est satisfaisante dans la gamme correspondant à des teneurs moyennes (MG : 20 à 55 g/l ; MP : 20 à 40 g/l). Il sera néanmoins possible d'étendre la plage utilisable moyennant correction des résultats selon une équation d'ordre 3 (MG) et d'ordre 2 (MP).

## CALIBRAGE

Le calibrage a été évalué à partir d'une gamme de 13 échantillons de laits reconstitués en réseau orthogonal de MG MP\* selon la technique recommandée dans la norme FIL 141C. Chaque échantillon a été analysé en doubles consécutifs dans l'ordre de 1 à 13. Un lait de contrôle a été placé au début et à la fin de façon à s'assurer de la stabilité de l'analyseur. Le calibrage a été effectué le 03/06/2003.

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus par régression linéaire simple et multiple.

Critère	Y= b.x + a			
	b	a	Sd (g/l)	Sy,x (g/l)
MG	1.002	-0.14	0.19	0.19
MP	1.005	-0.17	0.09	0.09

Critère	Y= a.C1 + b.C2 + c.C3 + d				
	c	b	a	d	Sy,x(g/l)
MG	-0.01	0.00	1.00	0.57	0.21
MP	0.01	0.00	1.00	-0.45	0.10

*b et a* : pente et ordonnée à l'origine de la régression linéaire simple

*Sd* : écart-type des écarts

*Sy,x* : écart-type résiduel

*c, b, a, d* : coefficients de régression linéaire multiple

(MG : REF = a.MG + b.MP + c.LA + d ;

MP : REF = a.MP + b.MG + c.LA + d)

Les résultats de la régression linéaire simple sont satisfaisants puisque les écarts-types résiduels sont inférieurs aux limites d'acceptabilité précisées dans le guide CNIEL.(MG 0.20 g/l ; MP 0.15 g/l). On n'observe pas d'interactions significatives entre les composants.

## REPETABILITE

La répétabilité de l'appareil a été évaluée à partir de 87 échantillons de lait de troupeau en provenance du Jura. Les échantillons étaient conservés avec du bronopol (0.02 %).

Les dosages ont été effectués le 04/06/2003 en doublant consécutivement chaque échantillon.

Critère	n	Min (g/l)	Max (g/l)	M (g/l)	Sx (g/l)	Sr (g/l)	Sr (%)	R (g/l)
MG	87	33.18	40.64	36.92	1.89	0.07	0.19	0.20
MP	87	30.16	37.16	32.74	1.17	0.06	0.19	0.17

*n* : nombre de résultats

*min et max* : valeurs minimum et maximum

*M* : moyenne des résultats

*Sx* : écart-type des résultats

*Sr et Sr%* : écart-type de répétabilité absolu et relatif

*r* : écart maximal de répétabilité dans 95% des cas

Pour les composants matière grasse et matière protéique, l'appareil présente une répétabilité conforme aux prescriptions de la norme FIL 141C et du guide CNIEL ( $r \leq 0.4$  g/l soit  $Sr \leq 0.14$  g/l).

## JUSTESSE

Les échantillons utilisés sont identiques à ceux utilisés pour l'évaluation de la répétabilité.

Les analyses infrarouges ont été réalisées en doubles consécutifs (utilisation des moyennes des doubles dans les traitements statistiques), un lait témoin étant intercalé tous les 20 échantillons de manière à vérifier la stabilité du signal. L'évaluation a porté sur les valeurs obtenues après le calibrage précédent. Les analyses ont été réalisées le 04/06/2003

Analyses de référence :

▪ Matière grasse : (Méthode Gerber ; Essai réalisé en simple mais confirmé en cas de résidus trop importants).

Norme NF V 04-210:2000 - Lait - Détermination de la teneur en matière grasse - Méthode acido-butyrométrique.

▪ **Matière protéique :** (essai en double)

Norme FIL 98A : 1985 - Lait - Détermination de la teneur en protéines - Méthode au Noir Amido - Méthode pratique

	MG	MP
<b>n</b>	86	87
<b>Min (g/l)</b>	33.00	29.87
<b>Max (g/l)</b>	40.00	37.12
<b>Y (g/l)</b>	36.69	32.29
<b>X (g/l)</b>	36.91	32.74
<b>Sy (g/l)</b>	1.74	1.26
<b>d (g/l)</b>	0.22	0.44
<b>Sd (g/l)</b>	0.40	0.22
<b>Sy,x (g/l)</b>	0.35	0.21
<b>b</b>	0.901	1.056
<b>a</b>	3.42	-2.26

*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

- pour le critère matière protéique, la moyenne des écarts obtenue est de 0.44 g/l et l'écart-type résiduel de régression linéaire est égal à 0.21 g/l. La pente (1.056) et l'ordonnée à l'origine (-2.26) sont respectivement différentes de 1 et 0 (P=1%).

Pour les critères matière grasse et matière protéique, les écarts de pente et d'ordonnée à l'origine sont particulièrement importants et pourraient s'expliquer :

- par la composition des échantillons pour le calibrage (ils provenaient d'une zone géographique différente)
- par le décalage entre l'âge de la gamme d'étalonnage (juin 2003 réalisée le 07/05/2003) et l'analyse des laits de troupeaux (04/06/2003)
- par la faible amplitude de leur taux de MG et de MP.

Une instabilité de l'analyseur est à exclure puisque les résultats du lait témoin utilisé, identique au cours des essais calibrage et justesse, sont similaires.

Cependant, pour les deux critères, l'appareil satisfait aux exigences de la norme FIL 141C fixant à 0,7 g/l pour les laits de troupeau, les valeurs d'écarts types résiduels de régression.

**CONCLUSION**

Les résultats obtenus concernant la stabilité, la contamination, la linéarité, le calibrage, la répétabilité et la justesse satisfont aux exigences de la norme FIL 141C : 2000 ou du Manuel d'utilisation des analyseurs infrarouges pour les laboratoires interprofessionnels et de contrôle laitier, du CNIEL.

X.QUERVEL, Ph. TROSSAT

**ABREVIATIONS**

calibrage RML\* : régression multilinéaire  
 MG MP\* : matière grasse, matière protéique

**BIBLIOGRAPHIE**

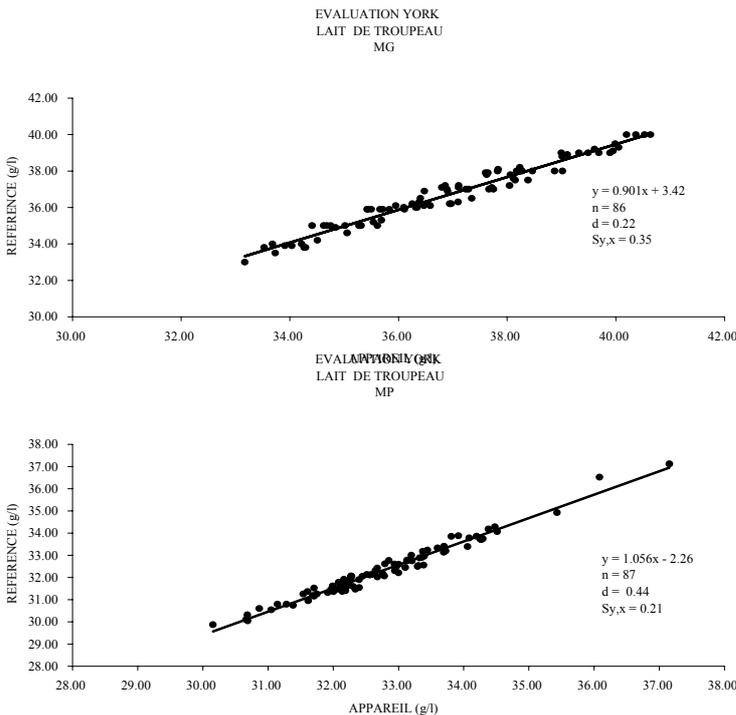
**Norme NF V 04-210:2000** - Lait - Détermination de la teneur en matière grasse - Méthode acido-butyrométrique

**Norme FIL 98A : 1985** - Lait - Détermination de la teneur en protéines - Méthode au Noir Amido (Méthode pratique)

**Norme FIL 141 C: 2000** - Lait entier - Détermination des teneurs en matière grasse laitière, en protéines et en lactose - Lignes directrices pour l'utilisation des appareils de dosage par absorption dans le moyen infrarouge

CNIEL et Institut de l'élevage, **Manuel d'utilisation des analyseurs infrarouges pour les laboratoires interprofessionnels et de contrôle laitier**, CNIEL PROC IR-04-05/00, 2000, 48 p.

QUERVEL X., TROSSAT P. **Rapport d'évaluation de l'analyseur infrarouge YORK®**, CECALAIT, 18/08/2003, 8 p.



Le tableau et les graphiques ci-dessus présentent les résultats obtenus :

- pour le critère matière grasse, la moyenne des écarts obtenue est de 0.22 g/l et l'écart-type résiduel de régression linéaire est égal à 0.35 g/l. La pente (0.901) et l'ordonnée à l'origine (3.42) sont respectivement différentes de 1 et 0 (P=1%).

