

LES CHAINES D'ANALYSES EN MOYEN INFRA-ROUGE : UN OUTIL DE CONTROLE DES ANALYSEURS DE LAIT

Q uoique d'un usage généralisé dans les laboratoires, le dosage des composants du lait par moyen infra-rouge reste un dosage particulier, dont le principe et la mise en oeuvre sont très différents des méthodes chimiques qu'il a supplantées. Ainsi des effets de bassin et des anomalies de réglage des appareils peuvent donner lieu à des écarts non négligeables entre laboratoires.

Les chaînes d'analyse constituent cependant un moyen de suivre et de vérifier la réponse des analyseurs moyen infra-rouge. Elles permettent d'en évaluer les caractéristiques principales, à savoir, la répétabilité, la justesse, le calibrage, la linéarité et les intercorrections. Les calculs effectués sur les résultats et les différents paramètres statistiques obtenus permettent de cerner chacune de ces caractéristiques et de fixer des valeurs seuils d'alerte dans chaque cas.

L'emploi des analyseurs de lait en moyen infra-rouge (MIR) tend à se généraliser dans les laboratoires d'entreprise en suivant l'exemple des laboratoires interprofessionnels laitiers et des laboratoires de contrôle laitier, qui les utilisent depuis maintenant près de 25 ans.

Leur rapidité de réponse, leur polyvalence (analyse simultanée de plusieurs composants d'un même produit, adaptation à d'autres produits), leur économie de main d'oeuvre et leur propreté (pas ou peu de rejets d'effluents chimiques) sont d'un intérêt évident pour tous les laboratoires.

Pourtant ces avantages ne doivent pas masquer les particularités de ces dosages spectrophotométriques, très différents, tant dans leur principe que dans leur mode de mise en oeuvre, des dosages chimiques qu'ils remplacent.

Dans un article d'introduction, déjà ancien; à l'analyse par MIR, partie de cet article (cf La Lettre de CECALAIT, N° 12), nous avons présenté les gammes de laits reconstitués et leurs possibilités d'utilisation pour maîtriser la qualité des résultats obtenus.

L'article d'aujourd'hui décrira leur utilisation dans le cadre d'essais interlaboratoires et expliquera comment interpréter les résultats de ces essais pour évaluer les caractéristiques des analyseurs MIR.

Des réponses infra-rouge variables selon les laits et les analyseurs

Le lait est un produit complexe et de composition relativement variable. De même, ses composants majeurs (matière grasse et protéines) ne sont pas des produits purs mais des assemblages ou des combinaisons variables de molécules de même famille biochimique dont les compositions particulières sont liées aux phénomènes de leurs synthèses (alimentation et génétique).

Des modes de productions différents, notamment d'alimentation des vaches, peuvent conduire à des compositions du lait différentes, par exemple teneur et degré d'insaturation variables pour les triglycérides de la matière grasse, concentration variable en urée et en citrate, qui influencent à des degrés divers la mesure infra-rouge.

Ces sources de variation de la réponse infra-rouge sont à l'origine d'écarts plus ou moins importants entre des laits pour lesquels la MG ou bien les protéines présentent des concentrations identiques mais sont de composition biochimique différente.

Cet aspect doit être pris en considération lors de la réalisation des calibrages (échantillonnage représentatif).

Parallèlement à ces particularités analytiques, il faut également prendre en compte l'aspect purement instrumental de la méthode infra-rouge.

En effet, tout instrument de mesure doit fournir:

- ♦ une réponse stable et répétable dans les limites des spécificités de la méthode: notion de répétabilité,
- ♦ une réponse proportionnelle à la concentration du composant à mesurer sur la plage de teneurs usuelles: notion de linéarité,
- ♦ une réponse constante à une même concentration du composant dosé, quelles que soient les teneurs des autres composants du lait: notion de robustesse liée à la limitation des interactions entre les différents composants du lait.

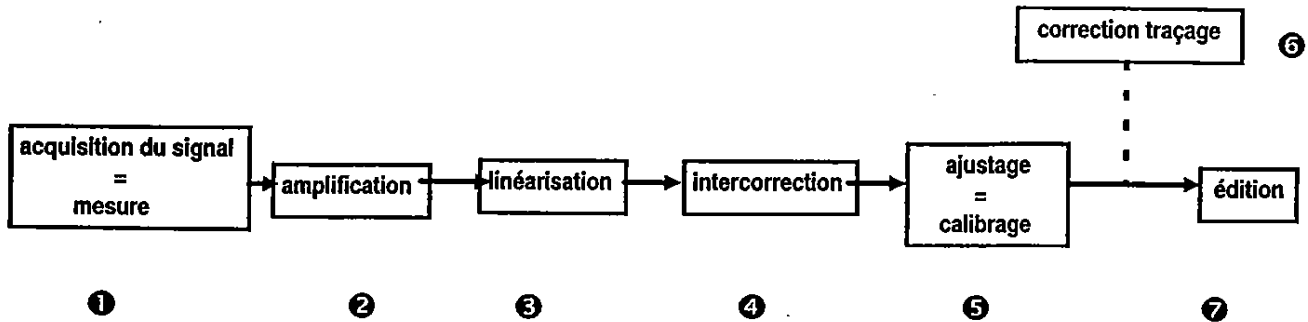
Concernant le dernier point, seules peuvent être réduites les interactions des composants pour lesquels l'appareil effectue également une mesure. Dans la plupart des analyseurs MIR actuels, on peut disposer des mesures de matière grasse (TB), de protéines (TP) et de lactose (TL). Ce sont les composants quantitativement les plus présents et les plus variables, pour lesquels la compensation des interactions (au moyen d'intercorrections) est la plus nécessaire. Les analyseurs de la première génération ne dosant que le TB et le TP sont maintenant l'exception dans les laboratoires français.

Des recherches dans différents pays ont montré que les citrates pouvaient influencer le dosage des protéines tout comme, dans certaines configurations d'appareil, l'urée. Toutefois, l'utilisation de ces composants est très récente et reste limitée à quelques appareils.

Cet ensemble de particularités et la diversité des systèmes proposés par les fabricants de matériels sont à la source de

pratiques souvent différentes aussi bien pour la maintenance, que pour les réglages et les étalonnages périodiquement indispensables. L'expérience a montré qu'il n'était pas rare que les éléments nécessaires à l'obtention de résultats précis ne soient pas tous réunis.

Dans ce contexte, CECALAIT organise depuis janvier 1995 des essais interlaboratoires en moyen infra-rouge (M.I.R.) sur le lait, destinés à permettre aux laboratoires d'évaluer les principales caractéristiques instrumentales de leurs analyseurs, notamment la répétabilité, la justesse, l'étalonnage (pente), la linéarité, les intercorrections. Ils peuvent ainsi suivre et vérifier l'ensemble du traitement du signal, effectué par leurs analyseurs (figure 1).



④ + ⑤ : peuvent être groupés en une seule opération dans certains appareils.
 ⑥ : sur certains appareils et dans certaines limites

Figure 1 : Schéma général du traitement du signal dans les analyseurs MIR conventionnels

1°) SCHEMA EXPERIMENTAL D'UN ESSAI D'INTERCOMPARAISON M.I.R.

*** ECHANTILLONS:**

On reconstitue treize lots d'échantillons identiques selon la technique décrite par O. LERAY (1989) en constituant ainsi 13 combinaisons différentes TB/TP/TL sur 3 à 5 niveaux de concentrations (cf. figure 2).

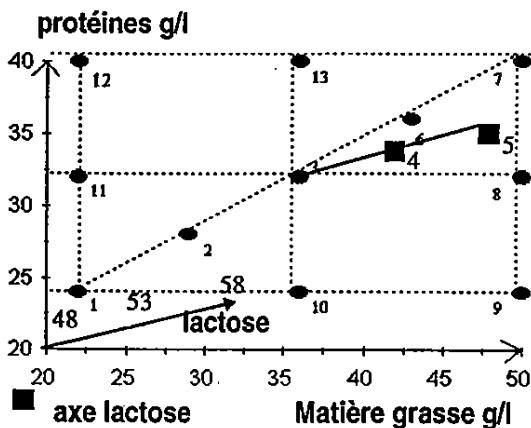


Figure 2 : réseau orthogonal d'échantillons de lait pour le calibrage

Les produits de reconstitution sont issus d'une lait de grand mélange (fromagerie) de la traite du matin même, de manière à garantir la qualité finale des échantillons: aptitude à la conservation et homogénéité.

Ces deux éléments sont évalués lors de chaque essai dans le cadre de procédures de contrôle qualité. Les tests d'homogénéité consistent à analyser 5 séries d'échantillons en double et à pratiquer l'analyse de la variance du critère TB. Les valeurs d'écart type entre échantillons calculées restent comprises entre 0 et 0,04 g/l; l'effet échantillons n'étant statistiquement pas significatif et ne pouvant avoir d'incidence analytique.

Les contrôles de conservation à température constante de 4°C autorisent une utilisation jusqu'à 4-5 semaines ce qui est largement suffisant pour les besoins des essais.

*** ANALYSES:**

A date fixe, les participants reçoivent les séries d'échantillons, en autant de séries que d'appareils à tester.

Les analyses doivent être réalisées en observant les recommandations précises qui accompagnent les échantillons, notamment concernant le stockage avant analyse, le réchauffage des échantillons et le mélange de la matière grasse. Ces précautions d'emploi sont très importantes car c'est l'intégralité de chaque échantillon qui doit être dosée au cours des analyses successives sans qu'il y ait eu perte de matière grasse ou mouillage accidentels.

Les analyses sont réalisées en triple, 13 vrais doubles successifs suivis d'un second passage en simple des 13 échantillons après un court réchauffage, comme suit:

- lait de contrôle (doubles),
- lait1, lait1, lait2, lait2, ..., lait13, lait13,
- lait de contrôle (doubles),
- lait1, lait2, lait 3, ..., lait13,
- lait de contrôle (doubles).

2°) EVALUATION DE LA REPETABILITE

L'évaluation de la répétabilité permet de vérifier le fonctionnement général du traitement du signal par les analyseurs de la phase ① à la phase ② (cf Figure 1).

2.1 DEFINITION ET EXPRESSION:

La répétabilité mesure l'étroitesse de l'accord entre résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales sur un même échantillon et dans un laps de temps réduits.

Elle est exprimée au moyen de 2 paramètres liés l'un à l'autre mais de significations différentes: l'écart type de répétabilité S_r et l'écart maximal de répétabilité r (avec $r = 2,8.S_r$) :

- ♦ S_r permet de définir l'intervalle de confiance d'un résultat $\pm 1,96.S_r$, ou la fourchette des valeurs possibles pour un échantillon donné dans 95 % des cas

- ♦ r définit l'écart maximal entre doubles à ne pas dépasser, sachant toutefois que cette possibilité existe avec une probabilité de 5 %.

2.2 MESURE ET CRITERE D'APPRECIATION:

La chaîne d'analyses MIR de CECALAIT permet le calcul des écarts types de répétabilité S_L de chacun des participants au moyen des 13 triplets de résultats correspondant à chacun des 13 échantillons mis en jeu.

La valeur de S_L peut être évaluée par rapport à la valeur normalisée ($S_r = 0,14$ g/l) établie par la norme FIL 141A:1990. Toutefois, une marge de tolérance peut être prise en considération (cf La Lettre de CECALAIT N°3, 1992), de manière à tenir compte de l'incertitude de l'estimation de S_L liée au nombre de répétitions et d'échantillons. Une limite supérieure pour S_L est fixée par la relation:

$$\lim S_L = \sqrt{S_r^2 \cdot (\chi^2_{k;1-\alpha/2})/k}$$

soit, dans le cas présent pour 13 triples:

$$\lim S_L = 1,27.S_r \text{ ou } \lim S_L = 0,18 \text{ g/l avec } k = 26 \text{ et } \alpha = 0,05$$

Pour chaque échantillon, on calcule un écart-type de trois répétitions pour chacun des laboratoires. De la même manière, une limite, de 0,27 g/l dans ce cas, peut lui être attribuée.

Ces résultats sont présentés dans un tableau d'ensemble de tous les participants (une ligne par laboratoire ou par appareil) et une colonne par échantillon, les valeurs calculées de S_L et le nombre de résultats pris en compte occupant les deux dernières colonnes.

A l'examen du tableau de répétabilité, un dépassement de limite pour S_L doit alerter le laboratoire et l'inciter à rechercher le ou les échantillons en cause (écart-type de triplet supérieur à la limite de 0,27 g/l) et à réexaminer les résultats bruts envoyés à CECALAIT.

2.3 ANALYSE DE LA NON-REPETABILITE:

Des valeurs excessives de S_L peuvent être liées:

- ♦ à la manipulation des échantillons (accident ponctuel comme une perte de matière grasse, un mouillage,...).
- ♦ au fonctionnement de l'appareil (instabilité erratique, décalage ou fluctuation du niveau de réponse, contamination entre échantillons successifs).

La répétabilité évaluée selon la séquence analytique demandée peut permettre, jusqu'à un certain point, de faire la part de ces différentes anomalies :

- ♦ l'instabilité erratique : en principe, elle ne présente pas de différence significative entre les estimations de l'écart-type de répétabilité calculées à partir des doubles des séries de répétitions prises deux à deux, et l'écart type calculé S_L . Elle sera notamment présente au niveau des vrais doubles successifs,

- ♦ un décalage après le premier passage en vrais doubles successifs (pouvant résulter d'un effet température) : un calcul de paramètres statistiques de régression linéaire (norme FIL 128:1985) entre répétition 1 (et / ou 2) et répétition 3 mettra en évidence l'anomalie au niveau de la moyenne des écarts entre séries,

- ♦ une fluctuation du signal tout au long de la séquence analytique : l'examen séquentiel (dans l'ordre d'analyse) des écarts de chaque résultat individuel à la moyenne des trois répétitions correspondantes permettra de le vérifier,

- ♦ le traçage entre échantillons (⊙ en figure 1): les écarts entre les répétitions 1 et 2, rapportés aux écarts de taux respectifs avec l'échantillon précédent ($n-1$) peuvent permettre de le vérifier, en partant d'échantillons de niveaux différents et en calculant les moyennes des $(T_{n,1} - T_{n,2}) / (T_{(n-1),2} - T_{n,2})$.

Au demeurant, une bonne répétabilité reste essentielle pour pouvoir évaluer correctement les autres paramètres qui entrent dans la précision instrumentale: calibration, linéarité et intercorrections.

3°) EVALUATION DE LA JUSTESSE:

3.1 DEFINITION ET EXPRESSION:

La justesse mesure l'étroitesse de l'accord entre la moyenne des résultats obtenus sur chaque échantillon et la valeur vraie ou valeur de référence correspondante.

Elle est exprimée par la moyenne (d) et l'écart type (S_d) des différences (appareil-référence).

Elle intègre toutes les erreurs systématiques susceptibles d'apparaître en analyse infra-rouge: biais, pente, courbure et défauts d'intercorrection, lesquels contribuent par leur présence à en augmenter les valeurs.

Toutefois, un biais moyen important, dans la mesure où il est la seule composante de l'erreur de justesse, est acceptable dans

des limites définies expérimentalement, en raison de la variabilité des étalonnages liée à la variabilité de la composition moyenne des laits analysés en fonction de leur origine.

3.2 MESURE ET CRITERES D'APPRECIATION:

⇒ calculs

On calcule les 13 moyennes de trois répétitions correspondants aux 13 échantillons de laits pour chacun des participants ou appareils.

A partir de ces moyennes, on calcule, échantillon par échantillon (niveaux):

- ♦ les moyennes des moyennes qui constitueront la base de l'élaboration des valeurs de référence,
- ♦ les écarts types des moyennes qui permettront d'apprécier la reproductibilité, par niveau, du groupe d'appareils.

On élimine les résultats hors population par application du test de Grubbs à 5 %. Un astérisque permet de les repérer dans le tableau de résultats. (cf La Lettre de CECALAIT N°3).

⇒ référence

On contrôle les moyennes des moyennes par rapport à des résultats obtenus par CECALAIT avec les méthodes de référence (chimiques) conventionnelles pour les étalonnages, de manière à en vérifier l'absence d'effet de courbure et /ou d'interaction :

- ♦ si celle-ci est acquise les moyennes seront utilisées comme référence de l'essai,
- ♦ dans le cas contraire, les résultats de la méthode de référence obtenus par CECALAIT sont ajustés sur les moyennes des analyseurs à l'aide de l'équation de régression linéaire, qui estime les moyennes (y) au moyen des valeurs chimiques (x). Ce faisant, les résidus de courbure ou d'interactions sont lissés et la référence reste centrée par rapport au groupe des participants.

Cette étape des calculs est présentée dans un tableau des moyennes, chaque ligne correspondant à un appareil, chaque colonne à un échantillon.

Dans un second temps, on calcule :

- ♦ échantillon par échantillon, les écarts des moyennes individuelles à la valeurs de référence correspondante,
- puis
- ♦ analyseur par analyseur, les moyennes (d) et les écarts types (Sd) des écarts à la référence.

Un tableau regroupe l'ensemble des écarts analyseurs (en ligne) x échantillons (en colonne) ainsi que les valeurs de d et de Sd, associées aux valeurs correspondantes du test t de Student par rapport à l'écart nul.

⇒ Diagnostic

Les valeurs de d devraient en principe se trouver dans une zone de plus forte probabilité, définie pour chaque composant sur la base d'expérimentations répétées en France et en Europe :

Matière grasse : $\pm 0,6$ g/
Protéines : $\pm 0,4$ g/
Lactose : $\pm 1,0$ g/l

Ces tolérances sont très supérieures aux limites admises pour les méthodes chimiques qui, elles, ne sont pas sensibles aux effets de composition du lait.

Un laboratoire hors tolérance pour d est ainsi informé de la réponse particulière de son analyseur par rapport aux autres laboratoires et sait qu'il doit se montrer prudent dans ses comparaisons avec d'autres entreprises. Toutefois, une part de biais systématique peut résulter de sa méthode de référence et un contrôle de cette dernière dans un essai interlaboratoires ou au moyen de matériaux de référence lui permettra de l'évaluer.

Une part de la moyenne des écarts peut également résulter d'un défaut d'ajustement de la pente par rapport à 1,00 ou d'un défaut de linéarité. On observe alors des valeurs élevées d'écarts-types des écarts (Sd).

Ces défauts sont analysés successivement lors de l'évaluation du calibrage et de la linéarité.

Sd intègre également une part de l'erreur de répétabilité. Une forte anomalie sur une répétition d'un échantillon peut créer un écart anormal à la référence par rapport aux autres échantillons et amplifier ainsi l'écart type des écarts. On identifie l'anomalie au niveau des écarts-types des triples dans le traitement de la répétabilité.

On peut considérer les valeurs suivantes comme seuil d'alerte pour Sd:

Matière grasse : 0,20 g/l
Protéines : 0,15 g/l
Lactose : 0,15 g/l

Comme dans les chaînes d'analyses classiques de CECALAIT (cf La Lettre de CECALAIT N°3), la synthèse des résultats de justesse est proposée sous forme :

- ♦ d'un tableau de classement des laboratoires, qui utilise la distance Euclidienne : $D = \sqrt{d^2 + Sd^2}$

et

- ♦ d'une visualisation graphique utilisant une cible de conformité

4°) EVALUATION DU CALIBRAGE:

4.1 DEFINITION ET EXPRESSION:

La calibration est l'opération d'ajustement de la réponse de l'analyseur sur la méthode chimique conventionnelle de référence.

L'ajustement doit être réalisé à tous les niveaux du domaine d'utilisation de la méthode. Après calibrage, la relation linéaire $y = b.x + a$, qui lie les valeurs de référence (y) à la réponse de l'appareil (x) ne doit pas différer significativement de $y = x$.

La moyenne des écarts (d) informe de la pertinence de l'ajustement au niveau de la moyenne des taux de l'essai interlaboratoires.

Ce biais moyen est un biais constant pour tous les niveaux de taux dans la mesure où la pente de calibrage est correctement ajustée sur la valeur 1,00. Dans le cas contraire, il existe une erreur systématique additionnelle (e), proportionnelle à l'écart de pente par rapport à 1,00 et à l'écart entre le niveau d'analyse (x) et le niveau moyen (x_m) (moyenne des taux de la gamme de l'essai): $e = (1-b).(x-x_m)$.

Si un biais systématique peut être relativisé et admettre une certaine tolérance liée à la nature variable des laits de calibrage dans les différents laboratoires (voir la justesse), les écarts de pente doivent rester limités et acceptables par rapport à l'utilisation qui est faite des résultats, car ils créent une **erreur systématique effective**.

Les laboratoires de paiement du lait et de contrôle laitier notamment doivent se garantir des écarts de pente dans la mesure où, à l'aide d'un même calibrage, ils analysent des échantillons de teneurs très variables (amplitude de variation TB-TP d'environ 30 et 20 g/kg en contrôle laitier; 10 et 5 g/l en paiement). Il en est de même, pour les laboratoires d'usine analysant des laits modifiés (concentrés ou dilués selon les besoins).

4.2 MESURE ET CRITERES D'APPRECIATION:

➤ **calculs** : A partir des 13 moyennes (x) de chacun des laboratoires (ou analyseurs) et par rapport aux valeurs de référence (y), on calcule l'équation linéaire $y = b.x + a$, selon la méthode des moindres carrés.

Ces équations sont reportées dans un tableau spécifique (une ligne par appareil), accompagnées des tests t de Student de la pente par rapport à 1,00, des moyennes et écarts-types des écarts (d et S_d), des écarts-types résiduels liés à la régression ($S_{y,x}$) et des erreurs systématiques théoriquement induites par les équations estimées à chaque extrémité du domaine de variation des taux.

➤ **diagnostic** : Les valeurs de pente (b) devraient rester comprises entre 0,98 et 1,02. Pour autant, les tests de t peuvent apparaître très significatifs à l'intérieur de ces tolérances, ce dont on ne s'effrayera pas. La nature et la qualité des échantillons utilisés permettent en effet une qualité d'estimation qui met en évidence, et de manière significative, de très faibles écarts.

L'écart type résiduel ($S_{y,x}$) indique la réduction qu'il est possible d'obtenir de l'écart-type des écarts (S_d ou $S_{x,y}$) en ajustant parfaitement la pente à 1,00.

Les mêmes limites que pour S_d peuvent être admises pour $S_{y,x}$ (cf 3.2). Un dépassement doit alerter le laboratoire et conduire à un examen plus poussé des résultats (répétabilité, linéarité, intercorrections).

5°) EVALUATION DE LA LINEARITE:

5.1 DEFINITION:

La linéarité est l'aptitude de l'instrument de mesure à fournir des résultats proportionnels aux concentrations du produit dosé.

En l'absence de linéarité, l'objectif du calibrage n'est pas atteint car l'ajustement n'est pas assuré en tout point du domaine de variation des taux, mais seulement aux points de recoupement de la courbe de réponse et de la droite théorique $y = x$. Entre ces points, on constate la présence d'une erreur systématique variable.

En spectrophotométrie infra-rouge, la linéarité des densités optiques mesurées n'est pas toujours acquise et une étape de linéarisation est généralement nécessaire dans le processus de traitement du signal instrumental (☉ en figure 1).

5.2 MESURE ET CRITERE D'APPRECIATION

➤ **calculs**: Pour chaque appareil, on réalise une optimisation numérique du calibrage, suivie du calcul des écarts résiduels (ou résidus) à la référence. Ces écarts, accompagnés des taux correspondants, sont reportés dans un tableau spécifique et classés selon l'ordre croissant des taux.

De même, on calcule une régression quadratique (polynômiale d'ordre 2, selon les moindres carrés) pour déterminer l'écart type résiduel quadratique et le rapport entre la variance résiduelle de la régression linéaire et celle de la régression quadratique.

➤ **diagnostic** : Dans le cas d'une courbure du signal, les résidus se regroupent en fonction des niveaux, de part et d'autre de l'écart nul (qui correspond à la droite $y = x$). Ils délimitent ainsi des plages d'écarts négatifs et d'écarts positifs. En revanche, dans le cas d'une réponse linéaire, leur répartition se présente de façon aléatoire.

De même, l'ajustement sur une équation curvilinéaire quadratique est toujours meilleur, impliquant des écarts résiduels à la courbe plus faibles et, par là-même, un écart type résiduel quadratique (S_c) inférieur à l'écart type résiduel linéaire (S_l ou $S_{y,x}$). L'écart type résiduel quadratique montre ainsi la marge de progrès possible par un ajustement de la linéarité sur un polynôme d'ordre 2.

Le rapport des variances tend à augmenter avec le degré de non-linéarité, à qualité analytique égale par ailleurs (à valeurs d'écarts-types résiduels identiques après optimisation).

Au delà de la valeur statistique $F=2,96$, les deux variances sont considérées comme statistiquement distinctes avec un risque d'erreur de 5 %, ce qui est signalée dans le tableau par un signe "+".

Les limites supérieures d'alerte pour S_c restent les mêmes que pour S_d et $S_{y,x}$ (cf 3.2). Des valeurs excessives indiquent la présence d'anomalies annexes (répétabilité, intercorrections) à vérifier.

6°) EVALUATION DES INTERCORRECTIONS:

6.1 DEFINITION ET EXPRESSION

La spécificité des mesures en moyen infra-rouge pour les composants à doser est importante, mais n'est pas totale. Des phénomènes d'interaction entre les composants majeurs du lait nécessitent des corrections réalisées grâce aux signaux les plus spécifiques de chacun des autres composants.

Ces corrections interviennent après linéarisation des réponses instrumentales. Elles sont linéaires et proportionnelles aux signaux des composants qui influent sur la réponse du canal concerné, mais de signe opposé aux interactions de manière à les neutraliser. On les nomme intercorrections.

Un appareil aux intercorrections bien ajustées ne présente pas d'interactions apparentes à l'analyse; De ce fait, un calcul de régression linéaire multiple, pour un canal donné, fait apparaître une équation

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + a$$

où les valeurs de b_2 et b_3 ne sont pas statistiquement distinctes de zéro,

et

où b_1 n'est pas non plus statistiquement distinct de b (pente de la régression linéaire simple dont l'objectif est $1,00 \pm 0,02$).

6.2 MESURE ET CRITERE D'APPRECIATION:

Pour chaque analyseur et pour l'ensemble des composants, on calcule les équations de régression linéaires simples et multiples et on les compare dans des tableaux spécifiques.

Les coefficients de régression principaux (pente b et b_1) et secondaires (b_2 et b_3) sont accompagnés de leurs valeurs respectives de test t de Student. Celles-ci indiquent si les estimations sont significativement distinctes de 1,00 pour b et b_1 , et de 0 pour b_2 et b_3 . (si t est supérieur à 2,3).

A une récapitulation des valeurs de justesse d et S_d , on adjoint :

- ♦ les valeurs d'écart-types résiduels des régressions simples, Sl_1 identiques à $S_{y,x}$ ou à Sl_1 ,
- ♦ les valeurs d'écart-types résiduels des régressions multiples, Sl_2 ou Sl_3 , selon que 2 ou 3 facteurs (ou composants) sont impliqués dans les calculs,

La comparaison de ces différents écarts-types montre la progression possible en matière de précision d'ajustement, grâce aux optimisations successives de la pente et des intercorrections.

Les limites supérieures d'alerte pour Sl_2 ou Sl_3 restent les mêmes que pour S_d et $S_{y,x}$ (cf 3.2) et des valeurs excessives indiquent la présence d'anomalies annexes (répétabilité, linéarité) à vérifier.

Le rapport des variances des régressions simples et multiples correspondantes augmentent avec des interactions significatives. Dans ce cas, on identifie rapidement à l'aide des tests t , aux valeurs élevées, l'objet de ou des anomalies. Toutefois, comme pour la linéarité, la nature et la qualité de la gamme d'échantillons permet la mise en évidence de manière très significative de faibles écarts. Il ne faut pas s'en alarmer en deçà d'un certain seuil. Ainsi, on pourra considérer comme satisfaisantes des interactions restant dans les limites de $\pm 0,02$.

7°) CONCLUSION:

Les essais interlaboratoires moyen infra-rouge fournissent une information directement utilisable par les laboratoires.

Ils leur indiquent quels points particuliers peuvent être éventuellement ajustés plus finement et les progrès possibles, par le biais de l'analyse des écarts types. Ces ajustements peuvent d'ailleurs être effectués ultérieurement à l'aide de gammes d'étalonnage M.I.R. préparées selon le même principe que dans l'essai.

Ils les informent sur leur position relative (biais moyen) par rapport à la population des laboratoires participants et de l'intérêt d'en tenir compte dans les contrôles et les transactions entre entreprises, dans la mesure où les biais ne sont pas liés aux réglages mais à la composition des laits locaux.

Liste des abréviations

MG : matière grasse
MIR : moyen infra-rouge
TB : taux butyreux
TL : taux de lactose
TP : taux protéique

Bibliographie

LERAY O. Protocole de préparation d'échantillons de lait reconstitués destinés à l'étalonnage des appareils infra-rouge. Note technique ITEB-INRA Poligny n°1 - décembre 1988, 15 pages.

LERAY O. Calcul des interactions des spectrophotomètres utilisés pour les dosages TB-TP-TL du lait en moyen infra-rouge. Note technique ITEB-INRA Poligny n°2 - mars 1989, 14 pages.

LERAY O. Procédure d'étalonnage des analyseurs infra-rouge au moyen de gammes d'échantillons de lait reconstitués. In : 27e Congrès ICAR (International Committee for Animal Recording), Paris, juillet 1990, 4 pages