

Amandine ETAYO*, Nicolas PROIX, Antoine RICHARD

INRA, Laboratoire d'Analyses des Sols

*Auteur correspondant : ✉ Amandine.Etayo@arras.inra.fr ☎ +33 (0) 3 21 21 86 06

Contexte et objectifs

Le Laboratoire d'Analyses des Sols a pour objectif de mettre en place un « contrôle qualité » en Spectroscopie Proche Infrarouge (SPIR) afin :

- de s'assurer de la stabilité de l'appareil en amont et au cours des analyses ;
- d'obtenir des critères de rejets pour les spectres « anormaux ».

❑ Démarche :

- Acquisition de plusieurs spectres d'un seul et même échantillon dit « de référence » dans les conditions de routine ;
- Modélisation de la « classe des échantillons conformes » par une Analyse en Composantes Principales (ACP) ;
- Utilisation d'une technique de **classification** supervisée visant à rejeter les échantillons de référence « non conformes ».



La méthode de classification SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) permet-elle de déceler un échantillon de référence « non conforme » ?

Matériel

❑ Système :

- Büchi NIRFLEX N-500, logiciel NIRCa®.
- Gamme spectrale : 4 000 à 10 000 cm^{-1}
- Mode réflectance

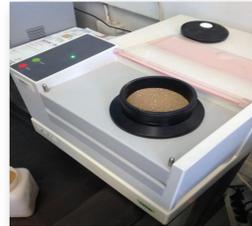


Fig. 1 : Büchi NIRFLEX N-500.

❑ Analyse de données : The Unscrambler X®

Méthode

❑ Préparation des échantillons :

I. Séchage à l'air

II. Tamisage à 2 mm

Etapes 1 et 2 réalisées selon NF ISO 11464

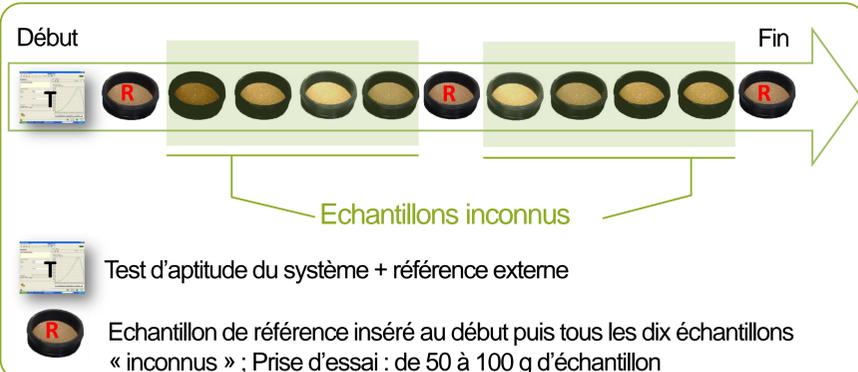


III. Nouveau séchage à l'air (12h avant la prise de spectre)

Fig. 2 : Préparation des sols pour analyse.

❑ Acquisition des spectres :

Fig. 3 : Déroulement d'une séquence d'analyse « type ».



- **220 spectres** de l'échantillon de référence collectés sur **12 mois** ;
- Obtention d'un jeu de données représentatif des futurs échantillons à prédire (acquisitions sur des journées différentes, par des opérateurs différents).

❑ Traitement des données :

- ACP → Obtention de la classe « échantillons de référence conformes » ;
- Analyse discriminante à partir de l'algorithme SIMCA ;
- Approche sans pré-traitement des spectres par rapport à l'objectif d'obtenir une indication directe sur la conformité de l'échantillon de référence dès la prise d'un spectre.

Résultats

❑ Etude des données brutes et analyse exploratoire (ACP) :

- ACP réalisée sur 220 spectres en réflectance sans pré-traitement ;
- Exploitation des Scores, leviers et résidus → Sélection de **183 spectres** considérés comme « conformes » (allures homogènes).

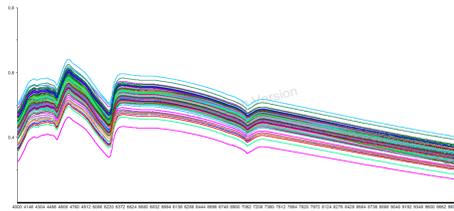


Fig. 4 : 183 spectres en réflectance obtenus sur l'échantillon de référence

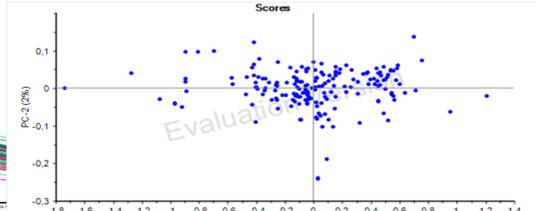


Fig. 5 : ACP sur les 183 spectres : constitution de la classe des « échantillons de référence conformes »

- Construction d'un modèle d'ACP décrivant la classe des échantillons de référence « conformes » à partir des 183 spectres sélectionnés.
- 2 CP retenues pour décrire le modèle.

❑ Classification SIMCA à l'aide de The Unscrambler X® :

9 échantillons de référence d'une série analytique (lot indépendant de ceux ayant servis à construire le modèle d'ACP) ont été projetés dans la classe des échantillons de référence « conformes ».

Deux critères de rejet sont déterminés par le logiciel :

- **Si** = Distance de l'échantillon au modèle ($P = 0,05$)
- **Hi** = Levier (distance de Mahalanobis)

Lorsque S_i et H_i sont du même niveau que les échantillons de la classe, alors l'échantillon « projeté » est supposé appartenir à cette classe.

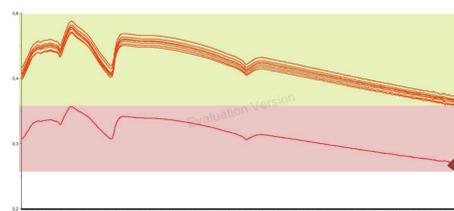


Fig. 6 : 9 spectres de l'échantillon de référence dans la série analytique. Un spectre semble anormal.

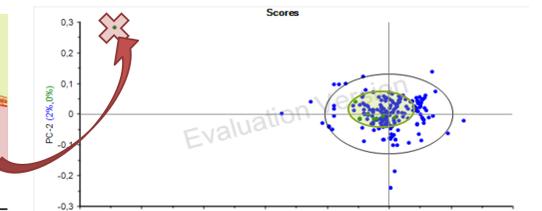


Fig. 7 : Projection des 9 échantillons de référence dans la classe des échantillons « conformes », 1 spectre « rejeté ».



Fig. 8 : S_i (5%) vs H_i

Sample	Class membership	PCA(183ECH)
ref201108072015_ns_3	≠	
ref201108072015_s_3	≠	
ref201108072015_ns_4	≠	
ref201108072015_s_4	≠	
ref201108072015_ns_5	≠	
ref201108072015_s_5	≠	
ref201108072015_sn_6	≠	
ref201108072015_n_6	≠	

Fig. 9 : Table de classification : un échantillon de référence est rejeté.

→ 1 échantillon de référence / 9 est rejeté → Cela attire l'attention sur les échantillons « inconnus » voisins de l'échantillon rejeté : 2 spectres semblent suspects.

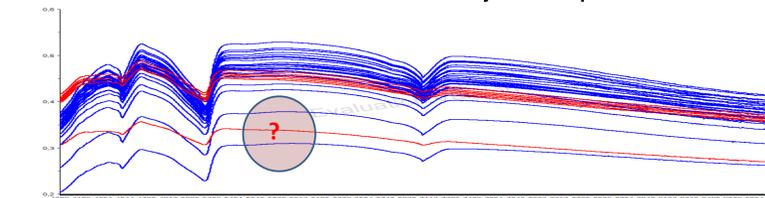


Fig. 10 : Echantillons inconnus (bleus) et échantillons de référence (rouges) de la séquence d'analyse.

→ Les 2 échantillons suspectés n'ont pas été validés, contrairement aux autres et ont été ré-analysés. L'anomalie, détectée grâce à l'échantillon de référence est peut-être due à une baisse d'intensité de la lampe en cours d'analyse.

Conclusions

- La méthode de discrimination SIMCA convient pour la mise en place d'un contrôle qualité pour l'analyse de sols en SPIR puisqu'elle permet :
 - de déceler les anomalies en amont et en cours de séquence analytique ;
 - d'éviter de réaliser des analyses dans de mauvaises conditions ;
 - d'exclure les échantillons de référence « non conformes » ;
 - d'alerter sur l'allure spectrale des échantillons inconnus et de les invalider si nécessaire.
- Le modèle d'ACP peut gagner en robustesse avec le temps puisqu'il peut facilement être enrichi avec les nouveaux échantillons de référence « conformes ».