

ANALYSE QUALITATIVE EN PIR

3 analyses différentes peuvent avoir lieu :

- ① Le **test de conformité** dans lequel on possède un ou plusieurs lots, et on regarde si l'échantillon inconnu correspond à un des lots ou pas.
- ② L'**analyse Cluster**, pour laquelle, nous n'avons aucun à priori sur l'échantillon : c'est une aide à la création de famille.
- ③ Le **test d'identification**, pour lequel, on a un à priori, c'est-à-dire que l'on sait déjà à quelle famille appartient l'échantillon à tester.

TEST de CONFORMITÉ sur MPA

Mot de passe pour rentrer dans le logiciel : OPUS ; utiliser l'espace de travail ETSL.ows

1. Paramétrages :

☛ Matériel : **Tube pour échantillons liquides**
produits : liquides purs, ...

☛ Écrire une procédure complète.



☛ Cliquer sur l'icône de l'éprouvette :

- Onglet Standard : Utiliser l'Expérience MPA_SampleCompartment.XPM ;
- Onglet Mode Signal : Vérifier les valeurs : Amplitude classique : 28500, et Position : 30645;
- Onglet Standard : mettre le nom de l'opérateur et celui de l'échantillon : tube1 ;
- Onglet Avancé : mettre le même nom d'échantillon : tube1, et charger le dossier de votre groupe licence.
Vérifier que la **résolution** est à 8 cm^{-1} , le **nombre de scan** à 16, et **une zone spectrale de balayage** comprise entre 9000 et 4000 cm^{-1} ;
Position Echantillon : 1
Position Background : Background Position
Spectre Résultat : Transmittance
- Onglet Optique : On peut modifier la température de l'échantillon et si vous ne voulez pas thermostatier l'échantillon, indiquer -300°C .

2. Acquisition de spectres : dans l'onglet Standard

☛ Compartiment échantillons vide : Cliquer sur « **mesure Background** » (échantillon réf = air)

☛ Placer le tube vide dans le compartiment échantillons, puis faire une « **mesure échantillon** ».

Effectuer un affichage en Auto XY. (Si le spectre n'est pas pleine échelle, clic D → Propriétés), Effectuer une **correction de ligne de base** en cliquant sur Traitements dans le menu principal d'OPUS.

Si le spectre du tube est lisse (pas d'observation de pics !), on peut effectuer la référence sur le tube vide : Cliquer sur « **mesure référence** » (échantillon réf = tube vide) ;

Dans le cas contraire, laver le tube à l'éthanol, essuyer et recommencer.

☛ Injecter l'échantillon choisi dans le tube, le placer dans l'appareil, puis faire une « **mesure échantillon** ».

Effectuer un affichage en Auto XY. (Si le spectre n'est pas pleine échelle, clic D → Propriétés)

Faire une **correction de ligne de base**.

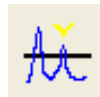
3. Acquisition des spectres de 10 lots :

☛ On réitère le processus sur 10 lots de produits liquides pour la modélisation.

Exemple : 10 tubes de propan-1-ol.

☛ 5 lots serviront de **référence** et les 5 autres de **tests**.

4. Configuration test de conformité :



☛ Cliquer sur l'icône « *config test conform* » ;

☛ Cliquer sur « spectres de référence », et ajouter les 5 spectres de référence que vous sélectionnerez dans la liste des 10 lots;

☛ Cliquer sur « spectres de test », et ajouter les 5 spectres de test que vous sélectionnerez dans la liste des 10 lots (ils doivent être différents des spectres de référence);

☛ Cliquer sur « paramètre » : On choisit le type de modèle ainsi que la gamme de fréquence sur laquelle on veut appliquer la modélisation.

Pas de prétraitement des données : on intègre toutes les variabilités possibles (température, pression, contenant (épaisseur du tube, structure, ...), ...)

Normalisation vectorielle : algorithme qui minimise les effets physiques (température, pression, granulométrie pour les poudres, structure des tubes, ...)

Dérivée : traitement spectral et chimique : renforce les petits pics, met en évidence des pics « cachés » ;

Dérivée 2^{nde} : même effet que précédemment mais en plus renforcé (attention : cela peut accroître le bruit de fond)

Choix de la gamme : il faut d'abord sélectionner « affichage spectres prétraités », puis sélection interactive : une fenêtre avec tous les spectres apparaît par glisser-déposer avec la souris, on choisit la gamme de fréquence sur laquelle on veut appliquer le modèle.

Remarque : il est recommandé de ne pas prendre d'intervalle trop petit, et de ne pas découper le spectre en intervalles trop nombreux.

Cliquer à nouveau sur « config test conform », la gamme apparaît alors.

☛ Cliquer sur « IC 3 » : cocher « utiliser valeurs IC signées ».

Remarque : $IC = \frac{\sum_i (A_{\text{échantillon}}(\lambda_i) - A_{\text{référence}}(\lambda_i))}{\sigma_{\text{réf}}}$ avec $\sigma_{\text{réf}}$ = écart - type.


☛ Cliquer sur l'onglet « valider » : Cliquer sur Valider, une grille apparaît avec les résultats référence + test dans le menu déroulant.

☛ Cliquer sur « enregistrer méthode » en choisissant un nom de méthode approprié, puis quitter

5. Acquisition de 2 spectres :

☛ Acquérir un produit identique à ceux utilisés pour réaliser le modèle, qui doit être accepté par le modèle. Exemple : le propan-1-ol.

☛ Acquérir un produit proche mais différent qui doit être rejeté par le modèle. Exemple : le propan-2-ol.

☛ Cliquer sur l'icône « test de conformité »  : on veut vérifier si le propan-1-ol et le propan-2-ol sont respectivement, accepté et rejeté par le modèle.

Une fenêtre apparaît : on y place l'échantillon à tester par glisser-déposer à l'aide de la souris.

Cliquer sur « charger méthode test de conformité », puis cliquer sur test.

Pour voir les résultats du test, aller dans la colonne de gauche, puis double-cliquer sur l'échantillon marqué CONF, et le résultat apparaît dans la fenêtre de droite.

Si le modèle valide l'échantillon : OK, dans le cas contraire : ECHEC.

ANALYSE de CLUSTER sur MPA

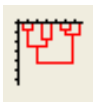
1. Paramétrages :

- ☛ Matériel : Utiliser 3 produits (par exemple : MeOH absolu, EtOH absolu, et butan-1-ol)

2. Acquisition de 15 spectres :

- ☛ Faire 5 lots de chaque alcool. N'oublier pas de faire une référence pour vérifier la propreté des tubes utilisés.

3. Élaboration d'un pré-modèle :

- ☛ Cliquer sur l'icône "*Analyse Cluster*" , puis ajouter les spectres.

Le but est de créer une classification entre les différents produits, ces derniers doivent être bien différenciés. Pour cela, on fait le choix de l'algorithme qui va traiter les spectres (ce dernier est basé sur la différence spectrale (modèle de Ward = modèle standard)).

- ☛ Traiter les spectres : dans " paramètres " : méthode standard, choisir la gamme spectrale, ainsi que le prétraitement.

Remarque : On commence toujours par travailler sur toute la gamme spectrale offert et sans prétraitement, on modifie par la suite, si nécessaire.


- ☛ Une fois le choix de la gamme spectrale, ainsi que le prétraitement effectué, cliquer sur "Calcul de distances", puis cliquer sur "Rapport" : le dendrogramme apparaît : sauvegarder-le.

Remarque : Si le résultat n'est pas satisfaisant, on test un autre algorithme (gamme spectrale + prétraitement), et on écrase le précédent dendrogramme.

4. Test Cluster :

- ☛ Choisir plusieurs produits (2 spectres identiques au groupe utilisé pour créer le modèle, et 2 spectres différents (1 très éloigné et 1 proche) du groupe utilisé pour créer le modèle).

- ☛ Acquérir leurs spectres.

- ☛ Faire un test cluster en cliquant sur "*Test Cluster*" . Vérifier que le produit est bien dans un des groupes qui lui correspond (s'il appartient à un de ces groupes) ou s'il est considéré comme nouveau : une nouvelle branche doit apparaître dans le dendrogramme.