

Analyse QUANTITATIVE sur VECTOR 22NI

Mot de passe pour rentrer dans le logiciel : OPUS

INTRODUCTION :

Dans le MIR, en analyse quantitative, on utilise un modèle d'étalonnage classique univarié basé sur la régression linéaire $A = f(C)$.

Dans le PIR, on utilise un modèle d'étalonnage multivarié basé sur la régression multivariée après factorisation (PLS) Spectre = $f(C)$. C'est un modèle prédictif qui consiste à enregistrer les spectres, à appliquer le modèle multivarié et à valider le modèle.

1. Paramétrages :

☛ Matériel : **petit récipient en verre d'environ 20 g**
produits : Talc et glucose

☛ Réaliser une gamme d'étalonnage en % de talc dans du glucose ($m_{\text{total}} = 3 \text{ g}$ par récipient) d'au moins 10 points de gamme. Réaliser une inconnue-connue. Noter bien les pourcentages de concentration exacte.

☛ Écrire une procédure complète.

☛ Cliquer sur l'icône de l'éprouvette :

- *Onglet Mode Ajustement* : Noter les valeurs : Amplitude, et Position ;
- *Onglet Standard* : mettre le nom de l'opérateur et celui de l'échantillon ;
- *Onglet Avancé* : mettre le même nom d'échantillon, et indiquer un nom de dossier, si celui-ci n'est pas déjà créé ;
Fixer la **résolution** à 8 cm^{-1} , le **nombre de scan** à 20, et une **zone spectrale de balayage** comprise entre 12000 et 4000 cm^{-1} ;

2. Acquisition de spectres :

☛ Faire la référence à l'aide du tampon positionné sur la sphère : Cliquer sur « **mesure référence** » (échantillon réf = air)

☛ Enlever le tampon et placer le premier récipient, puis faire une « **mesure échantillon** ». Effectuer un affichage en Auto XY. (Si le spectre n'est pas en échelle PIR, clic D → Properties).
Enlever le premier récipient, remuer et recommencer la mesure.

☛ Faire éventuellement une correction de ligne de base.

3. Acquisition des spectres des points de gamme suivant :

☛ Répéter le processus pour chaque point de gamme.

4. Création d'une méthode de quantification dans le PIR (méthode Quant2) avec validation croisée :

☛ Dans la barre des menus, cliquer sur Evaluation : Créer une méthode Quant2

Onglet Composantes : ajouter la composante : Talc en %

Onglet Spectres : ajouter les spectres qui ont servi à faire la gamme, ainsi que les valeurs de concentration correspondantes exactes (sans vous tromper !)

Onglet Paramètres : Choisir "*Pas de prétraitements*", ainsi que la gamme spectrale complète.

Onglet Validation : effectuer une validation croisée, en validant.

Remarque au sujet du pré-traitement :

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

Normalisation vectorielle : algorithme qui minimise les effets physiques (température, pression, granulométrie pour les poudres, structure du verre, ...);

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

Dérivée 2nde : 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 sur l'onglet « Graphique » : Le modèle de validation est présenté sous la forme d'une droite (Prédiction vs Vrai / Talc [%]/Validation croisée) qui peut être optimisée en utilisant d'autres paramètres.

La valeur de R^2 (coefficient de détermination) doit être la plus proche de 1.

L'erreur de prédiction RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation = racine carrée des erreurs de validation croisée) doit être la plus proche de l'erreur de référence (Biais) donc de zéro.

Le RPD (Residual Prediction Deviation = Ecart des prédictions résiduelles) doit être supérieur à 3 pour avoir un modèle acceptable.

Décôcher Validation et côcher Calibrage, Le modèle de calibration est présenté sous la forme d'une droite (Fit vs Vrai / Talc [%]/ Calibrage) et l'erreur RMSEE (Root Mean Square Error of Estimation) est donnée.

Le modèle de calibration sera d'autant plus robuste que RMSEE (Root Mean Square Error of Estimation = racine carrée des erreurs d'Estimation ou de calibration) est du même ordre de grandeur que RMSECV, et que R^2 est proche de 100 %.

Remarque : on peut exclure un point en cliquant dessus (celui-ci passe du rouge au noir).

⚙ Dans R^2 /Rang : le point bleu est le rang recommandé. La courbe observée doit tendre vers une saturation haute proche de 100 %.

⚙ Dans RMSECV/Rang : le point bleu est le rang recommandé. La courbe observée doit tendre vers une saturation basse.

⚙ Dans Dist Mah/Res. Spec : La ligne verte représente la limite de distance de Mahalanobi. Tous les points doivent être dans le coin en bas à gauche.

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

⚙ Le rapport de Validation est un résumé de toutes les données. **Faire un copier-collé sous excel du rapport, et après avoir modifié les marges, imprimer la page unique. Faire de même avec le rapport de Calibration.** Imprimer aussi la courbe de calibration.

5. Dosage de l'inconnue-connue :

☛ Acquérir le spectre d'une inconnue-connue.

☛ Dans Evaluation, cliquer sur " Analyse Quantitative 2 ", une fenêtre apparaît : on y place l'échantillon à tester par glisser-déposer à l'aide de la souris. Cliquer sur Analyses.

☛ Pour voir le résultat, aller dans la colonne de gauche, puis double-cliquer sur l'échantillon marqué Quant, et le résultat apparaît dans la fenêtre de droite.

6. Création d'une méthode de quantification dans le PIR (method Quant 2) avec test de validation :

☛ Dans la barre des menus, cliquer sur Evaluation : Créer une méthode Quant 2

Onglet Composantes : ajouter la composante : Talc en %

Onglet Spectres : ajouter tous les spectres (ceux qui ont servi à faire la gamme ainsi que les doublons), ainsi que les valeurs de concentration correspondantes (sans vous tromper !).

Indiquer pour chaque spectre, s'ils sont utilisés comme Test ou Calibrage.

Onglet Paramètres : Choisir "*Pas de prétraitements*", ainsi que la gamme spectrale complète.

Onglet Validation : Test du set de validation sélectionné : cliquer sur Valider.

☛ Cliquer sur l'onglet « Graphique » : Le modèle de validation est présenté sous la forme d'une droite (Prédiction vs Vrai / Talc [%]/Test de Validation) qui peut être optimisée en utilisant d'autres paramètres.

La valeur de R^2 (coefficient de détermination) doit être la plus proche de 1.

L'erreur de prédiction RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction = racine carrée des erreurs de Prédiction) doit être la plus proche de l'erreur de référence (Biais) donc de zéro.

Le RPD (Residual Prediction Deviation = Ecart des prédictions résiduelles) doit être supérieur à 3 pour avoir un modèle acceptable.

Décôcher Validation et côcher Calibrage, Le modèle de calibration est présenté sous la forme d'une droite (Fit vs Vrai / Talc [%]/ Calibrage) et l'erreur RMSEE (Root Mean Square Error of Estimation) est donnée.

Le modèle de calibration sera d'autant plus robuste que RMSEE (Root Mean Square Error of Estimation = racine carrée des erreurs d'Estimation ou de calibration) est du même ordre de grandeur que RMSEP, et que R^2 est proche de 100 %.

Remarque : on peut exclure un point en cliquant dessus (celui-ci passe du rouge au noir).

☛ Dans R^2 /Rang : le point bleu est le rang recommandé. La courbe observée doit tendre vers une saturation haute proche de 100 %.

☛ Dans RMSEP/Rang : le point bleu est le rang recommandé. La courbe observée doit tendre vers une saturation basse.

☛ Dans Dist Mah/Res. Spec : La ligne verte représente la limite de distance de Mahalanobi. Tous les points doivent être dans le coin en bas à gauche.

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

☛ Le rapport de Validation est un résumé de toutes les données. **Faire un copier-collé sous excel du rapport, et après avoir modifié les marges, imprimer la page unique. Faire de même avec le rapport de Calibration.** Imprimer aussi la courbe de calibration.

7. Dosage de l'inconnue-connue :

☛ Acquérir le spectre d'une inconnue-connue.

☛ Dans Evaluation, cliquer sur " Analyse Quantitative 2 ", une fenêtre apparaît : on y place l'échantillon à tester par glisser-déposer à l'aide de la souris. Cliquer sur Analyses.

☛ Pour voir le résultat, aller dans la colonne de gauche, puis double-cliquer sur l'échantillon marqué Quant, et le résultat apparaît dans la fenêtre de droite.

8. Optimisation automatique :

- ☛ Dans la barre des menus, cliquer à nouveau sur Evaluation : Créer une méthode Quant 2

Dans l'onglet Charger : rappeler la méthode obtenue en validation croisée.

Dans l'onglet Optimisation : choisir NIR, puis cliquer sur optimiser. OPUS va chercher les meilleurs gammes spectrales et pré-traitements afin d'obtenir la calibration la plus optimale possible, dans les faits, OPUS cherche avant tout à obtenir le plus petit RMSECV sans se soucier du RMSEE.

- ☛ Cliquer sur utiliser les paramètres, puis dans l'onglet Validation : valider.

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

✿ Le rapport de Validation est un résumé de toutes les données. **Faire un copier-collé sous excel du rapport, et après avoir modifié les marges, imprimer la page unique. Faire de même avec le rapport de Calibration.** Imprimer aussi la courbe de calibration.

- ☛ Analyser à nouveau l'inconnue-connue.

- ☛ Recommencer l'optimisation automatique en test de validation.