
**Aliments des animaux, céréales et
produits de mouture des céréales —
Lignes directrices pour l'application de la
spectrométrie dans le proche infrarouge**

*Animal feeding stuffs, cereals and milled cereal products — Guidelines
for the application of near infrared spectrometry*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12099:2010

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12099:2010

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2010

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Termes et définitions	1
3 Principe	2
4 Appareillage	2
5 Étalonnage et validation initiale	2
6 Statistiques pour le mesurage des performances	5
7 Échantillonnage	12
8 Mode opératoire	12
9 Vérification de la stabilité de l'appareil	13
10 Contrôle de performance de l'étalonnage	13
11 Fidélité et exactitude	15
12 Rapport d'essai	16
Annexe A (informative) Lignes directrices pour des normes NIR spécifiques	17
Annexe B (informative) Exemples de figures	18
Annexe C (informative) Termes et définitions supplémentaires	24
Bibliographie	31

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 12099 a été élaborée par le comité technique CEN/TC 327, *Aliments des animaux — Méthodes d'échantillonnage et d'analyse*, du Comité européen de normalisation (CEN) en collaboration avec le comité technique ISO/TC 34, *Produits alimentaires*, sous-comité SC 10, *Aliments des animaux*, conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

[ISO 12099:2010](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010>

Introduction

La présente Norme internationale a été rédigée en utilisant pour base l'ISO 21543 | FIL 201^[15], qui a été élaborée par le comité technique ISO/TC 34, *Produits alimentaires*, sous-comité SC 5, *Lait et produits laitiers*, et par la Fédération internationale de laiterie (FIL).

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 12099:2010](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12099:2010

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010>

Aliments des animaux, céréales et produits de mouture des céréales — Lignes directrices pour l'application de la spectrométrie dans le proche infrarouge

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fournit des lignes directrices pour la détermination par spectrométrie dans le proche infrarouge de constituants tels que l'eau, les matières grasses, les protéines, l'amidon et la cellulose brute, ainsi que des paramètres tels que la digestibilité des aliments pour animaux, des céréales et des produits céréaliers moulus.

Les déterminations sont basées sur des mesurages spectrométriques dans le domaine du proche infrarouge.

2 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

2.1

appareil proche infrarouge

appareil NIR

appareillage qui, lorsqu'il est utilisé dans des conditions spécifiées, permet de prédire les **teneurs en constituants** (2.3) et les **paramètres technologiques** (2.4) dans une matrice, par le biais de relations avec les absorptions dans la gamme du proche infrarouge

NOTE Dans le cadre de la présente Norme internationale, les matrices sont les aliments des animaux, les céréales et les produits de mouture des céréales.

2.2

aliments des animaux

tout produit ou substance, y compris les additifs, traité, traité en partie ou non traité, destiné à être utilisé pour l'alimentation des animaux par ingestion

EXEMPLES Matières premières, fourrage, farine animale, aliments mélangés pour bétail et autres produits finaux, aliments pour animaux domestiques.

2.3

teneur en constituants

fraction massique des substances déterminée à l'aide de la méthode chimique appropriée, normalisée ou validée

NOTE 1 La fraction massique est souvent exprimée en pourcentage.

NOTE 2 Les exemples de constituants déterminés comprennent l'eau, les matières grasses, les protéines, la cellulose brute, les fibres détergentes neutres et les fibres détergentes acides. Pour les méthodes appropriées, voir les Références [1] à [16] par exemple.

2.4 paramètre technologique
propriété ou fonctionnalité d'une matrice qui peut être déterminée à l'aide de la (des) méthode(s) appropriée(s), normalisée(s) ou validée(s)

EXEMPLE Digestibilité.

NOTE 1 Dans le cadre de la présente Norme internationale, les matrices sont les aliments des animaux, les céréales et les produits de mouture des céréales.

NOTE 2 Il est possible de développer et de valider des méthodes NIR pour des paramètres et des matrices autres que ceux énumérés, sous réserve que le mode opératoire spécifié dans la présente Norme internationale soit respecté. Les unités de mesure des paramètres déterminés doivent suivre les unités utilisées dans les méthodes de référence.

3 Principe

Les données spectrales dans le proche infrarouge (NIR) sont collectées et transformées en concentrations de constituants ou de paramètres par des modèles d'étalonnage réalisés sur des échantillons représentatifs des produits concernés.

4 Appareillage

4.1 Appareils proche infrarouge, basés sur les mesurages en réflexion diffuse ou en transmission couvrant le domaine de longueurs d'onde du proche infrarouge de 770 nm à 2 500 nm ($12\,900\text{ cm}^{-1}$ à $4\,000\text{ cm}^{-1}$), ou segments de ce dernier ou à des longueurs d'onde ou des nombres d'onde sélectionnés. Le principe optique peut être dispersif (monochromateurs à réseau par exemple), interférométrique ou non thermique (par exemple diodes électroluminescentes, diodes laser et lasers). Il convient que l'appareil soit doté d'un système effectuant des tests diagnostiques pour évaluer le bruit photométrique et la reproductibilité, ainsi que l'exactitude et la fidélité des longueurs d'onde ou des nombres d'onde (pour les spectrophotomètres à balayage).

Il convient que l'appareil mesure un volume ou une surface d'échantillon suffisamment important(e) pour éliminer toute influence significative d'un manque d'homogénéité découlant de la composition chimique ou des propriétés physiques de l'échantillon pour essai. Dans les mesurages en transmission, pour obtenir la linéarité et un rapport signal/bruit maximal, il convient d'optimiser l'intensité du signal en adaptant le chemin optique à chaque type d'échantillon (épaisseur des échantillons) conformément aux recommandations du fabricant. Dans les mesurages en réflexion, il convient de préférence qu'une fenêtre en quartz ou autre matériau adéquat pour éliminer les effets de séchage recouvre la surface d'interaction de l'échantillon.

4.2 Dispositif de mouture ou de broyage approprié, pour la préparation de l'échantillon (si nécessaire).

NOTE Des changements dans les conditions de mouture ou de broyage peuvent influencer les mesurages NIR.

5 Étalonnage et validation initiale

5.1 Généralités

L'appareil doit être étalonné avant d'être utilisé. Dans la mesure où un grand nombre de systèmes différents peut être utilisé pour l'étalonnage des appareils NIR, aucun mode opératoire spécifique ne peut être indiqué pour l'étalonnage.

Pour une explication des méthodes de développement de l'étalonnage se reporter, par exemple, à la Référence [17] et aux manuels d'instruction des fabricants respectifs. Pour la validation, il est important de disposer d'un nombre suffisant d'échantillons représentatifs, couvrant des variations telles que:

- a) les combinaisons et les gammes de concentration des constituants principaux et secondaires de l'échantillon;
- b) les effets saisonniers, géographiques et génétiques sur les fourrages, les matières premières alimentaires et les céréales;
- c) les techniques et les conditions de transformation;
- d) les conditions de stockage;
- e) la température de l'échantillon et de l'appareil;
- f) les variations des appareils (différence entre appareils).

NOTE Pour garantir une bonne validation, au moins 20 échantillons sont nécessaires.

5.2 Méthodes de référence

Il convient d'utiliser des méthodes de référence reconnues à l'échelle internationale pour la détermination de la teneur en eau, en matières grasses, en protéines et autres constituants et paramètres. Voir les Références [1] à [16] pour des exemples.

Pour l'étalonnage, il convient d'utiliser la méthode de référence en contrôle statistique, c'est-à-dire que, pour chaque échantillon, il convient que la variabilité soit composée des variations aléatoires d'un système reproductible. Il est indispensable de connaître la fidélité de la méthode de référence.

ISO 12099:2010

5.3 Valeurs aberrantes

Dans de nombreuses situations, des valeurs statistiques aberrantes sont observées au cours de l'étalonnage et de la validation. Les valeurs aberrantes peuvent porter sur des données NIR (valeurs aberrantes de spectre, désignées ci-après valeurs aberrantes x) ou des erreurs dans les données ou les échantillons de référence avec une relation différente entre les données de référence et les données NIR (désignées ci-après valeurs aberrantes y) (voir les Figures B.1 à B.5).

Pour les besoins de la validation, les échantillons ne sont pas considérés comme des valeurs aberrantes:

- a) s'ils se situent dans la plage de travail des constituants/paramètres de l'étalonnage ou des étalonnages;
- b) s'ils se situent dans les limites de la variation spectrale des échantillons d'étalonnage, telles qu'estimées, par exemple, par la distance de Mahalanobis;
- c) si le résidu spectral se situe en dessous d'une limite définie par le procédé d'étalonnage;
- d) si le résidu de prédiction se situe en dessous d'une limite définie par le procédé d'étalonnage.

S'il apparaît qu'un échantillon est une valeur aberrante, il convient alors de le vérifier initialement pour voir s'il s'agit d'une valeur aberrante x . Si cette valeur dépasse les limites des valeurs aberrantes x définies pour l'étalonnage, il convient de l'éliminer. S'il ne s'agit pas d'une valeur aberrante x , il convient alors de vérifier la valeur de référence et la valeur NIR prédite. Si cette vérification confirme les valeurs initiales, il convient alors de ne pas supprimer l'échantillon et de l'inclure dans les valeurs statistiques de validation. Si les nouvelles valeurs indiquent que les valeurs de référence initiales ou les valeurs NIR prédites sont erronées, il convient alors d'utiliser ces nouvelles valeurs.

5.4 Validation des modèles d'étalonnage

5.4.1 Généralités

Avant d'être utilisées, les équations d'étalonnage doivent être validées localement sur un ensemble d'échantillons indépendant représentatif de la population d'échantillons à analyser. Au moins 10 échantillons sont nécessaires pour la détermination du biais; au moins 20 échantillons sont nécessaires pour la détermination de l'erreur type de prédiction (SEP, voir 6.5). La validation doit être effectuée pour chaque type d'échantillon, constituant ou paramètre et température. L'étalonnage n'est valable que pour les variations, c'est-à-dire les types d'échantillons, la gamme et la température utilisés lors de la validation.

Les résultats obtenus sur l'ensemble de validation indépendant sont reportés sur un graphique, référence en fonction de NIR et résidus en fonction des résultats de référence, pour représenter visuellement les performances de l'étalonnage. La SEP est calculée (voir 6.5) et les valeurs aberrantes, telles que des échantillons avec un résidu dépassant $\pm 3 s_{SEP}$, sont recherchées sur le graphique résiduel des données corrigées pour l'erreur systématique moyenne (biais).

Si le processus de validation montre que le modèle ne peut pas produire de valeurs statistiques acceptables, il convient alors de ne pas l'utiliser.

NOTE Ce qui est acceptable dépend de critères tels que les performances de la méthode de référence, la plage couverte et le but de l'analyse et il appartient aux parties concernées d'en décider.

L'étape suivante consiste à ajuster les données NIR, y_{NIR} , et les données de référence, y_{ref} , par régression linéaire ($y_{ref} = by_{NIR} + a$) pour produire des valeurs statistiques qui décrivent les résultats de validation.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5.4.2 Correction du biais

Un biais entre les méthodes est également recherché dans les données. Si la différence entre les moyennes des valeurs NIR prédites et des valeurs de référence est significativement différente de zéro, cela indique que l'étalonnage est biaisé. Il est possible de supprimer un biais en ajustant la constante (voir 6.3) de l'équation d'étalonnage.

5.4.3 Ajustement de la pente

Si la pente, b , est significativement différente de 1, l'étalonnage est faussé.

L'ajustement de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'étalonnage n'est généralement pas recommandé, sauf si l'étalonnage est appliqué à de nouveaux types d'échantillons ou d'appareils. Si une nouvelle étude de l'étalonnage ne permet pas de détecter de valeurs aberrantes, notamment des valeurs aberrantes «de levier élevé», il est préférable d'élargir l'ensemble d'étalonnage pour inclure davantage d'échantillons. Cependant, si la pente est ajustée, il convient alors de tester l'étalonnage sur un nouvel ensemble de validation indépendant.

5.4.4 Élargissement de l'ensemble d'étalonnage

Si l'exactitude de l'étalonnage ne répond pas aux attentes, il convient d'élargir l'ensemble d'étalonnage pour inclure un plus grand nombre d'échantillons ou de réaliser un nouvel étalonnage. Dans tous les cas, lorsqu'un nouvel étalonnage est développé sur un ensemble d'étalonnage élargi, il convient de répéter le mode opératoire de validation sur un nouvel ensemble de validation indépendant. Si nécessaire, il convient de répéter l'élargissement de l'ensemble d'étalonnage jusqu'à ce que des résultats acceptables soient obtenus sur un ensemble de validation indépendant.

5.5 Changements des conditions de mesurage et d'utilisation des appareils

Sauf si un étalonnage supplémentaire est effectué, une validation locale d'une méthode NIR indiquant l'exactitude de la méthode ne peut généralement pas être considérée comme valide si les conditions d'essai ont changé.

Par exemple, les étalonnages développés pour une certaine population d'échantillons ne peuvent pas être valides pour des échantillons en dehors de cette population, même si la gamme de concentration de l'analyte n'a pas changé. Il est possible que l'étalonnage développé sur des ensilages provenant d'une zone ne donne pas la même exactitude sur des ensilages provenant d'une autre zone si les paramètres génétiques, de croissance et de traitement sont différents.

Des changements de technique de présentation des échantillons ou de conditions de mesurage (par exemple la température) non compris dans l'ensemble d'étalonnage peuvent également influencer les résultats analytiques.

Les étalonnages développés sur un appareil spécifique ne peuvent pas toujours être transférés directement vers un appareil identique fonctionnant selon le même principe. Des ajustements du biais, de la pente ou de l'ordonnée à l'origine dans les équations d'étalonnage peuvent s'avérer nécessaires. Dans de nombreux cas, il est nécessaire de normaliser les deux appareils l'un par rapport à l'autre avant de pouvoir transférer les équations d'étalonnage (Référence [17]). Les modes opératoires de normalisation peuvent être utilisés pour transférer les étalonnages entre des appareils de types différents à condition que les échantillons soient mesurés de la même manière (réflexion, transmission) et que le domaine spectral soit commun.

Si les conditions ont changé, il convient de réaliser une validation supplémentaire.

Il convient de vérifier les étalonnages dès qu'une pièce importante de l'appareil (système optique, détecteur) a été remplacée ou réparée.

6 Statistiques pour le mesurage des performances

6.1 Généralités

Les performances d'un modèle de prédiction doivent être déterminées par un ensemble d'échantillons de validation. Cet ensemble est composé d'échantillons indépendants de l'ensemble d'étalonnage. Dans une usine, il s'agit de nouveaux lots, en agriculture, il s'agit d'une nouvelle récolte ou d'un nouveau lieu d'expérimentation.

Cet ensemble d'échantillons doit être soigneusement analysé suivant les méthodes de référence. Il est indispensable d'apporter le plus grand soin à l'analyse des échantillons de validation et la fidélité des résultats est plus importante pour l'ensemble de validation que pour les échantillons utilisés lors de la phase d'étalonnage.

Le nombre d'échantillons de validation doit être au moins égal à 20 pour calculer les valeurs statistiques avec une certaine confiance.

6.2 Représentation graphique des résultats

Il est important de visualiser les résultats sous forme de graphiques, c'est-à-dire de valeurs de référence en fonction de valeurs prédites ou de résidus en fonction de valeurs prédites.

Les résidus sont définis par:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (1)$$

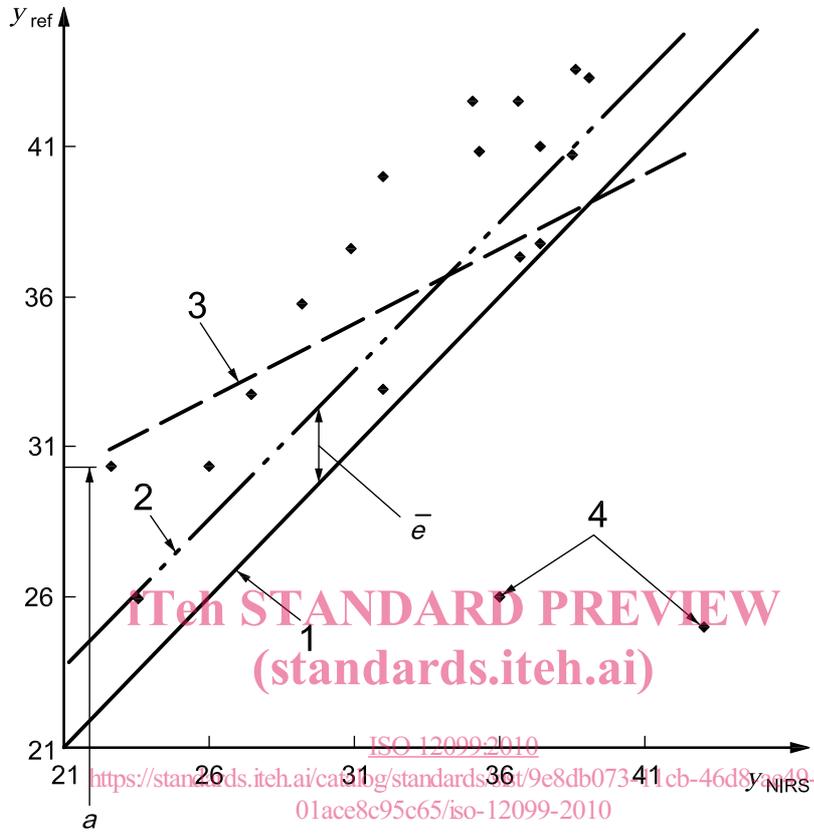
où

y_i est la $i^{\text{ème}}$ valeur de référence;

\hat{y}_i est la $i^{\text{ème}}$ valeur prédite obtenue en utilisant le modèle NIR à plusieurs variables.

La manière dont les différences sont calculées donne un biais positif lorsque les prédictions sont trop élevées et un biais négatif lorsque les prédictions sont trop faibles par rapport aux valeurs de référence.

Une représentation graphique des données fournit un aperçu immédiat de la corrélation, du biais, de la pente et de la présence de valeurs aberrantes évidentes (voir Figure 1).



Légende

- | | |
|--|--|
| 1 droite à 45° (droite idéale avec un biais, $\bar{e} = 0$ et une pente, $b = 1$) | a ordonnée à l'origine |
| 2 droite à 45° décalée d'un biais, \bar{e} | \bar{e} biais |
| 3 droite de régression linéaire d'ordonnée à l'origine y_{ref} , a | y_{NIRS} valeurs spectrométriques prédites dans le proche infrarouge |
| 4 valeurs aberrantes | y_{ref} valeurs de référence |

NOTE Étant donné que les valeurs aberrantes ont une forte influence sur le calcul de la pente, il convient de les éliminer si les résultats sont destinés à être utilisés pour des ajustements.

Figure 1 — Diagramme de dispersion pour un ensemble de validation, $y_{ref} = f(a + by_{NIRS})$

6.3 Biais

Avec les modèles NIR, on observe la plupart du temps un biais ou une erreur systématique. Un biais peut avoir plusieurs causes: nouveaux échantillons d'un type totalement inconnu du modèle, dérive de l'appareil, dérive dans la chimie par voie humide, changements dans le mode opératoire et changements dans la préparation des échantillons.

n étant le nombre d'échantillons indépendants, le biais (ou décalage) est la différence moyenne, \bar{e} , et peut être défini par:

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i \quad (2)$$

où e_i est le résidu tel que défini dans l'Équation (1), ou

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right) = \bar{y} - \bar{\hat{y}} \quad (3)$$

où

y_i est la $i^{\text{ème}}$ valeur de référence;

\hat{y}_i est la $i^{\text{ème}}$ valeur prédite obtenue en utilisant le modèle NIR à plusieurs variables;

et

$\bar{\hat{y}}$ est la moyenne des valeurs prédites;

\bar{y} est la moyenne des valeurs de référence.

L'importance du biais est vérifiée par un test t . Le calcul des limites de confiance du biais (BCL), T_b , détermine les limites d'acceptation ou de rejet des performances des équations sur le petit ensemble d'échantillons choisi dans la nouvelle population.

$$T_b = \pm \frac{t_{(1-\alpha/2)} s_{\text{SEP}}}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

ISO 12099:2010
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9e8db073-11cb-46d8-ae49-01ace8c95c65/iso-12099-2010>

où

α est la probabilité d'erreur de type I;

t est la valeur t de Student appropriée pour un test bilatéral avec des degrés de liberté associés à la SEP et la probabilité choisie d'une erreur de type I (voir Tableau 1);

n est le nombre d'échantillons indépendants;

s_{SEP} est l'erreur type de prédiction (voir 6.5).

EXEMPLE Avec $n = 20$ et $s_{\text{SEP}} = 1$, les limites de confiance du biais sont

$$T_b = \pm \frac{2,09 \times 1}{\sqrt{20}} = \pm 0,48 \quad (5)$$

Cela signifie que le biais soumis à essai avec 20 échantillons doit être supérieur à 48 % de l'erreur type de prédiction pour être considéré comme différent de zéro.