



PROJET DE NORME INTERNATIONALE ISO/DIS 17184

ISO/TC 190/SC 3

Secrétariat: DIN

Début de vote
2013-02-07

Vote clos le
2013-07-07

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Qualité du sol — Dosage du carbone et de l'azote par spectrométrie dans le proche infrarouge

Soil quality — Determination of carbon and nitrogen by near infrared spectrometry

ICS 13.080.10

TRAITEMENT PARALLÈLE ISO/CEN

Le présent projet a été élaboré dans le cadre de l'Organisation internationale de normalisation (ISO) et soumis selon le mode de collaboration **sous la direction de l'ISO**, tel que défini dans l'Accord de Vienne.

Le projet est par conséquent soumis en parallèle aux comités membres de l'ISO et aux comités membres du CEN pour enquête de cinq mois.

En cas d'acceptation de ce projet, un projet final, établi sur la base des observations reçues, sera soumis en parallèle à un vote d'approbation de deux mois au sein de l'ISO et à un vote formel au sein du CEN.

Pour accélérer la distribution, le présent document est distribué tel qu'il est parvenu du secrétariat du comité. Le travail de rédaction et de composition de texte sera effectué au Secrétariat central de l'ISO au stade de publication.

To expedite distribution, this document is circulated as received from the committee secretariat. ISO Central Secretariat work of editing and text composition will be undertaken at publication stage.

CE DOCUMENT EST UN PROJET DIFFUSÉ POUR OBSERVATIONS ET APPROBATION. IL EST DONC SUSCEPTIBLE DE MODIFICATION ET NE PEUT ÊTRE CITÉ COMME NORME INTERNATIONALE AVANT SA PUBLICATION EN TANT QUE TELLE.

OUTRE LE FAIT D'ÊTRE EXAMINÉS POUR ÉTABLIR S'ILS SONT ACCEPTABLES À DES FINS INDUSTRIELLES, TECHNOLOGIQUES ET COMMERCIALES, AINSI QUE DU POINT DE VUE DES UTILISATEURS, LES PROJETS DE NORMES INTERNATIONALES DOIVENT PARFOIS ÊTRE CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE DE LEUR POSSIBILITÉ DE DEVENIR DES NORMES POUVANT SERVIR DE RÉFÉRENCE DANS LA RÉGLEMENTATION NATIONALE.

LES DESTINATAIRES DU PRÉSENT PROJET SONT INVITÉS À PRÉSENTER, AVEC LEURS OBSERVATIONS, NOTIFICATION DES DROITS DE PROPRIÉTÉ DONT ILS AURAIENT ÉVENTUELLEMENT CONNAISSANCE ET À FOURNIR UNE DOCUMENTATION EXPLICATIVE.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8c9d2c88-d714-4242-a751-ea04e1c7256d/iso-17184-2014>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 20##

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au 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
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Appareillage	2
4.1 Instrument proche infrarouge	2
5 Mode opératoire	2
5.1 Préparation des échantillons	2
5.2 Étalonnage des instruments	2
5.2.1 Généralités	2
5.2.2 Validation du modèle d'étalonnage	3
5.3 Mesurage de l'échantillon	5
6 Rapport d'essai	6
Annexe A (informative) Exemple de dosage du N_{tot}	7
Annexe B (informative) Données de fidélité	14
B.1 Conclusion sur l'essai interlaboratoires	14
Bibliographie	17

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 17184 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 190, *Qualité du sol*, sous-comité SC 3, *Méthodes chimiques et caractéristiques du sol*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standardsiteh.ai)
Full standard catalog/standards/sist/17184-2017-08-28-
<https://standardsiteh.ai/catalog/standards/sist/17184-2017-08-28-d714-4242-a751-ea04e1c7256d/iso-17184-2017>

Qualité du sol — Dosage du carbone et de l'azote par spectrométrie proche infrarouge (SPIR)

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode de dosage du carbone et de l'azote dans les sols par mesurage direct de spectres d'échantillons dans le domaine spectral proche infrarouge. Les spectres sont évalués par un modèle d'étalonnage approprié issu des résultats obtenus avec des méthodes de référence.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 11464:1994, *Qualité du sol — Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques*

ISO 10694:1995, *Qualité du sol — Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire)*

ISO 14235:1998, *Qualité du sol — Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique*

ISO 11261:1995, *Qualité du sol — Dosage de l'azote total — Méthode de Kjeldahl modifiée*

ISO 13878:1998, *Qualité du sol — Détermination de la teneur totale en azote par combustion sèche (« analyse élémentaire »)*

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*

Document de travail CEN/TC 327/GT 2 Aliments des animaux — Lignes directrices pour l'application de la spectrométrie dans le proche infrarouge

3 Principe

Des échantillons de sol sont mesurés par spectroscopie dans le proche infrarouge (SPIR) en réflexion. La spectroscopie proche infrarouge (SPIR) en réflexion diffuse offre un moyen non destructif de mesurer les propriétés du sol d'après les spectres de réflexion du sol. Les données spectrales sont évaluées par un modèle d'étalonnage approprié issu du mesurage d'un nombre suffisant d'échantillons de sol représentatifs ayant une teneur en carbone et/ou azote connue déterminée avec des méthodes de référence. Les équations d'étalonnage reflètent la relation entre les constituants de l'échantillon et les informations spectrales SPIR. Les échantillons de sol et la série d'étalons pour le mesurage SPIR sont préparés de la même manière.

NOTE 1 La SPIR est une technique analytique non destructive très rapide et écologique comparée aux méthodes chimiques classiques utilisées comme méthodes de référence.

NOTE 2 Les sols ont généralement des spectres de réflexion similaires dans le domaine de 1 100 nm à 2 500 nm. Les pics d'absorption pour les sols dans la région proche infrarouge sont difficiles à attribuer à des composants chimiques spécifiques.

4 Appareillage

4.1 Instrument proche infrarouge

Cet instrument est basé sur le mesurage de spectres de réflexion dans la région proche infrarouge (une gamme de longueurs d'onde de 900 nm à 2 500 nm est généralement appliquée). Il convient que l'instrument soit équipé d'une cellule de mesure appropriée pour les échantillons solides pulvérisés. Il convient que l'instrument mesure un volume d'échantillon suffisamment élevé pour éliminer toute influence significative de l'hétérogénéité de l'échantillon. Le logiciel intégré doit permettre de réaliser des tests instrumentaux, un étalonnage, un mesurage de l'échantillon et une évaluation des données.

NOTE Il convient que la résolution de l'instrument soit égale ou supérieure à 8 nm. Les longueurs d'onde des spectres enregistrés dans une résolution supérieure peuvent être moyennées afin de réduire le bruit des spectres et en cas de risque de sur-apprentissage du modèle d'étalonnage.

5 Mode opératoire

5.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de sol doivent être préparés de la même manière que les sols utilisés pour étalonner l'instrument. Toute différence de préparation des échantillons peut influencer le mesurage. La préparation des échantillons doit garantir une bonne homogénéisation de l'échantillon.

NOTE 1 La préparation des échantillons selon l'ISO 11464, avec une granulométrie inférieure à 2 mm, est généralement utilisée. Des échantillons séchés à l'air ou séchés en étuve peuvent être utilisés pour l'analyse. La méthode ne convient pas aux échantillons ayant une teneur en eau supérieure à 10 %.

NOTE 2 Il est recommandé de sécher en étuve les échantillons qui ont une surface spécifique élevée et qui sont soumis à des variations de teneur en eau en raison des fluctuations d'humidité de l'air.

5.2 Étalonnage des instruments

5.2.1 Généralités

Une série appropriée d'échantillons de sol préparés de manière uniforme est mesurée par SPIR. Les spectres et les résultats de la teneur en carbone et/ou azote déterminée avec une méthode de référence sont utilisés pour calculer le modèle d'étalonnage. Il convient que l'étalonnage inclue suffisamment d'échantillons pour couvrir la majeure partie de la variabilité spectrale possible rencontrée lors de l'analyse de routine et pour prévoir avec précision la composition d'échantillons inconnus. La série d'étalons doit être choisie de façon à obtenir une couverture uniformément répartie de la gamme de propriétés.

Les spectres SPIR représentent des informations cumulées sur les propriétés chimiques et physiques d'un échantillon. L'influence des propriétés physiques d'un échantillon (par exemple, la granulométrie) est réduite par des corrections mathématiques telles que dérivés, loi normale standard (SNV), corrections de dispersion multiplicative (MSC) ou autres. Il existe plusieurs façons de développer des équations d'étalonnage et aucune méthode spécifique ne peut être donnée. Le choix a pour objectif de réduire le plus possible l'erreur d'étalonnage. Les méthodes les plus courantes appliquées pour développer des équations d'étalonnage sont : la PCR (Régression sur Composantes Principales), la PLS (Régression des Moindres Carrés Partiels), la LWR (Régression Localement Pondérée), la SMLR (Régression Linéaire Multiple Pas à pas) et l'ANN (Réseau de neurones artificiels). Parmi ces méthodes, seule la méthode ANN peut permettre d'étalonner l'ensemble de la gamme de concentrations en carbone et en azote des sols. Toutefois, la méthode ANN s'applique uniquement pour un nombre d'étalons supérieur à 500. Pour les autres méthodes statistiques, la division de la gamme de concentrations en deux étalonnages (voir l'Annexe A) s'est révélée être la meilleure solution. L'élimination des valeurs aberrantes de la série d'étalons réduit généralement la robustesse de l'étalonnage et il convient de ne pas y avoir recours.

Pour les échantillons provenant de lieux différents et contenant des types de sol différents, au moins 60 à 100 étalons sont requis. Un petit nombre d'étalons peut être utilisé pour les séries d'échantillons ayant une variabilité inférieure, par exemple les échantillons provenant d'un lieu défini.

NOTE 1 Les transformations des mesurages de référence ou des spectres à l'aide, par exemple, de mesurages de référence transformés par la fonction arcsinus-racine carrée, peuvent favoriser la réduction de l'erreur d'étalonnage.

NOTE 2 Les étalonnages établis sur un instrument spécifique ne peuvent pas toujours être directement transférés sur un instrument identique. Il peut être nécessaire d'ajuster le biais et la pente des équations d'étalonnage. Bien souvent, il est nécessaire de normaliser les deux instruments avant de pouvoir transférer les équations d'étalonnage. Des modes opératoires de normalisation peuvent être utilisés pour transférer les étalonnages entre les instruments de différents types à condition que les échantillons soient mesurés de la même manière et que le domaine spectral soit identique.

NOTE 3 Si la méthode de référence n'est pas biaisée et si un modèle d'étalonnage linéaire correct est obtenu, augmenter le nombre d'échantillons permet d'établir la moyenne des erreurs dans la méthode de référence. Par conséquent, un défaut de répétabilité de la méthode de référence peut être compensé par l'utilisation d'un nombre élevé d'étalons.

5.2.2 Validation du modèle d'étalonnage

5.2.2.1 Généralités

Il existe deux principales méthodes de validation du modèle d'étalonnage : la validation croisée (interne) et la validation externe. La validation croisée (5.2.2.2) est utilisée pour déterminer le nombre de facteurs utilisés pour la PLS en déterminant une erreur quadratique moyenne de validation croisée (RMSECV) minimale. Le nombre de facteurs doit être le plus petit possible pour éviter le sur-apprentissage du modèle d'étalonnage. Une validation externe (5.2.2.3) doit être utilisée pour déterminer l'erreur d'étalonnage car la validation croisée tend à sous-estimer l'erreur d'étalonnage.

Dans tous les cas, si un nouvel étalonnage est développé sur une série d'étalons élargie, il convient de répéter le processus de validation. Il convient de contrôler les étalonnages dès lors qu'une partie cruciale de l'instrument (système optique, détecteur) a été remplacée ou réparée.

Après la validation initiale, il convient de valider régulièrement les étalonnages SPIR en fonction de méthodes de référence pour optimiser les performances des étalonnages. La fréquence de contrôle dépend principalement du nombre de modifications apportées à la série d'échantillons. Il convient que le nombre d'échantillons destinés au contrôle continu soit suffisant pour la statistique appliquée. Le travail de validation ne s'applique qu'à la gamme et aux types d'échantillons utilisés lors de la validation.

La capacité de prévision du modèle d'étalonnage est obtenue à l'aide du coefficient de corrélation (R) et l'erreur quadratique moyenne de prévision (RMSEP), également appelée erreur quadratique moyenne de validation croisée (RMSECV) en cas de validation croisée. Il convient de consigner ces caractéristiques avec les résultats. Si la différence entre deux mesurages parallèles est supérieure à la RMSECV ou la RMSEP, il se peut que les résultats ne soit pas valides et il convient donc des les examiner plus attentivement.

5.2.2.2 Validation croisée

La série de données d'étalonnage est divisée en K groupes, chaque groupe ayant n/K échantillons individuels. Un seul groupe des K groupes est retenu pour la validation du modèle et les K-1 groupes restants sont utilisés comme données d'apprentissage (d'étalonnage). Cette étape est répétée pour l'ensemble des K groupes. Au terme de la validation croisée, chaque échantillon est mesuré une fois pour la validation et la série de valeurs prévues mesurées est utilisée pour le calcul de la RMSECV (erreur quadratique moyenne de validation croisée).

NOTE 1 Pour $K = n$, la méthode est appelée validation croisée leave-one-out (LOOCV). Une seule observation est utilisée comme donnée de validation, et les observations restantes comme données d'apprentissage (d'étalonnage).

NOTE 2 $K = 10$ est généralement utilisé.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^* - y_{i,ref}^*)^2}{n}}$$

$y_{i,ref}^*$ est la concentration prévue ;

y_i^* est la concentration de l'étalon ;

n est le nombre d'étalons.

5.2.2.3 Validation externe

Deux séries d'échantillons indépendantes et représentatives sont nécessaires pour la validation externe : une série est utilisée pour l'étalonnage et l'autre pour la validation. Les différences entre les prévisions et les valeurs de référence connues sont utilisées pour calculer l'erreur quadratique moyenne de prévision (RMSEP).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^* - y_{i,ref}^*)^2}{n_t}}$$

$y_{i,ref}^*$ est la concentration prévue ;

y_i^* est la concentration de l'étalon ;

n_t est le nombre d'échantillons de validation.

PRE-STANDARD PREVIEW
<https://standards.iteh.ai/standards/iso-17184-2014>
 d/714-4242-a/751-ed-1/17184-2014

5.2.2.4 Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation (R) exprime la corrélation entre les valeurs de référence de laboratoire et les valeurs prévues à partir du mesurage SPIR.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N_K} (x_i - x_{av})(y_{i,NIR} - y_{NIR,av})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N_K} (x_i - x_{av})^2 \sum_{i=1}^{N_K} (y_{i,NIR} - y_{NIR,av})^2}}$$

Y_{NIR} est la concentration prévue ;

x_i est la concentration de référence de l'étalon ;

$Y_{NIR,av}$ est la concentration moyenne de Y_{NIR} ;

x_{av} est la concentration moyenne de x_i ;

N_K est le nombre d'étalons.

5.3 Mesurage de l'échantillon

Un sous-échantillon est transféré dans la cellule de mesure et la surface est nivelée. Le spectre de l'échantillon est réalisé conformément au manuel d'utilisation de l'instrument. Il convient que le nombre de balayages ou le temps de comptage sur chaque longueur d'onde soit suffisamment élevé pour réduire le bruit du mesurage à un niveau insignifiant et soit conforme à la définition de l'étalonnage. Les fenêtres sont nettoyées entre chaque mesurage (avec une brosse douce).

NOTE Après avoir déplacé la cellule de prélèvement entre chaque mesurage, il est recommandé d'effectuer d'autres mesurages de chaque échantillon pour réduire le plus possible l'influence de l'inhomogénéité de l'échantillon.

Il convient de réaliser l'essai d'aptitude du modèle d'étalonnage pour un échantillon particulier après mesurage des spectres. Ceci est nécessaire car il se peut que les étalonnages développés pour une certaine série d'échantillons ne soient pas valides pour les échantillons qui ne font pas partie de cette série, même si la gamme de concentration en analytes demeure inchangée. Pour ce faire, l'Analyse en Composantes principales (ACP) ou l'analyse de groupement est généralement utilisée. Si l'échantillon ne remplit pas les critères de réussite de l'essai (ce qui signifie que l'échantillon ne fait pas partie de la série d'échantillons utilisée pour l'étalonnage et/ou la validation), il ne peut pas être dosé avec la méthode SPIR à moins de changer de modèle d'étalonnage. (Ces échantillons sont généralement utilisés pour améliorer le modèle d'étalonnage).

Si le modèle d'étalonnage se révèle approprié pour l'échantillon mesuré, le spectre est évalué en fonction du modèle d'étalonnage validé. Il convient de mesurer au moins un échantillon témoin avant et après une série ininterrompue d'analyses d'échantillons pour vérifier la stabilité physique de l'instrument et pour détecter tout dysfonctionnement. Il convient de représenter la variation chronologique consignée sous forme de cartes de contrôle et d'en étudier les profils ou les tendances importantes. Il convient de contrôler l'exactitude et la fidélité des longueurs d'onde/du nombre d'ondes ainsi que la réponse photométrique et le bruit de l'instrument conformément aux recommandations du fabricant.

6 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes :

- a) une référence à la présente Norme internationale ;
- b) l'identification de la méthode de référence utilisée pour l'étalonnage ;
- c) l'identification complète de l'échantillon ;
- d) les résultats du dosage ;
- e) l'erreur quadratique moyenne de validation croisée (RMSECV) ou l'erreur quadratique moyenne de prévision (RMSEP), ainsi que le coefficient de régression (R) de l'équation d'étalonnage ;
- f) tous les détails non spécifiés dans la présente Norme internationale ou considérés comme facultatifs, ainsi que tout facteur susceptible d'avoir eu une incidence sur les résultats.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8c9d2c88-d714-4242-a751-ea04e1c7256d/iso-17184-2014>