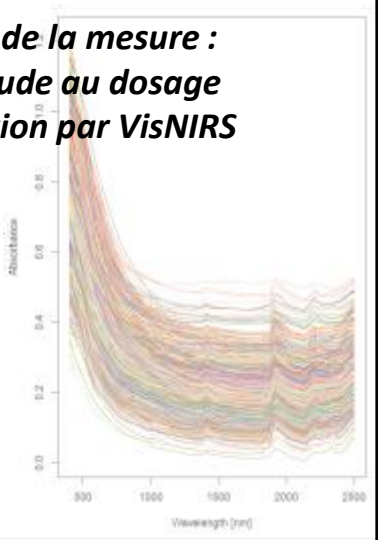
Répétabilité et reproductibilité de la mesure : application des profils d'exactitude au dosage du carbone du sol et à sa prédiction par VisNIRS

Michaël Clairotte, Agnès Martin, Manon Villeneuve, Bernard Barthès



Plan

- **Contexte**
- **Méthodologie : les profils d'exactitude**
- **Résultats**
- **Conclusions et perspectives**

- **Contexte**

Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge pour de l'analyse quantitative nécessite d'estimer les incertitudes de mesure

- Pourquoi y a-t-il des incertitudes ?

- Comment peut-on les étudier ?

Estimation des incertitudes liées à la mesure des teneurs en carbone et en azote du sol par spectroscopie proche infrarouge

- **Contexte**

- Référentiel INRA V2 suit la norme ISO 9001 (gestion de la qualité)

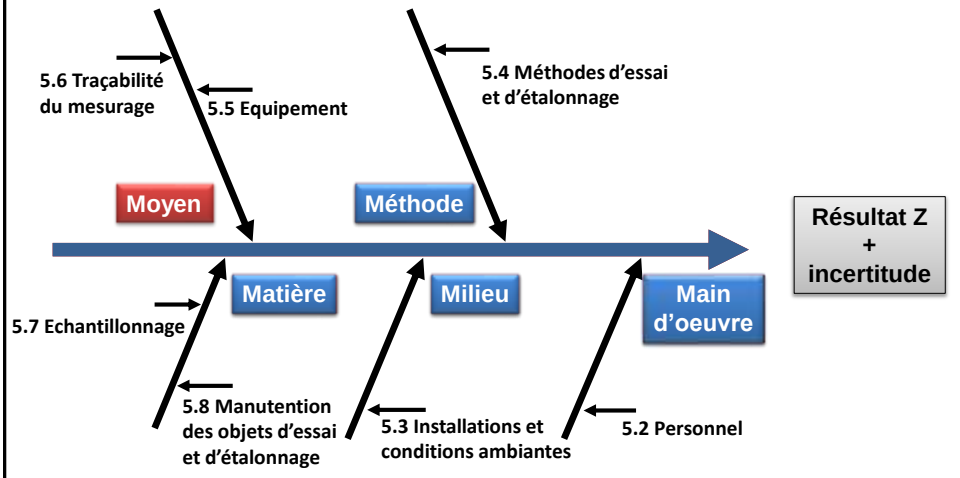
← ISO 17025 « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais »

← ISO 5725-5 « Exactitude (**justesse** et **fidélité**) des résultats et méthodes de mesure »

← NF V 03-110 « Analyse des produits agricoles et alimentaires - Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du **profil d'exactitude** » (Feinberg, 2007)

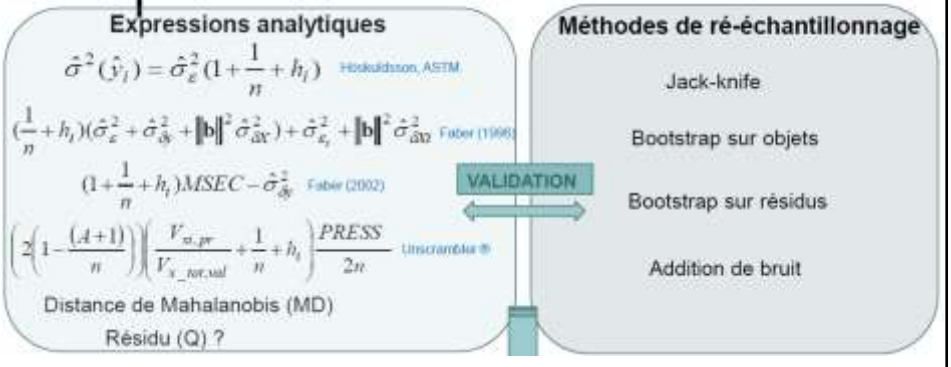
- **Contexte**

Facteurs déterminants l'exactitude et la fiabilité des mesures selon NF EN ISO 17025



- **Contexte**

Validation des modèles

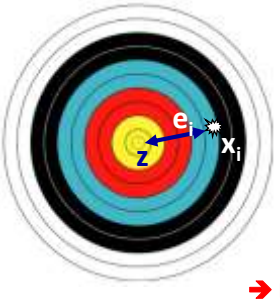


S. Preys – Ondalys - 12ème rencontres HélioSPIR

• Méthodologie : le profil d'exactitude

- Permet d'évaluer si la méthode est adaptée en se basant sur la **justesse** et la **fidélité**
- Méthode graphique d'aide à la décision
- Validation des valeurs prédites, donc utilisable pour des étalonnages non-linéaires

Justesse – notion d'exactitude



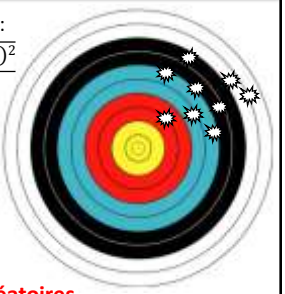
z : Valeur vraie
x_i : Résultat de mesurage
e_i : Erreur de mesure

$e_i = z - x_i$

➔ Erreurs systématiques

Fidélité – notion de répétabilité

Ecart Type (σ) : $\frac{\sqrt{\sum(xi - \bar{x})^2}}{(n-1)}$



➔ Erreurs aléatoires

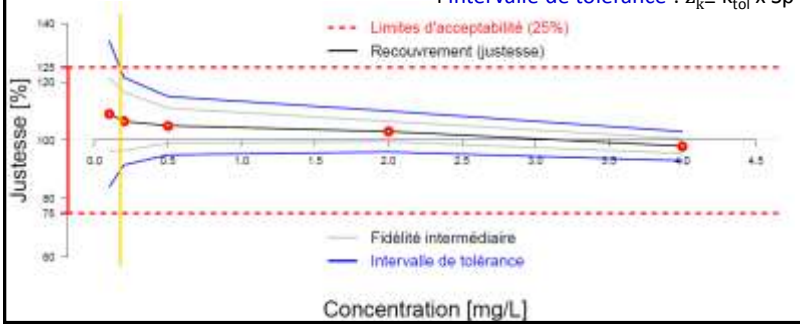
• Méthodologie : construction du profil d'exactitude

1- Définir le domaine d'étude et le seuil d'acceptabilité β

2- Définir les niveaux de calibration dans le domaine d'étude et mesurer :
- plusieurs réplicas (J) par niveaux (K) sur une journée ➔ Variance de répétabilité : S^2r
- répéter la mesure de ces réplicas sur plusieurs jours (L) ➔ Variance inter-série : S^2L

3- Réaliser les modèles de calibration journaliers (un par série) et faire les prédictions inverses

4- Pour chaque niveau (K), calculer :
- la **justesse** (biais) : $\bar{\bar{x}}_k - \bar{\bar{z}}_k$
- la **fidélité** intermédiaire : $Sp = \sqrt{S^2r + S^2L}$
- l'intervalle de tolérance : $\bar{\bar{z}}_k \pm k_{tol} \times Sp$ ($k_{tol} : f(J, L, \frac{S^2r}{S^2L}, \beta)$)

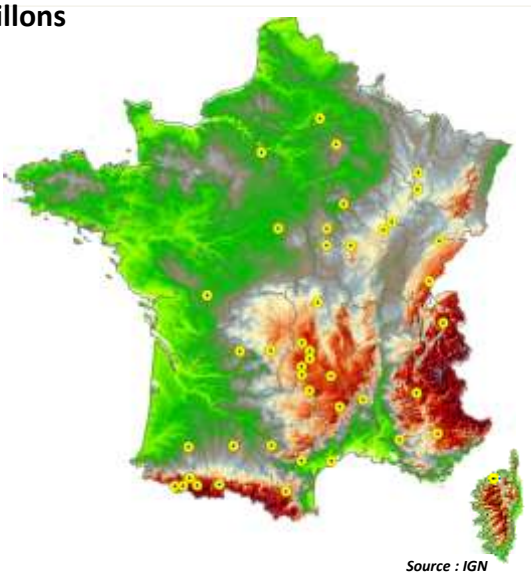


• Méthodologie : les échantillons

- 45 sols broyés et tamisés à 0.2 mm sélectionnés parmi la base de données RMQS (1er campagne) horizon 0-30 cm.

- Création de **9 classes** de 5 échantillons en fonction des teneurs en C totale.

Classe	[gC/kg]
1	Inf. 10
2	]10-20]
3	]20-40]
4	]40-60]
5	]60-80]
6	]80-100]
7	]100-120]
8	]120-150]
9	Sup. 150



Source : IGN

• Méthodologie : Matériel et méthodes

Référence : Combustion Dumas

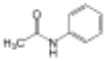
CHN Thermo FISONS

$$C \xrightarrow[+O_2]{T : 1028°C} CO_2$$

$$N \xrightarrow[+O_2]{T : 1028°C} NO_x$$

$$NO_x \xrightarrow[Cu]{T : 642°C} N_2$$

Etalon : acetanilide



(71.09% C et 10.36% N)

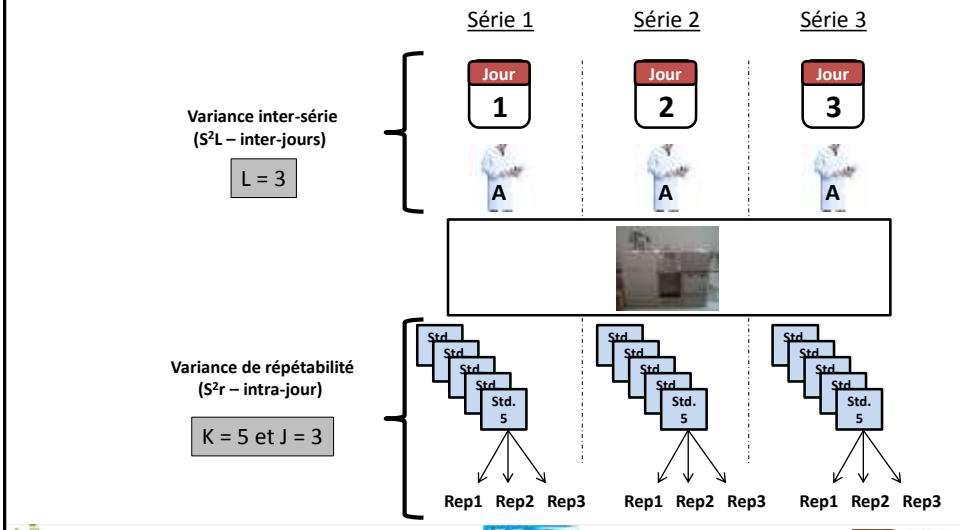
PE des échantillons : ≈ 15 mg

Spectroscopie visible et proche infrarouge SPIR

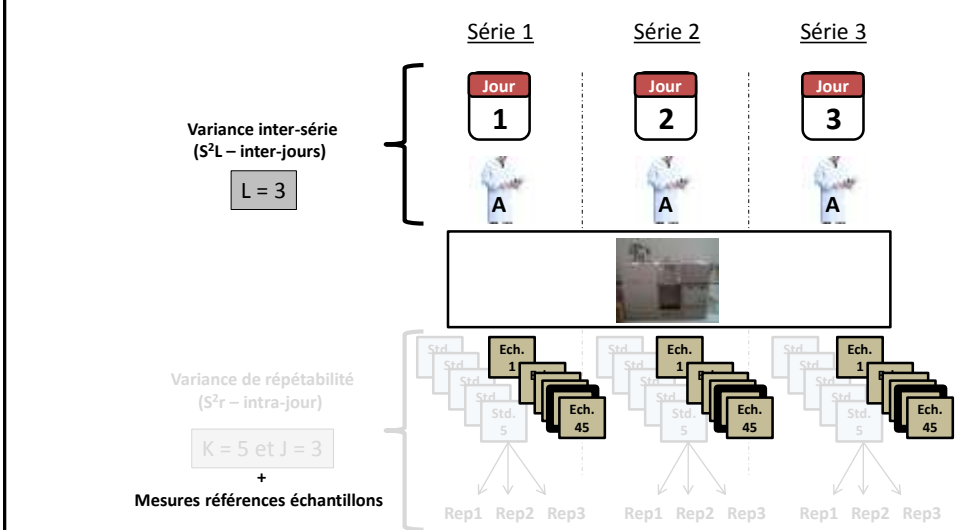
ASD LabSpec 2500
(400-2500 nm)

PE de la sonde de mesure : ≈ 3 cm² (eq. <1 mg pour l = λ/2)

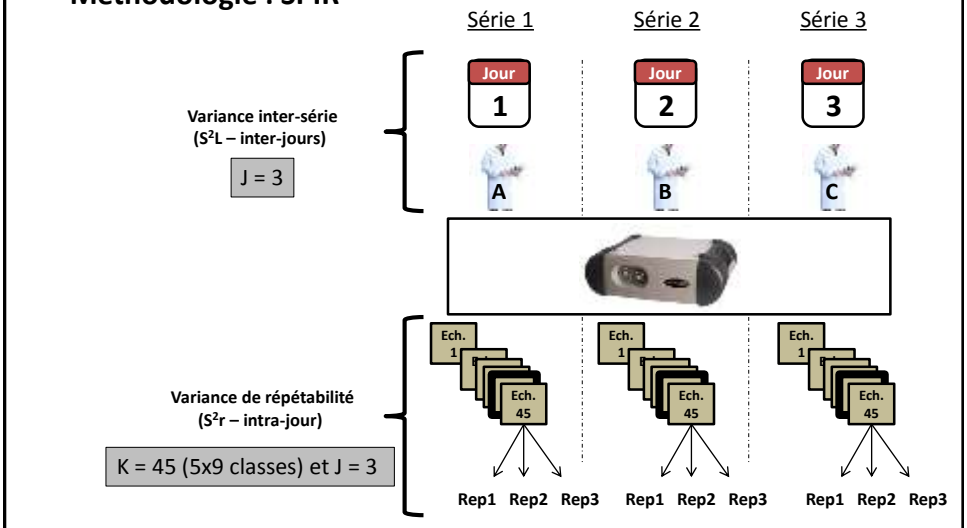
- **Méthodologie : méthode de référence**



- **Méthodologie : méthode de référence**

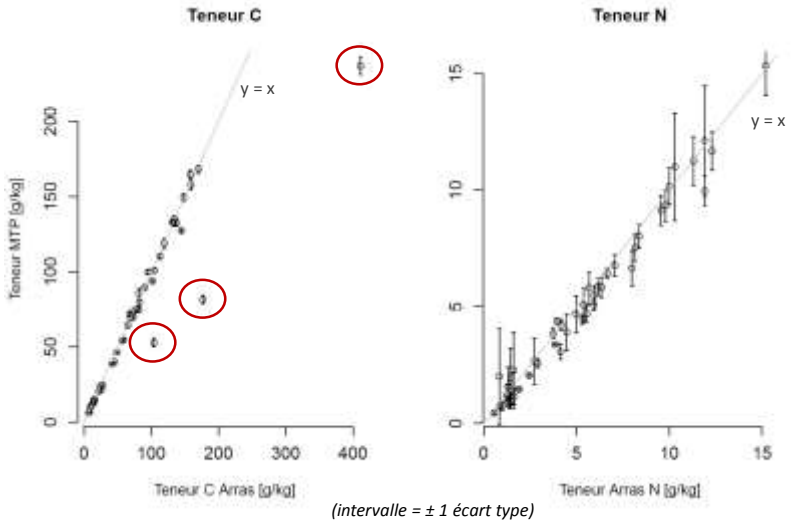


- **Méthodologie : SPIR**



➔ **3 modèles PLSR sur 135 échantillons avec cross-validation LOO**

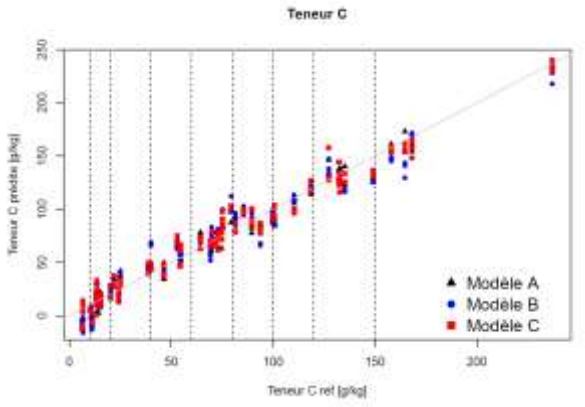
- **Résultats : fiabilité de la méthode de référence CHN**



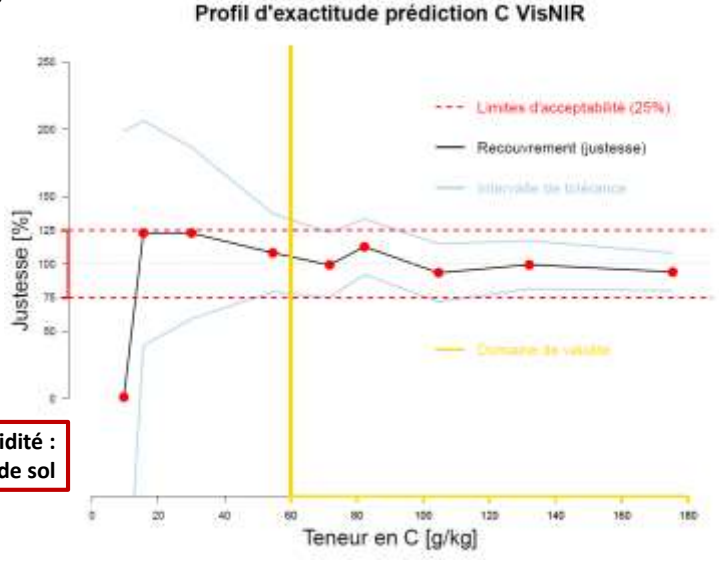
(intervalle = ± 1 écart type)

- **Résultats : qualité des modèles PLS - C**

Modèles	Moy. [g/kg]	Ecart type	Nb PC	SEC	R^2c	RPDc	SECV	R^2cv	RPDcv
A			15	9.74	0.967	5.5	14.29	0.929	3.8
B	75.1	53.7	12	12.59	0.945	4.3	15.53	0.916	3.5
C			15	10.06	0.965	5.3	14.28	0.929	3.8



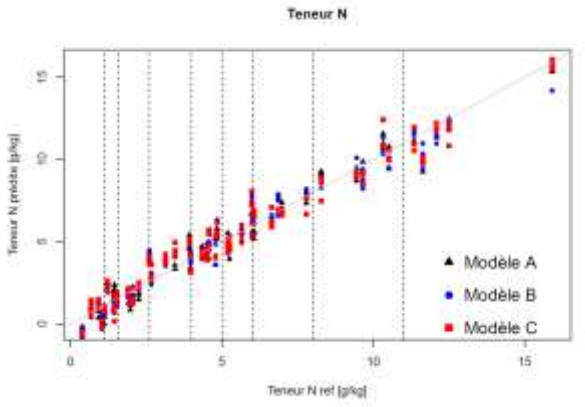
- **Résultats**



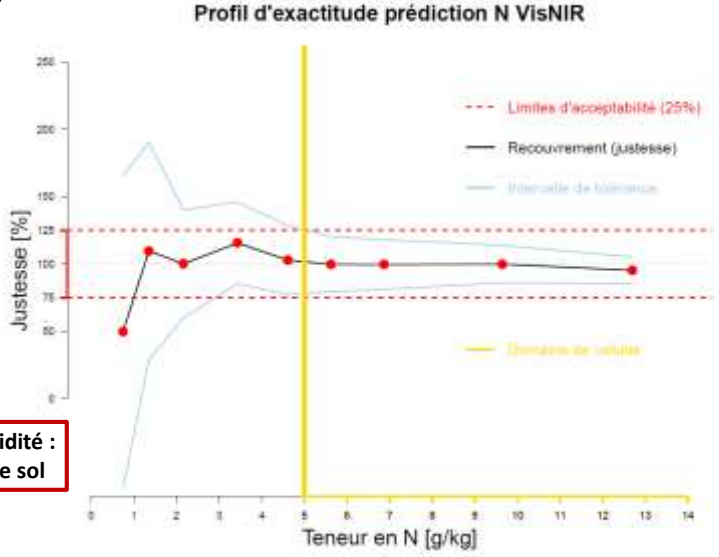
Domaine de validité : [60-180] gC/kg de sol

- **Résultats : qualité des modèles PLS - N**

Modèles	Moy. [g/kg]	Ecart type	Nb PC	SEC	R^2c	RPDc	SECV	R^2cv	RPDcv
A			15	0.71	0.965	5.4	1.05	0.923	3.6
B	5.24	3.82	15	0.67	0.969	5.7	1.02	0.928	3.7
C			15	0.75	0.961	5.1	1.06	0.922	3.6



- **Résultats**



Domaine de validité : [5-13] gN/kg de sol

- **Conclusions**
  - Une nouvelle approche de visualisation de la répétabilité et reproductibilité de la SPIR a été proposée, basée sur les profils d'exactitude
    ➔ Approche globale combinant **justesse** et **fidélité**
  - Cette approche graphique est un outil d'aide à la décision pour le choix de la (les) méthode(s) de prédiction à utiliser
  - Pourrait permettre d'établir des indices qualitatifs plus fins sur la méthode de prédiction
  - Illustration pour la calibration des teneurs en C et N des sols du RMQS
    ➔ domaines de validité de [60-180] et [5-13] g/kg pour C et N respectivement
- **Perspectives**
  - Etendre cette approche pour la validation des modèles de prédictions

Merci à HélioSPIR et,
merci de votre attention !

UMR Ecologie Fonctionnelle
& Biogéochimie des Sols
& Agro-écosystèmes

http://www.montpellier.inra.fr/ecosols