



SOERE PRO

Assemblée Générale
15 décembre 2020, visioconférence

Les méthodes d'analyse portables LIBS et XRF : principe et intérêt potentiel de ces méthodes pour le suivi de sites de longue durée

Anne Gallet-Budynek, J. Guézénoc, P. Masson, B. Bousquet, E. Kondo, H. Roussarie, A. Mollier.



Projets Région+Pré-maturation
AGROLIBS

AG SOERE PRO, 15/12/2020



Pari Scientifique
AgroEcoSystem

Contexte: connaître la composition multi-élémentaire des compartiments des agrosystèmes

→ **Gestion des sols** et des **éléments nutritifs** dans les écosystèmes terrestres **indispensable** (*suivi nutritionnel, raréfaction P, recyclage fertilisants/contamination, 4 p.1000, ...*)

→ **Contraintes réglementaires** européennes et nationales pour assurer la **qualité de l'environnement** et des **productions** alimentaires

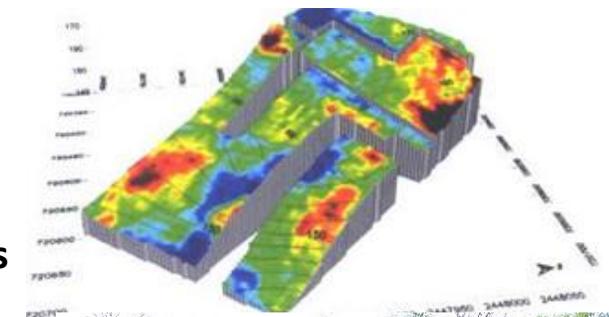
Besoin d'analyses : composition multi-élémentaire des compartiments des agrosystèmes (végétaux et sols):

- Pour caractériser la variabilité temporelle et spatiale;
- Pour comprendre et modéliser le fonctionnement des cycles biogéochimiques;
- Pour proposer des pratiques de fertilisation qui puissent compenser les phénomènes de carence;
- Pour prévenir des toxicités qui impacteraient les productions végétales.

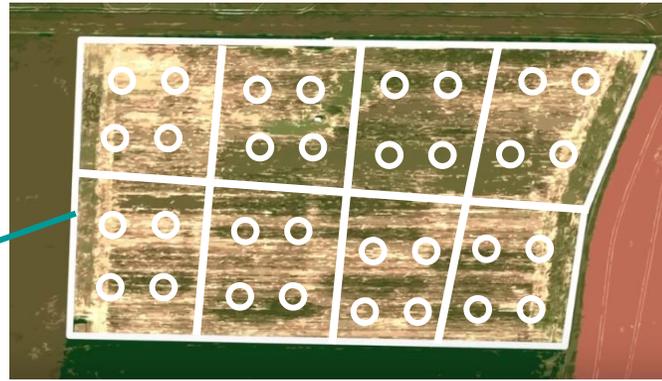
Expérimentations de longue durée

Suivi des sites
Instrumentation
Echantillonnage
Analyses

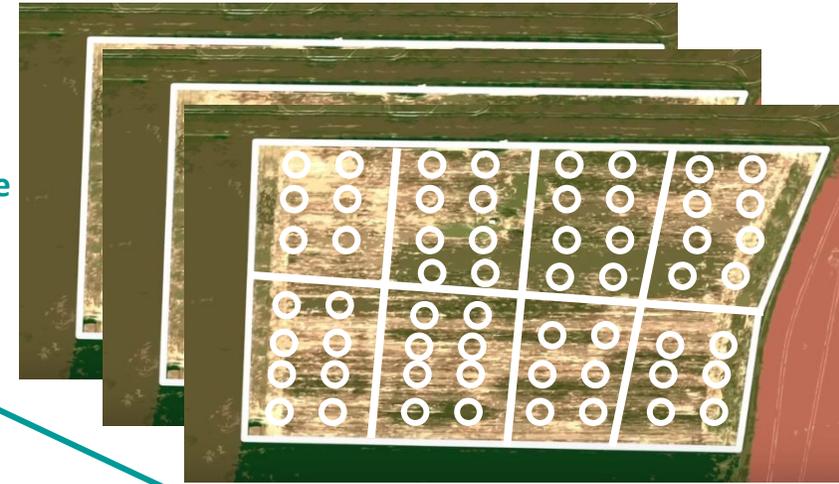
Fréquence ?
Facilité ?
Rapidité?



Vers de nouvelles stratégies d'analyse ?



Vers une haute densité d'échantillonnage



Vers une augmentation de la fréquence d'analyses



échantillonnage



Extractions acides forts



« chimie verte »

Développement récent de **systèmes portatifs**



Spectro. atomique ICP



Facteur limitant



- Spectroscopie moyen et proche infrarouge (**NIRS-MIRS**)
- Spectrométrie de **fluorescence des rayons X (XRF)**
- Spectroscopie de **plasma induit par laser (LIBS)**

Analyses traditionnelles

Analyses multi-élémentaires rapides

Objectif

Evaluer le potentiel de deux spectromètres portables, LIBS et XRF, pour l'analyse de sols et de végétaux



LIBS

Laser-induced breakdown spectroscopy

Spectroscopie de plasma induit par laser

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |



XRF

X-ray fluorescence spectroscopy

Spectroscopie de fluorescence X

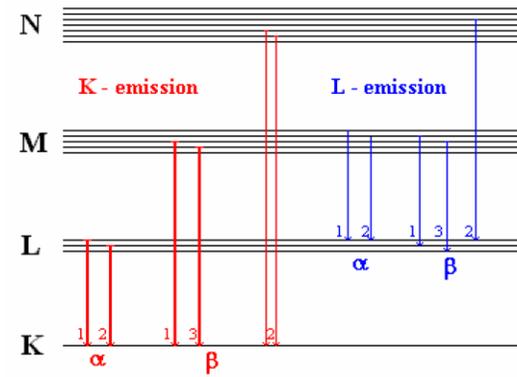
Eléments d'intérêt: majeurs + traces, éléments totaux
C, N, P, Ca, Mg, K, Na, S, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Cr, Ni

Principe de la XRF

X-ray fluorescence spectroscopy

Spectroscopie de fluorescence X

Transition des raies caractéristiques



XRF Spectroscopie de fluorescence X

Emission de photons caractéristique de chaque élément

- Source: **rayons X**;
- Plutôt **éléments lourds** : Mg –U;
- Temps d'analyse: 1min 30' / **1 min**
- **Non destructive**
- Taille spot: 5-12mm
- Préparation échantillon minimale
- **Chimométrie**
- **Calibration** méthodes réf
- Tir à capot fermé + dosimètre

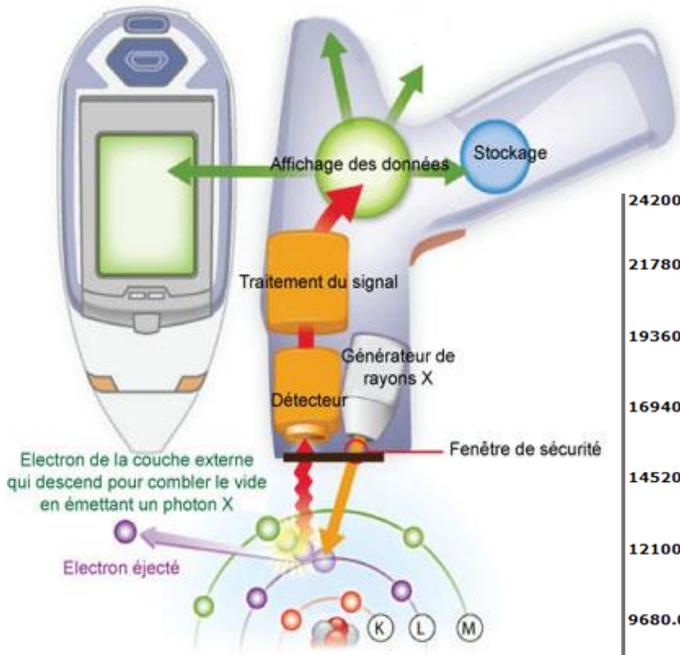
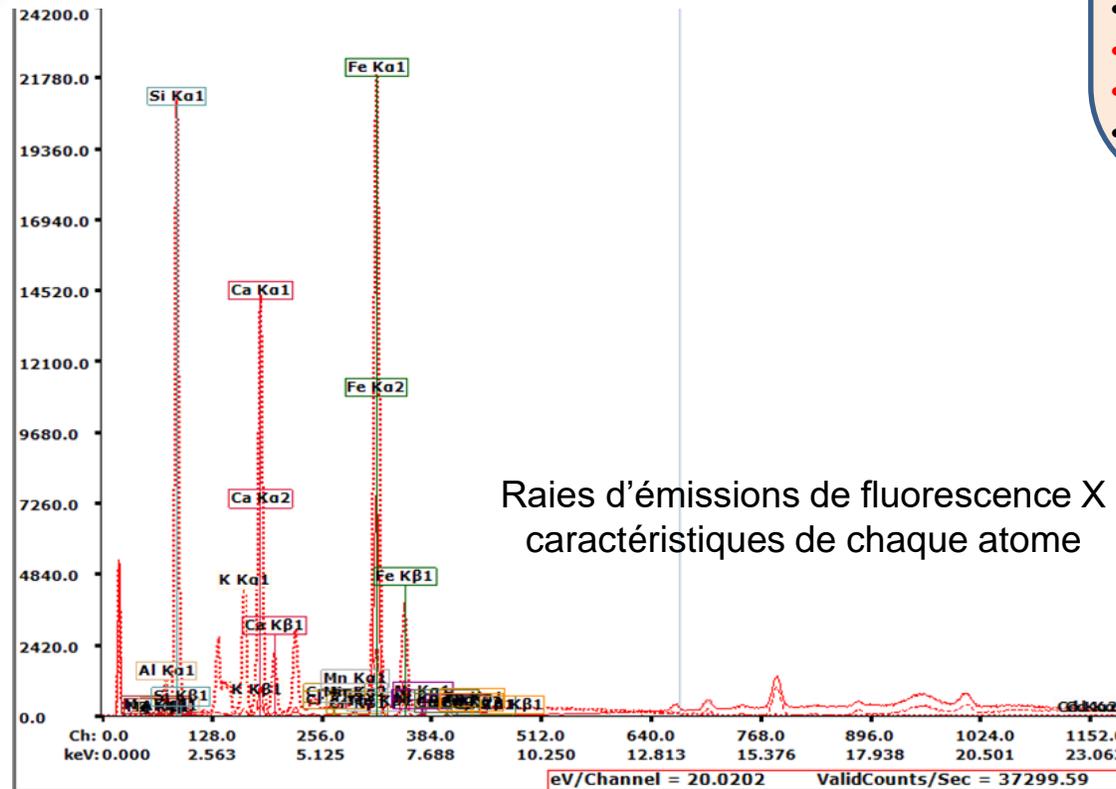


Schéma du dispositif : pXRF



Raies d'émissions de fluorescence X caractéristiques de chaque atome



pXRF, S1 Titan 800, Bruker

Mesures quantitatives: réalisation d'un étalonnage

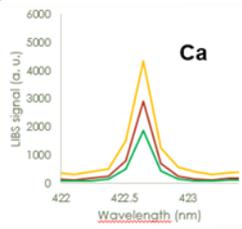
“échantillons connus”

| Samples | C (g/kg) | N (g/kg) | Al (g/kg) | Ca (g/kg) |
|---------|----------|----------|-----------|-----------|
| 63 | 8.37 | 0.80 | 43.54 | 46.47 |
| 73 | 40.46 | 3.84 | 39.13 | 179.81 |
| 150 | 20.11 | 1.88 | 34.64 | 170.66 |
| 152 | 29.05 | 2.92 | 79.90 | 87.04 |
| 154 | 16.66 | 1.60 | 50.50 | 7.25 |
| 156 | 15.67 | 1.55 | 36.29 | 195.88 |
| 229 | 34.10 | 1.40 | 39.10 | 90.60 |
| 233 | 40.50 | 4.17 | 55.00 | 153.17 |
| 234 | 16.36 | 1.76 | 26.89 | 256.65 |
| 237 | 8.80 | 0.82 | 46.29 | 5.93 |

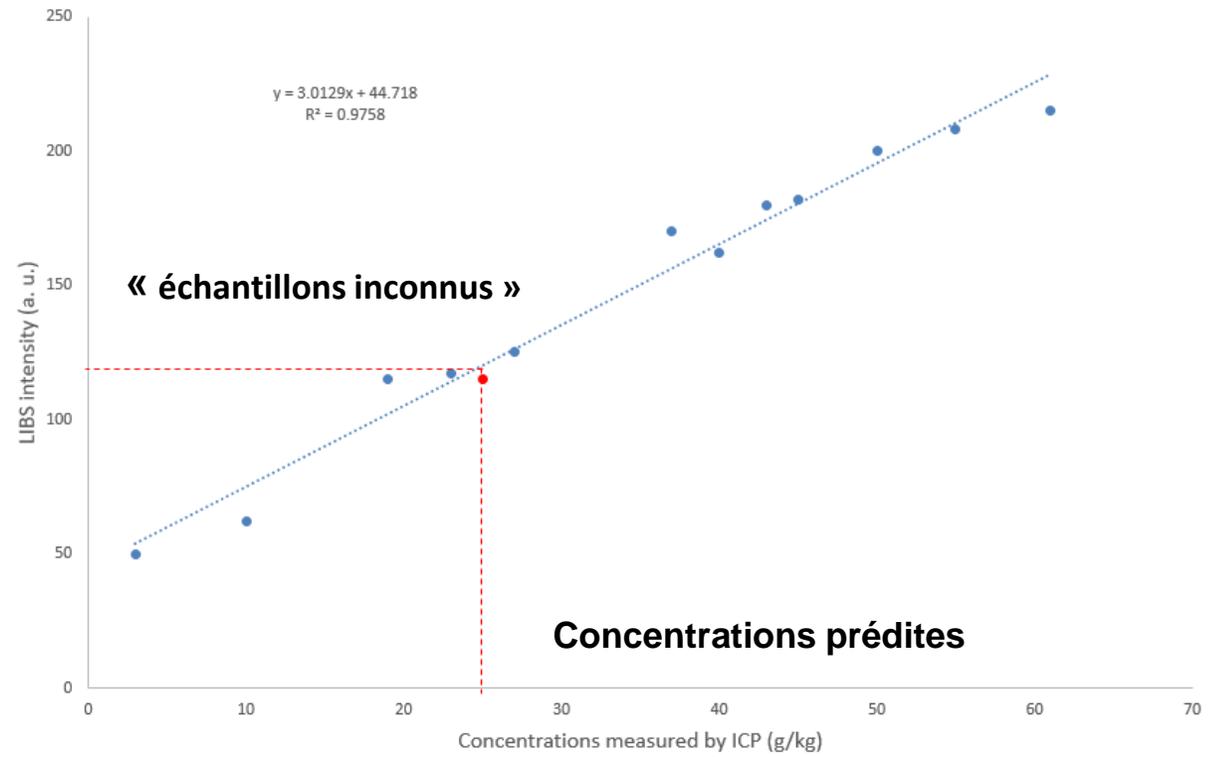
ICP



Construction d'un modèle
Univarié or multivarié



LIBS



Concentrations prédites

LIBS: construction des modèles de prédiction → travail sur les spectres



XRF: étalonnages (spécif. Sols/plantes) inclus dans la machine → valeurs directes

Démarche analytique: analyse en laboratoire d'échantillons pastillés



LIBS



XRF

PLANTES

-Echantillons de **référence: IPE** (WEPAL) : origine géographiques + espèces différentes

-Echantillons de **blé** issus du **SOERE-PRO**

-Echantillons de feuilles de vigne

Spectre moyen LIBS : 450 tirs laser

3 zones*12 spots * 15 tirs

AG SOERE PRO, 15/12/2020

Gammes de concentrations,
pertinentes, larges,
représentatives

**Éléments totaux déjà analysés
par des méthodes de référence**



Broyage <250µm, Pastillage 20 T-2min

XRF: 1 Mesure sur chaque face

SOLS

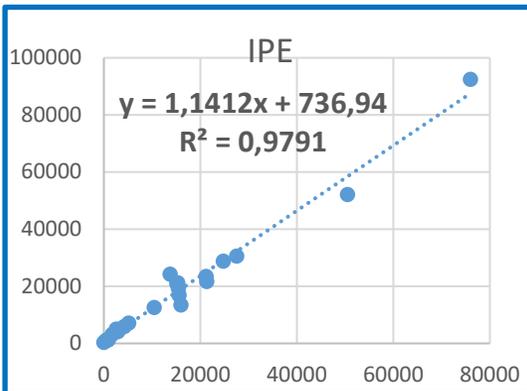
-Echantillons du **RMT Quasaprove**, répartis sur l'ensemble du territoire, sols de grandes cultures (blé, tournesol)

-Echantillons de **Qualiagro** → analyse des résultats en cours

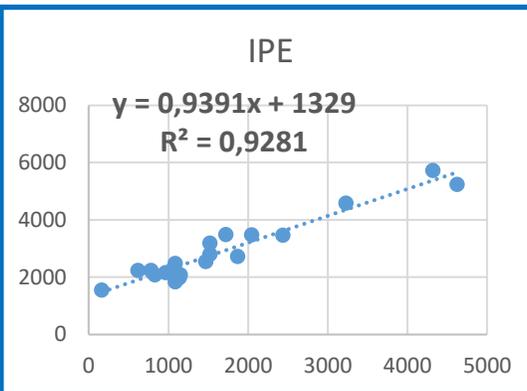
Spectre moyen LIBS : 900 tirs laser

5 zones*12 spots * 15 tirs

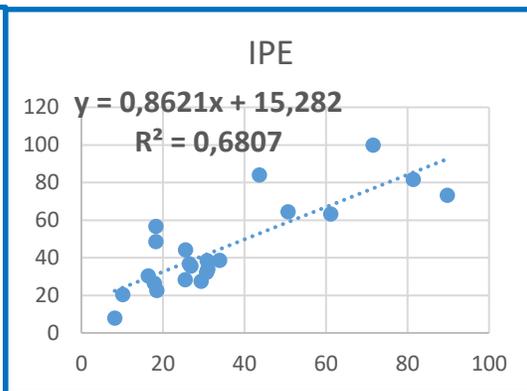
XRF sur végétaux: corrélations aux résultats ICP (mg/kg)



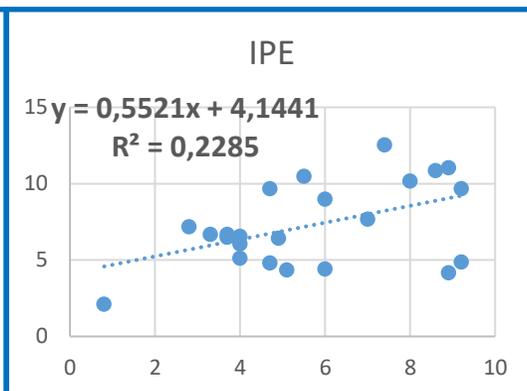
Ca



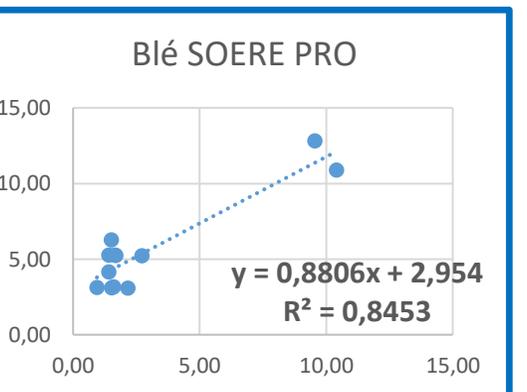
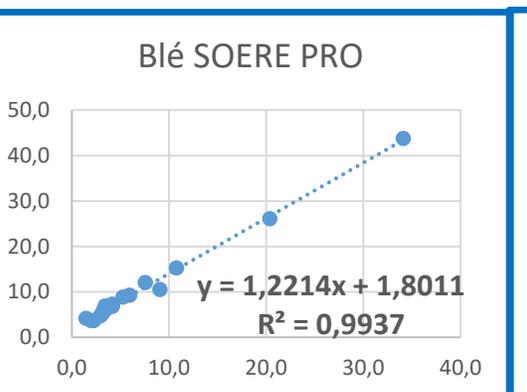
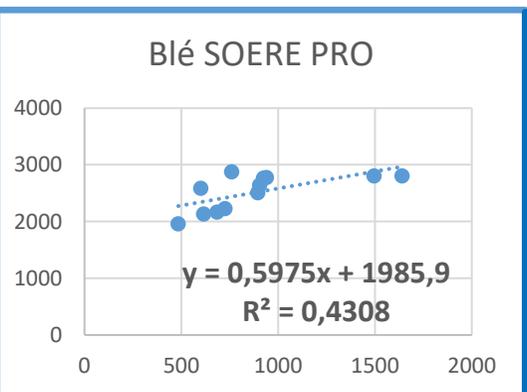
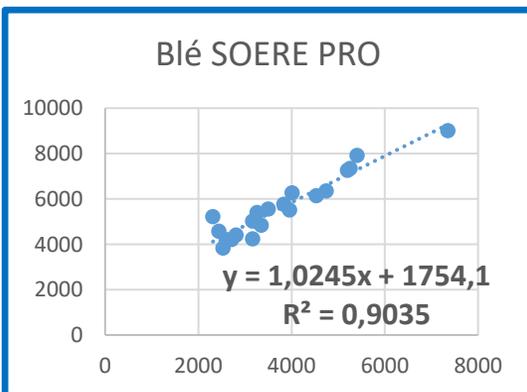
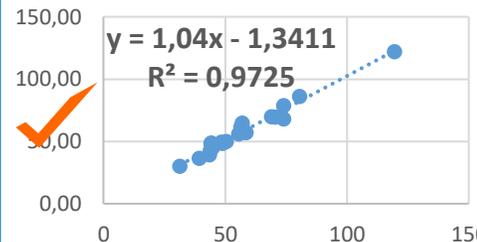
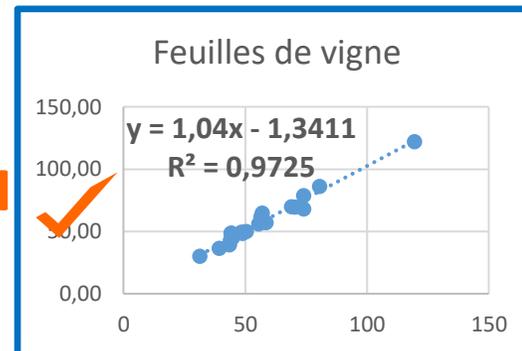
Mg



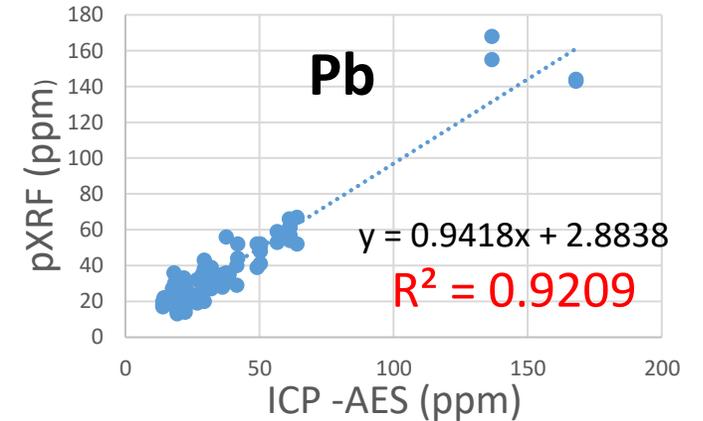
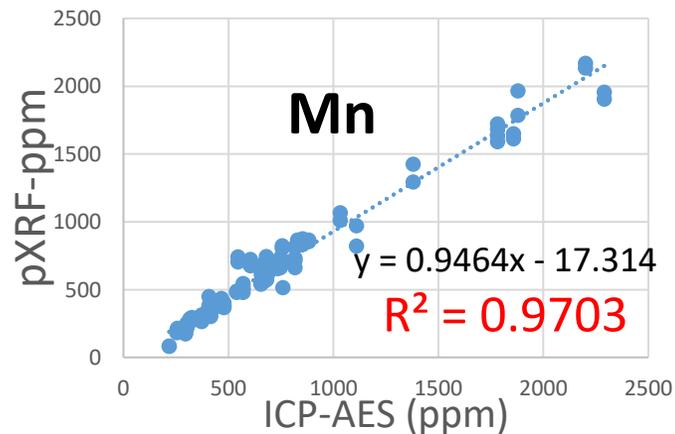
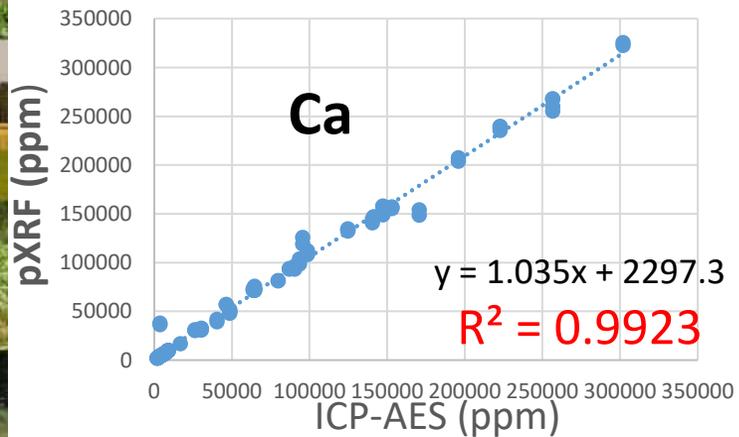
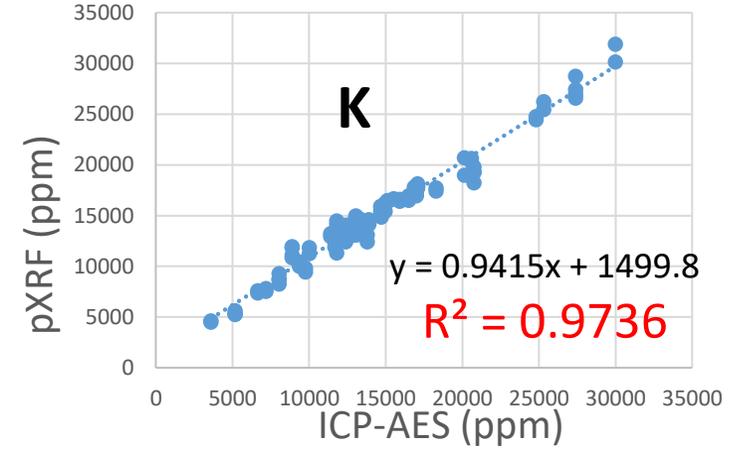
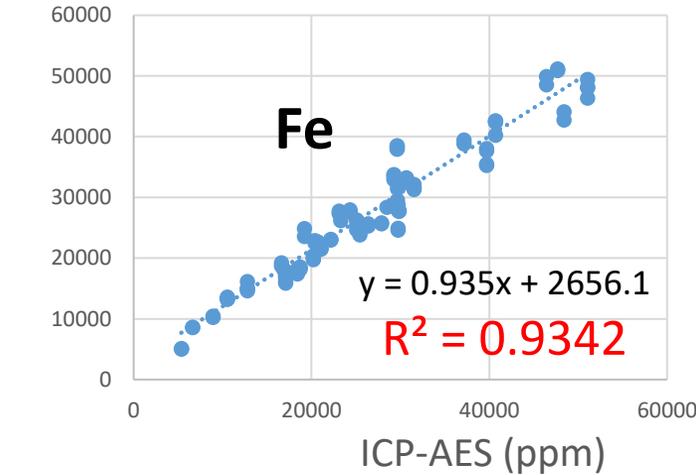
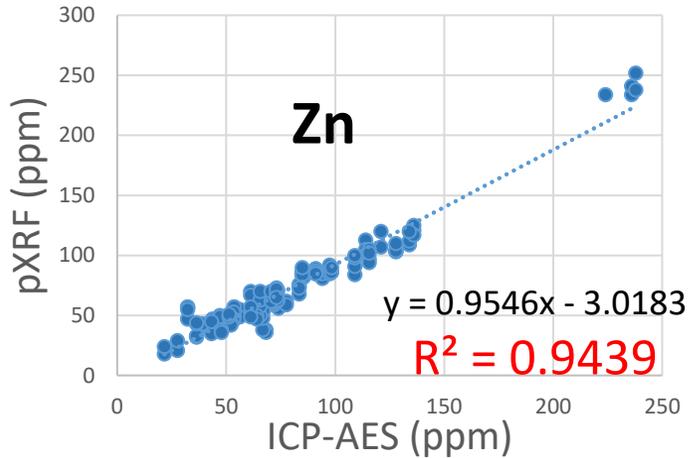
Zn



Cu



XRF sur sols: corrélations aux résultats ICP (mg/kg)



Echantillons de sols de grande culture, réseau QUASAPROVE

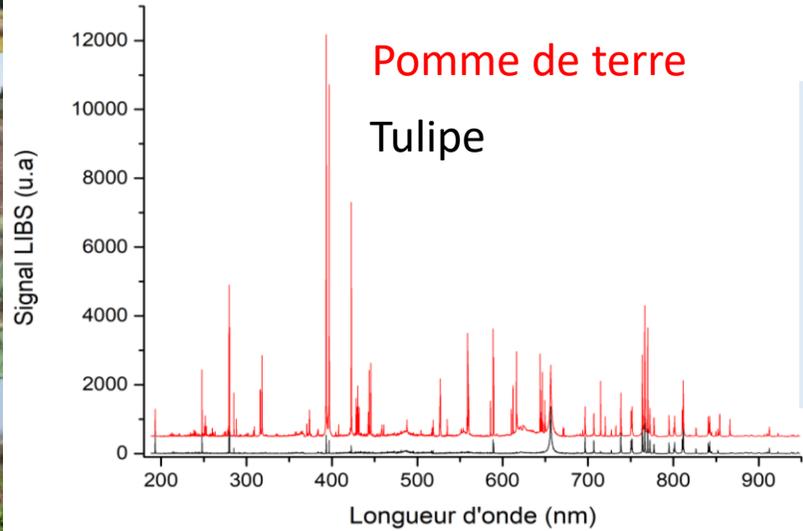
Synthèse: résultats XRF en conditions de laboratoire

| Détection et quantification | Al | Mg | Fe | Na | K | Ca | P | C | N | S |
|------------------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Sols (gammes de concentrations) | ✓ 19-91 g/kg | ✓ 1-15 g/kg | ✓ 9-97 g/kg | ✗ 1-16 g/kg | ✓ 5-27 g/kg | ✓ 2-257 g/kg | ✓ 379-3505 mg/kg | ✗ 8-41 g/kg | ✗ 1-4 g/kg | ✗ 60-600 mg/kg (n.d.litt) |
| Végétaux (gammes de concentration) | ✓ <5-2570 mg/kg | ✓ 1-8 g/kg | ✓ 18-1440 mg/kg | ✗ 10 mg/kg (n.d.litt) | ✓ 3-87 g/kg | ✓ 0,3-42 g/kg | ✓ 0,2-7 g/kg | ✗ 450 g/kg (n.d.litt) | ✗ 5-60 g/kg (n.d.litt) | ✓ 1-15 g/kg (n.d.litt) |

| Détection et quantification | Mn | Cu | Zn | Cd | Pb | As | Cr | Ni |
|------------------------------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Sols (gammes de concentrations) | ✓ 254-2290 mg/kg | ✓ 5-124 mg/kg | ✓ 28-238 mg/kg | ✗ 0,1-0,7 mg/kg | ✓ 14-372 mg/kg | ✓ 4-52 mg/kg | ✗ 8-182 mg/kg | ✗ 4-46 mg/kg |
| Végétaux (gammes de concentration) | ✓ 8-160 mg/kg | ✓ 1-26 mg/kg | ✓ 2-74 mg/kg | ✗ 0,03-0,6 mg/kg | ✓ 0,04-2 mg/kg | ✗ 0,02-3 mg/kg | ✗ 0,02-4 mg/kg | ✗ 0,06-5 mg/kg |

- ✗ **Elément non détecté**
- ✓ **Corrélation variable avec les concentrations de référence**
Calibrations à améliorer
- ✓ **Calibrations constructeur OK**
Bonne adéquation avec concentrations de référence

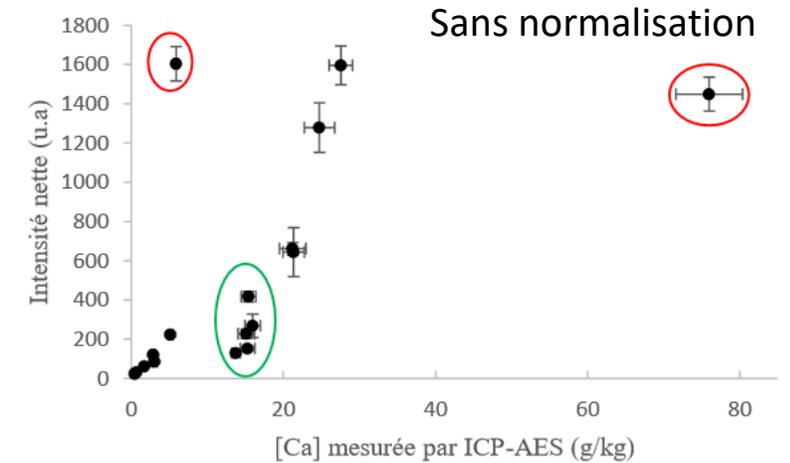
Analyse LIBS quantitative des plantes: échantillons de référence



Stratégie d'étalonnage
**univariée couplée à
l'application de la
normalisation**

Thèse J. Guézénoc, 2020

Calcium



Variation d'émissivité pour l'ensemble
des raies du spectre LIBS

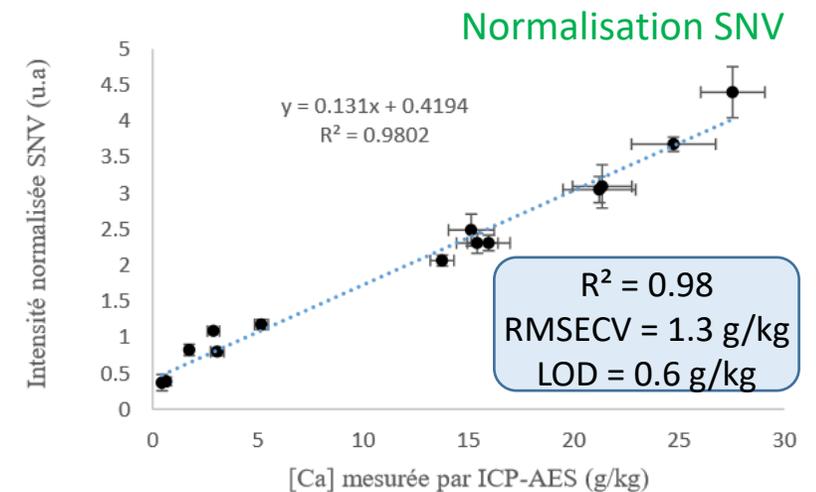


NORMALISATION

Guézénoc et al., 2019

4 techniques :

- SNV
- Aire totale
- étalon interne
- background

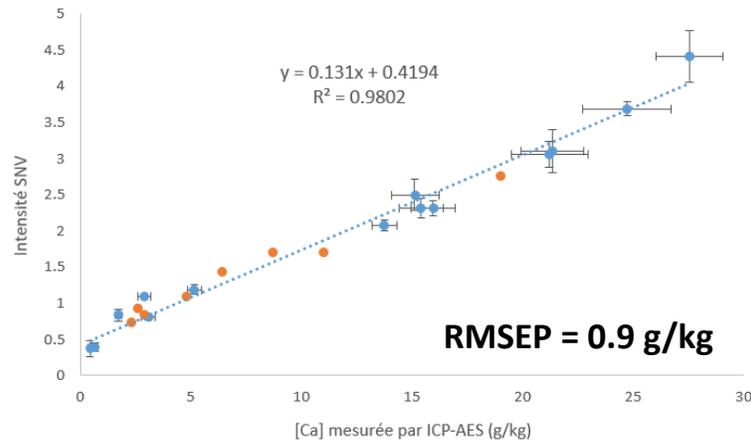


Analyse LIBS quantitative des plantes: validation des modèles obtenus

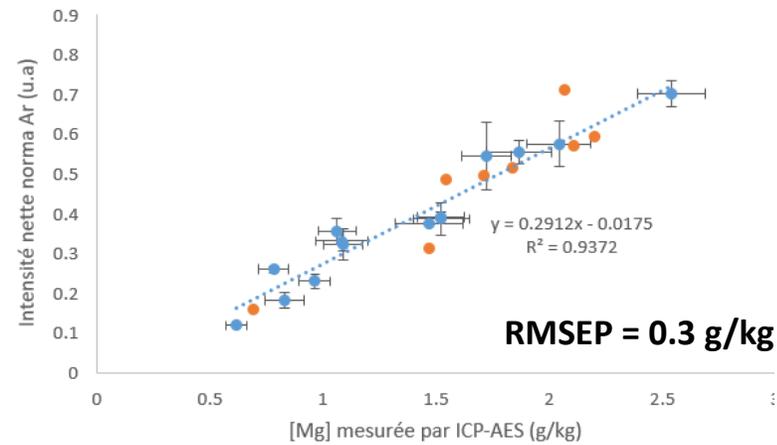


● Calibration ● Validation

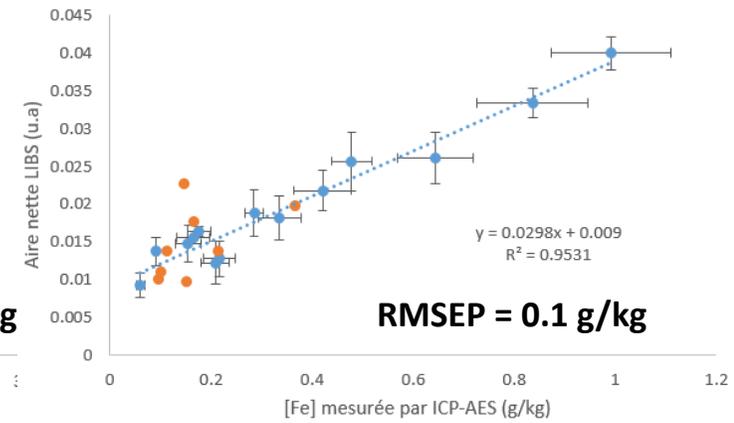
Calcium



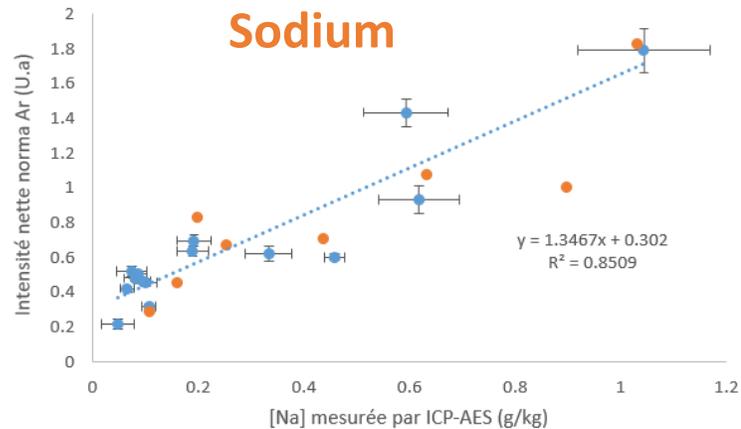
Magnésium



Fer



Sodium



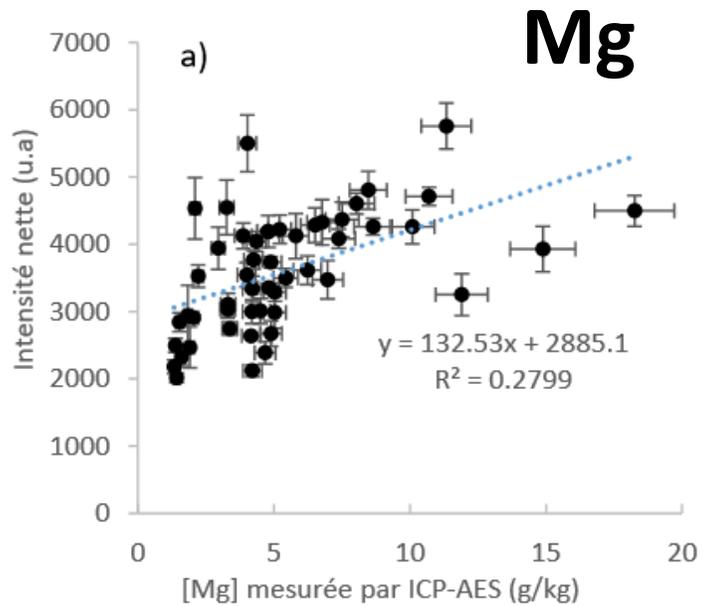
Phosphore, Potassium et Aluminium

Echantillons de validation hors gamme

Mauvaises prédictions
des échantillons de validation

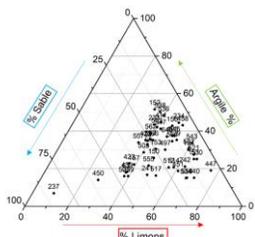
Analyse LIBS quantitative des sols: approche multivariée - PLS

Aucune corrélation entre intensité LIBS et concentration mesurée par ICP

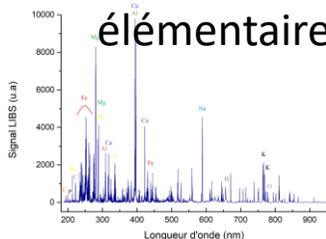


Effets de matrice

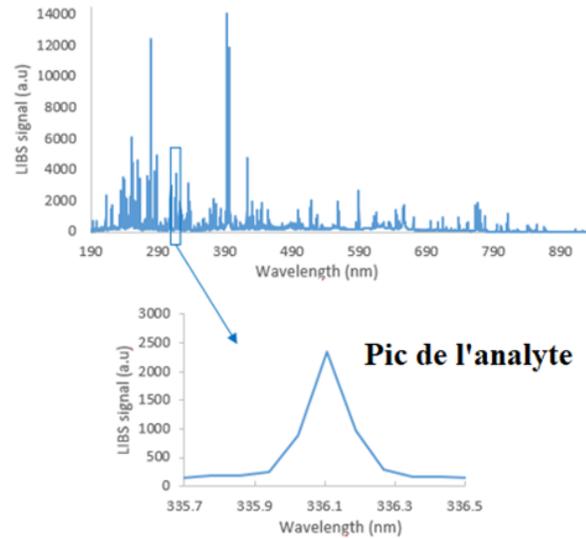
Texture



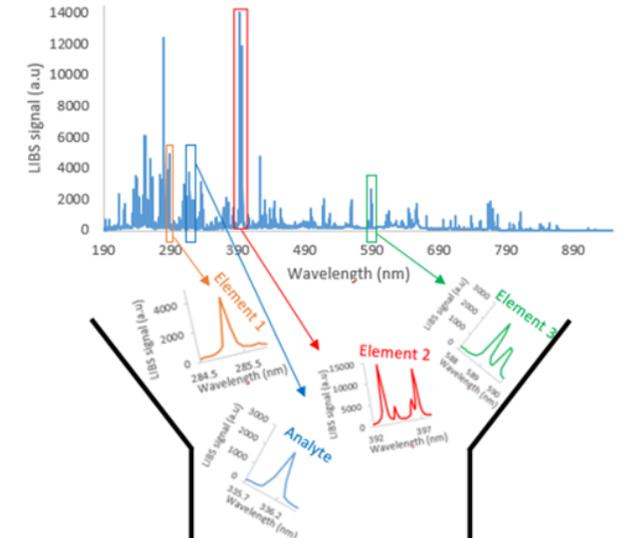
Composition élémentaire



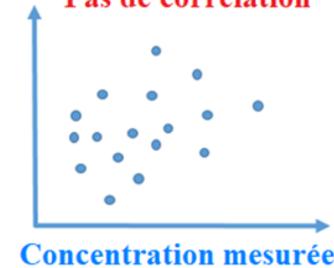
Régression univariée



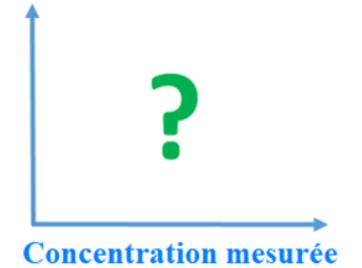
Régression multivariée



Pas de corrélation



?



Régression aux moindres carrés partiels (PLS)

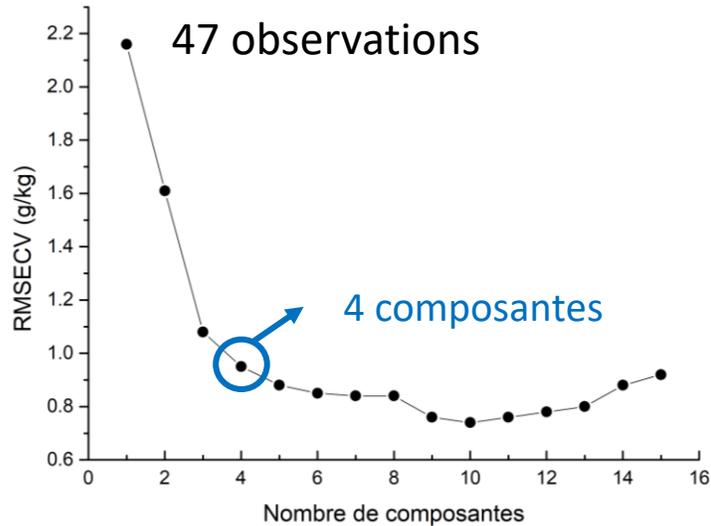
Outil multivarié **régulièrement utilisé** en LIBS

Analyse LIBS quantitative des sols: approche multivariée - PLS

Modèle PLS de Mg

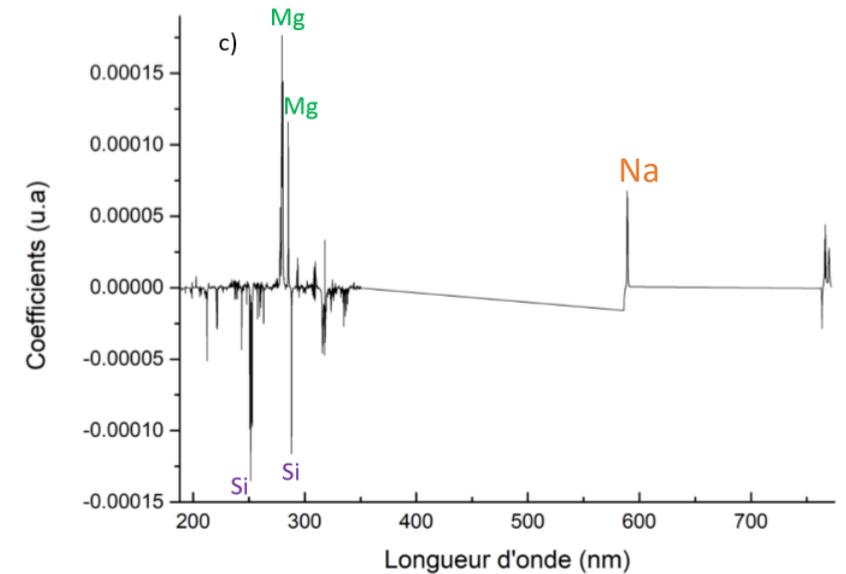
5843 variables

47 observations

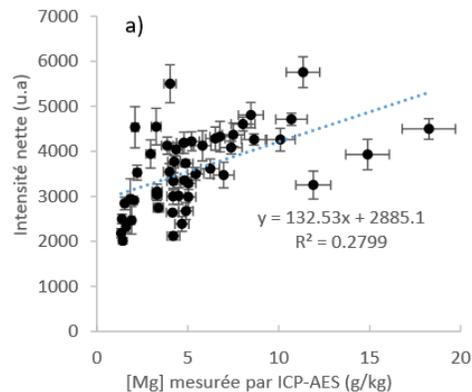


Interactions
multiéléments

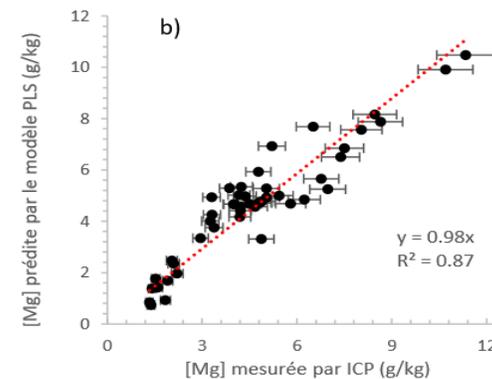
La quantification de Mg nécessite la prise en compte de raies de *Mg*, *Si*, *Na*



Régression Univariée - Mg



Régression PLS - Mg

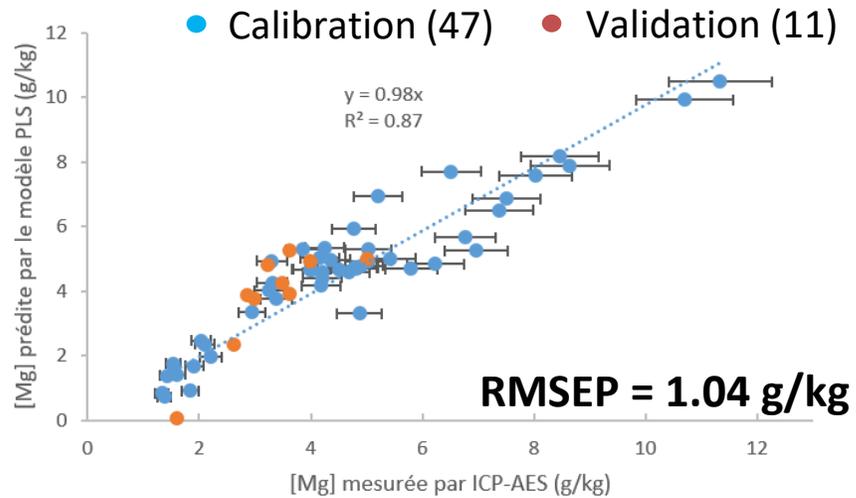


Plus généralement, les éléments importants à inclure dans les modèles PLS pour l'analyse quantitative des sols sont : *Mg*, *Si*, *Na*, *Ca*, *Fe*

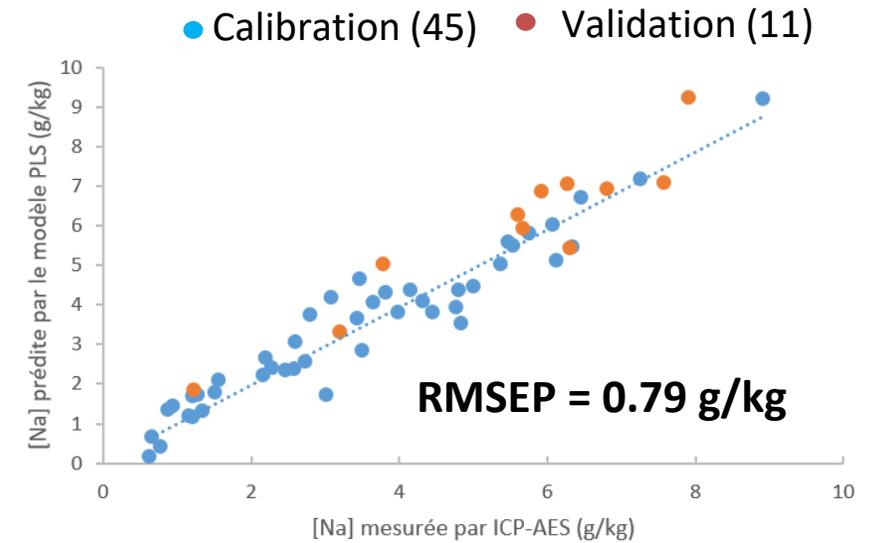
Analyse LIBS quantitative des sols: approche multivariée – PLS

Modèles validés

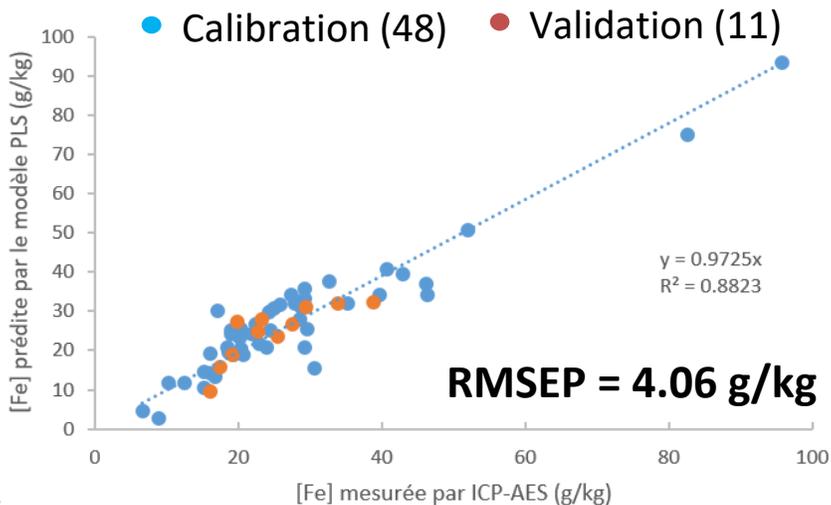
Magnésium



Sodium



Fer



Performances semi-quantitatives sur les éléments détectés (Mg, Fe, Na)

Rque:
Pour Ca uniquement,
modèle univarié avec
normalisation SNV

Synthèse: résultats LIBS en conditions de laboratoire

| Détection et quantification | Al | Mg | Fe | Na | K | Ca | P | C | N | S |
|------------------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Sols (gammes de concentrations) | ✓ 19-91 g/kg | ✓ 1-15 g/kg | ✓ 9-97 g/kg | ✓ 1-16 g/kg | ✓ 5-27 g/kg | ✓ 2-257 g/kg | ✓ 379-3505 mg/kg | ✓ 8-41 g/kg | ✗ 1-4 g/kg | ✗ 60-600 mg/kg (n.d.litt) |
| Végétaux (gammes de concentration) | ✓ <5-2570 mg/kg | ✓ 1-8 g/kg | ✓ 18-1440 mg/kg | ✓ 10 mg/kg (n.d.litt) | ✓ 3-87 g/kg | ✓ 0,3-42 g/kg | ✓ 0,2-7 g/kg | ✓ 450 g/kg (n.d.litt) | ✗ 5-60 g/kg (n.d.litt) | ✗ 1-15 g/kg (n.d.litt) |

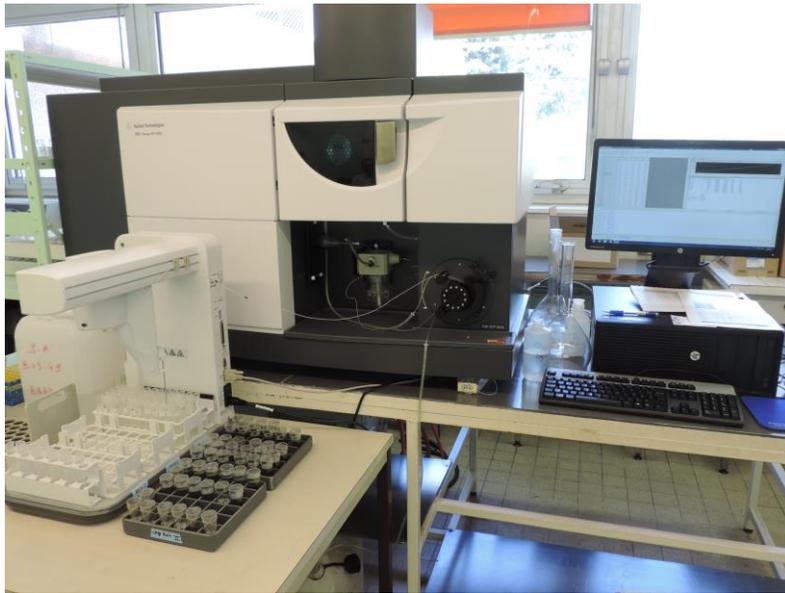
| Détection et quantification | Mn | Cu | Zn | Cd | Pb | As | Cr | Ni |
|------------------------------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Sols (gammes de concentrations) | ✗ 254-2290 mg/kg | ✗ 5-124 mg/kg | ✗ 28-238 mg/kg | ✗ 0,1-0,7 mg/kg | ✗ 14-372 mg/kg | ✗ 4-52 mg/kg | ✗ 8-182 mg/kg | ✗ 4-46 mg/kg |
| Végétaux (gammes de concentration) | ✗ 8-160 mg/kg | ✗ 1-26 mg/kg | ✗ 2-74 mg/kg | ✗ 0,03-0,6 mg/kg | ✗ 0,04-2 mg/kg | ✗ 0,02-3 mg/kg | ✗ 0,02-4 mg/kg | ✗ 0,06-5 mg/kg |

✗ *Elément non détecté*

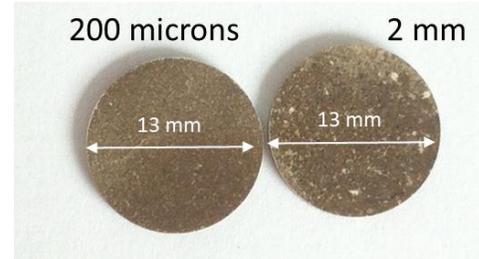
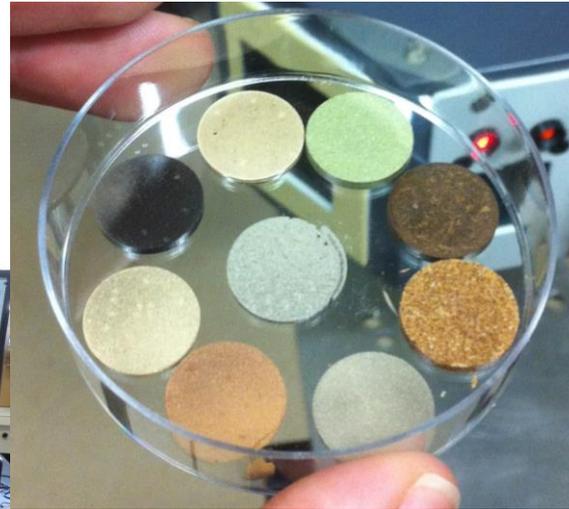
✓ *Elément détecté, pas de modèle ou modèle non validé*

✓ *Elément détecté, modèle validé*

Les analyses multi-élémentaires: du labo au terrain ?



Laboratoire, analyses classiques de référence (ICP), analyses après mise en solution



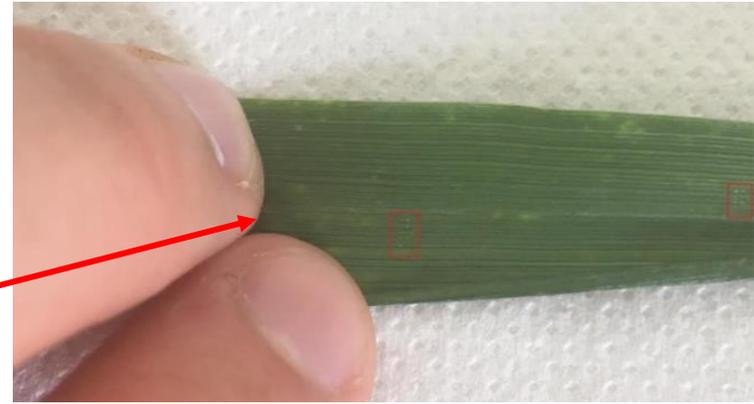
Laboratoire, échantillons préparés en pastilles pour analyses LIBS et XRF



Mesures LIBS directes, sur le terrain ?

Mesures LIBS et XRF exploratoires sur le terrain

Site QualiAgro – Réseau SOERE-PRO (Feucherolles)-Mai 2019



20 parcelles de blé du site expérimental à QualiAgro

Mesures directes par XRF et LIBS sur site de **feuilles de blé**

Spectre LIBS moyen/parcelle = 2 zones * 10 spots * 10 feuilles

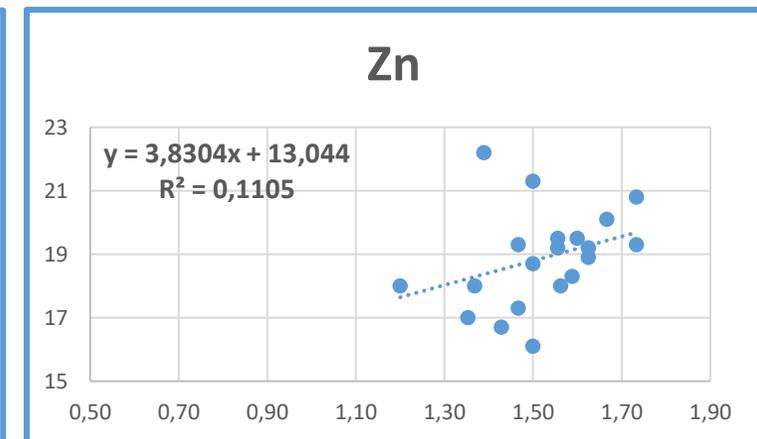
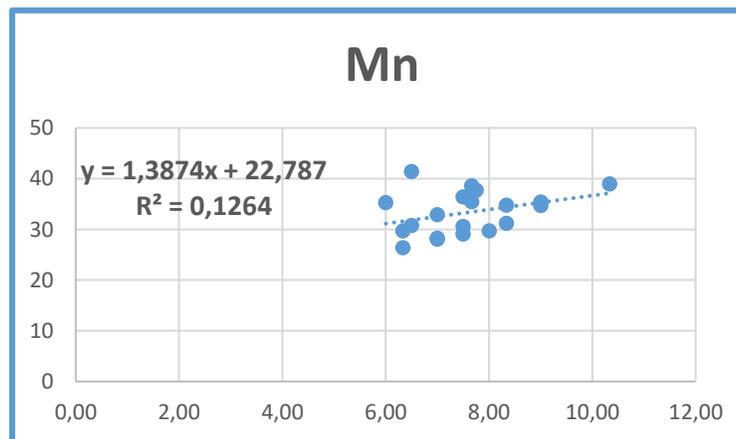
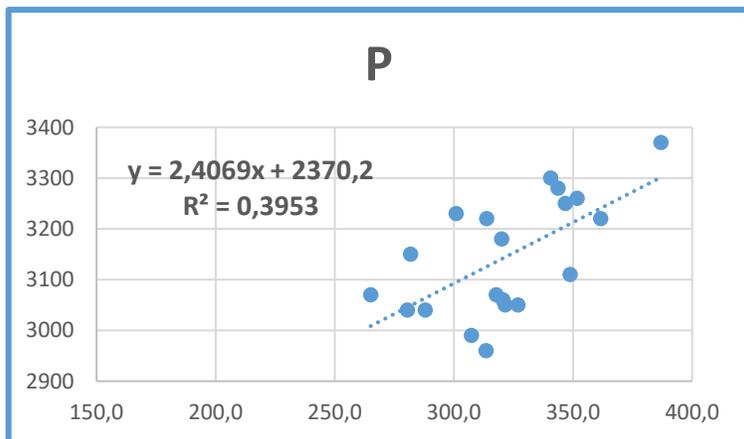
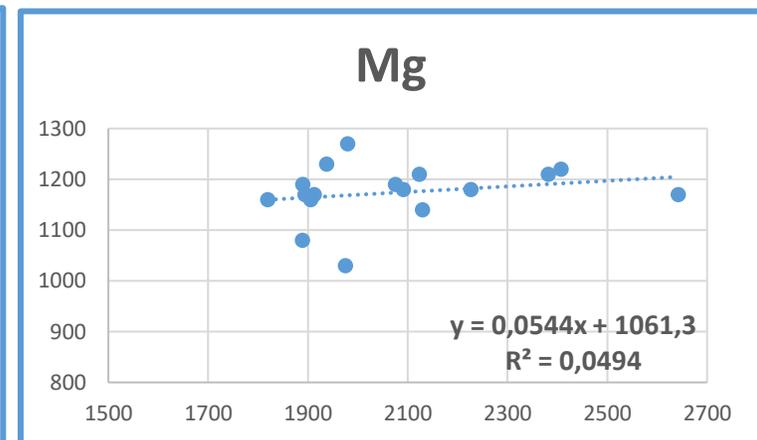
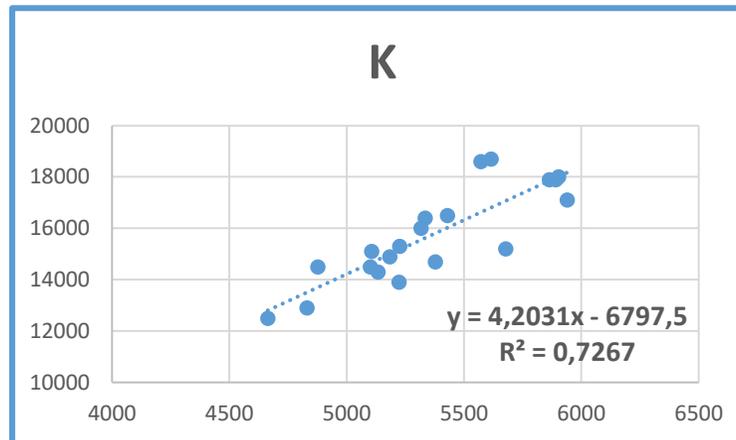
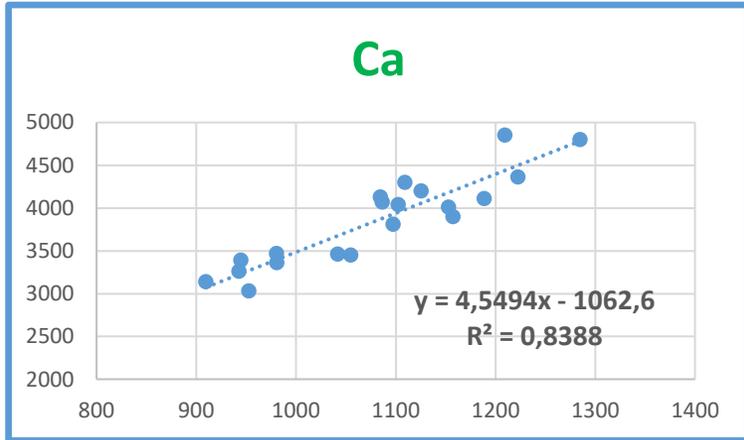
Valeur XRF moyenne = 10 feuilles * 3mesures (base/centre/bord)

Prélèvement d'**échantillons de sol**, conservation à 4°C jusqu'à analyse en laboratoire sans préparation (sol lissé spatule)

Spectre LIBS moyen = 2 zones * 25 spots * 10 tirs = 500 spectres

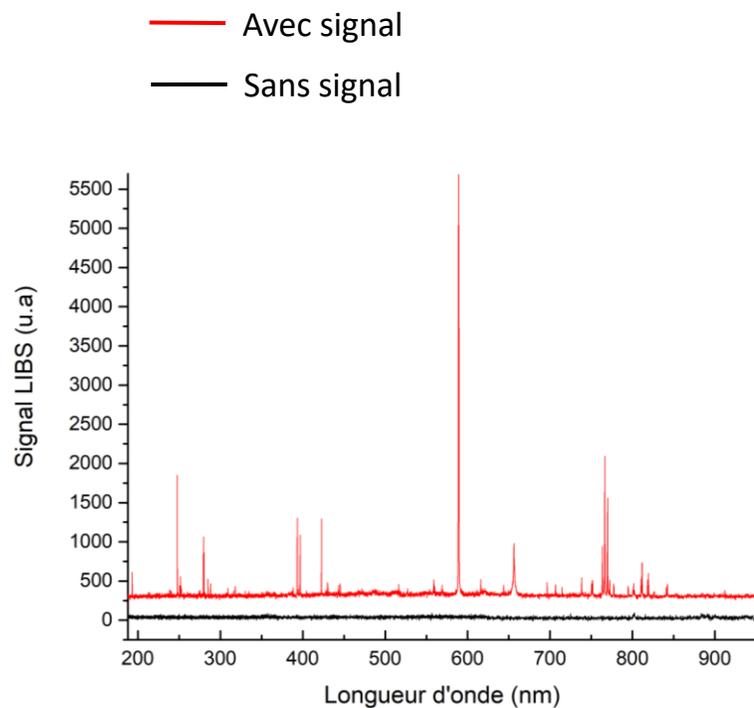
Analyses de référence de ces mêmes échantillons:
Séchage, broyage,
minéralisation
Analyse par ICP-OES

XRF sur végétaux FRAIS: corrélations aux résultats ICP (mg/kg)

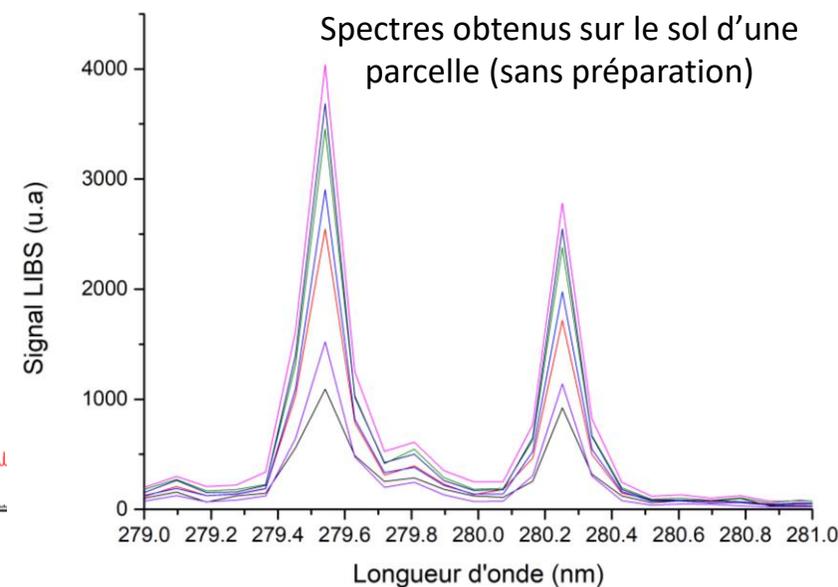
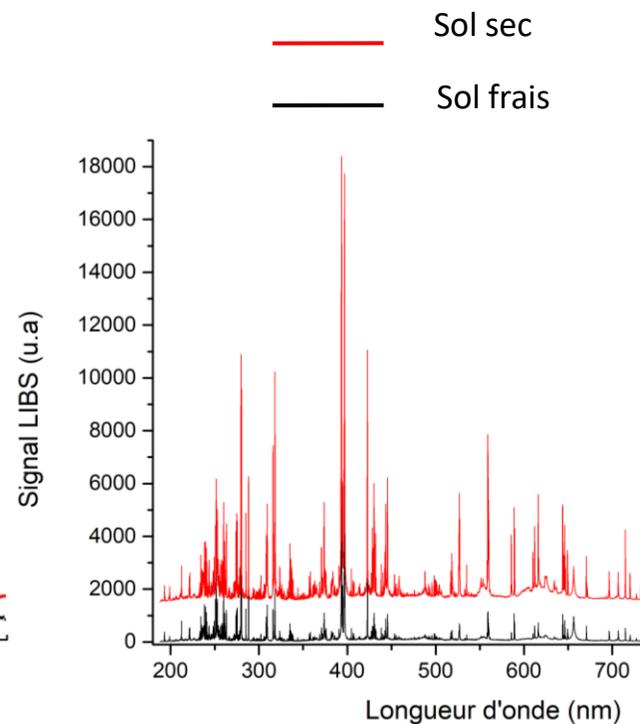


Mesures LIBS exploratoires sur le terrain: forte variabilité

Plantes fraîches



Sols frais

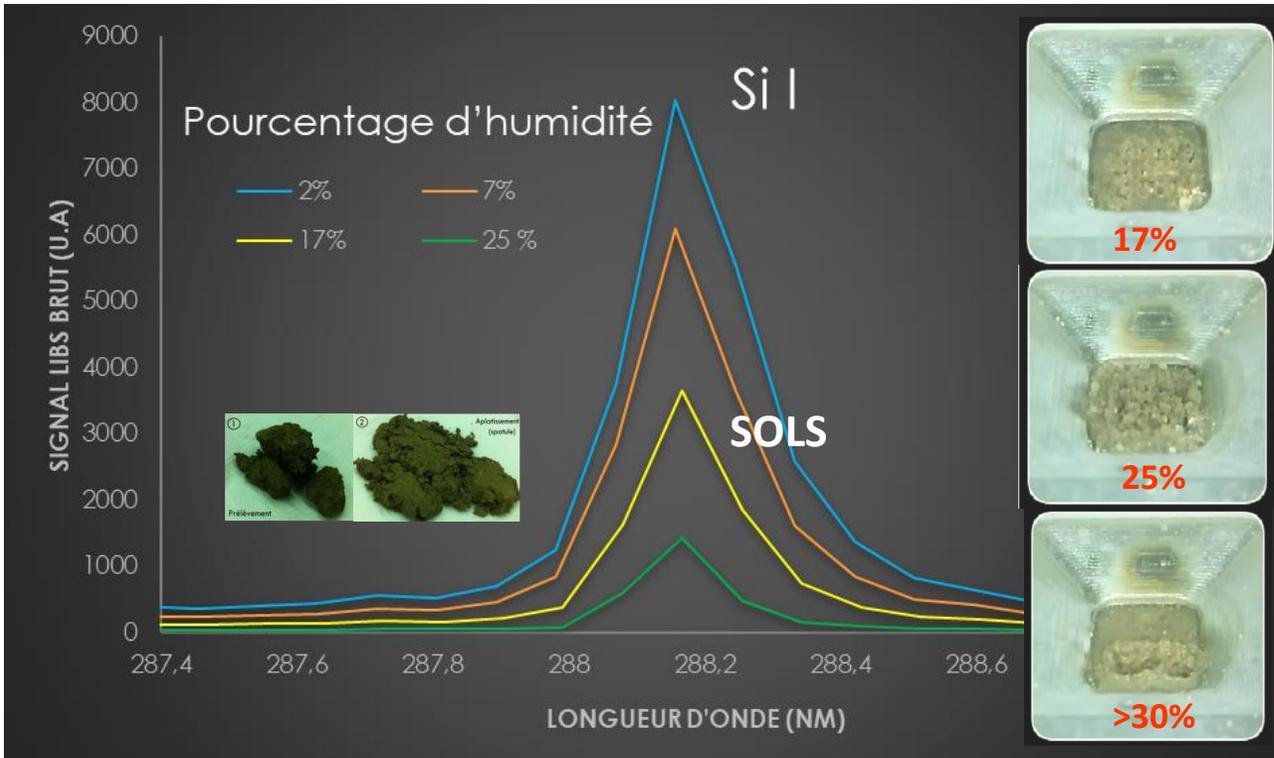


Variance des spectres trop importante



Spectres LIBS inexploitable

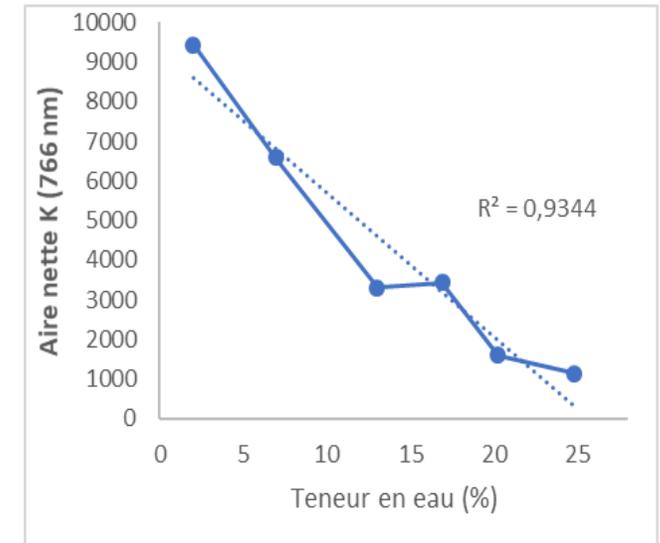
Du labo au terrain: la teneur en eau est le facteur principal influant sur les mesures



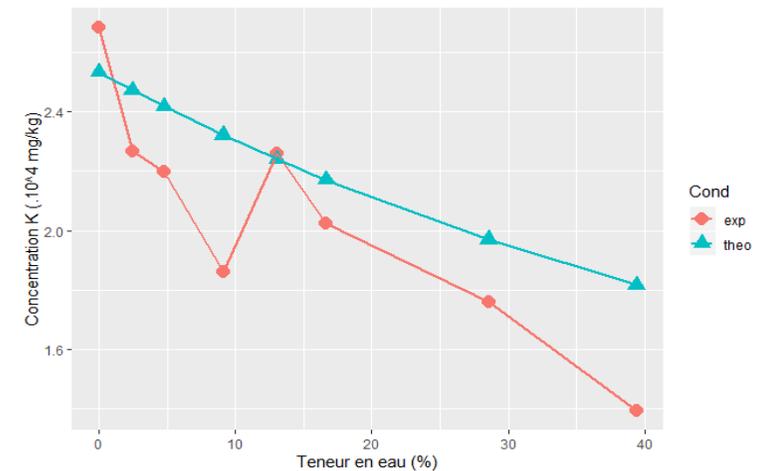
L'intensité du signal diminue linéairement avec l'augmentation du taux d'humidité dans les sols

Pas de signal à partir de 30% d'humidité

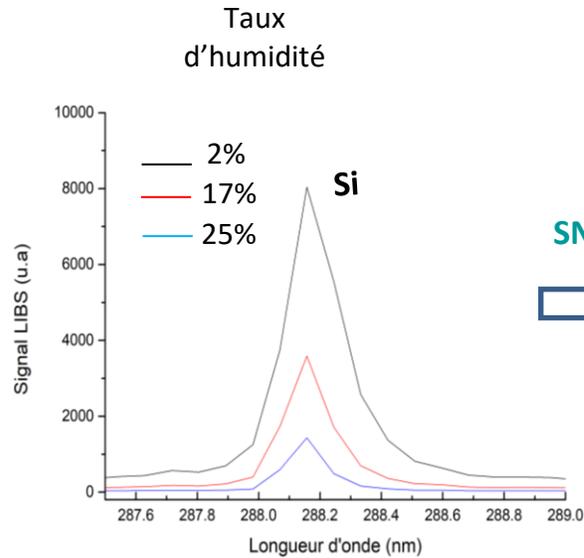
LIBS



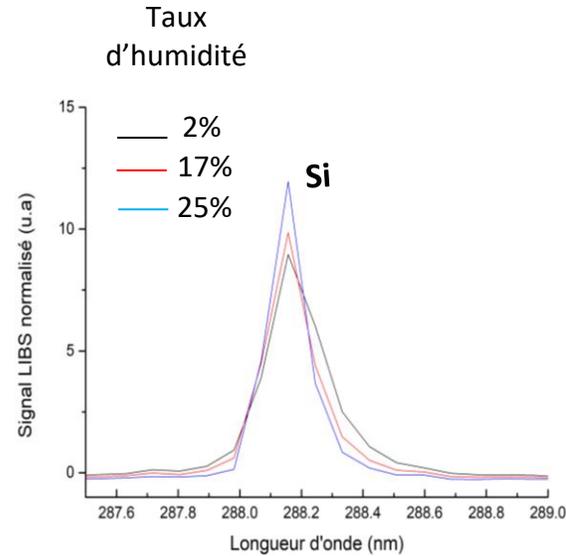
XRF



Influence de l'humidité et normalisation en LIBS

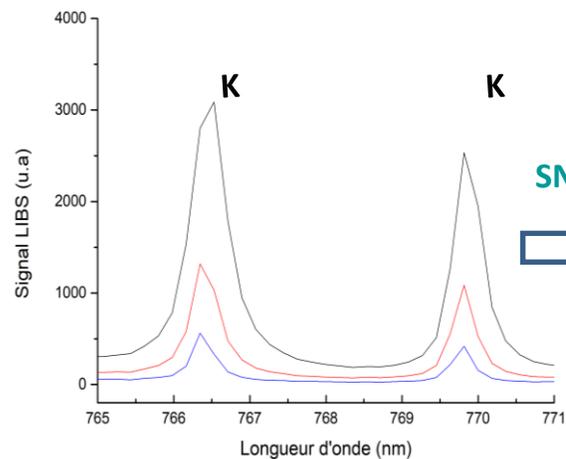


SNV

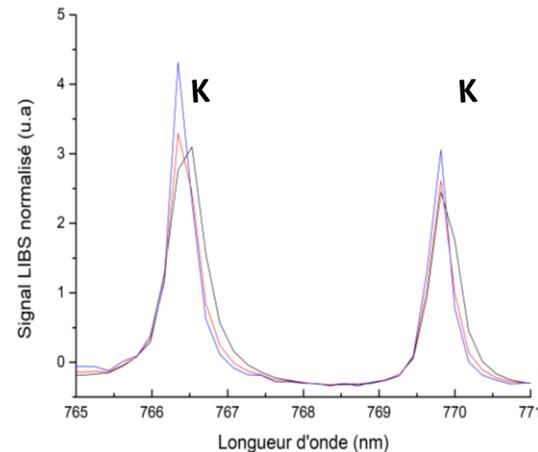


Normalisation SNV très efficace pour compenser les effets de l'humidité

MAIS



SNV



→ évaluer les **limites** ?

→ possibilité d'utiliser un **modèle** construit à partir d'échantillons secs pour **quantifier** des **échantillons humides** ?

Conclusions: méthodes d'analyse portables LIBS et XRF



LIBS



XRF

Similarités

Mêmes **pastilles** analysées

Méthodes de « **chimie analytique verte** » : analyse directe, peu coûteuses, pas de réactifs chimiques dangereux
Performances inférieures par rapport à ICP-OES mais plus grande facilité d'utilisation

Difficultés face à l'analyse *in situ* (humidité, hétérogénéité)

Analyses *in situ*

- très grandes fluctuations du signal
- **Pas de quantification possible aujourd'hui**
- Effort de **normalisation** à poursuivre

- Résultats **encourageants pour Ca** sur feuilles fraîches
- Étude des performances terrain encore en cours

Analyses en laboratoire sur pastilles

L
I
B
S

- Performances quantitatives **satisfaisantes** sur les éléments (**Ca, Mg, Fe, Na, P**)
 - Éléments **traces non détectés** (Cd, Cu, Mn, Zn)
 - Efficacité de la normalisation SNV et argon
- Efficacité de la stratégie multivariée // PLS
 - Performances semi-quantitatives sur (**Mg, Fe, Na**)
 - Éléments **traces non détectés** et peu/pas de signal pour P, Al

Plantes

Complémentarité ?

Sols

- Tous les majeurs **sauf Na, C, N**
 - Éléments **traces** détectés: **Cu, Mn, Zn, Pb**
 - Performances variables selon les éléments et les corpus d'échantillons analysés
- Tous majeurs **sauf Na, C, N, S**
 - Éléments **traces** détectés (**Cu, Mn, Zn, Pb, As**)
 - Performances variables selon les éléments

X
R
F

Perspectives

- Analyses de laboratoire => étendre les modèles à un plus grand nombre d'échantillons (robustesse)
- Résultats « instrument-dependants »; possibilité d'améliorer LOD (pour détecter P en LIBS par ex.)
- Normalisation outil nécessaire en LIBS, prometteur (humidité, effets de matrice)
- Préparation rapide avec laboratoire de terrain = compromis ?
- Sols: éléments totaux vs biodisponibles ? Intérêt de ces méthodes pour végétaux + matières fertilisantes ?

Les méthodes d'analyse portables LIBS et XRF : principe et intérêt potentiel de ces méthodes pour le suivi de sites de longue durée

Merci !

- Financements: région Nouvelle-Aquitaine, INRAE (Pré-maturation, Pari Scientifique EA)
- Accès aux échantillons du réseau Quasaprove: Laurence Denaix, Emma Vivien, Marie Lebeau
- Accès aux échantillons IPE et manipulations XRF: Pierre Masson, Hugues Roussarie
- Accès au site Qualiagro: Sabine Houot, Camille Resseguier