



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

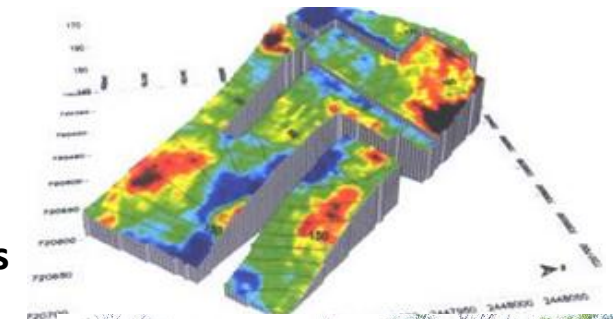
Besoin d'analyses : composition multi-élémentaire des compartiments des agrosystèmes (végétaux et sols):

- 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.

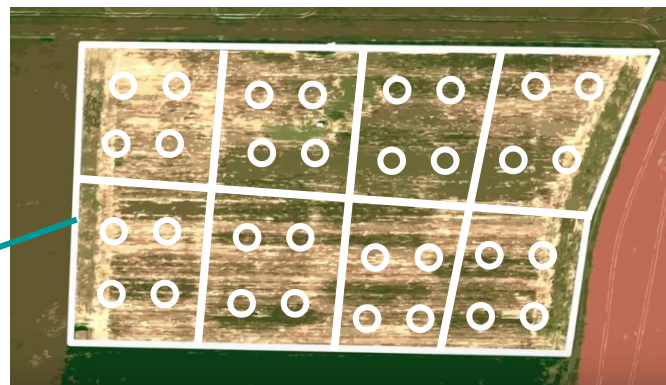
Expérimentations de longue durée

Suivi des sites
Instrumentation
Echantillonnage
Analyses

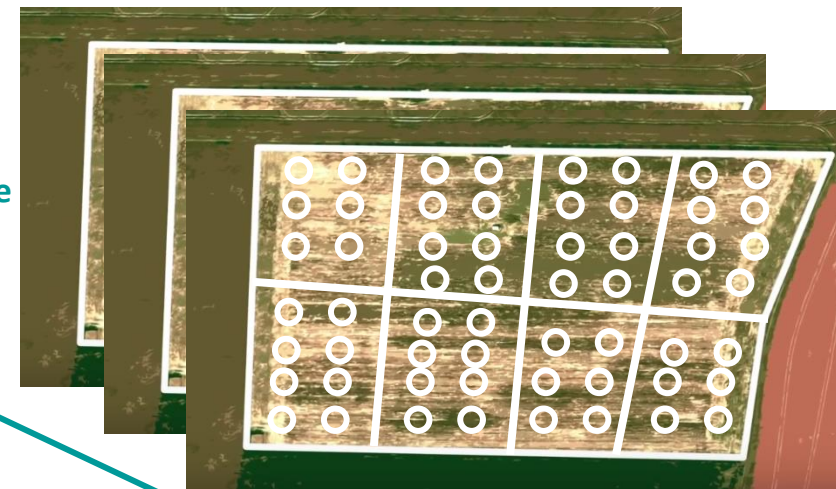
Fréquence ?
Facilité ?
Rapidité?



Vers de nouvelles stratégies d'analyse ?



Vers une haute densité d'échantillonnage



Vers une augmentation de la fréquence d'analyses



échantillonnage

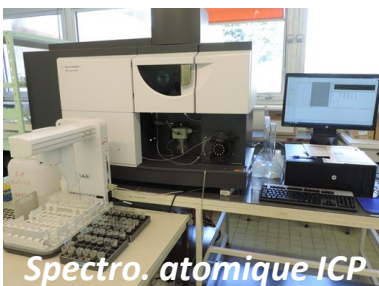


Extractions acides forts



« 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

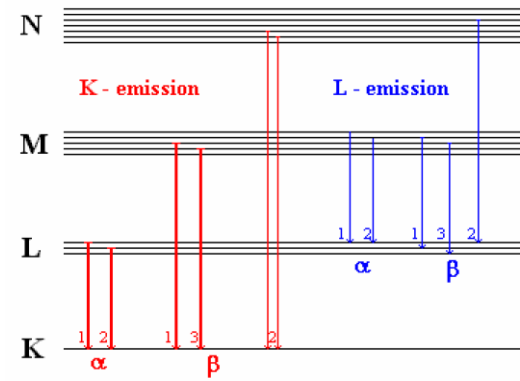
Eléments d'intérêt: majeurs + traces, éléments totaux
C, N, P, Ca, Mg, K, Na, S, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Cr, Ni

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

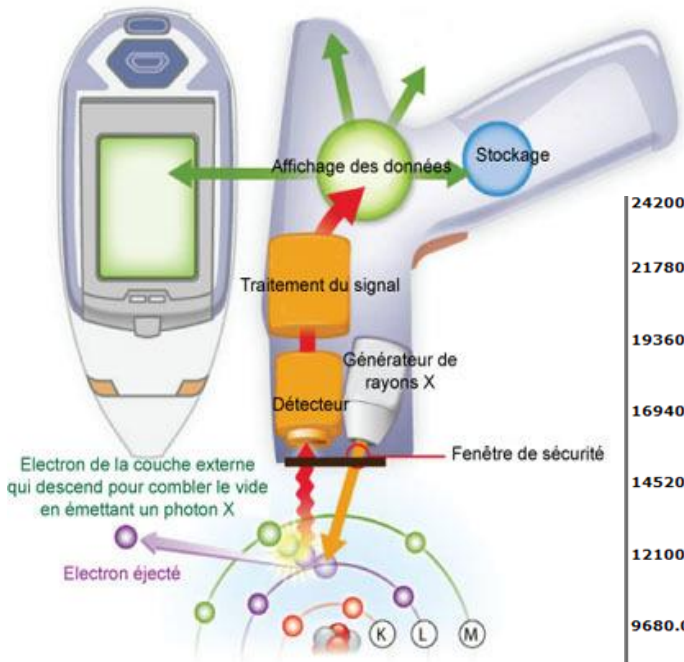
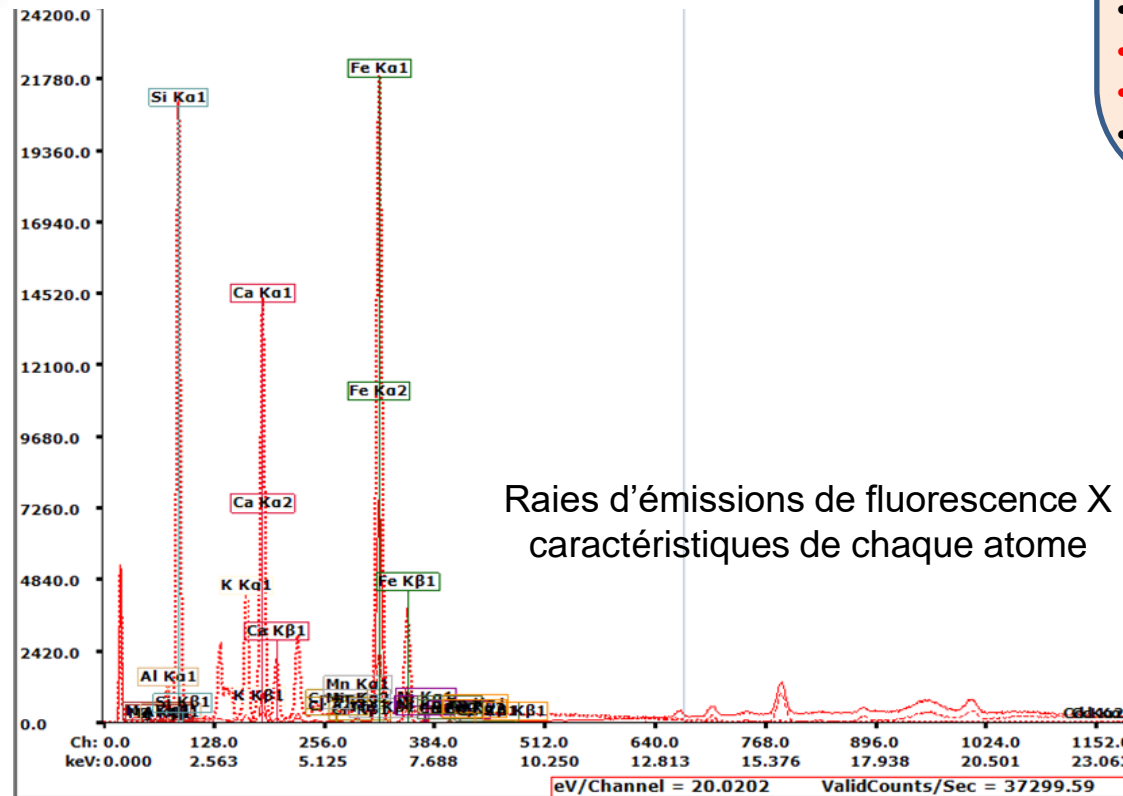


Schéma du dispositif : pXRF



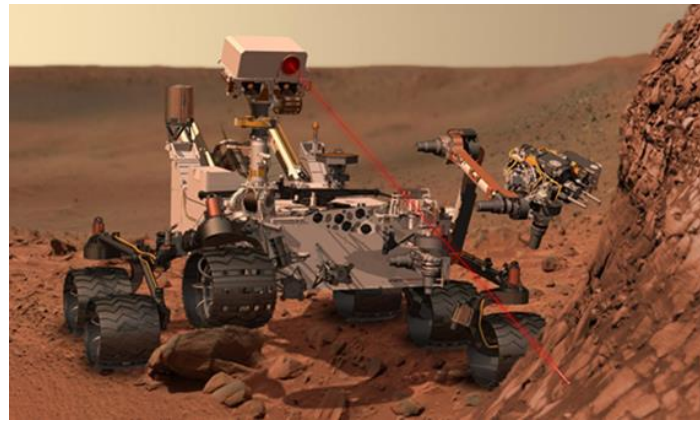
Raies d'émissions de fluorescence X caractéristiques de chaque atome



pXRF, S1 Titan 800, Bruker

Principe de la LIBS

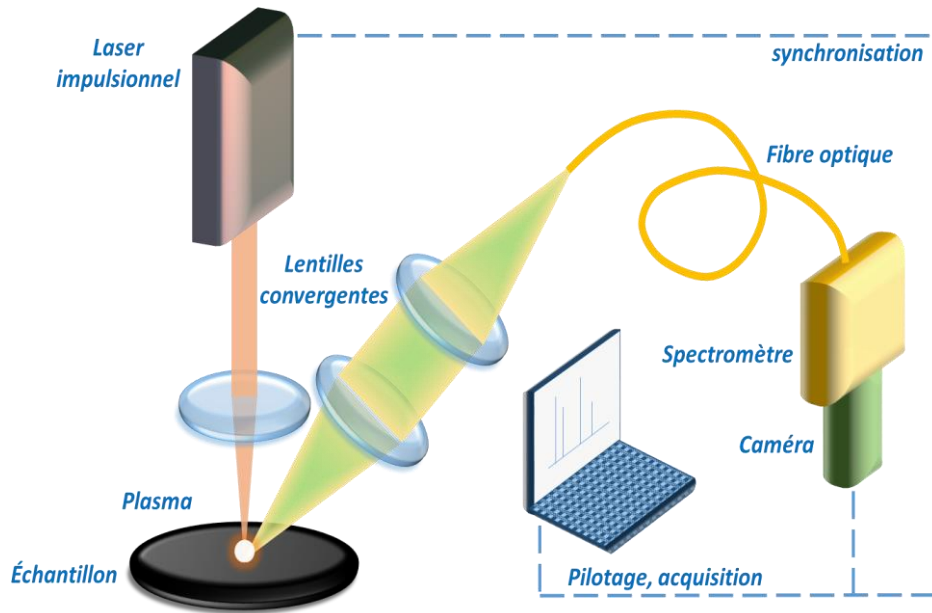
Laser-induced breakdown spectroscopy
Spectroscopie de plasma induit par laser



LIBS Spectroscopie de plasma induit par laser

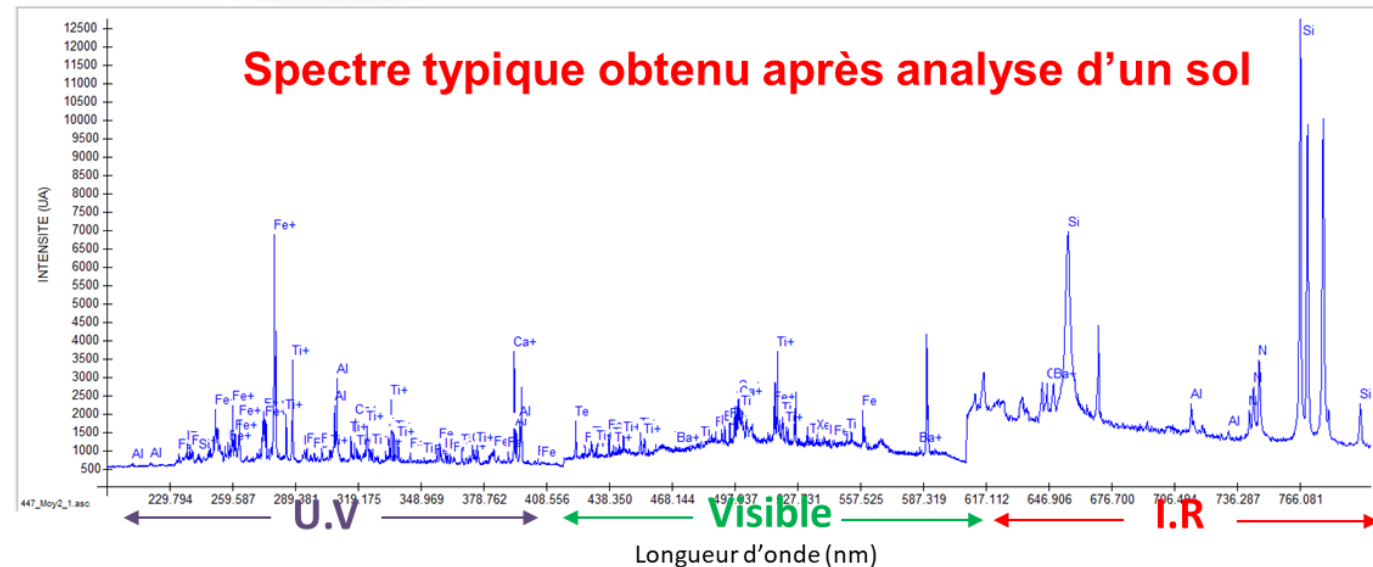
Emission de raies atomiques pour chaque élément

- Source: **laser**;
- Sous argon: sensibilité
- **Tous éléments** détectés: H – U;
- Temps d'analyse : 10 s – 1 min
- **Micro-destructive**
- **Taille spot: 50 µm**
- Préparation d'échantillon minimale
- **Chimiométrie**
- **Calibration**/méthodes réf
- Lunettes de sécurité



pLIBS,
Z-300
SciAps

↓
Spectre de raies atomiques



Mesures quantitatives: réalisation d'un étalonnage

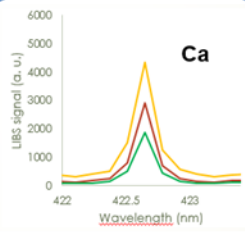
“échantillons connus”

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

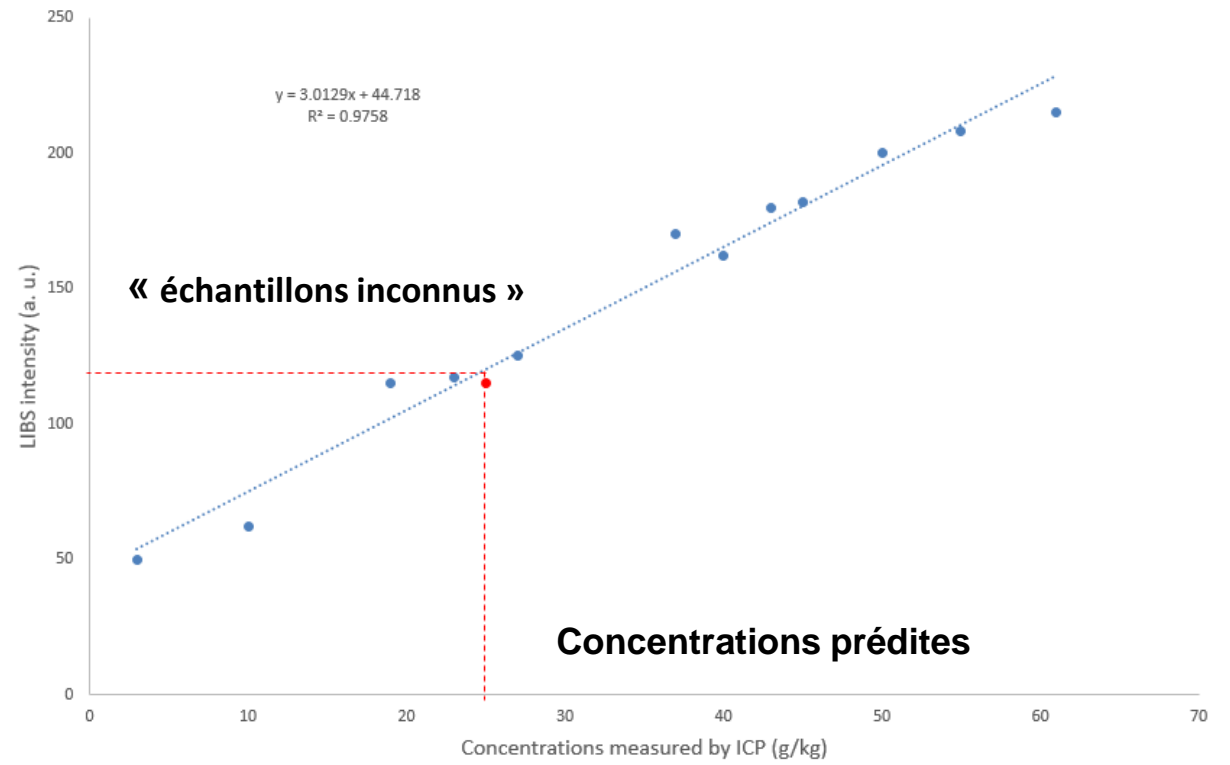
ICP



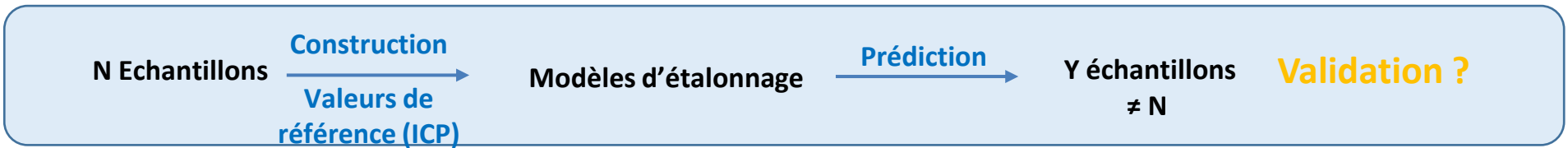
Construction d'un modèle
Univarié or multivarié



LIBS



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

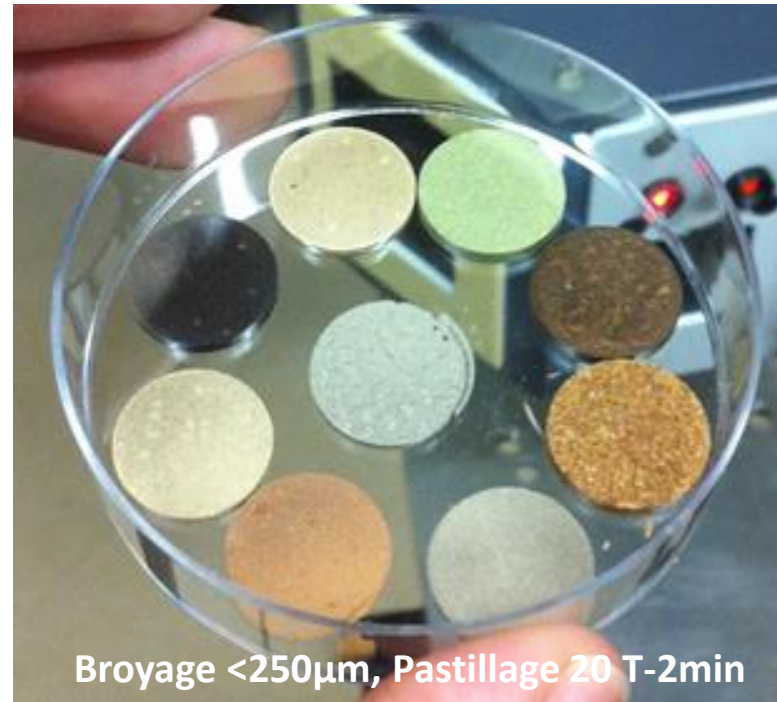
Spectre moyen LIBS : 450 tirs laser

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

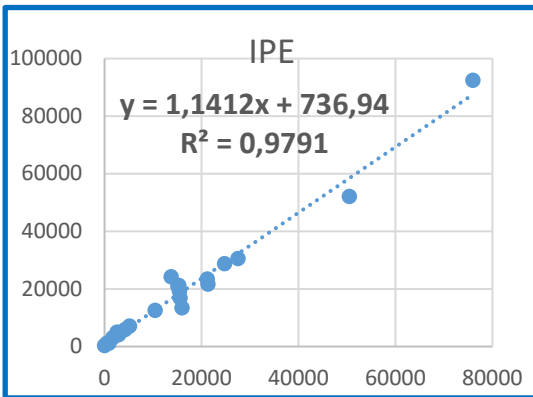
-Echantillons du **RMT Quasaprove**, répartis sur l'ensemble du territoire, sols de grandes cultures (blé, tournesol)

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

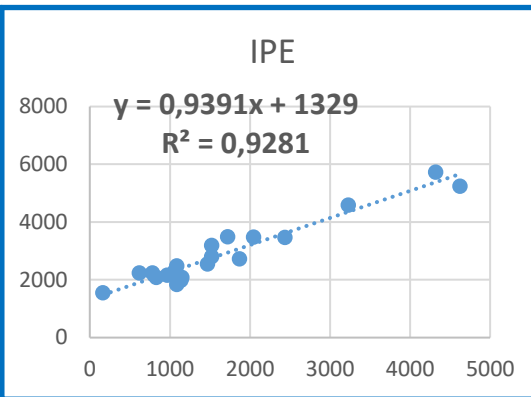
Spectre moyen LIBS : 900 tirs laser

5 zones*12 spots * 15 tirs

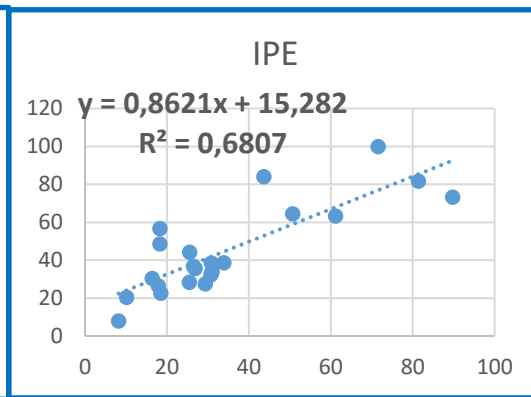
XRF sur végétaux: corrélations aux résultats ICP (mg/kg)



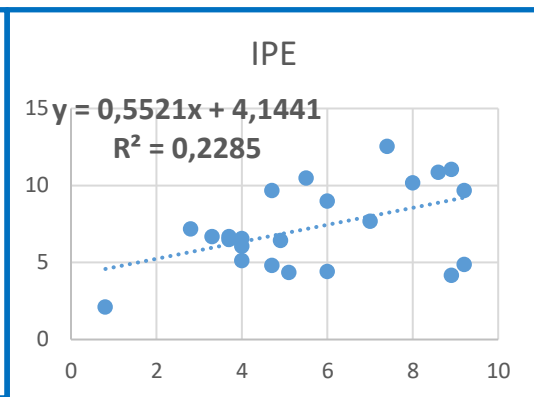
Ca



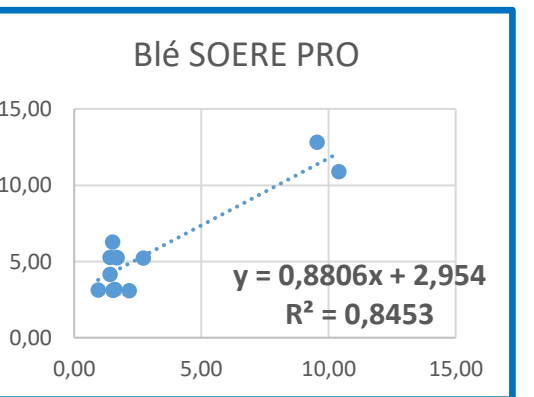
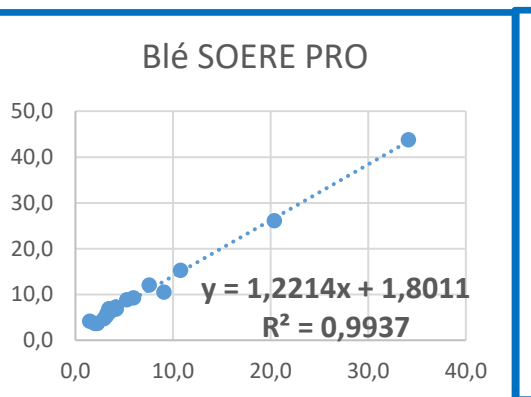
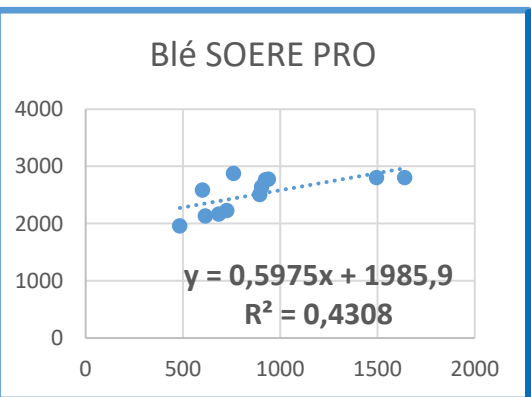
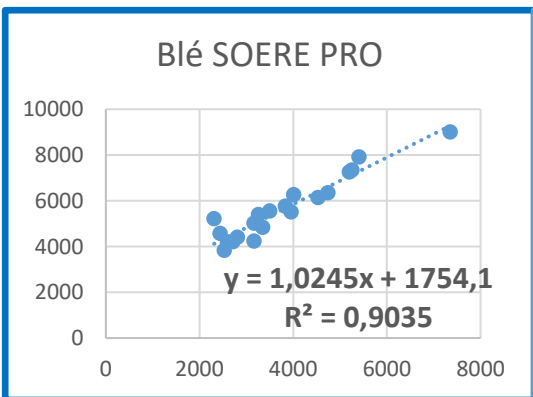
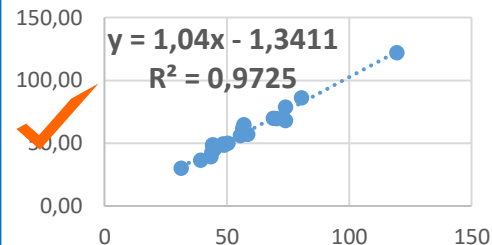
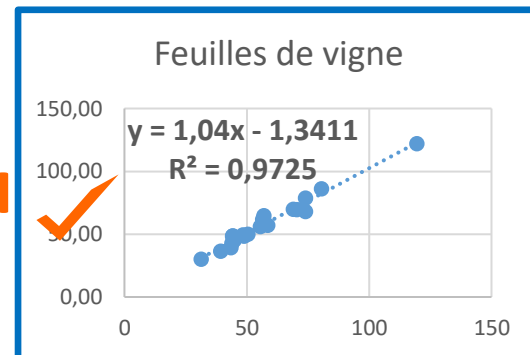
Mg



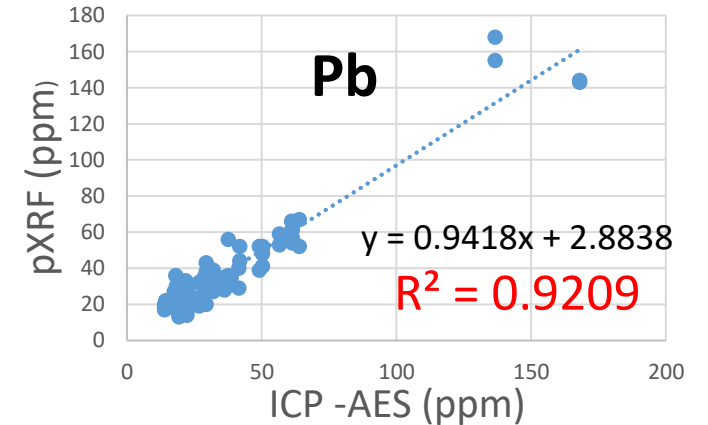
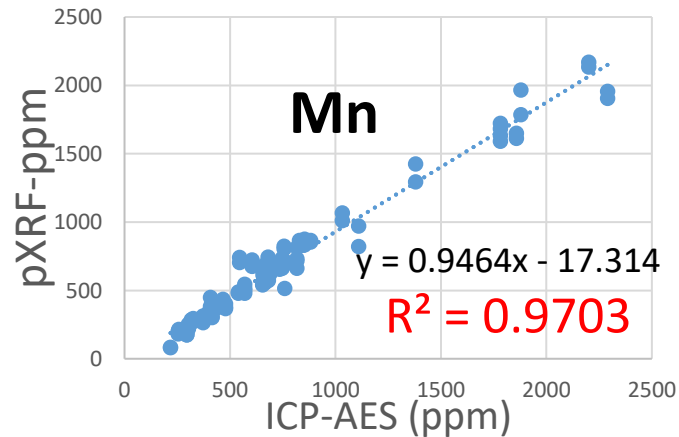
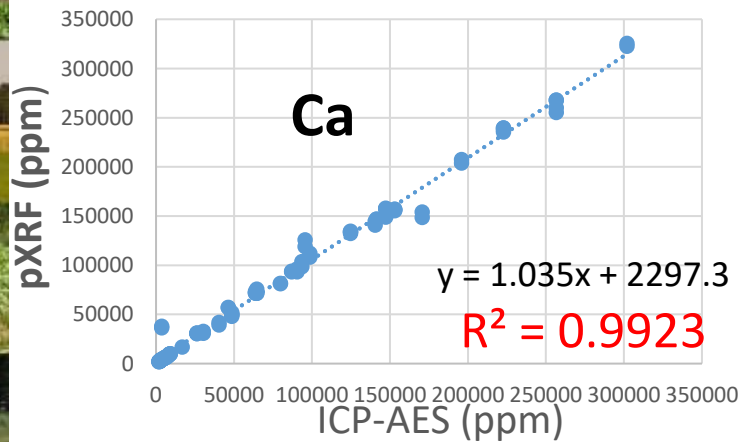
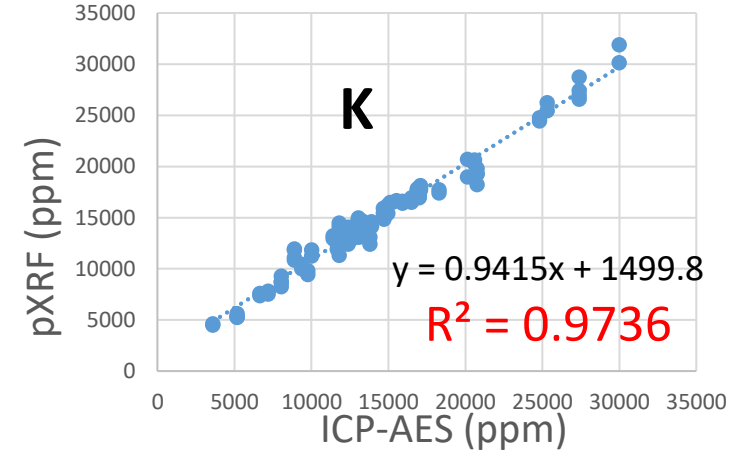
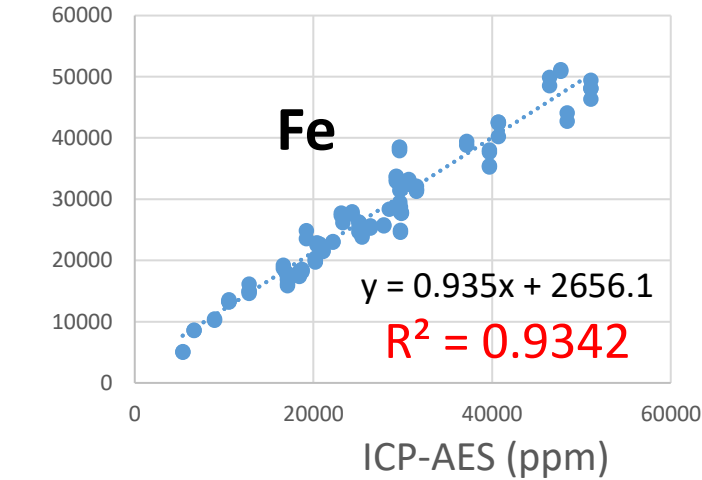
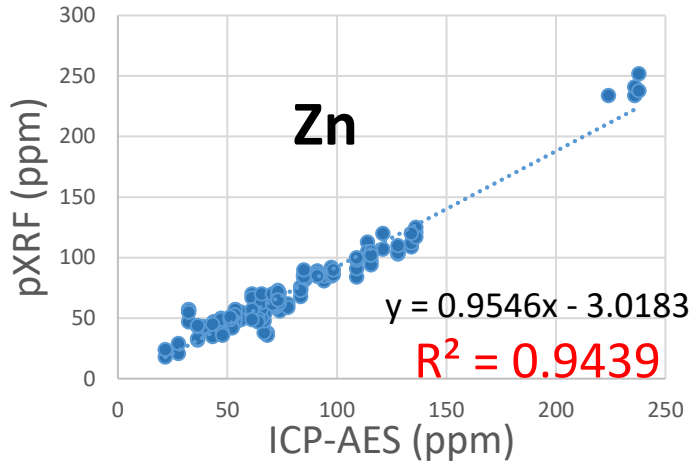
Zn



Cu



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



Echantillons de sols de grande culture, réseau QUASAPROVE

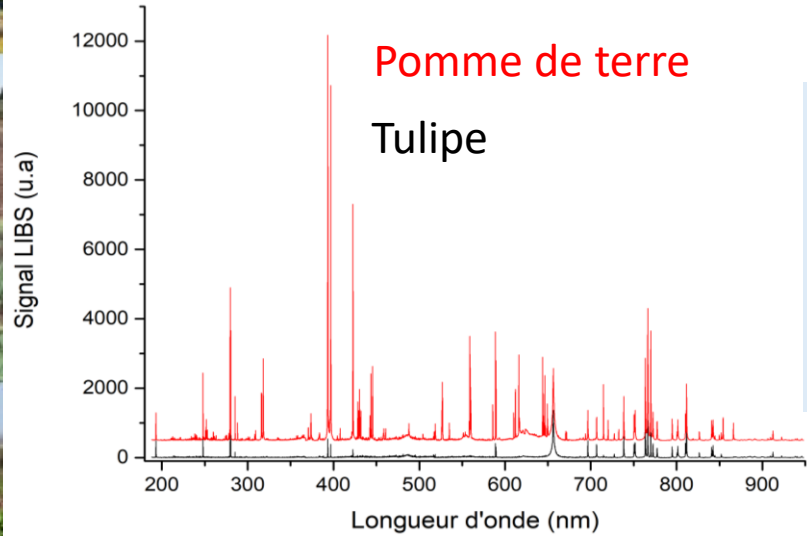
Synthèse: résultats XRF en conditions de laboratoire

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

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

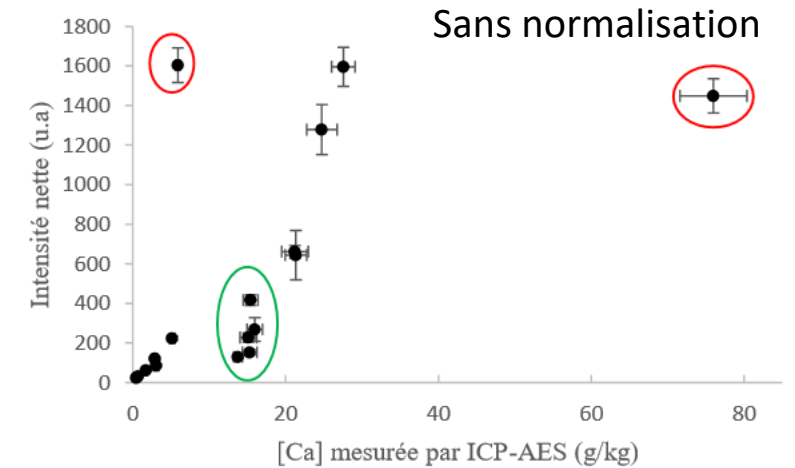
Analyse LIBS quantitative des plantes: échantillons de référence



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

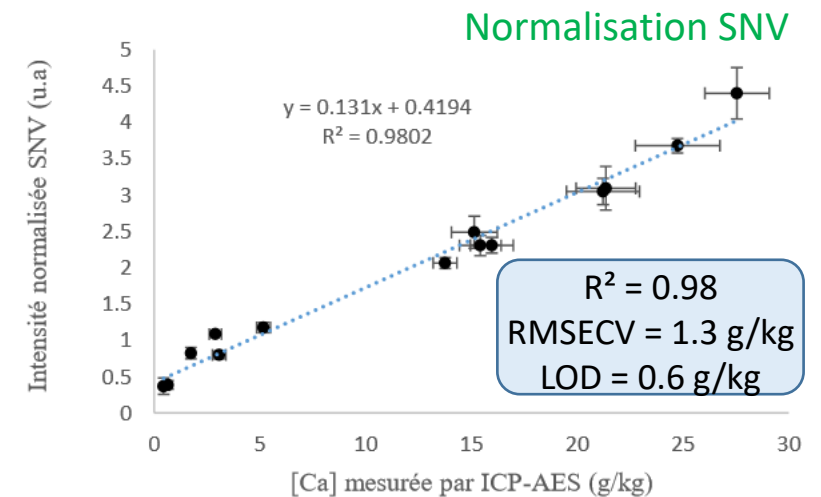


NORMALISATION

Guézénoc et al., 2019

4 techniques :

- SNV
- Aire totale
- étalon interne
- background

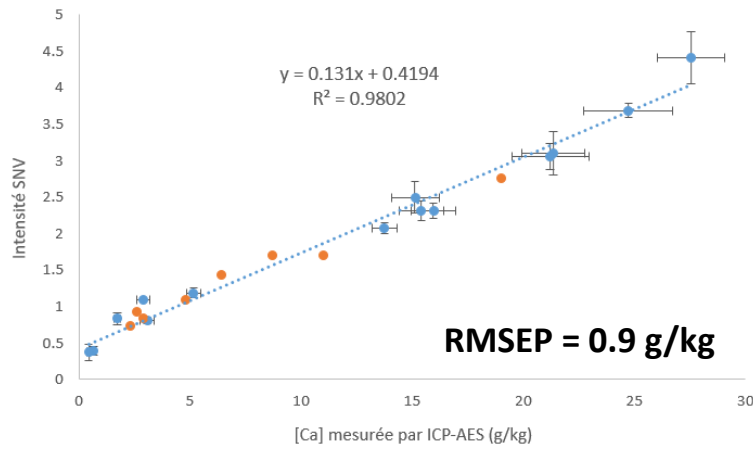


Analyse LIBS quantitative des plantes: validation des modèles obtenus

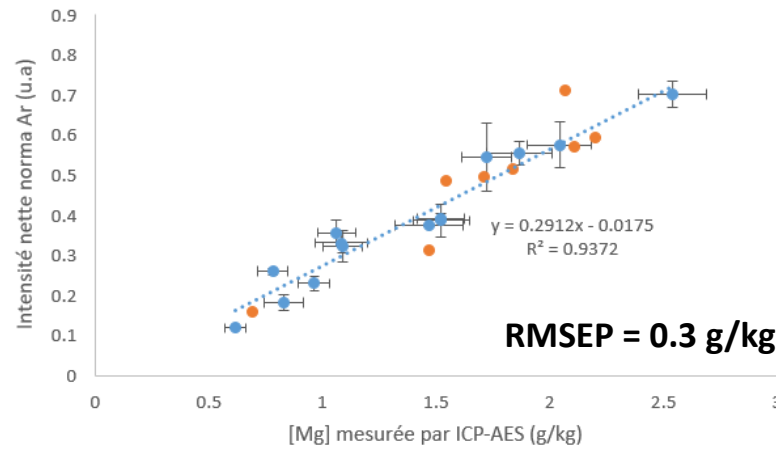


● Calibration ● Validation

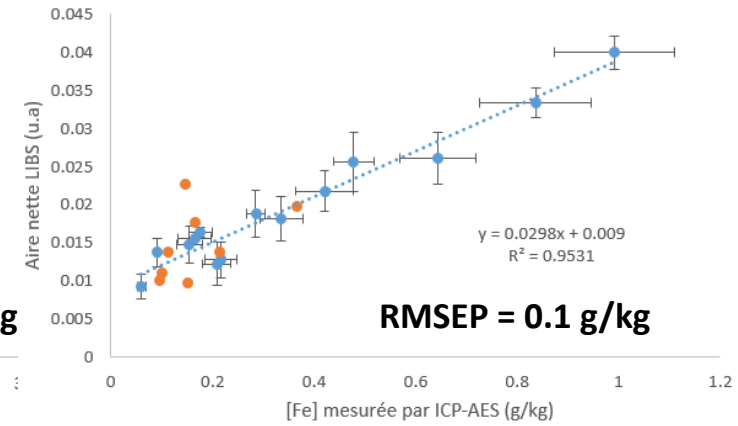
Calcium



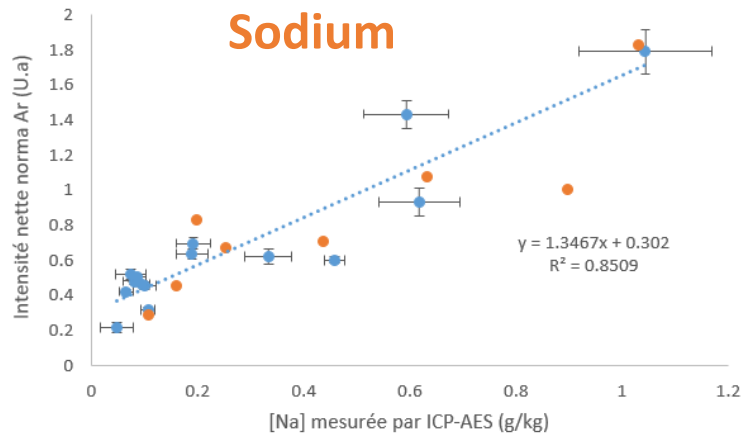
Magnésium



Fer



Sodium



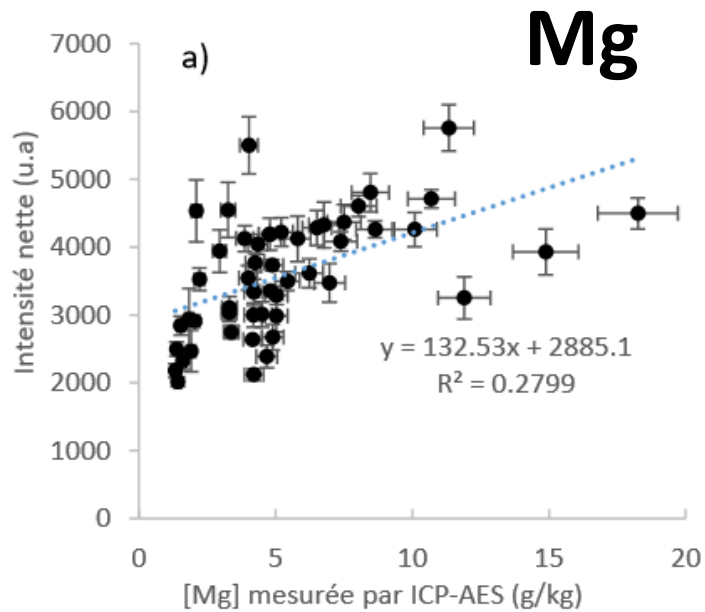
Phosphore, Potassium et Aluminium

Echantillons de validation hors gamme

Mauvaises prédictions
des échantillons de validation

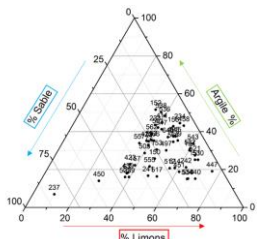
Analyse LIBS quantitative des sols: approche multivariée - PLS

Aucune corrélation entre intensité LIBS et concentration mesurée par ICP

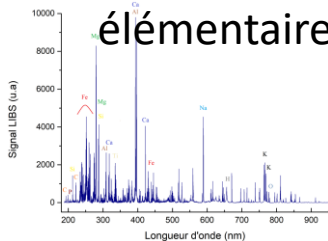


Effets de matrice

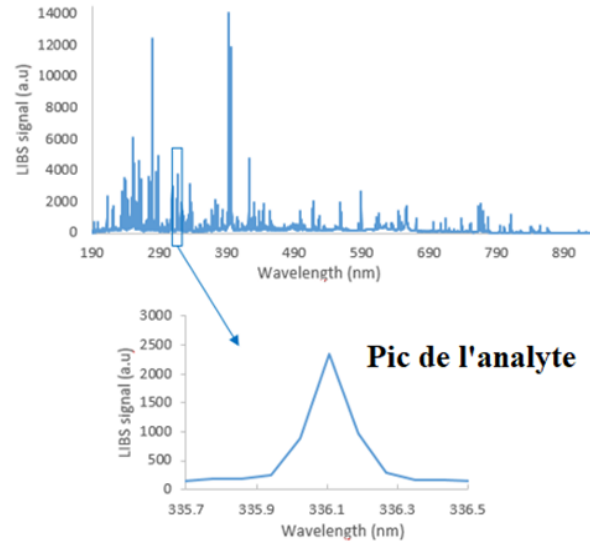
Texture



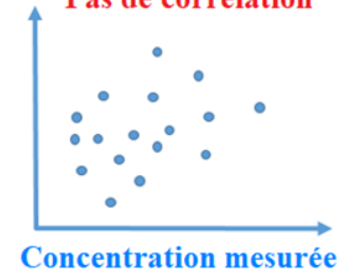
Composition élémentaire



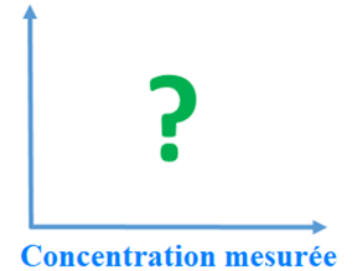
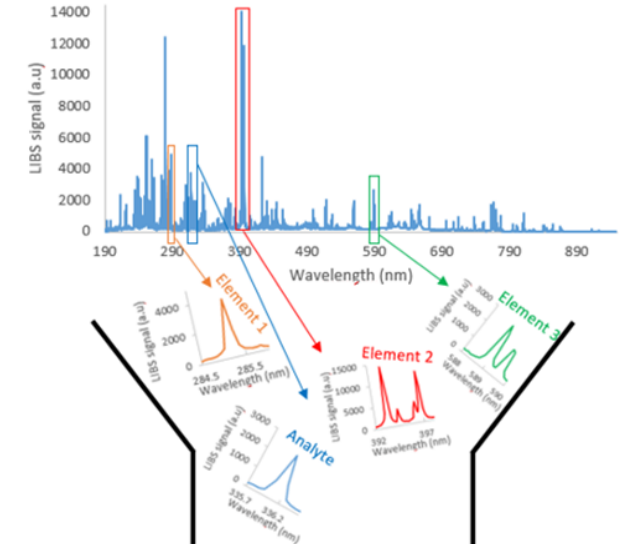
Régression univariée



Pas de corrélation



Régression multivariée



Régression aux moindres carrés partiels (PLS)

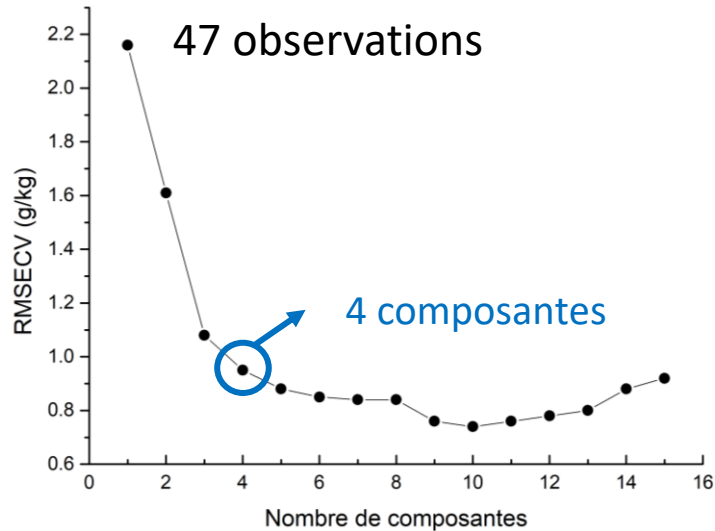
Outil multivarié **régulièrement utilisé** en LIBS

Analyse LIBS quantitative des sols: approche multivariée - PLS

Modèle PLS de Mg

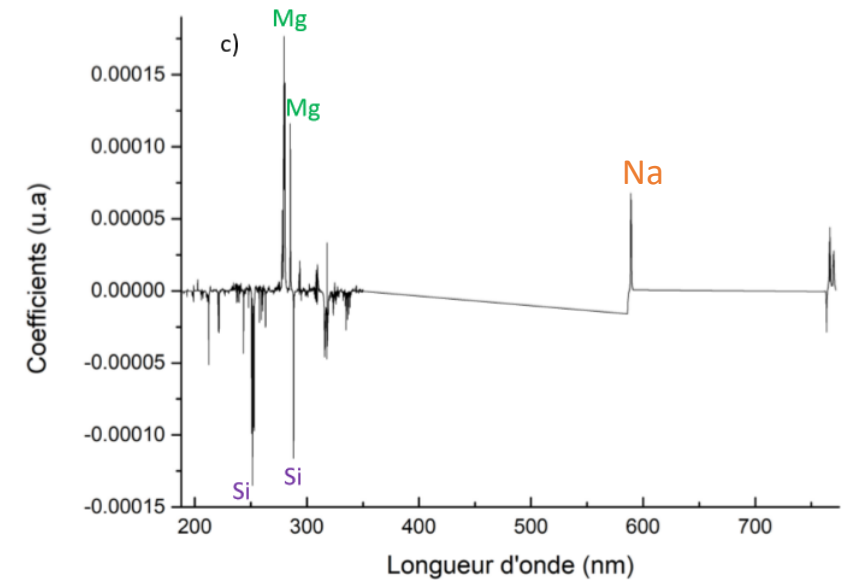
5843 variables

47 observations

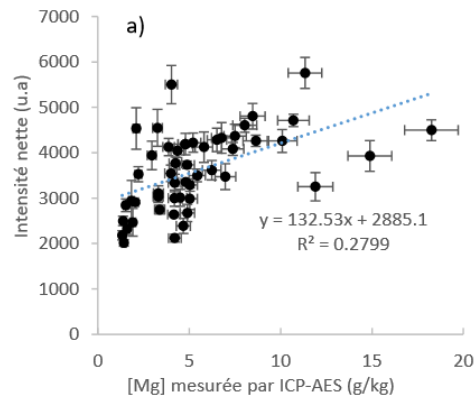


Interactions
multiéléments

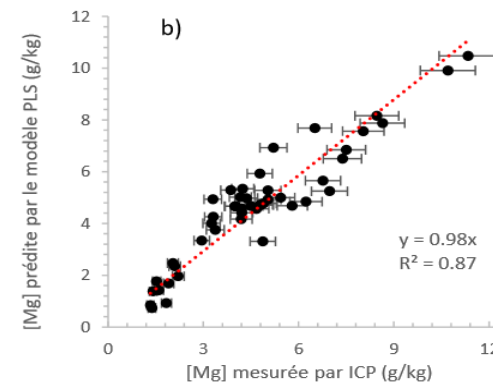
La quantification de Mg nécessite la prise en compte de raies de *Mg*, *Si*, *Na*



Régression Univariée - Mg



Régression PLS - Mg

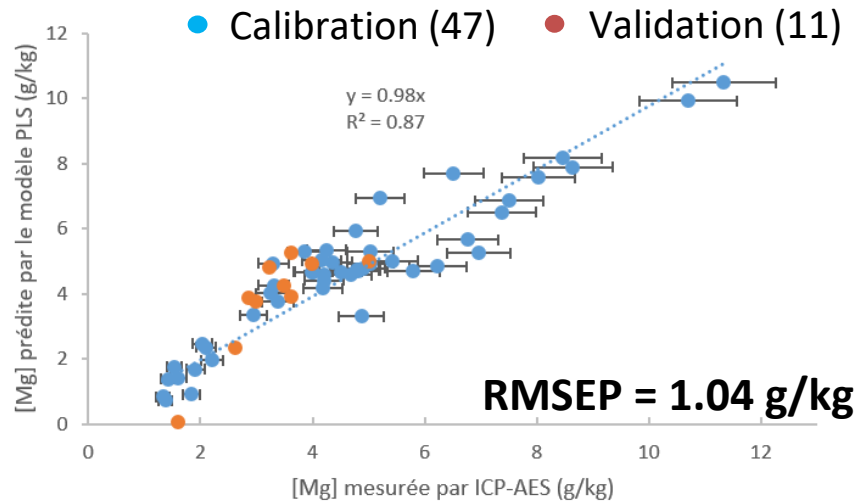


Plus généralement, les éléments importants à inclure dans les modèles PLS pour l'analyse quantitative des sols sont : *Mg*, *Si*, *Na*, *Ca*, *Fe*

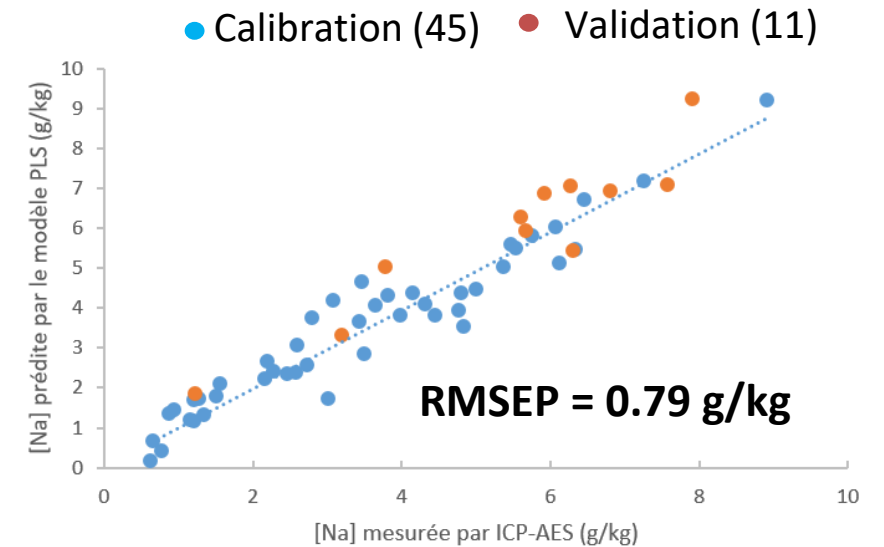
Analyse LIBS quantitative des sols: approche multivariée – PLS

Modèles validés

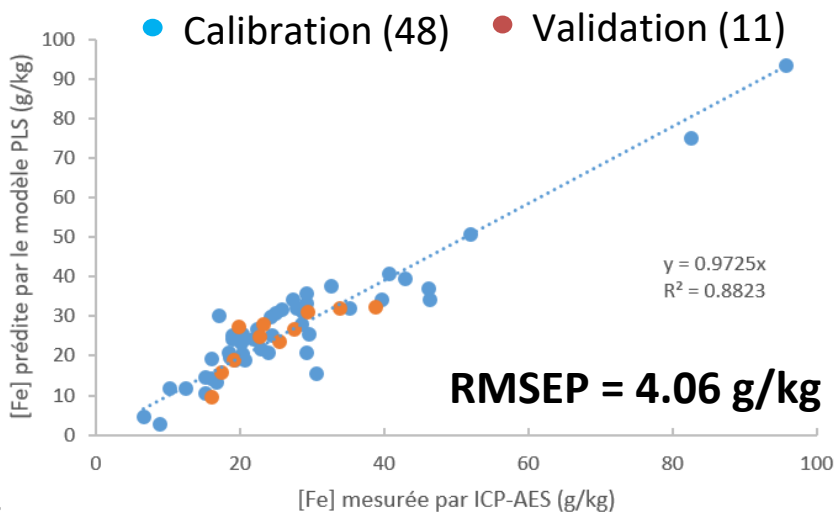
Magnésium



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)

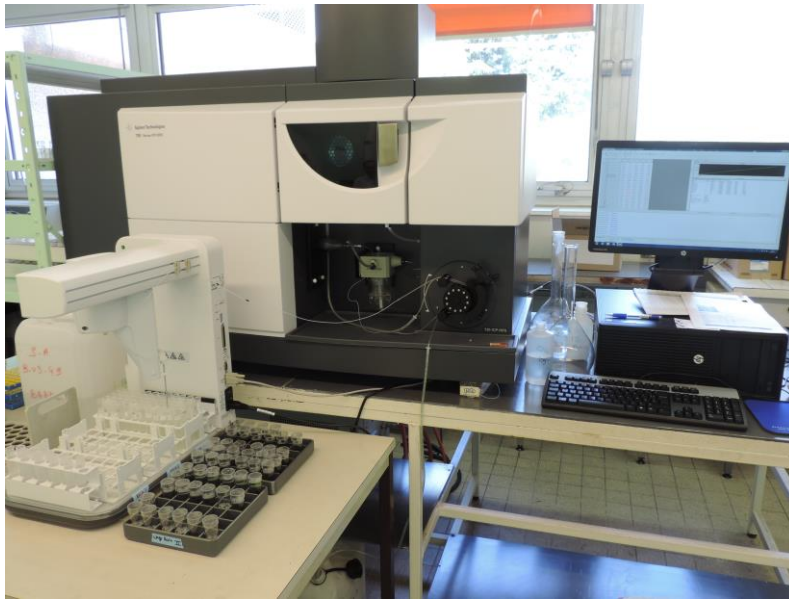
Détection et quantification	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Cr	Ni
Sols (gammes de concentrations)	✗ 254-2290 mg/kg	✗ 5-124 mg/kg	✗ 28-238 mg/kg	✗ 0,1-0,7 mg/kg	✗ 14-372 mg/kg	✗ 4-52 mg/kg	✗ 8-182 mg/kg	✗ 4-46 mg/kg
Végétaux (gammes de concentration)	✗ 8-160 mg/kg	✗ 1-26 mg/kg	✗ 2-74 mg/kg	✗ 0,03-0,6 mg/kg	✗ 0,04-2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

✗ *Elément non détecté*

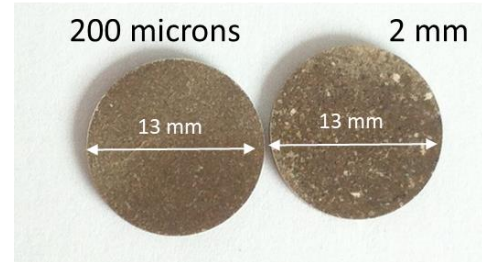
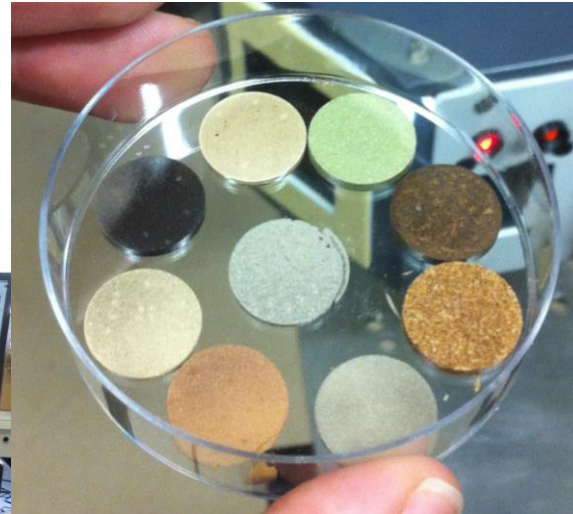
✓ *Elément détecté, pas de modèle ou modèle non validé*

✓ *Elément détecté, modèle validé*

Les analyses multi-élémentaires: du labo au terrain ?



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



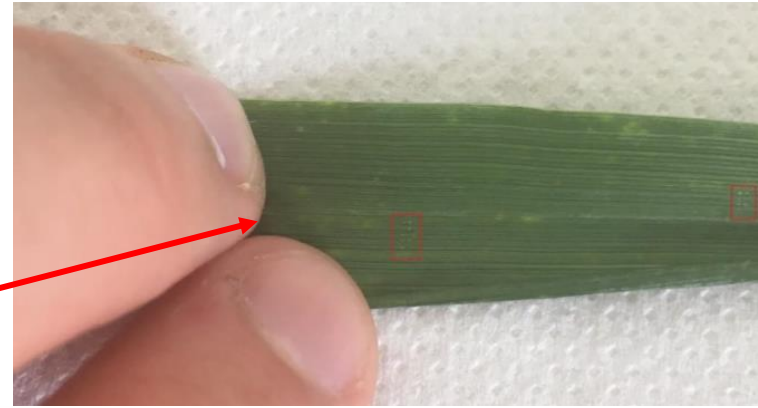
Laboratoire, échantillons préparés en pastilles pour analyses LIBS et XRF



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

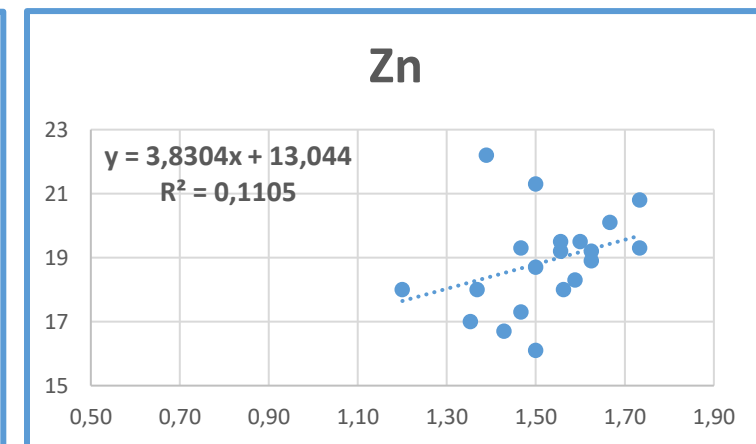
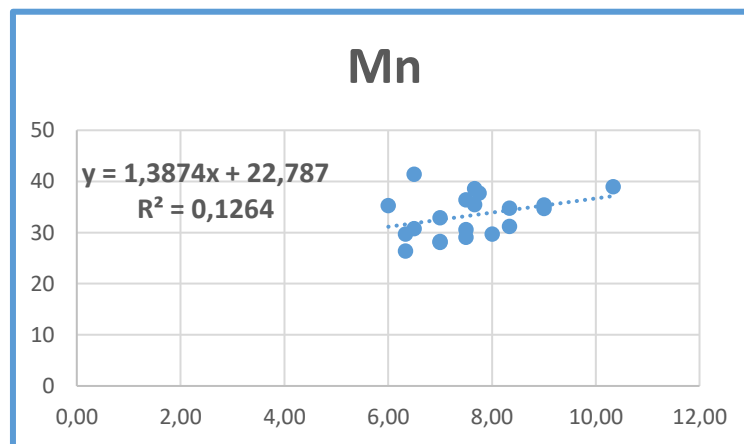
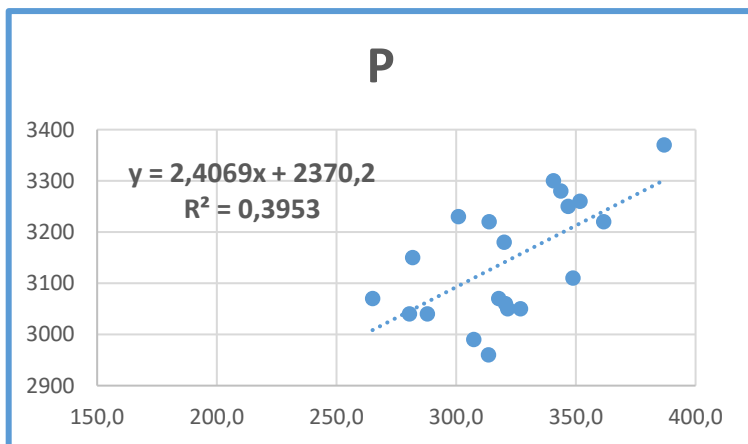
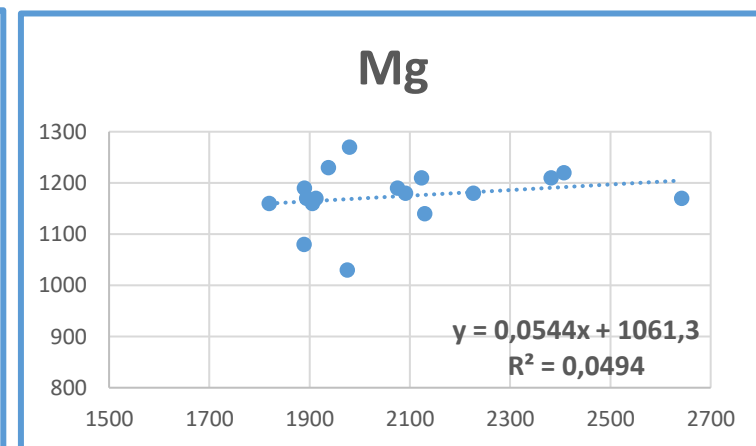
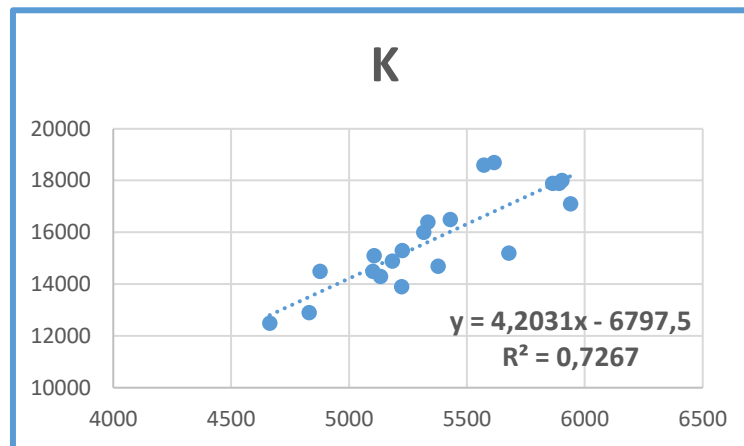
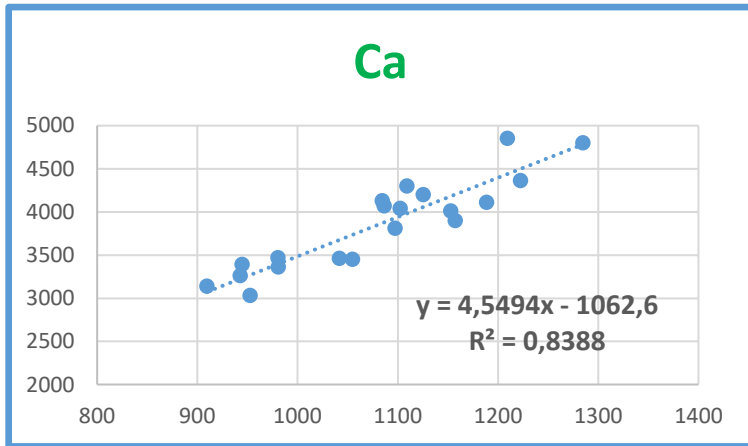
Valeur XRF moyenne = 10 feuilles * 3 mesures (base/centre/bord)

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

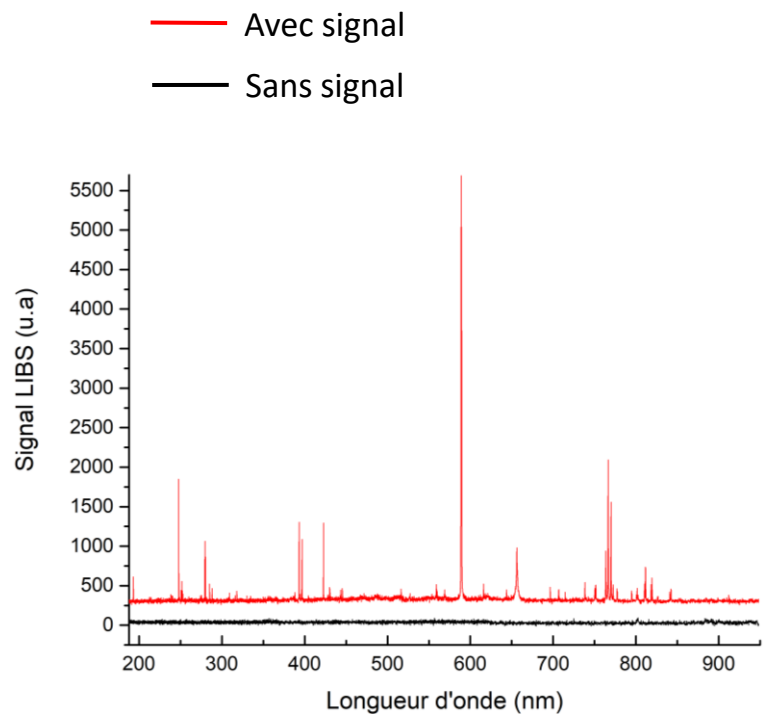
Analyses de référence de ces mêmes échantillons:
Séchage, broyage,
minéralisation
Analyse par ICP-OES

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

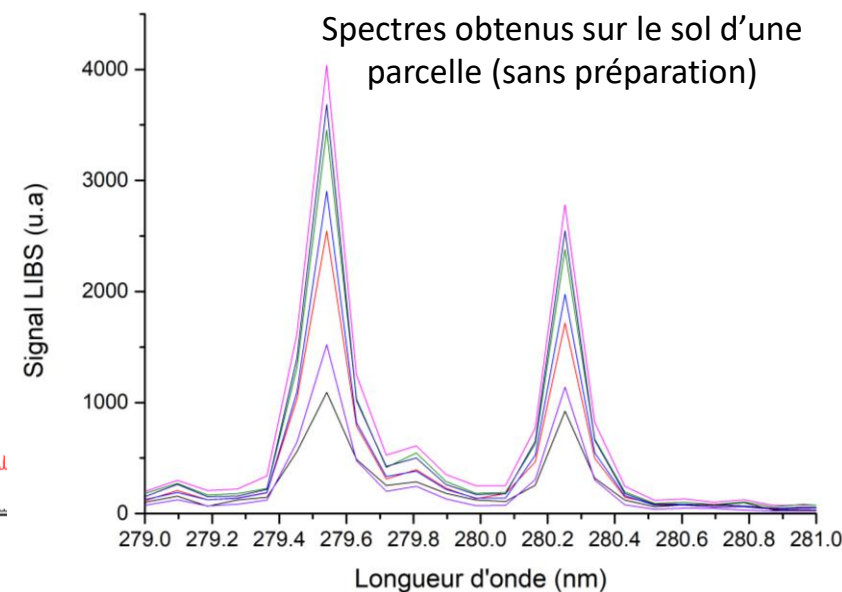
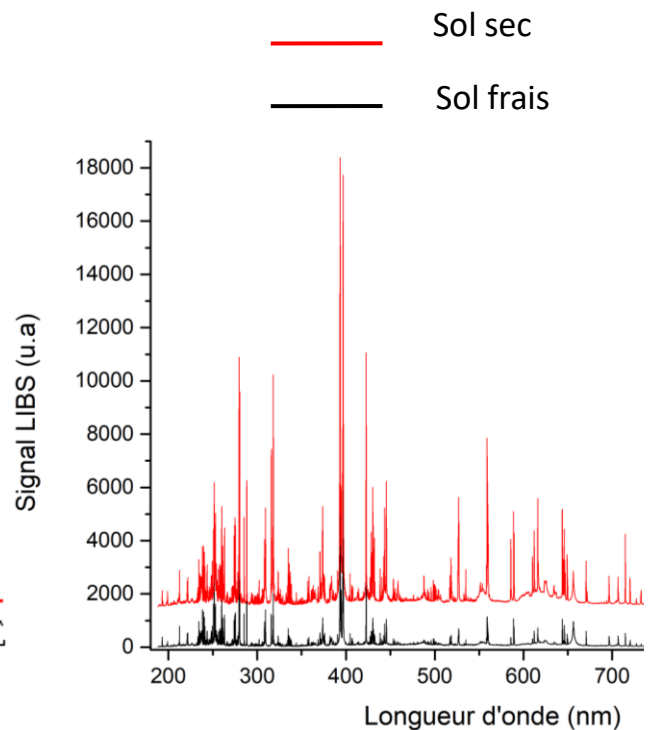


Mesures LIBS exploratoires sur le terrain: forte variabilité

Plantes fraîches



Sols frais

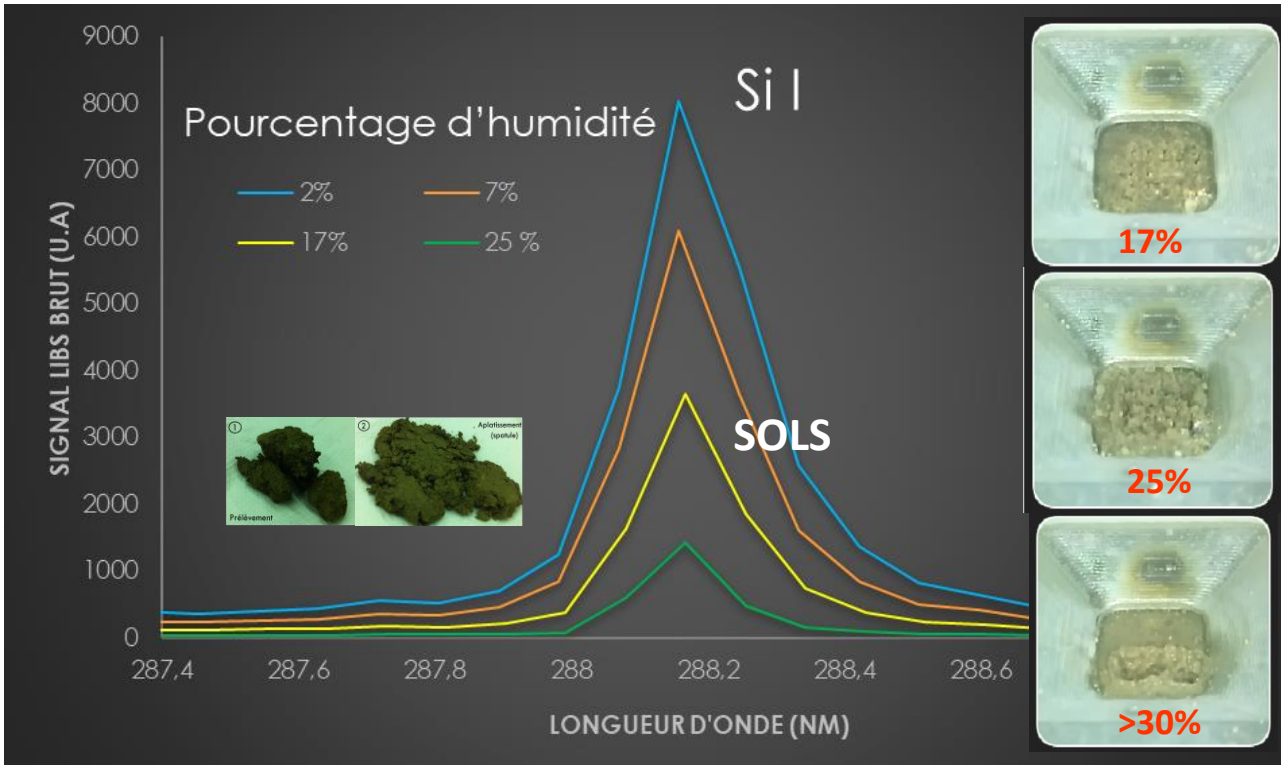


Variance des spectres trop importante



Spectres LIBS inexploitable

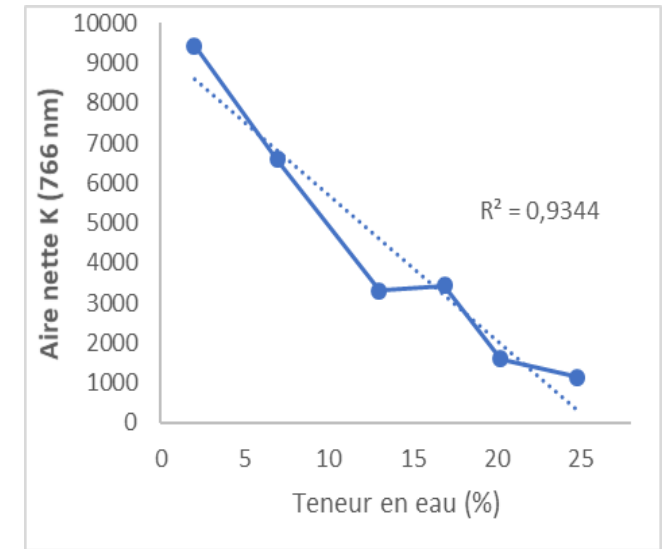
Du labo au terrain: la teneur en eau est le facteur principal influant sur les mesures



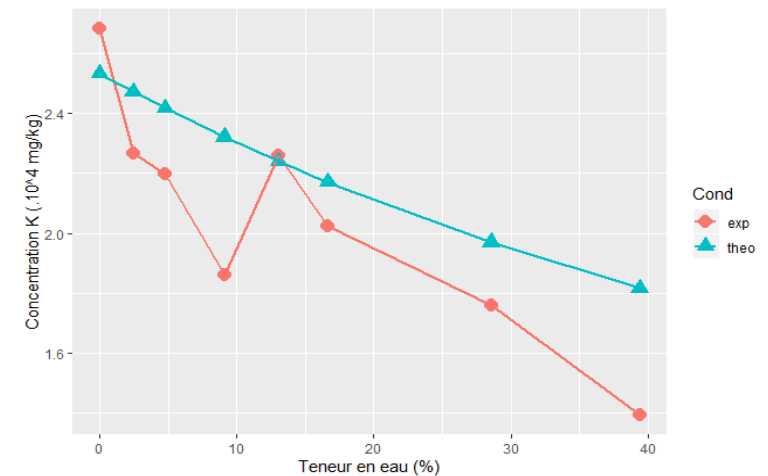
L'intensité du signal diminue linéairement avec l'augmentation du taux d'humidité dans les sols

Pas de signal à partir de 30% d'humidité

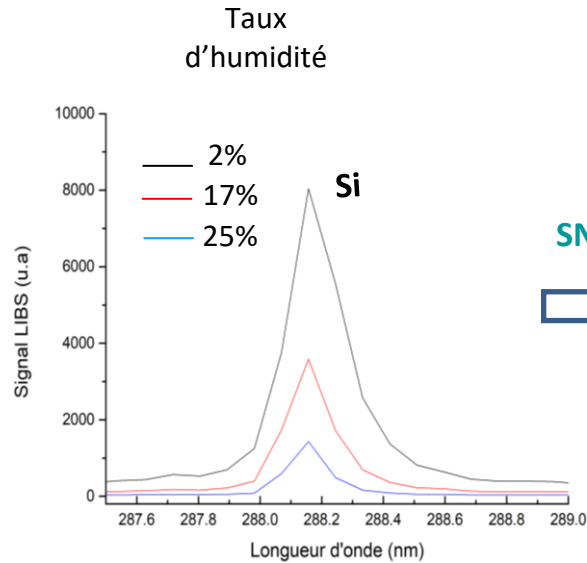
LIBS



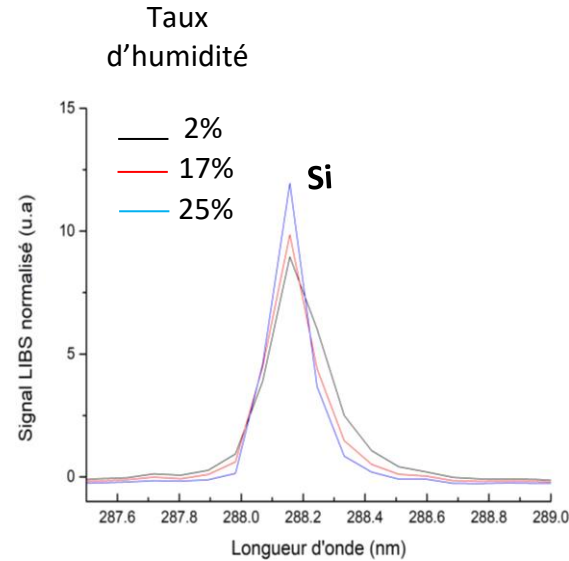
XRF



Influence de l'humidité et normalisation en LIBS

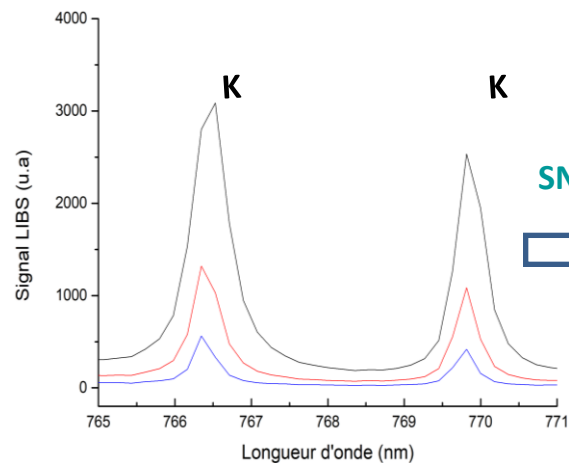


SNV

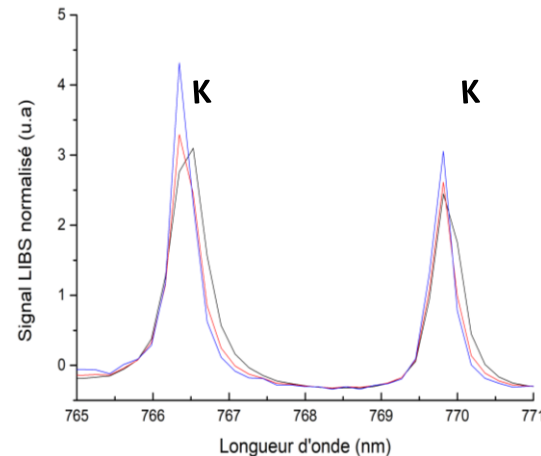


Normalisation SNV très efficace pour compenser les effets de l'humidité

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