



L'ANALYSE DE SOLS AGRICOLES, PLANTES ET FERTILISANTS PAR LA METHODE LIBS

Guézénoc Julian, Bassel Léna, Bousquet Bruno et Gallet-Budynek Anne

Contexte et Objectif :

Il est nécessaire, dans un contexte de changement global du climat et de raréfaction de certaines ressources minérales, d'optimiser la gestion du sol et des éléments nutritifs pour améliorer les productions végétales, tout en préservant l'environnement et les services rendus par les écosystèmes (1). Ce suivi du statut nutritionnel des écosystèmes et du transfert entre les différentes matrices agricoles (fertilisants, sols, plantes) est donc indispensable et repose en grande partie sur l'analyse de leur composition chimique. Le développement de nouvelles méthodes analytiques, notamment sous la forme de systèmes portatifs, pour remplacer ou compléter les techniques conventionnelles de laboratoire est donc actuellement un axe de recherche dynamique et innovant. Ainsi la méthode LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy ou Spectroscopie sur plasma induite par laser) est une méthode de « chimie verte », permettant une analyse multi-élémentaire directe, rapide et à haut débit, sans utilisation de réactifs chimiques dangereux.

L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel de la méthode LIBS pour l'analyse quantitative par des éléments totaux (C, N, P, Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd) dans les sols, les plantes et les fertilisants.

Matériel et Méthodes :

Les échantillons de sols (39) et de plantes (38) sont issus du réseau national Quasaprove (2) et sont représentatifs des niveaux de fertilité et de contamination rencontrés en grande culture (blé, tournesol). Les échantillons de matières fertilisantes (20) proviennent du réseau SOERE-PRO (3) et comprennent aussi bien des produits organiques que des minéraux (fumier, compost, produits de recyclage...).

La méthode LIBS (représentée par le *Schéma 1*) est une technique consistant à focaliser un laser impulsif sur un matériau entraînant la formation d'un micro-plasma au sein duquel toutes les espèces (électrons, ions, atomes et quelques molécules) sont excitées par collision et de manière radiative.

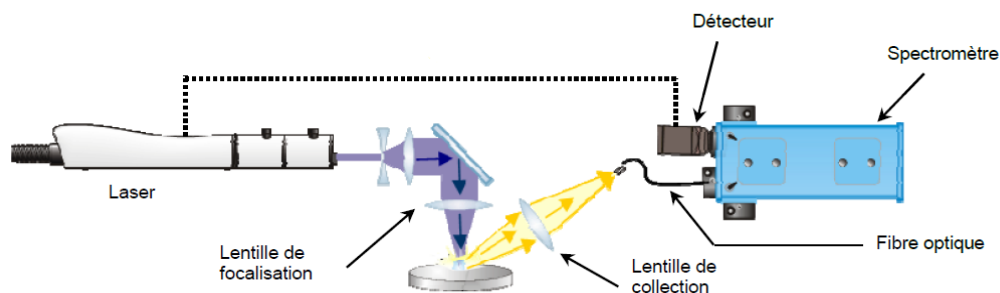


Schéma 1: Montage expérimental classique d'une technique LIBS (4).

Lorsque le plasma se refroidit, les atomes et ions présents en son sein se désexcitent en émettant des rayonnements caractéristiques. Un dispositif optique collecte cette lumière et l'injecte dans un spectromètre où elle est décomposée en un spectre de raies dans la gamme de longueurs d'onde prévue par ce spectromètre. Ce spectre de raies permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma, donc de l'échantillon.

Une première campagne d'analyses a été menée avec une méthode de référence (ICP-OES) puis une deuxième via une instrumentation LIBS portable. Les analyses LIBS ont été réalisées dans des

conditions de laboratoire sur des échantillons préparés (séchage, broyage fin < 200µm et présentation sous forme de pastille).

Résultats :

Tableau 1: Récapitulatif des résultats obtenus avec la LIBS portable

Détection et Quantification	Al	Mg	Fe	Na	K	Ca	Mn,Cu,Zn, P,Cd,C*,N*
Sols (Ordre gr. [C])	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✗ mg/kg
Plantes (Ordre gr. [C])	D: ✓ Q: ✗ mg/kg	✓ g/kg	✓ mg/kg	D: ✓ Q: ✗ (-----)	✓ g/kg	✓ g/kg	✗ mg/kg
Fertilisants (Ordre gr. [C])	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✓ g/kg	✗ mg/kg

Les éléments avec une concentration de l'ordre du g/kg (Al, Mg, Fe, Na, K, Ca) ont facilement été détectés/quantifiés au contraire des échantillons moins concentrés, de l'ordre du mg/kg (Mn, Cu, Zn, P, Cd), *à l'exception de C et N de l'ordre du g/kg mais qui n'ont pas été détectés non plus. Ces résultats ont été obtenus en partie grâce à une analyse univariée classique mais principalement à l'aide de l'analyse multivariée qui s'est montrée indispensable, notamment pour l'étude des sols.

En effet, des modèles de calibrations ont pu être établis pour différents éléments majeurs dans les sols (Al, Mg, Fe, Na, K, Ca), les plantes (Mg, Fe, K, Ca) et les fertilisants (K, Ca) grâce à l'utilisation de la PLS1 (Partial Least Square ou régression des moindres carrés partiels). Il s'agit d'une méthode de régression linéaire qui permet, à l'aide d'un calcul matriciel itératif (et au contraire de l'analyse univariée), de prendre en compte plusieurs raies/longueurs d'onde/variables convenablement sélectionnées (5) afin de pouvoir prédire la concentration d'un élément. Un modèle de calibration peut alors être établi à partir des concentrations mesurées par la méthode de référence (ICP-OES) et des variabilités spectrales obtenues via les spectres LIBS. Ce procédé a permis, dans notre cas, de corriger une partie des effets de matrice présents entre les sols et de pouvoir obtenir des modèles de calibration prometteurs mais également d'optimiser les résultats obtenus via l'analyse univariée pour les autres matrices étudiées (plantes, fertilisants). La droite de calibration pour le potassium dans les végétaux est un bon exemple de cette plus-value : avec un R² s'élevant à 85% en analyse univariée alors que ce même R² atteint 96% à l'aide de la PLS 1.

Conclusion :

Cette étude a permis, notamment via l'utilisation de l'analyse multivariée, d'obtenir de bons modèles de calibration et de bonnes prédictions des teneurs en éléments majeurs dans les plantes (Mg, Fe, K, Ca) et pour certains éléments dans les fertilisants (K, Ca). Les modèles restent moins précis pour les sols (Al, Mg, Fe, Na, K, Ca) mais sont perfectibles (par une meilleure prise en compte des effets de matrice et une instrumentation optimisable).

Les recherches sur le potentiel de la méthode LIBS pour la détermination multi-élémentaire en agronomie, notamment dans le cas d'analyses directes sur le terrain vont être poursuivies dans le cadre d'un projet financé par la Région Nouvelle-Aquitaine et l'INRA.

Références bibliographiques

1. Townsend, A.R., Porder, S. (2012) Agricultural legacies, food production and its environmental consequences.
2. Site Quasaprove : <http://www.quasaprove.org/moodle/>
3. Site SOERE-PRO : <https://si-pro.fr/pro-web-1703.03/login.jsf>
4. Gallou, G. (2010) Etude et optimisation de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis par les sources fixes.
5. Guézénec et al (2017) Variables selection: A critical issue for quantitative laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.

