

Contexte et Objectif



- Suivi du **statut nutritionnel** des écosystèmes de production et du **transfert** entre matrices agricoles.
- **Analyse** de la composition des différentes matrices (éléments nutritifs, contaminants...).
- **Réchauffement climatique, raréfaction** de certaines ressources minérales.

- Méthode **innovante** d'analyse : la **LIBS** (spectroscopie de plasma induite par laser).
- Méthode d'analyse **multi-élémentaire rapide** à haut débit, en laboratoire et/ou sur le terrain.
- Méthode de "**chimie verte**" : analyse directe, sans utilisation de réactifs chimiques dangereux.



Analyse quantitative par méthode LIBS des éléments totaux (C, N, P, Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd) de sols agricoles/plantes/fertilisants

Corpus d'échantillons

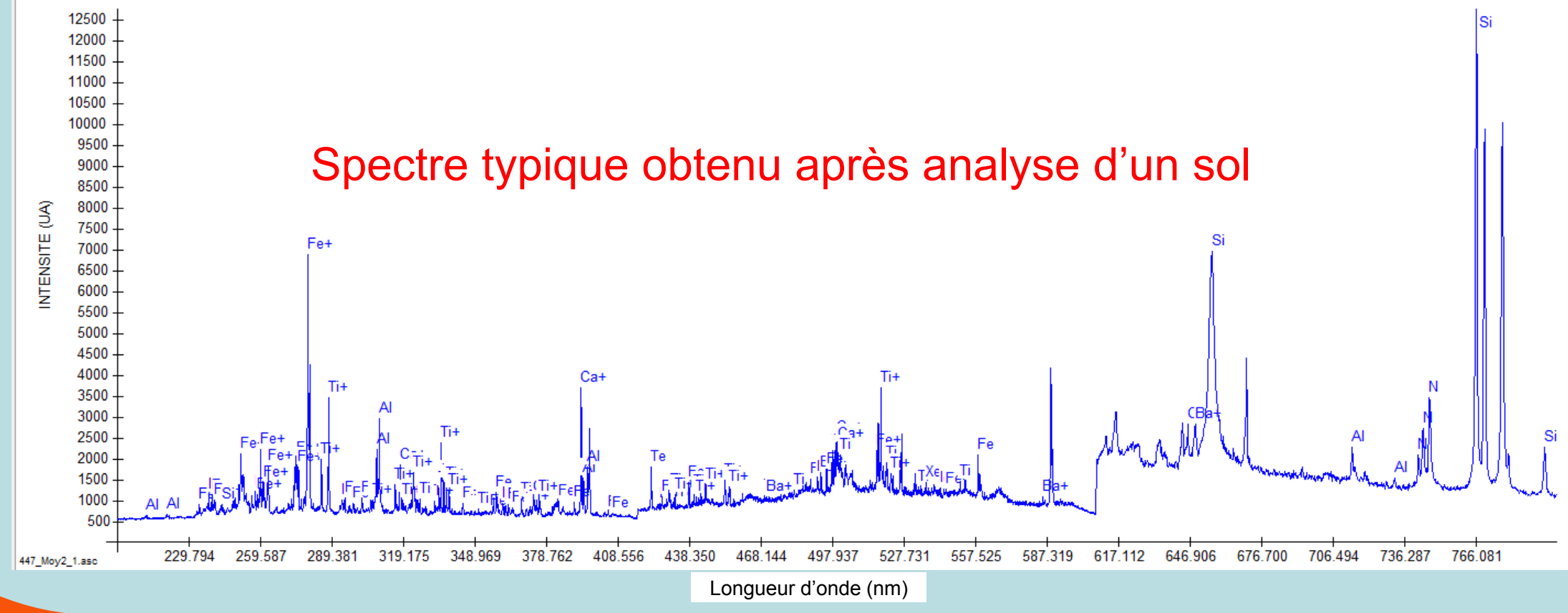
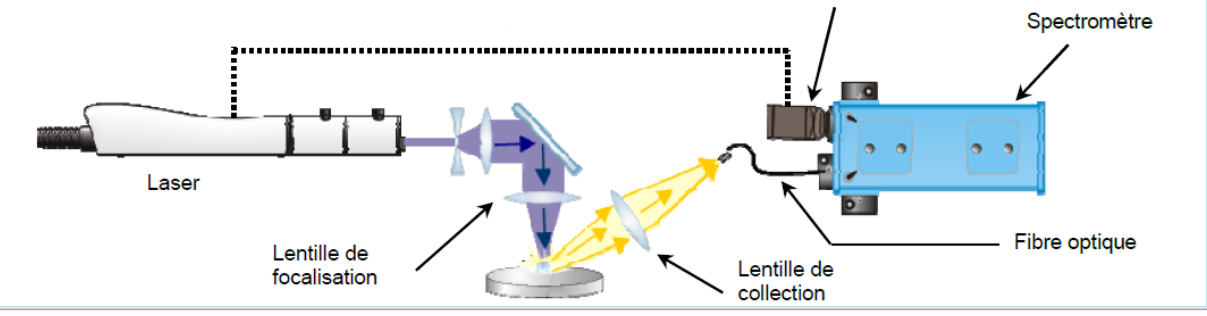
- Echantillons de **sols** (39) et de **plantes** (38) issus du réseau national **Quasaprove** et représentatifs des niveaux de **fertilité** et de **contamination** rencontrés en grande culture (**blé, tournesol**)
- Echantillons de **matières fertilisantes** (20) du réseau **SOERE-PRO** comprenant des produits **organiques**, des produits de recyclage **minéraux** ainsi que des engrais **minéraux**.
- Première campagne d'analyses avec une **méthode de référence** : **ICP-OES** puis deuxième campagne de mesures avec un **LIBS portable**



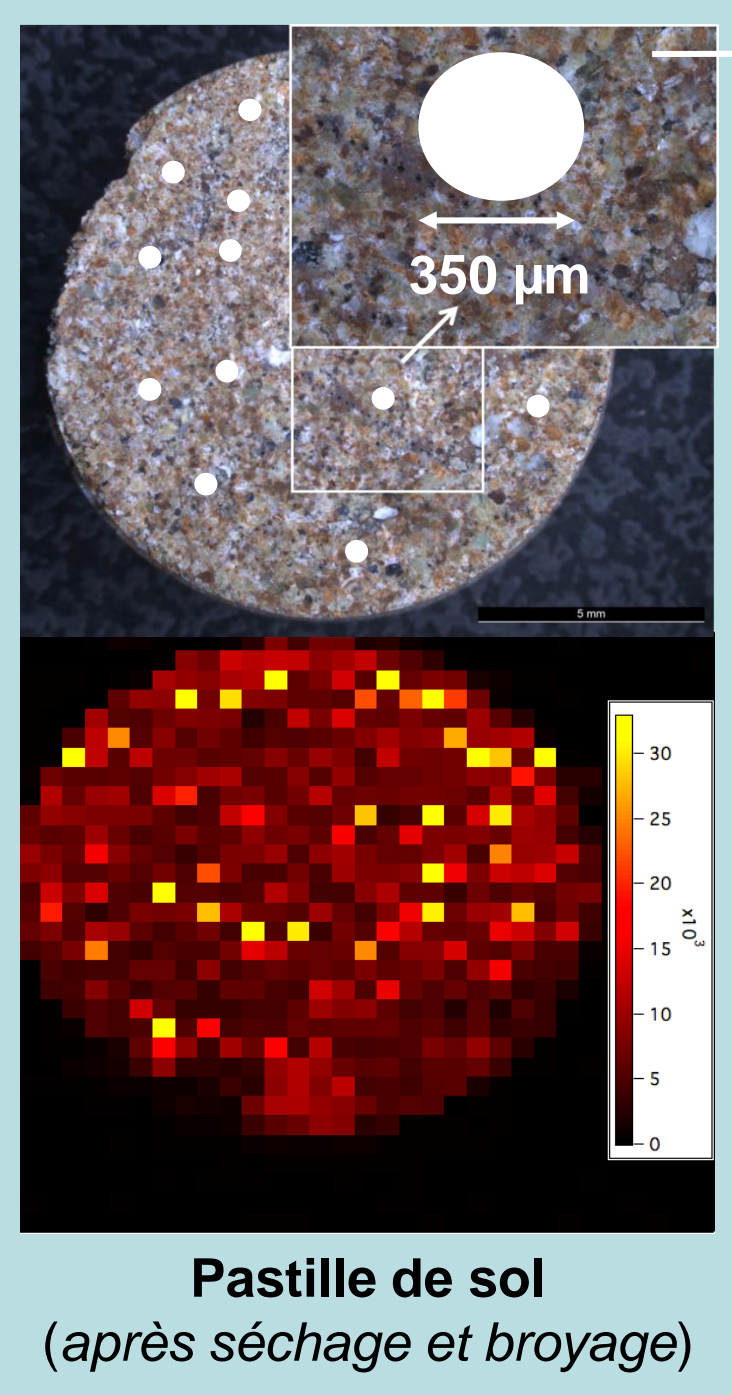
Matériel et Méthodes

Méthode LIBS et instrument utilisé

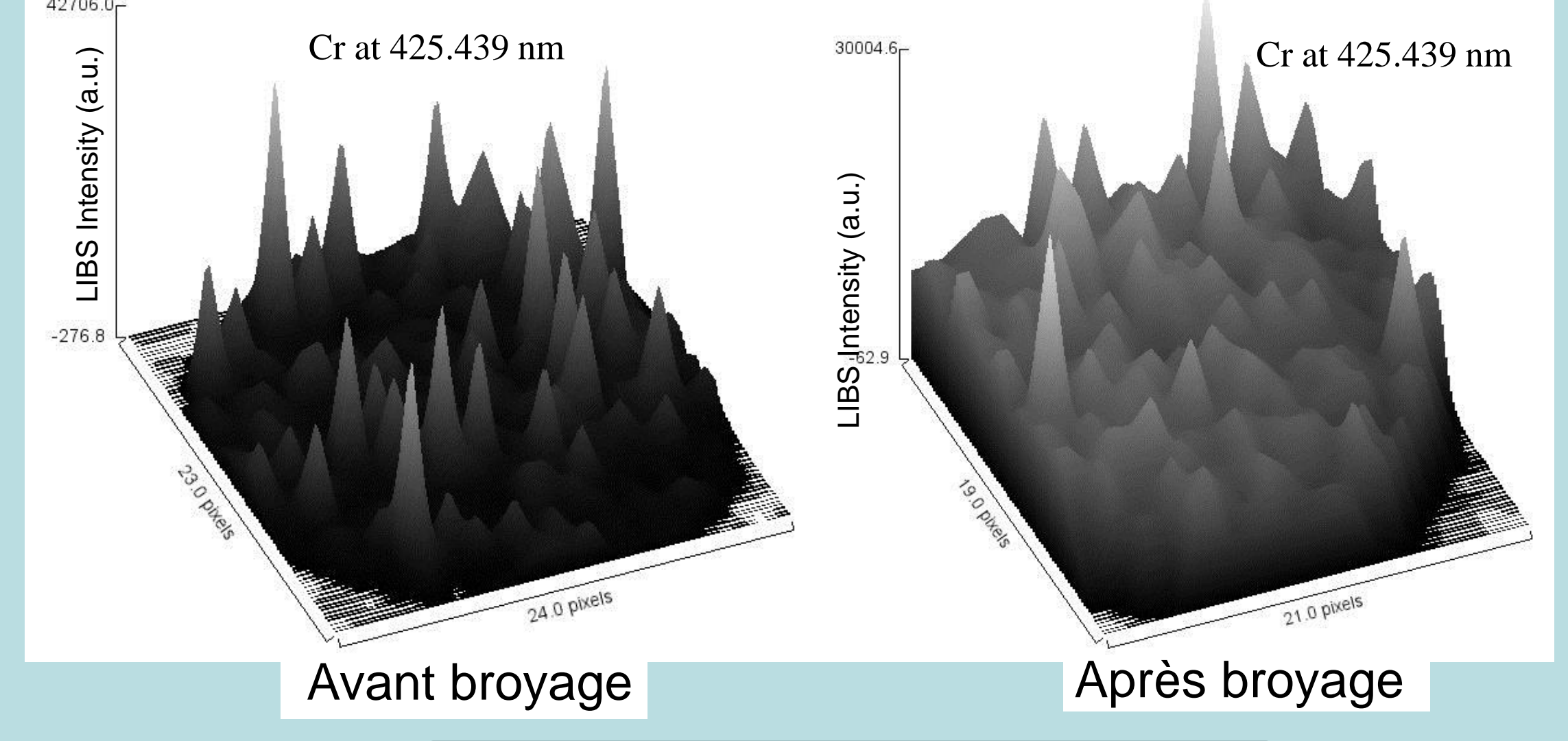
- **LIBS** : **Laser Induced Breakdown Spectroscopy**
Spectroscopie d'émission atomique à partir d'un plasma induit par laser



Préparation des échantillons et analyses en laboratoire



10 tirs laser aléatoires sur la surface, diamètre du spot = 350 microns



Broyage fin < 200µm recommandé

Résultats

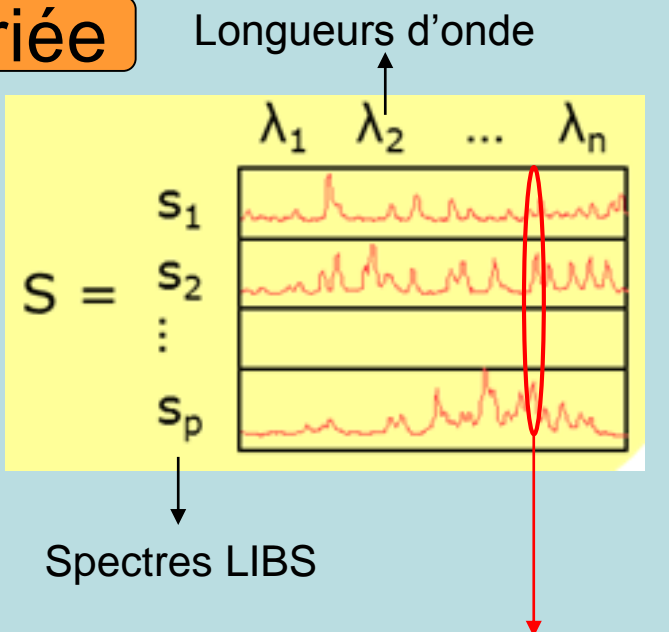
Les éléments avec une concentration de l'ordre du g/kg sont facilement détectables et quantifiables au contraire des échantillons moins concentrés (mg/kg)

Détection et quantification	Al	Mg	Fe	Na	K	Ca	Mn	Cu	Zn	P	Cd	C	N
Sols (Gamme de conc.)	✓ (19-91 g/kg)	✓ (1,4-15 g/kg)	✓ (9-97 g/kg)	✓ (1-16 g/kg)	✓ (5-27 g/kg)	✓ (2-257 g/kg)	✗ (254-2290 mg/kg)	✗ (5-124 mg/kg)	✗ (28-238 mg/kg)	✗ (379-3505 mg/kg)	✗ (0,1-0,7 mg/kg)	✗ (8-41 g/kg)	✗ (0,7-4 g/kg)
Plantes (Gamme de conc.)	Détec: ✓ Quant: ✗ (<5-2750 mg/kg)	✓ (0,6-8,0 g/kg)	✓ (18-1440 mg/kg)	Détec: ✓ Quant: ✗ (-----)	✓ (3-87 g/kg)	✓ (0,3-42 g/kg)	✗ (8-160 mg/kg)	✗ (1-26 mg/kg)	✗ (2-74 mg/kg)	✗ (0,2-7,2 g/kg)	✗ (0,03-0,63 mg/kg)	✗ (-----)	✗ (-----)
Fertilisants (Gamme de conc.)	Détec: ✓ Quant: ✗ (0,3-33 g/kg)	✓ (2-230 g/kg)	Détec: ✓ Quant: ✗ (1 -210 g/kg)	✓ (2 -130 g/kg)	✓ (1 -51 g/kg)	✓ (10-380 g/kg)	✗ (16-1450 mg/kg)	✗ (10-2221 mg/kg)	✗ (94-845 mg/kg)	✗ (7-390 g/kg)	✗ (0,5-20 mg/kg)	✗ (2-416 g/kg)	✗ (0,3-77 g/kg)

Sols agricoles

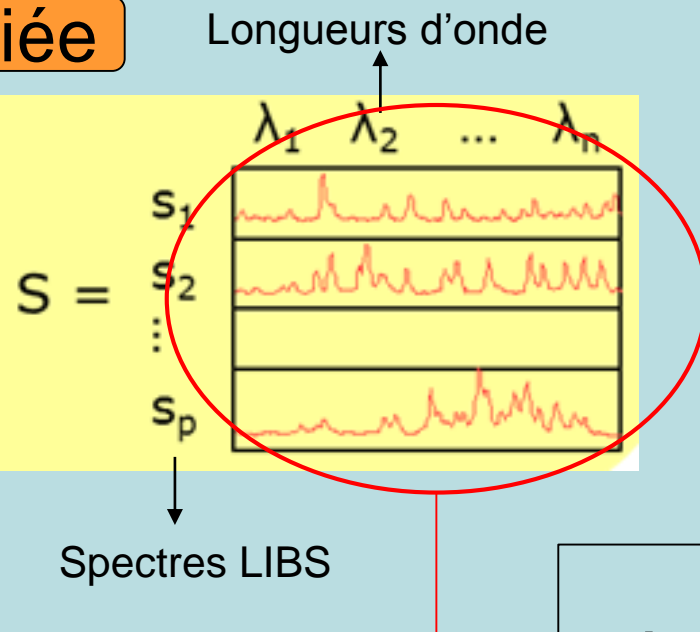
- **Analyse univariée insuffisante** à cause d'**effets de matrice** importants entre les sols (**granulométrie, composition chimique** différente)
- Nécessite l'utilisation de l'**analyse multivariée** dans le traitement des **spectres LIBS**.

Analyse univariée



Une seule variable/raie/longueur d'onde conservée

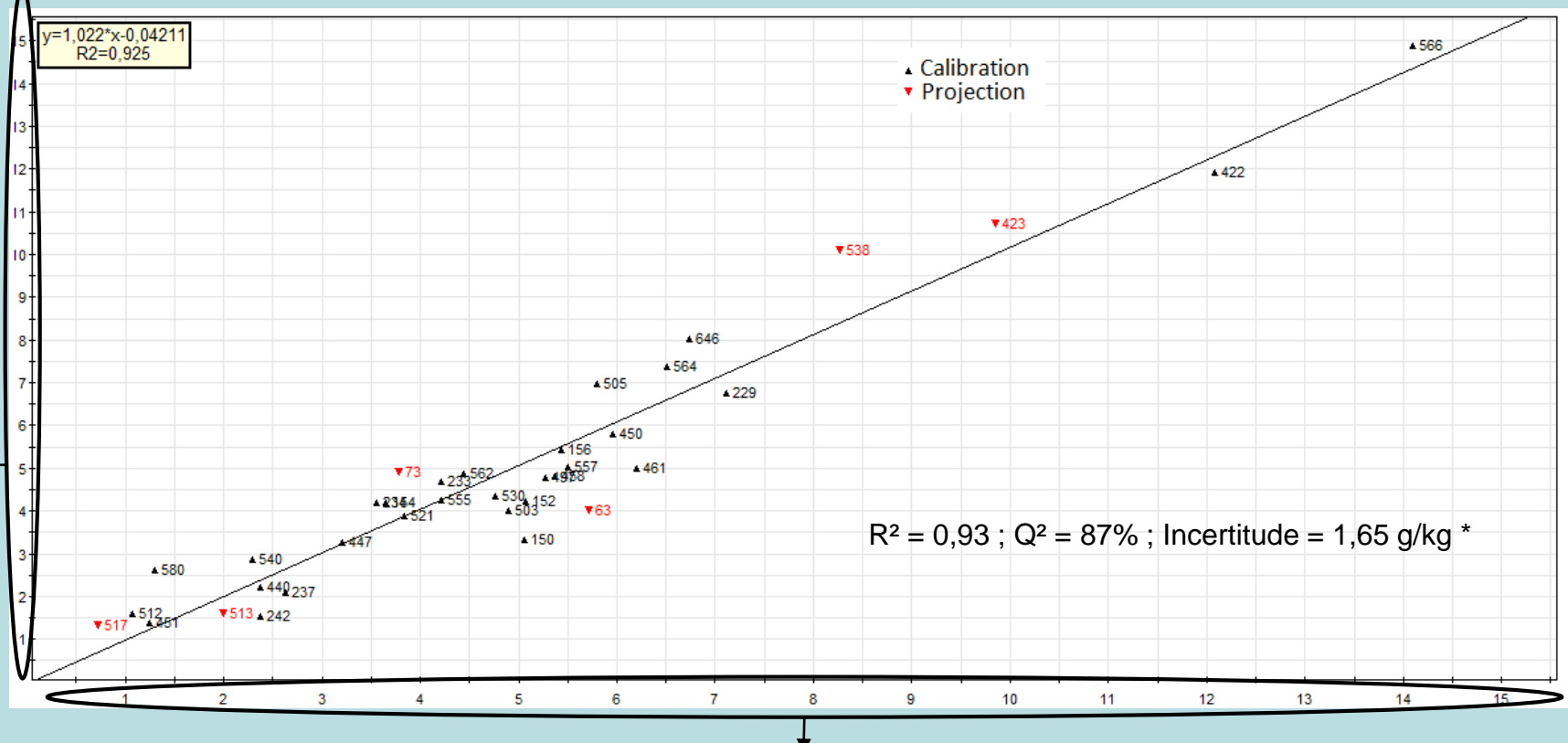
Analyse multivariée



Plusieurs variables/raies/longueurs d'onde conservées

- Méthode **multivariée** utilisée : **PLS** (Partial Least Square) ou **régression des moindres carrés partiels** (régression linéaire).
- Exemple de résultat : **Magnésium (Mg)**

Concentration en Mg (g/kg) mesurée par la méthode de référence : ICP-OES



* Q^2 = taux de prédiction du modèle PLS

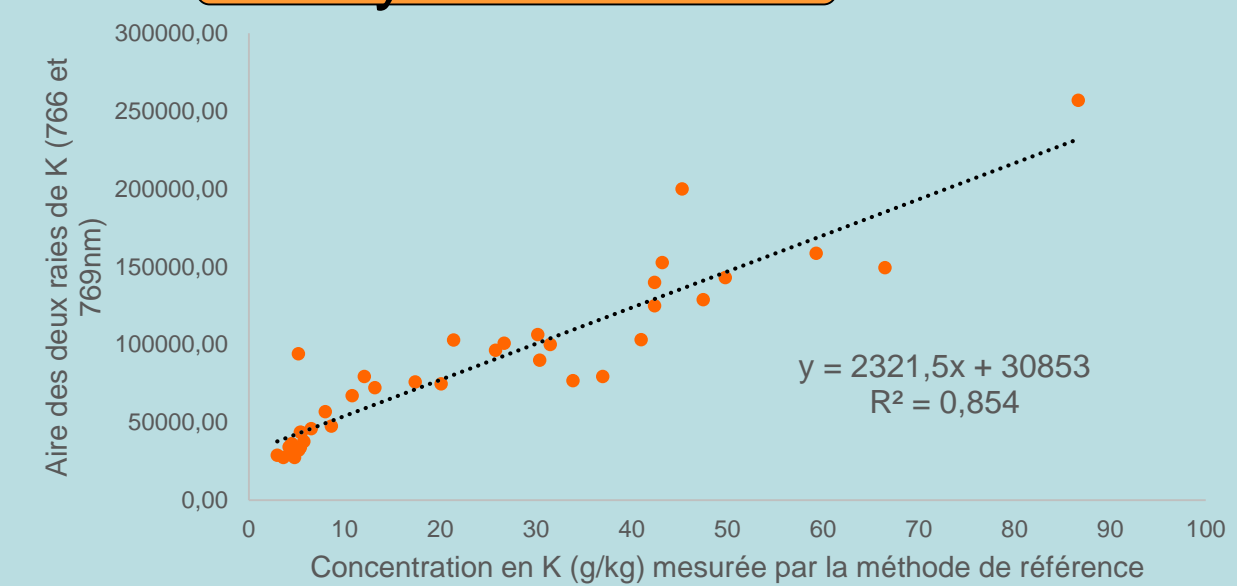
Concentration en Mg (g/kg) prédite par le modèle PLS à partir des spectres LIBS

Plantes

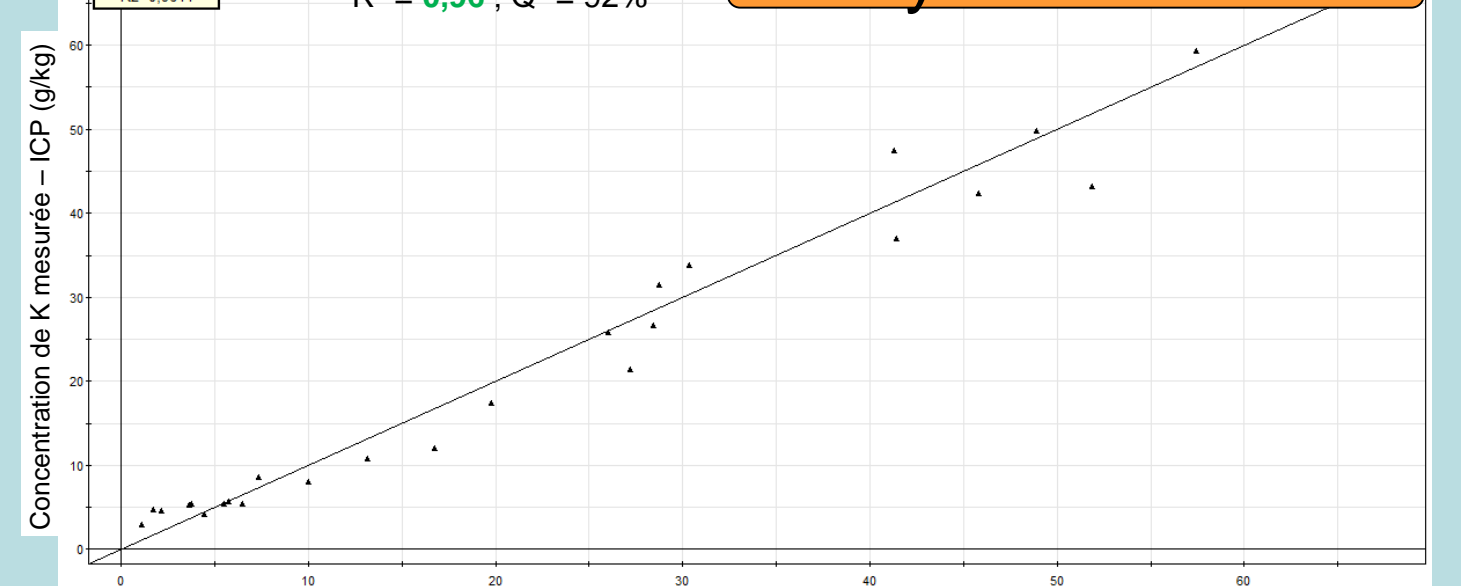
- **Analyse univariée performante** même si la **PLS** permet d'optimiser la qualité de la calibration

Exemple pour le **potassium** dans les végétaux :

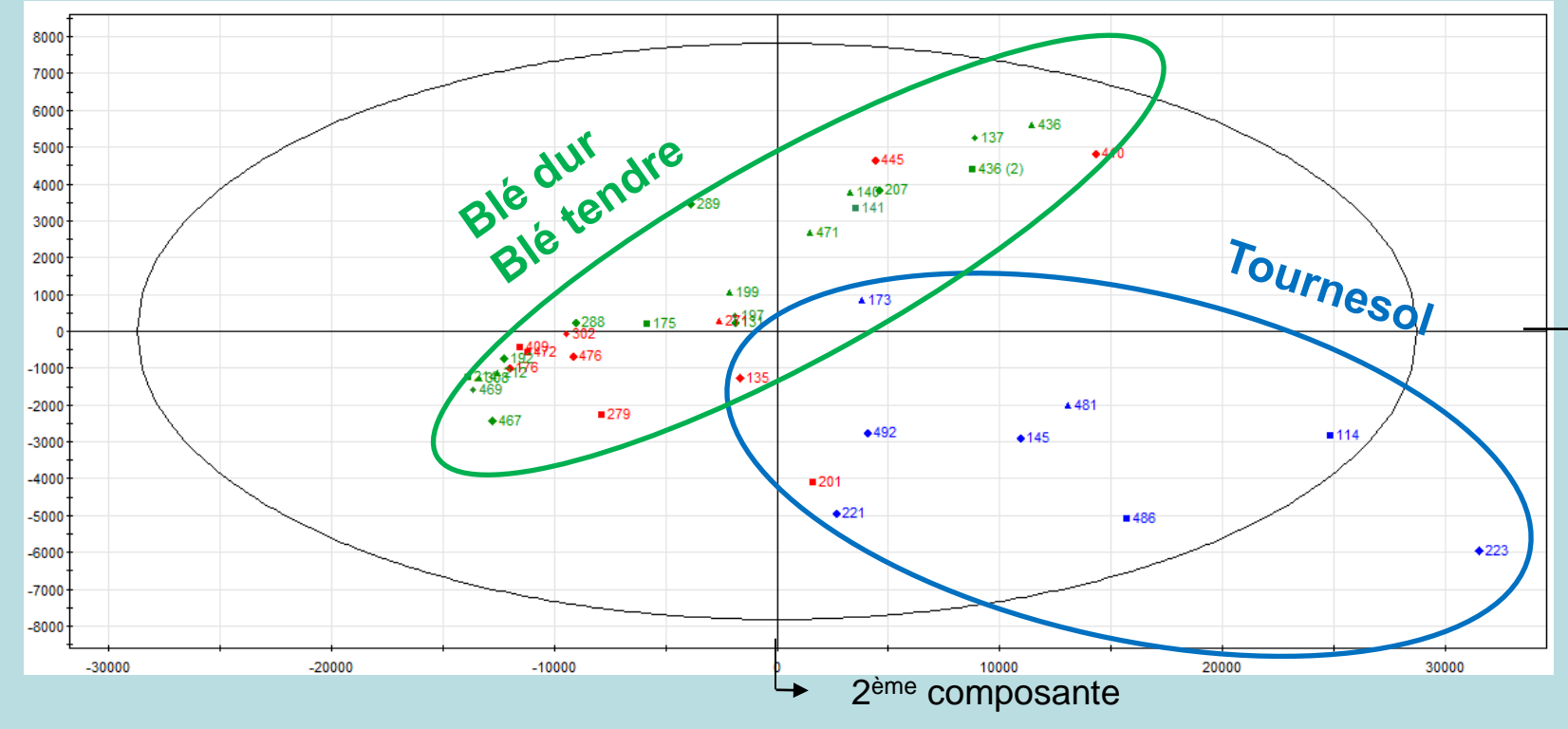
Analyse univariée



Analyse multivariée



- Possibilité de **déterminer rapidement la nature** d'un **échantillon inconnu** à l'aide d'un autre outil multivarié : l'**analyse en composantes principales** : **ACP**



- ▲ Echantillons de blé utilisés pour construire le modèle de calibration
- ▲ Echantillons de tournesol utilisés pour construire le modèle de calibration
- ▲ Echantillons inconnus projetés sur le modèle de calibration

Les échantillons inconnus de végétaux se retrouvent **correctement projetés** dans la bonne famille.

Conclusion

- **Bons modèles de calibration** et **bonnes prédictions** ($Q^2 > 90\%$). **des teneurs en éléments majeurs** dans les **plantes** et pour **certains éléments (K, Ca)** dans les **fertilisants**
- Modèles moins précis pour les **sols** ($80\% < Q^2 < 90\%$) mais **perfectibles** (meilleure prise en compte des effets de matrice, instrumentation optimisable).
- Il est **recommandé** d'utiliser l'**analyse multivariée** dans le traitement des données LIBS.
- Une **thèse est prévue et financée** afin de poursuivre les recherches sur le **potentiel** de la méthode LIBS pour la détermination multi-élémentaire en **agronomie**, notamment dans le cadre d'**analyses directes** sur le **terrain**.