

La spectrométrie portable de fluorescence des rayons X : un outil pour la mesure rapide des éléments nutritifs dans les végétaux

Hugues Roussarie, Guillaume Daugey, Thierry Dalix, Martine Peypelut et Pierre Masson¹



Hugues ROUSSARIE

Responsable de la préparation des échantillons végétaux :
Réception, séchage, broyage.
Analyses minérales dans les végétaux par ICP AES
Développement de la chimie analytique verte par
spectrométrie de fluorescence des rayons X.



Guillaume DAUGEY

Assistant méthodologie :
Analyses minérales dans les végétaux Par ICP AES ICP MS.
Développement et validation de nouvelles méthodes.
Développement de la chimie analytique verte par
spectrométrie de fluorescence des rayons X.
Agent de prévention de l'Unité.

¹ USRAVE, Centre de Recherches INRAE de Nouvelle Aquitaine - Bordeaux, 71 avenue Edouard Bourlaux, CS20032, 33882 Villenave d'Ornon cedex, France



Thierry DALIX

Responsable méthodologie :
Analyses minérales dans les végétaux Par ICP AES ICP MS.
Développement et validation de nouvelles méthodes.
Développement de la chimie analytique verte par spectrométrie de fluorescence des rayons X et couplage Ablation Laser-ICP-MS.

Martine PEYPELUT



Pierre MASSON

Directeur de l'USRAVE (laboratoire accrédité par le COFRAC)
Analyse inorganique et analyse directe des solides.

Résumé. Il existe un besoin important d'acquisition de données spatialisées et temporelles sur la composition multi-élémentaire des végétaux dans les agrosystèmes. L'émergence de dispositifs analytiques portables permet aujourd'hui de disposer d'outils pratiques et rapides pour fournir des indicateurs en temps réel des performances productives et de qualité d'espèces cultivées. Dans ce cadre, L'analyse directe des végétaux par un spectromètre portable de fluorescence des rayons X (pXRF) a été évaluée. L'instrument possède une fenêtre d'irradiation de 8 mm de diamètre et une mesure dure 60 s. Ses performances analytiques ont d'abord été testées pour la détermination simultanée de P, K, Ca, Mg, S, Al, Fe, Mn, Cu et Zn sur des poudres sèches de végétaux de compositions connues. Des relations linéaires significatives ont été trouvées pour tous les éléments entre les concentrations mesurées et les valeurs de référence. Des coefficients de corrélation supérieurs à 0.92 ont été atteints sauf pour Cu. L'instrument manquait de sensibilité pour cet élément présent en faibles concentrations (≤ 10 mg/kg). La dispersion des mesures était comprise entre 6% (Ca) et 19% (Mg). La capacité de la pXRF à mesurer les concentrations dans des feuilles de vigne a également été étudiée. Les feuilles prélevées ont également été analysées par une méthode de référence avec minéralisation acide et mesure en émission atomique par ICP-OES. Sur les échantillons secs et broyés, la justesse de la pXRF a été confirmée sauf pour Mg. Sur les feuilles fraîches, l'exactitude des mesures peut être affectée par le manque d'homogénéité des échantillons, la présence d'eau et l'épaisseur des échantillons. Ces résultats montrent que la spectrométrie XRF portable constitue une stratégie prometteuse pour une analyse directe, peu coûteuse et rapide dans le domaine de l'agronomie, renforçant ainsi la mise en œuvre des concepts d'agriculture de précision et de chimie analytique verte.

Mots clés : XRF portable, végétaux, analyse élémentaire.

Abstract. To get spatialized and temporal data is an important need about the multi-element composition of plants in the agrosystems. The emergence of portable analytical devices allows nowadays getting practical and easy tools that give indicators in real time of productive and quality performances of cultivated species. In this scope, the direct analysis of plants by a portable spectrometer of X-rays fluorescence (pXRF) has been evaluated. The instrument has an irradiation window of an 8 mm diameter and a measure time of 60 seconds. Its analytical performance was first estimated to determine simultaneously P, K, Ca, Mg, S, Al, Fe, Mn, Cu and Zn on dry plant powders with well known compositions. Some relevant linear relationships were found for all elements between measured concentrations and reference values. Correlation coefficients (r^2) up to 0.92 were obtained excepted for Cu. The instrument lacks of sensibility for this element that is present in low concentrations (≤ 10 mg/kg). The measure dispersion was bounded between 6 % (Ca) and 19 % (Mg). The pXRF capacity to measure concentrations of grape leaves was also studied. The sample leaves were analysed by a reference method with acid digestion and measure with atomic emission by ICP-OES. On the grinded and dry samples, the pXRF accuracy was confirmed excepted for Mg. On fresh leaves, the accuracy of the determinations can be affected by the lack of homogeneity of samples, water presence and sample thickness. These results show that the portable XRF spectrometry frames an attractive strategy for a direct, cheap and rapid analysis in the domain of agronomy reinforcing the implementation of precision agricultural concepts and green analytical chemistry.

Keywords : handled XRF, plants, elementary analysis.

Introduction

La détermination de la composition élémentaire des végétaux constitue une étape essentielle dans les études agronomiques car certains éléments tels que K, Ca, Mg ou P sont connus pour être des nutriments essentiels [Hänsh, 2009 ; Maathuis, 2009]. Cependant, le temps d'acquisition de ces données multi-élémentaires est très souvent un facteur limitant pour caractériser la variabilité spatiale et temporelle d'une parcelle. Généralement, l'analyse des végétaux est réalisée au laboratoire par des techniques de spectrométrie atomique (absorption atomique, émission atomique par plasma ou ICP-AES, spectrométrie de masse à plasma ou ICP-MS). Cependant, l'utilisation de ces techniques demande une procédure préalable de préparation des échantillons qui consiste à les sécher, à les broyer et à les mettre en solution [Hoenig, 1998]. Ces étapes permettent, certes, une prise d'essai représentative de l'échantillon mais sont coûteuses en temps et dangereuses par l'utilisation de réactifs concentrés (HNO_3 , HF, H_2O_2), ce qui limite l'acquisition d'information à haute fréquence. Enfin, ces méthodes ne sont pas applicables sur le terrain.

D'un point de vue opérationnel, cela constitue un frein au diagnostic rapide d'une situation de déficience ou de contamination d'une parcelle. Le système analytique idéal devrait posséder rapidité, justesse, précision et préparation minimum des échantillons tout en étant bon marché. Une technique d'analyse rapide qualitative et quantitative de la composition multi-élémentaire, utilisable directement sur les échantillons à l'état solide, voire sur le terrain, serait donc une avancée méthodologique et opérationnelle importante. Les technologies actuelles qui apparaissent le mieux répondre à ces besoins sont probablement la spectrométrie de fluorescence des rayons X ou XRF [Garrigues, 2013 ; Margui, 2005 ; Margui, 2009] et la spectrométrie sur plasma induit par laser ou LIBS [Rakovsky, 2014]. Dans les deux cas, il s'agit de techniques d'analyses multi-élémentaires et non destructrices de l'échantillon. La détermination directe de la composition d'un échantillon sans aucun traitement chimique préalable élimine aussi les risques de dangers potentiels pour l'environnement et l'opérateur (qui doit être toutefois formé en radioprotection pour l'utilisation de l'appareil XRF). Il s'agit donc de méthodes de chimie analytique verte [Armanda, 2008].

La XRF et le LIBS se déclinent depuis peu sous la forme d'instruments portatifs grâce à la miniaturisation des tubes générateurs de rayons X [Rouillon, 2016] et des sources laser [Rakovsky, 2014], permettant ainsi l'analyse de

l'échantillon directement sur site, sans préparation. Ils représentent donc une opportunité pour l'analyse élémentaire rapide des végétaux dans le cadre d'études environnementales ou agronomiques. Ces deux techniques sont capables de détecter pratiquement tous les éléments entre le sodium et l'uranium, et dans des gammes de concentrations allant du mg/kg au pourcent [Palmer, 2009 ; Weindorf 2016]. Elles sont en plein développement dans différents domaines tels que l'analyses des alliages, des polymères, des roches ou des ciments [Bosco, 2013]. Compte-tenu de ces limites et des gammes de concentrations connues dans les végétaux, l'identification et le dosage des éléments Mg, Al, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu et Zn parait envisageable dans un contexte agronomique.

Cependant les applications de ces méthodes dans un contexte agricole sont rares [Arantes de Carvalho, 2018], faute d'études préliminaires sur la justesse et la répétabilité des mesures et l'établissement de calibrations spécifiques adaptées à la nature de la matrice. Dans le cadre d'une validation des outils de mesure de terrain, cette étude se propose de tester les possibilités d'un spectromètre XRF portable en termes de performances analytiques (justesse et répétabilité) pour les éléments d'intérêt agronomique et environnemental listés ci-dessus. Les performances analytiques du spectromètre ont d'abord été évaluées pour la mesure de poudres sèches de végétaux de compositions connues. Nous avons ensuite comparé les concentrations élémentaires mesurées directement à l'état solide par pXRF d'une part, et par les méthodes traditionnelles utilisées dans les laboratoires de chimie analytique (digestion suivie d'une analyse par ICP-OES) d'autre part sur les mêmes échantillons de feuilles de vigne fraîches puis séchées. La démarche proposée a permis de déterminer les conditions optimales d'acquisition des mesures par XRF sur des végétaux.

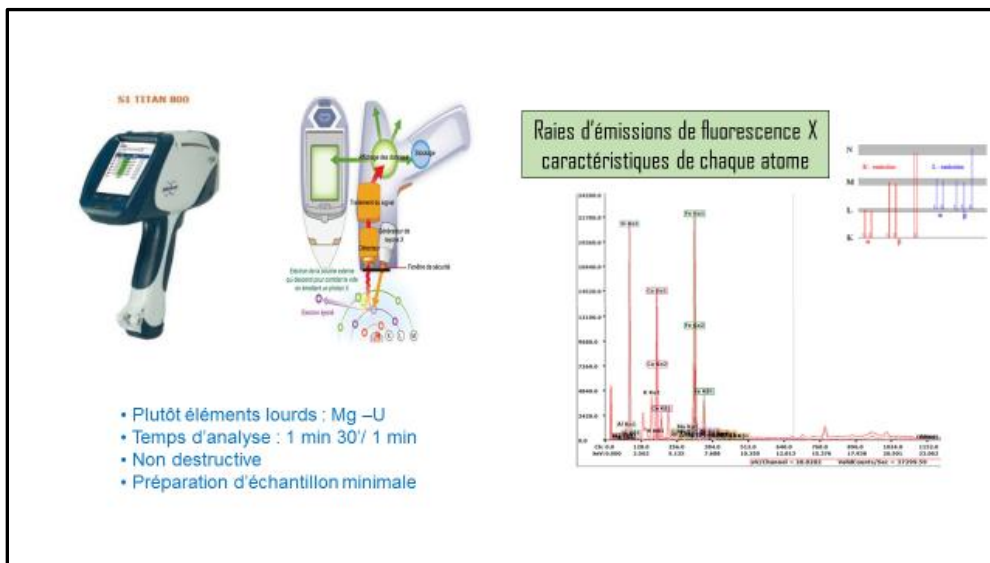


Figure 1 : Principe de la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF).

Description du matériel et des méthodes

Spectrométrie XRF

La XRF est une émission secondaire de rayons X caractéristiques des éléments chimiques qui composent l'échantillon. Suite à une excitation extérieure d'énergie suffisante, des photons X sont produits après éjection d'un électron d'une orbitale interne d'un atome suivi de la réorganisation électronique entre les orbitales. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées. Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers ($Z \leq 11$). Son principe de fonctionnement est illustré sur la Figure 1.

Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisé un instrument XRF TITAN 800 commercialisé par la société Bruker (Waltham, MA, USA). La puissance du tube générateur de rayons X est de 4 W et l'anticathode est constituée de Rh. Ce spectromètre à dispersion d'énergie est également équipé d'un détecteur SDD (silicon drift detector) et d'une fenêtre de mesure de 8 mm de diamètre. Il permet la détection et la détermination d'une large gamme d'éléments (de Mg à U) avec des concentrations allant du mg/kg jusqu'à 100%, et avec un temps de mesure de 60 secondes. Le signal analytique est constitué de l'intensité des radiations caractéristiques de chaque élément, laquelle est normalement proportionnelle à la fraction massique de l'élément présent dans l'échantillon. Cependant, dans la technique XRF, la détermination de la fraction massique d'un élément peut être affectée par la présence des autres éléments qui interfèrent sur la mesure (effets de matrice). L'appareil a été utilisé directement en tant qu'instrument de mesure grâce à un étalonnage interne « plantes » du constructeur. Cet étalonnage inclut l'identification des pics d'intensité et une correction mathématique basée sur l'influence des autres éléments. Cependant, la technique offre aussi la possibilité de personnaliser les étalonnages, ce qui peut être utile pour l'analyse de matrices végétales spécifiques.

Echantillons et analyses

Les analyses ont été réalisées au laboratoire sur vingt échantillons de végétaux issus de circuits inter-laboratoires (International Plant Exchange, Université de Wageningen, Pays-Bas et ICP-Forest, Vienne, Autriche) et de compositions connues (Table 1). Ils ont l'avantage de présenter des matrices de natures différentes et des gammes de concentrations très larges. Ils se présentent sous la forme de poudres sèches avec une granulométrie inférieure à 500 μm . Les échantillons ont été préalablement pastillés puis analysés par XRF. Pour le pastillage, environ 3 g de poudre fine sont convertis en pastille à haute pression (20 T/cm²) à l'aide d'une presse Atlas 25T distribuée par Specac (Orpington, UK). Le diamètre des pastilles était de 40 mm et l'épaisseur obtenue d'environ 2 mm. L'épaisseur est suffisante pour être considérée comme infinie pour la pénétration des rayons X secondaires. Cela a été vérifié préalablement sur un spectromètre de fluorescence des rayons X de 4000 W (données non présentées). L'épaisseur peut influencer fortement l'intensité de fluorescence pour les éléments lourds (numéros atomiques $Z \geq 30$). Pour les éléments légers ($Z < 30$) qui sont analysés ici, le rendement de fluorescence est mauvais, l'énergie des raies est faible et les photons sont facilement absorbés. Seuls les éléments situés peu profondément dans la pastille donnent un signal mesurable et l'épaisseur de la pastille ne joue donc pas un grand rôle [Sitko, 2009].

Tableau 1 : Composition (en mg /kg) des échantillons issus de l'International Plant

Echantillons	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Zn
Grass									
Moyenne	5546	7.47	520.0	26010	2003	79.7	3844	3321	32.7
Ecart Type	346	0.35	41.0	1610	146	6.7	218	231	3.0
Lucerne									
Moyenne	22870	4.27	232.0	26140	1644	40.2	2361	3003	19.7
Ecart Type	810	0.32	28.0	960	125	3.5	137	217	1.5
Cherry laurel									
Moyenne	17240	5.45	64.5	10500	2632	103.5	2307	238	31.3
Ecart Type	1140	0.54	7.7	690	165	7.3	118	80	2.2
Barley									
Moyenne	983	4.98	86.0	5987	1220	9.38	3900	1385	27.6
Ecart Type	87	0.46	8.2	442	60	0.96	141	94	1.6
Oak leaves									
Moyenne	15000	8.11	310.0	5350	1050	395.0	1990	1020	54.9
Ecart Type	650	0.58	18.9	289	69	12.9	97	669	2.4
Beech leaves									
Moyenne	16200	8.50	450.0	4495	1160	629.1	913	1099	86.9
Ecart Type	750	0.64	36.0	411	54	47.4	59	100	3.9
Lucerne									
Moyenne	22790	4.24	230.7	26120	1638	40.2	2316	2944	20.1
Ecart Type	1710	0.28	30.6	1630	117	1.6	116	243	1.6
Lucerne									
Moyenne	16500	9.29	8.98	21780	1940	34.0	2840	2940	19.8
Ecart Type	650	0.63	82.8	1100	94	2.0	114	147	1.7
Tulip									
Moyenne	459	3.87	37.6	9440	652	5.32	2230	928	11.0
Ecart Type	48	0.31	5.4	617	37	0.85	83	73	1.3
Popular leaves									
Moyenne	34600	9.83	230.7	9115	4460	124.3	1600	4430	227.9
Ecart Type	1640	0.78	22.6	762	180	15.0	65	158	23.1
Mango leaves									
Moyenne	20700	4.49	263.8	6721	1763	655.0	924	1328	17.1
Ecart Type	1040	0.48	28.5	221	120	41.4	42	112	1.7
Rice straw									
Moyenne	3256	2.95	172.0	16110	1140	341.5	783	815	17.4
Ecart Type	241	0.49	30.1	1630	119	42.1	62	88	2.2
Oilpalm leaves									
Moyenne	6292	5.85	96.6	10300	2730	321.0	1620	1980	18.3
Ecart Type	401	0.75	5.5	540	151	19.2	58	118	0.9
Virginia Creeper									
Moyenne	14160	8.31	105.5	14260	1172	57.7	2691	1229	23.9
Ecart Type	1000	0.83	10.8	790	63	4.5	156	107	2.1
Silver grass									
Moyenne	3097	4.36	362.8	3679	837	68.9	764	770	28.5
Ecart Type	252	0.55	38.7	281	66	4.7	60	57	2.6
Lucerne									
Moyenne	4670	7.19	325.0	38960	1790	80.3	5136	3500	39.2
Ecart Type	264	0.66	13.0	2140	111	3.2	378	265	2.0
Melon									
Moyenne	83970	9.79	372.0	43460	11800	215.0	5950	8077	79.8
Ecart Type	4370	0.64	29.8	2070	580	11.0	220	578	4.9
Aubergine									
Moyenne	11500	6.74	211.0	23500	1600	20.3	2010	1243	104.0
Ecart Type	390	0.38	13.8	810	59	1.0	55	74	3.8
Pepper									
Moyenne	29200	9.75	165.7	36400	4950	31.1	2027	6278	95.6
Ecart Type	1450	0.72	17.3	1470	188	2.5	105	413	3.2

Le Cahier des Techniques de l'Inra 2021 (106)

Des échantillons de feuilles de vigne (Sémillon et Merlot) ont été prélevés directement dans les cultures. Pour chaque point de prélèvement (10 en tout), cinq feuilles ont été prélevées. Chaque feuille fraîche a été analysée par pXRF sur 3 points. L'application de ce protocole d'échantillonnage a permis également l'évaluation des concentrations élémentaires et de leurs incertitudes associées à l'échelle de la parcelle cultivée. Les échantillons ont ensuite été séchés et broyés. Les poudres obtenues ont été pastillées avant d'être analysées à nouveau par pXRF. Les teneurs élémentaires des échantillons prélevés ont aussi été déterminées précisément de manière traditionnelle, après mise en solution et analyse par spectrométrie d'émission atomique (ICP-OES) dans des conditions de qualité maximale. Notre laboratoire étant accrédité par le COFRAC selon la norme ISO 17025 (La portée et la description des méthodes sont disponibles sur le site www.cofrac.fr), la chaîne analytique a été maîtrisée de l'étape prélèvement jusqu'au résultat final. Les résultats obtenus ont servi à déterminer la justesse des mesures effectuées et à estimer les effets de matrice à partir de l'écart entre les mesures du spectromètre XRF et les mesures de référence.

Méthode de référence

Pour la minéralisation, 500 mg de poudre ont été pesés dans un tube de polyéthylène de 50 mL. Ensuite, un mélange de 5 mL d'acide nitrique (HNO₃ 65% Baker analyzed), 10 mL d'eau oxygénée (H₂O₂ 30% Baker analyzed) et d'acide fluorhydrique (HF 48% Baker analyzed) ont été ajoutés. Les tubes ont ensuite été chauffés sur un bloc chauffant SC861 d'Environmental Express (Mt. Pleasant, SC, USA) selon un programme spécifique qui comprend une montée progressive en température suivi d'un palier de deux heures à 95°C. Après refroidissement, la solution obtenue a été complétée à 50 mL avec de l'eau ultrapure. L'eau a été purifiée (18 MΩ) avec un système de purification ELGA (Bucks, UK) Purelab. Les échantillons ont été minéralisés avec des blancs (3).

Pour la détermination des éléments en solution, le spectromètre ICP-OES utilisé était un Agilent 725 (Agilent, Santa Clara, CA, USA) avec un détecteur CCD et une visée latérale. Des solutions multi-élémentaires contenant l'ensemble des éléments étudiés ont servi à étalonner l'instrument.

Résultats et discussion

Echantillons de référence

Afin de tester les biais éventuels et évaluer les spécificités de la calibration initiale du spectromètre XRF, des analyses ont été réalisées au laboratoire sur un grand nombre d'échantillons de végétaux archivés (issus du programme International Plant Exchange) dont les données analytiques sont déjà disponibles. Ils présentent une gamme de concentrations très larges. Le signal analytique est l'intensité de la radiation mesurée qui est, normalement, proportionnelle à la fraction massique de l'élément recherché. Cependant, cette relation n'est que rarement linéaire dans les résultats obtenus. Elle dépend d'effets de matrice qui résultent de différences dans les concentrations des autres éléments présents. L'étalonnage spécifique « plante » du spectromètre intègre normalement ces éléments.

La composition minérale des plantes varie considérablement en fonction des espèces et des conditions de culture. Les résultats obtenus (Fig. 2) sont conformes aux résultats attendus pour les éléments présents en concentrations élevées (K, Ca, Mg, S, P) ou modérées (Mn, Fe, Zn). Les corrélations entre les concentrations mesurées par XRF d'une part et les concentrations de référence d'autre part sont très bonnes ($r^2 > 0.92$ et pente proche de 1). Pour Cu ($r^2 = 0.23$), l'élément le moins concentré parmi les éléments étudiés, il apparaît que les conditions opératoires sont proches des limites en sensibilité de l'appareil. Cette étude *ex situ* sur poudres homogènes permet déjà d'établir qu'il n'y a pas d'« effet plante » particulier qui nécessiterait de vérifier l'étendue des zones de validité et des étalonnages spécifiques. La précision moyenne varie entre 6% (Ca) et 19% (Mg) pour 4 répétitions.

Ce modèle d'étalonnage « plantes » peut donc être utilisé avec un certain degré de justesse sur des poudres pastillées suite à nos tests car il faut aussi prendre en considération que les concentrations de référence possèdent une incertitude. Les limites de quantification sont données dans le Tableau 2. Elles correspondent aux concentrations limites pour lesquelles l'appareil donne une mesure, fiable à l'erreur près, suite aux tests effectués. Ces limites s'établissent généralement par l'analyse de solutions blanches dans le cas d'analyse de liquide. La méthode n'est pas transposable pour l'analyse directe des solides.

Tableau 2 : limites de quantification des éléments pour la technique pXRF

Limite de quantification	mg/kg
Ca	200
Cu	1
Fe	10
K	300
Mg	1500
Mn	7
P	30
S	200
Zn	1

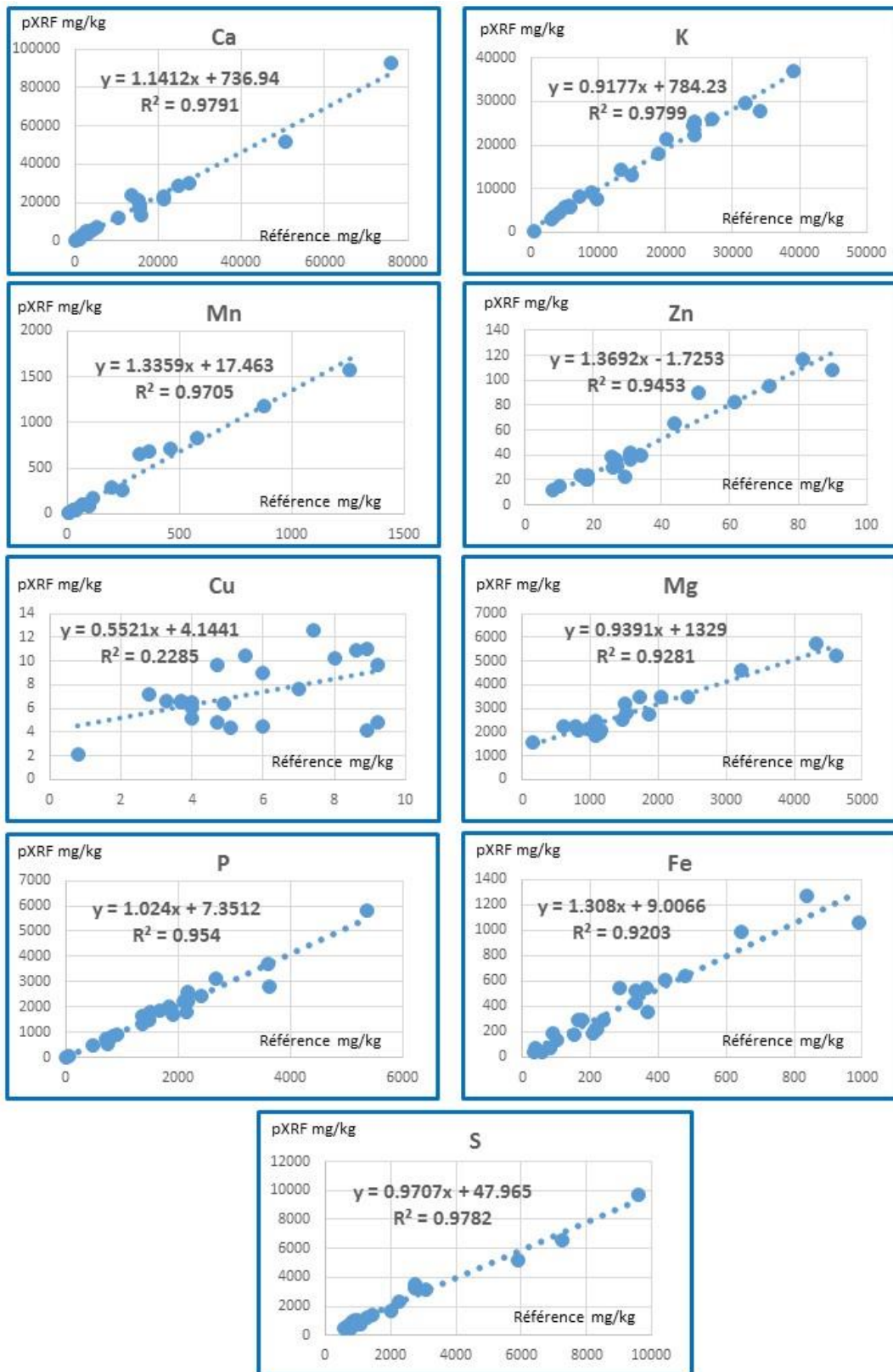


Figure 2 : comparaison des résultats obtenus par la spectrométrie XRF par rapport aux concentrations recherchées sur poudres végétales (en mg/kg).

Echantillons de feuilles de vigne

Les résultats obtenus ont été confirmés sur des échantillons de feuilles de vigne analysées en parallèle par une méthode de référence (ICP-OES). La comparaison des résultats sur les échantillons secs et pastillés est donnée sous la forme de corrélations en Fig.3. Chaque point correspond à un point de prélèvement, le lot des feuilles prélevées sur chaque point ayant constitué un seul échantillon. De bonnes corrélations sont observées ($r^2 > 0.85$), y compris pour le cuivre dont les concentrations étaient beaucoup plus importantes que dans les échantillons initialement analysés. Inversement, pour Mg, l'étude montre des différences statistiques significatives. Cela illustre une seconde limitation de la technique pXRF, le manque de sensibilité sur les éléments très légers ($N \leq 14$).

L'étude a permis de tester également les capacités de la pXRF à mesurer la composition multi-élémentaire des feuilles avant séchage, sur le matériel frais. Les résultats sont présentés sur la Fig. 4. Chaque point correspond à la moyenne des mesures effectuées sur chaque lot des feuilles prélevées sur chaque point de prélèvement (5 feuilles et 3 mesures par feuille soit 15 mesures pour chaque point). Les corrélations obtenues vis-à-vis des valeurs de référence sont nettement moins bonnes que celles obtenues pour les mêmes échantillons secs et pastillés. En particulier, les pentes des régressions s'éloignent nettement de 1. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cet écart, l'hétérogénéité des feuilles, la présence d'eau et l'épaisseur des feuilles.

Le premier point important dans l'analyse directe *in situ* des feuilles est l'hétérogénéité de l'échantillon. Les feuilles peuvent, en effet, avoir des compositions différentes entre elles mais aussi en fonction de la zone analysée (présence ou non de la nervure centrale par exemple). Cette hétérogénéité est relativement compensée par la surface importante de la zone de mesure (50 mm²) mais elle ne peut pas être comparable à celle des pastilles constituées de poudres fines.

L'intensité du rayonnement X émis par l'échantillon de végétal mesurée *in situ* peut être affectée par sa teneur en eau. La présence rend plus difficile l'analyse des éléments les moins sensibles. Les molécules d'eau absorbent aussi les rayonnements X émis par les éléments d'intérêt et augmente la diffusion de la radiation primaire de la source d'excitation. Ces effets diminuent donc l'intensité du signal provoquant un biais des concentrations apparentes. L'humidité peut provoquer un biais systématique dans les mesures effectuées par XRF [Turner, 2017].

Le dernier point à prendre en considération est l'épaisseur de l'échantillon [Sitko, 2009]. La quantification d'un échantillon dépend de son épaisseur. Au-delà d'une épaisseur, appelée épaisseur infinie, l'échantillon peut absorber toutes les rayonnements de fluorescence des atomes présents. Quand l'épaisseur est sous cette limite, le rayonnement de certains éléments n'est plus représentatif car sous-estimé. Elle dépend de la nature du matériau analysé et de l'élément. Elle peut être de quelques μm (pour les éléments légers) ou de plusieurs mm (pour les éléments lourds). Cette épaisseur limite est facilement atteinte dans le cas d'une pastille mais pas pour des feuilles beaucoup plus fines.

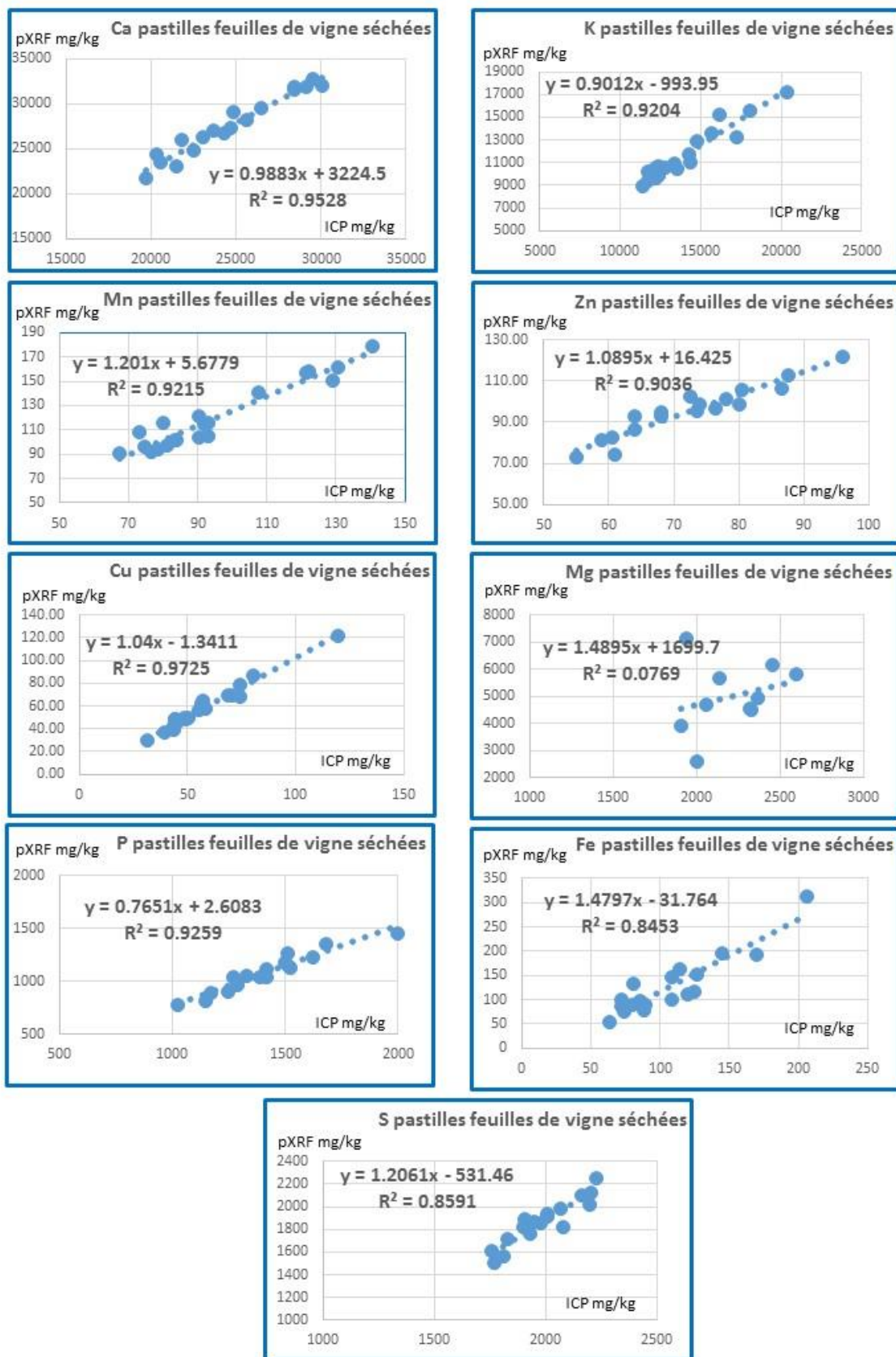


Figure 3 : comparaison des résultats obtenus sur les feuilles de vigne séchées et pastillées par la spectrométrie XRF par rapport aux concentrations obtenues par ICP-OES (en mg/kg).

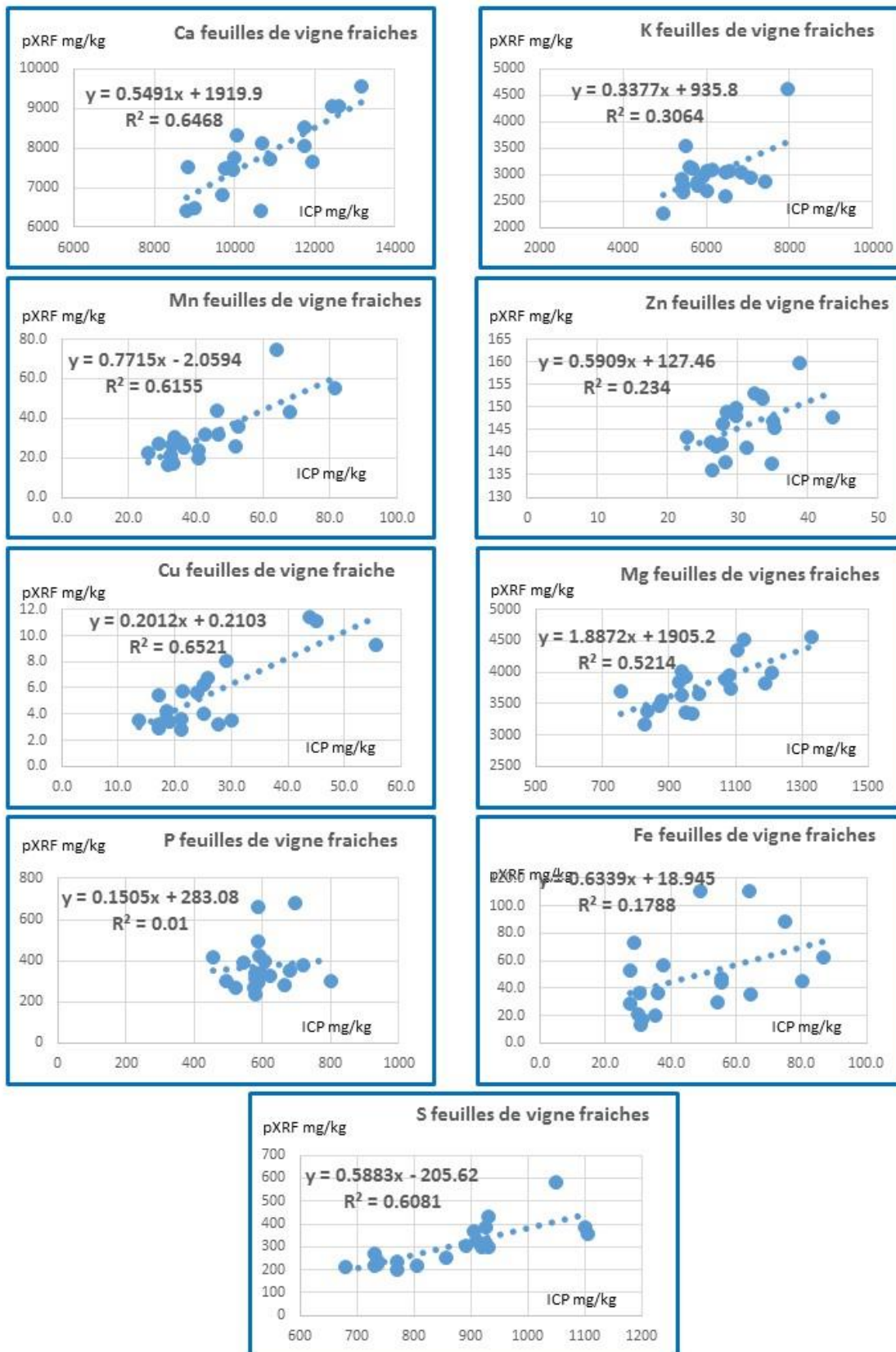


Figure 4 : comparaison des résultats obtenus sur les feuilles de vigne fraîches par la spectrométrie XRF par rapport aux concentrations obtenues par ICP-OES (en mg/kg).

Conclusions

La spectrométrie XRF portable constitue, à l'heure actuelle, l'un des seuls outils de terrain disponibles pour la mesure des éléments chimiques directement sur les végétaux. Nous avons évalué en laboratoire, sur des échantillons frais ou préparés, la fiabilité des mesures obtenues par cette technique. Sur les échantillons secs et broyés, cette méthode apparaît simple, rapide et relativement juste. Elle ne saurait pas, cependant, se substituer aux méthodes traditionnelles d'analyses chimiques en termes de sensibilité, justesse et de précision. La sensibilité des instruments est, en effet, un point critique qui limite leurs performances.

Dans le cadre de mesures *in situ*, l'hétérogénéité, l'humidité et l'épaisseur de l'échantillon, sont des facteurs qui impactent les signaux obtenus. Pour des résultats optimaux, il sera souhaitable de développer un modèle d'étalonnage spécifique, prenant en compte ces facteurs, qui donnera une exactitude accrue des mesures. La construction d'un tel modèle nécessite de collecter les données élémentaires du spectromètre XRF (spectres) sur un lot d'échantillons conséquent. La plupart de ces modèles sont construits sur une régression linéaire multiple et ne sont sans doute valables que pour des échantillons de même nature.

La réalisation d'un tel modèle permettra d'analyser les variations temporelles et spatiales de la composition élémentaire des agrosystèmes. Cela permettra de diagnostiquer rapidement sur site les risques de déficiences en nutriments des cultures et/ou de leurs contaminations par des micropolluants. Le nombre de mesures par les spectromètres portables n'est pas limitant. En effet, le temps nécessaire à l'analyse d'un point de prélèvement est généralement d'une durée d'une minute.

Cet article est publié sous la licence Creative Commons (CC BY-SA).



<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Pour la citation et la reproduction de cet article, mentionner obligatoirement le titre de l'article, le nom de tous les auteurs, la mention de sa publication dans la revue « Le Cahier des Techniques de l'Inra », la date de sa publication et son URL).

Bibliographie

Armenda S, Garrigues S, de la Guardia M (2008) Green analytical chemistry, Trends in Analytical Chemistry **27**: 497-511.

Arantes de Carvalho GG, Guerra MBB, Adame A, Nomura CS, Oliveira PV, Pereira de Carvalho HW, Santos Jr D, Nunes LC, Krug FJ (2018) Recent advances in LIBS and XRF for the analysis of plants, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **33**: 919-944.

Bosco GL (2013) Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers, Trends in Analytical Chemistry **45**: 121-134.

Garrigues S, de la Guardia M (2013) Non-invasive analysis of solid samples, Trends in Analytical Chemistry **43**: 161-173.

- Hänsch R, Mendel RR (2009) Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl)
Current Opinion in Plant Biology **12**: 259-266.
- Hoening M, Baeten H, Vanhentenrijk S, Vassileva E, Quevauviller Ph (1998) Critical discussion on the need for an
efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods,
Analytica Chimica Acta **358**: 85-94.
- Maathuis FJM (2009) Physiological functions of mineral macronutrients, *Current Opinion in Plant Biology* **12**: 250-
258.
- Margui E, Hidalgo M, Queralt I (2005) Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength
dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks, *Spectrochimica Acta B* **60**: 1363-
1372.
- Margui E, Queralt I, Hidalgo M (2009) Application of X-ray fluorescence to determination and quantitation of
metals in vegetal material, *Trends in Analytical Chemistry* **28**: 362-372.
- Palmer PT, Jacobs R, Baker PE, Ferguson K, Webber S (2009) Use of field-portable XRF analyzers for rapid
screening of toxic elements in FDA-regulated products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **57**: 2605-
2613.
- Rakovsky J, Cernak P, Musset O, Veis P (2014) A review of the development of portable laser induced
breakdown spectroscopy and its applications, *Spectrochimica Acta B* **101**: 269-287.
- Rouillon M, Taylor MP (2016) Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for
application in environmental contamination research? *Environmental Pollution* **214**: 255-264.
- Sitko R (2009) Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than infinite thickness: difficulties and
possibilities, *Spectrochimica Acta B* **64**: 1161-1172.
- Turner A, Poon H, Taylor A, Brown MT (2017) In situ determination of trace elements in *Fucus* Spp. By field-
portable-XRF, *Science of the Total Environment*, **593-594**: 227-235.
- Weindorf DC, Chakraborty S (2016) Portable X-ray Fluorescence spectrometry analysis of soils, *Methods of Soils
Analysis* **1**: 1-8.