

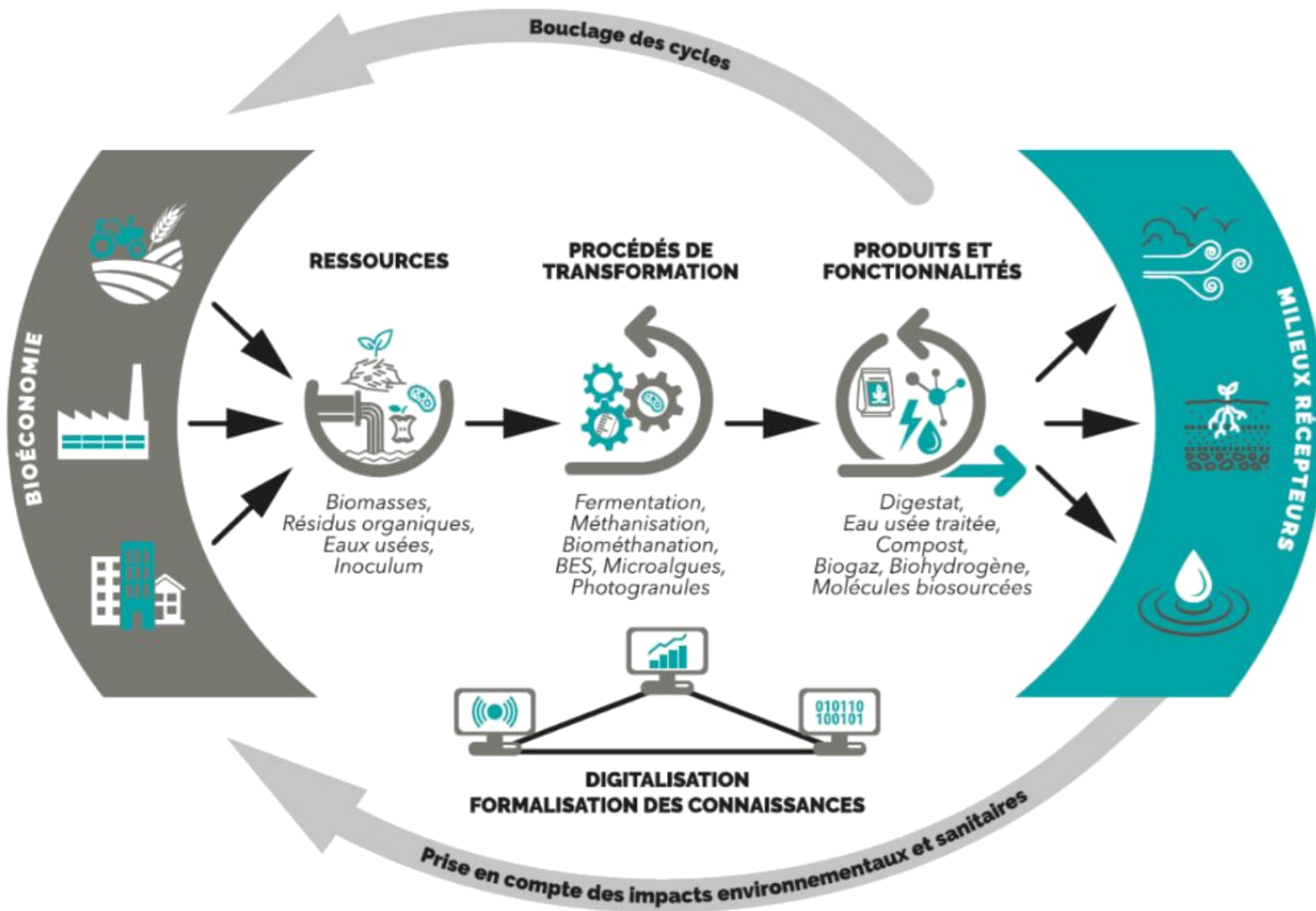
➤ Spectrométrie PIR et Chimiométrie au LBE

HélioSPIR - Narbonne
Vendredi 17 septembre 2021

*Eric Latrille
Virginie Rossard*



➤ Contexte



➤ PLAN

1. Comparaison de caractérisation spectroscopique PIR de déchets organiques dans le cadre de la méthanisation
2. Utilisation de la NIR pour la sélection variétale de sorgho (BFF)
3. Caractérisation des sols pour leur teneur en carbone organique et azote total (SpectraSol)





UR/0050

LABORATOIRE DE BIOTECHNOLOGIE
DE L'ENVIRONNEMENT [LBE]

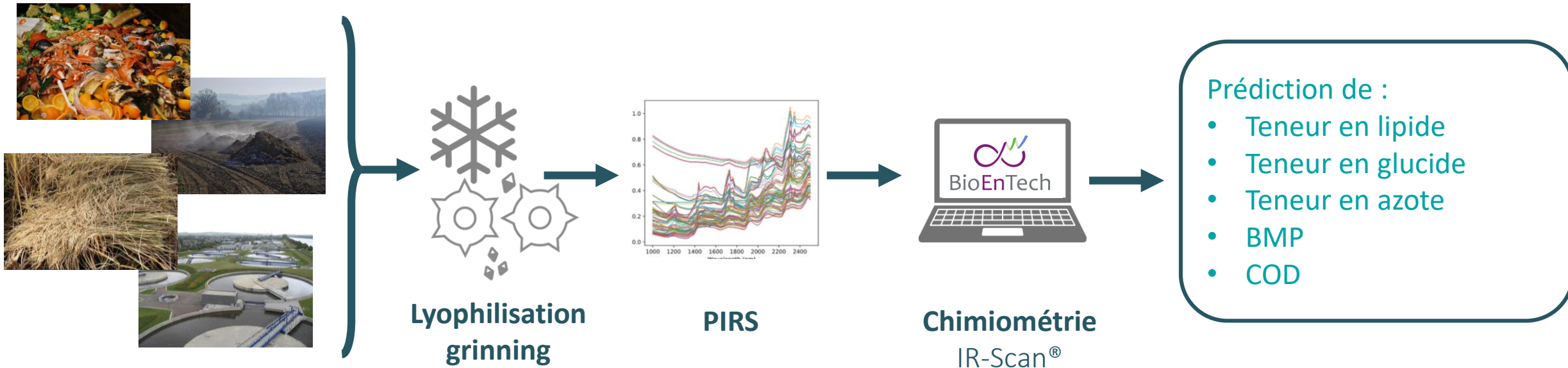
➤ Comparaison de caractérisation spectroscopique PIR de déchets organiques dans le cadre de la méthanisation

Margaud Pérémé – 10 Septembre 2020



> Contexte et état de l'art

Spectroscopie proche infrarouge (PIRS) pour la caractérisation des déchets organiques (1)



Lesteur, M et al. 2011. "First Step towards a Fast Analytical Method for the Determination of Biochemical Methane Potential of Solid Wastes by near Infrared Spectroscopy." *Bioresource Technology* 102 (3): 2280–88.

Charnier, C et al. 2016. "Fast Characterization of Solid Organic Waste Content with near Infrared Spectroscopy in Anaerobic Digestion." *Waste Management* 59: 140–48.

➤ Les systèmes optiques étudiés

33 échantillons d'origines diverses

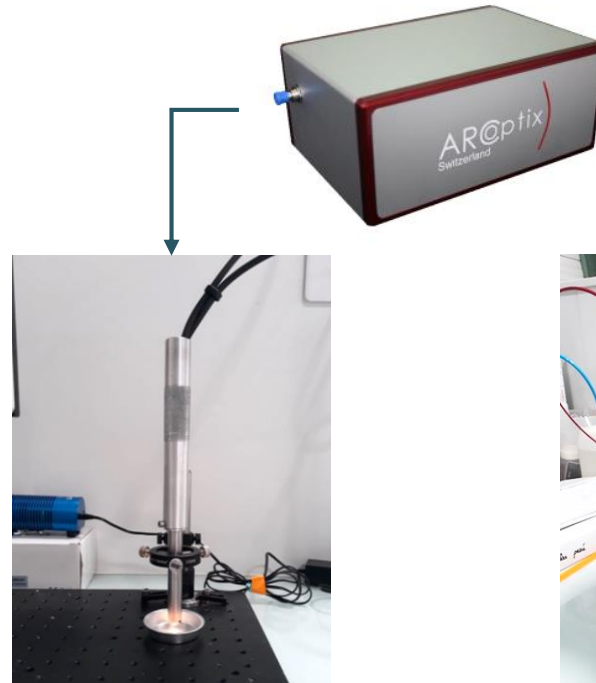
Mesure spectrale d'échantillons lyophilisés et frais
sur quatre systèmes optiques différents



Buchi NIRFlex N-500

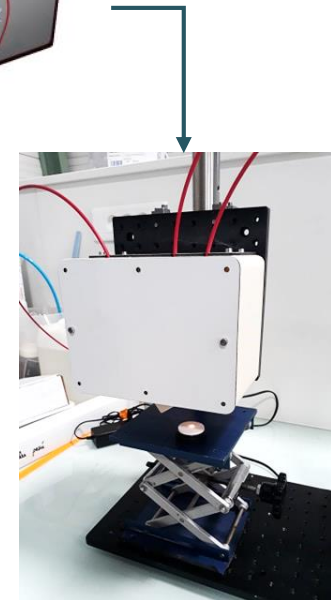
- 96 scans per sample on a rotatory cup
- Average step of 1 nm
- Range 1000 – 2500 nm
- About 45 000 €

INRAE

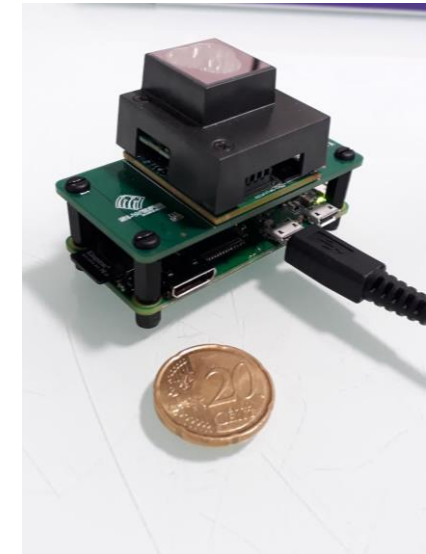


Immersed probe

- 10 scans per sample on a fixed point
- Average step of 5 nm
- Range of 900 – 2500 nm
- About 30 000 €



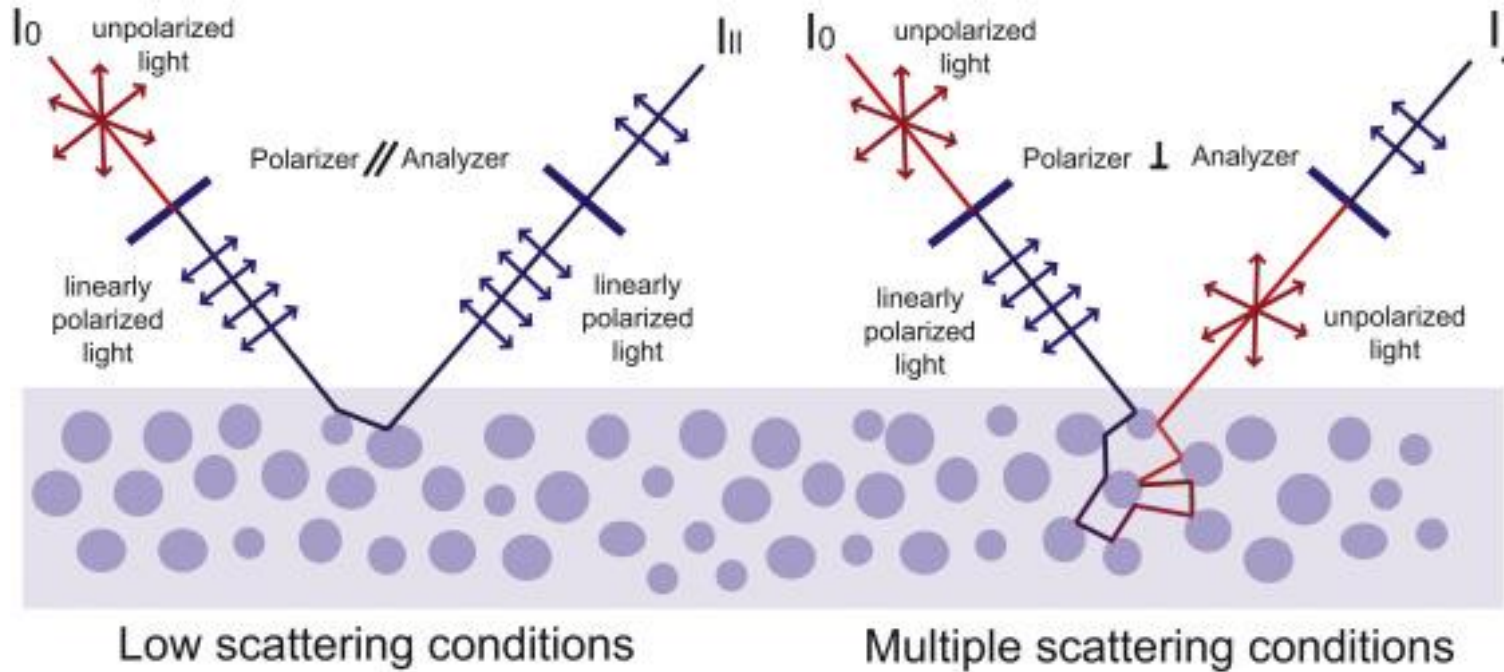
Polarized Light System (PoLiS)



Si-Ware's Neospectra Micro

- Scan time of 28 s
- Average step of 16 nm
- Range 1350 – 2500 nm
- 3 000 €

➤ Spectro PoLiS



$$R_{ss}(\lambda) = \frac{I_p(\lambda) - I_c(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

$$R_{ms}(\lambda) = \frac{2 * I_c(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

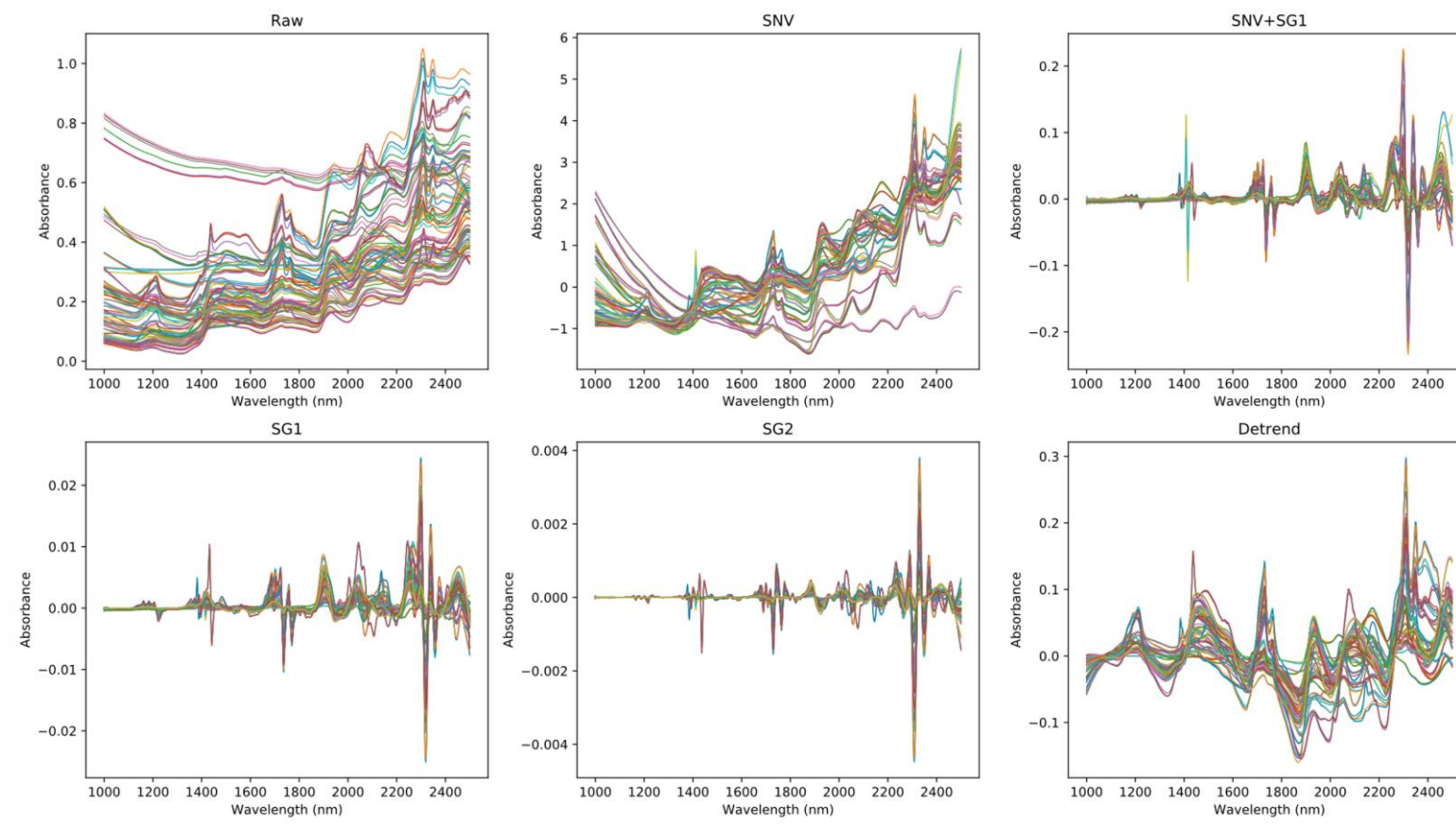
$$R_{bs}(\lambda) = \frac{I_p(\lambda) + I_c(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Gobrecht et al. 2016. "A New Optical Method Coupling Light Polarization and Vis-NIR Spectroscopy to Improve the Measurement of Soil Carbon Content." Soil and Tillage Research 155: 461–70.

➤ Chimiométrie pour la prédiction des paramètres

Prétraitement des spectres

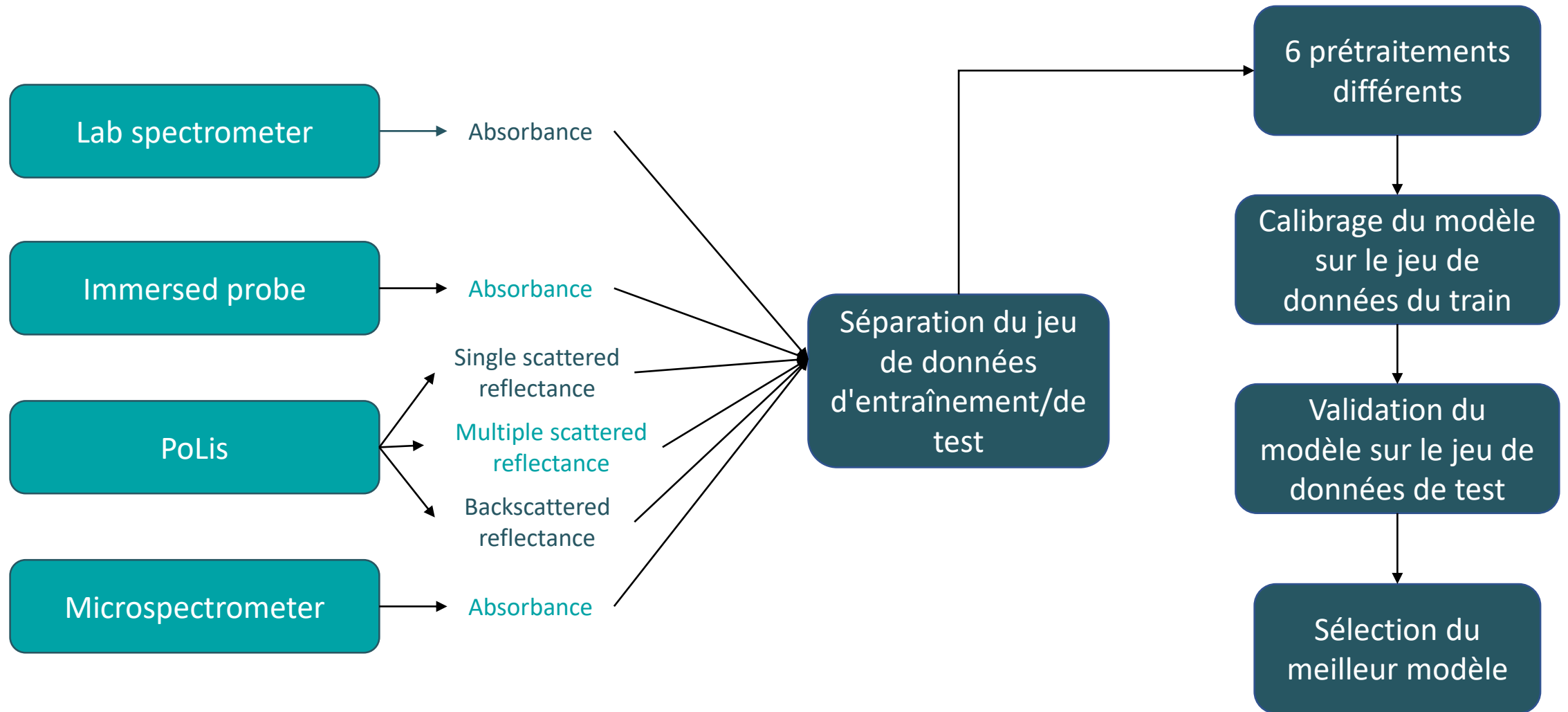
Effet du prétraitement sur les spectres du spectromètre de laboratoire



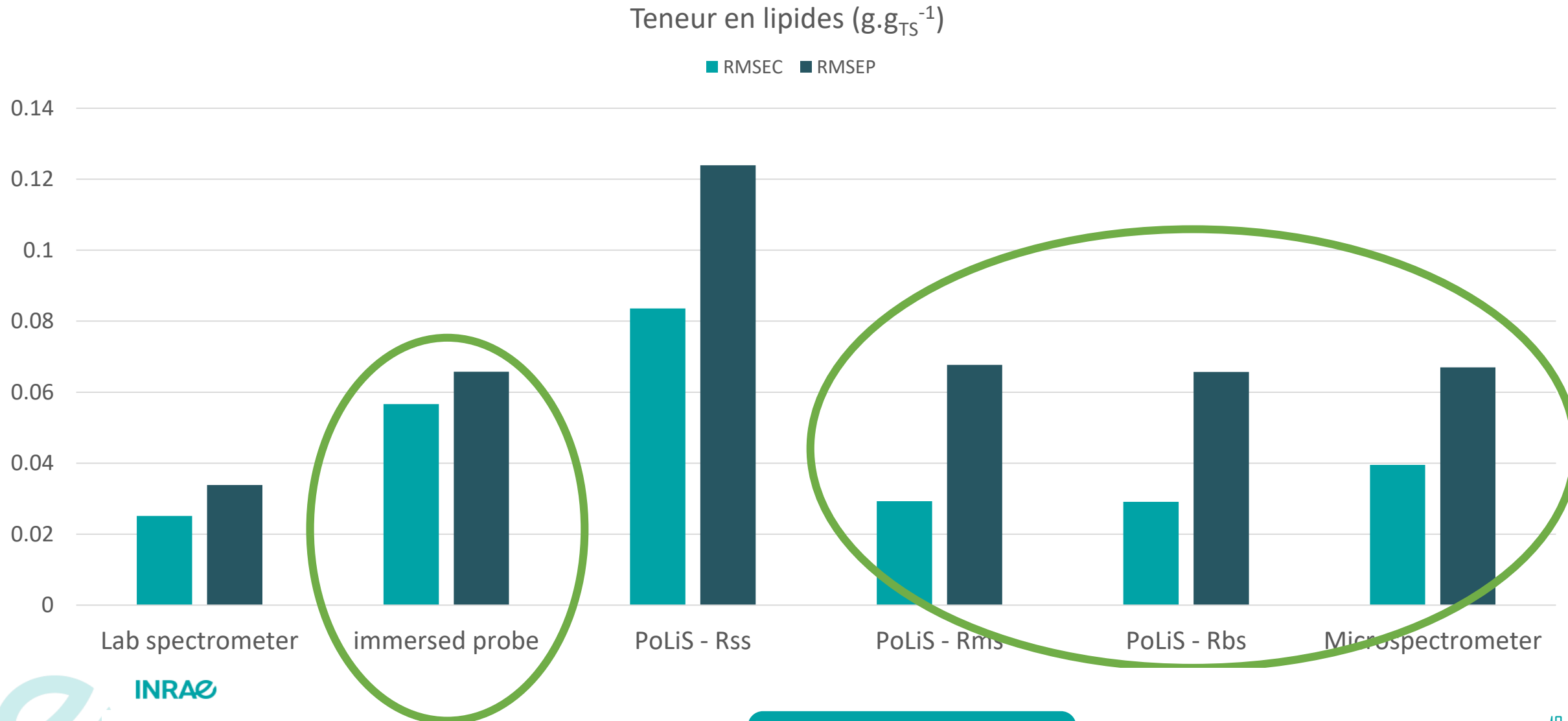
SNV : Standard Normal Variate

SG : Savitsky-Golay algorithm

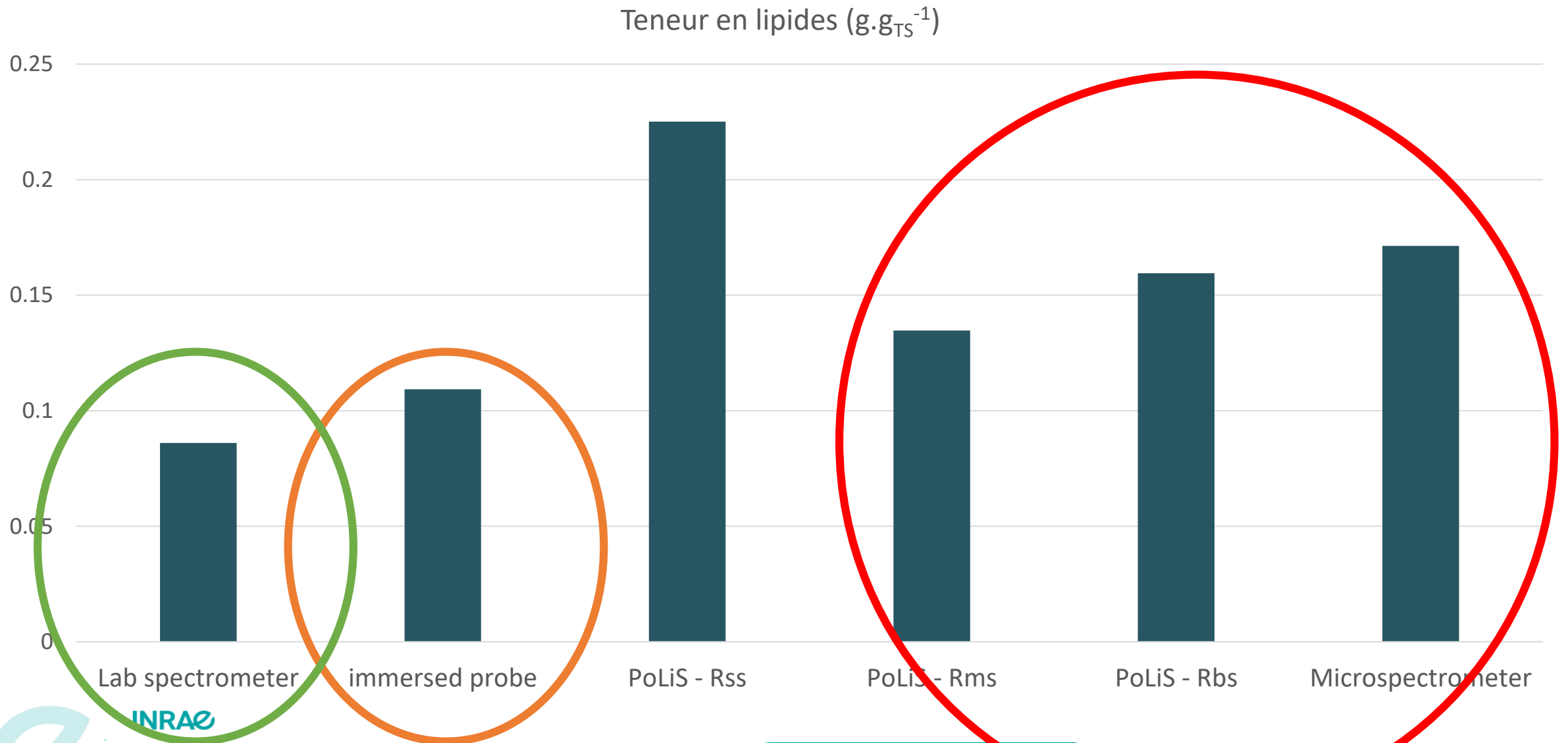
➤ Stratégie globale



➤ Modèles sélectionnés sur échantillons lyophilisés

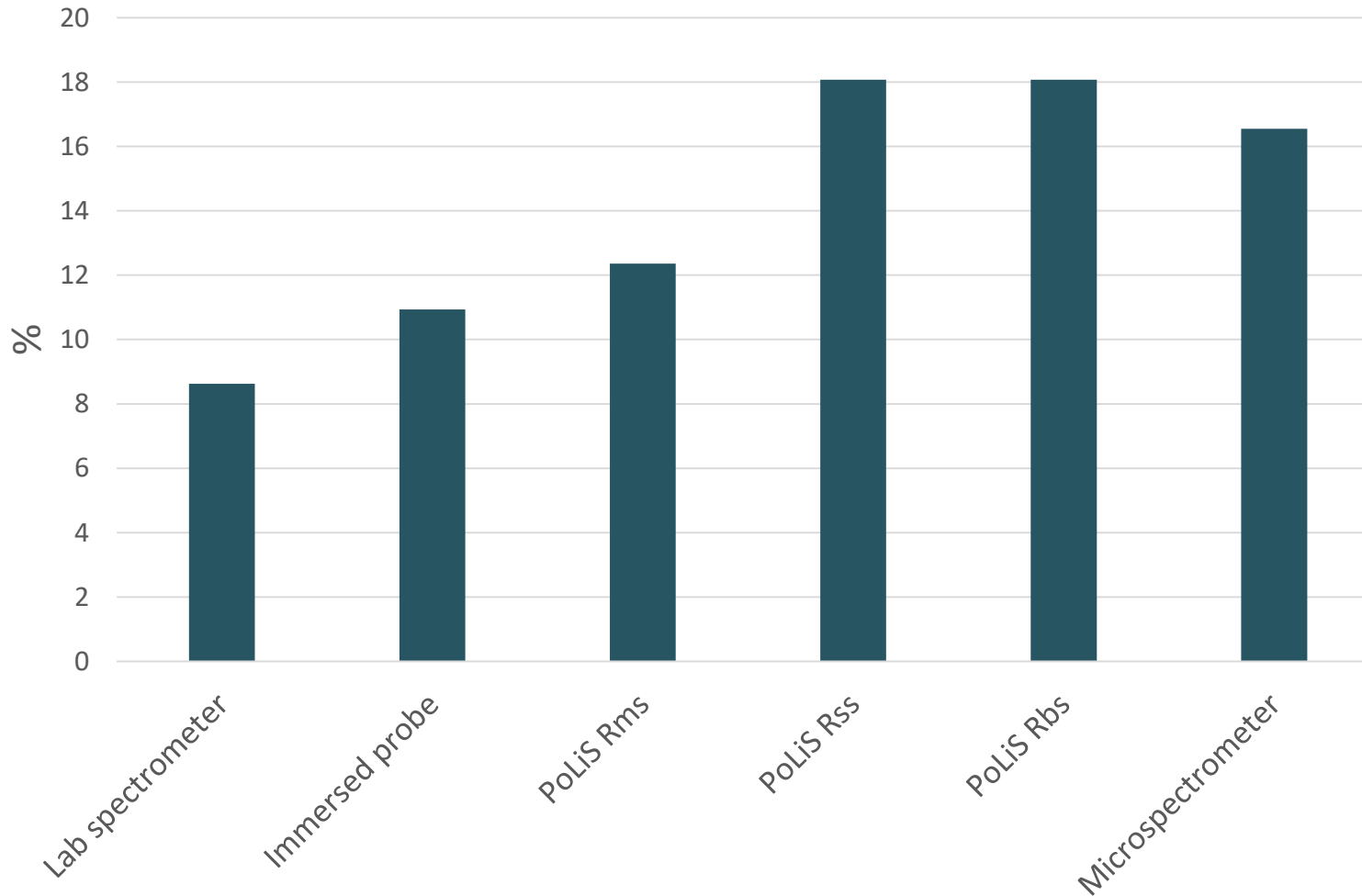


➤ Modèles sélectionnés sur échantillons frais



➤ Un paramètre intéressant : le pourcentage de matière sèche

RMSEP on dry matter percentage



- Facile à prévoir car c'est un paramètre lié à l'eau
- Résultats intéressants sur le spectromètre de laboratoire ainsi que sur la sonde immergée et le PoLiS
- Le microspectromètre manque de résolution pour fournir de bons modèles de prédiction sur des échantillons frais

➤ Utilisation de la NIR pour la sélection variétale de sorgho (BFF)

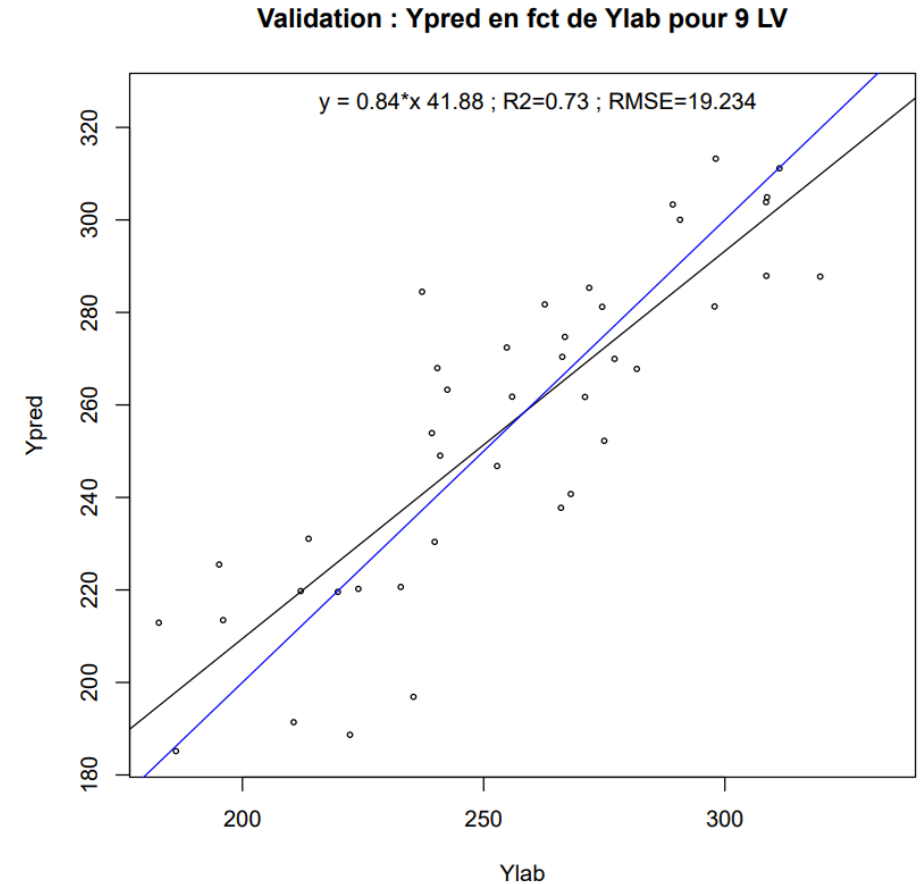
Hélène Carrère, Eric Latrille, Virginie Rossard, Céline Chauvergne

➤ Modèle BMP sorgho

- **Étape 1 :**
 - Modèle d'évaluation : Division des 157 échantillons en jeu de calibration et jeu de validation (Aléatoire, 25%)
 - Modèle final : avec les 157 échantillons
- **Étape 2 :** Prétraitement des spectres :
 - passage en absorbance et nm
 - élimination $\lambda < 1150$ nm
 - SG1 (Savitzky-Golay) : w=9, degré=3
 - SNV (Standard Normal Variate)
- **Étape 3 :**

PLSR (NIPALS, k-bloc cross validation with 10 repetitions , 4 blocs)
- **Étape 4 :**

Application du modèle au jeu de validation



> Echantillons

Code Produit	Produit	Type	Granulo	Présentation	Teneur en eau théorique	Nb éch.
IGN	Igname	Farine	<0.2mm	tubes	4-7%	10
SOG	Sorgho	Grains	2 à 3 mm	sachets plastiques	8-10%	10
SOT	Tige de sorgho	Poudre	1 mm	sachets plastiques		10
MAN	Manioc	Farine	~0.1 mm	sac en plastique	Inconnue	10
SCE	Fourrage/SPAI/Aliment/Fèces	Poudre	variable	Coupelle scellées		26

Total : 66

Commentaires

2 cellules disponibles engendre 2 répétitions sur chacune d'entre elles

1 cellule disponible engendre 4 répétitions sur celle ci

Dimensions des cellules

Cellules scellées et autres Disque de diamètre 5cm Epaisseur échantillon 3 à 5mm

Fenêtre de mesure des cellules

Cellules scellées Disque de diamètre 3,6cm

Cellules autres (ign,man,sot,sog) Disque de diamètre 3,4cm

Cellules avec réducteur Disque de diamètre 2,8cm

➤ Modalités des appareils

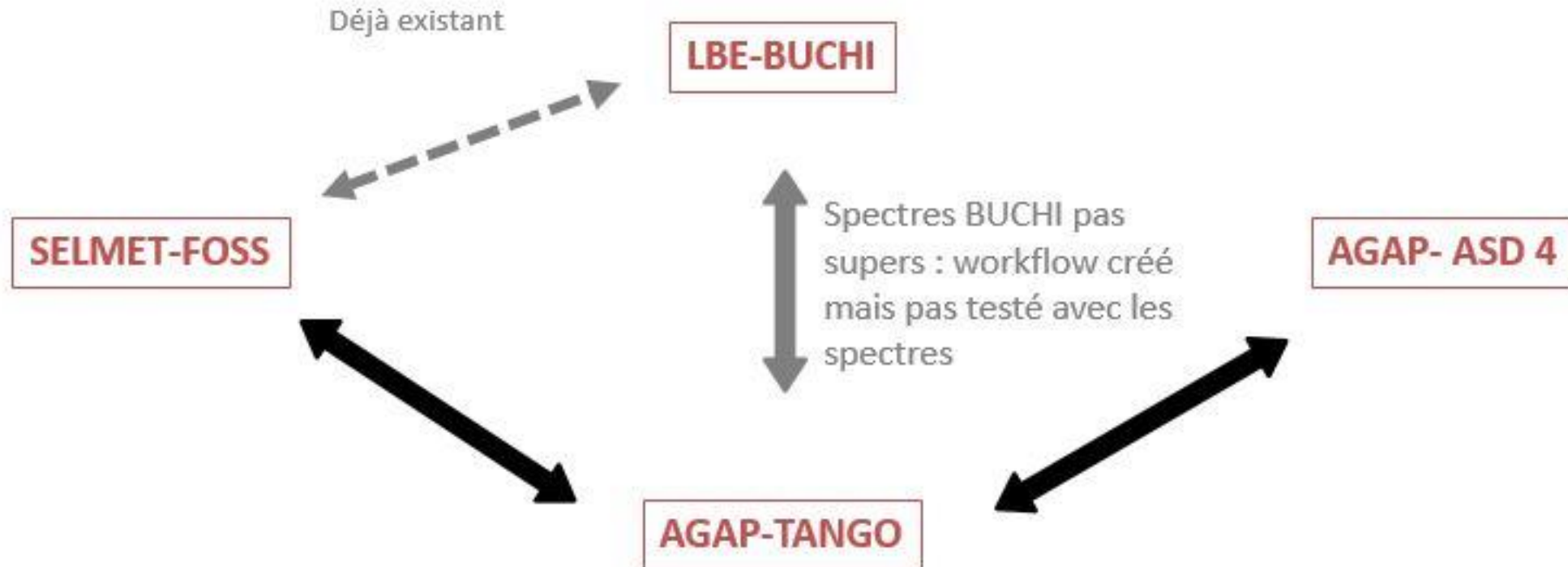
Partenaire	Constructeur	Modèle	Unité	Modalité	Gamme	Résolution	Prise d'échantillons
AGAP	Bruker	TANGO	cm ⁻¹	absorbance	11540 – 3948 cm ⁻¹	4	Coupelle FOSS
AGAP	ASD	LabSpec 4	nm	absorbance	350 – 2500 nm	1	Coupelle FOSS
SELMET	FOSS	NIRSystems 5000	nm	absorbance	1100 – 2498 nm	2	Coupelle FOSS
LBE	BUCHI	NIRFlexN500	cm ⁻¹	reflectance	10000 - 4000 cm ⁻¹	4	Coupelle FOSS

Modifications des spectres à apporter :

- Changement d'unité et changement de modalité
- Découpage du spectre pour avoir les gammes souhaitées

➤ CREATION DES MODELES DE TRANSFERT

6 modèles de transferts créés

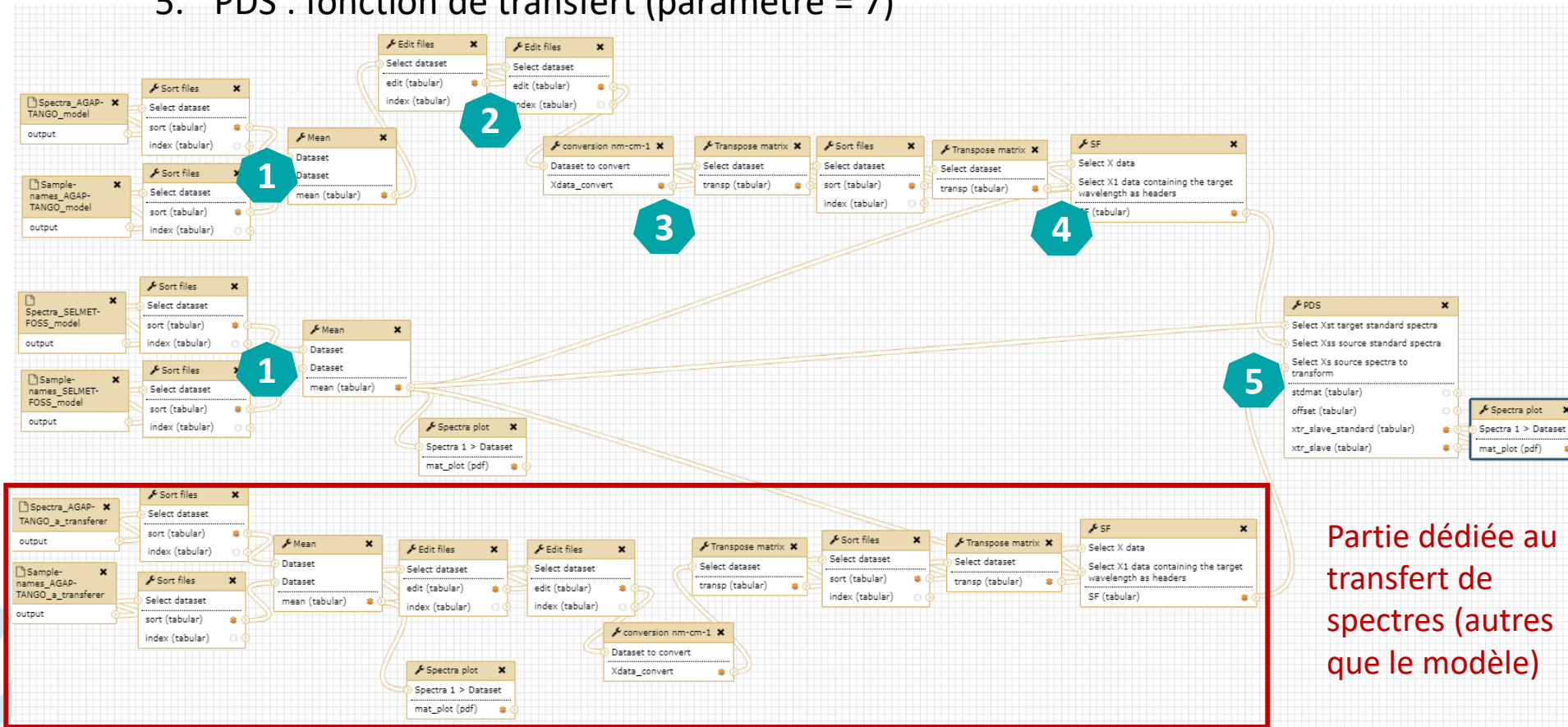


Détails de deux exemples dans la suite ➤

➤ CREATION DES MODELES DE TRANSFERT

Transfert du AGAP-TANGO vers SELMET-FOSS

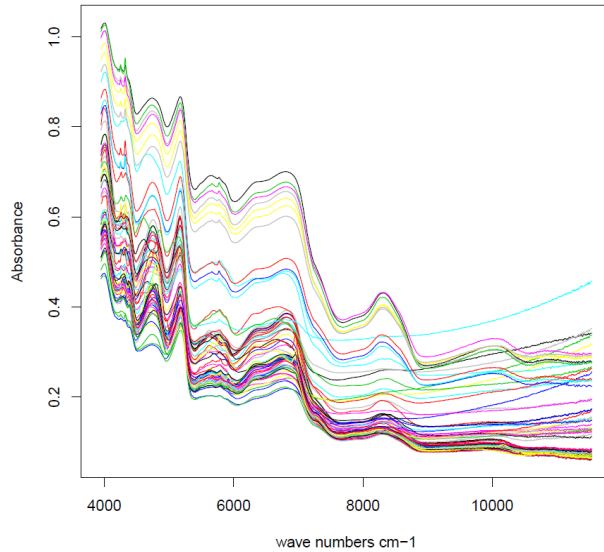
1. Moyenne des spectres : un spectre par échantillon
2. Découpe du spectre : on coupe les spectres TANGO pour avoir la même gamme que FOSS
3. Changement d'unité (cm^{-1} vers nm)
4. Simulfilter : interpolation longueurs d'onde
5. PDS : fonction de transfert (paramètre = 7)



➤ CREATION DES MODELES DE TRANSFERT

Transfert du AGAP-TANGO vers SELMET-FOSS

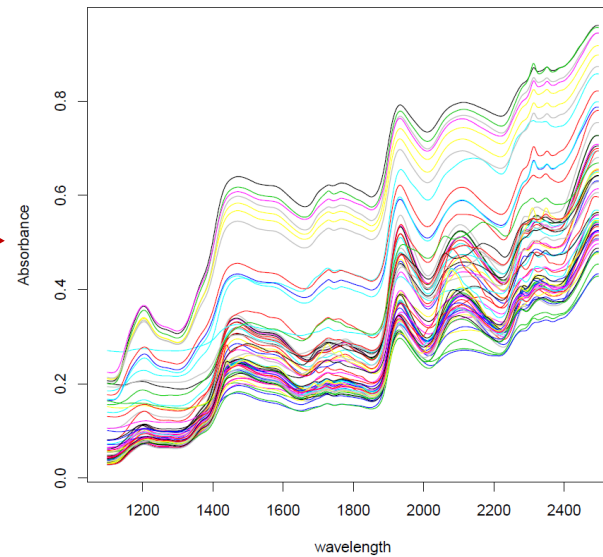
Spectra_AGAP-TANGO_model



Transfert



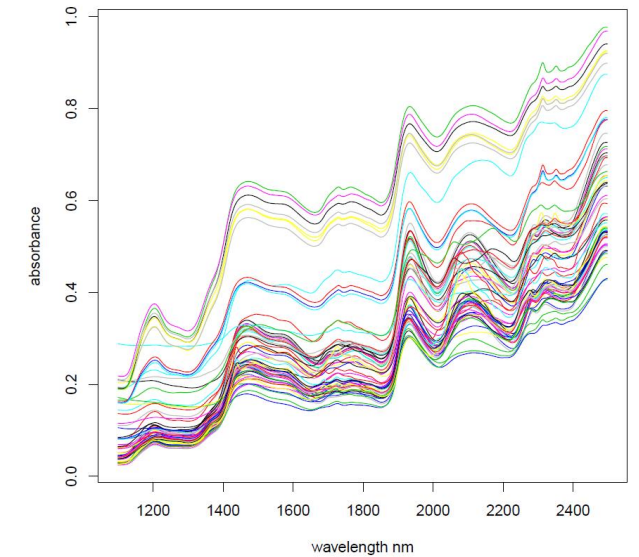
Spectra_AGAP-TANGO_transfere



Spectres
identiques



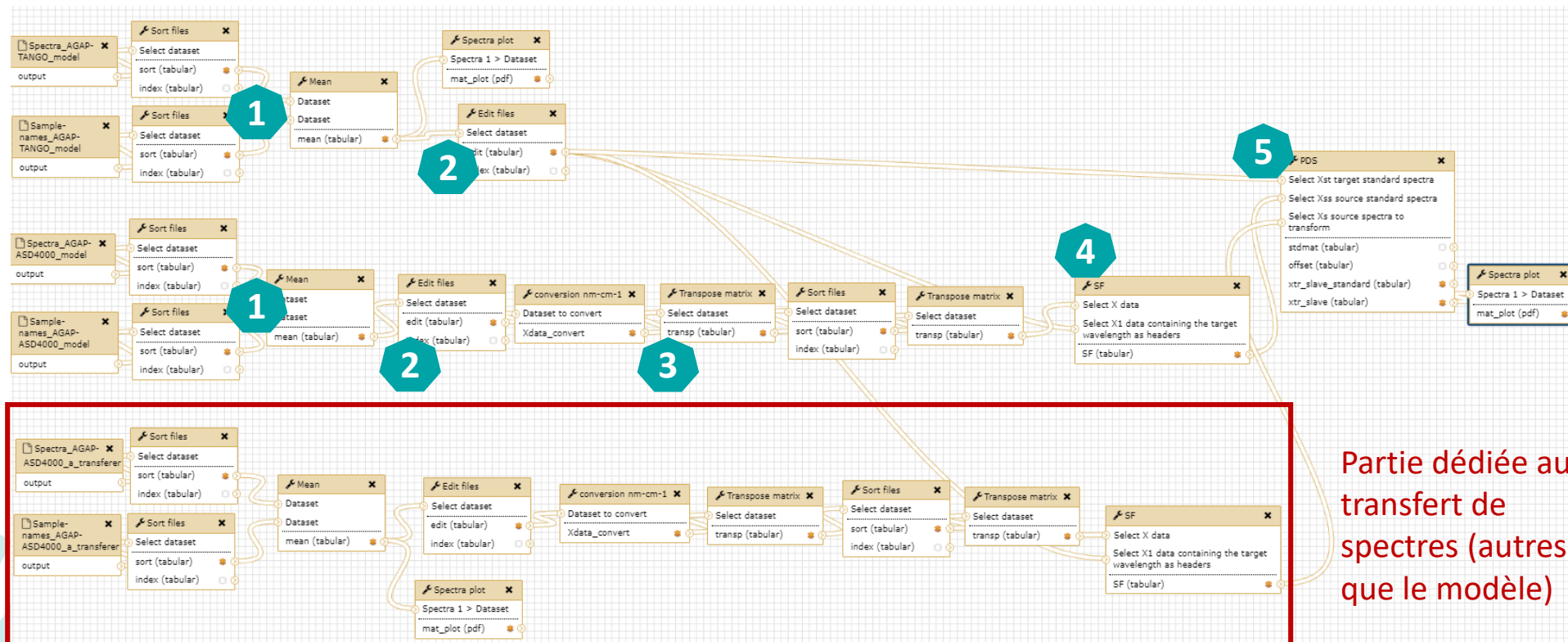
Spectra_SELMET-FOSS_model



➤ CREATION DES MODELES DE TRANSFERT

Transfert du AGAP-ASD vers AGAP-TANGO

1. Moyenne des spectres : un spectre par échantillon
2. Découpe du spectre : on coupe les spectres TANGO pour avoir la même gamme que FOSS
3. Changement d'unité (nm vers cm^{-1})
4. Simulfilter : interpolation longueurs d'onde
5. PDS : fonction de transfert (paramètre = 7)

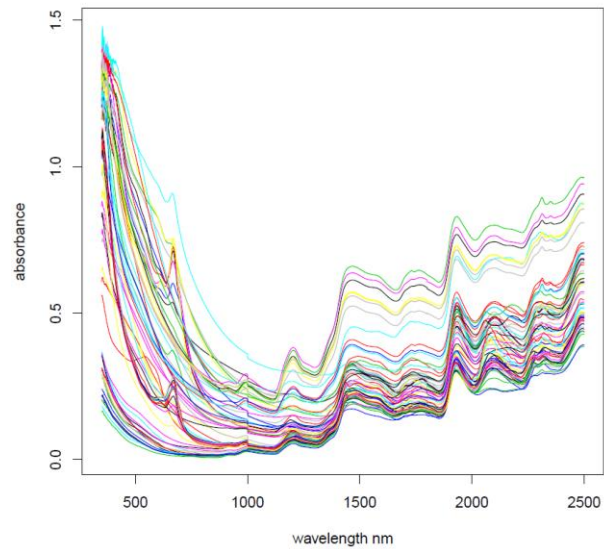


Partie dédiée au transfert de spectres (autres que le modèle)

➤ CREATION DES MODELES DE TRANSFERT

Transfert du AGAP-ASD vers AGAP-TANGO

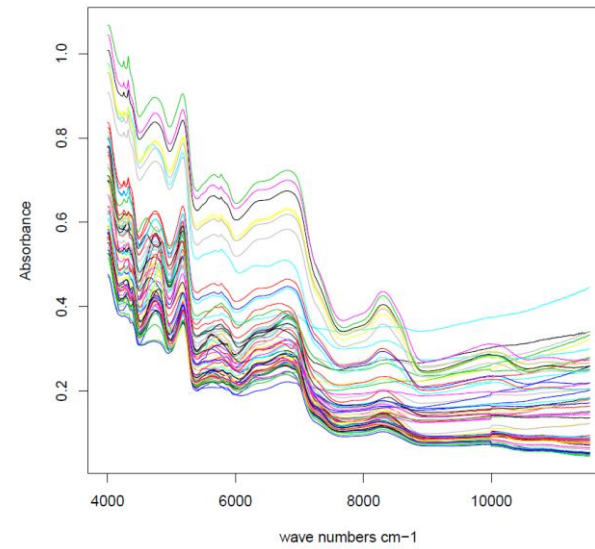
Spectra_AGAP-ASD4000_model



Transfert



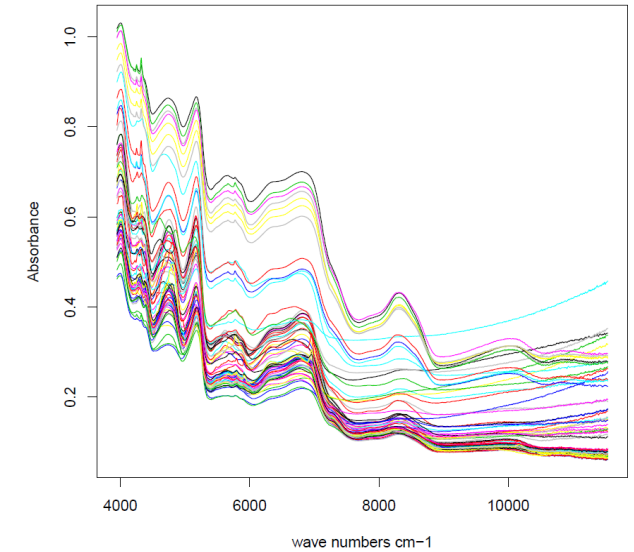
Spectra_AGAP-ASD4000_transfere



Spectres
identiques



Spectra_AGAP-TANGO_model

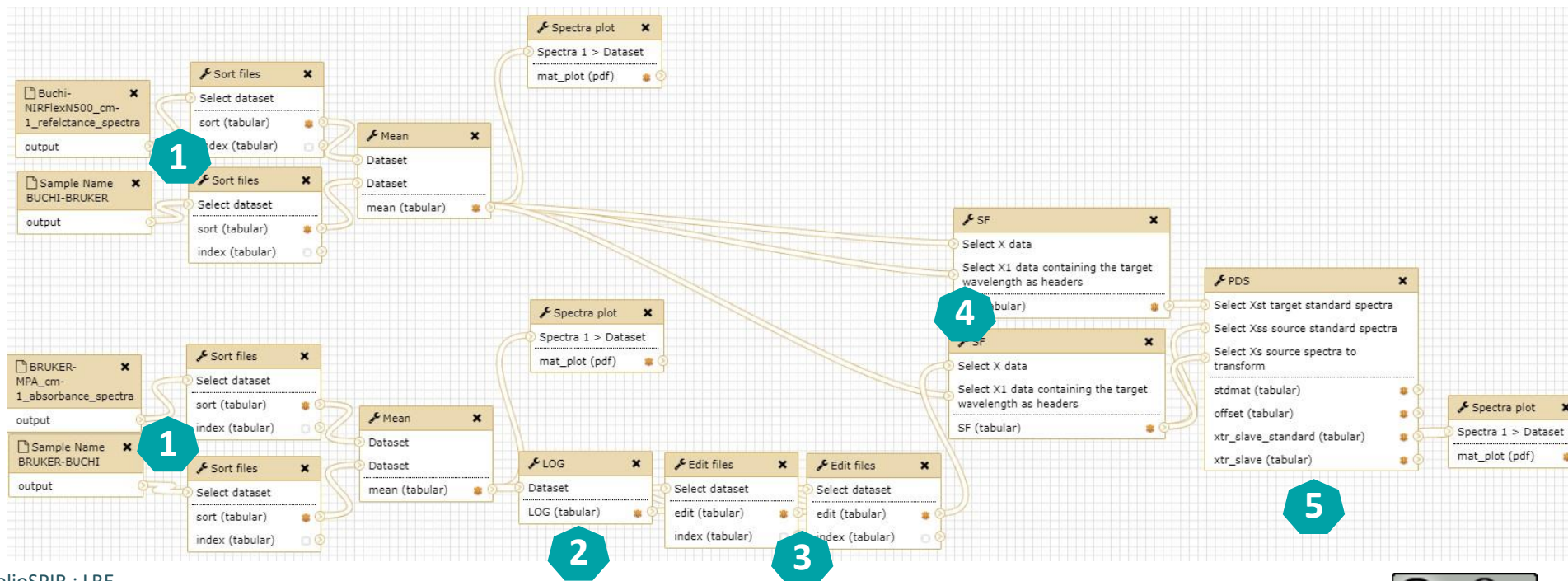


➤ CREATION DES MODELES DE TRANSFERT

Euralis

Transfert du Bruker-MPA vers Buchi

1. Moyenne des spectres
2. Passage en réflectance (10^{-x})
3. Découpe du spectre (on garde 4000 cm^{-1} à 10000 cm^{-1})
4. Simulfilter : interpolation des nombres d'ondes (cm^{-1})
5. PDS : transfert (paramètre 7)

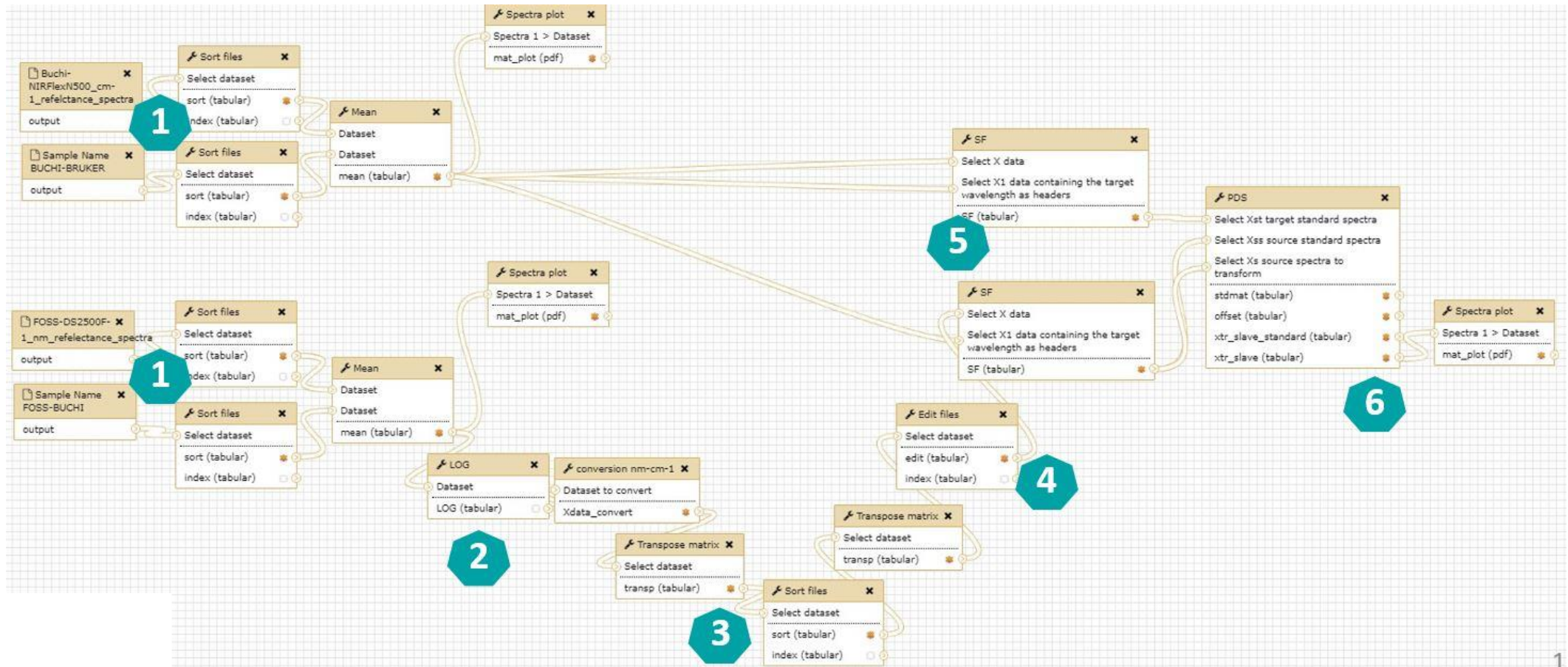


➤ CREATION DES MODELES DE TRANSFERT

RAGT

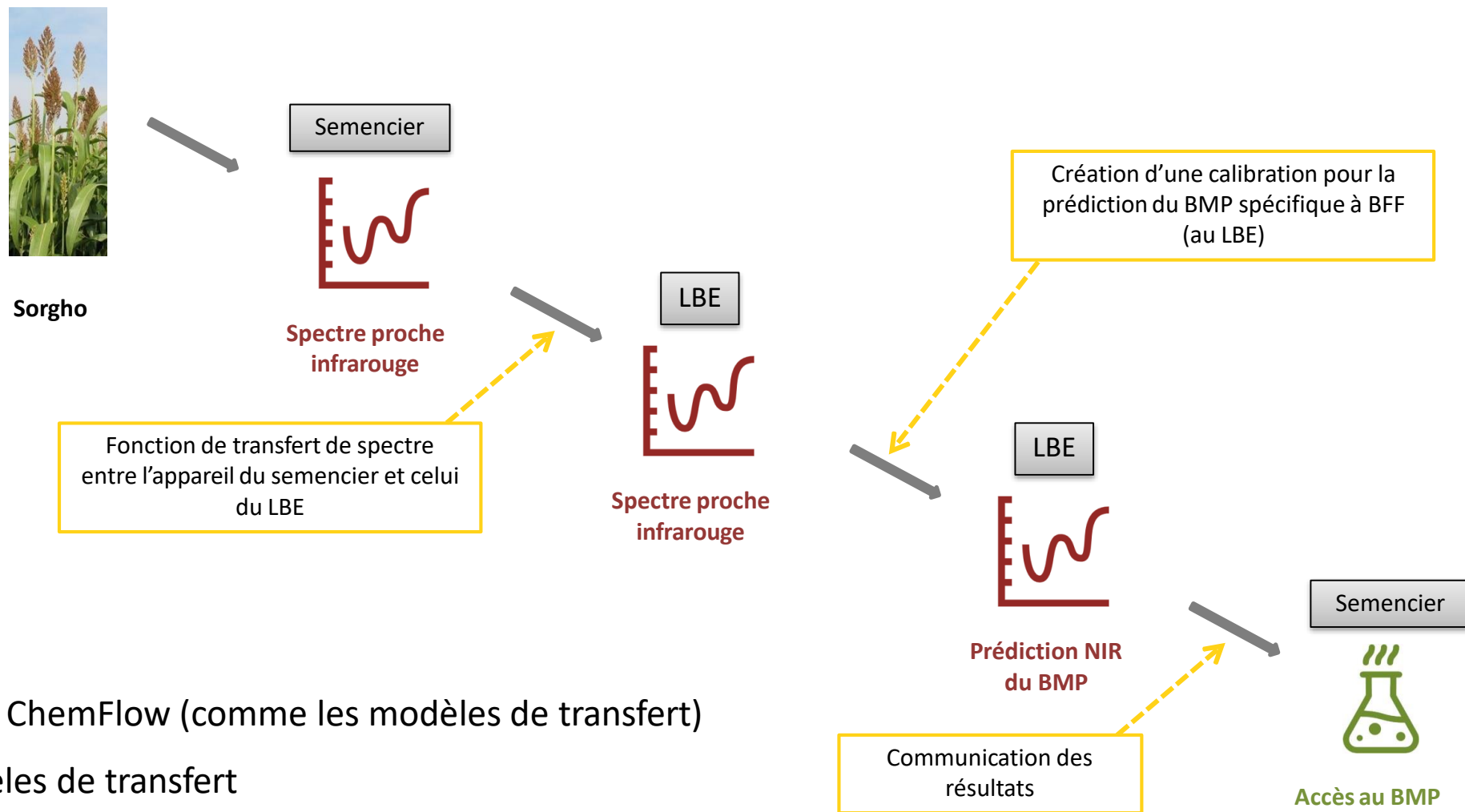
Transfert du **Foss-DS2500F** vers **Buchi**

1. Moyenne des spectres
2. Passage en réflectance
3. Passage en cm^{-1}
4. Découpe du spectre (on garde 4000 cm^{-1} à 10000 cm^{-1})
5. Simulfilter : interpolation des nombres d'ondes (cm^{-1})
6. PDS : transfert (paramètre 7)



> Bilan

Objectifs



- → aujourd'hui sur ChemFlow (comme les modèles de transfert)
- Partage des modèles de transfert

Dataverse institutionnel

<https://data.inrae.fr/dataverse/chemometrics>

1er dataset avec seulement les spectres : <https://doi.org/10.15454/Z9RW2M>

2eme dataset avec les modèles de transfert et la division jeu de construction / jeu de calibration : <https://doi.org/10.15454/XFTLV4>

Zenodo : <https://doi.org/10.15454/XFTLV4>

- Spectres brutes (FOSS, BUCHI et ANTARIS)
- historique Chemflow (7.zip)
- « read_me_data » : explication de l'historique ChemFlow
- Matrice de transfert

Datapaper sur data in brief : <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106264>

INRAE



Pari Scientifique : SpectraSol 2017-2019

Evaluation des performances de méthodes chimiométriques pour caractériser les sols pour leur teneur en carbone organique et azote total à partir de mesures spectrales visible-proche infrarouge acquises au laboratoire et au champ

Marie-Noël Mistou, Agronomie, Grignon

Eric Latrille, UR LBE, Narbonne

INRAE

HelioSPIR : LBE

17 septembre 2021 / Eric Latrille & Virginie Rossard



➤ Pari scientifique inter-unités

Objectifs :

- **Fédérer une communauté d'utilisateurs autour d'un projet centré sur l'utilisation des nouvelles méthodes qui combinent la spectrométrie vis-PIR et la chimiométrie pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols**
- **Constituer un jeu de données commun de spectres vis-PIR d'échantillons de sols des expérimentations Inrae**
- **Monter en compétences dans la maîtrise de la technologie de spectrométrie vis-PIR appliquée aux sols et des méthodes de chimiométrie au travers d'outils d'analyse et de modélisation communs**

➤ **Projet inter-unités**

- *LAS : Amandine Etayo, Nicolas Proix, Etienne Lamy*
- *UMR SAS, INRAE, Institut Agro - Agrocampus Ouest : Youssef Fouad, Pascal Pichelin, Fabien Goge*
- *UMR ECOSYS : Jeanne-Chantal Thoisy, Cyril Girardin*
- *UMR EMMAH : Claude Doussan*
- *UE DIASCOPE : Brigitte Montegano, Pascal Sartre*
- *UE Auzeville : André Gavaland*
- *UE Ferlus : Sandra Novak, Stéphanie Mahieu*
- *UR LBE : Virginie Rossard, Julie Jimenez, Eric Latrille*
- *Agronomie, Grignon pour le réseau CAREX : Marie-Noël Mistou*

➤ **Experts externes**

- *Bernard Barthès (Eco&Sols, IRD), Mathieu Lesnoff (SELMET, Cirad) , Jean-Michel Roger (UMR ITPA, Inrae), Emmanuelle Vaudour (Ecosys, INRAE)*



➤ Objectifs spécifiques

- Prédire, avec une bonne précision, les teneurs en C organique et en N total des sols à partir de mesures Nirs mesurées **en laboratoire et au champ**
- Qualifier l'hétérogénéité spatiale des teneurs en Corg et Ntot des parcelles expérimentales (accéder à des calcul de stocks)
- Mise au point de méthodes de pré traitement des spectres
- Elaboration de modèles chimiométriques de prédiction des valeurs de Corg et Ntot
- Aborder l'utilisation de méthodes de data mining pour le traitement des spectres de sols

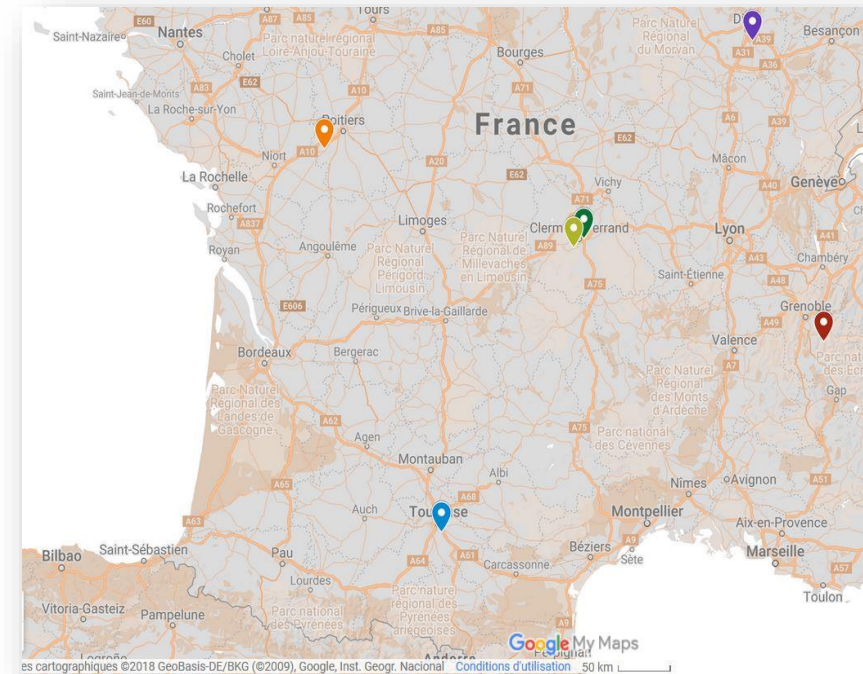
➤ Les échantillons

➤ 1036 échantillons

➤ 5 sites français du réseau CAREX + données fournies par

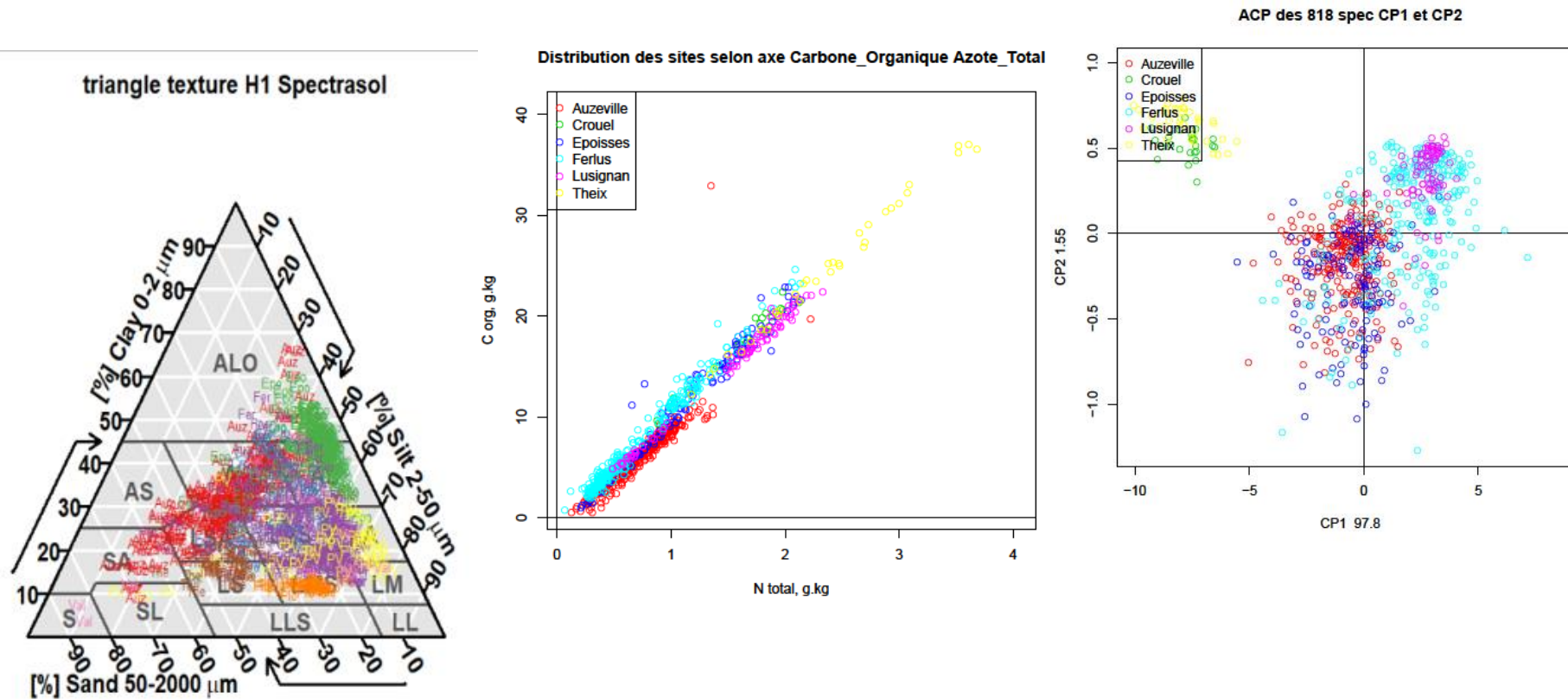
Sites	Nb <u>ech</u>
 Auzeville-Tolosane	337
 Isère	48
 Époisses	158
 Lusignan	352
 Crouel  Theix } Clermont -Ferrand	141

2018 : ajout des échantillons de la Plaine de Versailles (99)
2018/19 : Echantillons BIPEA (validation interlaboratoires.15)
2020 : ajout des échantillons de Ploudaniel (CAREX : 40)

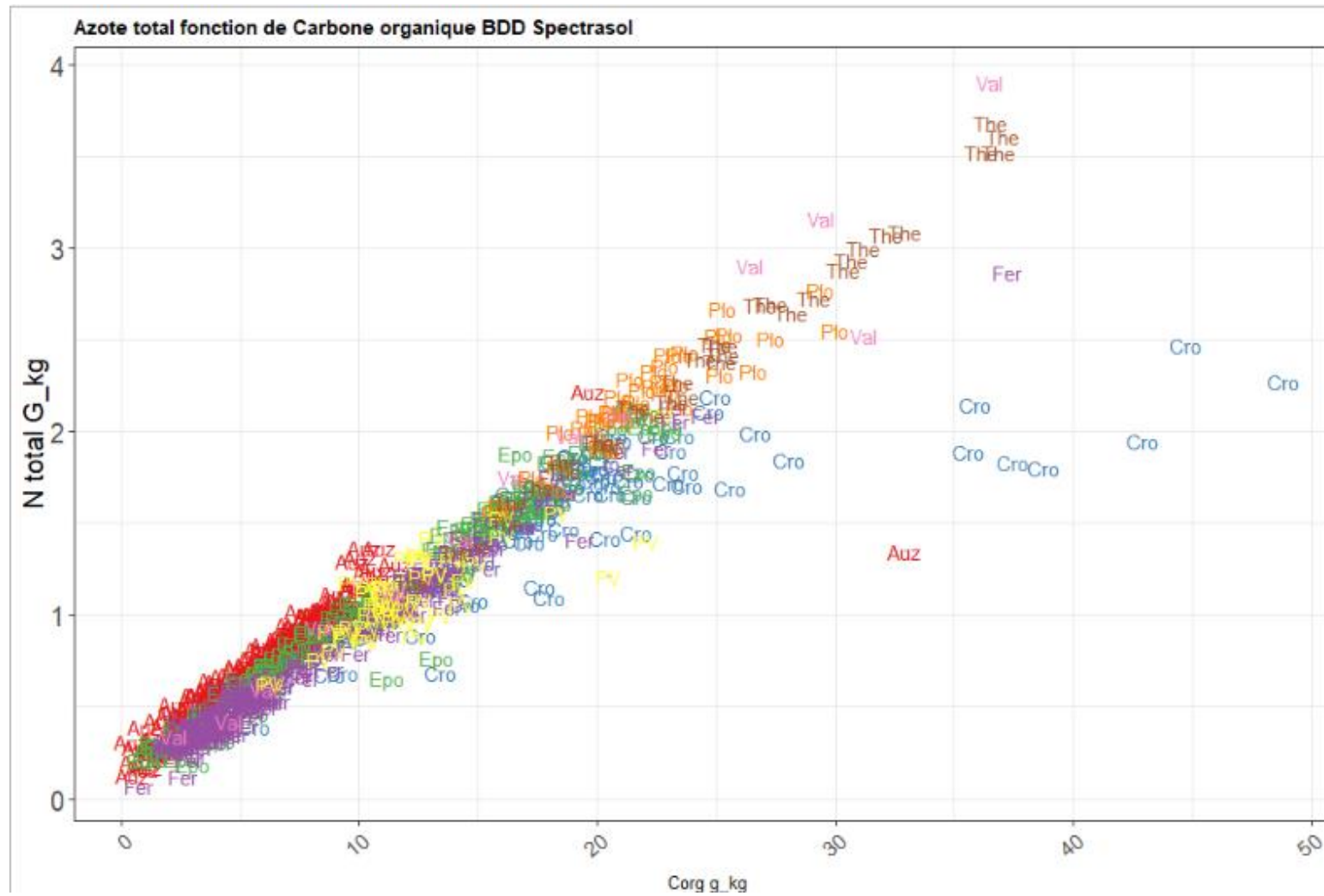


➤ Spectres IR Labo

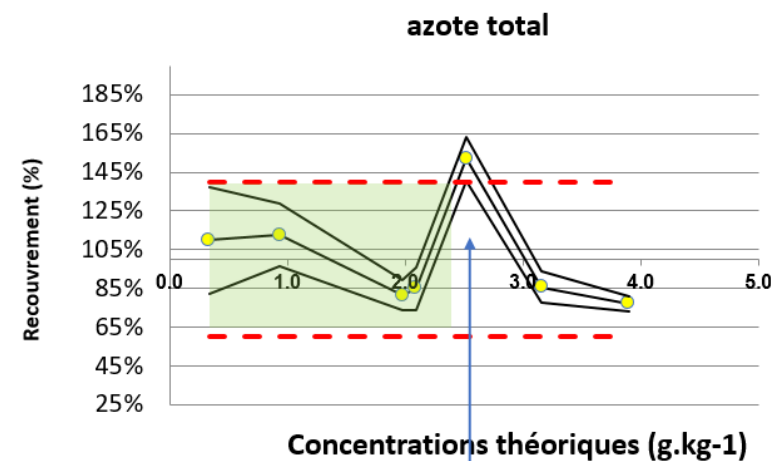
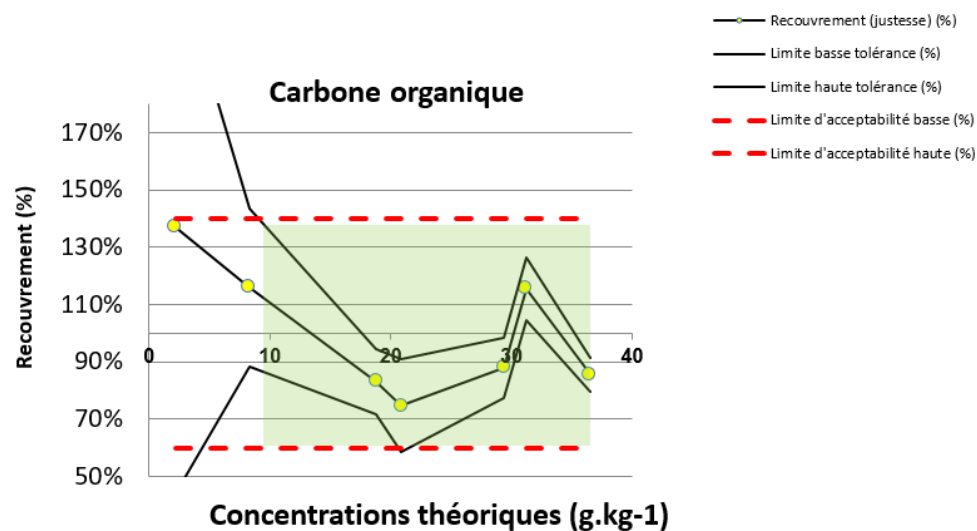
C/N des sites Carex dont EPOISSES, ACP des Spectres NIRS et Triangle textural



Ntot vs Corg pour l'ensemble de la base , par site



➤ Validation à l'aide du profil d'exactitude



num_ech	N_total g kg-1	Corg g kg-1	Argile g kg-1	limons g kg-1	sables g kg-1	Incertitude Ntotal	Incertitude Corg	C_total g kg-1	CsurN
BIPEA_01_2013	0.34	2.2	244	641	116	0.027	0.2536	2.224	6.47
BIPEA_03_2013	0.94	8.3	164	770	65	0.057	0.5658	8.372	8.82
BIPEA_10_2012	1.98	18.8	323	509	167	0.109	1.0836	18.824	9.49
BIPEA_04_2014	2.09	20.9	148	697	154	0.1145	1.185	20.9	10
BIPEA_12_2016	3.16	29.4	465	578	120	0.168	1.628	29.52	9.3
BIPEA_02_2012	2.52	31.2	412	334	251	0.136	2.1932	34.488	12.38
BIPEA_02_2010	3.9	36.5	252	550	192	0.205	2.982	43.28	9.35



UR10050

LABORATOIRE DE BIOTECHNOLOGIE
DE L'ENVIRONNEMENT [LBE]

➤ Spectrométrie PIR et Chimiométrie au LBE

Merci de votre attention



HelioSPIR : LBE

17 septembre 2021 / Eric Latrille & Virginie Rossard

