

# EDS OU WDS ? AVEC OU SANS TÉMOINS ? QUELLE MÉTHODE POUR QUEL BESOIN EN MICROANALYSE ? UNE ÉTUDE PRATIQUE

Guillaume WILLE<sup>1\*</sup>, Fabrice GASLAIN<sup>2</sup>, Ida DI CARLO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> BRGM, 3 avenue Claude Guillemin - BP36009, 45060 ORLEANS Cedex 2

<sup>2</sup> Mines Paristech 63 - 65 rue Henri-Auguste Desbrières, BP 87, 91003 Évry cedex

<sup>3</sup> Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, 1A Rue de la Férollerie - CS 20066 - 45071 Orléans Cedex 2

\* [g.wille@brgm.fr](mailto:g.wille@brgm.fr)

# EDS OU WDS ? AVEC OU SANS TÉMOINS ?

“JE NE SUIS NI POUR, NI CONTRE,  
BIEN AU CONTRAIRE!”

COLUCHE



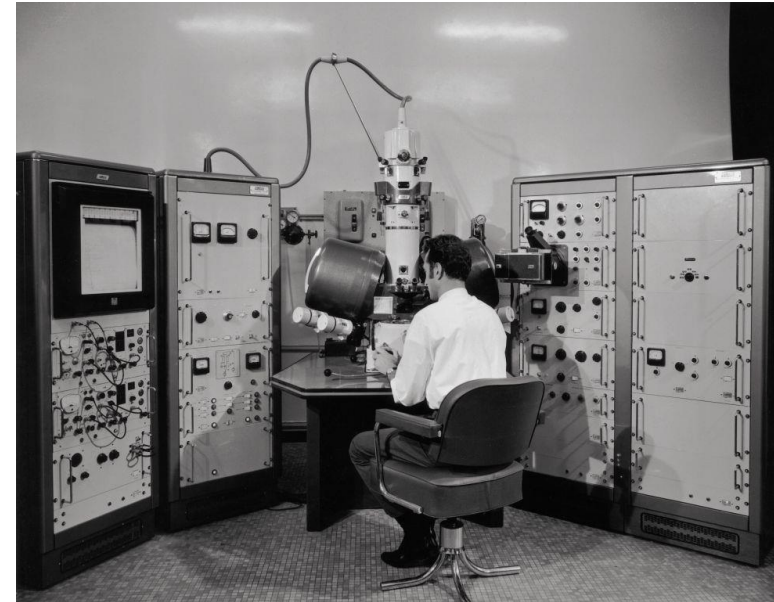
Geoscience for a sustainable Earth

**brgm**

*Givre sur une surface  
métallique froide  
G. Wille, BRGM*

# Pourquoi doit-on faire un choix ?

EDS sans témoin, EDS avec témoin, WDS, Microsonde électronique



J'ai un bel appareil dans mon labo,  
pourquoi devrais-je en utiliser un autre  
pour faire cette analyse?

# On entend tout et son contraire

Pour les traces et les légers, rien ne vaut la microsonde

L'EDS c'est plus rapide, le WDS c'est plus précis

La quanti EDS sans témoins, c'est une perte de temps

le WDS a une meilleure résolution que l'EDS

La microsonde électronique est le top

la quanti EDS sans témoin, c'est approximatif

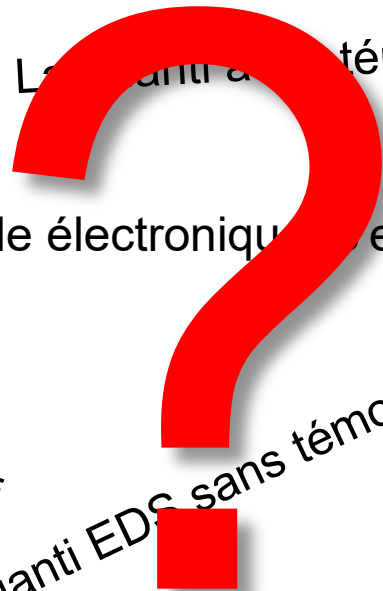
la quanti EDS sans témoin, ça marche aussi bien

Une microsonde, il faut être un expert

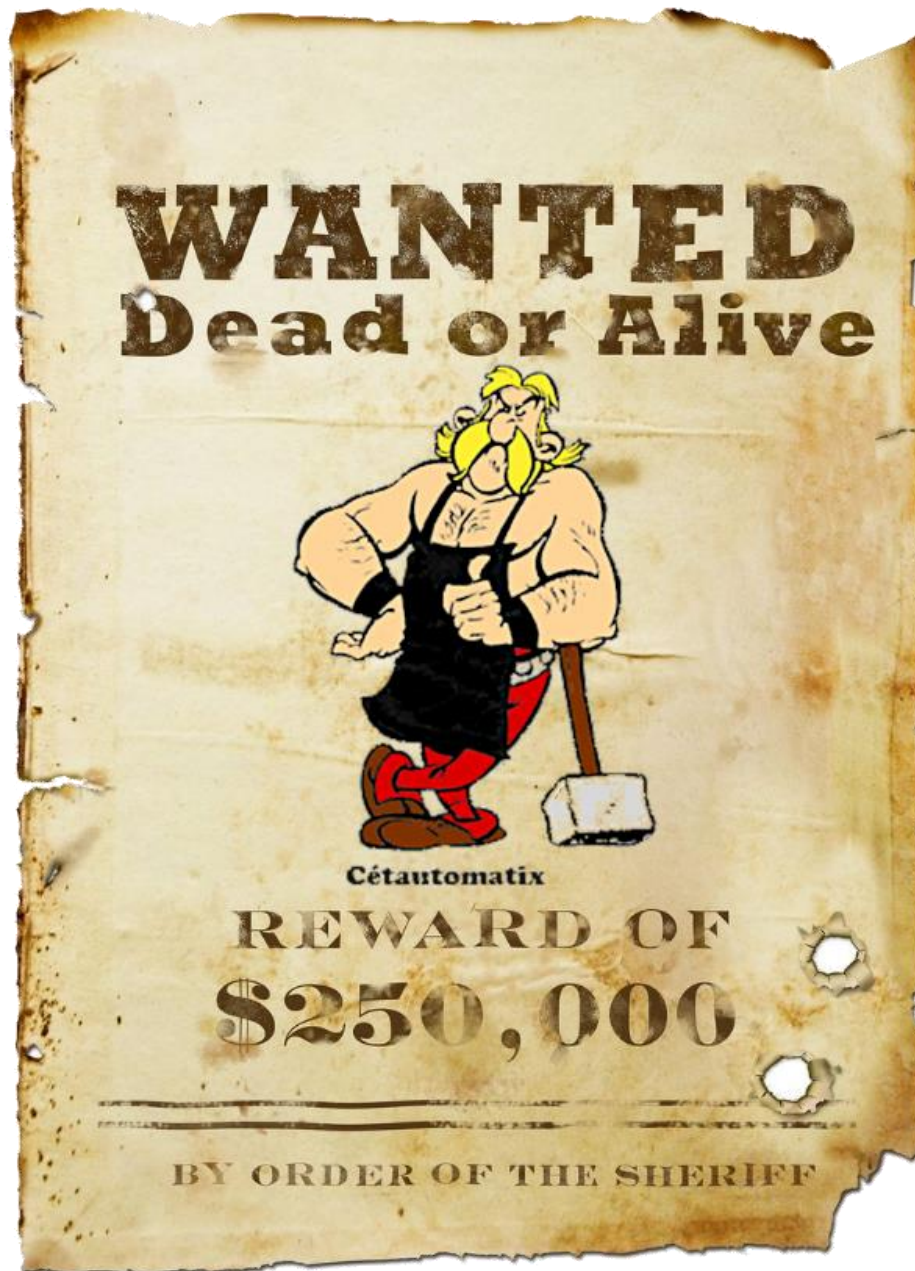
L'EDS c'est moins cher

Avec les SDD à fort taux de comptage, on dose des traces

La quanti en EDS, c'est plus facile qu'en WDS



EDS sans témoin,  
en mode « tout automatique »



Que faut-il en penser ?  
Peut-on lui faire aveuglement  
confiance ou, au contraire, la jeter  
aux oubliettes ?



# Quelques éléments factuels

Certains éléments factuels permettent déjà un premier tri

## Sur le coût de l'équipement

- Un MEB – EDS coûte généralement moins cher qu'une microsonde électronique
- Un spectromètre WDS coûte généralement plus cher qu'un EDS
- Une microsonde comporte 3 à 5 WDS +/- 1 EDS

source	MEB - EDS	MEB - EDS - WDS	Microsonde
MEB de table	~ 100 - 120 k€		
Tungstène	~ 140 - 250 k€	~ 300 – 400 k€	~ 600 - 900 k€
FEG	~ 250 - 500 k€	~ 400 - 600 k€	~ 900 - 1200 k€

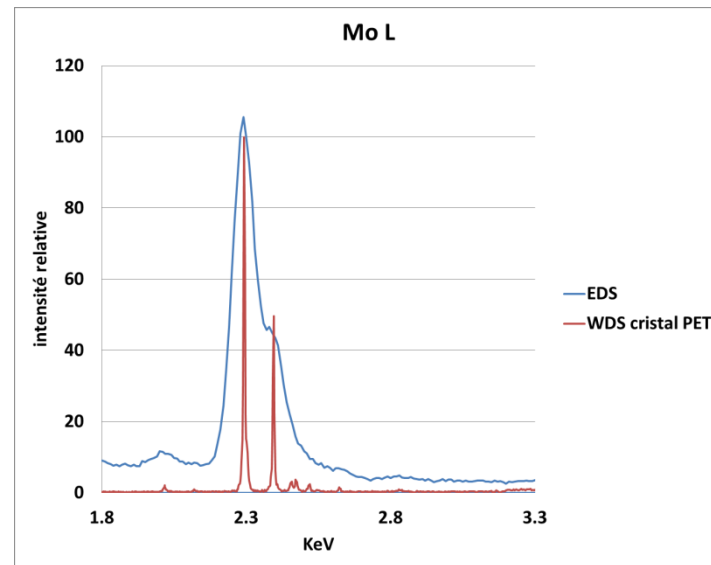
*Prix des MEB analytiques (ordre de grandeur)*

# Quelques éléments factuels

Certains éléments factuels permettent déjà un premier tri dans toutes ces affirmations

## Sur les aspects techniques de l'équipement

- Un spectromètre WDS a une bien meilleure résolution spectrale qu'un EDS
- Le courant de faisceau est plus stable sur un FEG (Schottky) que sur un Tungstène / LaB<sub>6</sub>
- La stabilité de courant de faisceau est garantie sur une microsonde (régulée en tungstène / LaB<sub>6</sub>)
- Le positionnement en Z de l'échantillon est plus précis sur une microsonde (Optique de Cassegrain)



# Avant de parler « techniques »

Il ne faut pas oublier quelques fondamentaux,

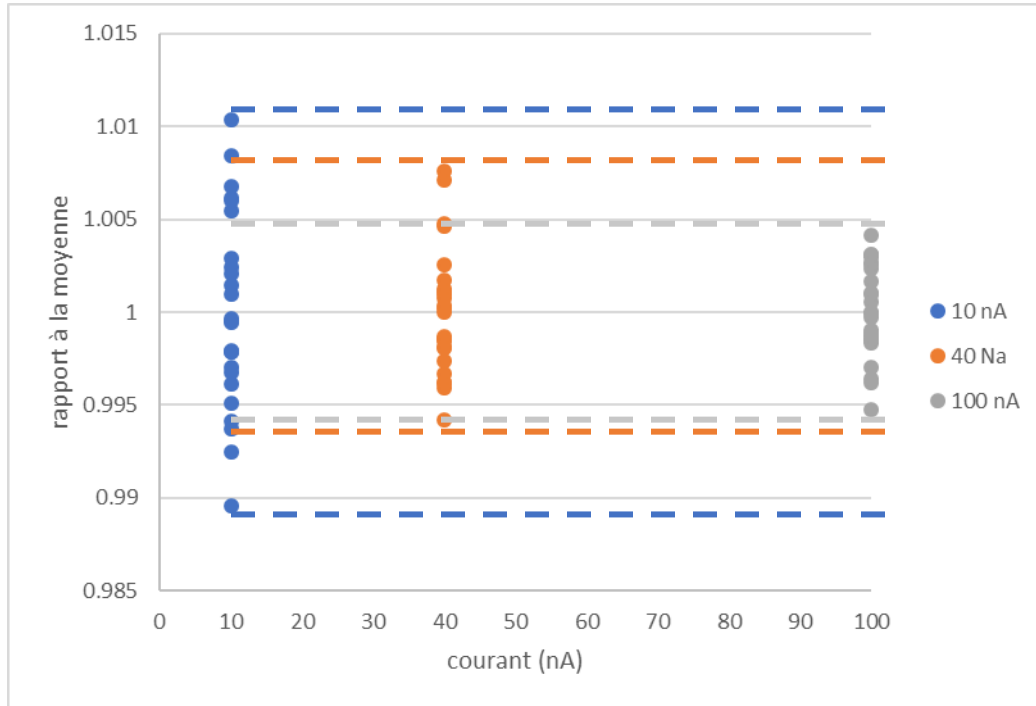
- valables autant en EDS qu'en WDS,
- qui ne garantissent pas que l'analyse sera bonne,
- mais qui, non pris en compte, sont la promesse d'une analyse dont la qualité sera discutable

Le mot-Clé  
**STATISTIQUE**

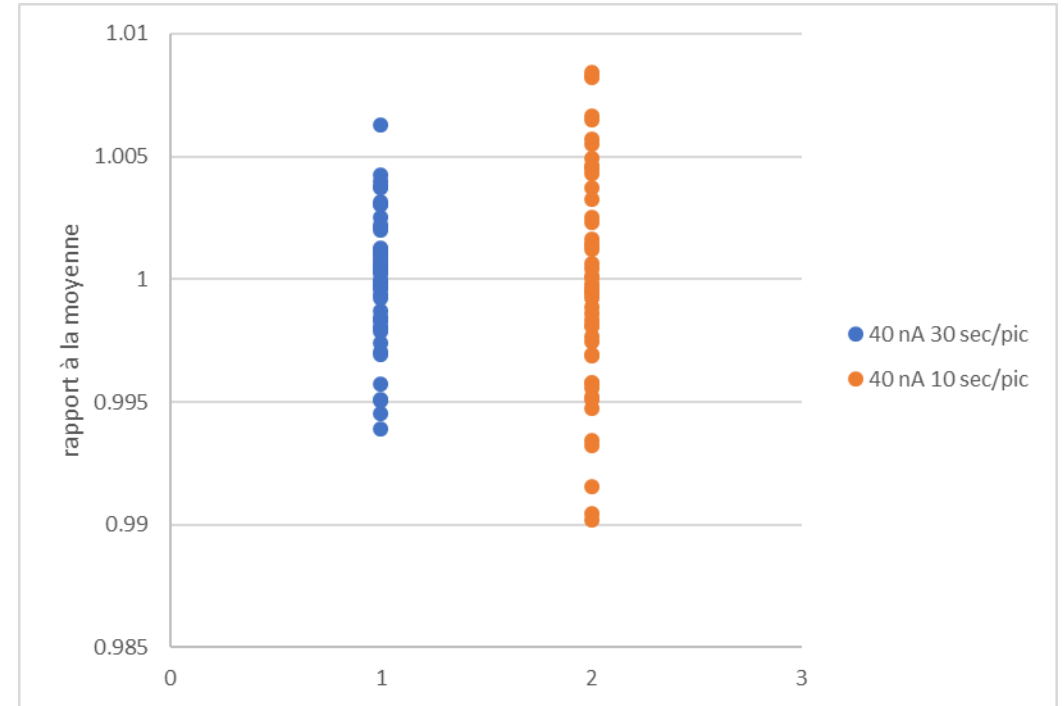
# Le temps de comptage et le courant de faisceau

La statistique - et donc la précision de l'analyse - est améliorée par un temps de comptage plus long et/ou un courant de faisceau plus élevé

Exemple du dosage du soufre dans un sulfure de fer  $\text{FeS}_2$  :



Influence du courant de faisceau

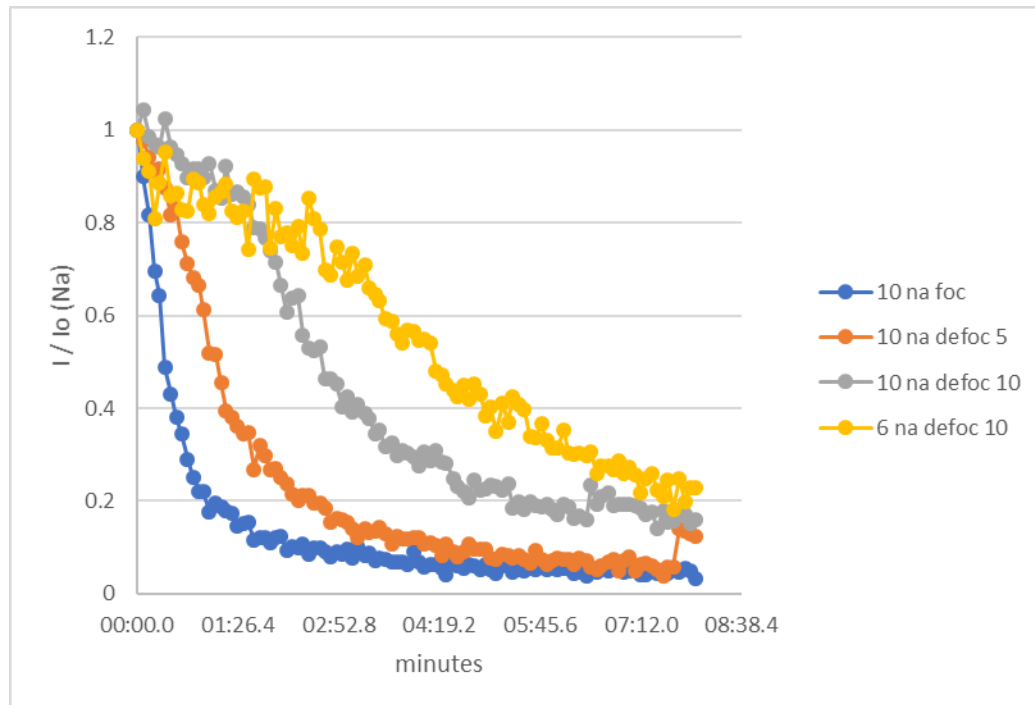


Influence du temps de comptage

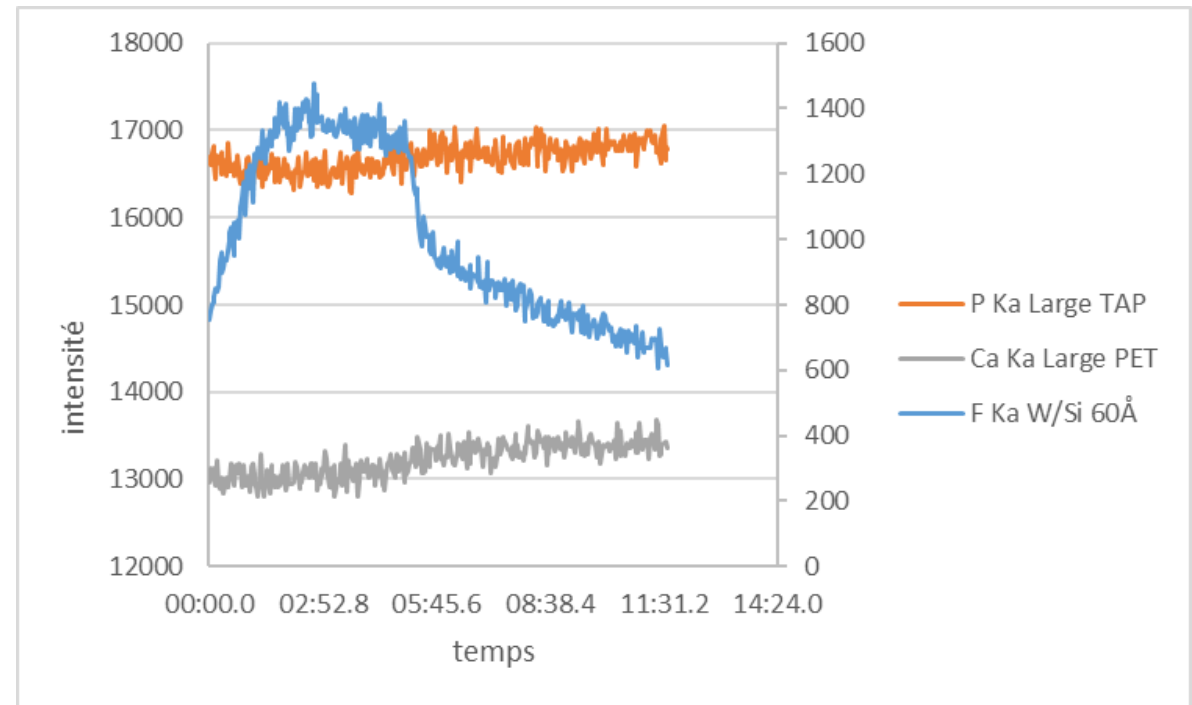
# Le temps de comptage et le courant de faisceau

Cependant, en fonction de l'échantillon, ces paramètres peuvent aussi jouer de mauvais tours.

Exemples :



Influence du courant et de la densité de courant sur le signal du sodium dans un verre sodo-calcique

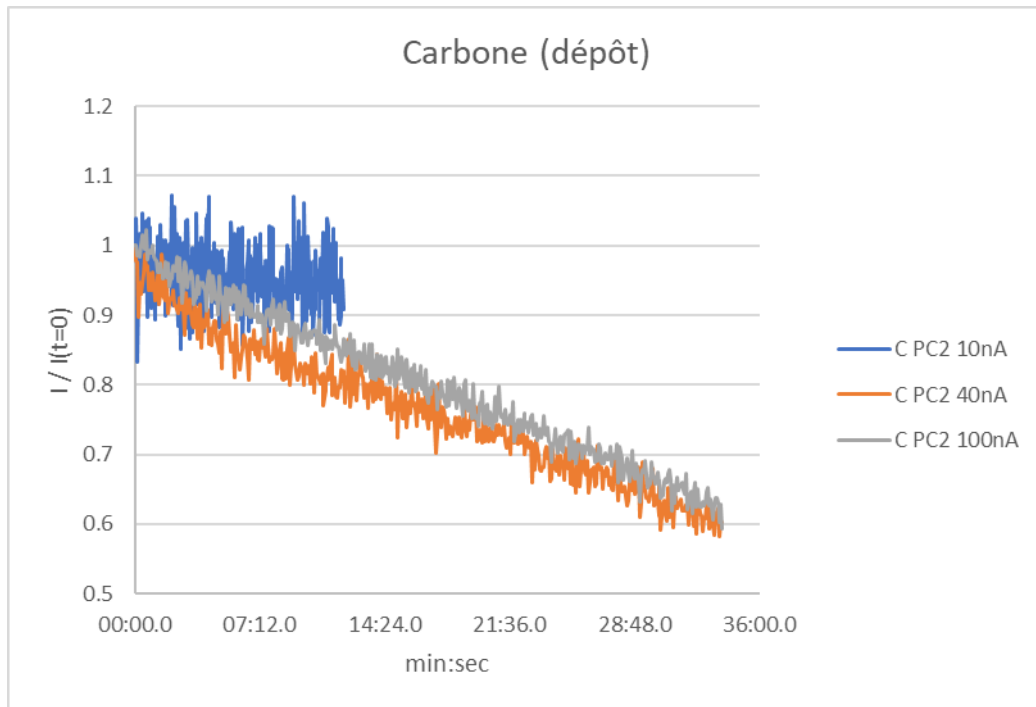


Influence du courant sur le signal du fluor dans une fluor-apatite (phosphate de Ca)

# Le temps de comptage et le courant de faisceau

Cependant, en fonction de l'échantillon, ces paramètres peuvent aussi jouer de mauvais tours.

Exemple de la perte du dépôt conducteur pendant l'analyse d'un sulfure de fer  $\text{FeS}_2$  :



Influence du courant de faisceau  
sur le signal du carbone  
(dépôt conducteur)

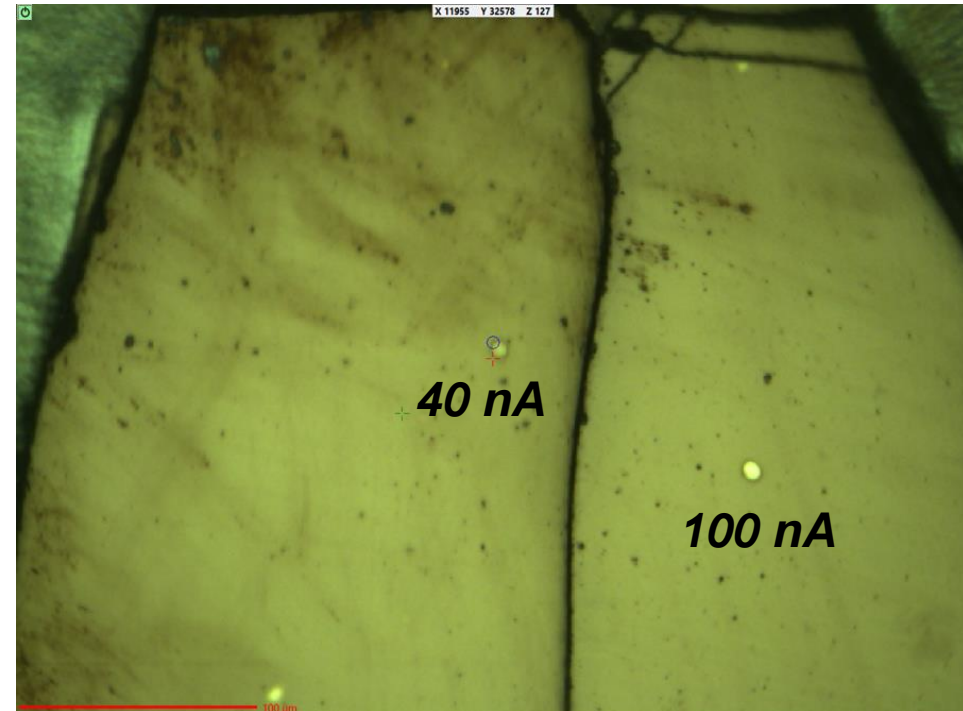
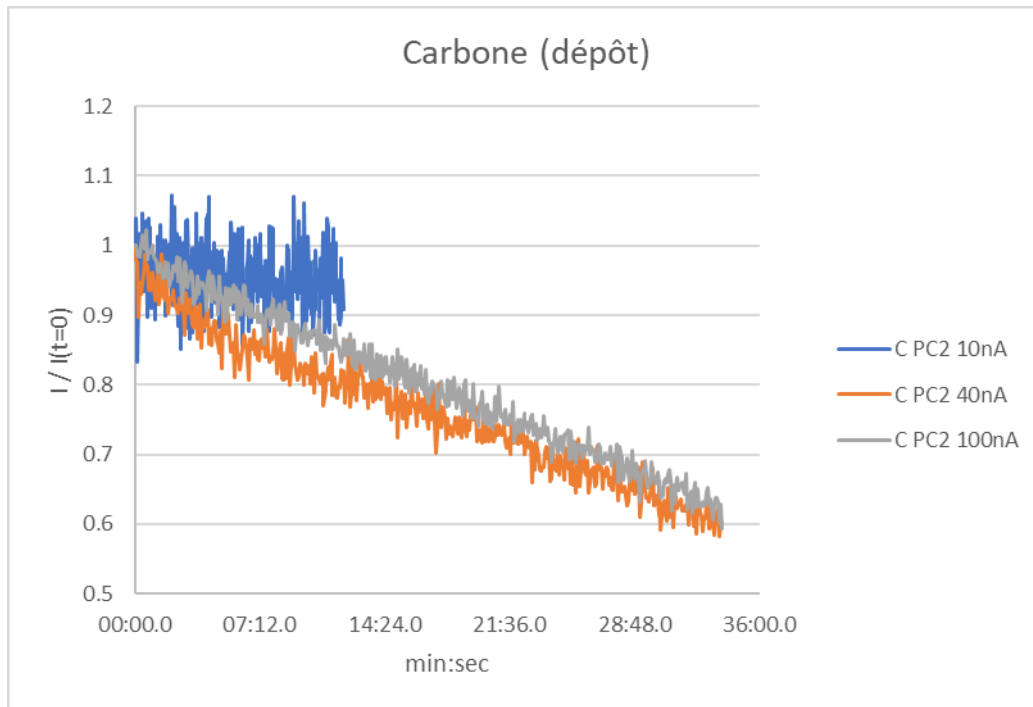


Image optique après analyse

# Le temps de comptage et le courant de faisceau

Cependant, en fonction de l'échantillon, ces paramètres peuvent aussi jouer de mauvais tours.

Exemple de la perte du dépôt conducteur pendant l'analyse d'un sulfure de fer  $\text{FeS}_2$  :



Influence du courant de faisceau  
sur le signal du carbone  
(dépôt conducteur)

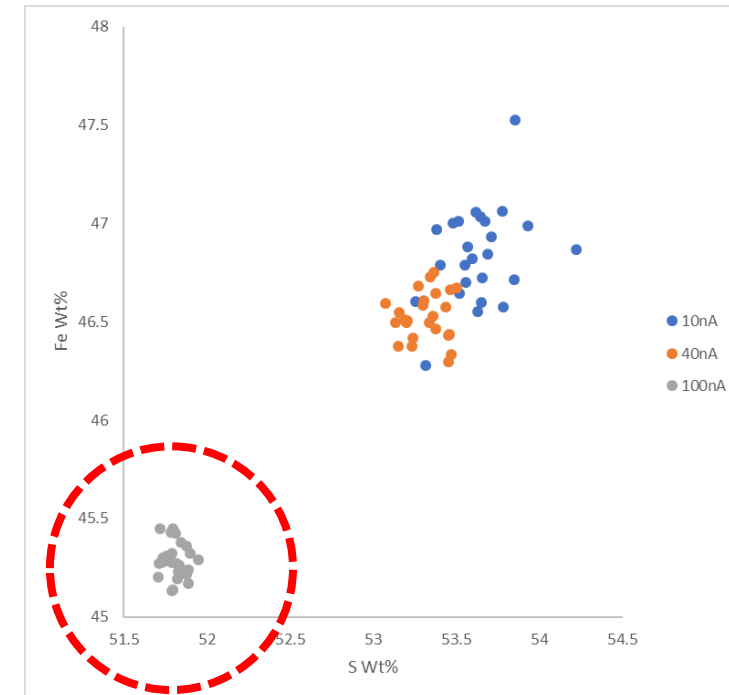


Image optique après analyse

# Le temps de comptage et le courant de faisceau

Cependant, en fonction de l'échantillon, ces paramètres peuvent aussi jouer de mauvais tours.

*C. Lerouge et al./Physics and Chemistry of the Earth 35 (2010) 271–277*

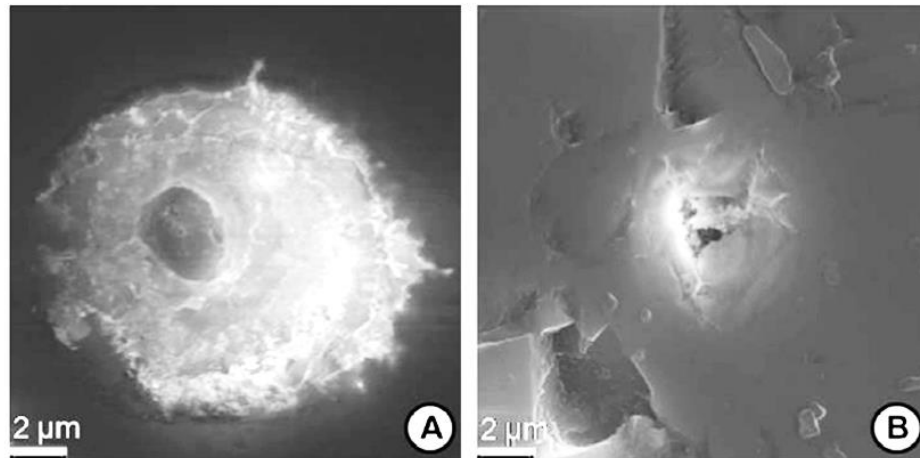
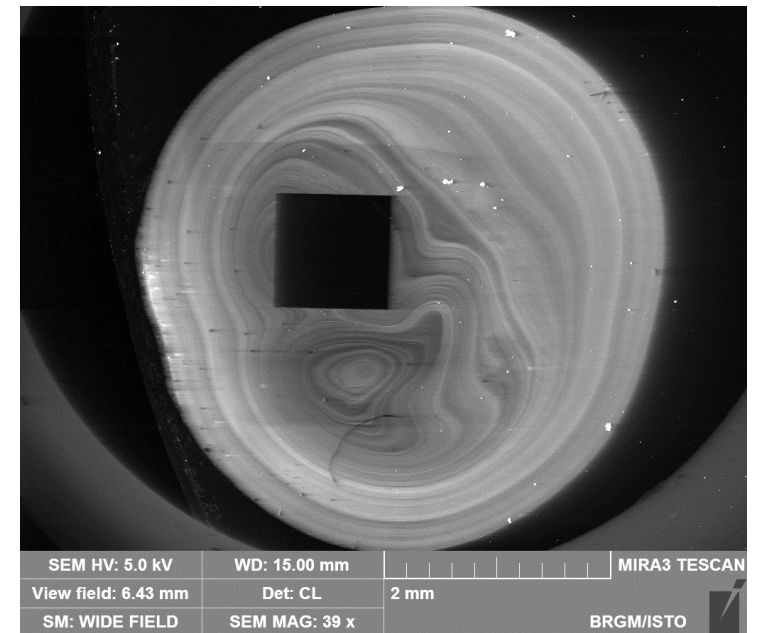


Fig. 2. Secondary electron image showing the impact of the beam of the electron microprobe (a) in the bio-calcite of the Rhynchonella, (b) in the recrystallized calcite of the bivalve.

**Effet d'un fort courant de faisceau sur un échantillon de carbonate de calcium**



**Image MEB-CL après cartographie à 100 nA sur une perle en vatérite**

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Etude des paramètres d'acquisitions par EDS SDD  
(30 mm<sup>2</sup> résolution 127eV)

## L'analyse à 15 kV

- Comparaison entre les résultats obtenus par Microsonde Castaing et par EDS à différents taux de comptages / durés d'acquisition, avec ou sans témoins
- Résultats en %massiques non-normalisés si disponibles
- Pas de problème de disponibilité des témoins

Quelques difficultés - chevauchement de raies :

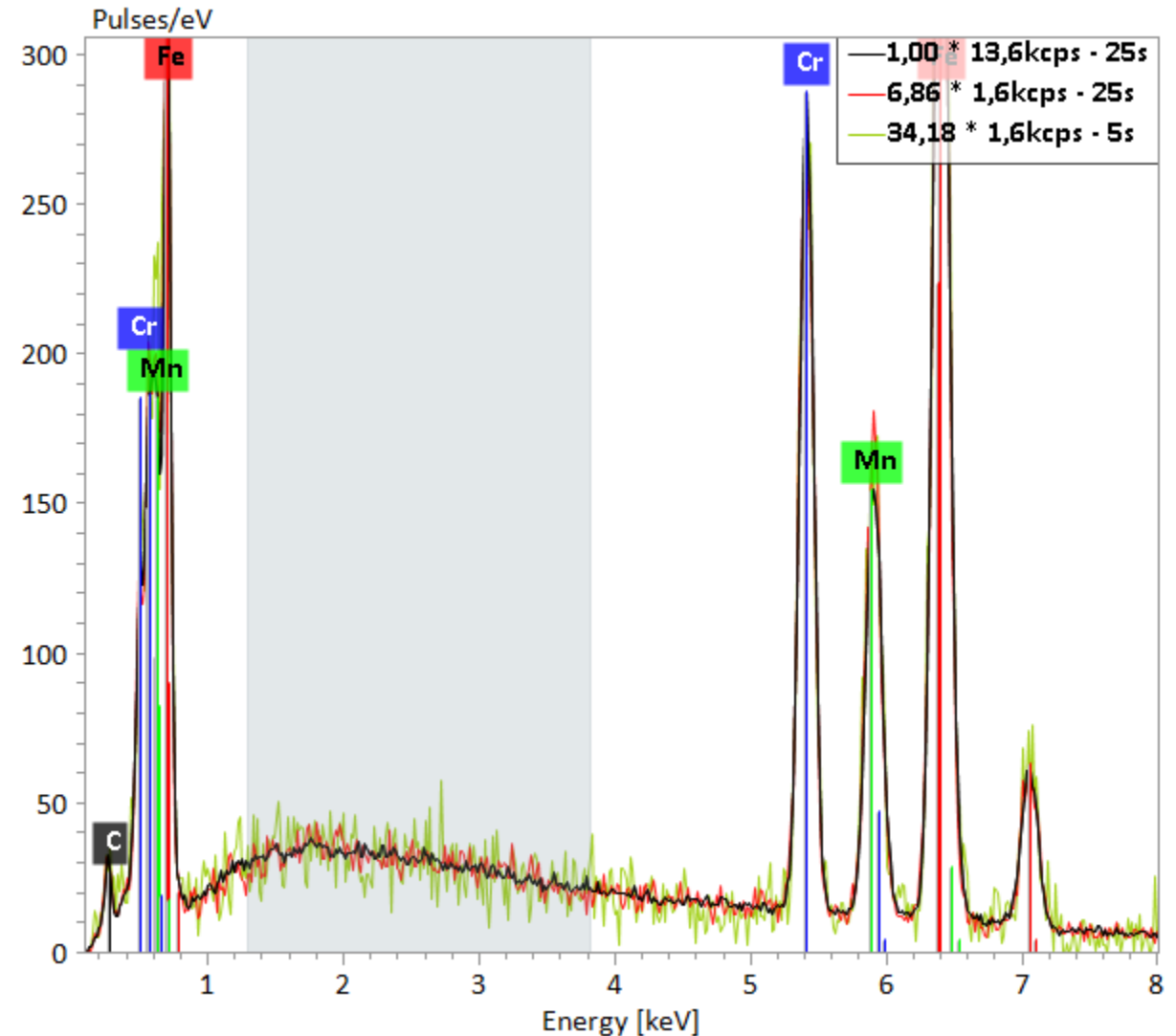
Cr K $\beta$  – Mn K $\alpha$

Mn K $\beta$  – Fe K $\alpha$

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Certains aspects de l'analyse peuvent cependant être sélectionnés

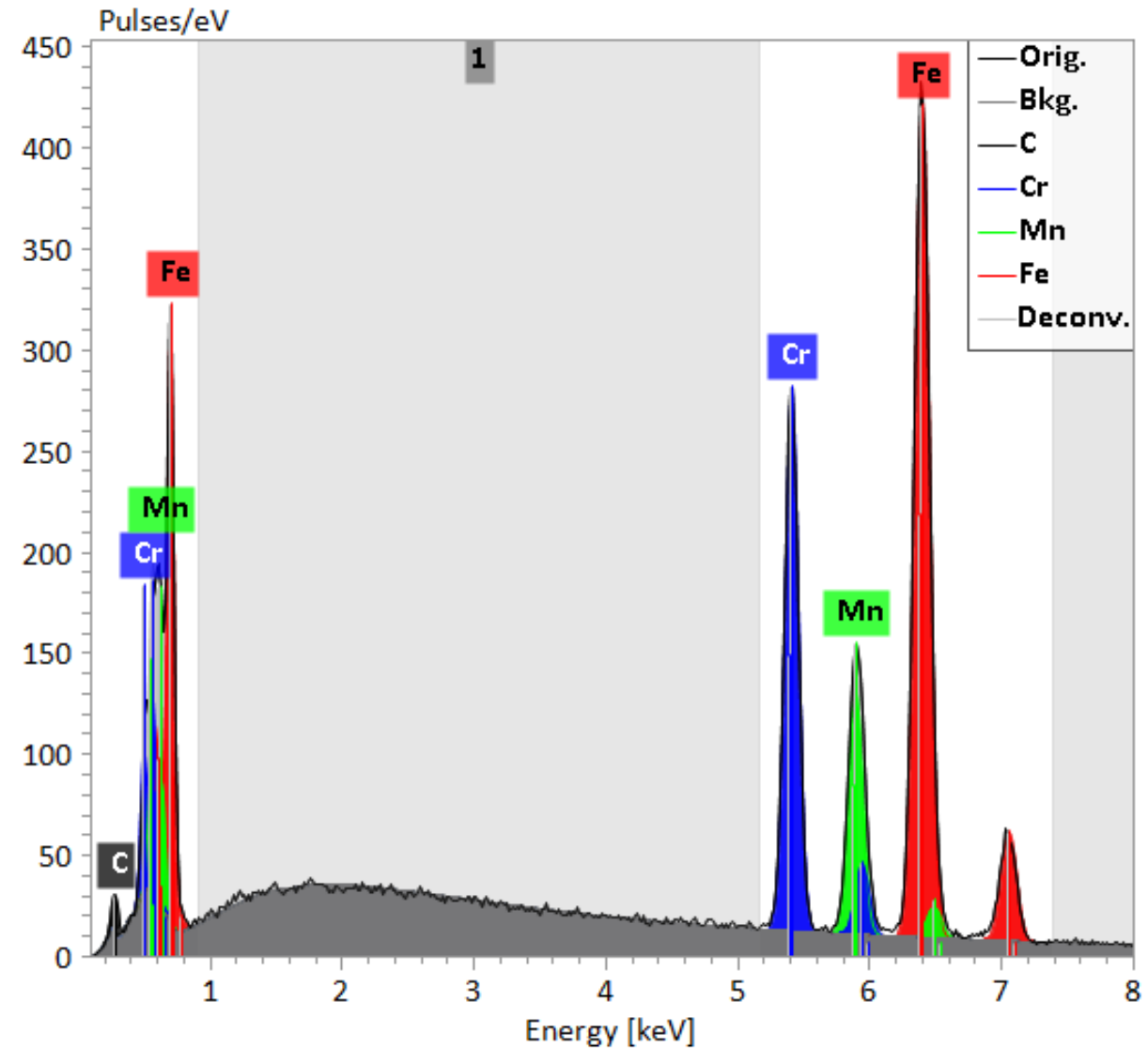
- Les conditions d'analyses :
  - Fe K $\alpha$  energy 6,400 keV  $\Rightarrow$  HV = 15 – 20 kV
- Analyse des raies K $\alpha$  et K $\beta$  pour Cr, Mn et Fe afin de limiter les interférences, notamment en EDS.
- 25 acquisitions pour chaque série d'analyse.
- Analyse standard par Microsonde de Castaing utilisée comme référence : 10 s à 65 nA.
- Etude de l'influence du taux et temps de comptage sur les résultats obtenues par le détecteur EDS SDD avec la constante de temps la plus résolue :
  - 2 taux de comptages en entrée 13,6 kcps (25 % DT – mode analyse) et 1,6 kcps (4 % DT - mode imagerie)
  - 2 temps de comptage live de 5 et 25 s.
- Traitement des spectres EDS par la méthode P/B ZAF (avec mesure de pseudo courant) ou par la méthode PhiRhoZ avec ou sans témoins.



# Analyse EDS alliage CrMnFe

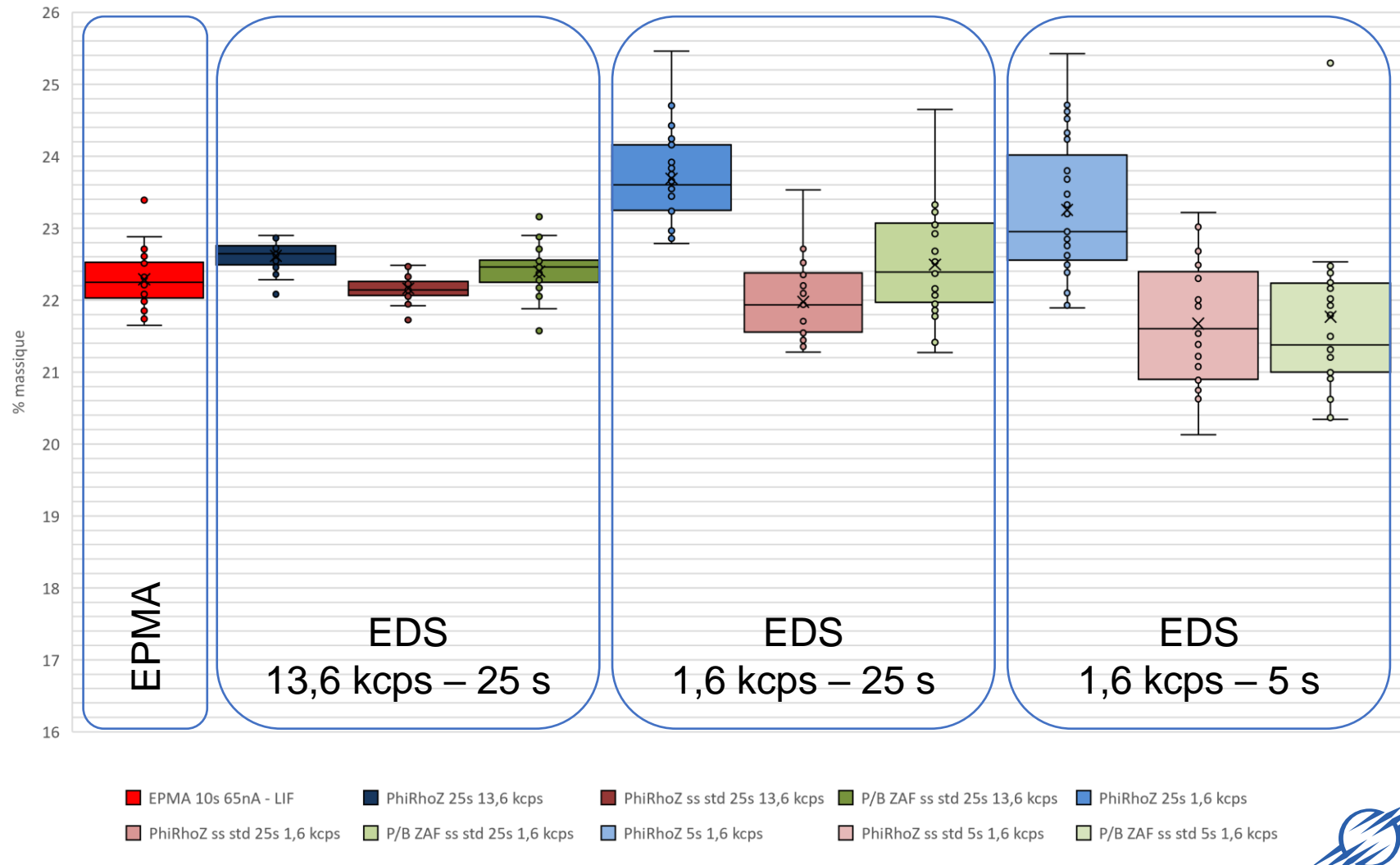
Certains aspects de l'analyse peuvent cependant être sélectionnés

- Les conditions d'analyses :
  - Fe K $\alpha$  energy 6,400 keV  $\Rightarrow$  HV = 15 – 20 kV
- Analyse des raies K $\alpha$  et K $\beta$  pour Cr, Mn et Fe afin de limiter les interférences, notamment en EDS.
- 25 acquisitions pour chaque série d'analyse.
- Analyse standard par Microsonde de Castaing utilisée comme référence : 10 s à 65 nA.
- Etude de l'influence du taux et temps de comptage sur les résultats obtenues par le détecteur EDS SDD avec la constante de temps la plus résolue :
  - 2 taux de comptages en entrée 13,6 kcps (25 % DT – mode analyse) et 1,6 kcps (4 % DT - mode imagerie)
  - 2 temps de comptage live de 5 et 25 s.
- Traitement des spectres EDS par la méthode P/B ZAF (avec mesure de pseudo courant) ou par la méthode PhiRhoZ avec ou sans témoins.



# Analyse EDS alliage CrMnFe

Dosage Cr à 15 kV - raies K



EPMA

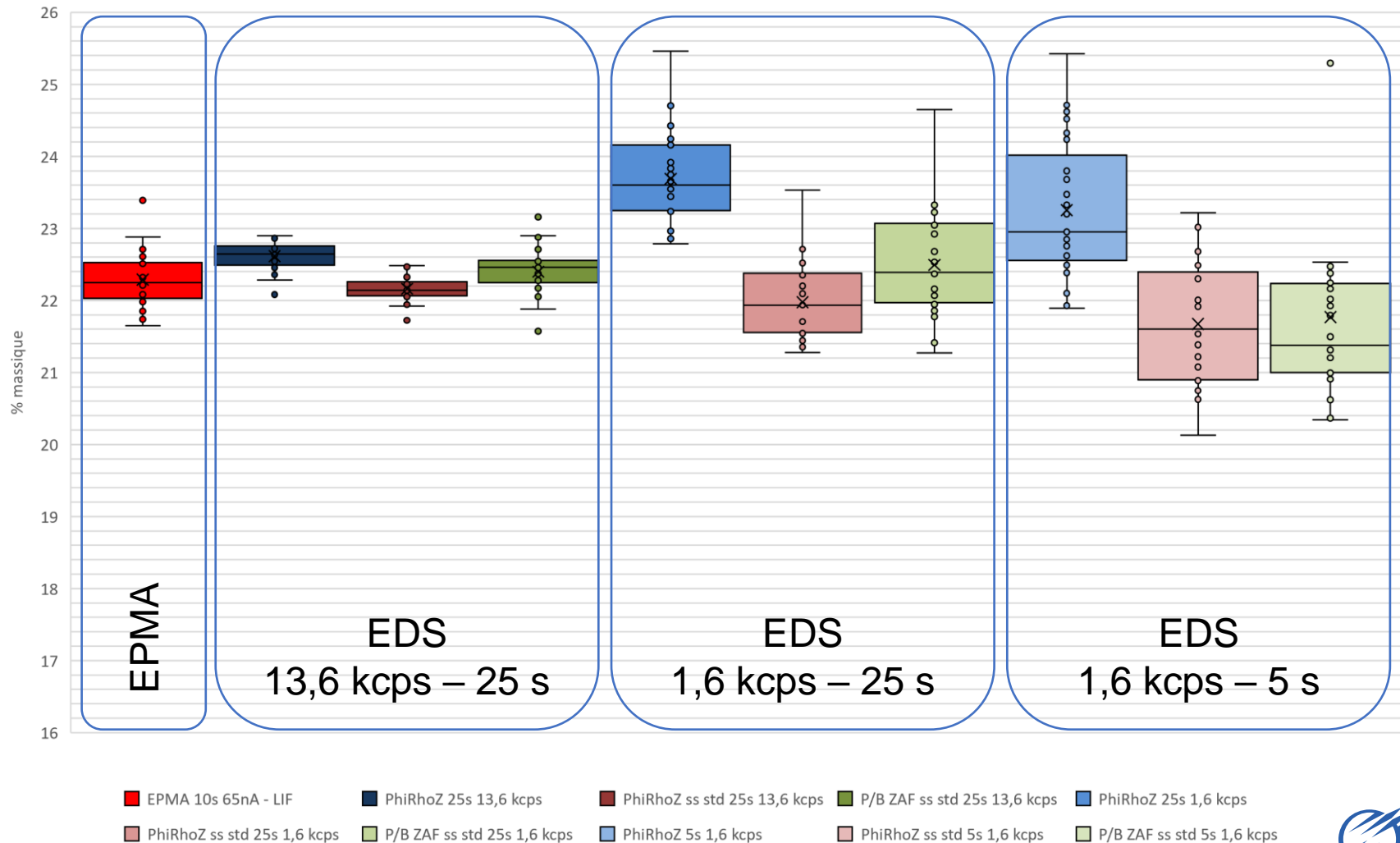
PhiRhoZ avec  
témoins

PhiRhoZ sans  
témoins (normalisé)

P/B ZAF sans  
témoins

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Dosage Cr à 15 kV - raies K

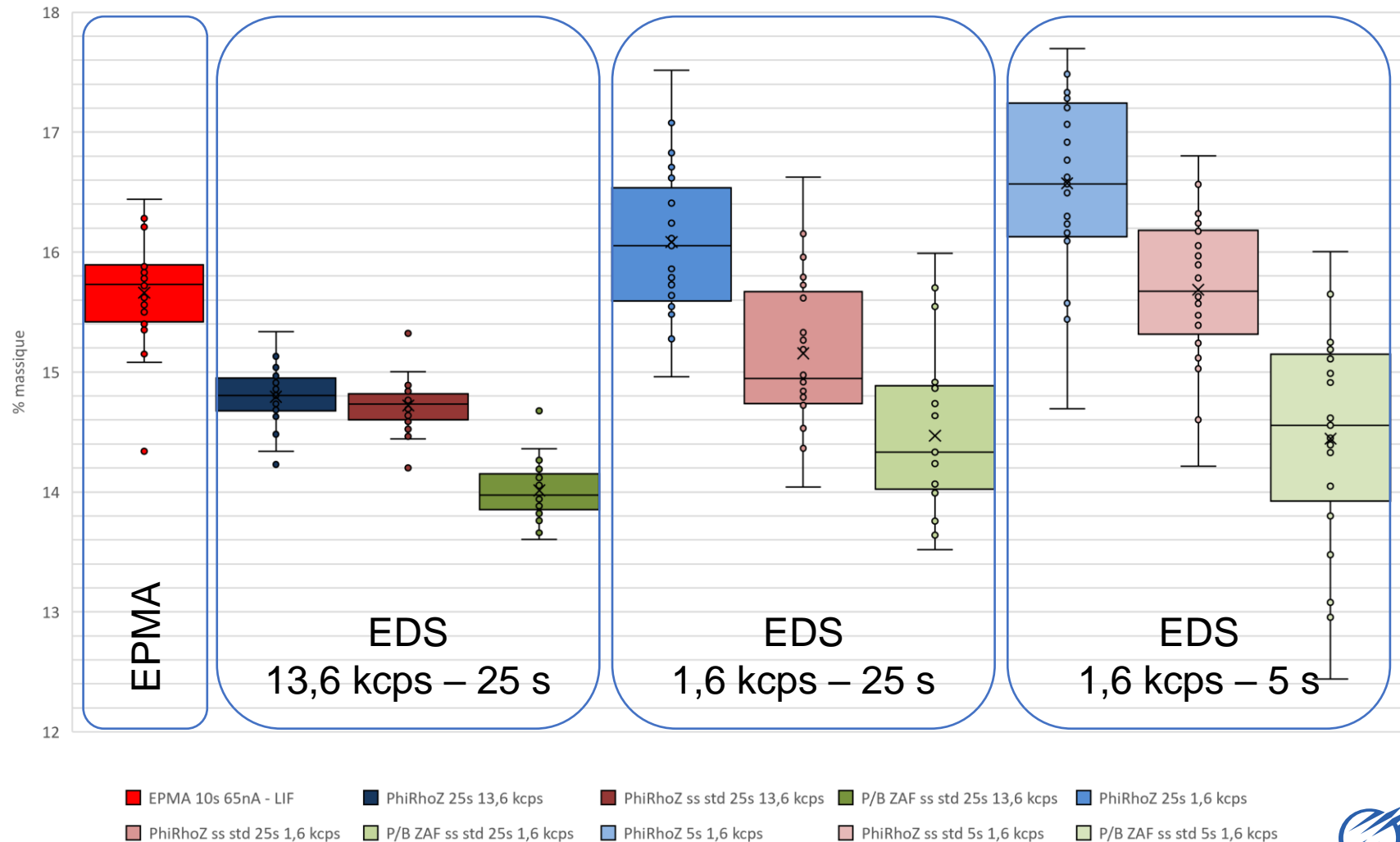


## Observations :

- 25 acquisitions pour chaque série d'analyse.
- Les analyses EDS faites en mode analyses et pendant un temps de comptage de 25 s donnent des résultats quantitatifs équivalents à ceux obtenus avec un EPMA.
- Les analyses EDS faites en mode imagerie même pendant 25 s donnent des résultats dispersés  
→ importance d'avoir une statistique suffisante.

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Dosage Mn à 15 kV - raies K

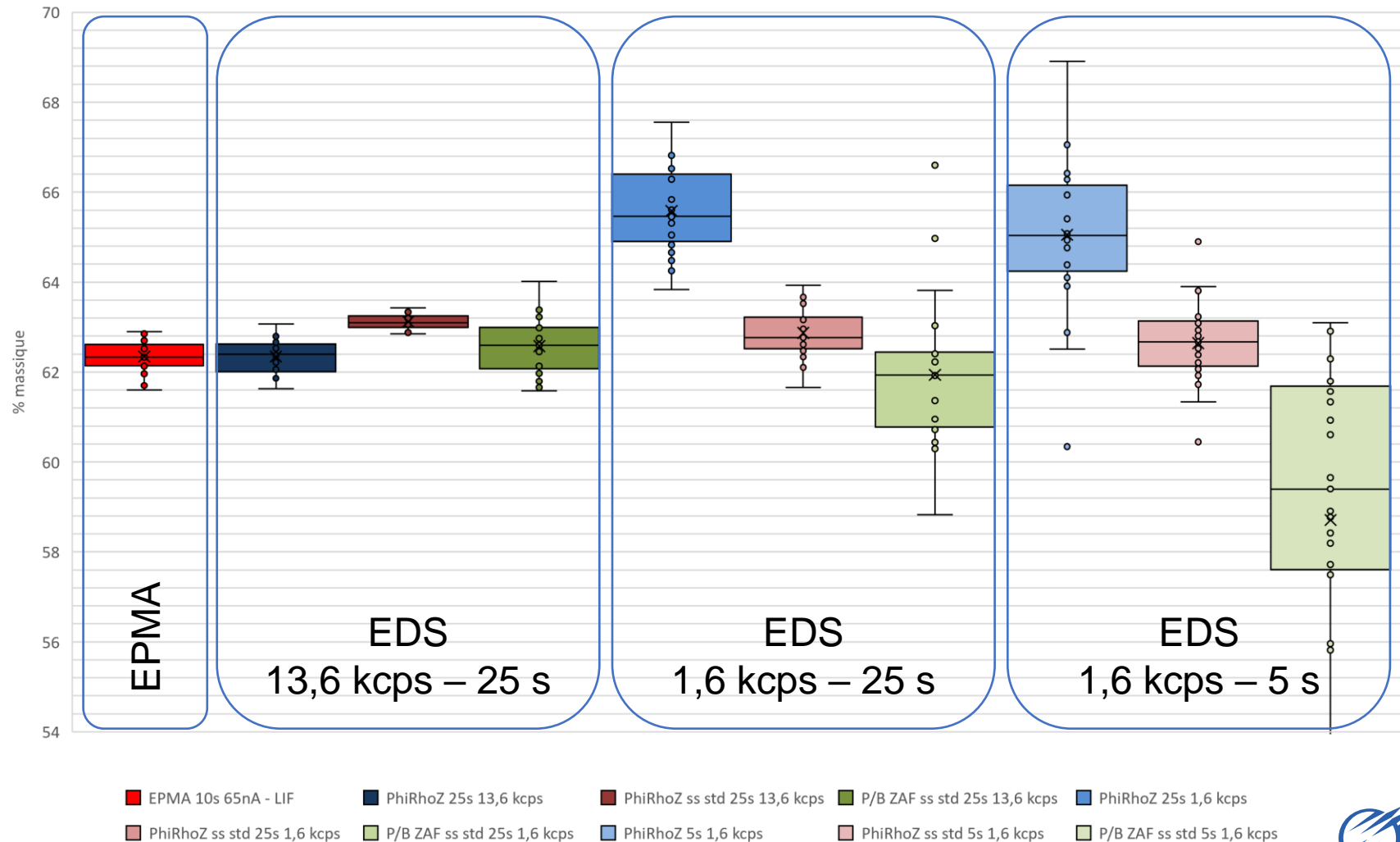


## Observations :

- Encore une fois, les analyses EDS faites en mode analyses et pendant un temps de comptage de 25 s donnent des résultats quantitatifs équivalents à ceux obtenus avec un EPMA.
- Difficulté de doser le Mn en EDS du Mn à cause de la double interférence  
 → importance de la déconvolution lors du traitement des spectres.

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Dosage Fe à 15 kV - raies K

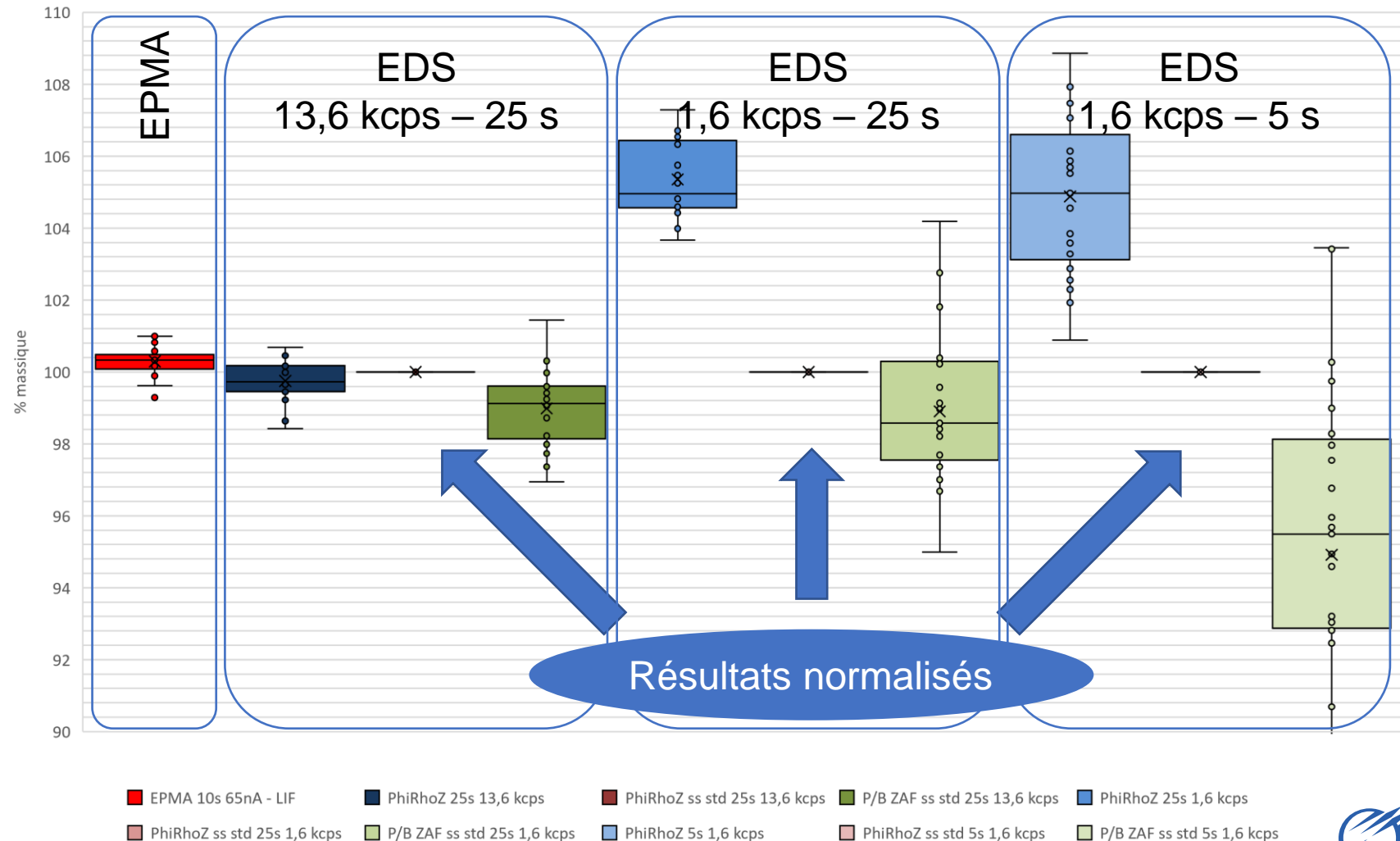


## Observations :

- Encore une fois, les analyses EDS faites en mode analyses et pendant un temps de comptage de 25 s donnent des résultats quantitatifs équivalents à ceux obtenus avec un EPMA.
- Le dosage du Fe est assez bien géré en EDS.
- La normalisation améliore les résultats obtenus en mode imagerie.

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Somme des éléments dosés à 15 kV



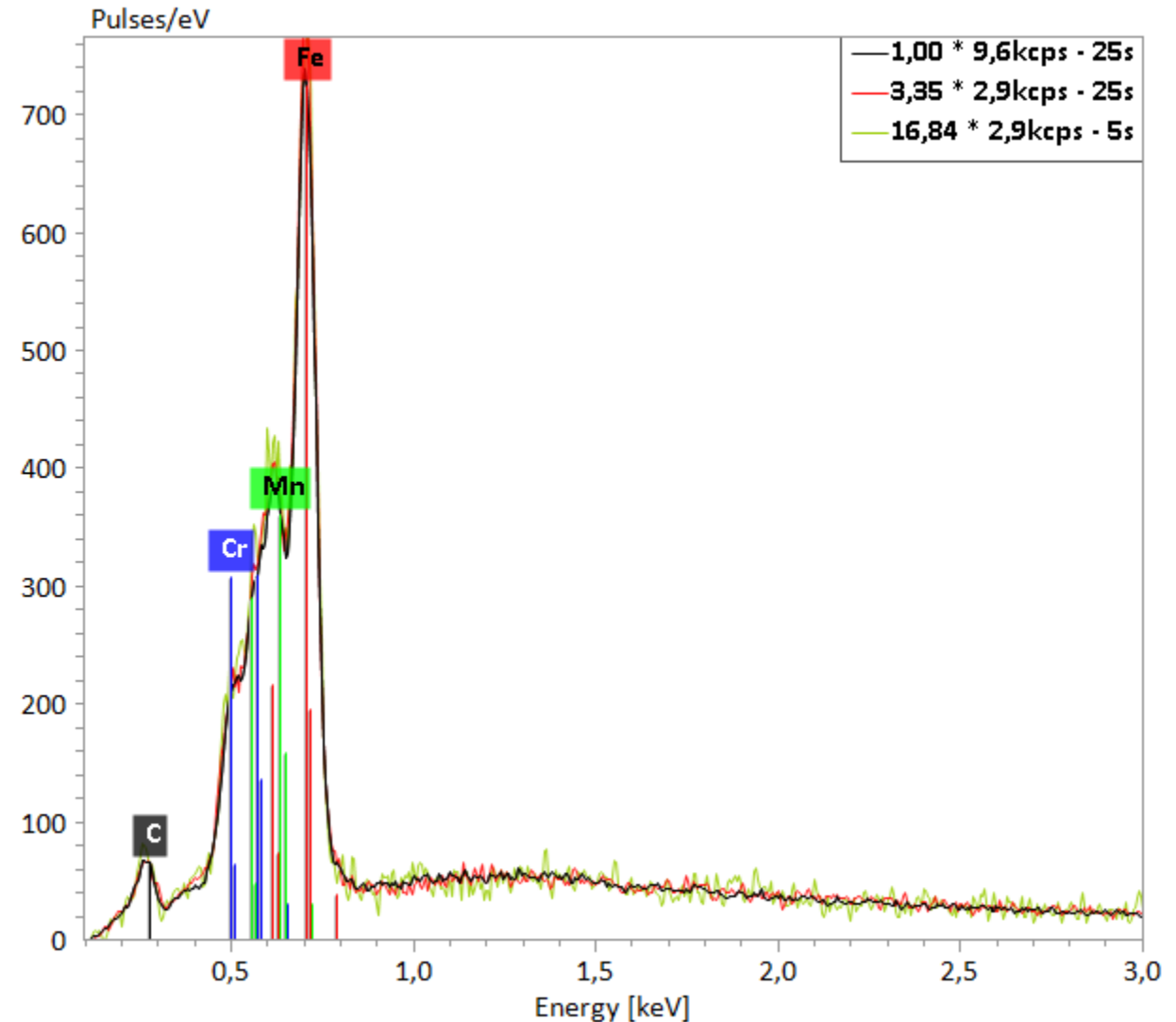
## Observations :

- Encore une fois, les analyses EDS faites en mode analyses et pendant un temps de comptage de 25 s donnent des résultats quantitatifs équivalents à ceux obtenus avec un EPMA.
- Le dosage avec témoins n'est valable que si la statistique d'acquisition est suffisante.
- La normalisation améliore les résultats obtenus en mode imagerie et lisse les aberrations.

# Analyse EDS alliage CrMnFe

## Analyse sur les raies L

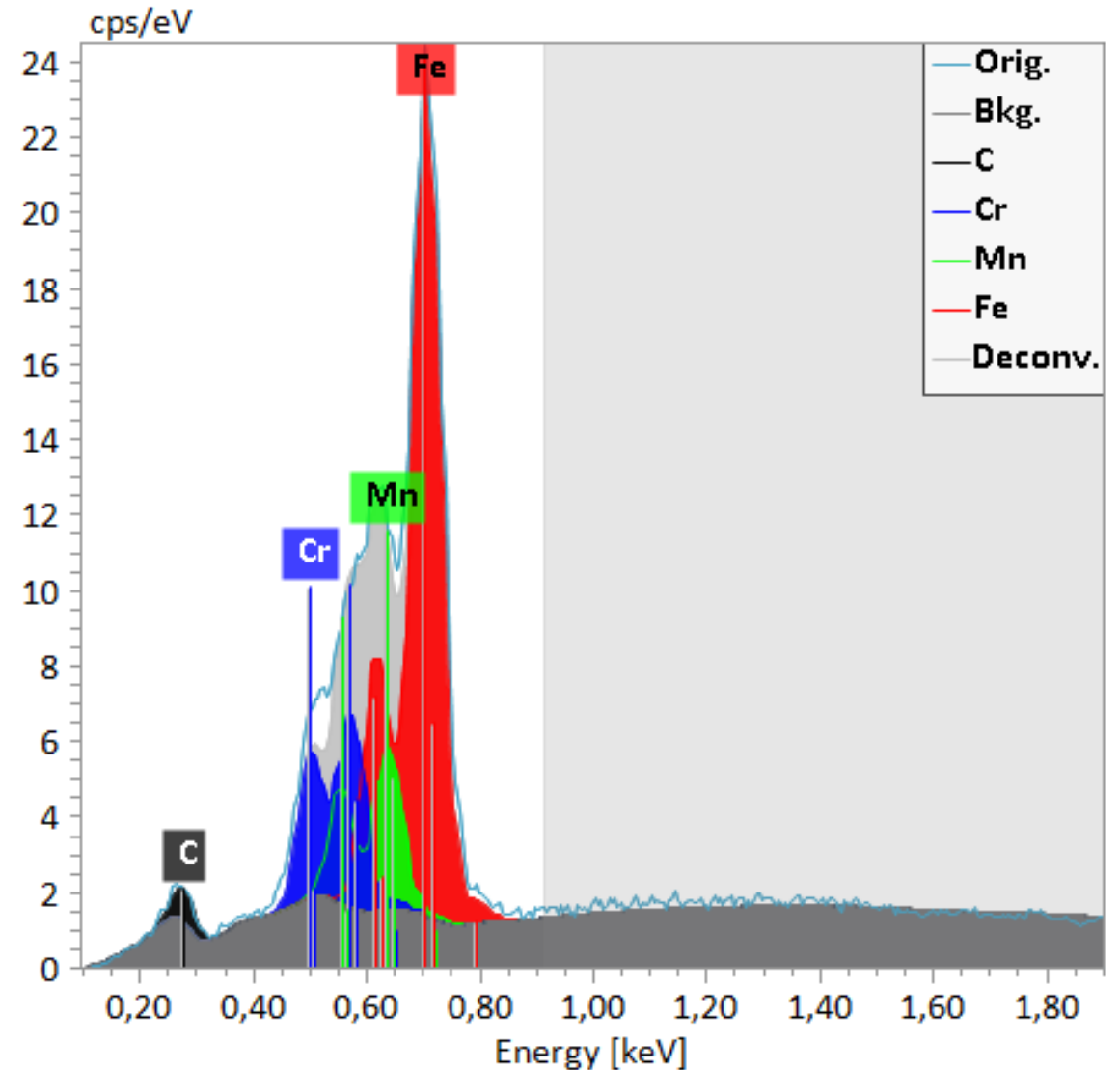
- Les conditions d'analyses :
  - Fe L $\alpha$  energy 705 eV  $\Rightarrow$  HV = 1,5 – 7 kV
- Analyse des raies L pour Cr, Mn et Fe.
- 25 acquisitions pour chaque série d'analyse.
- Analyse standard par Microsonde de Castaing sur cristaux PC1 utilisée comme référence : 10 s à 65 nA.
- Etude de l'influence du taux et temps de comptage sur les résultats obtenues par le détecteur EDS SDD avec la constante de temps la plus résolue :
  - 2 taux de comptages en entrée 9,6 kcps (18 % DT – mode analyse) et 2,9 kcps (6 % DT - mode imagerie)
  - 2 temps de comptage live de 5 et 25 s.
- Traitement des spectres EDS par la méthode P/B ZAF (avec mesure de pseudo courant) ou par la méthode PhiRhoZ avec ou sans témoins.



# Analyse EDS alliage CrMnFe

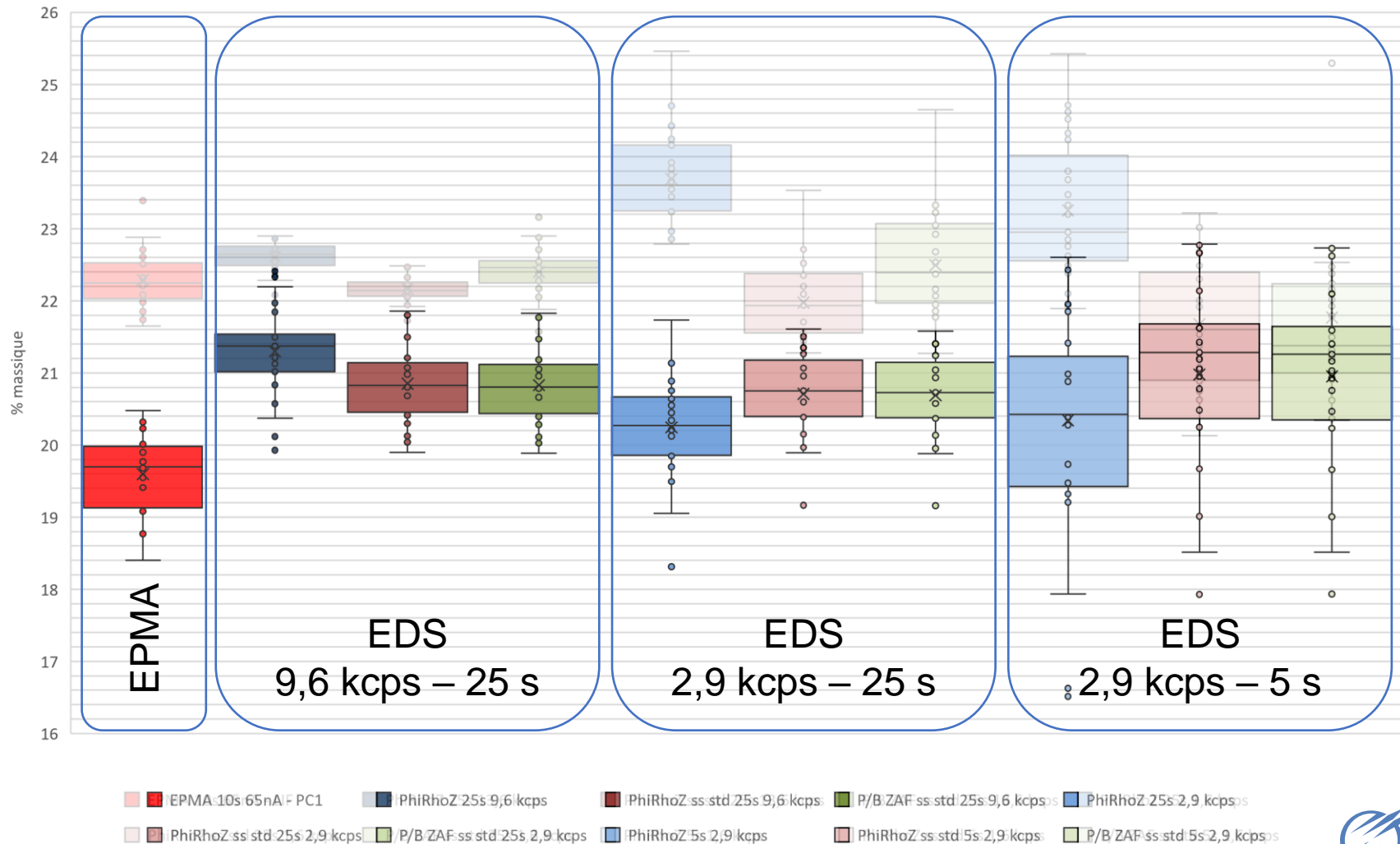
## Analyse sur les raies L

- Les conditions d'analyses :
  - Fe L $\alpha$  energy 705 eV  $\Rightarrow$  HV = 1,5 – 7 kV
- Analyse des raies L pour Cr, Mn et Fe.
- 25 acquisitions pour chaque série d'analyse.
- Analyse standard par Microsonde de Castaing sur cristaux PC1 utilisée comme référence : 10 s à 65 nA.
- Etude de l'influence du taux et temps de comptage sur les résultats obtenues par le détecteur EDS SDD avec la constante de temps la plus résolue :
  - 2 taux de comptages en entrée 9,6 kcps (18 % DT – mode analyse) et 2,9 kcps (6 % DT - mode imagerie)
  - 2 temps de comptage live de 5 et 25 s.
- Traitement des spectres EDS par la méthode P/B ZAF (avec mesure de pseudo courant) ou par la méthode PhiRhoZ avec ou sans témoins.



# Analyse EDS alliage CrMnFe

Dosage Cr à 17 kV - raies LK

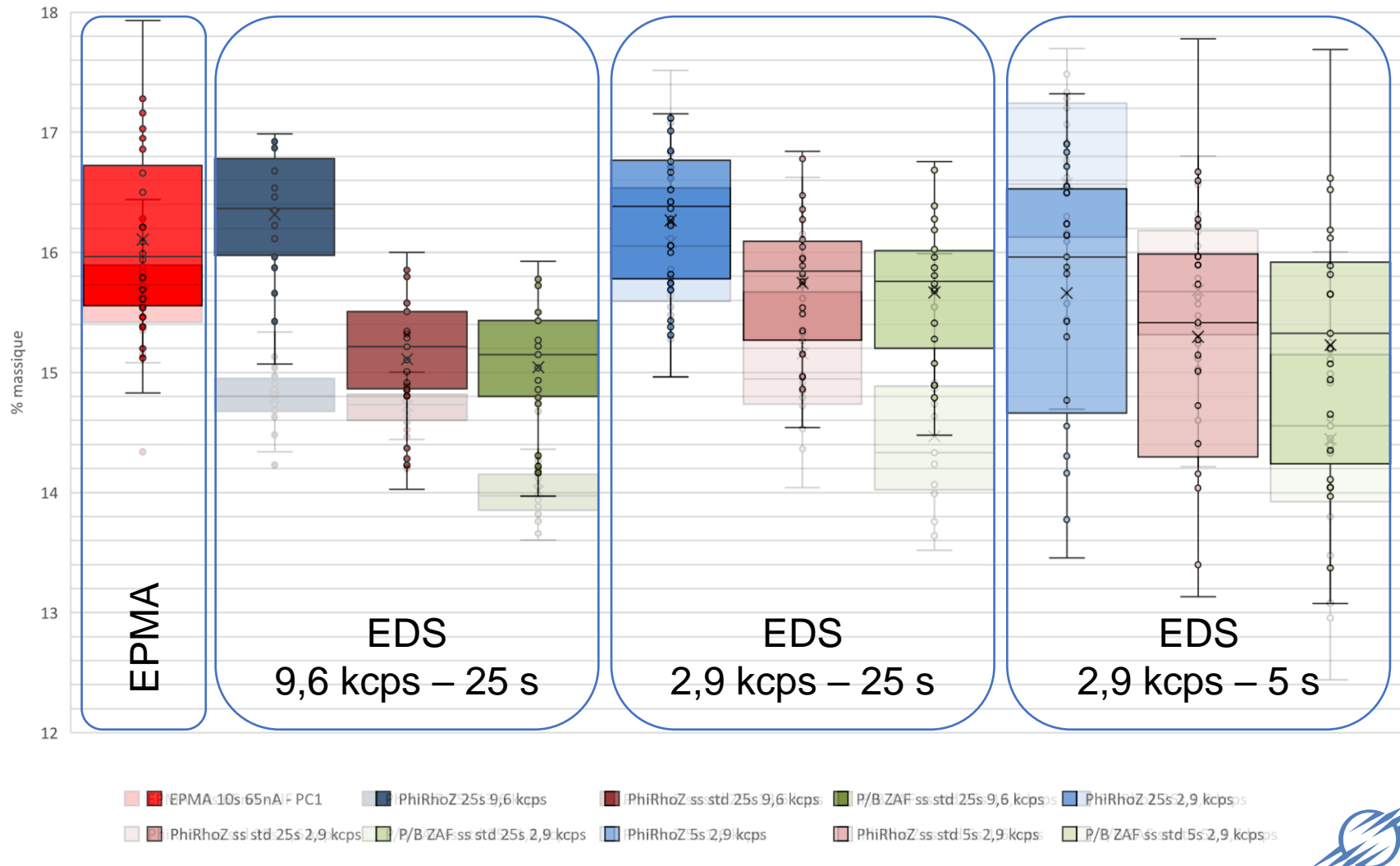


## Observations :

- Le Cr est sous dosé à 7 kV par rapport à 15 kV et plus particulièrement en EPMA → problème de gestion des interférences et du choix de la mesure du fond continu.
- Les résultats obtenus par EDS par traitement PhiRhoZ avec standards donnent les meilleures résultats.
- Les analyses EDS sans témoins (PhiRhoZ et P/B ZAF) sont les mêmes → le logiciel basculant automatiquement de P/B ZAF à PhiRhoZ pour les raies < 1 keV .

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Dosage Mn à 15 kW - raies K

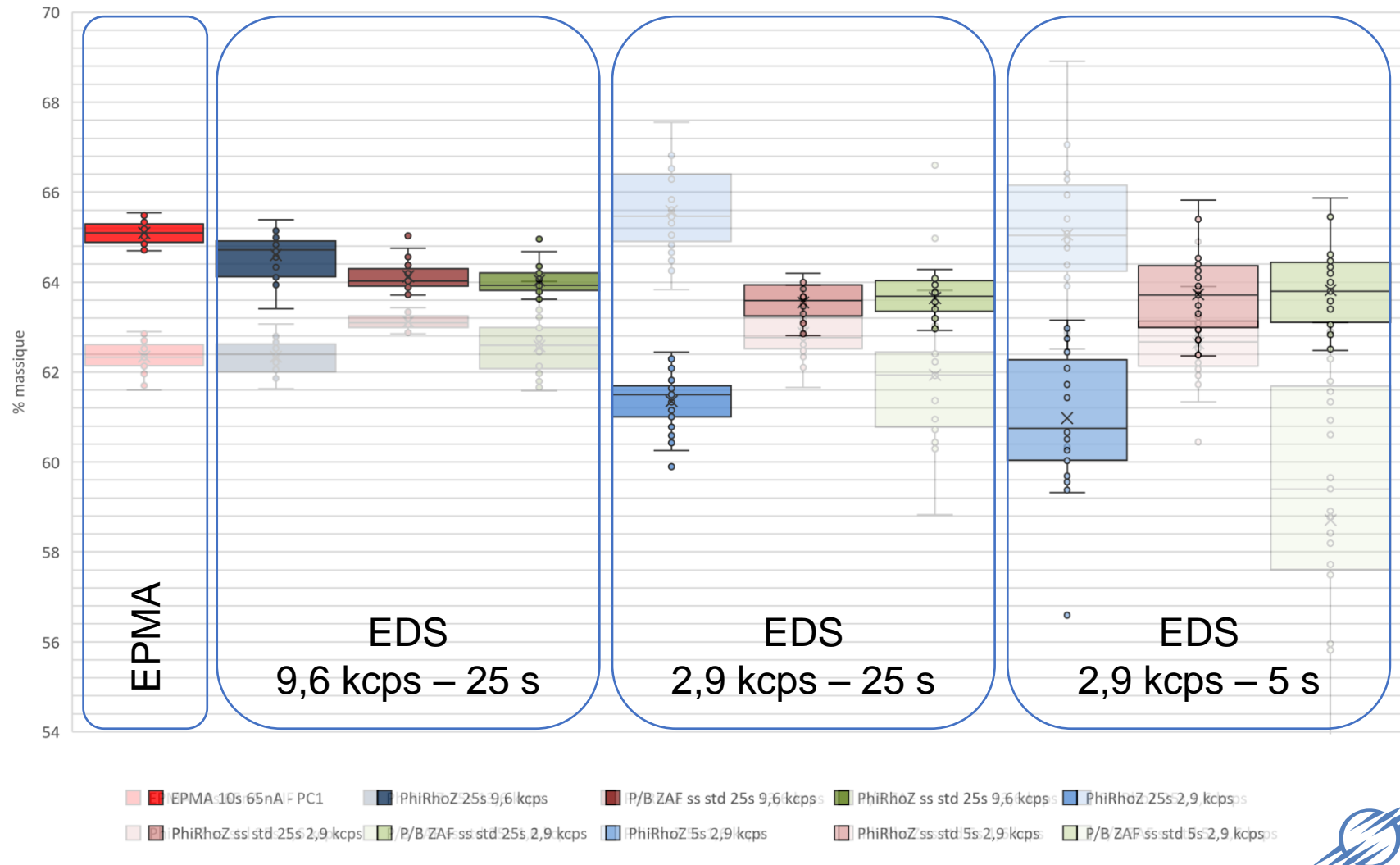


## Observations :

- Le Mn est mieux géré par l'EPMA et l'EDS.
- Encore une fois, favoriser les analyses EDS obtenues en conditions analytiques par traitement PhiRhoZ avec standards.
- Les analyses EDS sans témoins (PhiRhoZ et P/B ZAF) sont les mêmes  
 ➔ le logiciel basculant automatiquement de P/B ZAF à PhiRhoZ pour les raies < 1 keV .

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Dosage Fe à 17 kW - raies LK

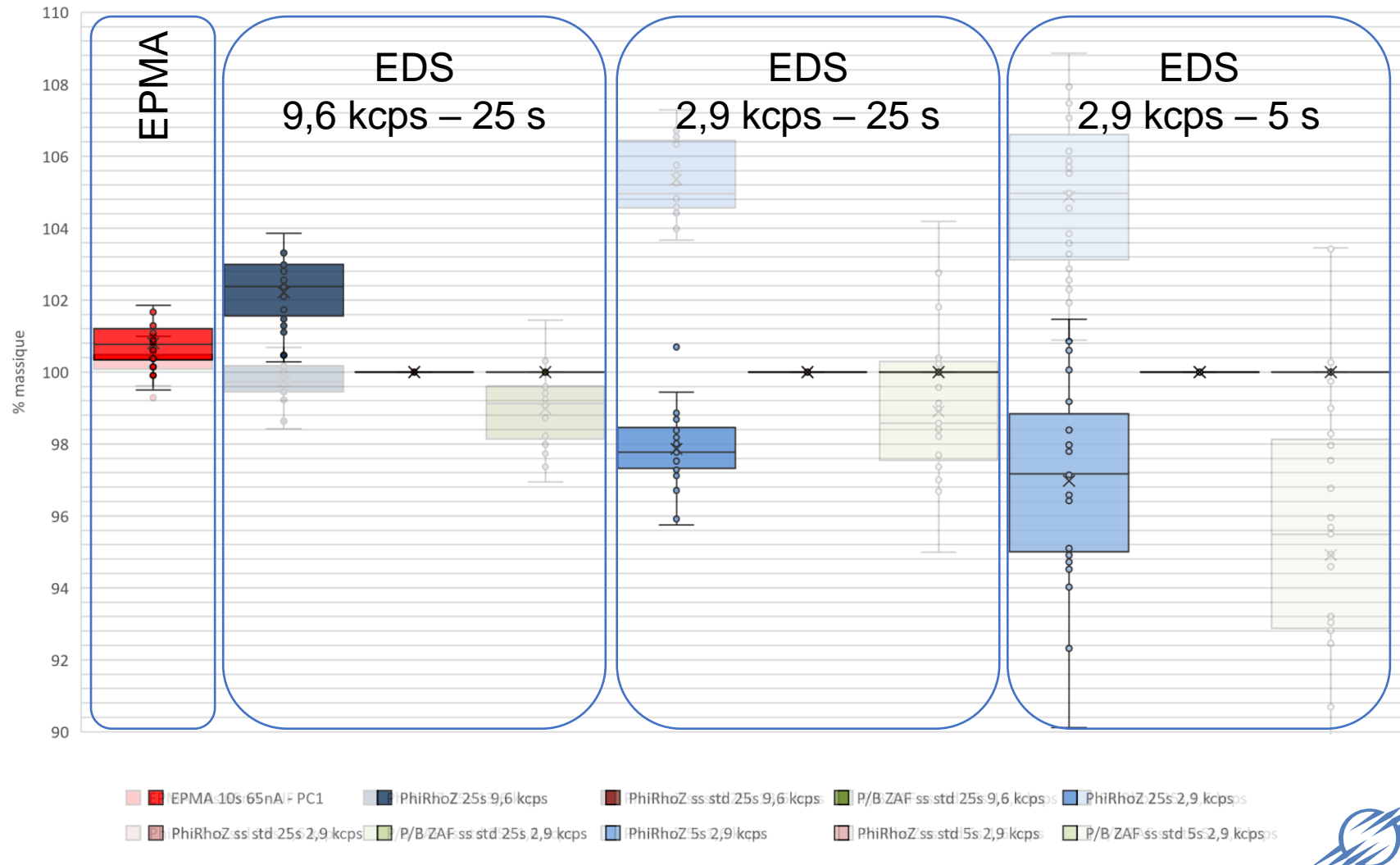


## Observations :

- Le Fe est quand à lui sur-dosé en EPMA et en EDS.
- Encore une fois, favoriser les analyses EDS obtenues en conditions analytiques par traitement PhiRhoZ avec standards.
- Très forte disparité des résultats avec des analyses effectuées rapidement → la normalisation aide !

# Analyse EDS alliage CrMnFe

Somme des éléments dosés à 17 kW



## Observations :

- L'EPMA reste une technique plus quantitative mais **l'EDS peut apporter des résultats fiables et probants si on travaille dans des conditions analytiques** (bonne statistique de comptage) avec des témoins et sur un échantillonnage de points important.

# Titanate de manganèse

Oxyde de Titane / Manganèse (pyrophanite synthétique)

Formule chimique  
**MnTiO<sub>3</sub>**

## L'analyse à 15 kV

- Oxygène : calculé par stoechiométrie ou mesuré ?
- Total des éléments = 100%
- Pas de problème de disponibilité des témoins

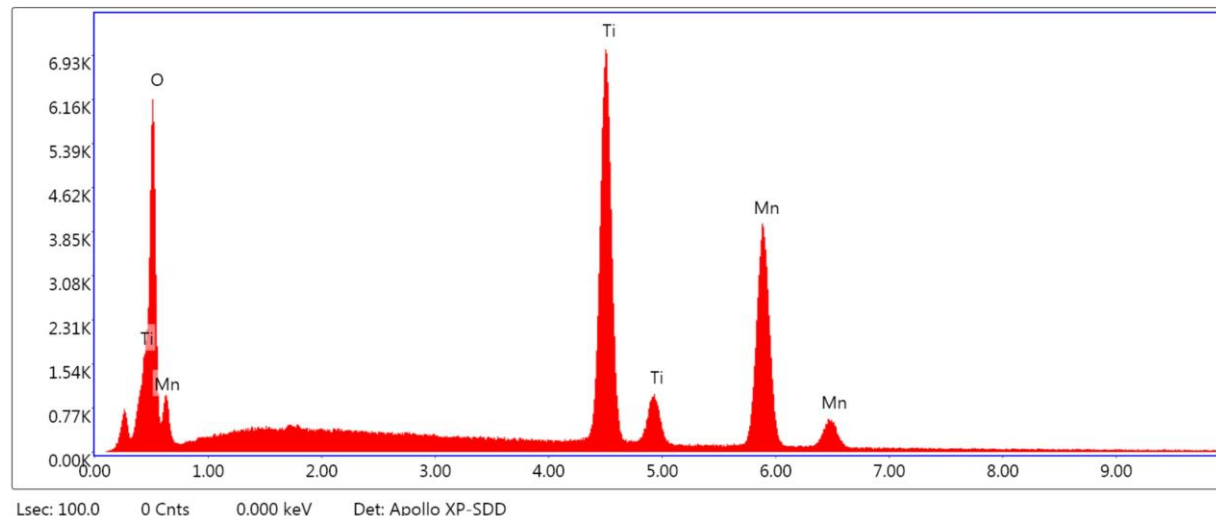
Quelques difficultés

- Dosage de O ?

# Analyse d'un oxyde sans problème particulier

Certains aspects de l'analyse peuvent cependant être sélectionnés

- Les conditions d'analyse :
  - Mn 1st ionization Energy 7.434 keV  $\Rightarrow$  HV = 15 – 20 kV
  - L'échantillon supporte des courants de faisceau de quelques nA à quelques dizaines de nA. Au-delà, il a tendance à se dégrader
- La raie d'analyse pour Mn : K ou L ? L en interférence avec O K, en EDS
- Oxygène : mesuré ? Calculé par stœchiométrie ? Déterminé par différence ?



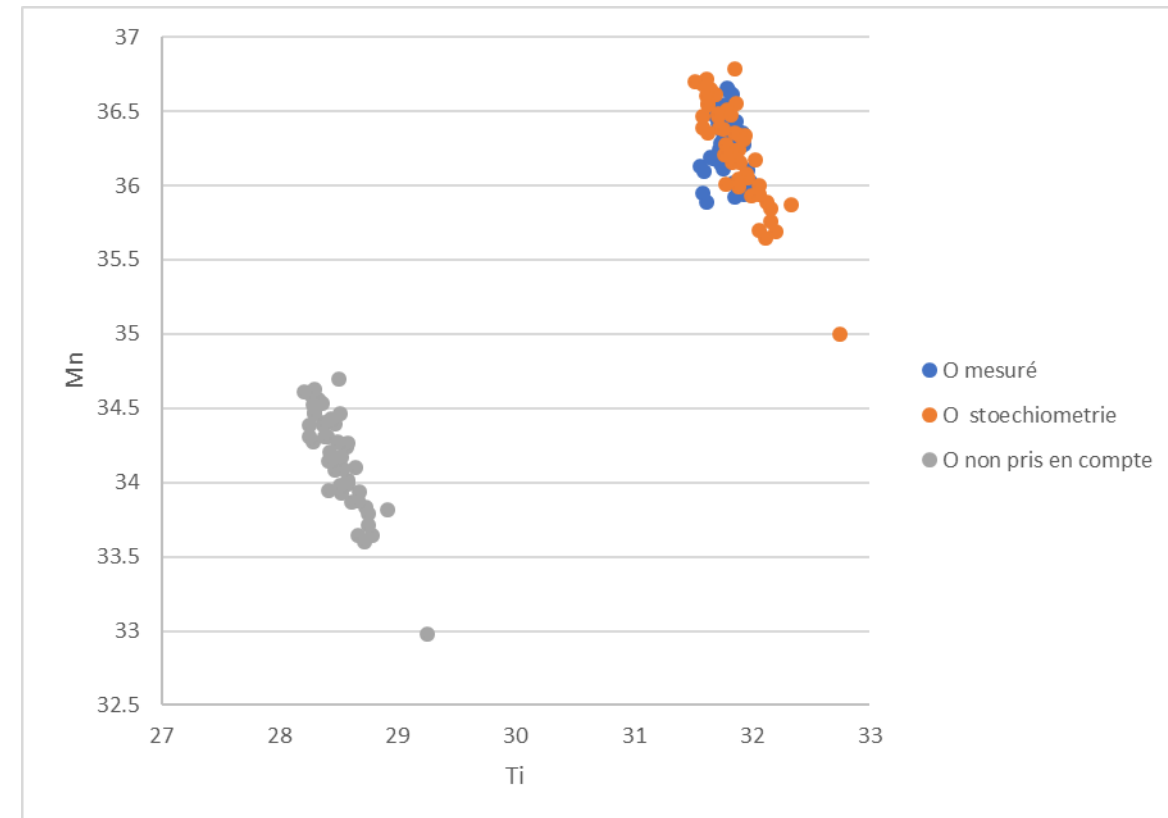
# Analyse d'un oxyde sans problème particulier

## Analyse par microsonde électronique (témoins réels)

MOYENNES	O mesuré	O calculé	O non déclaré	valeur ref.
Ti	31.7799	31.8624	28.4969	31.7600
Mn	36.3079	36.2467	34.1753	36.4200
O	31.8734	31.8422	37.3278	31.8200

O non déclaré dans le calcul phirhoZ, calculé par différence à partir des mesures de O calculé

	Ti Large PET Large LiF O mesuré	Ti Large PET Large LiF O calculé	Ti PET LiF O mesuré	Ti PET LiF O calculé	valeur
moyenne	31.7761	31.7780	31.7838	31.9467	31.7600
ecart-type	0.0449	0.1882	0.1219	0.2390	
	Mn Large PET Large LiF O mesuré	Mn Large PET Large LiF O calculé	Mn PET LiF O mesuré	Mn PET LiF O calculé	
moyenne	36.4567	36.3698	36.1590	36.1235	36.4200
ecart-type	0.0951	0.3288	0.1413	0.3367	
	O Large PET Large LiF O mesuré	O Large PET Large LiF O calculé	O PET LiF O mesuré	O PET LiF O calculé	
moyenne	31.8485	31.8217	31.8983	31.8627	31.8200
ecart-type	0.1045	0.0518	0.1460	0.0938	



# Analyse d'un oxyde sans problème particulier

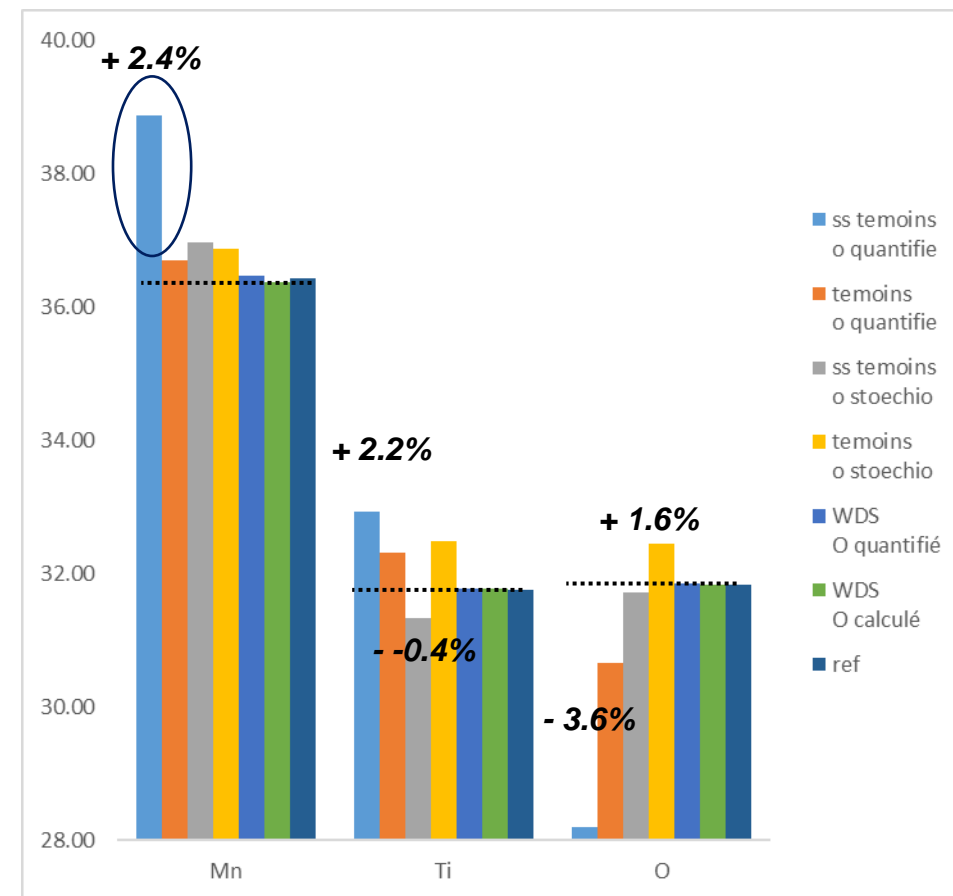
## Synthèse

Plusieurs traitements sur un ensemble de 25 points d'analyse

Moyenne	ss temoins o quantifie	temoins o quantifie	ss temoins o stoechio	temoins o stoechio	WDS O quantifié	WDS O calculé	ref
Mn	38.87	36.69	36.96	36.87	36.4567	36.3698	36.4247
Ti	32.92	32.31	31.34	32.48	31.7761	31.7780	31.7518
O	28.19	30.66	31.71	32.44	31.8485	31.8217	31.8235
total	100.00	99.66	100.01	101.80	100.0813	99.9695	100.0000

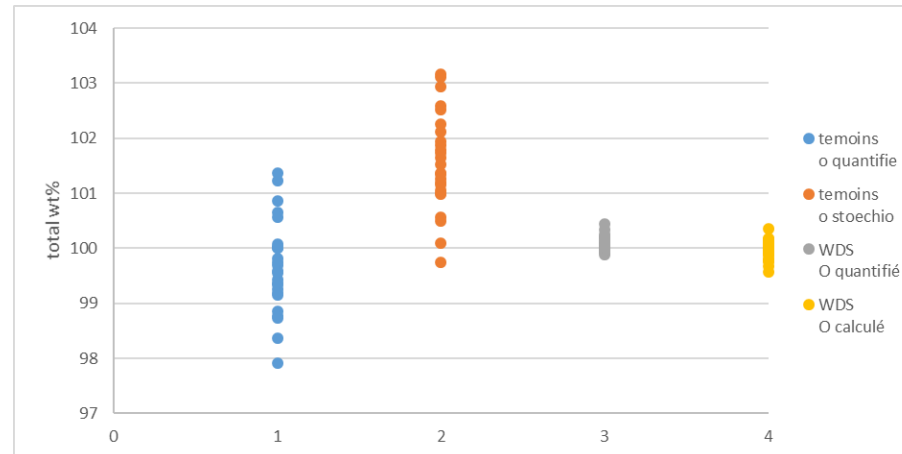
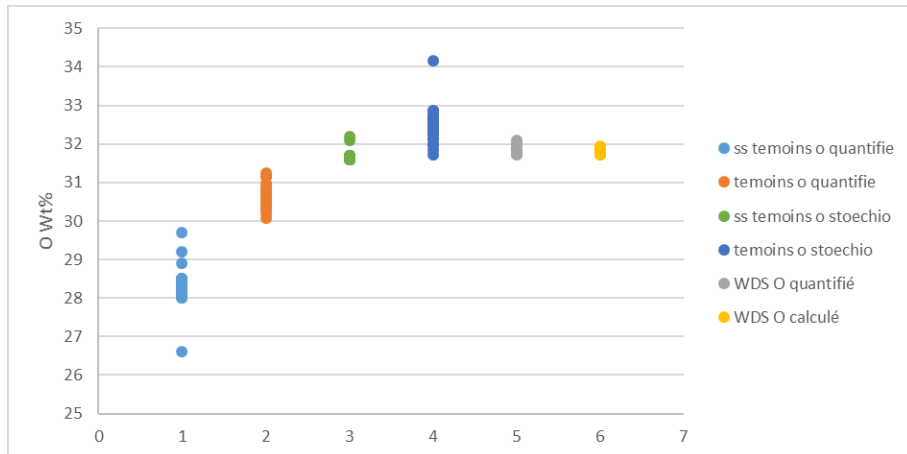
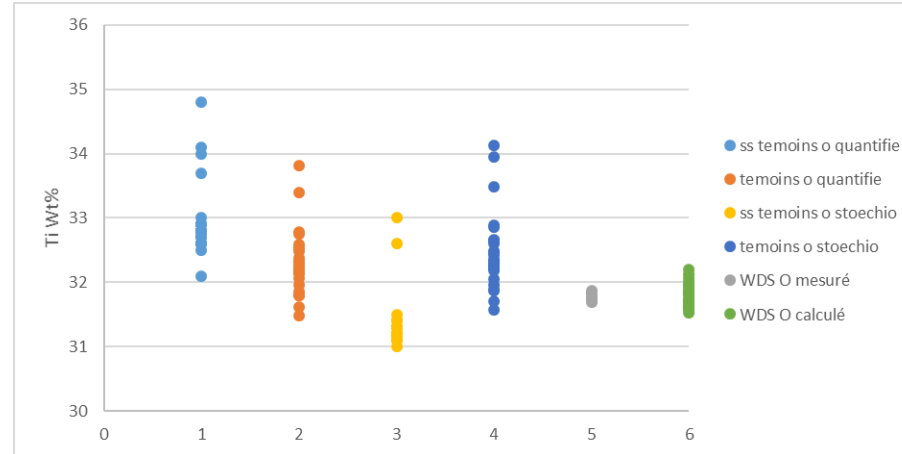
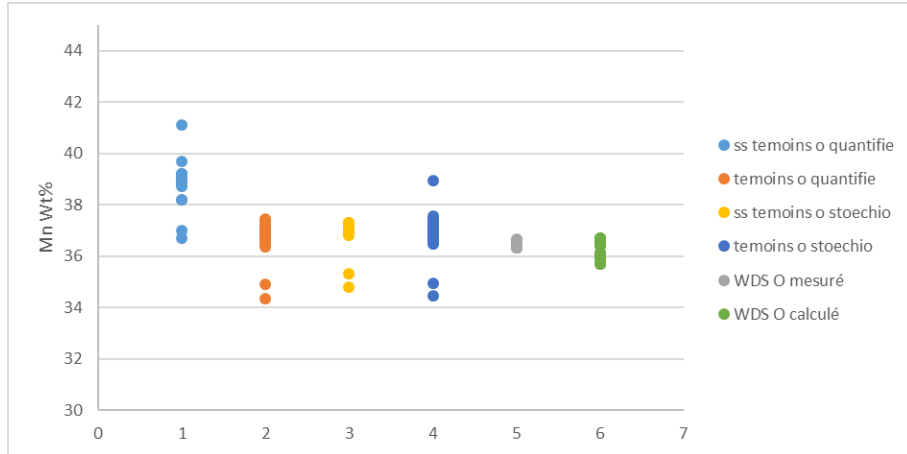
Ecart-type	ss temoins o quantifie	temoins o quantifie	ss temoins o stoechio	temoins o stoechio	WDS O quantifié	WDS O calculé
Mn	0.7296	0.6846	0.5386	0.7968	0.0951	0.3288
Ti	0.5397	0.5109	0.4141	0.6085	0.0449	0.1882
O	0.7852	0.3125	0.1269	0.4571	0.1045	0.0518

	ss temoins o quantifie	temoins o quantifie	ss temoins o stoechio	temoins o stoechio	WDS O quantifié	WDS O calculé
Mn Min	36.7	34.36	34.8	34.47	36.31938	35.69115
Mn Max	41.1	37.43	37.3	38.95	36.65195	36.71433
Ti Min	32.1	31.48	31	31.57	31.69585	31.52362
Ti Max	34.8	33.81	33	34.13	31.87405	32.20113
Mn Min	24.9	30.07	31.6	31.72	31.72835	31.72111
Mn Max	29.7	31.24	32.2	34.15	32.08975	31.93439



# Analyse d'un oxyde sans problème particulier

## Synthèse



# Analyse EDS alliage Nimonic 90

Etude des paramètres  
d'acquisitions par EDS SDD  
(30 mm<sup>2</sup>, résolution 127eV)

No. 310/I	
NIMONIC '90' ALLOY	
	per cent.
CHROMIUM	19.4 <sub>8</sub>
COBALT	17.0
TITANIUM	2.43
ALUMINIUM	1.06
CARBON	0.068
MANGANESE	0.35
SILICON	0.46
IRON	0.25
NICKEL	58.6

See Certificate for further details

## Analyse à 20 kV

- Comparaison entre les résultats obtenus par Microsonde Castaing et par EDS sans témoins sur éléments en faibles quantités

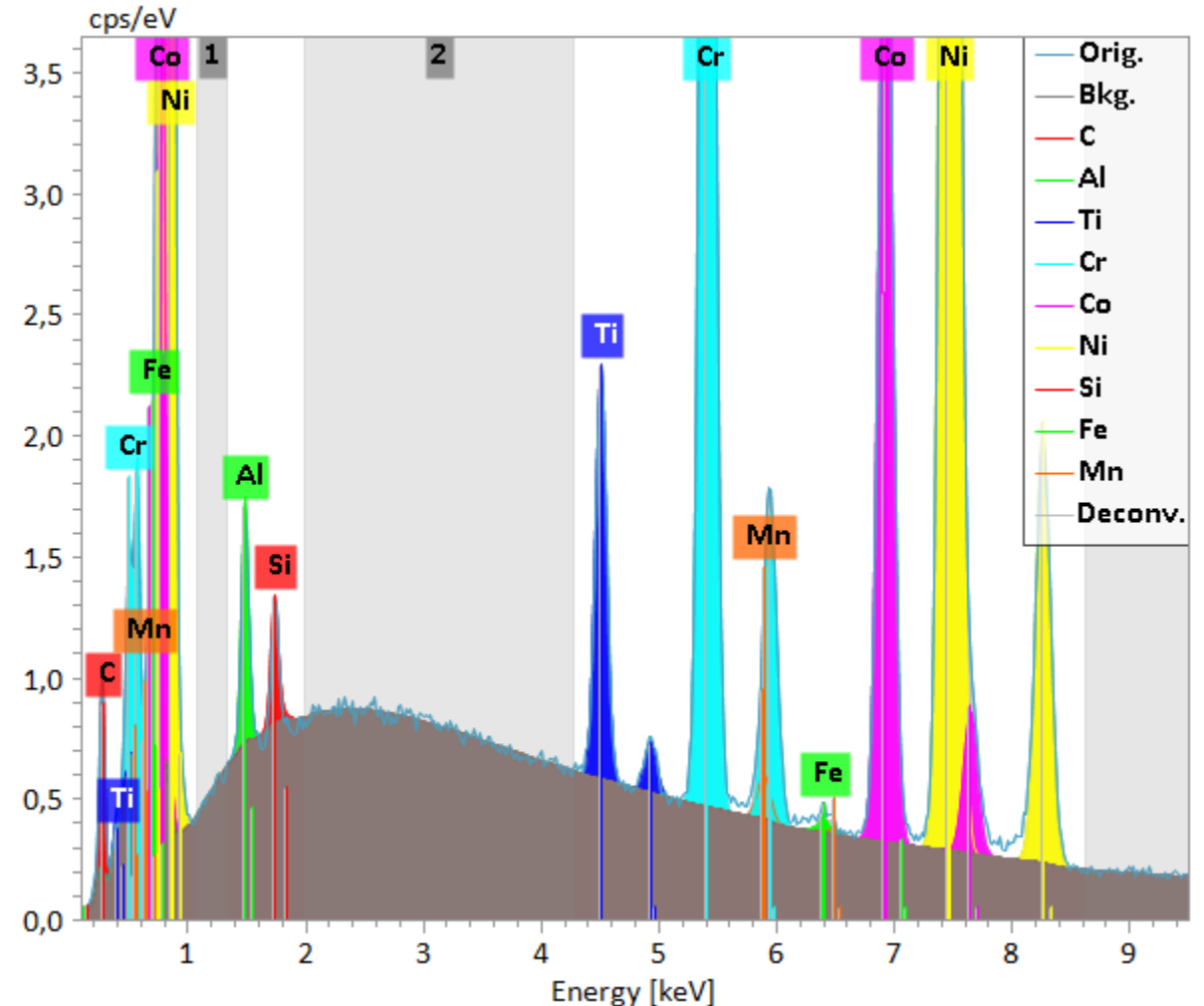
Quelques difficultés - chevauchement de raies :

Cr K $\beta$  – Mn K $\alpha$   
Mn K $\beta$  – Fe K $\alpha$   
Fe K $\beta$  – Co K $\alpha$   
Co K $\beta$  – Ni K $\alpha$

# Analyse EDS alliage Nimonic 90

Échantillon avec interférences multiples sur éléments à faible teneur

- Les conditions d'analyses :
  - Ni K $\alpha$  energy 7,472 keV  $\Rightarrow$  HV = 15 – 25 kV
- Analyse des raies K $\alpha$  et K $\beta$  pour Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co et Ni afin de limiter les interférences.
- 25/24 acquisitions pour chaque série d'analyse.
- Analyse standard par Microsonde de Castaing utilisée comme référence : 10 s à 15 kV – 65 nA.
- **Etude de la pertinence des résultats obtenus par le détecteur EDS SDD pour les éléments en faible quantités et sujets à interférences (ici Mn et Fe) avec la constante de temps la plus résolue dans les meilleures conditions d'analyses : 60 s à 20 kV – input 16,5 kcps – DT 30 %.**
- **Traitement des spectres EDS par la méthode P/B ZAF ou par la méthode PhiRhoZ sans témoins.**

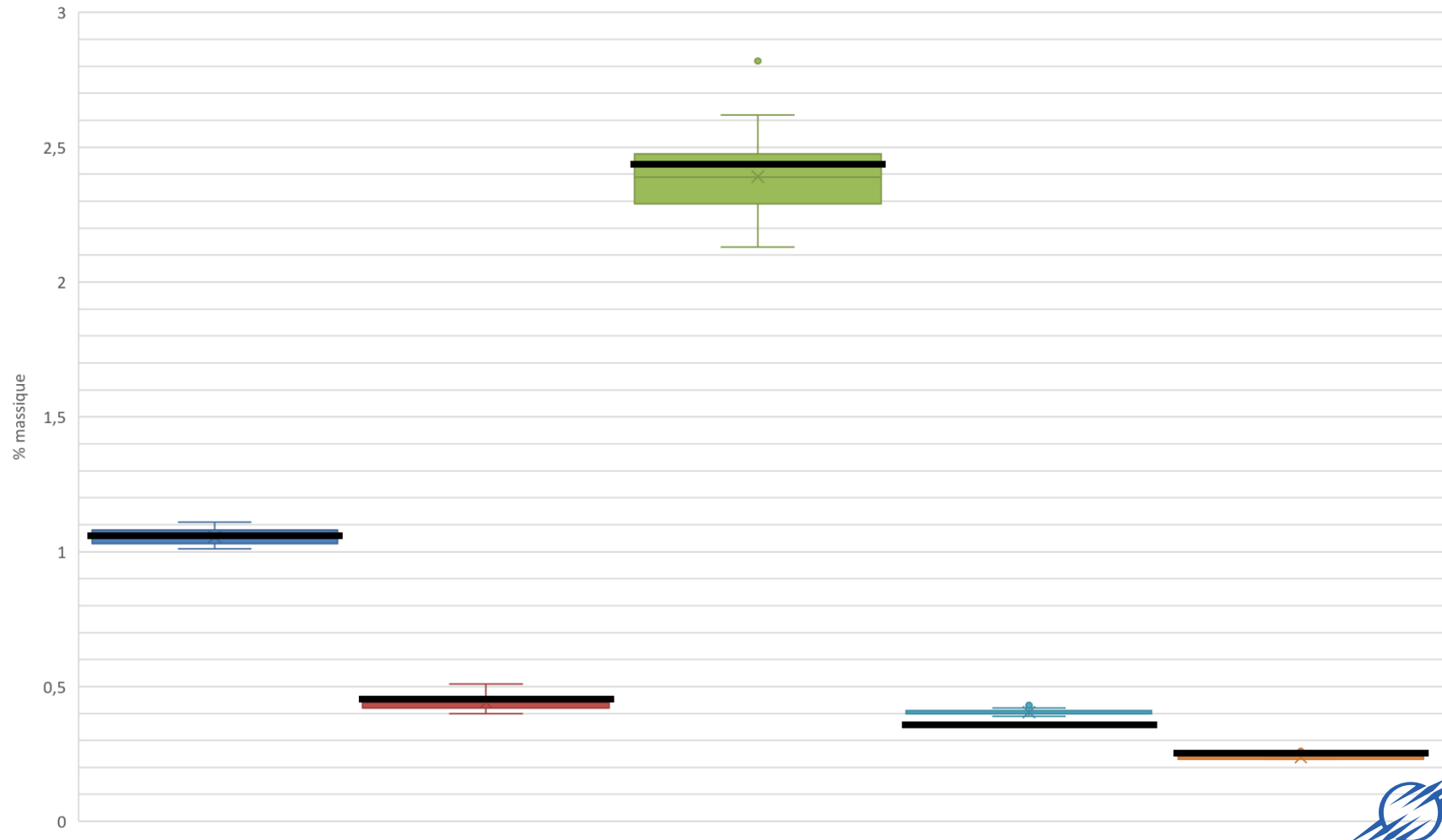


# Analyse EDS alliage Nimonic 90

EPMA à 15 kV sur 25 points - 10 s - 65 nA

■ Al - TAP ■ Si - TAP ■ Ti - LIF ■ Mn - LLIF ■ Fe - LLIF

Dosage ICP-AES



## Observations :

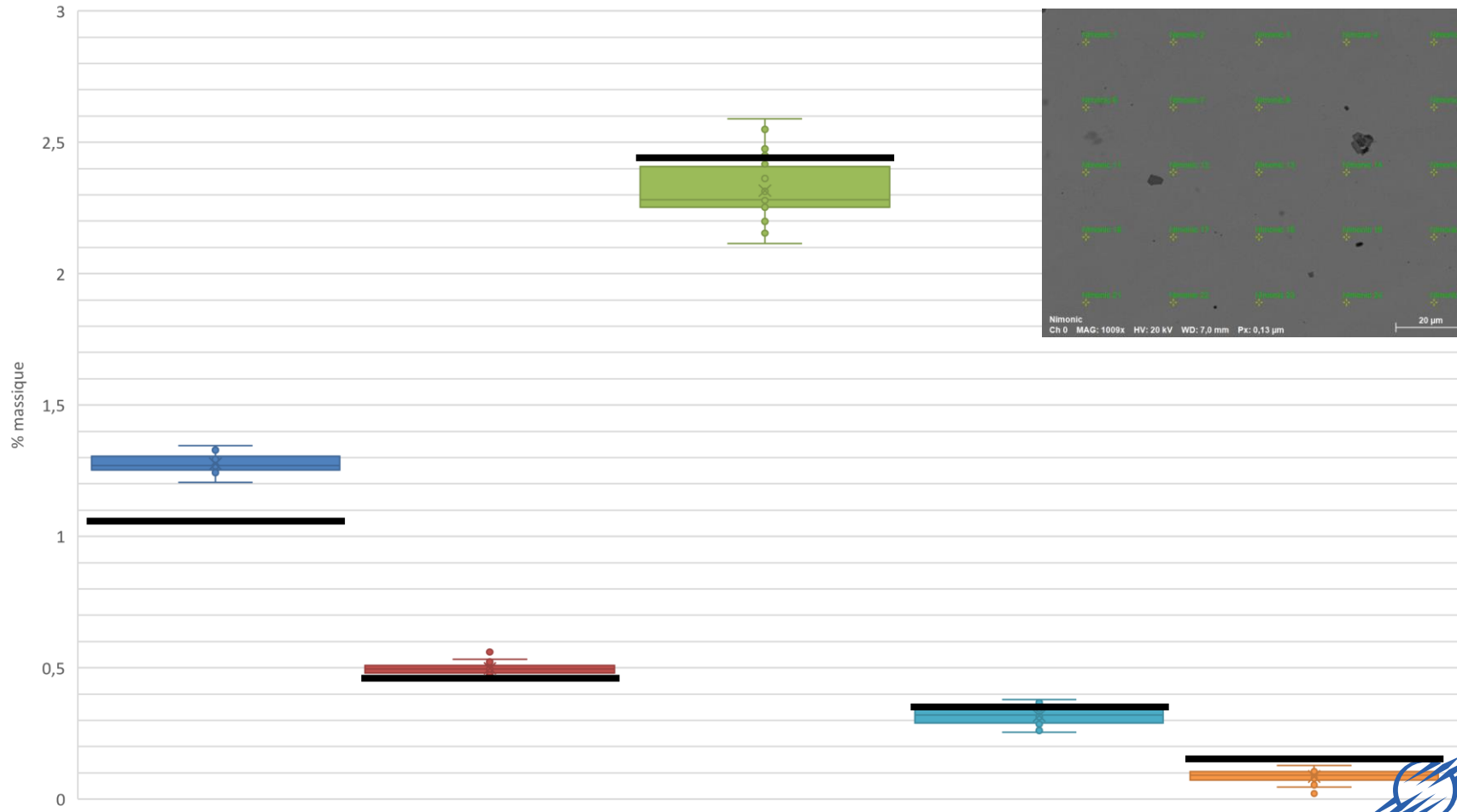
- L'analyse faite par EPMA en conditions standards est très proche de l'analyse obtenue par ICP-AES (analyse globale).  
**A noter : les faibles écarts peuvent être expliqués par la présence de précipités dans ce matériau.**

# Analyse EDS alliage Nimonic 90

EDS à 20 kV sur 25 points - 60 s - imput 16,5 kcps - DT 30 %  
PhiRhoZ sans témoins (normalisé)

Dosage ICP-AES

■ Al ■ Si ■ Ti ■ Mn ■ Fe



## Observations :

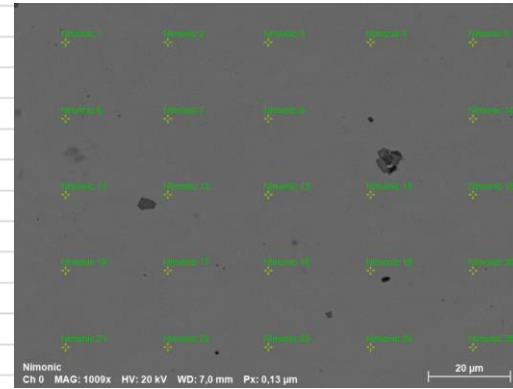
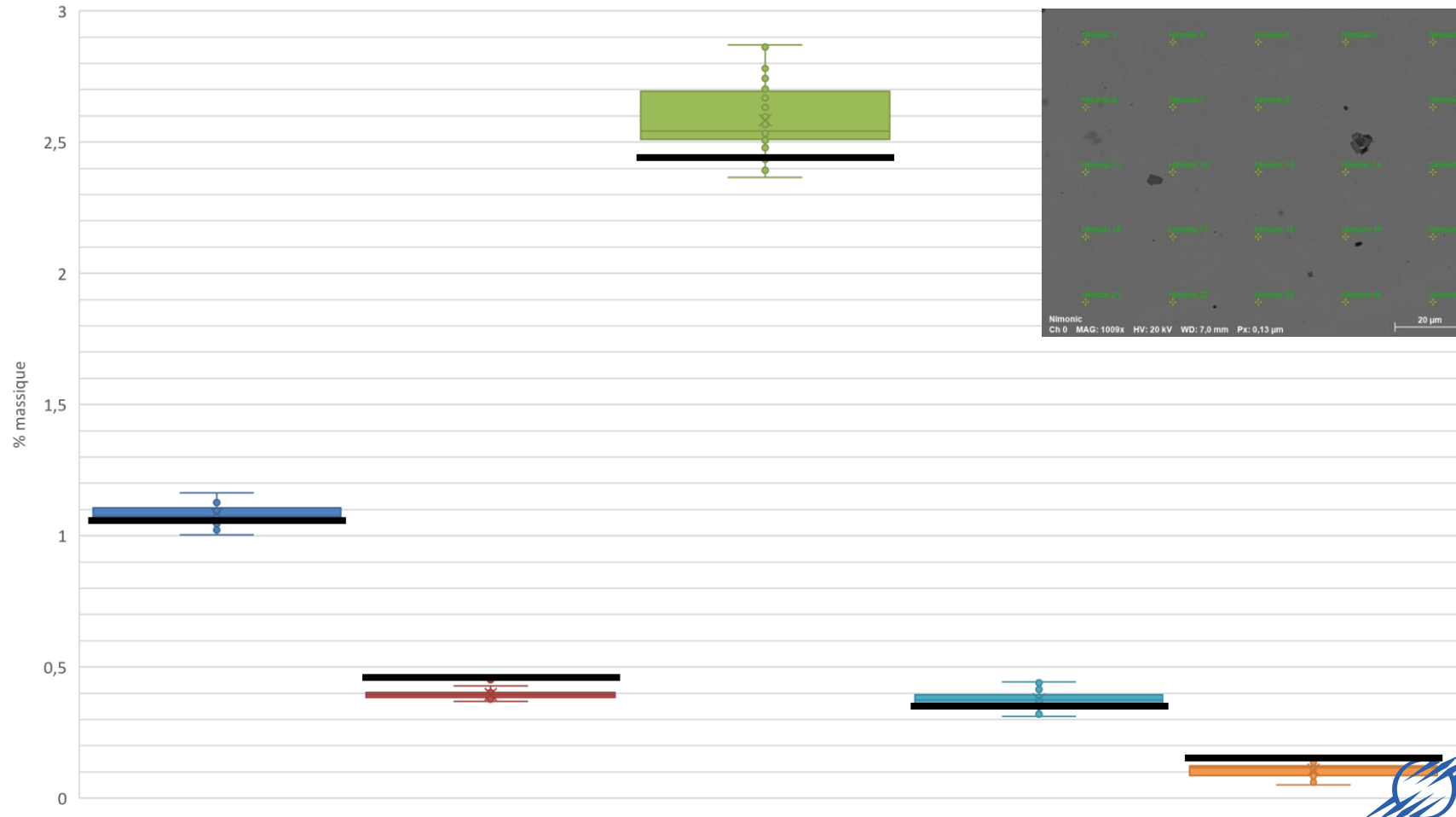
- Dans de bonnes conditions analytiques, les résultats obtenus par EDS sans témoins avec méthode de correction PhiRhoZ fonctionne très bien en général.
- Les éléments en traces sont détectés et correctement quantifiés.
- Les variations et décalages observés pour Al et Ti sont probablement dues à une incertitude sur la définition du fond continu.

# Analyse EDS alliage Nimonic 90

EDS à 20 kV sur 25 points - 60 s - imput 16,5 kcps - DT 30 %  
P/B ZAF sans témoins (normalisé)

Dosage ICP-AES

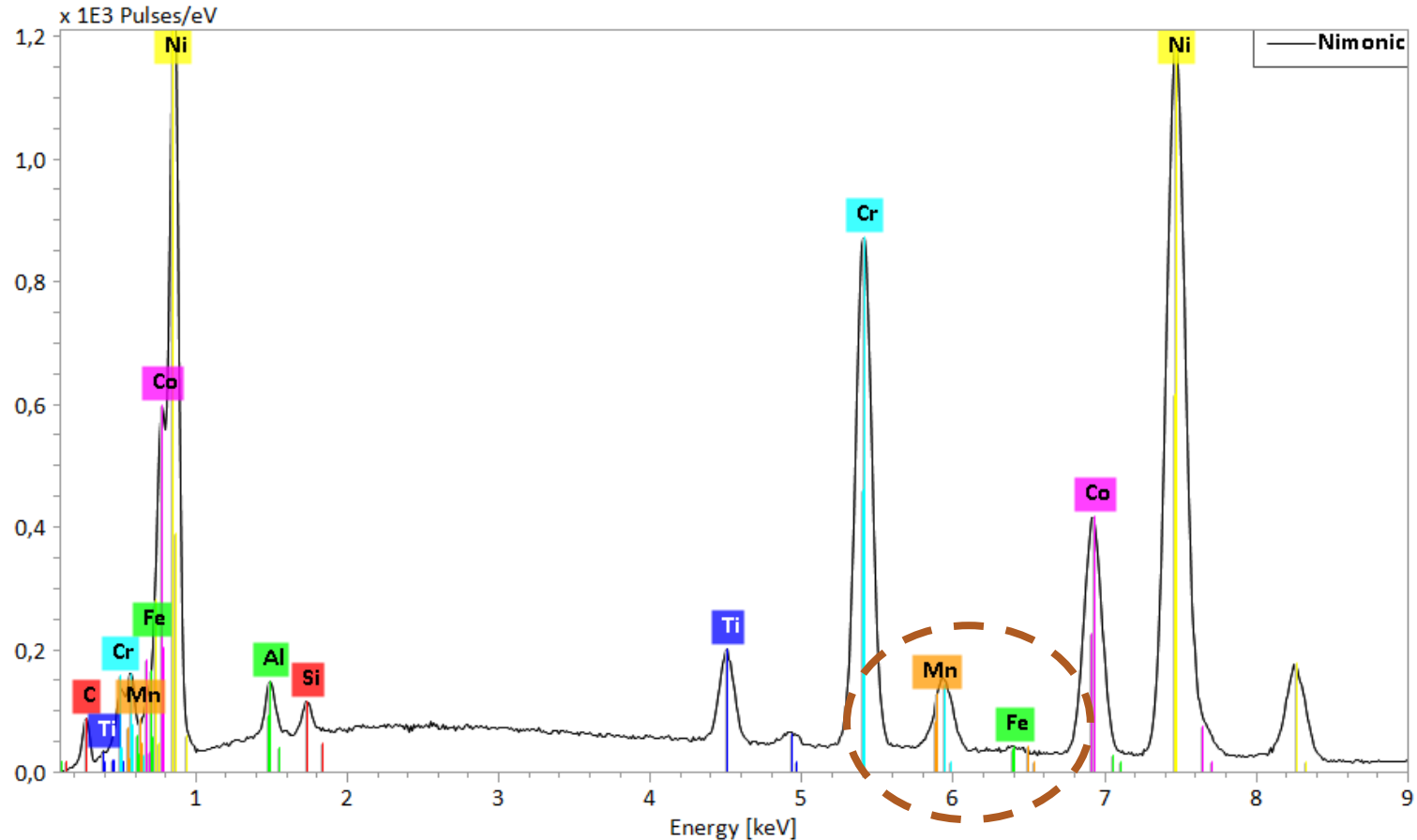
■ Al ■ Si ■ Ti ■ Mn ■ Fe



## Observations :

- Encore une fois, dans de bonnes conditions analytiques, les résultats obtenus par EDS sans témoins avec méthode de correction P/B-ZAF donnent des résultats cohérents.
- Les éléments en traces sont détectés et correctement quantifiés.

# Analyse EDS alliage Nimonic 90



## Conclusion :

- L'analyse et la quantification des éléments en traces sans standards fonctionne plutôt bien  
**MAIS**  
**il fallait savoir que ces éléments étaient présents.**
- Sans une mesure longue dans des conditions analytiques, il serait alors impossible de détecter et de doser ces éléments de manière fiable.

# Rhodonite

Silicate de Manganèse / Fer / Magnésium / Calcium

Formule chimique  
**(Mn,Fe,Mg,Ca)SiO<sub>3</sub>**

## L'analyse à 15 kV

- Pas d'élément léger
- Total des éléments = 100%
- 1 seul degré d'oxydation pour Fe
- Pas de problème de disponibilité des témoins

## Quelques difficultés

- Interférence EDS Mn K $\beta$  / Fe K $\alpha$
- Interférence EDS Mn et Fe L / O K $\alpha$

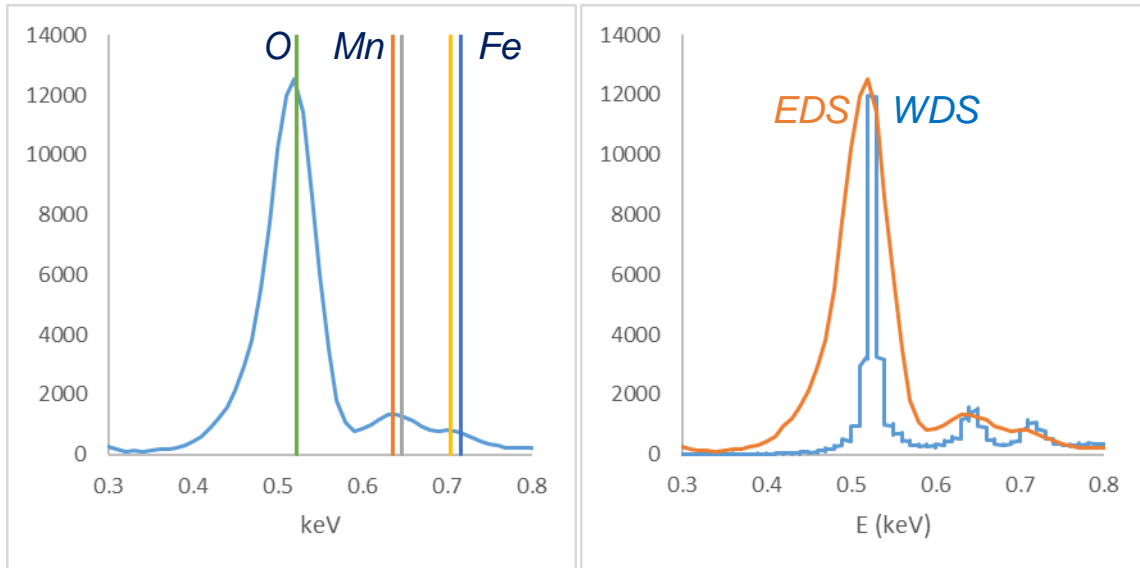


# Rhodonite

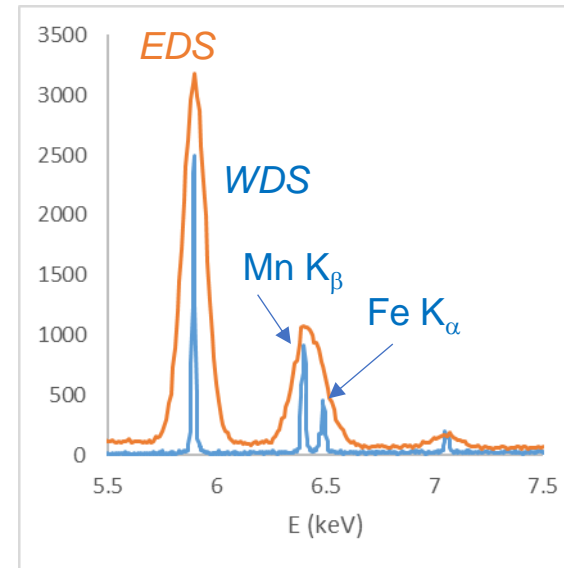
## Interférences

- 3 interférences majeures en EDS :
  - Mn  $K\beta$  (environ 28% massique) à 6.492 keV en interférence avec Fe  $K\alpha$  (environ 9% massique) à 6.400 keV
  - O K interfère avec les raies L de Mn
  - Les raies L de Fe et Mn interfèrent

### Interférence O K / Fe L / Mn L



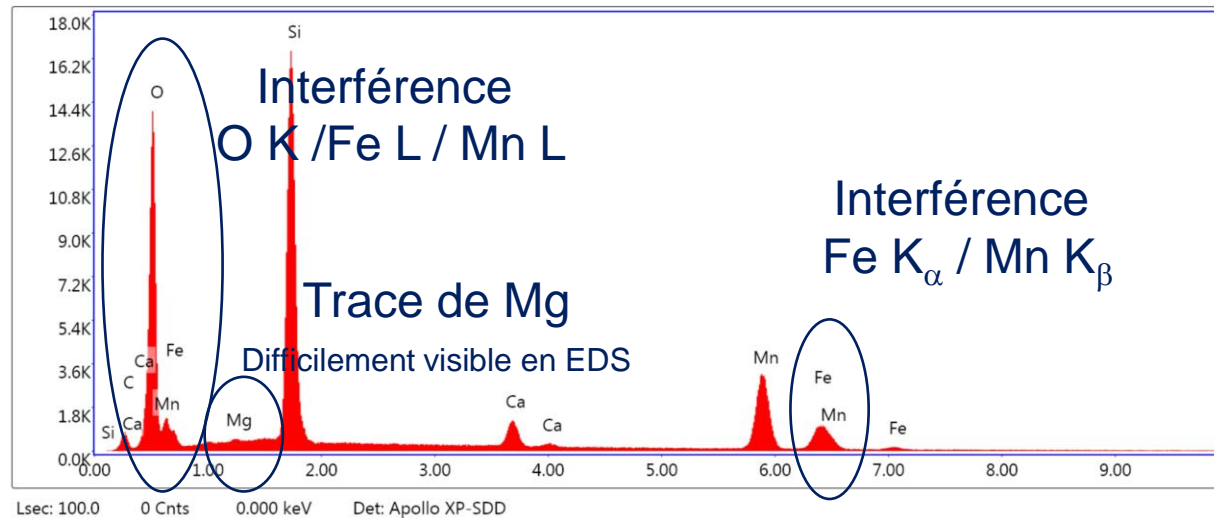
### Interférence Fe $K\alpha$ / Mn $K\beta$



# Rhodonite

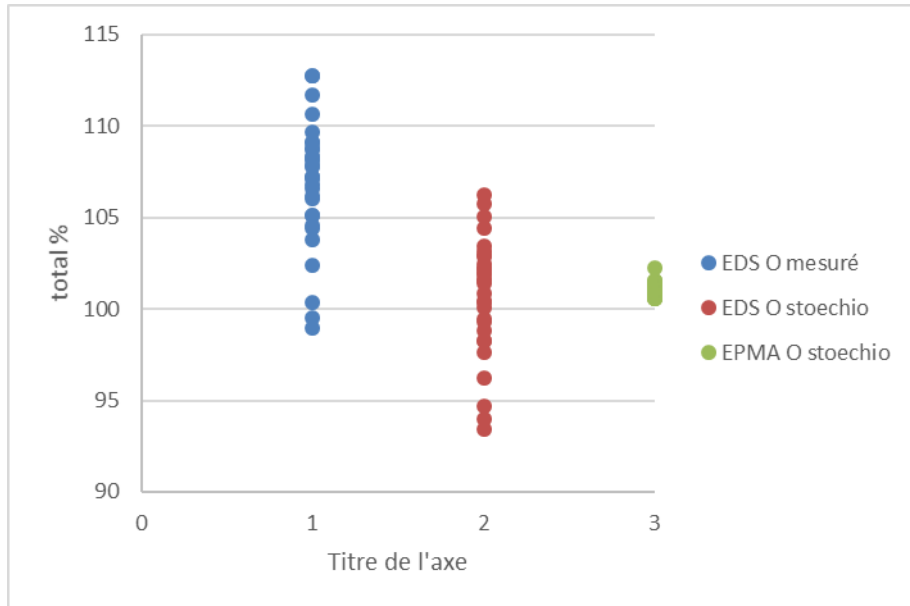
## Certains paramètres de l'analyse doivent être ajustés

- Choix des raie d'analyse :
  - Mn : K ou L ? Mn L en interférence avec O K, et avec Fe L
  - Fe : interférence Fe  $K_{\alpha}$  / Mn  $K_{\beta}$  ou Fe L / Mn L ?
  - Oxygène en interférence avec Mn L  $\Rightarrow$  mesuré ? Calculé par stœchiométrie ?
- Les conditions d'analyse : 15 à 25 kV / 10 à 50 nA
  - Mn 1st ionization Energy 7.434 keV  $\Rightarrow$  HV = 15 – 20 kV
  - L'échantillon supporte des courants de faisceau jusqu'à quelques dizaines de nA. Au-delà, il se dégrade
  -



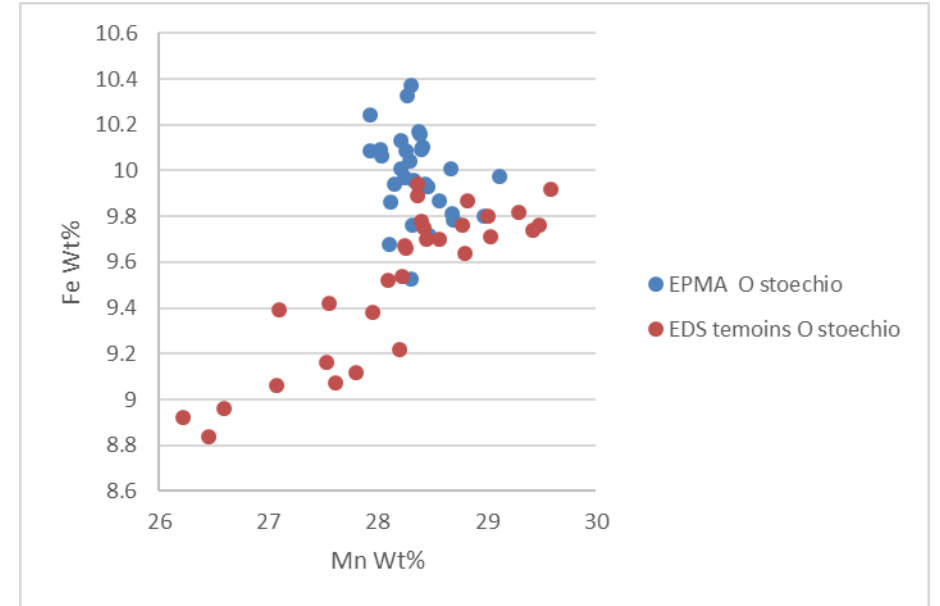
# Rhodonite

	moyenne							ecart-type						
	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe	total	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe	total
EDS stdless - O mesuré	37.58	0.15	20.89	3.38	28.46	9.52	100	0.1967	0.0509	0.0629	0.0504	0.1567	0.1540	
EDS stdless - O stoechio	36.76	0.16	21.18	3.43	28.83	9.64	100	0.0626	0.0504	0.0898	0.0547	0.1285	0.1380	
EDS temoins - O mesuré	43.34	0.15	22.27	3.14	28.37	9.58	106.84	1.4440	0.0286	0.7365	0.1277	0.8857	0.3328	3.4566
EDS temoins - O stoechio	37.55	0.14	22.18	3.12	28.19	9.52	100.70	1.2250	0.0296	0.7340	0.1288	0.8803	0.3312	3.2525
EDS temoins - O stoechio normalisé	37.28	0.14	22.02	3.10	28.00	9.46	100.00	0.0542	0.0272	0.0796	0.0476	0.1281	0.1441	
EPMA - O stoechio	37.49	0.18	21.93	3.11	28.36	9.98	101.05	0.1334	0.0124	0.1213	0.0378	0.2753	0.1910	0.3678



Dispersion Total

Dispersion Fe / Mn  
(analyses non normalisées)



# Rhodonite

	moyenne							ecart-type						
	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe	total	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe	total
EDS stdless - O mesuré	37.58	0.15	20.89	3.38	28.46	9.52	100	0.1967	0.0509	0.0629	0.0504	0.1567	0.1540	
EDS stdless - O stoechio	36.76	0.16	21.18	3.43	28.83	9.64	100	0.0626	0.0504	0.0898	0.0547	0.1285	0.1380	
EDS temoins - O mesuré	43.34	0.15	22.27	3.14	28.37	9.58	106.84	1.4440	0.0286	0.7365	0.1277	0.8857	0.3328	3.4566
EDS temoins - O stoechio	37.55	0.14	22.18	3.12	28.19	9.52	100.70	1.2250	0.0296	0.7340	0.1288	0.8803	0.3312	3.2525
EDS temoins - O stoechio normalisé	37.28	0.14	22.02	3.10	28.00	9.46	100.00	0.0542	0.0272	0.0796	0.0476	0.1281	0.1441	
EPMA - O stoechio	37.49	0.18	21.93	3.11	28.36	9.98	101.05	0.1334	0.0124	0.1213	0.0378	0.2753	0.1910	0.3678

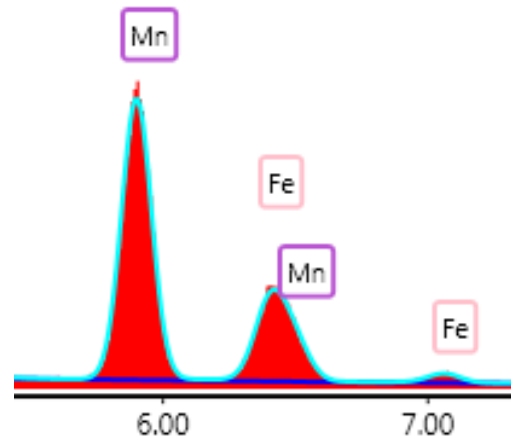
Interférence entre O  $K\alpha$  et Fe L / Mn L

⇒ Interférence mal corrigée sur la mesure de O + définition du fond continu ?



Interférence entre Fe  $K\alpha$  et Mn  $K\beta$

Données EDS comparables aux données WDS ⇒ Interférence semble correctement corrigée



# Arfvedsonite

Un minéral complexe : l'arfvedsonite, une amphibole sodique

## Formule chimique



## L'analyse à 15 kV

- Minéral de type silicate, de la famille des amphiboles
- Oxygène : calculé par stœchiométrie
- Pas de problème de disponibilité des témoins

## Quelques difficultés

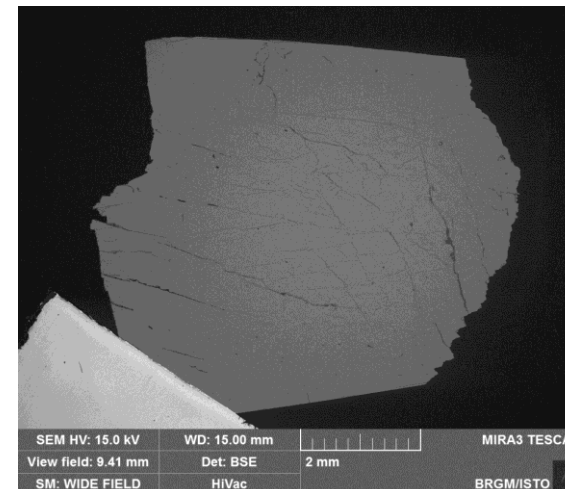
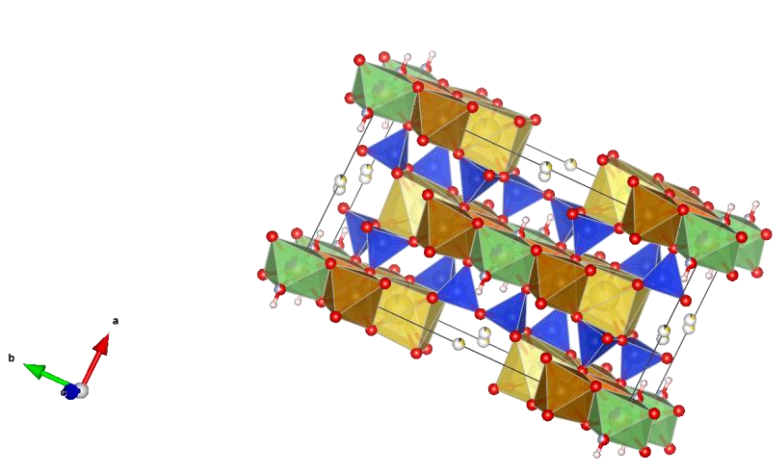
- Total des éléments hors OH = 98%
- Présence de mineurs / traces



# Analyse d'une amphibole

## L'arfvedsonite

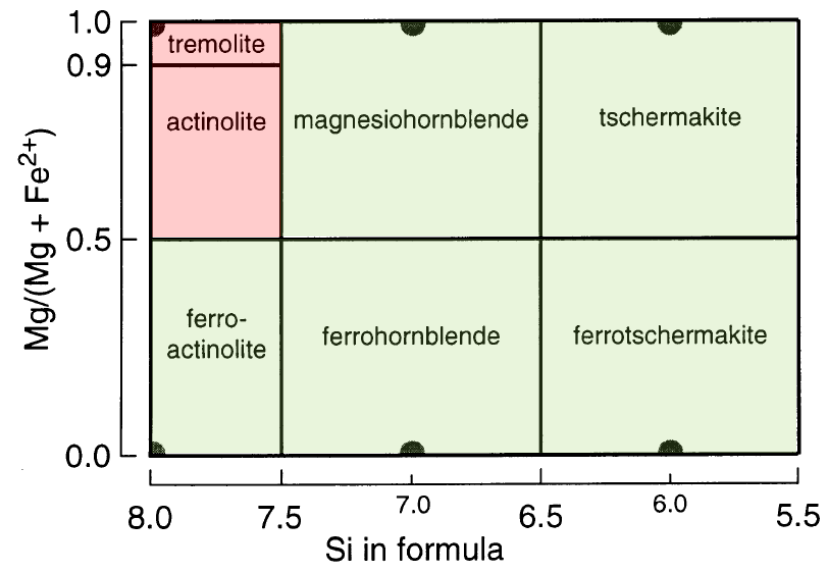
- Amphiboles, de formule générale  $A_{0-1}B_2C_5T_8O_{22}W_2$ 
  - A : coord. 10-12 - principalement  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  (ou lacunes pour l'électroneutralité)
  - B : coord. 6 - 8 - principalement  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  or  $Fe^{2+}$
  - C : coord. Octaédrique - principalement  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , autres ions possibles
  - T : coord. Tétraédrique - principalement  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$   $Ti^{4+}$  possibles
  - W : principalement OH, F, Cl, and O possibles
- Minéral de la famille des amphiboles sodiques, de formule  $[Na][Na_2][(Fe^{II})_4Fe^{III}]Si_8O_{22}(OH)_2$  (pôle sodique pur)



# Analyse d'une amphibole

## La problématique des amphiboles

- Silicate hydraté, dont la variété fibreuse de 5 membres est classée amiante
  - Nombreux pôles (calciques, sodiques, potassiques...)



Concerné par la réglementation amiante  
 Hors réglementation amiante

## Exemple des amphiboles calciques

*D'après Leake et al., 1997*

Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Actinolite	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Mg-hornblende	$Ca_2[Mg_4(Al,Fe)]Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Fe-actinolite	$Ca_2(Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Fe-hornblende	$Ca_2[Mg_4(Al,Fe)]Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Tschermakite	$Ca_2(Mg_3AlFe^{+++})Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Fe-tschermakite	$Ca_2(Fe_3AlFe^{+++})Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$



**Besoin d'une analyse précise pour une identification fiable**

# Analyse d'une amphibole

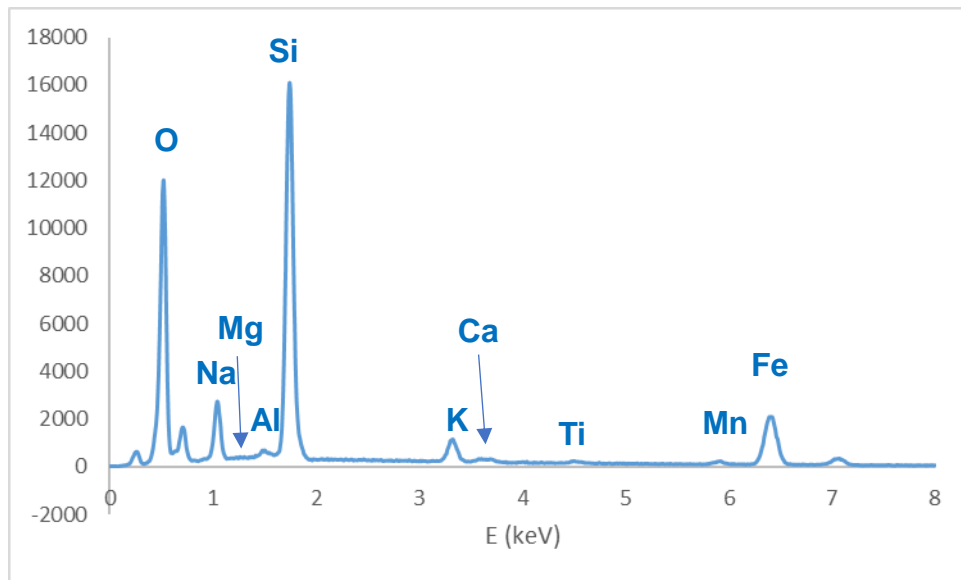
## L'analyse de l'Arfvedsonite

- Minéral de la famille des amphiboles sodiques, de formule  $[\text{Na}][\text{Na}_2][(\text{Fe}^{\text{II}})_4\text{Fe}^{\text{III}}]\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (pôle sodique pur)
  - Éléments majeurs : Na, Si, Fe, O (stoechiométrie)
  - Autres éléments possibles analysés (qq % à qq dixièmes de %) : Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn
  - Présence de  $-\text{OH}$  (~1.9%)
- Conditions
  - HV = 15 ou 20 kV
  - Présence de Na  $\Rightarrow$  courant peu élevé 1 nA (EDS) / 10 nA (EPMA)
  - EPMA : Temps de comptage limité (migration de Na) 10 sec / élément + 5 sec bkg  $\Rightarrow$  1 min 30 sec / analyse
    - Limite de détection (Ancy & Bastenaire) < 500 ppm pour les éléments présents à faible teneur
  - EDS : 100 sec live (environ 300 000 coups dans le spectre)  $\Rightarrow$  environ 2 min / analyse

# Analyse d'une amphibole

## Le spectre EDS

- Minéral de la famille des amphiboles sodiques, de formule  $[\text{Na}][\text{Na}_2][(\text{Fe}^{\text{II}})_4\text{Fe}^{\text{III}}]\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (pôle sodique pur)
  - Éléments majeurs : Na, Si, Fe, O (stoechiométrie)
  - Autres éléments possibles analysés (qq % à qq dixièmes de %) : Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn



## Identification des éléments

- Éléments majeurs : Na, Si, K, Fe, O
- Éléments mineurs et traces identifiés sur chaque système EDS (qq % à qq dixièmes de %) : K, Al, Ti, Mn
- Éléments traces identifiés (automatique / aide à l'identification) sur certains systèmes : Mg (EPMA 0.15%), Ca (0.5 %)

# Analyse d'une amphibole

## Résultats

Moyenne	EDS1 stdless ZAF	EDS1 stdless phirhoZ	EDS2 stdless ZAF	EDS2 O mesuré ZAF	EDS2 O stoechio ZAF	EDS3 O stoechio ZAF	EPMA
Na2O	7.84	7.14	8.38	7.22	7.20	7.30	7.34
MgO	0.07	0.20	ND	ND	ND	0.10	0.15
Al2O3	1.24	1.11	1.13	1.02	1.01	0.84	0.70
SiO2	49.75	47.63	49.75	49.75	49.68	49.60	50.77
K2O	3.07	3.04	3.43	3.23	3.22	3.29	3.22
CaO	ND	ND	0.71	0.62	0.61	0.28	0.48
TiO2	0.68	0.61	0.82	0.80	0.80	0.48	0.70
MnO	1.06	1.07	1.58	1.48	1.47	1.60	1.40
FeO	32.39	30.96	34.20	32.31	32.23	32.58	33.17
total	95.80	91.76	100.00	96.41	96.24	96.07	97.93

Ecart-type	EDS1 stdless ZAF	EDS1 stdless phirhoZ	EDS2 stdless ZAF	EDS2 O mesuré ZAF	EDS2 O stoechio ZAF	EDS3 O stoechio ZAF	EPMA
Na2O	0.29	0.50	0.15	0.15	0.15	0.10	0.10
MgO	0.03	0.03	ND	ND	ND	0.03	0.02
Al2O3	1.24	1.11	1.13	1.02	1.01	0.05	0.04
SiO2	0.82	3.07	0.36	0.35	0.35	0.13	0.24
K2O	0.13	0.24	0.09	0.09	0.10	0.05	0.06
CaO	ND	ND	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03
TiO2	0.15	0.15	0.12	0.11	0.11	0.06	0.04
MnO	0.12	0.15	0.14	0.14	0.14	0.05	0.06
FeO	1.36	2.03	0.28	0.34	0.34	0.21	0.40
total	1.55	5.72		0.94	0.95	0.28	0.54

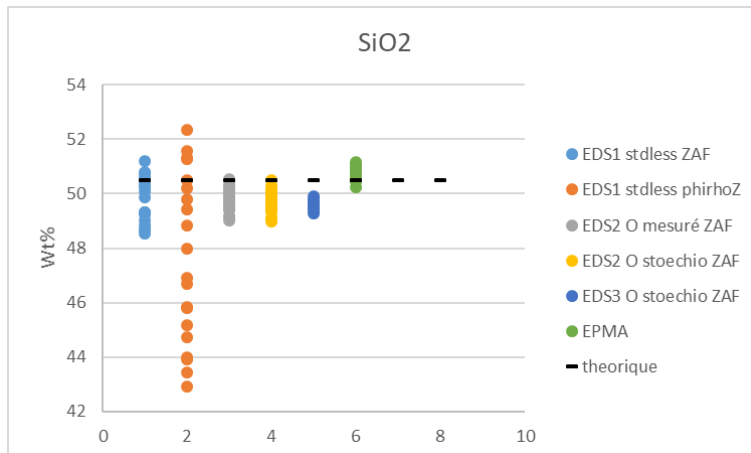
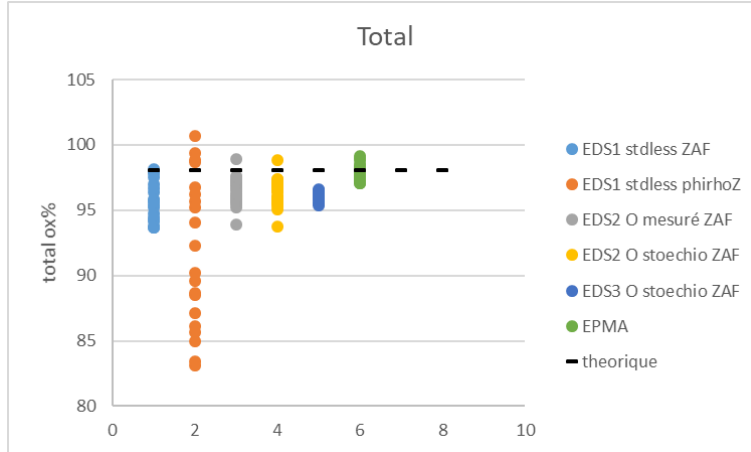
EDS1 : 30 mm<sup>2</sup> / EDS2 : 10 mm<sup>2</sup> / EDS3 : 30 mm<sup>2</sup>

## Identification des éléments

- Éléments majeurs : Na, Si, K, Fe, O
- Éléments mineurs et traces identifiés sur chaque système EDS (qq % à qq dixièmes de %) : K, Al, Ti, Mn
- Éléments traces identifiés (automatique / aide à l'identification) sur certains systèmes : Mg (EPMA 0.15%) et Ca (0.5 %)
  - EDS 1 : Mg automatique / Ca non détecté
  - EDS 2 : Mg non détecté (bruit entre Na et Al) / Ca par déconvolution
  - EDS 3 : non détecté, ajout manuel

# Analyse d'une amphibole

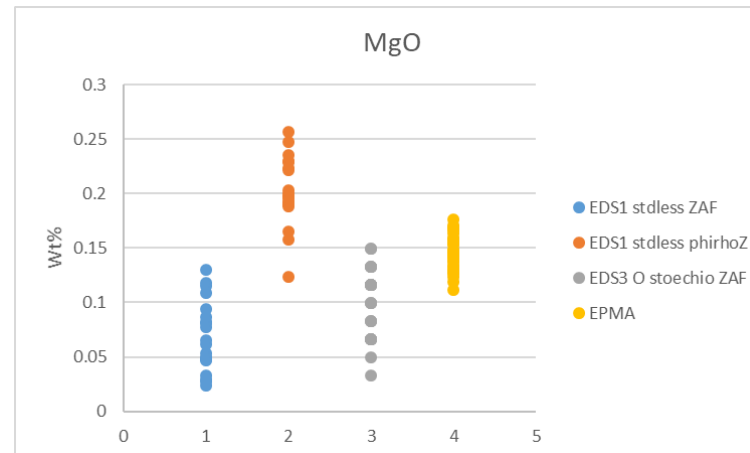
## Résultats



## Analyse EDS

- Éléments traces pas / mal identifiés
  - Recours indispensable : aide à l'identification (ex. déconvolution) et/ou ID manuel (< 1 %)
  - La somme de ces éléments représente une proportion non négligeable de l'échantillon
    - Dans l'arfvedsonite : Mg + Al + Ca + Ti + O associé ~ 2%

- Pour Mg :
  - dispersion des analyses EDS proche ou supérieure à la teneur réelle,
  - valeur sous ou surestimée, quelle que soit la méthode utilisée
  - Sur tous les systèmes, problème de bkg à reprendre manuellement



# Pourquoi ces résultats

EDS ou WDS ? MEB ou Microsonde ? Avec ou sans témoins ?

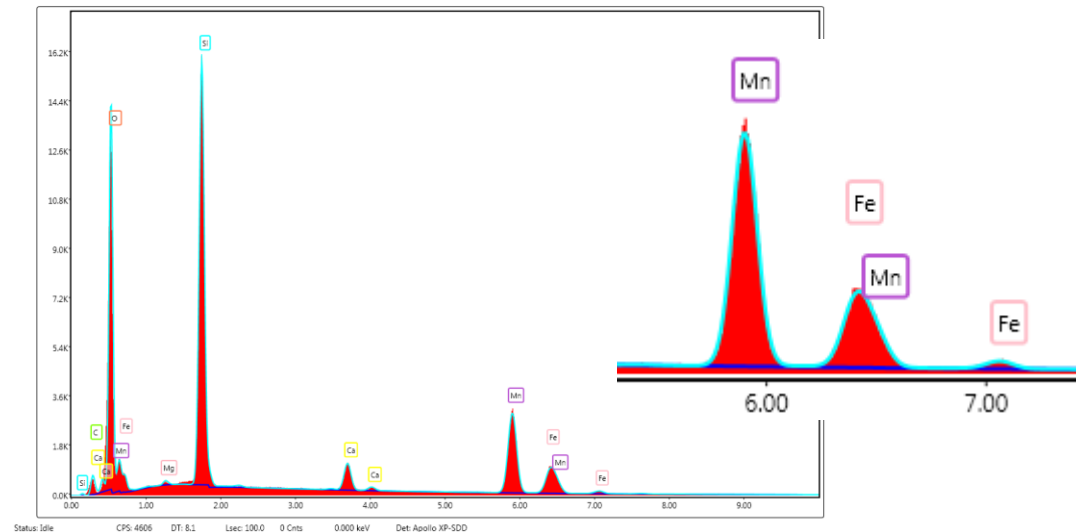
## Quelques éléments de discussion sur la qualité des analyses

- Identification des éléments
- Fond continu
- Gestion des interférences
- ...

# Éléments sur la quantification en EDS

## Les éléments à faible teneur

- Éléments majeurs : généralement bien identifiés. Deux exceptions notables :
  - certains éléments « exotiques » peuvent ne pas être identifiés automatiquement (Cs, Te, Th, lanthanides)  $\Rightarrow$  *± paramétrable dans certains logiciel ?*
  - Certaines éléments interférents ne sont pas forcément bien gérés par l'ID auto (Pb / S / Mo par exemple) et/ou par la déconvolution
- Éléments mineurs plus ou moins détectés / identifiés  $\Rightarrow$  *sensibilité de l'auto ID + outils d'aide à la décision*

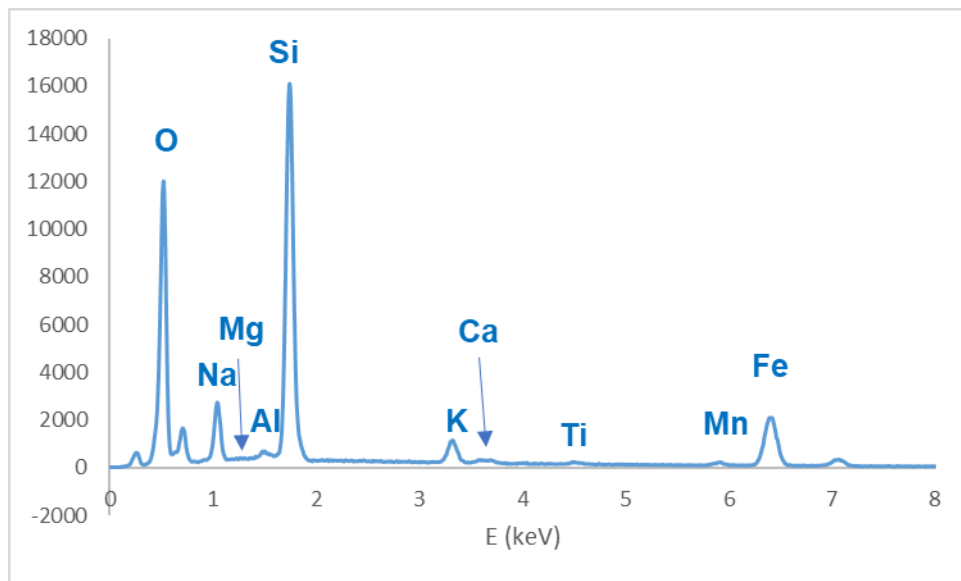


# Éléments sur la quantification en EDS

## Les éléments à faible teneur

- Éléments traces mal identifiés
  - Recours : aide à l'identification (ex. déconvolution) et/ou ID manuel (< 1 %)
  - La somme de ces éléments peut représenter une proportion non négligeable de l'échantillon
    - Dans l'arfvedsonite : Mg + Al + Ca + Ti + O associé ~ 2%

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Br	Rb	Total
auto ID	36.29	5.40		0.45	23.05	2.73	0.21	0.28	1.24	25.30	0.30	0.85	0.92	94.99
ID manuel	36.54	5.42	0.06	0.44	23.19	2.73	0.20	0.29	1.24	25.33				95.43

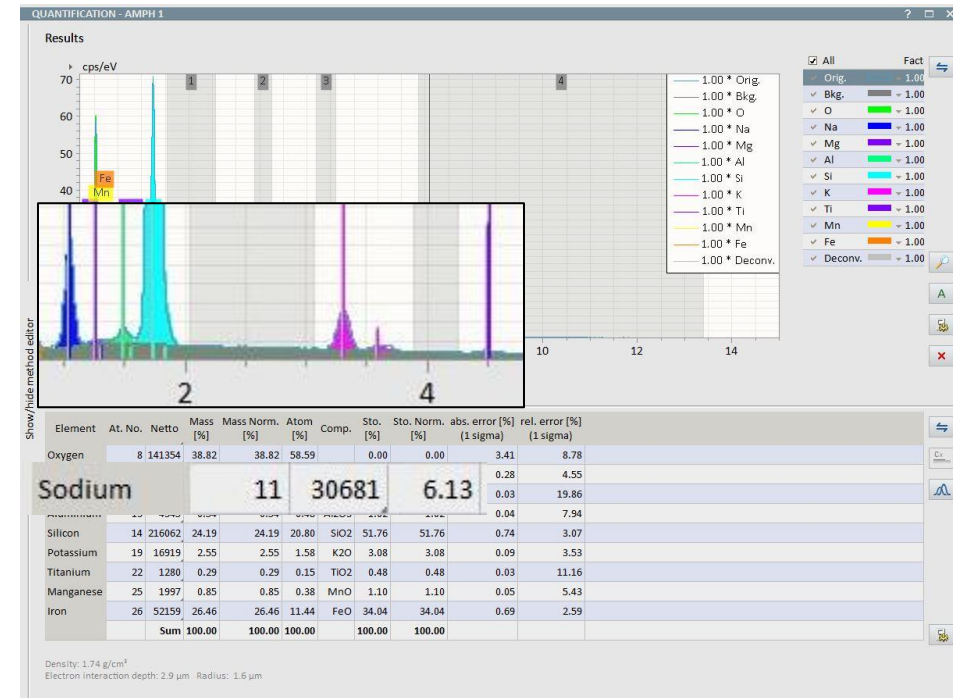
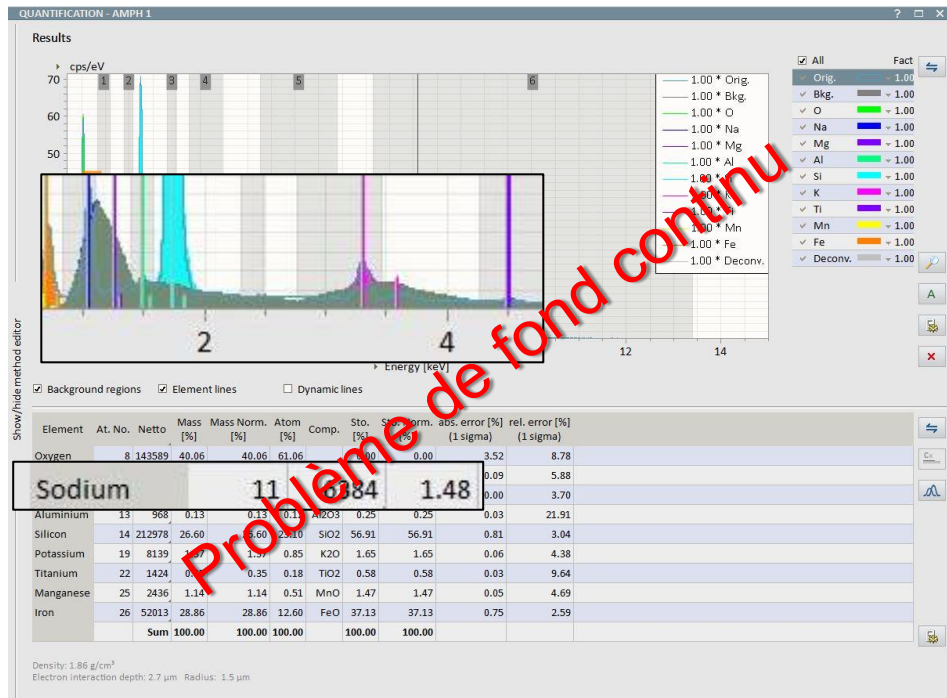


- Arfvedsonite : Mg (trace < 0.2%) et Ca  $K_{\alpha}$  (dans le pied du pic K  $K_{\beta}$ ) non identifié en automatique (la forme du pic en dos de chameau et/ou la déconvolution du spectre peuvent alerter)
- Sur 3 systèmes EDS :
  - 1 système : Mg et Ca non identifié en automatique
  - 1 système : Mg identifié mais pas Ca
  - 1 système : Mg non identifié, Ca identifié
- La forme du pic (ex. K  $K_{\beta}$ +Ca  $K_{\alpha}$  en « dos de chameau ») et/ou la déconvolution du spectre (Mn  $K_{\beta}$ +Fe  $K_{\alpha}$  dans la rhodonite) peuvent alerter

# Éléments sur la quantification en EDS

## Le fond continu

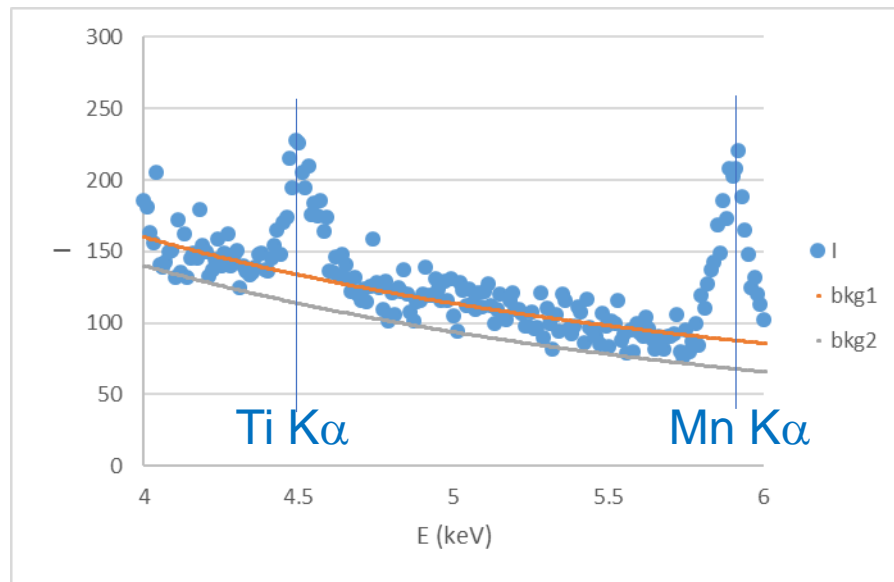
- En EDS, le fond continu peut être critique sur très petits pics
- Le fond continu doit être vérifié (mal calculé en automatique, intervention humaine « malencontreuse »...)



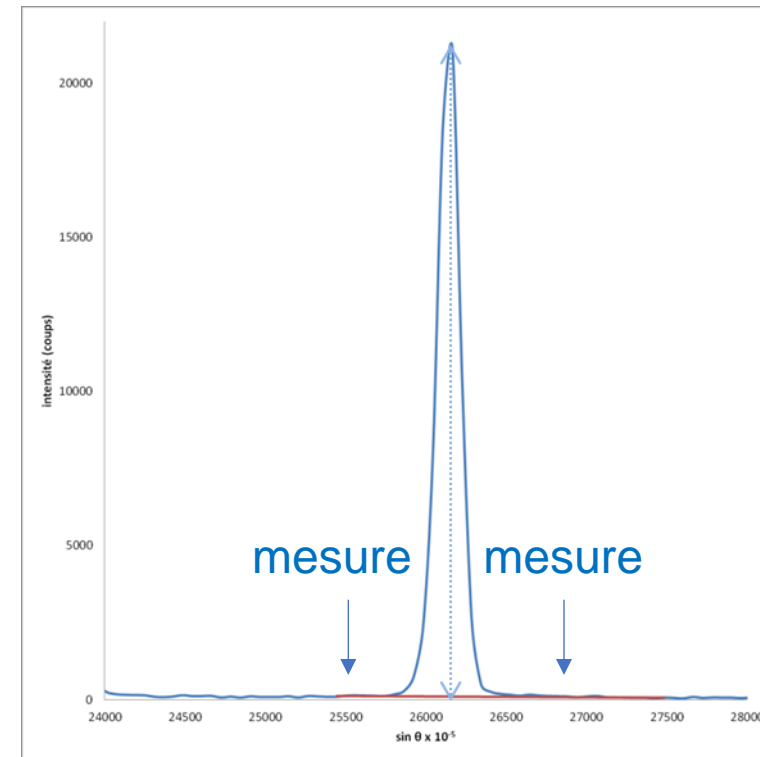
# Éléments sur la quantification en EDS

## Le fond continu

- En EDS, le fond continu peut être critique sur très petits pics
- Le fond continu doit être vérifié (mal calculé en automatique, intervention humaine « malencontreuse »...)



	bkg1	bkg2	I-bkg1	I-bkg2	diff. %
Ti	134.269067	114.269067	93.7309335	113.730933	21.3376729
Mn	87.8335191	67.8335191	133.166481	153.166481	15.0187944
Fe	78.1142533	58.1142533	1999.88575	2019.88575	1.00005713

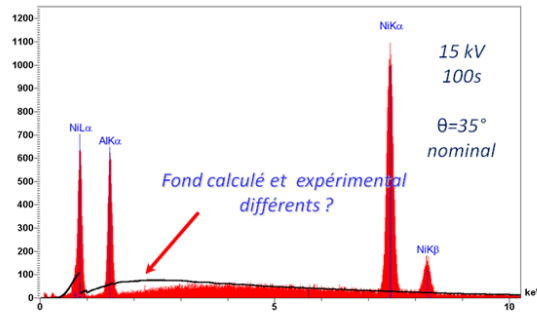


Mesure du fond en WDS

# Éléments sur la quantification en EDS

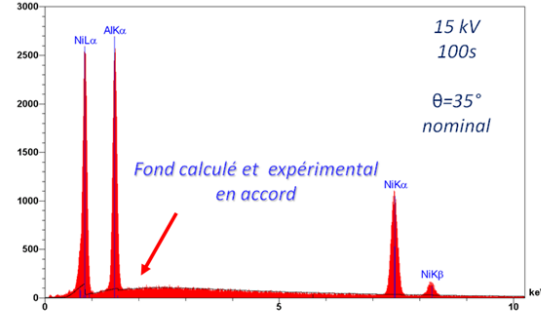
## La géométrie

- L'utilisation d'une valeur de WD différente de la  $WD_{analytique}$  change l'angle solide de collection (perte d'intensité) et l'angle d'émergence (donnée intrinsèque du modèle de correction)  $\Rightarrow$  modification des effets d'absorption, ce qui peut conduire à une erreur analytique (fond, intensité de pics)



Angle d'émergence réel :  $\theta = 5^\circ$

Quantification "aveugle"		
	Int. (c/s)	W%
Al	118	9.29
Ni	367	90.71

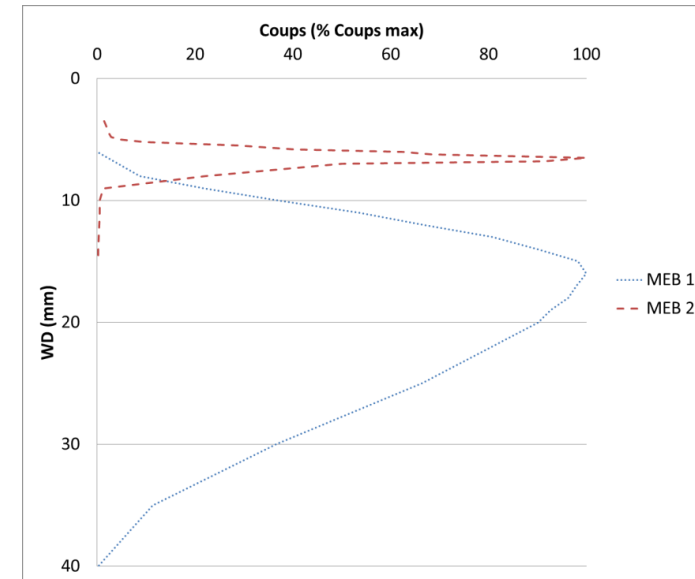


Angle d'émergence réel :  $\theta = 35^\circ$

Quantification "correcte"		
	Int. (c/s)	W%
Al	571	30.22
Ni	355	69.78

Exemple : analyse d'un alliage Al / Ni

(doc. D. BOIVIN - ONERA)



Courbe signal =  $f(WD)$  pour 2 MEB

MEB 1 :  $WD_a = 15$  mm

MEB 2 :  $WD_a = 5$  mm

# Éléments sur la quantification en EDS

## La géométrie

Le profondeur de champs en MEB rend assez peu précis le positionnement en Z  
⇒ avantage : optique de Cassegrain sur la microsonde électronique.

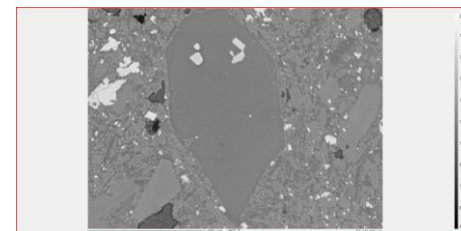
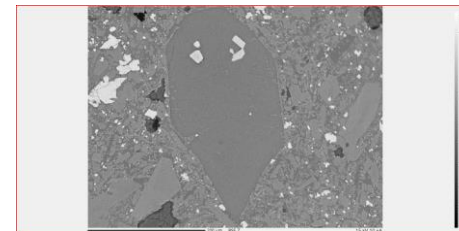
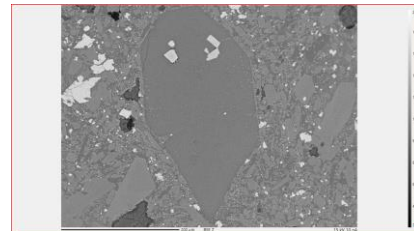
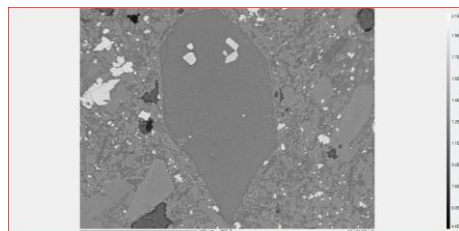
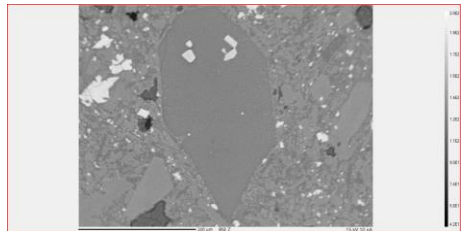
Z + 100  $\mu\text{m}$

Z + 50  $\mu\text{m}$

Z

Z - 50  $\mu\text{m}$

Z - 80  $\mu\text{m}$



Comparaison image optique réfléchie / image BSE en fonction de la  $WD_{analytique}$

# Éléments sur la quantification en EDS

## Analyse sans témoins réels

- L'analyse sans témoins réels peut se faire à partir d'une bibliothèque de spectres. Il faut impérativement maîtriser les conditions d'acquisition de cette bibliothèque, et les respecter.

Rhodonite	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe	Total
20kv	36.31	0.20	20.93	3.00	28.56	9.83	98.83
15kv	14.18	0.07	9.12	1.28	12.28	4.24	41.17

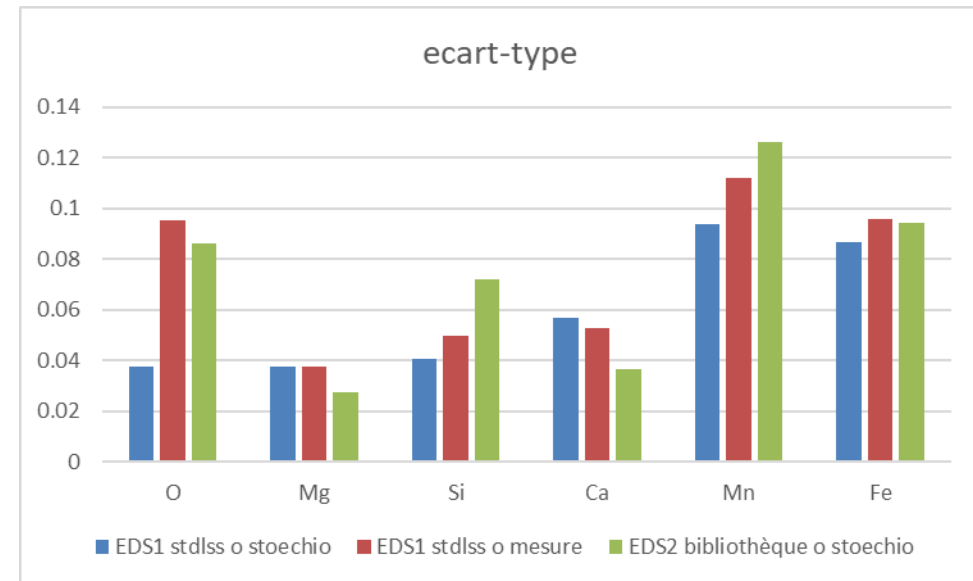
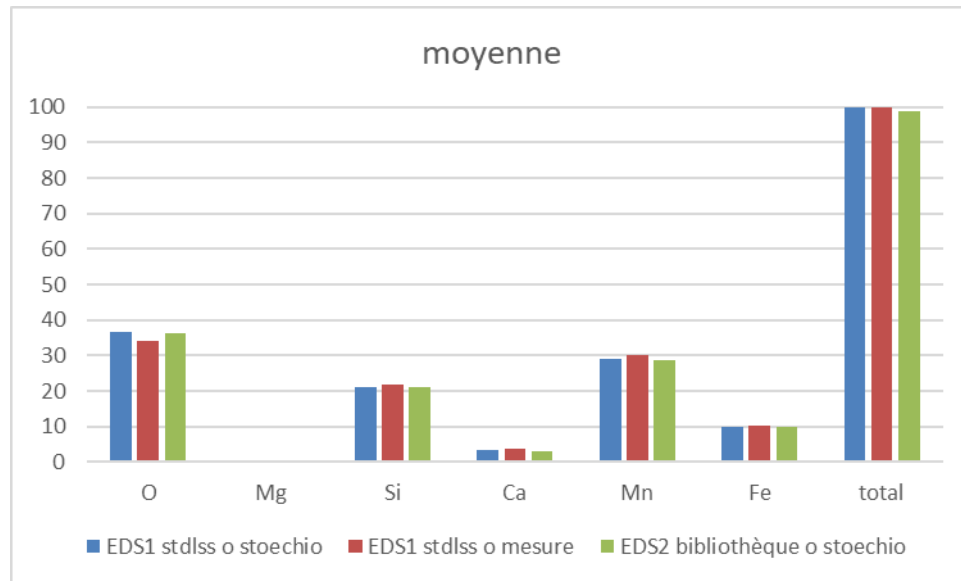
Amphibole	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Total
20kv	36.54	5.42	0.06	0.44	23.19	2.73	0.20	0.29	1.24	25.33	95.43
15kv	16.23	2.37	0.02	0.20	10.12	1.22	0.09	0.16	0.52	10.98	41.92

*Exemple : Analyse avec une bibliothèque de spectres « 20kV »*

# Éléments sur la quantification en EDS

## Analyse sans témoins réels

- Sans témoins ou bibliothèque de spectres ?

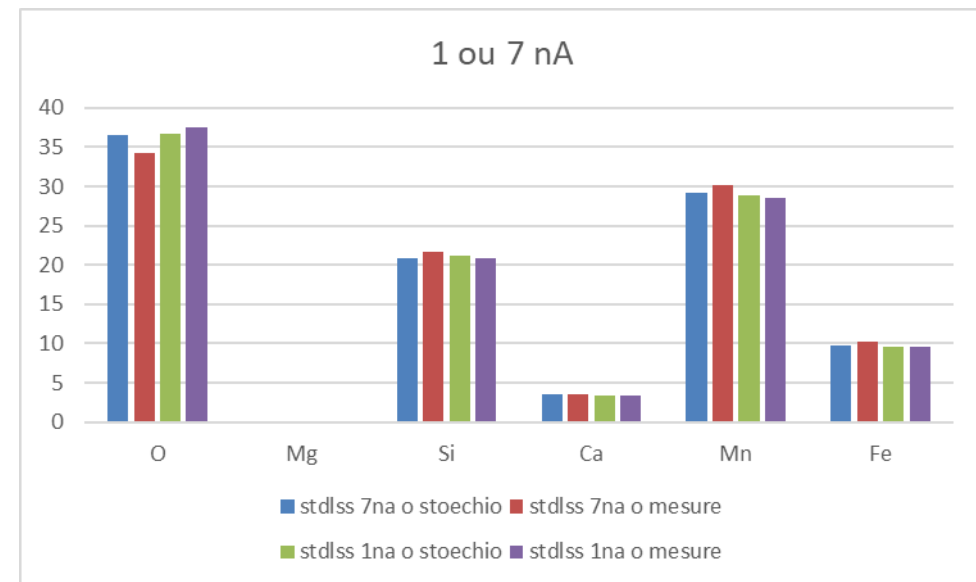
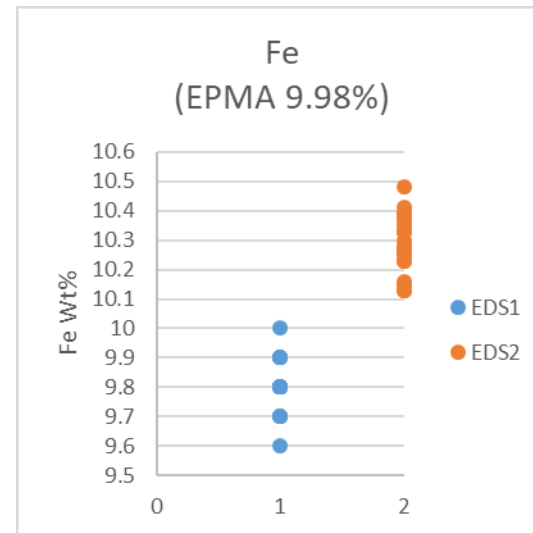
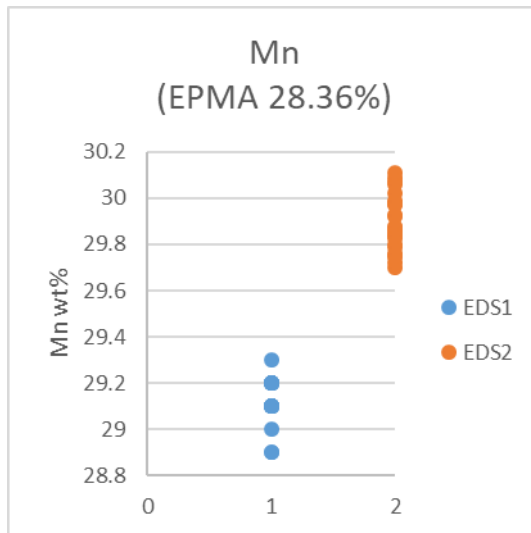


Exemple : Analyse de la rhodonite sans témoins et avec une bibliothèque de témoins

# Éléments sur la quantification en EDS

## Surface du détecteur

- 10 mm<sup>2</sup> (EDS1) à 7 nA ou 70 mm<sup>2</sup> (EDS2) à 1 nA ? Moyenne sur 25 analyses sur SDD 10mm<sup>2</sup> 7nA ou 1 nA ?



Exemple : Analyse de la rhodonite (analyse wt% normalisée, O par stoechiométrie)

# Éléments sur la quantification en EDS

Normalisé ou non normalisé ?

- Contrôle de la qualité de l'analyse
  - En fonction de la composition de l'échantillon, le « bouclage » est l'un des indices de la qualité de l'analyse

	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe	total
témoins O mesuré	43.34	0.15	22.27	3.14	28.37	9.58	106.84
témoins O stoechio	37.55	0.14	22.18	3.12	28.19	9.52	100.70
stdless O mesuré	? 37.58	0.15	? 20.89	3.38	28.46	9.52	100.00
stdless O stoechio	? 36.76	0.16	? 21.18	3.43	28.83	9.64	100.00

Analyse de la rhodonite avec témoins (non normalisé)  
et sans témoins (normalisé)

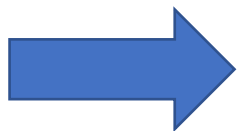
# Éléments sur la quantification en EDS

Normalisé ou non normalisé ?

- Amphiboles : Silicates hydratés dont la composition peut être proche d'autres minéraux silicatés  $\Rightarrow$  risque de confusion
  - Ex. anthophyllite  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$  (amphibole) / Enstatite  $Mg_2Si_2O_6$  (pyroxène)

	Anthophyllite		Anthophyllite	Enstatite		Anthophyllite	Enstatite
<b>Mg</b>	21.79	<b>Mg</b>	21.79	21.85	<b>MgO</b>	36.18	40.15
<b>Si</b>	28.78	<b>Si</b>	28.78	28.85	<b>SiO2</b>	61.64	59.85
<b>O</b>	45.08	<b>O</b>	49.18	49.30	<b>H2O</b>	2.18	0.00
<b>OH</b>	4.36	<b>H</b>	0.26	0.00			
<b>Total</b>	100.00	<b>Total sans H</b>	99.74	100.00	<b>total sans OH</b>	97.82	100.00

Composition théorique d'une amphibole et d'un pyroxène



*Besoin d'une analyse non normalisée pour une identification fiable*

# Conclusions

EDS ou WDS ? MEB ou Microsonde ? Avec ou sans témoins ?

- L'EDS donne des résultats satisfaisants, avec une précision de quelques % sur les éléments majeurs
- L'analyse avec témoins est généralement plus précise et moins dispersée que l'analyse sans témoins
- La dispersion des analyses EDS sur le même échantillon est parfois importante, mais en général, un nombre suffisant d'analyses « pointent » en moyenne vers le bon résultat
- Dans tous les cas, le WDS en microsonde électronique reste nettement plus juste que l'EDS

# Remerciements

- S. Bouquet et V. Bazin (Plateforme de microscopie électronique MACLE, Orléans)
- N Ravier (JEOL)
- D. Barresi (TESCAN)
- J. Ruste (GN-MEBA)
- D. Boivin (ONERA)
- Z. Nabyl (ISTO)
- D. Lahondere (BRGM)

- **microscope électronique en transmission (MET)**

- *modèle : JEOL JEM-ARM200F double-correcté Cs*
  - *EDS, EELS, porte-échantillon chauffant, porte-échantillon froid*
  - *implanté dans les locaux de l'ICMN - mise en service effectuée à l'été 2019*
- met.macle@cnr-orleans.fr**



- **microscope électronique à balayage (MEB)**

- *modèle : JEOL IT800SHL*
  - *EDS, EBSD, cryo*
  - *implanté dans les locaux de l'ICMN - mise en service en septembre 2021*
- meb.macle@cnr-orleans.fr**



- **microsonde électronique**

- *modèle : JEOL JXA-IHP200F*
- *5 WDS, 1 EDS, cathodoluminescence spectrale*
- *implantée dans les locaux de l'ISTO - mise en service prévue dans le courant du premier semestre 2022*

**microsonde.macle@cnr-orleans.fr**





*Merci pour votre attention  
Des questions ?*

*(si ne n'ai pas trop dépassé mon temps de parole, bien sûr !)*