

ISO 22309:2011

OCTOBRE 2011

www.afnor.org



**DOCUMENT PROTÉGÉ
PAR LE DROIT D'AUTEUR**

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans accord formel.

Contacteur :
AFNOR – Norm'Info
11, rue Francis de Pressensé
93571 La Plaine Saint-Denis Cedex
Tél : 01 41 62 76 44
Fax : 01 49 17 92 02
E-mail : norminfo@afnor.org

afnor

Ce document est à usage exclusif et non collectif des clients AFNOR.
Toute mise en réseau, reproduction et rediffusion, sous quelque forme que ce soit, même partielle, sont strictement interdites.

This document is intended for the exclusive and non collective use of AFNOR customers.
All network exploitation, reproduction and re-dissemination, even partial, whatever the form (hardcopy or other media), is strictly prohibited.

AFNOR

Pour : GN-MEBA

Client : 23432617

le : 02/03/2018 à 09:24

Diffusé avec l'autorisation de l'éditeur

Distributed under licence of the publisher

NORME INTERNATIONALE

ISO 22309

Deuxième édition
2011-10-15

Analyse par microfaisceaux — Analyse élémentaire quantitative par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) des éléments ayant un numéro atomique de 11 (Na) ou plus

Microbeam analysis — Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above



Numéro de référence
ISO 22309:2011(F)

© ISO 2011

ISO 22309:2011(F)



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Préparation de l'échantillon	5
5 Précautions préliminaires	7
6 Méthode d'analyse	8
7 Traitement des données	9
7.1 Généralités	9
7.2 Identification des pics	9
7.3 Estimation de l'intensité de pic	10
7.4 Calcul des rapports k	10
7.5 Effets de matrice	10
7.6 Utilisation de matériaux de référence	11
7.7 Analyse sans témoin	11
7.8 Incertitude des résultats	12
7.9 Rapport des résultats	13
Annexe A (informative) L'attribution des pics à leurs éléments	14
Annexe B (informative) Identité des pics/interférences	16
Annexe C (informative) Facteurs influençant l'incertitude d'un résultat	18
Annexe D (informative) Analyse des éléments de numéro atomique < 11	20
Annexe E (informative) Exemple de données d'une étude de reproductibilité intralaboratoire et interlaboratoires	22
Bibliographie	24

ISO 22309:2011(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 22309 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 202, *Analyse par microfaisceaux*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 22309:2006), dont elle constitue une révision mineure. Les principales modifications sont les suivantes:

- le titre a été modifié afin qu'il soit bien clair que la méthode ne convient pas pour les éléments légers de numéro atomique inférieur à 11;
- le Paragraphe 6.2 a été modifié pour prendre en compte l'utilisation des détecteurs au silicium à diffusion.

Introduction

Les rayons X générés lorsqu'un faisceau d'électrons à haute énergie interagit avec un échantillon ont des énergies (longueurs d'onde) qui sont caractéristiques des éléments chimiques (types d'atome) présents dans l'échantillon. L'intensité des rayons X de chaque élément est liée à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Si ces intensités sont mesurées, par comparaison avec celles d'un matériau de référence ou d'un ensemble de matériaux de référence adéquat, et corrigées de façon appropriée, la concentration de chaque élément peut être déterminée. Les méthodes «sans témoin» fournissent également des informations semi-quantitatives mais impliquent une comparaison avec des intensités de référence précédemment mesurées qui sont stockées dans le logiciel ou sont calculées théoriquement; de telles méthodes peuvent, en toute hypothèse, être de façon inhérente moins précises que la méthode utilisant des matériaux de référence (voir les Références [1] à [8] de la Bibliographie). Il existe deux méthodes courantes permettant de détecter les rayons X caractéristiques qui sont produits; la première est basée sur la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) et la seconde utilise la spectrométrie à sélection d'énergie (EDS). La présente Norme internationale concerne cette dernière méthode, la spectrométrie à sélection d'énergie.

En utilisant l'EDS, l'analyse quantitative des éléments légers (c'est-à-dire ayant un numéro atomique $Z < 11$, inférieur au Na) est difficile et certaines des difficultés sont discutées dans la présente Norme internationale.

Analyse par microfaisceaux — Analyse élémentaire quantitative par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) des éléments ayant un numéro atomique de 11 (Na) ou plus

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fournit des lignes directrices relatives à l'analyse quantitative en des points ou zones spécifiques d'un échantillon en utilisant la spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) adaptée à un microscope électronique à balayage (MEB) ou à une microsonde de Castaing (EPMA); toute expression de quantité, c'est-à-dire en termes de pourcentage (fraction massique), en tant que quantités grandes/petites ou majoritaires/minoritaires, est considérée comme quantitative. L'identification correcte de tous les éléments présents dans l'échantillon est une étape nécessaire de l'analyse quantitative et est donc considérée dans la présente Norme internationale. La présente Norme internationale fournit des lignes directrices relatives aux diverses approches et est applicable pour une analyse quantitative de routine de fractions massiques jusqu'à 1 % en utilisant soit des matériaux de référence soit des méthodes «sans témoin». Elle peut être utilisée en confiance pour les éléments ayant un numéro atomique $Z > 10$.

Des lignes directrices relatives à l'analyse des éléments légers pour lesquels $Z < 11$ sont également fournies.

NOTE La mesure de fractions massiques aussi faibles que 0,1 % est possible si elle est effectuée avec soin et lorsqu'il n'y a aucun recouvrement de pic et que la raie caractéristique adéquate est fortement excitée. La présente Norme internationale s'applique principalement aux analyses quantitatives sur une surface d'échantillon plane et polie. Les méthodes de base sont également applicables à l'analyse d'échantillons qui n'ont pas une surface polie, mais des éléments d'incertitude supplémentaires sont alors introduits.

Il n'existe aucune méthode admise permettant une analyse quantitative précise des éléments légers par EDS. Cependant plusieurs méthodes existent. Celles-ci sont:

- a) Mesure de surfaces de pic et comparaison des intensités de la même façon que pour les éléments plus lourds. Pour les raisons expliquées en Annexe D, l'incertitude et l'inexactitude liées aux résultats des éléments légers sont plus grandes que pour les éléments lourds.
- b) Lorsque l'élément léger est connu pour former un composé stœchiométrique avec des éléments plus lourds ($Z > 10$) dans l'échantillon, sa concentration peut être déterminée en additionnant les proportions appropriées de concentrations des autres éléments. Cela est souvent employé pour l'analyse de l'oxygène dans des échantillons de minéraux de silicate.
- c) Calcul de la concentration de l'élément léger par différence à 100 % de la somme des pourcentages des éléments analysés. Cette méthode n'est possible qu'avec une bonne stabilité du courant de faisceau et une mesure séparée d'au moins un échantillon de référence et nécessite une analyse très précise des autres éléments dans l'échantillon.

L'Annexe D récapitule les problèmes d'analyse d'un élément léger, qui s'ajoutent à ceux qui existent pour l'analyse quantitative des éléments plus lourds. Si à la fois l'EDS et la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) sont disponibles, alors la WDS peut être employée pour surmonter les problèmes de recouvrement de pic qui se produisent avec l'EDS aux basses énergies. Cependant, beaucoup d'autres aspects sont communs aux deux techniques.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 22309:2011(F)

ISO 14594, *Analyse par microfaisceaux — Analyse par microsonde électronique (Microsonde de Castaing) — Lignes directrices pour la détermination des paramètres expérimentaux pour la spectroscopie à dispersion de longueur d'onde*

ISO 15632:2002, *Analyse par microfaisceaux — Spécifications instrumentales pour spectromètres de rayons X à sélection d'énergie avec détecteurs à semi-conducteurs*

ISO 16700, *Analyse par microfaisceaux — Microscopie électronique à balayage — Lignes directrices pour l'étalonnage du grandissement d'image*

ISO/CEI 17025:2005, *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

correction d'absorption

correction de matrice résultant de la perte d'intensité des rayons X d'un élément dû à l'absorption photoélectrique par tous les éléments contenus dans l'échantillon pendant leur traversée jusqu'au détecteur

3.2

exactitude

étroitesse de l'accord entre la valeur «réelle» et la valeur mesurée

3.3

tension d'accélération

différence de potentiel appliquée entre le filament et l'anode afin d'accélérer les électrons émis par la source

NOTE La tension d'accélération est exprimée en kilovolts.

3.4

correction de numéro atomique

correction de matrice qui modifie l'intensité de chaque élément contenu dans l'échantillon et les témoins pour tenir compte de la rétrodiffusion des électrons et du pouvoir d'arrêt, dont les amplitudes sont influencées par tous les éléments présents dans le volume analysé

3.5

courant de faisceau

courant d'électrons contenu dans le faisceau

NOTE Le courant de faisceau est exprimé en nanoampères.

3.6

stabilité de faisceau

variation du courant de faisceau au cours d'une analyse

NOTE La stabilité de faisceau est exprimée en pourcentage par heure.

3.7

rayonnement de freinage

fond continu de rayons X généré par la décélération des électrons dans l'échantillon

3.8

matériau de référence certifié

CRM

matériau de référence dont une ou plusieurs valeurs sont certifiées par une méthode techniquement valide, accompagné de ou se référant à un certificat ou toute autre documentation qui est publiée par un organisme de certification

3.9

rayon X caractéristique

photon de rayonnement électromagnétique produit par la relaxation d'un état atomique excité créé par l'ionisation de la couche interne suite à la diffusion inélastique d'un électron énergétique, ou par absorption d'un photon X

3.10

temps mort

temps pendant lequel le système est indisponible pour mesurer un photon parce qu'il est occupé à traiter un événement précédent

NOTE Il est fréquemment exprimé en pourcentage du temps total (voir également temps effectif).

3.11

spectrométrie à sélection d'énergie

EDS

forme de spectrométrie de rayons X dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée et utilisée pour établir un histogramme numérique représentant la distribution des rayons X en fonction de l'énergie

3.12

analyse par microsonde de Castaing

technique d'analyse élémentaire à résolution spatiale, basée sur la spectrométrie de rayons X par excitation d'électrons, utilisant une sonde d'électrons focalisée et un volume d'interaction/excitation ayant des dimensions micrométriques à submicrométriques

3.13

pics d'échappement

pics de fuite

pics qui apparaissent suite à la perte d'énergie des photons incidents induite par la fluorescence du matériau constituant le détecteur

NOTE 1 Ceux-ci apparaissent à une énergie égale à celle du pic caractéristique incident moins l'énergie de la (des) raie(s) des rayons X émis par l'élément (ou les éléments) du détecteur (1,734 keV pour le silicium).

NOTE 2 Ils ne peuvent pas se produire au-dessous du potentiel critique d'excitation du matériau du détecteur; il n'y a plus de pic d'échappement du Si K pour des énergies inférieures à 1,838 keV, par exemple.

3.14

fluorescence

absorption photoélectrique d'un rayonnement X quelconque (caractéristique ou de fond continu) par un atome, donnant un état atomique excité qui se désexcitera avec une transition d'électron d'une couche à une autre et l'émission ultérieure d'un électron Auger ou d'un rayon X caractéristique de l'atome absorbant

3.15

correction de fluorescence

correction de matrice qui modifie l'intensité de chaque élément contenu dans l'échantillon et les témoins pour tenir compte de l'excès de rayons X générés par l'élément «A» en raison de l'absorption des rayons X caractéristiques de l'élément «B» dont l'énergie est supérieure à l'énergie critique (ionisation) de «A»

3.16

largeur à mi-hauteur

FWHM

mesure de la largeur d'un pic X dans laquelle on a tout d'abord supprimé le fond continu pour permettre de visualiser le profil de pic complet

NOTE La FWHM est déterminée en mesurant la largeur à la moitié de la hauteur maximale du pic.

3.17

énergie du faisceau incident

énergie du faisceau résultant de la différence de potentiel appliquée entre le filament et l'anode

ISO 22309:2011(F)

3.18

rapport k

intensité nette du pic (après soustraction du fond continu) pour un élément trouvé dans l'échantillon, divisé par l'intensité, enregistrée ou calculée, du pic correspondant dans le spectre d'un matériau de référence

3.19

temps effectif

temps pendant lequel le circuit de mesurage des impulsions est disponible pour détecter des photons X

Voir également **temps mort** (3.10).

NOTE 1 Le temps effectif est exprimé en secondes (s).

NOTE 2 Le temps effectif est le temps réel d'analyse moins le temps mort. Le temps réel est le temps mesuré avec une horloge conventionnelle. Pour l'acquisition des rayons X, le temps réel est toujours supérieur au temps effectif.

3.20

taux d'excitation

rapport entre l'énergie du faisceau incident et l'énergie d'ionisation d'une couche électronique et d'une sous-couche particulière (K, LI, LII, etc.) desquelles les rayons X caractéristiques sont émis

3.21

intensité de pic

nombre total de rayons X (coups) contenu dans le profil de pic caractéristique de rayons X après soustraction du fond continu

NOTE Elle est parfois appelée «intégrale de pic».

3.22

profil de pic

forme détaillée d'un pic caractéristique qui dépend des intensités et des énergies relatives des émissions de rayons X qui ne sont pas résolues par le spectromètre à sélection d'énergie

3.23

fidélité

étroitesse d'accord entre les résultats obtenus en appliquant la méthode expérimentale plusieurs fois dans des conditions prescrites

3.24

EDS quantitative

méthode permettant l'obtention de valeurs ou d'expressions numériques pour représenter les concentrations des éléments mesurés dans le volume d'analyse

3.25

matériau de référence

RM

matériau ou substance dont une ou plusieurs propriétés sont suffisamment bien définies pour être employées pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode, ou l'attribution de valeurs aux matériaux

NOTE Un matériau de référence est dit homogène par rapport à une propriété spécifique si la valeur, déterminée par des essais sur des échantillons de taille spécifiée, s'avère se trouver dans les limites d'incertitude spécifiées, les échantillons étant pris à partir d'une seule ou de plusieurs sources d'approvisionnement.

3.26

répétabilité

étroitesse d'accord entre les résultats de mesures successives utilisant la même quantité, effectuées selon la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure, dans le même laboratoire, à des intervalles de temps assez courts

3.27

reproductibilité

étroitesse d'accord entre le résultat de mesures utilisant la même quantité, où les mesures individuelles sont faites selon différentes méthodes, avec différents instruments de mesure, par différents observateurs, dans différents laboratoires, après des intervalles de temps suffisamment longs comparé à la durée d'une seule mesure, dans différentes conditions normales d'utilisation des instruments utilisés

3.28

résolution

(en énergie) largeur d'un pic mesurée par un spectromètre à sélection d'énergie et exprimée comme étant la largeur du pic à mi-hauteur de l'intensité maximale du pic

NOTE Elle est habituellement exprimée par la valeur pour Mn K α (5,894 keV) bien que des pics d'autres éléments puissent être employés.

3.29

résolution

(spatiale) spécificité spatiale de la microanalyse

NOTE Elle est habituellement exprimée en termes de mesure linéaire ou volumétrique de la région de l'échantillon qui est échantillonnée par le rayonnement caractéristique mesuré.

3.30

analyse sans témoin

méthode de microanalyse quantitative dans laquelle l'intensité du pic de référence dans l'expression de la valeur de k, (inconnu/référence) est fournie à partir de calculs purement physiques ou à partir de données stockées issues d'une suite de matériaux de référence; des ajustements étant faits pour atteindre les conditions d'analyse et pour compléter les données de référence

3.31

pics somme

pics artéfacts résultant des effets de coïncidence d'impulsions qui se produisent dans le circuit de contrôle des empilements par défaut de séparation de paires

NOTE Ces pics apparaissent aux énergies correspondant à la somme des énergies des deux photons qui arrivent simultanément au détecteur.

3.32

traçabilité

capacité de suivre l'historique, l'application ou la localisation d'une entité au moyen d'identifications enregistrées

3.33

incertitude

partie de l'expression du résultat d'une mesure qui représente la gamme de valeurs dans laquelle la valeur «réelle» est estimée se trouver avec une probabilité indiquée

3.34

validation

confirmation par l'examen et l'évidence objective que les exigences particulières pour un usage spécifique prévu sont remplies

3.35

absorption de rayons X

atténuation des rayons X traversant la matière, due principalement à l'absorption photoélectrique pour les énergies de rayons X et les gammes adaptées à l'EPMA/EDS et la MEB/EDS

4 Préparation de l'échantillon

4.1 Le matériau destiné à l'analyse doit être stable dans des conditions de pression variables et sous le faisceau d'électrons. Les échantillons, dans l'état de réception, peuvent être examinés après un simple

ISO 22309:2011(F)

nettoyage, mais il est probable que l'inhomogénéité ou la topographie de la surface compromette la qualité de l'analyse quantitative.

4.2 Pour une analyse quantitative fiable, l'échantillon doit présenter une surface plane et lisse perpendiculaire au faisceau d'électrons. Cette exigence est habituellement satisfaite par l'application de techniques métallographiques ou pétrographiques conventionnelles. Il convient que la surface à analyser soit homogène sur une région, généralement de quelques microns de diamètre, autour du faisceau d'électrons.

4.3 Des échantillons solides peuvent être réduits à une taille appropriée en s'assurant qu'ils ne subissent aucune transformation pendant la préparation. Avant tout examen dans l'état de réception, il convient d'éliminer tous les débris situés sur la surface en utilisant des techniques appropriées, telles que le nettoyage par ultrasons.

4.4 Il convient, si possible, d'enrober les échantillons à découper dans un enrobage conducteur, avant tout polissage métallographique ou pétrographique, en utilisant des méthodes normalisées. Le matériau d'enrobage doit être choisi avec soin pour éviter la possibilité que le composant conducteur ne migre sur la surface de l'échantillon et soit confondu avec un composant de l'échantillon en modifiant la composition du volume analysé.

NOTE 1 Le polissage peut être effectué au diamant 1/4 μm à condition de ne pas introduire d'effets de relief. L'élimination complète de toutes les rayures n'est pas essentielle à condition que les aires d'analyse soient propres et dépourvues de relief.

Il convient d'éviter tout endommagement de l'échantillon pendant la préparation. Les mécanismes d'endommagement potentiel comprennent:

- a) les effets d'un lubrifiant;
- b) l'élimination de phases secondaires (précipités);
- c) le polissage différentiel des phases ayant une dureté différente et introduisant de ce fait un relief sur la surface;
- d) l'écrouissage superficiel;
- e) la courbure de bord.

Pour les sections transversales, l'échantillon peut être revêtu d'un matériau plus dur pour améliorer la tenue des bords.

NOTE 2 Voir l'ASTM E3^[9] pour toutes autres indications.

4.5 Si un examen optique doit être employé pour localiser les surfaces destinées à être analysées soit avant son introduction dans l'instrument, soit pendant qu'il s'y trouve, une attaque acide de l'échantillon peut être nécessaire. Il est recommandé de maintenir la profondeur de l'attaque à un minimum tout en étant conscient de la possibilité de changements de la composition de la surface ou du développement d'effets topographiques indésirables. Un polissage de la zone attaquée peut être nécessaire après avoir localisé et marqué les régions destinées à l'analyse grâce à des détails existants ou créés tels qu'une rayure ou une empreinte de dureté.

4.6 Il convient que l'échantillon ait une bonne conductivité pour éviter toute charge générée par l'irradiation du faisceau d'électrons. L'échantillon doit être relié à la masse de l'instrument soit par un enrobage conducteur, soit par un contact de laque à l'argent ou au carbone. Tout matériau non conducteur exposé peut être recouvert d'une couche conductrice pour éviter toute perturbation du faisceau d'électrons pendant l'analyse.

Du carbone, d'une épaisseur d'environ 20 nm, peut être employé comme revêtement conducteur bien qu'un revêtement métallique (par exemple d'aluminium) d'épaisseur plus faible puisse être employé si le carbone est inacceptable.

NOTE Un revêtement avec un élément déjà présent dans l'échantillon augmente la composition apparente de cet élément dans l'échantillon, l'importance de l'effet dépendant de la tension d'accélération et de l'épaisseur du revêtement.

ISO 22309:2011(F)

4.7 Les échantillons préparés doivent être placés dans le porte-objet de l'instrument de manière que, pour la majeure partie du travail, la surface puisse être maintenue de façon sûre perpendiculairement au faisceau d'électrons incident.

4.8 Il convient que les matériaux de référence soient conformes à l'ISO 14595^[18] et ils doivent être préparés d'une manière semblable aux échantillons inconnus, par exemple polis, revêtus de carbone, et placés dans la même orientation par rapport au faisceau d'électrons.

5 Précautions préliminaires

5.1 Avec un niveau de vide approprié et le faisceau d'électrons, il convient d'effectuer des contrôles préliminaires pour s'assurer de la stabilité du faisceau (variation inférieure à 1 % par heure exprimée en coups à partir d'un échantillon témoin ou en courant de faisceau tel que mesuré avec une cage de Faraday) et pour avoir un détecteur stable avant de débiter l'étalonnage et l'analyse. La stabilité du détecteur doit être contrôlée en mesurant la résolution du détecteur et l'étalonnage en énergie (voir l'ISO 15632).

5.2 L'échelle d'énergie de la chaîne de détection doit être vérifiée ou réétalonnée à intervalles réguliers (par exemple quotidiennement) ou si un quelconque doute est émis au sujet de l'identité des pics. Toutes les données d'étalonnage et tout écart d'étalonnage doivent être enregistrés.

5.3 L'échelle d'énergie doit être vérifiée en utilisant les positions de raies pour deux pics, une à basse énergie (par exemple Al $K\alpha$ à 1,486 keV) et une à haute énergie (par exemple Cu $K\alpha$ à 8,040 keV). Les différents matériaux de référence appropriés à cette fin sont aisément disponibles. En variante, les pics $K\alpha$ de deux éléments tels que Al et Cu présents dans le même matériau de référence peuvent être collectés dans le même spectre affiché.

NOTE 1 Lorsqu'il est possible de contrôler le zéro de l'échelle d'énergie, seulement un pic est nécessaire pour un étalonnage précis.

NOTE 2 L'utilisation des positions des raies de deux pics du même élément, par exemple Cu $L\alpha$ et Cu $K\alpha$, avec une méthode simple d'ajustage peut donner une exactitude d'étalonnage réduite en raison de la déformation de la raie Cu $L\alpha$ par Cu-LI et Cu-L β .

5.4 La largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic choisi fournit une mesure de la résolution du détecteur. Elle doit être mesurée à intervalles réguliers en suivant la méthode de l'ISO 15632 et doit être au-dessous d'une limite acceptable (généralement celle correspondant à une détérioration de plus de 10 % de la résolution nominale) pour des réglages donnés de l'électronique de traitement des impulsions. Si ces limites sont dépassées, la performance du système doit être étudiée et revalidée si nécessaire. Toutes ces mesures doivent être effectuées dans des conditions identiques et doivent être enregistrées.

NOTE Pour une analyse quantitative précise utilisant des pics ayant une énergie proche de 1 keV, il n'est pas recommandé d'utiliser un détecteur pour lequel la FWHM de Mn $K\alpha$ est supérieure à 160 eV et de préférence inférieure à 135 eV.

5.5 Le rapport des intensités des pics de Cu $L\alpha$ et Cu $K\alpha$ ou de pics équivalents d'autres éléments, par exemple du nickel, fournit une mesure de l'efficacité du détecteur et doit être déterminé à intervalles réguliers et enregistré. Lorsque celui-ci diminue à un niveau inacceptable (généralement au moins 2/3 de la valeur nominale), le système doit être revalidé par le fabricant, en particulier lorsqu'une analyse sans témoin est réalisée. Il convient d'utiliser un détecteur conforme à l'Annexe B de l'ISO 15632:2002.

5.6 Pour une analyse sans témoin, vérifier le spectre mesuré en utilisant la règle de Duane-Hunt.

NOTE Les différences entre l'extrémité du fond continu et la tension d'accélération indiquée signifient soit que l'échantillon subit un effet de charge soit que la tension indiquée par le MEB est fautive. Aucune analyse quantitative ne peut être faite dans ces conditions.

ISO 22309:2011(F)

6 Méthode d'analyse

6.1 Le filament doit être saturé et suffisamment de temps doit être accordé pour qu'il atteigne une stabilité appropriée, par exemple supérieure à 1 % sur la durée prévue de la série d'analyse. Une tension d'accélération, généralement comprise entre 10 kV et 25 kV, doit être choisie pour satisfaire un ou plusieurs critères différents.

- a) Pour une excitation efficace et une intensité de pic satisfaisante, un taux d'excitation d'au moins 1,8 est souhaitable. Ainsi, en utilisant des raies à haute énergie de l'ordre de 8 keV à 10 keV, une tension de faisceau minimale de 20 kV est recommandée.
- b) Pour une analyse des raies à basse énergie, par exemple 1 keV à 3 keV, il est souhaitable de minimiser l'importance de la correction d'absorption, et les erreurs possibles en résultant, en opérant à des tensions de faisceau basses, par exemple 10 kV, à condition que l'exigence d'excitation a) soit satisfaite pour les raies étudiées.

NOTE À 10 kV, l'analyse des éléments à partir de $Z = 24$ (Cr) jusqu'à $Z = 29$ (Cu) n'est pas possible puisque les raies K ne sont pas excitées de façon adéquate.

- c) Pour une analyse précise, il est essentiel que le volume analysé soit complètement contenu dans la zone soumise à l'examen tout au long de la période d'analyse; il peut s'agir des couches de surface, de petites inclusions, des aires proches d'une interface, etc. Les méthodes pour l'estimation de l'influence de la tension de faisceau sur l'aire d'analyse et la profondeur d'analyse sont données dans l'ISO 14594, et peuvent être employées dans le choix d'une tension de faisceau appropriée.

6.2 Le courant de faisceau doit être fixé à une valeur suffisamment grande pour permettre un taux de comptage approprié pour le spectre entier de l'échantillon, mais pas trop grande pour introduire une déformation électronique ou des pics somme dans les spectres des matériaux élémentaires purs.

NOTE 1 Un nombre de coups du spectre total d'environ 250 000 est habituellement approprié bien qu'il dépende de la concentration de l'élément étudié. Les conditions typiques pour un détecteur de Si(Li) sont des taux de comptage d'entrée allant jusqu'à 10 000 coups/s et des temps morts inférieurs à 35 %, et pour des détecteurs au silicium à diffusion (SDD), les taux de comptage peuvent être considérablement plus élevés.

Quelque soit le type de détecteur utilisé, il est recommandé de vérifier les capacités de taux de comptage du système en comparant un spectre obtenu à un taux de comptage inférieur à 2 000 coups/s avec un spectre obtenu au taux de comptage le plus élevé que l'on puisse utiliser, pour noter tout décalage de pic et déformation par empilement qui peuvent affecter les hauteurs relatives de pic. Il convient d'effectuer un minimum de deux vérifications de la stabilité du faisceau, en utilisant une cage de Faraday ou un échantillon de référence connu, avant et après l'analyse.

NOTE 2 Dans le MEB, cependant, le courant de faisceau disponible peut être limité par l'exigence de fonctionner avec un point d'impact de petite taille dans le but d'obtenir une résolution spatiale analytique satisfaisante.

6.3 L'échantillon doit être correctement placé sous le faisceau d'électrons, en tenant compte de ce qui suit.

- a) Utiliser un spectromètre à sélection d'énergie avec un EPMA nécessite que la surface de l'échantillon soit située dans le plan focal du microscope optique, et à l'angle défini selon l'instrument par rapport au faisceau (habituellement 90°). Le positionnement ou des erreurs d'inclinaison accidentelles peuvent compromettre l'exactitude des méthodes de traitement des données qui sont utilisées.
- b) Dans le MEB, la hauteur de l'échantillon est déterminée par la distance de travail qui a été choisie ou est indiquée par les fabricants comme étant appropriée pour l'EDS. L'inclinaison de l'échantillon doit être fixée à zéro.

L'ISO 16700 fournit des détails pour régler le porte-objet à une inclinaison de 0°.

6.4 Les réglages de la chaîne de traitement des impulsions doivent être choisis pour donner la résolution la plus optimale possible, compatible avec les réglages du taux de comptage et du temps mort désirés suggérés en 6.2.

ISO 22309:2011(F)

6.5 Les positions pour l'analyse sur l'échantillon doivent être choisies en se référant soit aux images optiques soit aux images électroniques. L'homogénéité dans les régions choisies doit être vérifiée en effectuant des balayages préliminaires de l'intensité des rayons X d'un ou de plusieurs des éléments principaux de l'échantillon ou des analyses ponctuelles à plusieurs localisations aléatoires dans une phase.

Lorsqu'un système optique est disponible pour localiser des positions sur l'échantillon, il est recommandé de prendre soin que les axes des systèmes optique et électronique coïncident.

6.6 Lorsque des matériaux de référence sont utilisés, ils doivent être positionnés, par rapport au faisceau d'électrons, exactement de la même manière que l'échantillon et recouverts d'une épaisseur similaire de matériau conducteur. Les spectres doivent être collectés à partir de l'échantillon et de tous les matériaux de référence en utilisant les mêmes conditions analytiques, au moins un matériau de référence étant vérifié au début et à la fin de l'opération afin de confirmer la stabilité du faisceau et d'autres paramètres du système, par exemple le décalage de la ligne de base, la dérive de gain, la résolution et le courant de faisceau.

6.7 Une durée de collection suffisante pour donner le nombre de coups total exigé dans les pics étudiés doit être choisie. Celle-ci dépend de la fidélité qui est exigée dans les résultats finaux. Cependant, si un quelconque doute est émis au sujet de la précision, l'analyse doit être répétée de sorte que la répétabilité du résultat puisse être vérifiée.

6.8 Tous les paramètres de mesure significatifs (angle d'émergence, inclinaison de l'échantillon, tension du faisceau, etc.) doivent être enregistrés.

NOTE En EDS, étant donné que la résolution du spectromètre est de l'ordre de 100 eV, les séries complexes des émissions de raies caractéristiques apparaissent sous la forme de quelques pics larges dans le spectre d'énergie numérisé. Les pertes de comptage électronique sont habituellement corrigées automatiquement en ralentissant l'horloge du système et le spectre est enregistré pour un «temps actif» préfixé en secondes, où les secondes «actives» sont légèrement plus longues que des secondes réelles. L'aire d'un pic, exprimée en coups, divisée par le temps actif préfixé, permet de mesurer l'intensité des rayons X pénétrant dans l'aire active du détecteur. En supposant que le courant de faisceau d'électrons incident et que le temps actif d'enregistrement sont des données constantes, l'aire de pic exprimée en coups est une mesure appropriée pour comparer les intensités des rayons X pour une analyse quantitative, ce qui permet d'utiliser, dans la présente Norme internationale, les termes «intensité de pic» et «aire de pic».

7 Traitement des données

7.1 Généralités

Les informations contenues dans les spectres de l'échantillon consistent en des pics résultant des rayons X caractéristiques des éléments présents dans le volume analysé de l'échantillon. Bien que l'intensité d'un pic soit liée à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, l'intensité relative des pics de divers éléments ne doit pas être prise pour représenter les concentrations relatives des éléments.

7.2 Identification des pics

L'identité de tous les pics dans le spectre doit être déterminée en prenant soin de tenir compte de la possibilité de recouvrement de pics; voir l'Annexe B (voir également les Références [9] et [10] de la Bibliographie).

Un logiciel d'identification automatique des pics peut être fourni par le fabricant de l'équipement et certains logiciels traitent les pics de recouvrement. Cependant, la performance dépend de l'exactitude de la modélisation du profil de pic et, par conséquent, des combinaisons différentes de logiciels, de circuits électroniques et de détecteurs peuvent produire différents résultats pour le même échantillon.

En variante, il est recommandé de procéder à une identification manuelle des pics de façon systématique en commençant par les pics les plus intenses; voir l'Annexe A. L'opérateur doit confirmer l'identification de tous les éléments en se référant aux données d'intensité de pic publiées, l'accent étant mis plus particulièrement sur les énergies et les intensités relatives des raies dans chacune des séries K, L ou M observées. Des rapports d'intensité de pic incorrects ou des pics de forme irrégulière peuvent indiquer la présence d'un élément interférant et il est recommandé de les étudier tout en tenant compte de la perte d'intensité qui peut se

ISO 22309:2011(F)

produire pour les raies à basse énergie proche de la limite inférieure de la réponse du détecteur, ou lorsque le taux d'excitation est inapproprié pour la raie en question. Tous les pics observés dans le spectre doivent être expliqués, y compris la présence possible de pics d'échappement ou de pics somme qui se produisent lorsque des taux de comptage élevés sont employés.

Des pics appropriés, permettant d'analyser la concentration de chaque élément présent doivent alors être choisis. Par exemple, pour une tension de faisceau de 20 kV, les raies suivantes sont appropriées pour la quantification: les raies K des éléments dont $Z = 11$ à 30, les raies L des éléments dont $Z = 29$ à 71, les raies M des éléments dont $Z = 72$ à 92.

7.3 Estimation de l'intensité de pic

Afin de calculer l'intensité nette du pic étudié, il est nécessaire de soustraire le fond continu (ce qui est normalement effectué par le logiciel). Celui-ci peut être éliminé par modélisation et soustraction du spectre entier, par filtrage numérique ou par interpolation linéaire entre les points situés de chaque côté du pic. La soustraction du fond continu est moins susceptible d'être précise si elle est estimée sur une gamme étendue d'énergie. Le choix de la méthode dépend en grande partie de sa disponibilité dans le logiciel d'analyse et de son exactitude par rapport à l'exactitude globale de l'analyse prévue.

En cas de pics de recouvrement, des traitements de routine de déconvolution peuvent être disponibles avec le logiciel, ou des estimations manuelles, faites en utilisant les intensités relatives de divers pics qui apparaissent dans le spectre d'un élément pur, offrent des possibilités de correction. Quelle que soit l'approche employée, une validation doit être effectuée en utilisant des CRM/RM comme échantillons (voir la Référence [12] de la Bibliographie).

7.4 Calcul des rapports k

Les intensités de pic extraites (après soustraction du fond continu) pour les éléments trouvés dans l'échantillon, divisé par les intensités des pics correspondants dans les spectres des références élémentaires pures, donnent les rapports k. Lorsque les éléments purs ne sont pas disponibles et que des matériaux de référence composés sont utilisés, les pics de référence observés doivent être corrigés des effets de matrice; de telles corrections sont comprises dans la plupart des logiciels.

Comme alternative à l'utilisation de matériaux de référence, les rapports k peuvent être obtenus en comparant les intensités de pic de l'échantillon aux intensités élémentaires contenues dans celles-ci ou calculées selon l'une des nombreuses méthodes «sans témoin» disponibles (voir 7.7).

7.5 Effets de matrice

L'ensemble des rapports k pour les éléments identifiés dans l'échantillon est corrigé des effets de matrice en appliquant l'un des nombreux modèles de correction disponibles. Les corrections tiennent compte des effets du numéro atomique (Z), de l'absorption des rayons X (A), et de la fluorescence (F), conduisant au terme générique fréquemment utilisé ZAF. Diverses autres méthodes ont été élaborées pour optimiser la correction et peuvent être préférées au modèle purement numérique ZAF. Par exemple, le modèle «phi-rho-Z» permet également d'afficher la distribution en profondeur des rayons X générés. Cela apporte particulièrement des avantages pour évaluer si l'analyse s'est limitée à la profondeur (ou aire) désirée dans l'échantillon.

Une attention particulière doit être prêtée aux totaux analytiques après cette correction, avant toute normalisation. Lorsqu'une méthode où une mesure séparée est faite sur au moins un matériau de référence, des totaux analytiques non normalisés situés dans la gamme allant de 95 % à 105 % sont considérés comme acceptables. Les valeurs situées en dehors de cette gamme doivent être étudiées pour déterminer si des éléments non identifiés sont présents, y compris ceux de numéro atomique 10 et inférieur, ou si des instabilités instrumentales se sont produites pendant l'analyse.

Lorsque le total d'analyse est <100 % et un seul élément de $Z < 11$ est également connu pour être présent, sa concentration peut être déduite par différence à condition que les effets de cet élément sur les corrections de matrice soient connus. Cela est particulièrement vrai si l'élément est l'oxygène et s'il est combiné de façon stœchiométrique. La mesure d'un élément par différence peut conduire à des erreurs relatives importantes dans la concentration de cet élément, en particulier lorsque les concentrations sont faibles.

7.6 Utilisation de matériaux de référence

Pour une analyse quantitative par microanalyse de rayons X, il convient, dans la mesure du possible, que les matériaux de référence soient certifiés. Cependant, des matériaux de référence ayant une composition proche de celle des échantillons peuvent être employés de deux manières:

- a) un échantillon d'un tel matériau peut être inclus dans chaque lot d'analyses pour vérifier que des résultats satisfaisants sont obtenus et pour fournir des informations sur l'incertitude associée à l'analyse;
- b) il peut être acceptable de faire une comparaison directe entre les intensités de pic observées dans l'échantillon et celles observées dans le matériau de référence afin d'obtenir une estimation de la composition de l'échantillon. Cela peut être l'approche optimale si les matériaux de référence élémentaire appropriés ne sont pas disponibles.

Les conditions opératoires dans lesquelles les données relatives à l'échantillon et au matériau de référence sont obtenues doivent être identiques.

NOTE Les logiciels modernes peuvent souvent compenser des différences de conditions opératoires. Il existe des matériaux de référence à plusieurs éléments qui permettent un contrôle quotidien de l'étalonnage, c'est-à-dire la vérification des intensités de pics et des positions de pics.

7.7 Analyse sans témoin

Les analyses de routine sans témoin mentionnées en 7.4 peuvent être utilisées lorsque des matériaux de référence élémentaires font défaut au moment où l'analyse est lancée. Ces analyses de routine fournissent des estimations de la concentration élémentaire beaucoup plus précises que celles dérivées des pics relatifs non corrigés. Les analyses de routine sans témoin fournissent une correction permettant de tenir compte des conditions et des géométries pour une excitation donnée. Les rapports k dans ces méthodes sont obtenus en se référant aux intensités de pic élémentaire évaluées par calcul ou extraites à partir d'une bibliothèque de spectres élémentaires ou de composés (ou profils) fournis par le fabricant et augmentés, ou remplacés, par les spectres obtenus par l'utilisateur dans des occasions précédentes. Une incertitude relative totale meilleure que $\pm 10\%$ relatif peut être atteinte. Cependant, des erreurs plus grandes peuvent être attendues lorsque les conditions analytiques utilisées sont différentes de celles spécifiées pour les méthodes sans témoin et dans les cas de faibles concentrations.

Sous sa forme la plus simple, l'analyse sans témoin fournit une estimation des concentrations élémentaires relatives et contraint la somme à être égale à 100 %, conduisant à un résultat plausible même si certains éléments sont omis de l'analyse, si les éléments spécifiés ne sont pas les bons, ou s'il y a des erreurs importantes dans la détermination des intensités de pic. Si certains éléments ne peuvent pas être analysés parce qu'il n'y a aucun pic approprié disponible, alors cela doit être noté avec les résultats parce que les concentrations relatives calculées par l'analyse sans témoin n'incluent pas l'effet de ces éléments absents sur les corrections d'intensité des rayons X pour d'autres éléments (voir la Référence [1] de la Bibliographie).

Une méthode plus fiable peut consister à effectuer la mesure sur un ou plusieurs matériaux de référence pour permettre d'obtenir des estimations des concentrations absolues. Des totaux non normalisés peuvent alors être employés comme outil pour diagnostiquer la possibilité de la présence d'éléments non détectés dans l'échantillon.

La validation est une partie essentielle dans l'estimation de l'incertitude associée à l'approche sans témoin et doit être réalisée sur des matériaux connus ayant des caractéristiques similaires à celles des échantillons à analyser; il est recommandé de veiller à ce que les conditions expérimentales soient identiques à celles exigées par la méthode sans témoin (voir l'ISO/CEI 17025:2005, 5.4.5 et 5.9).

La validation de la méthode (logiciel et mode opératoire) doit être réalisée avant toutes les autres analyses. Cela peut être accompli en utilisant des matériaux de référence certifiés.

ISO 22309:2011(F)

7.8 Incertitude des résultats

7.8.1 Généralités

Les Paragraphes 7.8.2 et 7.8.3 fournissent des lignes directrices concernant l'estimation de l'incertitude lorsque le développement et la validation sont effectués en interne (voir les Références [13] à [16] de la Bibliographie).

7.8.2 Analyses de routine sur des échantillons dupliqués ou similaires

L'analyste doit établir la reproductibilité en interne et l'exactitude de la mesure pour des échantillons typiques analysés dans le laboratoire. Il doit également valider la méthode pour s'assurer qu'elle est adaptée à cette fin.

La reproductibilité d'une mesure doit être établie à partir d'une série d'essais répétés du même échantillon dans nominale les mêmes conditions à des intervalles de temps qui sont longs comparés à la durée de l'analyse. Cela peut comprendre différents opérateurs et différents points d'analyse dans la même phase. Cette composante d'incertitude comprend un certain nombre de facteurs énumérés en Annexe C.

La participation à des programmes d'essai d'aptitude ainsi qu'à des analyses interlaboratoires d'échantillons fournissent une mesure utile de la reproductibilité entre les laboratoires et peut mettre en évidence d'autres incertitudes dans les analyses d'un laboratoire individuel.

NOTE La répétabilité d'une mesure est déterminée à partir de lectures répétées obtenues par le même opérateur à l'aide du même instrument fonctionnant dans les mêmes conditions et en examinant la même surface de l'échantillon pendant une période de temps relativement courte. Cette composante d'incertitude comprend habituellement quelques-uns des facteurs énumérés en Annexe C.

Les mesures de répétabilité/reproductibilité fournissent une mesure de l'incertitude combinée à partir de sources aléatoires.

Une mesure de l'exactitude du résultat est obtenue si ces analyses répétées sont faites sur un matériau de référence certifié (CRM) en utilisant des conditions opératoires identiques. Cette approche permet également d'établir la traçabilité des résultats aux matériaux de référence reconnus et d'identifier l'existence d'erreurs systématiques. Le fait que le laboratoire puisse établir l'exactitude en utilisant des résultats obtenus par une méthode ou des méthodes analytiques établies constitue une bonne alternative.

Les contributions d'autres facteurs peuvent être estimées en ayant recours au jugement professionnel ou aux méthodes prescrites dans le document EURACHEM^[13].

La combinaison des mesures de reproductibilité et d'exactitude fournit une mesure de l'incertitude.

Les facteurs qui contribuent à l'incertitude de la mesure doivent être identifiés et leurs effets minimisés. Les facteurs typiques sont associés à l'instrument (matériel et logiciel), aux variations des conditions ambiantes, à la méthode analytique, à l'échantillon et à l'opérateur. Des différences importantes dans la composition chimique de l'échantillon sur de petites aires (hétérogénéité) peuvent être une source majeure d'incertitude dans la mesure. Des exemples de tels facteurs sont énumérés en Annexe C.

7.8.3 Analyses spéciales

Les analyses spéciales effectuées en utilisant une suite entière de RM élémentaires/composés, et suivant des méthodes bien établies, peuvent être destinées à être associées à des incertitudes du même ordre que celles établies en 7.8.2 pour des éléments similaires dans des matrices similaires. L'opérateur doit veiller tout spécialement à ce que les problèmes, tels que ceux donnés en exemples en Annexe C, n'interviennent pas et doit indiquer, en toute circonstance, que l'ensemble des incertitudes citées correspondent à des incertitudes types.

Les analyses effectuées en utilisant des paramètres expérimentaux (énergies de raie, tensions opératoires, condition de surface, matériau de matrice inhabituel, etc.) en dehors de l'enveloppe normale dans laquelle les incertitudes ont été déterminées comme en 7.8.2, ou effectuées en utilisant des méthodes «sans témoin», peuvent avoir besoin d'être indiquées avec des incertitudes beaucoup plus grandes que la norme. L'Annexe C comprend des exemples de paramètres qui ont besoin d'être pris en compte pour essayer d'attribuer des

ISO 22309:2011(F)

valeurs d'incertitude aux analyses spécifiques et permettent d'aider l'analyste à établir des notifications appropriées à joindre aux résultats.

Des données types collectées sur plusieurs années par un laboratoire et une comparaison interlaboratoires sont présentées en Annexe E.

7.9 Rapport des résultats

Le rapport des résultats doit être conforme à l'ISO/CEI 17025 et doit spécifier:

- a) le nom et l'adresse du laboratoire;
- b) le nom et l'adresse du client;
- c) un identifiant unique du certificat;
- d) une méthode de pagination permettant d'identifier chaque page de manière unique (p. ... de ...);
- e) la date de l'essai et la date de l'émission du rapport;
- f) la date de réception de l'échantillon;
- g) les détails relatifs à l'échantillon;
- h) les détails relatifs à la méthode d'étalonnage;
- i) les détails relatifs à la méthode d'essai (détails relatifs à l'instrument, aux conditions opératoires, au logiciel utilisé, à la validation);
- j) les résultats et une mesure de leur incertitude (il est recommandé d'accompagner les résultats d'analyse qui ont été normalisés à 100 % d'un avis de non-responsabilité clair disant que la composition est approximative et que le total ne doit pas être utilisé comme critère de validité — il convient que cela soit reflété dans la valeur de l'incertitude donnée);
- k) la signature de la personne responsable.

ISO 22309:2011(F)

Annexe A
(informative)

L'attribution des pics à leurs éléments

A.1 Il convient d'effectuer la procédure décrite de A.2 à A.10.

A.2 Si possible, demander l'analyse chimique de l'échantillon et l'identité de tous les éléments avant l'analyse.

A.3 S'assurer que toutes les vérifications concernant les précautions préliminaires (voir Article 5) ont été effectuées. Collecter un spectre de l'échantillon en choisissant une tension d'accélération généralement comprise entre 10 kV et 20 kV avec un courant de faisceau donnant, dans la mesure du possible, un taux de comptage total d'au moins 2 000 coups/s à 3 000 coups/s et un temps mort correspondant de 20 % à 30 %. Collecter environ 50 000 coups pour le plus grand pic, ou 250 000 coups dans le spectre total. Cela correspond normalement à un temps effectif d'approximativement 100 s.

NOTE Le taux de comptage ci-dessus correspond à un détecteur typique Si(Li). Certains détecteurs commerciaux permettent des taux de comptage plus rapides aux temps morts spécifiés. Il apparaît normalement une perte de la résolution des pics à ces taux de comptage plus élevés.

A.4 Identifier les pics qui sont statistiquement significatifs, c'est-à-dire avec une intensité $> N(b) + 3[N(b)]^{1/2}$, où $N(b)$ est la valeur moyenne de l'intensité du fond continu.

Si un pic faible correspondant à un élément qui est étudié en particulier est apparent, il est recommandé de collecter le spectre, en fonction de l'échantillon, pendant une plus longue durée pour vérifier si le pic est significatif. Il convient de vérifier toute dérive possible de l'échantillon si les dimensions du volume d'analyse approchent celles de la phase étudiée. En outre, les éléments présents peuvent être vérifiés par la WDS si le système est disponible. Les limites de détection pour la WDS sont généralement de 0,01 % (fraction massique) et, dans des conditions favorables, de 0,001 % (fraction massique) (10 parties par million).

A.5 Localiser le pic ayant la plus grande intensité.

A.6 Relier l'énergie des rayons X mesurée à la position du pic à l'élément en utilisant:

- a) une règle à calcul de l'énergie des rayons X,
- b) un graphique représentant le numéro atomique en fonction de l'énergie, ou
- c) une des tabulations ou des marqueurs «KLM» fournis par le progiciel (voir les Références [10] et [11] de la Bibliographie).

NOTE Les tables de raies, bien que complètes, prennent du temps dans leur utilisation; la règle à calcul et les marqueurs «KLM» peuvent ne pas comprendre tous les pics appropriés.

A.7 Après avoir assigné le plus grand pic, confirmer la présence et ensuite assigner:

- a) les pics d'intensité plus basse (K, L, M...) d'un même élément (à des énergies inférieures, c'est-à-dire 3 keV, les raies secondaires ne sont pas entièrement résolues);
- b) les pics somme (l'intensité de ces pics augmente avec le taux de comptage);
- c) les pics d'échappement (la grandeur des pics d'échappement est une fraction constante de celle du pic parent allant de 1 % pour P $K\alpha$ à 0,01 % pour Zn $K\alpha$ — cette grandeur est plus élevée pour les détecteurs Ge et va de 7 % pour Ru $K\alpha$ à 17 % pour Se $K\alpha$).

ISO 22309:2011(F)

A.8 Il convient que le pic ayant la deuxième plus forte intensité restant soit assigné et que le procédé soit répété de l'étape A.5 à l'étape A.7 jusqu'à ce que tous les pics soient assignés à un élément, à un pic somme ou à un pic d'échappement.

NOTE À mesure que l'intensité absolue des pics diminue, il devient de plus en plus difficile de détecter les raies d'intensité les plus petites de la famille de pics. Ainsi, la confiance d'assignation des éléments à des niveaux très petits ou de trace devient inférieure à celle des éléments principaux.

En dessous de 1 keV, les pics d'énergie plus basse des éléments plus lourds (pics L) peuvent interférer avec les pics $K\alpha$ des éléments légers et cela peut rendre l'identification exacte des éléments légers très difficile. Il convient que la déconvolution des pics à ces basses énergies soit effectuée soigneusement étant donné que des statistiques de comptage faibles sont associées aux éléments légers. Il convient de considérer la WDS qui a la résolution spectrale la plus élevée.

A.9 Il convient de vérifier l'interférence des énergies de pics voisins de différents éléments; voir l'Annexe B.

A.10 Il convient que le résultat soit un spectre où chaque pic est assigné à un élément ou à son pic d'échappement et à ses pics somme associés. Il convient de noter clairement toutes les interférences.

ISO 22309:2011(F)

Annexe B
 (informative)

Identité des pics/interférences

Des ambiguïtés apparaissent dans l'identification d'un pic dans le spectre lorsque les pics caractéristiques de deux ou de plusieurs éléments sont trop proches pour pouvoir être distingués l'un de l'autre, et il convient que l'opérateur soit conscient de cette possibilité. La valeur de différence d'énergie entre deux pics au-dessous de laquelle ce problème peut se produire dépend de la résolution du détecteur et de l'exactitude de l'étalonnage, mais généralement une valeur de 30 eV peut se révéler critique; il convient que les pics séparés d'une valeur supérieure à celle-ci ne soient pas confondus par des méthodes d'identification automatiques ou manuelles.

L'une des premières étapes dans le procédé d'identification est de rechercher une correspondance entre l'énergie d'un pic intense dans le spectre et l'énergie d'une raie primaire d'un des éléments. Les raies primaires, c'est-à-dire $K\alpha$, $L\alpha$ ou $M\alpha$, sont considérées d'abord, puisqu'elles sont normalement les plus intenses dans une série donnée de K, L ou M, et pour un critère de 30 eV, les ambiguïtés suivantes peuvent se produire:

C-K	ou	Ca-L		
N-K	ou	Sc-L	ou	Ti-L
O-K	ou	V-L	ou	Cr-L
F-K	ou	Mn-L	ou	Fe-L
Na-K	ou	Zn-L		
Mg-K	ou	As-L		
Al-K	ou	Br-L		
Rb-L	ou	Ta-M		
Si-K	ou	Ta-M		
Y-L	ou	Os-M		
P-K	ou	Zr-L	ou	Pt-M
Au-M	ou	Nb-L		
Nb-L	ou	Hg-M		
Mo-L	ou	Tl-M		
S-K	ou	Mo-L	ou	Pb-M
Tc-L	ou	Bi-M		
Ar-K	ou	Ag-L		
Ag-L	ou	Th-M		
K-K	ou	In-L		
Sc-K	ou	Xe-L		
Ti-K	ou	Ba-L		

ISO 22309:2011(F)

Zn-K ou Re-L

As-K ou Pb-L

Cette liste ne comprend pas les terres rares, elle ne considère pas les ambiguïtés entre les raies primaires d'un élément et les raies secondaires (par exemple K β , L β , L γ , etc.) d'un autre.

ISO 22309:2011(F)

Annexe C (informative)

Facteurs influençant l'incertitude d'un résultat

C.1 Facteurs

L'incertitude des résultats analytiques peut être influencée par les facteurs suivants:

Hétérogénéité entre échantillons

Rugosité de l'échantillon — géométrie incertaine, ombrage

Artéfacts de polissage — contamination, effets chimiques

Revêtement conducteur — pas le même pour l'échantillon et le CRM/RM, contribution du revêtement à l'analyse

Charge de l'échantillon — broyage faible, courant/tension trop élevé(e)

Géométrie incorrecte — distance de travail, inclinaison, angles d'élévation et azimutal du détecteur par rapport à la chambre d'échantillon

Instabilité MEB/EPMA — kV, courant de faisceau, position du point d'impact

Dégradation du détecteur — stabilité, résolution, calibrage, contamination

Durée de la méthode — assez longue pour la résolution, assez courte pour un temps mort acceptable

Réglages de faisceau inacceptables — kV (excitation, résolution, charge), courant (statistiques, taille de sonde)

Erreurs de réglage du processeur d'impulsion — pas les mêmes pour l'échantillon/le matériau de référence

Statistiques insatisfaisantes — combinaison courant de faisceau/temps de comptage

Identification d'un élément erronée — recouvrements, pics d'échappement, pics d'empilement, efficacité du logiciel

Erreurs de soustraction du fond continu — modélisation, interpolation, performance du filtre

Erreurs de CRM/RM — préparation, positionnement, revêtement

Erreurs de profil stocké/calculé — recouvrement de raies, conditions incorrectes

Erreurs de correction de matrice — paramètres incorrects, choix inapproprié des rayonnements mous

Débordement du faisceau — taille du faisceau > taille de la phase caractéristique, effets de fluorescence des limites de phase à travers les limites

Éléments manquants — erreurs de correction de matrice, totaux analytiques faibles, erreurs de normalisation

C.2 Méthode

Une approche pour une mesure de l'incertitude est la suivante:

- a) indiquer ce qui est mesuré, y compris son rapport avec les quantités acquises;

ISO 22309:2011(F)

- b) identifier les sources d'incertitude (voir C.1 pour constituer une liste structurée):
 - 1) identifier les effets sur un résultat (diagramme des causes et effets),
 - 2) simplifier et résoudre la duplication;
- c) quantifier l'incertitude (mesure ou estimation);
- d) calculer l'incertitude combinée.

C.3 Mesures

- a) Les données de fidélité peuvent être obtenue à partir de mesures collectées sur une durée prolongée pour permettre la variation naturelle de tous les facteurs affectant le résultat. Les options pour cela sont les suivantes:
 - 1) analyses d'un échantillon typique effectué à différents temps;
 - 2) analyses dupliquées de plusieurs échantillons effectuées à différents temps;
 - 3) conceptions expérimentales à facteurs multiples, analysées par ANOVA (analyse de la variance entre les groupes) pour fournir une variance séparée pour chaque facteur.

NOTE La fidélité peut varier avec les concentrations (voir Annexe E).

- b) Des données relatives à l'exactitude (absence d'erreur systématique) peuvent être obtenues:
 - 1) à partir d'une analyse répétée du CRM approprié,
 - 2) lorsque le matériau de référence n'est pas totalement représentatif, il convient de considérer des facteurs supplémentaires tels que les différences d'homogénéité et de composition,
 - 3) par comparaison des résultats avec ceux d'une méthode de référence.
- c) Données concernant tous les facteurs supplémentaires qui contribuent à l'incertitude totale.

ISO 22309:2011(F)

Annexe D (informative)

Analyse des éléments de numéro atomique < 11

D.1 L'analyse quantitative des éléments plus légers ainsi que des éléments plus lourds, si des raies L ou M sont utilisées, introduit un certain nombre de problèmes en plus de ceux documentés dans le corps de la présente Norme internationale. Ceux-ci surgissent principalement parce que les échantillons donnent des spectres montrant un recouvrement entre les pics correspondant aux raies L et M et ceux des raies K basse énergie. Il est recommandé à l'opérateur de procéder avec une grande attention et d'être conscient des points suivants. Même une analyse qualitative est imprécise à moins que les sources de toutes les contributions fausses concernant C et O en particulier aient été supprimées.

Il convient que la validation de la technique expérimentale utilisant des matériaux de référence soit une caractéristique essentielle d'un tel travail.

D.2 Avec l'EDS, les pics situés aux faibles énergies sont beaucoup plus proches les uns des autres et leur résolution n'est pas aussi bonne que celle trouvée à des énergies plus élevées. Un recouvrement de pic est plus fréquent, les pics K des éléments plus légers recouvrant les pics L et M des éléments plus lourds. Le profil des pics L et M en dessous de 1 keV n'est pas exactement connu et la détermination des intensités de pic lorsqu'un quelconque recouvrement (par exemple Ti/N, V/Cr/O, Mn/Fe/F) se produit dépend de la méthode de déconvolution des pics mise en application dans le logiciel.

D.3 L'existence d'un recouvrement de pic introduit également des difficultés pour la correction de fond continu. Un fond continu extrapolé est imprécis si l'efficacité du détecteur n'est pas exactement connue, ou a changé, en raison de la contamination accumulée, depuis que le système a été installé.

D.4 Avec une tension d'accélération de 20 kV, la forte absorption des rayons X à basse énergie, ainsi que l'incertitude élevée de leurs coefficients d'absorption, engendre des incertitudes dans l'intensité de pic beaucoup plus grandes que celles pour des pics à haute énergie. Avec une faible tension d'accélération, l'absorption peut être moindre, mais l'effet du film conducteur ou du film de contamination devient un problème, de même que le taux d'excitation réduit sur les pics d'énergie plus élevée. À 20 kV, une inclinaison de la surface de quelques degrés peut modifier les intensités de certains pics à basse énergie de 10 % ou plus. En outre, à de faibles kV, la présence d'une couche mince d'oxyde de surface, généralement trouvée sur la plupart des échantillons, est accentuée de sorte que le pourcentage en poids de l'oxygène enregistré n'est pas représentatif de la composition massive sous-jacente.

D.5 Avec un revêtement conducteur de carbone, environ 10 % du signal de la raie $K\alpha$ de l'azote sont absorbés par un film de 20 nm d'épaisseur. Le film lui-même contribue également à l'intensité mesurée du pic de carbone.

D.6 Une chambre d'échantillon exempte de contamination est souhaitable pour l'analyse quantitative des éléments légers. La contamination par le carbone peut s'accumuler à la surface de l'échantillon soumise au faisceau, pendant l'analyse. Ce problème peut être négligeable dans un système sous vide très propre, mais l'accumulation d'une épaisseur de plusieurs nanomètres par minute est possible. Comme avec un film conducteur, une couche de contamination de carbone absorbe les rayons X de basse énergie et contribue au signal de carbone. De l'huile peut se condenser sur la fenêtre du détecteur et provoquer une réduction progressive de l'efficacité à basse énergie. De la vapeur d'eau peut imprégner une fenêtre mince de polymère, et certains matériaux dans le vide du détecteur peuvent dégazer pendant une longue période et engendrer un glaçage et une contamination pour s'accumuler sur la surface frontale du cristal de détection. Les raies de basse énergie sont plus susceptibles d'être affectées par toutes ces causes de variation d'efficacité du détecteur.

D.7 Des rayons X de carbone parasites peuvent également être produits par des électrons rétrodiffusés frappant les surfaces de l'échantillon, qui sont mises à la masse en utilisant une laque au carbone. Les surfaces

ISO 22309:2011(F)

qui ont été recouvertes de carbone dans la chambre ou dans le piège magnétique à électrons situé à l'avant du détecteur peuvent également contribuer au signal du carbone.

D.8 Avec des taux de comptage supérieurs de quelques kilocoups/s, un pic somme de carbone peut être confondu avec le pic $K\alpha$ de l'oxygène.

ISO 22309:2011(F)

Annexe E
 (informative)

Exemple de données d'une étude de reproductibilité intralaboratoire et interlaboratoires

Le Tableau E.1 montre des résultats d'analyse par EDS d'un CRM NBS 479a obtenus dans un laboratoire (voir la Référence [17] de la Bibliographie). Vingt valeurs ont été obtenues en 18 fois sur une durée de 8 ans. Deux opérateurs ont été impliqués. Tous les résultats ont été corrigés par la méthode ZAF (voir 7.5) puis normalisés à 100 % pour tenir compte des autres éléments secondaires présents. Toutes les analyses ont donné des totaux >97 % avant la normalisation. Une différence significative peut être observée, en particulier pour Cr, entre l'analyse chimique et celle obtenue par les méthodes de microanalyse. Les systèmes dans lesquels une forte fluorescence existe sont susceptibles de produire de plus grandes inexactitudes pour l'élément excité par fluorescence. La théorie de correction de la fluorescence nécessite également que l'échantillon soit homogène sur une distance de plusieurs microns (~50) du faisceau et cela est peu réaliste pour certains échantillons.

Tableau E.1 — Gamme, moyenne et écart type (SD) pour la microanalyse du CRM NBS 479a

	Gamme % (fraction massique)	Moyenne % (fraction massique)	1 (SD)	Analyse chimique % (fraction massique)
Fe	70,5 à 69,6	70,3	0,27	71,0
Cr	19,7 à 18,9	19,3	0,27	18,1
Ni	10,3 à 10,6	10,5	0,10	10,9

Le Tableau E.2 présente les résultats des analyses par EDS sur le même échantillon effectuées dans six laboratoires différents ainsi que des analyses par WDS et des analyses chimiques effectuées au NIST. Les résultats présentés dans le Tableau E.2 ont été obtenus après avoir étalonné dans un premier temps les systèmes avec des matériaux élémentaires purs et après avoir également étalonné les spectromètres. L'examen par WDS a confirmé que l'échantillon n'était pas homogène et que la fraction massique de Cr et de Ni pouvait varier de $\pm 0,5$ %. En outre, tandis que la fraction massique de Cr obtenu par EDS et WDS était sensiblement différente des données obtenues par analyse chimique par voie humide, même au laboratoire de certification, tous les résultats issus de l'EDS et de la WDS concordaient dans les limites d'incertitude à 95 %. Cela suggérerait que, pour l'analyse de certains matériaux, alors que les méthodes peuvent montrer des différences, celles qui proviennent des techniques analysant des volumes de la taille du micromètre sont remarquablement conformes. Cela reflète, à son tour, une uniformité dans le logiciel et le matériel des systèmes utilisés et également concernant la méthodologie et les méthodes d'étalonnage dans les laboratoires individuels. Cela montre également la nécessité de choisir avec soin des témoins et de valider les méthodes analytiques.

ISO 22309:2011(F)

Tableau E.2 — Comparaison interlaboratoires de la composition élémentaire [% (fraction massique)] et de l'écart lors de la microanalyse du CRM NBS 479a

Laboratoire	Fe % (fraction massique)	2 (SD)	Cr % (fraction massique)	2 (SD)	Ni % (fraction massique)	2 (SD)	Nombre d'analyses
A	70,9	—	18,8	—	10,3	—	2
B	71,0	0,21	19,2	0,15	9,8	0,12	10
C	70,5	0,13	19,2	0,09	10,2	0,07	5
D1	70,5	0,4	18,9	0,19	10,6	0,20	20
D2	70,3	0,18	19,3	0,14	10,4	0,13	20
E (WDS)	70,5	0,21	19,2	0,13	10,3	0,18	40
F	69,5	1,5	19,8	0,2	10,7	0,4	5
NIST (WDS)	70,7	0,57	19,45	0,28	10,65	0,25	—
NIST (chimique)	71,0	—	18,1	—	10,7	—	—

ISO 22309:2011(F)

Bibliographie

- [1] ASTM E1508, *Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy*
- [2] EN 1071-4, *Céramiques techniques avancées — Méthodes d'essais pour revêtements céramiques — Partie 4: Détermination de la composition chimique avec analyse par microsonde électronique (EPMA)*
- [3] HEINRICH, K.F.J. *Electron Beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold Company, 1981
- [4] HEINRICH, K.F.J. and NEWBURY, D.E. *Electron Probe Quantitation*, Plenum Press, 1991
- [5] Ed: HREN, J.J., GOLDSTEIN, J.I. and JOY, D.C. *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, 1979
- [6] SCOTT, V.D., LOVE, G. and REED, S.J.B. *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*, Second edition, Ellis Horwood, 1995
- [7] REED, S.J.B. *Electron Microprobe Analysis*, Second edition, Cambridge University Press, 1993
- [8] GOLDSTEIN, J.I. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Analysis — A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*, Third edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003
- [9] ASTM E3, *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*
- [10] Table 14.6. K series X-Ray Wavelength and Energies, Table 14.7. L series X-Ray Wavelength and Energies, Table 14.8. M series X-Ray Wavelength and Energies in Reference [8]
- [11] WHITE, E.W. and JOHNSON, G.G. *X-ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables*, ASTM Data Series DS 37A, 1970
- [12] Guide ISO 33, *Utilisation des matériaux de référence certifiés*
- [13] EURACHEM/CITAC, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd edition, eds ELLISON, S.L.R., ROSSLEIN, M. and WILLIAMS, A, 2000
- [14] Guide ISO/CEI 98-3, *Incertitude de mesure — Partie 3: Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM:1995)*
- [15] FARRANT, T. *Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide*, Royal Society of Chemistry, 1997
- [16] ASTM E456, *Standard Terminology Relating to Quality and Statistics*
- [17] MARINENKO, R.B., BIANCANIELLO, F., BOYER, P.A. and RUFF, A.W. *Standard Reference Materials: Preparation and Characterization of an Iron-Chromium-Nickel Alloy for Microanalysis: SRM 479a*, NBS Special Publication 260-70, 1981
- [18] ISO 14595, *Analyse par microfaisceaux — Microanalyse par sonde à électrons — Lignes directrices pour les spécifications des matériaux de référence certifiés (CRM)*

ISO 22309:2011(F)

ICS 71.040.99

Prix basé sur 22 pages