

# ISO 22489:2006

## Annulé le / Withdrawn on 2016-10-15

DÉCEMBRE 2006

[www.afnor.org](http://www.afnor.org)

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 : 24/09/2018 à 21:57

Diffusé avec l'autorisation de l'éditeur

Distributed under licence of the publisher

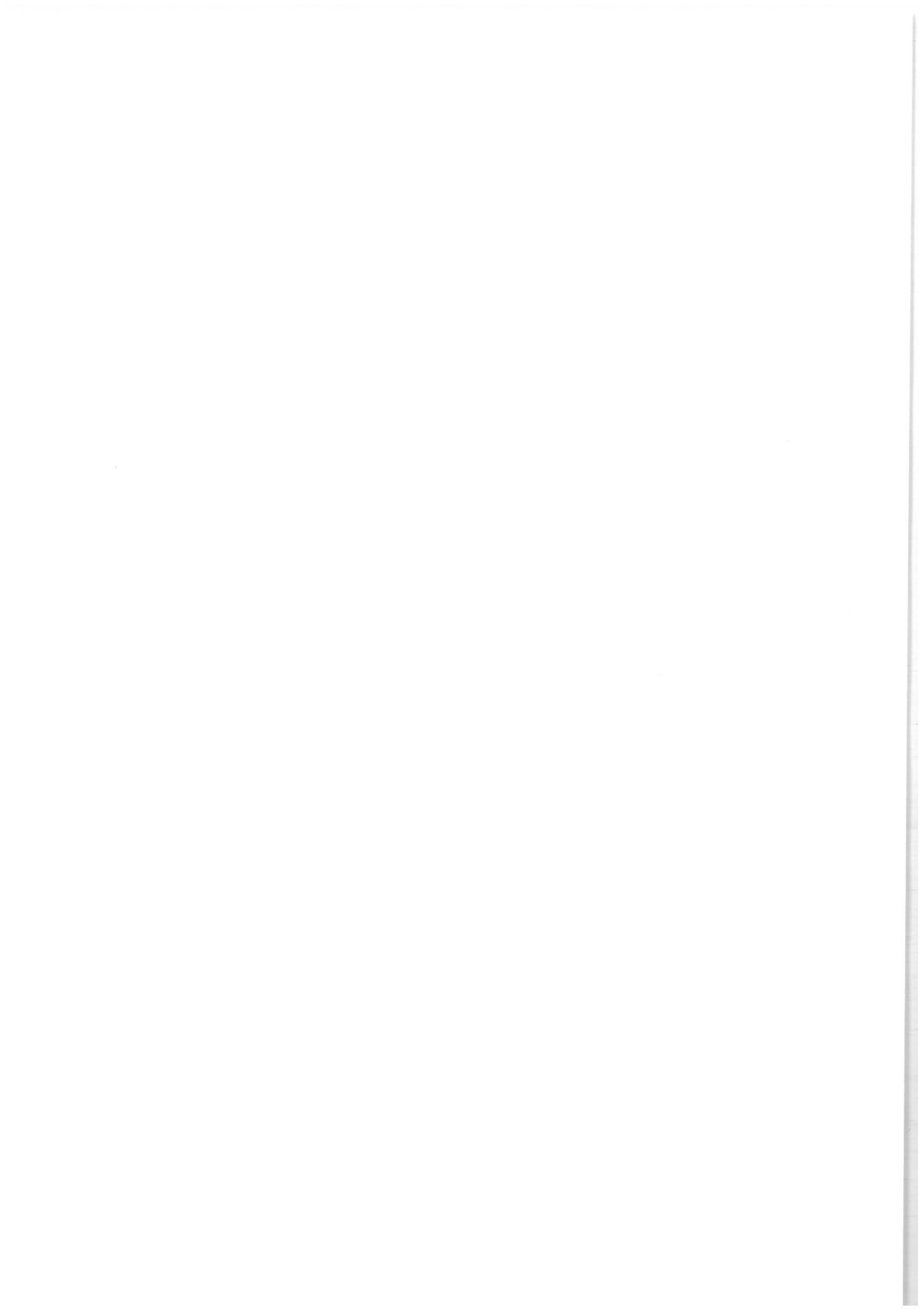


**DOCUMENT PROTÉGÉ  
PAR LE DROIT D'AUTEUR**

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](mailto:norminfo@afnor.org)

**afnor**



NORME  
INTERNATIONALE

ISO  
22489

Première édition  
2006-12-15

---

---

**Analyse par microfaisceaux — Analyse  
par microsonde de Castaing — Analyse  
quantitative ponctuelle d'échantillons  
massifs par spectrométrie X à dispersion  
de longueur d'onde**

*Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Quantitative  
point analysis for bulk specimens using wavelength-dispersive X-ray  
spectroscopy*



Numéro de référence  
ISO 22489:2006(F)

© ISO 2006

## ISO 22489:2006(F)

### PDF — Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

© ISO 2006

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](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

	Page
<b>1</b> Domaine d'application .....	<b>1</b>
<b>2</b> Références normatives .....	<b>1</b>
<b>3</b> Abréviations .....	<b>2</b>
<b>4</b> Mode opératoire de quantification .....	<b>2</b>
<b>4.1</b> Mode opératoire général pour la microanalyse quantitative .....	<b>2</b>
<b>4.2</b> Préparation de l'échantillon .....	<b>3</b>
<b>4.3</b> Étalonnage de l'instrument .....	<b>3</b>
<b>4.4</b> Conditions d'analyse .....	<b>4</b>
<b>4.5</b> Méthode de correction basée sur des modèles analytiques .....	<b>7</b>
<b>4.6</b> Méthode par droite d'étalonnage .....	<b>8</b>
<b>4.7</b> Incertitude .....	<b>9</b>
<b>5</b> Rapport d'essai .....	<b>9</b>
<b>Annexe A</b> (informative) Effets physiques et correction .....	<b>10</b>
<b>Annexe B</b> (informative) Aperçu de diverses techniques de correction .....	<b>11</b>
<b>Annexe C</b> (normative) Mesurage des rapports dans le cas d'«effets chimiques» .....	<b>13</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>14</b>

## ISO 22489:2006(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 22489 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 202, *Analyse par microfaisceaux*, sous-comité SC 2, *Microanalyse par sonde à électrons*.

## Introduction

La microsonde de Castaing est largement utilisée pour l'analyse quantitative de la composition élémentaire de matériaux. C'est un instrument d'analyse typique et la microsonde de Castaing a été considérablement améliorée afin d'être plus conviviale. Pour obtenir des résultats exacts avec cet outil puissant, il faut l'utiliser correctement. Pour obtenir des données fiables, cependant, des modes opératoires optimaux doivent être appliqués. Ces modes opératoires tels que la préparation de l'échantillon, le mesurage de l'intensité des rayons X caractéristiques et la concentration calculée à partir de l'intensité des rayons X, sont enregistrés comme modes opératoires types dans la présente Norme internationale.



# Analyse par microfaisceaux — Analyse par microsonde de Castaing — Analyse quantitative ponctuelle d'échantillons massifs par spectrométrie X à dispersion de longueur d'onde

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des exigences pour la quantification d'éléments dans un volume d'échantillon de l'ordre du micromètre, identifiés par l'analyse des rayons X produits par un faisceau d'électrons au moyen d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) monté sur une microsonde de Castaing ou sur un microscope électronique à balayage (SEM).

Elle décrit

- le principe de l'analyse quantitative,
- l'utilisation générale de cette technique en termes d'éléments, de fractions massiques et d'échantillons de référence,
- les exigences générales relatives à l'instrument, et
- les modes opératoires fondamentaux concernés tels que la préparation de l'échantillon, le choix des conditions expérimentales, les mesurages, l'analyse de ces derniers et le rapport.

La présente Norme internationale est destinée à l'analyse quantitative d'un échantillon massif plat et homogène au moyen d'un faisceau d'incidence normale. Elle ne spécifie pas les exigences détaillées auxquelles doivent répondre les instruments ou le logiciel de traitement des données. Il convient que les opérateurs obtiennent des informations, telles que les conditions d'installation, les modes opératoires détaillés et les spécifications de l'instrument, auprès des fabricants de tout produit utilisé.

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

ISO 14595, *Analyse par microfaisceaux — Microanalyse par sonde à électrons — Lignes directrices pour les spécifications des matériaux de référence certifiés (CRM)*

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

ISO 17470, *Analyse par microfaisceaux — Analyse par microsonde électronique (Microsonde de Castaing) — Lignes directrices pour l'analyse qualitative ponctuelle par spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDX)*

ISO 22309:2006, *Analyse par microfaisceaux — Analyse élémentaire quantitative par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)*

## ISO 22489:2006(F)

### 3 Abréviations

EPMA Microsonde de Castaing

PHA Analyseur d'amplitude des impulsions

P/B Rapport pic sur fond

### 4 Mode opératoire de quantification

#### 4.1 Mode opératoire général pour la microanalyse quantitative

##### 4.1.1 Principe et mode opératoire de microanalyse quantitative

Les intensités des rayons X caractéristiques provenant des interactions du faisceau d'électrons avec un solide sont approximativement proportionnelles à la fraction massique des éléments contenus dans le volume d'interaction. Par mesurage des intensités des rayons X caractéristiques, on peut déterminer les fractions massiques des éléments qui composent un échantillon.

Une analyse quantitative est réalisée en comparant l'intensité d'une raie X caractéristique d'un élément de l'échantillon avec celle d'un matériau de référence contenant une fraction massique connue de l'élément, les mesurages étant réalisés dans des conditions expérimentales identiques. Le rapport entre l'intensité et la fraction massique n'est pas linéaire sur une large gamme de fractions massiques; des calculs de correction sont donc nécessaires à la fois pour l'échantillon et pour le matériau de référence.

L'absorption des rayons X dans l'échantillon et les matériaux de référence a pour conséquence des intensités émises inférieures aux intensités produites; il faut donc effectuer une correction. Une correction est également effectuée pour la fluorescence des rayons X caractéristiques dans le volume d'analyse et pour la perte d'émission X due à la rétrodiffusion des électrons. Lorsque les électrons pénètrent dans l'échantillon, ils perdent de l'énergie lors de leur interaction avec les atomes qui constituent le matériau. Le taux de perte d'énergie est non seulement dépendant de l'énergie des électrons, mais il est également fonction du numéro atomique moyen. Le mode opératoire de correction de matrice se compose donc de trois éléments correspondant au numéro atomique ( $Z$ ), à l'absorption ( $A$ ) et à la fluorescence caractéristique ( $F$ ).

L'exactitude de l'analyse quantitative dépend du choix des matériaux de référence, de la méthode de préparation de l'échantillon, des conditions et de la méthode de mesure, de la stabilité et de l'étalonnage de l'instrument et de l'utilisation de modèles pour la correction quantitative.

##### 4.1.2 Paramètres de l'analyse quantitative

Les matériaux de référence et les échantillons inconnus doivent remplir les conditions suivantes:

- être stables sous le faisceau d'électrons et sous vide;
- avoir une surface plane perpendiculaire au faisceau d'électrons;
- être homogènes dans le volume d'analyse;
- ne pas avoir de domaines magnétiques.

Pour le volume d'analyse, voir l'ISO 14594 (aire, profondeur et volume d'analyse).

Il est possible de réaliser une analyse élémentaire quantitative pour les éléments ayant un numéro atomique supérieur ou égal à 4 (béryllium).

## ISO 22489:2006(F)

La limite de détection pour l'analyse quantitative dépend de nombreux paramètres tels que la raie X choisie, la matrice, les conditions de travail (intensité du faisceau, tension d'accélération et paramètres de comptage). Elle varie de quelques  $\mu\text{g}/\text{kg}^1$  à quelques centaines de  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

NOTE 1 Les limites de détection sont traitées dans l'ISO 17470.

NOTE 2 Pour l'analyse d'un élément léger ou dans des conditions de forte absorption des rayons X, la limite de détection peut être supérieure à 1 % (par exemple  $K\alpha$  du B dans une matrice de silicium).

L'exactitude pouvant être obtenue est régie par la fraction massique de l'élément, les conditions de mesure et le calcul de correction. Il est généralement considéré que la fidélité relative et l'exactitude relative pour les éléments principaux peuvent être respectivement meilleures que 1 % et 2 %.

NOTE 3 Pour l'analyse d'éléments dans une matrice fortement absorbante avec un matériau de référence dont la composition n'est pas semblable à celle de l'échantillon, l'exactitude peut être sensiblement moins bonne que 2 %.

### 4.1.3 Choix des matériaux de référence

Les matériaux de référence doivent être conformes aux spécifications de l'ISO 14595.

En général, des éléments purs sont utilisés, mais les corrections des effets de matrice sont minimisées lorsque la composition du matériau de référence est proche de celle de l'échantillon inconnu.

Lorsque l'échantillon nécessite d'être métallisé (4.2), le matériau de référence doit être métallisé dans les mêmes conditions.

## 4.2 Préparation de l'échantillon

L'échantillon (de référence et inconnu) doit être propre et non poussiéreux.

La surface de l'échantillon doit être plane. Si nécessaire, l'échantillon doit être intégré dans un milieu conducteur et poli métallographiquement.

L'échantillon doit avoir une bonne conductivité électrique. L'effet de charge sous irradiation par le faisceau d'électrons peut être évité en métallisant l'échantillon avec une couche conductrice très mince de matériau approprié. Un chemin conducteur doit être établi entre la surface de l'échantillon et le porte-échantillon métallique.

Un revêtement de carbone est généralement utilisé, mais dans des cas spécifiques (par exemple l'analyse d'un élément léger), il convient de considérer d'autres matériaux (Au, Al, etc.). On peut utiliser du carbone avec une épaisseur d'environ 20 nm.

Il est recommandé de métalliser à la fois le matériau de référence et l'échantillon inconnu avec le même élément et la même épaisseur.

## 4.3 Étalonnage de l'instrument

### 4.3.1 Tension d'accélération

Il est important de vérifier que la tension d'accélération est correcte pour que l'analyse quantitative soit exacte.

Des erreurs de quantification se produiront si la tension d'accélération n'est pas connue avec exactitude et si elle n'est pas stable. La tension d'accélération doit donc être étalonnée et stable.

1) Le ppm n'est plus utilisé, 1 ppm = 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

## ISO 22489:2006(F)

NOTE Si un système EDS est monté sur l'EPMA, la tension vraie peut être déterminée par le mesurage de la limite de Duane-Hunt <sup>[6]</sup>. Dans le cas contraire, aucune méthode d'étalonnage n'est généralement disponible. Il est recommandé de demander au fabricant de vérifier périodiquement les valeurs de tension.

### 4.3.2 Courant de sonde

Des erreurs de quantification se produiront si le courant de sonde n'est pas connu avec exactitude et si sa stabilité est faible. Le courant de sonde doit donc être stable et contrôlé avec exactitude.

Le courant de sonde est normalement mesuré dans un cylindre de Faraday.

### 4.3.3 Spectromètre à rayons X

Il est nécessaire de confirmer le réglage exact du spectromètre à rayons X avant son utilisation pour le mesurage. Il convient de procéder ainsi pour tous les spectromètres et tous les cristaux en suivant les instructions données par le fabricant de l'instrument.

La proportionnalité du détecteur de rayons X doit être vérifiée.

NOTE La proportionnalité du détecteur de rayons X est spécifiée dans l'ISO 14594.

### 4.3.4 Temps mort

Il est nécessaire de corriger la perte de coups de rayons X due au temps mort de la chaîne de comptage. Une droite d'étalonnage du temps mort doit être établie conformément à l'ISO 14594.

## 4.4 Conditions d'analyse

### 4.4.1 Tension d'accélération

La tension d'accélération, typiquement entre 5 kV et 30 kV, doit être choisie de façon à répondre aux critères suivants:

- la tension d'accélération doit être supérieure à 1,5 fois l'énergie d'ionisation de la raie X de plus forte énergie utilisée dans l'analyse;
- le volume à analyser doit être plus grand que le volume ionisé;
- la tension d'accélération ne doit pas être trop élevée au point d'induire des dommages thermiques ou électrostatiques ou de nécessiter une correction d'absorption élevée.

Il convient que, pour chaque élément, les mesurages effectués sur l'échantillon de référence et sur l'échantillon inconnu soient réalisés à la même tension d'accélération. Dans des cas particuliers, il est possible d'effectuer une analyse quantitative en utilisant des tensions d'accélération différentes pour optimiser les intensités des rayons X d'éléments dans la même gamme d'énergie.

### 4.4.2 Courant de sonde

Le courant de sonde doit être choisi pour répondre aux critères suivants:

- l'intensité des rayons X doit être suffisamment élevée pour obtenir un résultat exact;
- l'intensité des rayons X ne doit pas être élevée au point de saturer le détecteur de rayons X;
- la contamination ainsi que les dommages thermiques et électrostatiques doivent être minimisés.

La stabilité du courant de sonde doit être vérifiée avant le mesurage.

## ISO 22489:2006(F)

Les verres et certains minéraux (par exemple les plagioclases) contiennent des éléments alcalins tels que du Na, K, etc., lesquels migrent sous un faisceau focalisé; il convient donc de les analyser au moyen d'un faisceau défocalisé.

### 4.4.3 Position d'analyse

Si l'instrument possède un microscope optique, l'élément à analyser doit être placé au centre du champ optique et la hauteur de l'échantillon ajustée jusqu'à ce qu'il soit focalisé. En plus l'opérateur doit s'assurer de la stabilité de la position de la sonde.

Le point focal du spectromètre doit être réglé de manière à être identique au point focal du microscope optique, au centre du microscope optique et au centre de l'image électronique.

Si les spectromètres sont montés verticalement, leur sensibilité chute rapidement lorsque la hauteur de l'échantillon n'est pas correcte. Par conséquent, il est essentiel d'utiliser le microscope optique de l'instrument car sa faible profondeur de plan focal garantit un positionnement correct de l'échantillon lorsque l'on obtient une image nette. Avec des spectromètres inclinés tels que ceux montés généralement dans les microscopes électroniques à balayage (SEM), la sensibilité est beaucoup moins dépendante des variations verticales et il suffit de localiser l'échantillon à 100 µm près.

Dans un microscope électronique à balayage (SEM) équipé d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) ne possédant pas de microscope optique, on peut procéder de la façon suivante. Dans un premier temps, choisir un endroit dans l'échantillon (porte-échantillon) de référence que l'on sait être au point focal du WDS, à la distance de travail d'analyse, puis amener le porte-échantillon à cette distance de travail; choisir l'imagerie en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés et focaliser l'image avec un grossissement relativement élevé. Ensuite introduire l'échantillon inconnu sous le faisceau d'électrons et focaliser l'image électronique en ajustant uniquement la hauteur de l'échantillon.

### 4.4.4 Diamètre de sonde

Le diamètre de sonde doit être aussi petit que possible pour donner des résultats exacts tout en répondant à l'objectif de l'analyse. Le même diamètre doit être appliqué pendant le mesurage effectué sur l'échantillon de référence et sur l'échantillon inconnu. Si nécessaire, le diamètre de sonde peut être agrandi pour éviter d'endommager l'échantillon et réduire la contamination.

NOTE Le diamètre de sonde et le volume d'analyse sont spécifiés dans l'ISO 14594.

Comme les éléments alcalins tels que le Na, K, etc. migrent sous un faisceau d'électrons focalisé, il convient d'utiliser un faisceau d'électrons défocalisé pour l'analyse de ces éléments.

### 4.4.5 Balayage du faisceau d'électrons focalisé

Pour analyser un volume supérieur à la taille normale du point, défocaliser ou bien utiliser le microscope en mode de balayage. Si cette dernière solution est adoptée, les mêmes modes opératoires doivent être considérés pour l'analyse ponctuelle, dans les mêmes limites.

Il convient que l'aire analysée corresponde à l'aire pour laquelle la sensibilité du spectromètre est maximale. Si la surface de balayage est trop grande, la sensibilité du spectromètre chutera aux extrémités de cette surface; ainsi l'analyse ponctuelle est préférable pour une exactitude élevée.

### 4.4.6 Surface de l'échantillon

En microanalyse quantitative, la surface de l'échantillon doit être plane et perpendiculaire à l'axe du faisceau d'électrons. L'échantillon doit être poli pour être le plus plat possible et exempt d'éraflures. L'échantillon (de référence ou inconnu) doit être propre et non poussiéreux. L'échantillon à analyser ne doit pas être attaqué afin de ne pas altérer sa topographie ou sa chimie de surface.

## ISO 22489:2006(F)

NOTE Il est possible de réaliser une analyse quantitative sur des échantillons inclinés, si le modèle de correction est prévu pour cette application et si l'angle d'inclinaison est connu avec exactitude.

### 4.4.7 Choix de la raie X

Les facteurs suivants doivent être pris en compte dans le choix de la raie X utilisée pour l'analyse:

- a) choisir un pic ayant une intensité élevée et un rapport pic sur fond élevé;
- b) choisir un fond permettant de mesurer le continuum;
- c) si possible, il convient que le pic choisi ne comporte pas de pics superposés.

Si les pics superposés ne peuvent pas être évités, il est utile de respecter les instructions suivantes:

- lorsque les pics superposés sont d'un ordre supérieur, il convient d'utiliser l'analyseur d'amplitude des impulsions (PHA) pour éliminer ces superpositions (pour le fonctionnement du PHA, voir l'ISO 17470 et l'ISO 14594);
- dans le cas d'une superposition du premier ordre, un programme spécifique peut être utilisé pour effectuer une déconvolution des pics; ce mode opératoire peut influencer l'exactitude des résultats <sup>[7]</sup>.

### 4.4.8 Spectromètre

Le spectromètre, le cristal d'analyse et le détecteur doivent être choisis selon les éléments et les raies X que l'on souhaite analyser. Ce choix doit être fait conformément aux spécifications du fabricant sauf si des conditions extraordinaires empêchent de les suivre.

Il convient de choisir le cristal d'analyse en fonction de l'équipement de l'instrument. Il convient de s'efforcer de regrouper efficacement les éléments à mesurer en utilisant un cristal diffractant commun pour minimiser les erreurs de reproductibilité de positionnement du spectromètre.

Si le détecteur de rayons X est équipé d'une fente d'entrée ajustable, il convient de régler cette fente à la dimension appropriée pour l'analyse. Le mesurage d'un élément léger peut nécessiter d'utiliser une fente large, tandis que des mesurages de spectroscopie par rayons X à haute résolution nécessitent d'utiliser la fente la plus étroite.

### 4.4.9 Méthode de mesure de l'intensité des pics de rayons X

#### 4.4.9.1 Position en longueur d'onde

Pour le mesurage de l'intensité des pics de rayons X sur un échantillon inconnu, le spectromètre doit être positionné sur l'intensité maximale du pic mesuré sur le matériau de référence.

Lors de l'analyse de pics à basse énergie (< 1 keV), la position et la forme du pic peuvent être différentes dans un échantillon inconnu et dans un matériau de référence. Dans ce cas, un mode opératoire approprié doit être appliqué (voir Annexe C).

#### 4.4.9.2 Temps de comptage

Le temps de comptage sur le pic et sur le fond est déterminé par la sensibilité, par la limite de détection et par l'exactitude statistique requises. Ces trois paramètres peuvent être améliorés en augmentant le temps de comptage. Cependant, il existe des restrictions dues au dommage créé par le faisceau et à la contamination.

Pour l'analyse d'un élément mineur ou présent sous forme de traces, le temps de comptage est nécessairement plus long que pour les éléments principaux, et il convient que le temps de comptage sur le pic et le temps de comptage sur le fond soient les plus proches possibles.

## ISO 22489:2006(F)

Le temps de comptage peut être choisi dans le but de réduire l'erreur statistique du processus de comptage. Comme la distribution des coups de rayons X suit une loi de Poisson, l'écart-type ( $\sigma$ ) de la distribution de  $N$  coups est  $\sqrt{N}$ .

Étant donné que  $N$ , le nombre net de coups, est dérivé du nombre de coups pour le pic ( $P$ ) et de celui pour le fond ( $B$ ), l'écart-type pour  $N$  coups ( $N = P - B$ ) est

$$\sigma_N = \sqrt{(\sigma_P)^2 + (\sigma_B)^2} = \sqrt{P + B}$$

Le terme «dommage créé par le faisceau» se rapporte à la migration d'éléments et à la contamination par le carbone. Il convient d'adapter le temps de comptage afin de limiter les conséquences de la migration d'éléments et de la contamination. Pour cette raison, il convient de réaliser le mesurage du pic avant le mesurage du fond.

### 4.4.10 Méthode de mesure de l'intensité du fond

Les modes opératoires de mesure du fond indiqués dans l'ISO 14594 doivent être suivis.

## 4.5 Méthode de correction basée sur des modèles analytiques

### 4.5.1 Principes

Dans une première approximation, les intensités des rayons X mesurées sont à peu près proportionnelles aux fractions massiques des éléments émetteurs:

$$k_A = I_A^{\text{unk}} / I_A^{\text{std}} \cong C_A^{\text{unk}} / C_A^{\text{std}} \quad (1)$$

où  $I_A^{\text{unk}}$  et  $I_A^{\text{std}}$  désignent les intensités mesurées de la raie d'émission X caractéristique de l'élément A, émises respectivement par l'échantillon inconnu et l'échantillon de référence.  $I_A^{\text{unk}}$  et  $I_A^{\text{std}}$  correspondent à la différence entre l'intensité des pics et l'intensité du fond.  $C_A^{\text{unk}}$  et  $C_A^{\text{std}}$  désignent la fraction massique de l'élément A respectivement dans l'échantillon inconnu et dans l'échantillon de référence.  $k_A$  désigne le rapport d'intensité des rayons X, généralement appelé rapport  $k$ .

L'Équation (1) n'est valable que lorsque l'échantillon inconnu et l'échantillon de référence ont des fractions massiques et des numéros atomiques proches les uns des autres. Pour des applications courantes où ces fractions massiques peuvent être relativement différentes, les intensités mesurées doivent être corrigées par des termes appelés coefficients de correction des effets de matrice. L'expression du rapport  $k$  devient alors

$$k_A = C_A^{\text{unk}} / C_A^{\text{std}} \cdot ZAF_A^{\text{unk}} / ZAF_A^{\text{std}} \quad (2)$$

où  $ZAF_A^{\text{unk}}$  et  $ZAF_A^{\text{std}}$  représentent les coefficients de correction respectivement de l'échantillon inconnu et de l'échantillon de référence.  $ZAF$  est le terme générique utilisé habituellement pour désigner les coefficients de correction. C'est également le premier modèle de correction des effets de matrice, développé par Castaing en 1951 [2].

Les coefficients de correction sont basés sur la théorie physique des interactions entre les faisceaux d'électrons et les échantillons solides (voir Annexe A). Les modèles de correction les plus couramment utilisés sont  $ZAF$ ,  $\varphi$ - $\rho$ - $Z$  (phi-rho-Z) et les méthodes de Bence et Albee (B-A). Les résultats peuvent varier selon le modèle choisi ou le programme utilisé au sein d'un même mode opératoire. Généralement, l'exactitude relative des modèles d'aujourd'hui est meilleure que 2 %. Les modèles de correction sont applicables à une large gamme d'énergies de rayons X (de 100 eV à 30 keV) et d'énergies de faisceau (de 1 keV à 50 keV).

## ISO 22489:2006(F)

### 4.5.2 Modèles de correction

Les coefficients de correction des effets de matrice sont calculés à partir de trois paramètres: le terme de numéro atomique ( $Z$ ), le terme d'absorption ( $A$ ) et le terme de fluorescence ( $F$ ) (voir Annexe A). Dans la méthode  $ZAF$ , ces trois effets sont calculés séparément et appliqués à l'Equation (2), et les fractions massiques sont déduites des rapports  $k$  mesurés, selon un mode opératoire itératif.

Dans la méthode  $\varphi$ - $\rho$ - $Z$  les intensités des rayons X produits dans la cible, c'est-à-dire les fonctions  $\varphi(\rho Z)$ , sont déterminées en combinant le terme ( $Z$ ) désignant le numéro atomique et le terme ( $A$ ) désignant l'absorption<sup>[3]</sup>. Plusieurs modèles  $\varphi$ - $\rho$ - $Z$  ont été développés depuis les années 1980. Ils sont considérés comme une approche plus appropriée des phénomènes physiques impliqués que la méthode  $ZAF$ , en particulier quand l'analyse porte sur des éléments légers.

La méthode Bence-Albee a été proposée à l'origine pour des oxydes de minéraux silicatés. Elle est basée sur l'hypothèse qu'une relation hyperbolique simple existe entre les fractions massiques et les rapports  $k$  pour un système binaire d'oxyde dans lequel les effets de fluorescence sont négligeables. Les facteurs de correction sont appelés facteurs  $\alpha$ . Pour des systèmes d'oxyde ternaires ou plus complexes, la relation entre la fraction massique et le rapport  $k$  peut être déterminée par une combinaison linéaire de facteurs  $\alpha$ . Les facteurs  $\alpha$  peuvent être déterminés soit de manière expérimentale, en analysant un ensemble bien caractérisé d'échantillons de référence de silicate et d'oxyde, soit de manière théorique à partir des modèles  $ZAF$  ou  $\varphi$ - $\rho$ - $Z$ .

## 4.6 Méthode par droite d'étalonnage

### 4.6.1 Principe

Cette méthode est généralement utilisée pour analyser des éléments mineurs ou présents sous forme de traces dans une matrice donnée. Les fractions massiques sont directement déduites de l'intensité des rayons X caractéristiques émis par l'élément analysé, en utilisant des droites d'étalonnage. Ces droites sont construites à partir d'un ensemble d'échantillons de référence contenant l'élément étudié dans des fractions massiques variables, proches de celles de l'échantillon inconnu, dans le même matériau de matrice que l'échantillon inconnu. Pour chacun de ces échantillons de référence, l'intensité des rayons X caractéristiques est indiquée sur la droite par rapport à la fraction massique de référence. L'application de cette méthode ne nécessite pas de calcul de correction ni de soustraction de fond.

### 4.6.2 Choix des matériaux de référence

Les échantillons de référence choisis pour la construction des droites d'étalonnage doivent répondre aux spécifications de l'ISO 14595. La composition des principaux éléments constituant les échantillons de référence doit être similaire à la composition des principaux éléments constituant l'échantillon inconnu.

Il est nécessaire d'avoir des échantillons de référence ayant au moins trois fractions massiques nominales différentes pour construire une droite d'étalonnage. La gamme de fractions massiques des échantillons de référence pour l'élément analysé doit être adaptée de sorte que la fraction massique de l'échantillon inconnu soit comprise entre les fractions massiques de référence.

### 4.6.3 Mode opératoire

Afin de réduire l'incertitude, il convient de calculer le temps de comptage choisi pour chaque échantillon de référence disponible. Sur la droite d'étalonnage, une exactitude élevée est caractérisée par des barres d'erreur courtes sur les graphiques expérimentaux.

La droite d'étalonnage est obtenue en ajustant une droite, un polynôme de degré faible ou une autre fonction analytique, à ces points expérimentaux avec une valeur acceptable d'ajustement de la droite de régression. (Un ajustement idéal aurait une valeur de 100 %.) Des valeurs faibles du coefficient de régression désignent l'absence d'échantillons de référence appropriés et/ou l'absence de fidélité statistique dans le mesurage de l'intensité des rayons X.

## ISO 22489:2006(F)

La composition inconnue doit être déterminée en mesurant l'intensité des rayons X caractéristiques et en utilisant la droite d'étalonnage pour déterminer la fraction massique correspondante.

Les mesurages réalisés sur l'échantillon de référence et sur l'échantillon inconnu doivent être effectués dans les mêmes conditions d'analyse (courant de sonde, taille du point, tension d'accélération et paramètres de comptage).

### 4.7 Incertitude

La préparation de l'échantillon, l'étalonnage de l'instrument, les conditions d'analyse, le choix des matériaux de référence, la méthode de correction et d'autres facteurs donnent des recommandations sur les incertitudes liées à ces mesurages. Pour une liste des facteurs, se reporter à l'ISO 22309:2006, Annexe C.

## 5 Rapport d'essai

Les enregistrements de l'instrument et les recherches individuelles doivent être archivés de telle sorte que, si nécessaire, un rapport d'essai puisse être délivré conformément à l'ISO/IEC 17025:2005, 5.10. Le rapport doit contenir au moins les informations suivantes:

- a) le titre de la méthode ISO utilisée;
- b) le nom et l'adresse du laboratoire qui a effectué l'(les) étalonnage(s) ou l'(les) essai(s) et l'adresse où cet(ces) étalonnage(s) ou cet(ces) essai(s) a(ont) été effectué(s) si cette adresse est différente de l'adresse du laboratoire;
- c) le nom et l'adresse du client, le cas échéant;
- d) la date de réception de l'objet à étalonner ou de l'objet à soumettre à essai et la (les) date(s) à laquelle(auxquelles) l'(les) étalonnage(s) ou l'(les) essai(s) a(ont) été effectué(s), le cas échéant;
- e) le type de l'instrument;
- f) la référence de l'échantillonnage, le cas échéant;
- g) la tension d'accélération;
- h) le courant de sonde;
- i) le (les) pic(s) X détecté(s);
- j) le cristal utilisé et les réglages du PHA (intégral ou différentiel);
- k) l'angle d'émergence de l'instrument;
- l) la méthode d'estimation du volume d'analyse, le cas échéant;
- m) l'estimation de l'incertitude de l'étalonnage et du résultat d'essai, le cas échéant;
- n) la méthode de correction utilisée;
- o) le (les) nom(s), le (les) titre(s) et la (les) signature(s) ou une identification équivalente de la(des) personne(s) acceptant d'assumer la responsabilité du contenu du certificat ou du rapport, et la date à laquelle le rapport a été délivré.

ISO 22489:2006(F)

**Annexe A**  
(informative)

**Effets physiques et correction**

**A.1 Généralités**

Le rapport  $k$ ,  $k_A$ , mesuré pour un élément A est relié à la fraction massique  $C_A$  par trois paramètres de correction qui sont calculés en tenant compte des effets de matrice.

**A.2 Terme de numéro atomique,  $Z$**

Le terme  $Z$  est divisé en deux facteurs de correction: le pouvoir d'arrêt désigné par  $S$  et le facteur de rétrodiffusion désigné par  $R$ . La valeur de  $S$  peut être déduite de la théorie de Bethe <sup>[15]</sup>. Le terme  $Z$  dépend premièrement de la section efficace d'ionisation  $Q_j^A$  du niveau atomique  $j$  impliqué dans la production de la raie X mesurée et deuxièmement de la perte d'énergie des électrons du faisceau le long de leur trajectoire vers la cible.  $R$  tient compte de la perte d'ionisation due aux électrons rétrodiffusés qui quittent la cible avec une énergie plus élevée que l'énergie d'ionisation du niveau atomique  $j$ . Les expressions analytiques de  $R$  ont été proposées par Duncumb et Reed et par Bishop <sup>[11], [12]</sup>; en particulier  $Z$  est défini par

$$Z = R/S$$

**A.3 Terme d'absorption,  $A$**

L'intensité des rayons X émergeant de la cible et mesurée par le spectromètre est une fraction de l'intensité produite dans la cible. La différence est due à l'absorption des rayons X dans la cible. Le terme d'absorption  $A$  est souvent prépondérant dans la correction. Il est déterminé par une fonction  $f(\chi)$ :

$$f(\chi) = \left[ \int \varphi(\rho Z) \exp(-\chi \cdot \rho Z) d(\rho Z) \right] / \int \varphi(\rho Z) d(\rho Z) \quad (\text{A.1})$$

$$\text{avec } \chi = (\mu/\rho) \operatorname{cosec} \theta \quad (\text{A.2})$$

où  $\varphi(\rho Z)$  représente l'intensité produite dans une couche d'épaisseur  $d(\rho Z)$  à une profondeur  $\rho Z$  dans la cible par comparaison à l'intensité d'une couche mince isolée d'épaisseur  $d(\rho Z)$ ,  $\theta$  est l'angle d'émergence et  $(\mu/\rho)$  est le coefficient d'absorption massique moyen pour l'énergie des rayons X mesurée dans la cible.

Plusieurs expressions analytiques de  $f(\chi)$  sont disponibles; parmi elles, celles déduites du modèle d'absorption de Philibert sont largement utilisées <sup>[4]</sup>.

**A.4 Terme de fluorescence,  $F$**

Un rayon X caractéristique peut être produit par l'élément A suite à l'excitation par un rayon X caractéristique d'un élément voisin, ce qui donne lieu à une émission de fluorescence secondaire de A. En théorie, ce phénomène est important lorsque le rapport entre l'énergie du pic de l'élément voisin et l'énergie de seuil du niveau atomique  $j$  associé au pic de l'élément A est compris entre 1 et 1,25. Un bon exemple est l'émission de fluorescence secondaire de la raie  $K\alpha$  du Cr excitée par les raies d'émission K du Fe et du Ni dans des échantillons d'acier inoxydable. L'émission du fond continu est également une source d'émission de fluorescence secondaire, mais elle est généralement faible et négligée pour des analyses d'échantillons massifs. L'émission de fluorescence secondaire est généralement corrigée par le facteur de correction de fluorescence  $F$  établi par Reed <sup>[11]</sup>.

## Annexe B (informative)

### Aperçu de diverses techniques de correction

#### B.1 Modèle ZAF

Dans ce modèle, les termes  $Z$ ,  $A$  et  $F$  décrits ci-dessus sont calculés séparément. Les rapports  $k$  sont liés à la fraction massique selon l'équation suivante

$$k_A = (C_A^{\text{unk}}/C_A^{\text{std}}) \cdot G_Z \cdot G_A \cdot G_F \quad (\text{B.1})$$

où

$$G_Z = (R/S)^{\text{unk}}/(R/S)^{\text{std}};$$

$$G_A = f(\chi)^{\text{unk}}/f(\chi)^{\text{std}};$$

$G_F$  est en général faible (quelques % au plus).

On peut trouver différentes expressions analytiques des valeurs  $R$ ,  $S$ ,  $f(\chi)$ ,  $G_F$  dans la littérature.

#### B.2 Modèle $\varphi$ - $\rho$ - $Z$ (phi-rho-Z)

Le point de départ de cette méthode consiste à représenter aussi exactement que possible la distribution en profondeur de l'intensité des rayons X, c'est-à-dire la fonction  $\varphi(\rho Z)$  dans l'Équation (A.1). La forme de  $\varphi(\rho Z)$  est généralement approchée par une fonction analytique simple, par exemple deux branches de parabole (Pouchou et Pichoir) [5], une courbe gaussienne (Packwood et Brown) [9] et (Bastin) [6], ou des courbes gaussiennes doubles (Merlet) [7]. Les paramètres de ces différentes fonctions analytiques (par exemple les paramètres  $\gamma$  et  $\alpha$  pour la fonction gaussienne  $\gamma \exp[-\alpha^2(\rho Z)^2]$  utilisés dans le modèle de Bastin) dépendent des paramètres physiques constituant le terme de numéro atomique  $Z$  ainsi que la valeur d'ionisation de surface  $\varphi(0)$ . La forme affinée de la fonction  $\varphi(\rho Z)$  peut être obtenue en comparant des modèles dont les données expérimentales sont issues d'expériences par traceur ou de données théoriques déduites de simulations Monte-Carlo. Concernant l'approche  $\varphi(\rho Z)$ , il est intéressant de noter que celle-ci ne nécessite pas de séparer les facteurs  $G_Z$  et  $G_A$ . Les rapports  $k$  peuvent être exprimés ainsi:

$$k_A = (C_A^{\text{unk}}/C_A^{\text{std}}) \cdot \left[ \int \varphi_A^{\text{unk}}(\rho Z) \cdot \exp(-\chi_A^{\text{unk}} \cdot \rho Z) d(\rho Z) \right] / \left[ \int \varphi_A^{\text{std}}(\rho Z) \cdot \exp(-\chi_A^{\text{std}} \cdot \rho Z) d(\rho Z) \right]$$

L'équation ci-dessus est intégrée numériquement, tâche facilement réalisable avec les micro-ordinateurs d'aujourd'hui.

## ISO 22489:2006(F)

### B.3 Méthode de Bence et Albee

Pour un système binaire simple AB où la fluorescence secondaire n'est pas importante, la relation entre la fraction massique de l'élément A,  $C_A^{AB}$  et le rapport  $k$  correspondant  $k_A^{AB}$  est la suivante

$$C_A^{AB}/k_A^{AB} = \alpha_A^{AB} + (1 - \alpha_A^{AB})C_A^{AB}$$

où  $\alpha_A^{AB}$  représente une correction empirique déduite des mesurages de nombreux échantillons de référence ayant des compositions A et B variables.  $\alpha_A^{AB}$  peut aussi être calculé à partir des modèles ZAF ou  $\varphi$ - $\rho$ -Z.  $\alpha_A^{AB}$  est, en fait, la somme des effets de matrice.

L'extrapolation à des systèmes multi-composants est possible en utilisant une pondération massique des coefficients  $\alpha$ :

$$\alpha_A^{ABCD\dots} = C_A^{AB} \alpha_A^{AB} + C_A^{AC} \alpha_A^{AC} + C_A^{AD} \alpha_A^{AD} + \dots$$

Cette technique a été appliquée à l'analyse de silicates par Bence et Albee<sup>[13]</sup>. Dans ce dernier cas, les facteurs  $\alpha$  ont été développés comme fonctions de fractions massiques d'oxyde; par exemple  $\alpha_{Si}^{SiO_2, Al_2O_3}$ ,  $\alpha_{Al_2O_3, MgO}^{Al}$ .

L'approximation fonctionne bien pour de nombreux composés minéralogiques.

## Annexe C (normative)

### Mesurage des rapports $k$ dans le cas d'«effets chimiques»

Le terme «effets chimiques» fait référence à des décalages d'énergie et à des variations de la forme du pic analysé entre l'échantillon inconnu et le matériau de référence. Ces effets affectent principalement les pics de basse énergie (par exemple les pics  $K\alpha$  émis par des éléments ayant un numéro atomique inférieur à 10) ou les pics de séries L d'éléments ayant un numéro atomique plus élevé. Ils sont dus à l'influence de l'environnement chimique de l'atome émetteur, engendrant une forme et une position en énergie du pic plus ou moins dépendante de la composition de la matrice. En présence d'effets chimiques, deux modes opératoires peuvent être utilisés pour corriger les mesures des rapports  $k$  au pic maximal:

- a) intégrer l'aire entière du pic par déplacement séquentiel du cristal d'analyse sur la gamme de longueurs d'onde du pic; avec ce mode opératoire, les mêmes conditions doivent être appliquées au matériau inconnu et au matériau de référence;
- b) mesurer l'intensité maximale du pic émis par l'échantillon inconnu après un déplacement convenable du cristal d'analyse (précédemment fixé au maximum du pic émis par le matériau de référence) et ensuite multiplier le rapport  $k$  du pic obtenu par un coefficient appelé facteur aire/pic (APF). L'APF correspond au rapport des aires de pic mesurées à la fois sur le matériau inconnu et sur le matériau de référence. Il est déterminé avant l'analyse, à partir des deux enregistrements des spectres de pics.

Le premier mode opératoire prend plus de temps que le second mais il permet plus de flexibilité dans le cas d'analyses d'échantillons ayant des compositions différentes. Avec le second mode opératoire, l'APF doit être déterminé pour toutes les phases du matériau à analyser.

**ISO 22489:2006(F)**

## Bibliographie

- [1] ISO 23833, *Analyse par microfaisceaux — Analyse par microsonde électronique (microsonde de Castaing) — Vocabulaire*
- [2] Castaing, R. Thèse, Université de Paris (1951)
- [3] POUCHOU, J.L. and PICOIR, F. *Electron probe quantitation*, Eds. Heinrich and Newbury, Plenum Press, New York, 31-75 (1991)
- [4] PHILIBERT, J. *Métaux, Corrosion, Industries*, 465 (1964)
- [5] POUCHOU, J.L. and PICOIR, F. Proc. 11th ICXOM, London (Ontario), Eds Brown and Packwood, Pub. University of Western Ontario, 249 (1987)
- [6] BASTIN, G.F., DIJKSTRA, J., HEIJLIGERS, H.J.M. and KLEPPER, D. *Microbeam Analysis*, **2**, 29 (1993)
- [7] MERLET, C. in *Proceedings of Microbeam Analysis*, Edited by E.S. Etz, VCH Publishers, 203 (1995)
- [8] HEINRICH, K.F.J. *Electron Beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold Company, 327 (1981)
- [9] PACKWOOD, R.H. and BROWN, J.D. *X-ray spectrometry*, **10**, 138 (1981)
- [10] JANSSON, P.A. *Deconvolution with Applications in Spectroscopy*, Academic Press (1986)
- [11] DUNCUMB, P. and REED, S.J.B. *Quantitative Electron Probe Microanalysis*, NBS special Pub., 133 (1968)
- [12] BISHOP, H.E. Proc. 4th ICXOM (Orsay, 1965), 153
- [13] BENCE, A.E. and ALBEE, A.L. *J. Geology*, **76**, 382 (1968)
- [14] BISHOP, H.E. *Proc. Phys. Soc.*, **85**, 855 (1965)
- [15] BETHE, H.A. *Ann. Phys. (Leipz.)*, **5**, 325 (1930)
- [16] LOVE, G. and SCOTT, V.D. , *J. Phys. D (Appl. Phys.)*, **11**, 7 (1978)
- [17] CASTAING, R. and DESCAMPS, J. *J. Phys. Rad.*, **16**, 304 (1955)
- [18] GREEN, M. ICXOM 3 (Stanford, 1962), 612
- [19] PHILIBERT, J. and TIXIER, R. *J. Phys. D (Appl. Phys.)*, **1**, 685 (1968)



**ISO 22489:2006(F)**

---

---

**ICS 71.040.99**

Prix basé sur 14 pages