
**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*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22309:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 22309:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>



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

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.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>

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.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 22309:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22309:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>

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 tige 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:

- 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.
- 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.
- 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 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.
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>

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 réfèrent 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

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22309:2011

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

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».

ITih STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>

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

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.

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

ISO 22309:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0af68a2-6f86-4874-b661-2671d6b8c3f5/iso-22309-2011>

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.