



HAL
open science

Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X

Marie Choël

► **To cite this version:**

Marie Choël. Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X. Océan, Atmosphère. Université du Littoral Côte d'Opale, 2005. Français. NNT: . tel-00011532

HAL Id: tel-00011532

<https://theses.hal.science/tel-00011532>

Submitted on 3 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

présentée à l' UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE



pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN CHIMIE ANALYTIQUE

par

Marie CHOËL

intitulée

Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X

soutenue le 12 septembre 2005 devant les membres du Jury :

Annie GAUDICHET	Présidente
René VAN GRIEKEN	Rapporteur
János OSÁN	Rapporteur
Eugène BYCHKOV	Examineur
Karine DEBOUDT	Encadrante scientifique
Pascal FLAMENT	Directeur de Thèse

Remerciements

Je remercie le Professeur Jean-Claude DAUVIN, directeur de l'UMR CNRS 8013 « Ecosystèmes Littoraux et Côtiers », de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, niché dans un cadre nordiste idyllique (deux adjectifs, je l'ai découvert, faussement antithétiques), sur la côte d'Opale, dans la petite cité balnéaire de Wimereux.

Je remercie le Professeur Georges KHOMENKO de m'avoir accueillie dans son équipe au cours de ce travail.

Je remercie les Professeurs Robin BOCQUET et Jean-Pierre SAWERY SIN, coordinateurs de l'axe « Qualité de l'air » au sein du programme de recherche « Environnement » du CPER Nord-Pas de Calais, d'avoir accueilli favorablement ce sujet de thèse intégré dans le volet « Métrologie des particules ».

Je remercie le Conseil Régional Nord-Pas de Calais et le Centre National de la Recherche Scientifique pour leur soutien financier.

Je remercie les Professeurs Annie GAUDICHET, de l'Université de Paris XII, et Eugène BYCHKOV, de l'Université du Littoral Côte d'Opale, d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse et pris sur leur temps pour se pencher sur la lecture du présent mémoire.

Je remercie le Professeur René VAN GRIEKEN, de l'Université d'Anvers, qui a permis, en toute simplicité, que la collaboration se fasse. Le court séjour au laboratoire MITAC au tout début de ma thèse m'a donné l'occasion de plonger dans un environnement scientifique international fort plaisant.

Je remercie le Docteur János OSÁN, physicien à l'Institut de Recherches sur l'Energie Atomique de Budapest, qui m'a mis le pied à l'étrier (j'ose espérer, non sans malice, que la traduction hongroise de cette expression bien française ne va certainement pas lui poser trop longtemps problème).

Je remercie mon binôme d'encadrement, Karine DEBOUDT et Pascal FLAMENT, respectivement encadrante scientifique et directeur de thèse, qui m'ont offert un sujet de thèse plein de challenges et de rebondissements. L'activité trépidante de la première et le temps accordé à la réflexion du second sont d'une complémentarité rare qui me fut bénéfique.

Je remercie Lucie COURCOT : ensemble nous avons appris à apprivoiser, voire à dompter, le MEB !

Je remercie Sophie SOBANSKA pour m'avoir initiée à la pratique de la microspectrométrie Raman.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien, étudiants, enseignants-chercheurs, secrétaires, techniciens, ingénieurs et intervenants extérieurs (dont je ne ferais pas ici l'« impressionnante » liste, mais qu'ils sachent que je les remercie TOUS, sans exception !). Je remercie également leurs gentilles oreilles qui ont écouté avec patience et compréhension mes paroles affables.

Je remercie enfin mes proches, si loin, si proches...

Table des Matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art de l'analyse individuelle des particules atmosphériques par MEB-EDS	11
1. Analyse individuelle des particules atmosphériques _____	15
1.1. Intérêt de l'analyse individuelle de particules _____	15
1.2. Analyse automatique de particules _____	19
2. Analyse des éléments légers _____	26
2.1. Détection des éléments légers _____	26
2.2. Le support de collection des particules _____	33
3. Emission X des particules _____	40
3.1. Les interactions électrons-particule _____	40
3.2. Optimisation des conditions instrumentales d'analyse _____	45
4. De l'analyse qualitative à l'analyse quantitative _____	52
4.1. Procédures de corrections quantitatives _____	52
4.2. Hétérogénéité structurale des particules _____	60
Chapitre 2 : Etude comparative de cinq supports de collection pour l'analyse individuelle de particules par MEB-EDS en mode automatique	65
1. Critères de sélection du support en mode automatique _____	67
2. Propriétés des cinq supports testés _____	70
2.1. La membrane en polycarbonate sans pore _____	70
2.2. Le film ultraminece de carbone monté sur grille MET _____	71

2.3. La feuille d'argent _____	73
2.4. La feuille d'aluminium _____	74
2.5. La section polie de bore _____	75
3. Adaptabilité à la détection des particules en mode automatique _____	81
3.1. La membrane en polycarbonate sans pore _____	82
3.2. Le film ultramine de carbone monté sur grille MET _____	83
3.3. La feuille d'argent _____	83
3.4. La feuille d'aluminium _____	84
3.5. La section polie de bore _____	85
4. Faisabilité de l'analyse de données spectrales _____	86
4.1. La membrane en polycarbonate sans pore _____	86
4.2. Le film ultramine de carbone monté sur grille MET _____	87
4.3. La feuille d'argent _____	88
4.4. La feuille d'aluminium _____	89
4.5. La section polie de bore _____	90
5. Efficacité de la détection automatique des particules atmosphériques _____	93

Chapitre 3 : Evaluation de la procédure de quantification sur particules modèles 97

1. Préparation des échantillons et conditions d'analyse _____	99
1.1. Préparation des échantillons _____	99
1.2. Conditions opératoires _____	105
1.3. Traitement des données spectrales _____	106
2. De l'analyse semi-quantitative vers l'analyse quantitative _____	108
3. Cas des composés sensibles _____	117
4. Evaluation globale de la procédure de quantification _____	120

Chapitre 4 : Validation et application de l'analyse élémentaire quantitative aux particules environnementales	125
1. Validation de l'analyse quantitative sur un aluminosilicate : la biotite. _____	127
1.1. Généralités _____	128
1.2. Analyse élémentaire globale _____	129
1.3. Analyse individuelle de particules _____	140
2. Application à l'analyse d'échantillons de poussières industrielles _____	142
2.1. Origine des échantillons _____	142
2.2. Poussières de l'atelier d'agglomération _____	147
2.3. Poussières du hall de versée de l'aciérie _____	150
3. Application à l'analyse d'un échantillon de poussières urbaines _____	151
3.1. Site de prélèvement _____	151
3.2. Méthode d'échantillonnage _____	153
3.3. Analyse élémentaire globale _____	154
3.4. Analyse individuelle de particules _____	156
3.5. Analyses complémentaires par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman _____	160
Conclusion générale	165
Bibliographie	171
Communications	185
Annexe	189

Introduction générale

Les différents rôles joués par les particules en suspension dans l'air (aérosols) les ont placées au centre de préoccupations environnementales variées, au premier rang desquelles on peut citer les problèmes de qualité de l'air et de changements climatiques. L'étude des émissions de soufre particulaire en est un exemple. Ces aérosols sont constitués de sulfates provenant du dioxyde de soufre, dont 50% environ est d'origine anthropique (combustion des combustibles fossiles). Les différents mécanismes d'oxydation troposphérique du dioxyde de soufre conduisent tous à la formation de microgouttelettes d'acide sulfurique qui, en définitive, donneront naissance à des sulfates (d'ammonium et de sodium, notamment). Les microgouttelettes d'acide sulfurique (et également d'acide nitrique) concourent à l'acidification des pluies, phénomène de pollution très étudié dès les années 70, particulièrement à l'échelle locale [1]. Par la suite, l'étude des aérosols sulfatés s'est développée à l'échelle globale en raison de l'impact radiatif de ces particules. La Figure 1 présente le forçage radiatif comparé d'un certain nombre de composés atmosphériques, gaz à effet de serre et aérosols [2].

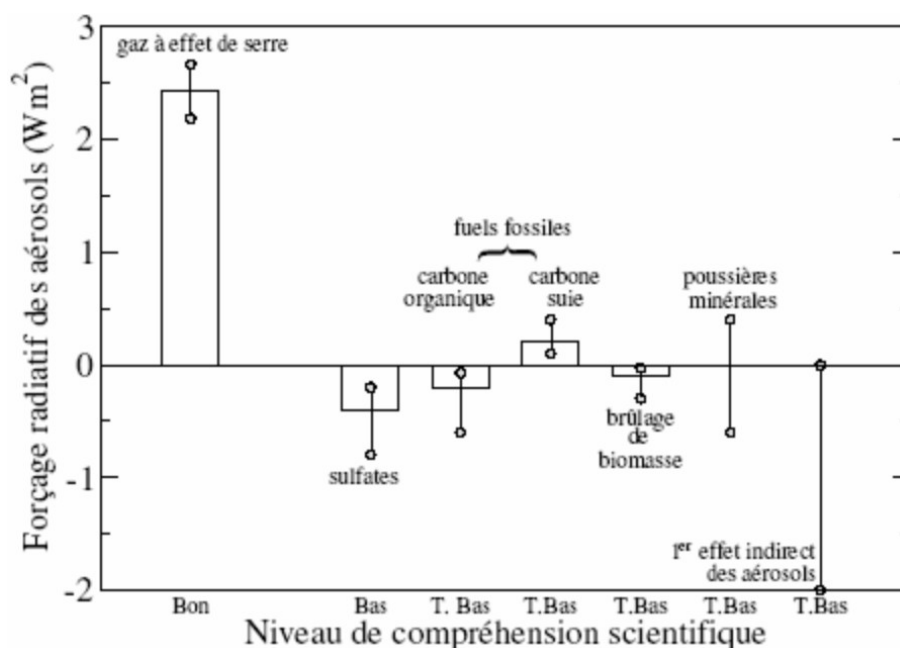


Figure 1 : Forçage radiatif global moyen annuel ($W.m^{-2}$) calculé par référence à l'année 1750. [3]

Les incertitudes associées à chacune des valeurs moyennes indiquées ici permettent de mesurer le travail restant à accomplir en matière de quantification des différents impacts radiatifs. Cela passe notamment par une meilleure connaissance des sources

contrôlant l'abondance de ces différents composés atmosphériques. Dans le cas des aérosols de pollution, ces sources se caractérisent par une extrême variabilité spatiale et temporelle de leurs émissions, variabilité spatiale due au fait qu' hormis les épisodes d'émission d'aérosols de feux de brousse, les principales sources se confondent avec les zones urbano-industrielles de la planète, par définition d'extension limitée. Les rythmes propres à la circulation urbaine et à l'activité industrielle conduisent à des émissions discontinues, de l'échelle journalière à l'échelle saisonnière, qui compliquent encore la quantification de ces « termes sources ». Ce constat, établi pour les aérosols contenant des sulfates, peut être également fait dans le cas des aérosols carbonés [4]. Dans les deux cas, une meilleure évaluation du rôle de ces aérosols en terme d'impact climatique (échelle globale), passe notamment par une meilleure connaissance de leur évolution à l'échelle locale, ce qui rejoint d'autres problématiques liées à la notion de qualité de l'air. Cette situation tient notamment au fait que ces particules, émises généralement à haute température, par des sources mobiles (circulation automobile) et fixes (industrie), évoluent rapidement dans les panaches, avant de se disperser à l'échelle régionale tout d'abord, puis globale.

De ce fait, la connaissance des mécanismes qui contrôlent l'évolution rapide des aérosols ou de leurs précurseurs, à l'échelle locale notamment, revêt une importance particulière, comme l'a souligné récemment le dernier Appel d'Offres 2005 du Programme National de Chimie Atmosphérique (PNCA). Cela suppose notamment que les performances des systèmes d'analyse physico-chimiques des aérosols soient continuellement améliorées. Cependant les techniques d'analyse globale (via une mise en solution, le plus souvent) ne permettent pas de savoir comment se manifestent, à l'échelle particulaire, les épisodes de chimie-transport des aérosols. De manière synthétique, on peut concevoir deux types de situation permettant d'expliquer une brusque variation des concentrations dans l'air d'un composé particulaire donné :

- le premier consiste en une augmentation ou une diminution sensible du nombre de particules « vecteurs » du composé considéré, sans que la nature de ces particules évolue de manière significative,
- le second tient dans l'afflux temporaire de particules enrichies ou appauvries en ce même composé.

On parlera, dans le premier cas, d'évolution par mélange « externe » de la charge particulaire troposphérique. Dans le second cas, il s'agira d'une modification de la composition interne des particules considérées individuellement.

Deux exemples vont nous permettre de mieux appréhender l'intérêt d'une meilleure connaissance individuelle des particules. Aujourd'hui, l'attention se focalise essentiellement sur les aérosols dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 μm (PM_{10}), voire 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Seules ces dernières sont susceptibles de pénétrer jusqu'aux alvéoles pulmonaires et d'altérer le tractus respiratoire. Des études épidémiologiques ont récemment contribué à étayer l'hypothèse selon laquelle l'exposition aux particules fines voire ultrafines constitue un facteur de risque pour la santé de l'homme [5]. C'est donc à la fois la connaissance de la granulométrie et de la composition chimique de ces aérosols dont il faut disposer. Seule l'analyse individuelle des particules permet d'obtenir une réponse conjointe sur ces deux points.

Par ailleurs, l'analyse élémentaire individuelle des aérosols paraît particulièrement bien adaptée lorsqu'il s'agit de rendre compte de l'évolution de certaines propriétés chimiques des particules en relation avec leurs propriétés optiques. Les particules désertiques, par exemple, ont à la fois la capacité de rétrodiffuser et d'absorber le rayonnement solaire visible, ainsi que le rayonnement tellurique réémis par la Terre [6], ce qui, compte tenu de leur importance à l'échelle globale (ces particules peuvent représenter jusqu'à 50% de la masse totale d'aérosols injectés annuellement dans l'atmosphère), a forcément des répercussions en matière de forçage radiatif. Il a, par ailleurs, été montré que les propriétés optiques des aérosols sont directement liées à leur composition chimique et à leur distribution en taille [7]. Il a notamment été démontré que la capacité d'absorption et le signe du forçage radiatif direct des poussières désertiques dépendent à la fois de la teneur et de la répartition de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 (hématite) au sein de ces aérosols [8, 9]. Mais les nombreux épisodes de transport de poussières au dessus de l'Atlantique Tropical Nord, par exemple, concernent, en plus des poussières sahariennes, plusieurs types de particules : sels marins et sulfates de pollution [10] ; aérosols carbonés issus des feux de biomasse [11]. Il est donc nécessaire de disposer d'outils permettant la différenciation et la caractérisation physico-chimique des grands types de particules rencontrés. La difficulté d'appréhender le forçage radiatif propre à chaque type d'aérosol a d'ailleurs amené la communauté scientifique à se mobiliser sur ce thème à travers le rapport d'évaluation du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (IPCC, 2001 - <http://www.ipcc.ch/>), tout en soulignant le manque de données sur l'évolution comparée de l'impact radiatif et du « vieillissement » des aérosols désertiques, c'est-à-dire les modifications de la taille de ces particules et de leur composition chimique

moyenne, mais également de la répartition des espèces chimiques au sein de la particule individuelle [8]. En cela, la microspectrométrie d'émission X peut, en complément d'autres techniques d'analyse individuelle, comme la microspectrométrie Raman par exemple, contribuer de manière pertinente à une meilleure connaissance de l'évolution physico-chimique de ces particules.

Le sujet abordé ici concerne l'analyse individuelle des aérosols contenant des éléments difficiles à quantifier par les techniques de microanalyse élémentaires classiques, tels que le carbone, l'azote ou l'oxygène. Nous nous proposons d'améliorer les performances de la technique MEB-EDS (Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectrométrie d'Emission X Dispersive en Energie), via le choix de membranes de collection des particules appropriées et l'utilisation de codes de calculs quantitatifs adaptés à de très petites particules (de l'ordre du micromètre et moins). L'étude de la structure hétérogène de ces particules, source de difficulté dans l'analyse chimique, sera également abordée.

Depuis 20 à 30 ans, les techniques d'analyse individuelle de particules, environnementales et autres, se sont considérablement développées. Les techniques nucléaires notamment se situent au premier rang des développements instrumentaux réalisés ces dernières années. On peut citer en premier lieu la microspectrométrie PIXE (Proton Induced X-ray Emission). Cette technique très sensible (limite de détection comprise entre 1 et 10 ng.m⁻³ d'air selon les éléments) présente en outre l'avantage d'offrir une résolution spatiale ($\approx 1 \mu\text{m}$) compatible avec l'étude des aérosols atmosphériques de diamètre supérieur au micromètre [12]. La microspectrométrie de fluorescence X, initialement moins sensible, a connu également un essor indéniable avec le développement des applications du rayonnement synchrotron [13], qui a permis de disposer de faisceaux X de haute intensité, avec une dispersion chromatique minimale, réduisant les interférences spectrales. Toutefois ces techniques nécessitent l'accès à des moyens analytiques lourds et ne permettent pas l'analyse quantitative des éléments dont le numéro atomique est inférieur à 11 (sodium). L'analyse des aérosols organiques, majoritairement constitués d'éléments légers (C, N, O) est par contre accessible aux techniques de la spectrométrie de masse, employant notamment l'ionisation chimique. Les derniers développements en la matière concernent l'analyse *in situ* des particules organiques [14]. Le spectromètre de masse est alors en ligne avec l'appareil de collection des aérosols mais, compte tenu de leur encombrement, les systèmes existants ont

jusqu'alors été surtout employés dans des études de faisabilité. Ils ouvrent néanmoins des perspectives séduisantes en terme d'étude des aérosols nanométriques. A l'inverse, la microspectrométrie Raman a déjà été employée avec succès lors d'études de sites pollués [15-17]. Cette technique présente l'avantage de fournir directement des informations moléculaires sur les composés présents à l'échelle de la particule individuelle, avec une résolution de l'ordre du micromètre, voire moins. Des risques de photo-oxydation des composés analysés existent [18], en raison de la puissance transmise par le faisceau laser incident (≈ 10 mW), mais peuvent être contrôlés. A l'heure actuelle, la microspectrométrie Raman reste néanmoins dévolue essentiellement à l'étude individuelle de quelques dizaines à quelques centaines de particules par échantillon. Il en va de même pour la Microscopie Electronique en Transmission (MET), couplée à la microspectrométrie X, ainsi que pour la microdiffraction X. Ces techniques présentent cependant l'avantage de pouvoir accéder à la structure cristalline de particules dont la taille est inférieure à $0,1 \mu\text{m}$. Il est alors possible de caractériser, par exemple, le transport à longue distance de phyllosilicates provenant des régions arides de la planète [19, 20], jusqu'aux zones polaires [21]. Cependant, cette technique exclut l'analyse quantitative des éléments légers ($Z < 11$).

Les développements récents en MEB-EDS permettent d'envisager l'analyse quantitative de ces éléments, avec un substrat de collection des particules approprié. Comme nous le verrons plus loin, cela tient à l'apparition de détecteurs X à fenêtre ultramince. Les systèmes actuellement commercialisés permettent en outre l'analyse automatique de plusieurs milliers de particules par échantillon, avec des temps de mesure raisonnables (8 à 12 heures). Néanmoins la MEB-EDS demeure une technique d'analyse élémentaire applicable actuellement uniquement aux particules de diamètre supérieur ou égal à $0,3 \mu\text{m}$ environ. Le vide « poussé » dans lequel se trouve placé l'échantillon exclut, par ailleurs, la prise en compte de l'eau présente au sein de la matière particulaire. Le MEB dit « Environnemental », qui travaille à des pressions de l'ordre du dixième d'atmosphère, facilite l'analyse des aérosols hygroscopiques, avec toutefois une diminution de la résolution spatiale due à l'élargissement du faisceau électronique incident. L'objectif poursuivi ici est de faire progresser la technique MEB-EDS en optimisant une méthodologie d'échantillonnage et de traitement des données pour accéder à la quantification de l'ensemble des éléments présents au sein des particules, y compris C, N et O, qui représentent encore un défi pour la microanalyse X. Pour cela, une méthodologie analytique sera développée pour l'analyse en routine de particules

individuelles en mode automatique. Il s'agit ici de réunir les conditions opératoires optimales à la fois en terme de préparation d'échantillon et de paramètres instrumentaux, en conjonction avec un traitement de données permettant d'extraire des informations morphologiques (analyse d'image) et chimiques (analyse spectrale) plus fines. En effet, l'interprétation des résultats d'analyse élémentaire obtenus par MEB-EDS est traditionnellement cantonnée à une appréciation qualitative. D'autre part, il n'existe pas de procédure standardisée pour l'étude d'échantillons particuliers environnementaux par MEB-EDS. Chaque expérimentateur, selon les outils dont il dispose et la finalité recherchée, met en place une méthodologie qui lui est propre. Il importe cependant de connaître les limites découlant des éventuelles simplifications qui ont pu être décidées lors de l'élaboration du protocole expérimental. Cette démarche, même si elle peut paraître contribuer à mettre en exergue les faiblesses de la méthode, fait partie intégrante de l'évaluation de la qualité des résultats. Elle apporte, par ailleurs, une lisibilité plus grande au travail de recherche, en lui conférant la possibilité de servir de point de comparaison pour, le cas échéant, conforter une observation ou au contraire éclairer différemment une problématique. Dans tous les cas, le but est de mener à un avancement de la connaissance et non d'aboutir à un résultat à caractère isolé intransposable.

Le Chapitre 1 sera consacré à l'état de l'art de l'analyse individuelle des particules atmosphériques par la technique MEB-EDS. Le Chapitre 2 traitera du choix des meilleurs substrats adaptés à la détection automatique de particules micrométriques contenant des éléments légers. Différentes méthodes de quantification seront testées pour estimer les justesses et précisions atteintes. Elles seront discutées au Chapitre 3, dans le cas de particules « modèles ». Comme il est indispensable qu'un grand nombre de particules soient observées pour être statistiquement représentatif, les choix méthodologiques seront en partie dictés par la faisabilité du mode automatique. Désormais largement utilisée pour pallier l'incapacité de rattacher une conclusion de dimension globale, la validité des mesures faites en automatique est cependant rarement évaluée (seules trois publications [22-24] portées à notre connaissance en font leur objet principal à ce jour). De plus, l'information recueillie en mode automatique, bien que statistiquement plus consistante, ne devrait certainement pas atteindre le même niveau de précision et de justesse que les résultats d'analyse manuelle. L'évaluation nous permettra de qualifier des conditions de validité d'un résultat pour ne pas conduire à des conclusions hâtives, par exemple produire une distribution en tailles physiques mesurées au MEB sans indiquer

le diamètre seuil, ou encore fournir l'abondance de certains type de particules sans émettre de réserves quant à la reconnaissance préférentielle de certains types de particules plus « visibles » que d'autres non systématiquement détectées. Une démarche en plusieurs étapes, allant crescendo dans la complexité, sera adoptée afin d'évaluer la correction des performances atteintes, d'une part sur composés purs de synthèse (pour estimer la justesse de la procédure de correction en phase homogène) et d'autre part sur composés purs en mélange (afin d'évaluer les interférences spectrales). Enfin, dans le Chapitre 4, la méthodologie retenue sera appliquée à des particules environnementales (composés mixtes, c'est-à-dire en mélange interne, tels que les aluminosilicates), afin d'appréhender l'hétérogénéité propre aux particules atmosphériques réelles. Une étude de cas concernant des aérosols collectés en milieu urbano-industriel sera développée.

***Chapitre 1 : Etat de l'art de
l'analyse individuelle des
particules atmosphériques par
MEB-EDS***

Le présent chapitre fait état de l'art de l'analyse individuelle des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage, couplée à la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (MEB-EDS). Cette technique microanalytique est l'une des rares méthodes dites « non destructives » capables de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition des échantillons environnementaux, tels que la fraction solide des aérosols atmosphériques, et ce directement à l'échelle de la particule individuelle [25-27].

Pratiquement, les particules déposées sur un support sont individuellement frappées sous vide par un faisceau d'électrons. Les interactions électrons-particule engendrent un spectre d'émission de rayons X, dont une partie est caractéristique de la composition chimique élémentaire de la particule. Pour que l'étude soit statistiquement fiable, il faut analyser un grand nombre de particules (de l'ordre du millier) [24, 28], ce qui prend un temps considérable. Longtemps principal inconvénient de la technique MEB-EDS, ce point est aujourd'hui en grande partie réglé par l'automatisation des systèmes d'analyse [29, 30]. Complétée par une analyse statistique de données [31-38], l'analyse individuelle de particules en mode automatique permet d'identifier les différentes associations élémentaires typiquement rencontrées dans l'aérosol échantillonné et de classer les particules en grandes catégories, en vue de renseigner sur leurs différents modes de génération (mécanique, conversion gaz-particule...), leur origine, naturelle ou anthropique, et les transformations qu'elles ont éventuellement subi durant leur transport dans les différentes couches atmosphériques.

Au départ, l'incapacité de détecter les éléments légers ($Z < 11$) s'est révélée être un frein à l'applicabilité de la technique MEB-EDS dite « conventionnelle » à la caractérisation complète des échantillons environnementaux [39]. Désormais, les détecteurs de rayons X équipés de fenêtres ultraminces en polymère, qui limitent l'absorption des éléments légers, permettent la détection du carbone, de l'azote et de l'oxygène, éléments rencontrés en fortes proportions dans les aérosols atmosphériques. Sur le plan de l'analyse qualitative, cette barrière technique franchie, il est devenu utile de revoir la méthodologie analytique employée. En effet, les particules sont traditionnellement prélevées sur des membranes en polycarbonate [33, 39], ce qui rend la quantification du carbone et de l'oxygène particulaires impraticable. Le choix d'un substrat de collection adéquat, dont les éléments constitutifs n'interfèrent pas ou peu avec ceux des particules, constitue donc un champ d'investigation méthodologique primordial qui sera

traité ici. D'autre part, ce progrès technologique a contribué à ce que la caractérisation des composés semi-volatils riches en éléments légers devienne naturellement l'un des nouveaux défis de la microanalyse X. Mais ces espèces, telles que le nitrate d'ammonium ou les composés organiques, sont très instables. Elles souffrent d'une perte de matière par évaporation pendant l'échantillonnage, et se volatilisent dans la chambre de mesure sous l'effet du vide poussé et de l'échauffement sous le faisceau d'électrons lors du balayage. L'effet de cette perte de matière sur la quantification reste jusqu'à présent encore mal connu. Cette dégradation peut être retardée sous certaines conditions opératoires, notamment par refroidissement de la platine porte-échantillon [22]. La recherche de conditions instrumentales optimales d'analyse fera donc également l'objet d'une étude approfondie.

Sur le plan de l'analyse quantitative, la méthodologie analytique doit aussi être affinée. La réponse de l'instrument varie d'une particule à l'autre en fonction des propriétés de la particule, telles que sa composition, sa taille, sa forme, sa densité... La quantification élémentaire par la méthode classique de correction ZAF (« Z » pour le numéro atomique, « A » pour l'absorption et « F » pour la fluorescence X) a été développée spécifiquement pour des échantillons massifs plans polis. Les particules micrométriques, dont le volume est inférieur à la poire de diffusion des électrons, ne satisfont pas ce critère. La correction des effets de géométrie liés aux échantillons de tailles finies est par conséquent une autre étape clé du développement méthodologique. Combinées à un programme de calcul inverse par approximations successives, les simulations de Monte Carlo, capables de décrire les interactions électrons-matière à l'échelle du trajet individuel de l'électron, permettent de retrouver les concentrations élémentaires qui ont produit les intensités mesurées dans des particules modèles de compositions homogènes, de formes idéales sphériques, hémisphériques ou parallélépipédiques [40]. Cependant, les mesures quantitatives sur particules atmosphériques réelles, de compositions et de géométries très hétérogènes, comportent encore de larges incertitudes.

L'ensemble de ces voies de développement analytique fait l'objet de l'état de l'art présenté ici. Seront successivement abordées :

- l'analyse individuelle des particules atmosphériques par MEB-EDS ;
- l'optimisation de l'analyse des éléments légers ;
- les interactions électrons-particule à l'origine de l'émission X des particules ;
- les différentes procédures de correction pour la quantification élémentaire.

1. Analyse individuelle des particules atmosphériques

L'analyse individuelle des particules par MEB-EDS permet de caractériser la phase particulaire des aérosols de manière complémentaire à d'autres techniques, puisqu'elle a la particularité de fournir des informations uniques sur les particules observées, à la fois du point de vue de leur morphologie et de leur composition chimique élémentaire, et ce généralement à partir de 0,1 μm [25].

1.1. Intérêt de l'analyse individuelle de particules

L'analyse globale des particules atmosphériques fournit une information sur la composition moyenne de l'échantillon. L'interprétation des résultats des analyses de compositions totales est basée sur l'hypothèse simplificatrice, soit d'un mélange interne, c'est-à-dire que toutes les particules contiennent des mélanges identiques de toutes les espèces chimiques présentes, soit d'un mélange externe, dans lequel chaque particule ne contient qu'une seule espèce chimique. Or la phase particulaire de l'aérosol atmosphérique est très hétérogène et constituée à la fois de mélanges internes et externes de composés [41]. Les variations de composition sont donc extrêmement sensibles d'une particule à l'autre, c'est pourquoi l'analyse individuelle des particules est d'un grand intérêt pour décrire plus finement la nature de l'échantillon [26]. Cela est par exemple vrai lorsqu'il s'agit de rendre compte de l'évolution rapide de la composition élémentaire des aérosols lors de l'arrivée d'une masse d'air marine en milieu continental anthropisé [42].

Si l'analyse globale des particules atmosphériques ne peut renseigner sur la répartition des éléments au sein des particules (élément majeur présent dans quelques particules ou en trace dans un grand nombre de particules ? mélange interne ou mélange externe ?), elle peut néanmoins fournir une information sur la distribution granulométrique des éléments par le biais d'un échantillonnage adapté. Le prélèvement de particules atmosphériques par impaction en cascade suivi de l'analyse élémentaire globale de chaque étage permet d'attribuer une composition moyenne à des gammes de tailles de particules réduites selon les diamètres de coupure des étages. Mais ce procédé sera valable uniquement pour des particules qui présentent au minimum des densités similaires, puisque les impacteurs en cascade classent les particules selon leurs diamètres aérodynamiques (diamètre équivalent d'une sphère de densité donnée, ayant

la même vitesse limite de chute que la particule échantillonnée). En pratique, les particules effectivement collectées sur chaque étage ont des tailles géométriques extrêmement variables qui ne s'expliquent pas seulement par leurs densités, mais aussi par la définition même de l'efficacité de collecte de l'étage (diamètre de coupure à 50% d'efficacité), les effets de réentraînement dans le flux d'air, de rebonds sur les parois internes, de fragmentation (éclatement à l'impact) ou d'agglomération (agrégation par collision, entassement consécutif à l'impact, colmatage suite à une surcharge particulaire) [43, 44]. D'où la difficulté d'extraction d'informations pertinentes en fonction de la granulométrie par analyse élémentaire globale. L'analyse d'image MEB, quant à elle, permet d'affecter avec moins d'équivoque une taille physique à chaque particule et donne accès à la distribution en taille continue et non plus discrète. La distribution granulométrique obtenue correspond cependant à une granulométrie « sèche » car les particules sont déshydratées sous le vide de la chambre du microscope. Cette distribution peut donc être en sensible décalage par rapport à une distribution obtenue à humidité ambiante [45, 46].

Un intérêt particulier de l'analyse individuelle peut être de révéler la distribution des tailles d'une classe de particules, qui peut s'écarter de la distribution des tailles de l'aérosol total. Par exemple, dans une étude portant sur le spectre granulométrique des aérosols urbains [47], la distribution granulométrique obtenue pour une centaine de particules observées est bimodale, centrée sur 0,1 et 1-2 μm . La distribution de taille réduite aux particules de suies, représentant 67% des particules observées, a, quant à elle, une allure trimodale, qui est interprétée comme suit :

- mode centré sur 0,09 μm : particules de suies primaires issues de processus de combustion incomplets ;
- mode centré sur 0,7-0,8 μm : agglomération en forme de chaînes primaires dues aux mouvements Browniens des particules de suies primaires ;
- mode centré sur 7-8 μm : vieilles particules de suies.

L'analyse individuelle a ici permis de mettre en évidence les processus de transformation des particules de suie.

L'analyse individuelle des particules atmosphériques présente par ailleurs l'avantage de permettre, dans un certain nombre de cas, de corrélérer la morphologie de la particule avec sa composition chimique [48]. En effet, pour certains types de particules, il est possible d'associer à une composition chimique la forme et la morphologie de surface

correspondantes [49]. Par exemple dans le domaine des aérosols de pollution, on reconnaît les cendres volantes émises par la combustion du charbon (Figure 2) car elles sont sphériques à surface lisse et silico-alumineuses, tandis que les cendres volantes émises par la combustion du fioul lourd ont un aspect spongieux et sont carbonées, soufrées, et riches en vanadium.

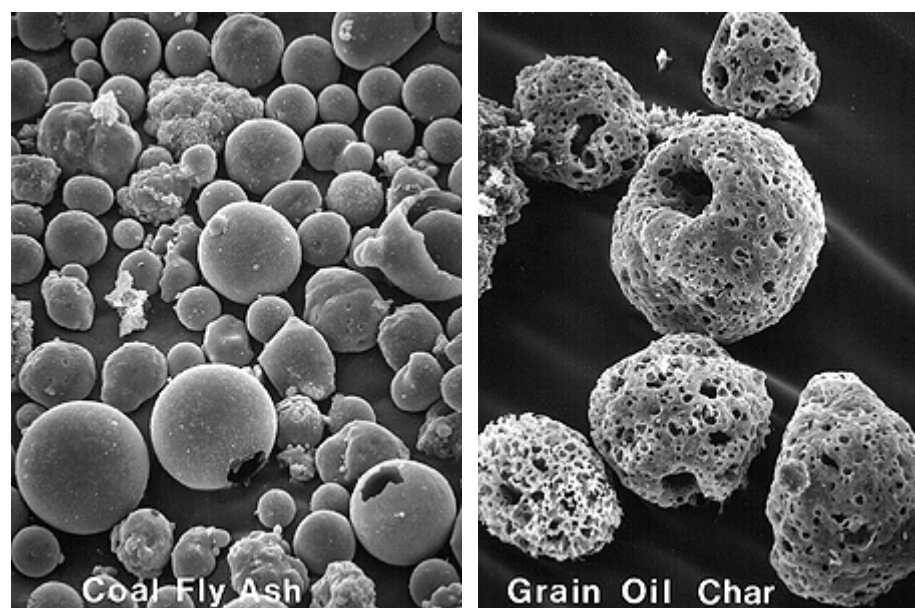
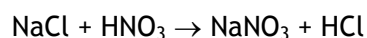


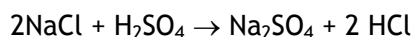
Figure 2 : Morphologie des cendres volantes selon leur origine.
(Source : site internet de l'Upstate Medical University, NY -
<http://www.upstate.edu/pathenvi/basics/index.html>)

Alors que la composition chimique à l'échelle de la particule individuelle renseigne sur sa source de production, sa forme et sa morphologie de surface sont des indicateurs plus spécifiques des processus réactionnels et des mécanismes de transformation que la particule a subi, tels que l'agglomération de fines particules par coagulation ou la condensation de vapeurs atmosphériques à la surface d'une particule préexistante (encore appelée conversion gaz-particule). L'analyse des particules de l'air ambiant à l'échelle individuelle se justifie alors du fait qu'elles constituent des sites actifs de réactions chimiques dans l'atmosphère [50]. La technique MEB-EDS est capable de mettre en évidence les réactions chimiques qui se sont produites à l'intérieur et à la surface des particules pendant leur transport dans les basses couches de l'atmosphère. Prenons le cas particulier du vieillissement des sels marins [51]. Lorsqu'un cristal de chlorure de sodium est observé en laboratoire avant et après exposition à l'acide nitrique gazeux et à

la vapeur d'eau, il se forme à la surface du cristal des microcristaux de nitrate de sodium selon la réaction de double décomposition :



De la même manière, l'exposition à l'acide sulfurique donne lieu à la réaction suivante :



Des particules de chlorure de sodium qui résident suffisamment longtemps dans l'atmosphère peuvent donc réagir avec de l'acide nitrique d'origine anthropique notamment, de sorte que leur teneur en chlore diminue et que l'on observe très peu de particules de chlorure de sodium pures. Ces dernières peuvent réagir pratiquement totalement en quelques heures pour former des particules de nitrate de sodium présentant une faible concentration en chlore, empreinte de leur origine marine [52, 53]. En fonction du temps de résidence dans l'atmosphère et de la présence plus ou moins importante d'acide nitrique, l'abondance en chlorure de sodium varie selon que la réaction est partielle ou totale pour un échantillon donné. A partir des rétro-trajectoires des masses d'air échantillonnées, il est ainsi possible de retracer les influences marines et continentales qui expliquent l'abondance relative des classes de particules obtenues par analyse MEB-EDS [34, 54, 55]. L'analyse MEB-EDS s'applique alors logiquement à l'identification de sources à l'échelle continentale.

Toujours dans le cas du processus de vieillissement des sels marins, les cristaux exposés aux gaz de combustion riches en oxydes d'azote et en oxydes de soufre, qui se transforment en acide nitrique et en acide sulfurique dans l'atmosphère, réagissent ensemble en rejetant de l'acide chlorhydrique (perte de chlore) pour former du nitrate de sodium, du sulfate de sodium, du nitrate de magnésium et du sulfate de magnésium, espèces rencontrées en mélange interne dans les particules. La preuve que ces particules sont d'origine marine est apportée par le calcul du rapport des fractions molaires entre le sodium et le magnésium contenus dans les particules mixtes, qui est proche de la valeur de l'eau de mer [42, 52]. L'analyse MEB-EDS peut donc servir à l'étude de la chimie atmosphérique hétérogène.

Les applications de la technique MEB-EDS sont souvent axées sur l'évaluation de la part revenant à chaque source à l'échelle locale ou régionale. Un certain nombre d'études [33, 56-58], portant sur la caractérisation des aérosols de régions reculées, mettent en évidence l'influence du transport d'aérosols sur de longues distances. D'autres travaux [59-63] concernent le devenir des aérosols désertiques. De nombreuses études traitent de

la qualité de l'air en environnement urbain. Par exemple, les aérosols de pollution de plusieurs mégapoles ont été caractérisés par MEB-EDS [47, 64-69], reflétant les incidences de facteurs anthropiques (densité de population, trafic automobile, rejets industriels...) et naturels (situation géographique, météorologie, saison, cycles diurne et nocturne...). Des travaux sont plus particulièrement consacrés aux effets combinés de la pollution et de facteurs naturels. La technique MEB-EDS est par exemple utilisée pour l'étude de la dégradation des monuments historiques, à la fois dégradés par des composés issus de rejets anthropiques et abîmés par les intempéries (pluies acides, érosion éolienne) [70, 71]. L'impact des feux de brousse sur la qualité de l'air à proximité immédiate de l'incendie et à plusieurs kilomètres de distance, mais aussi les variations de contribution des pollutions citadines, pendant et après ces épisodes, ont été investigués [72]. Plus récemment, de nouvelles préoccupations concernant la qualité de l'air intérieur ont motivé l'utilisation du MEB-EDS [67, 73, 74]. Cette technique peut également être utilisée pour caractériser l'état de mélange des aérosols qui a un impact important sur leurs propriétés optiques [75-77]. La technique MEB-EDS peut aussi être appliquée à la caractérisation d'autres types de particules environnementales telles que la matière en suspension dans la colonne d'eau [78-80]. Elle permet notamment d'expliquer les variations de concentrations en métaux lourds dans les sédiments et de retracer l'origine de la pollution par déversement accidentel dans les rivières [81].

1.2. Analyse automatique de particules

En microanalyse, les quantités analysées représentent à peine quelques centaines de nanogrammes, tandis que l'analyse globale se pratique en général sur quelques dizaines de microgrammes de matière. Il se pose donc le problème de la représentativité de la fraction analysée. La masse totale M analysée au cours d'une analyse individuelle de N particules, exprimée en nanogrammes, peut être estimée grossièrement par la formule :

$$M = N\rho V$$

Où N : nombre de particules analysées
 ρ : densité moyenne en g.cm^{-3}
 V : volume moyen en μm^3

Pour que les résultats soient statistiquement représentatifs, un grand nombre de particules doivent être analysées, souvent plus d'une centaine. Si l'analyse individuelle est qualitative, le nombre minimal de particules à examiner peut être déterminé en effectuant la moyenne des résultats obtenus par paquets de particules, qui ne doit plus

varier significativement à partir d'une certaine population. Ainsi, la stabilisation du diamètre moyen des particules d'un aérosol urbain a été observée à partir de 360 analyses morphologiques, tandis que le nombre minimal de particules à analyser au-delà duquel aucune différence significative de la composition élémentaire moyenne n'est constatée a été trouvé pour un effectif de 1000 particules [24]. Dans l'étude de l'homogénéité d'une poudre en vue d'une certification comme matériau de référence [28], le nombre minimal de particules à analyser pour obtenir les mêmes teneurs que l'analyse globale avec un écart-type relatif de 5% a été établi à 200 particules pour les éléments majeurs, soit 8 ng de matière seulement, et 2000 particules pour les éléments mineurs, soit 300 ng de matière. Bien évidemment, le nombre minimal de particules à analyser est fonction des éléments à détecter et de l'hétérogénéité de composition et de morphologie des particules [82]. Lorsque l'analyse individuelle est quantitative, il est néanmoins possible d'évaluer indirectement la cohérence des résultats obtenus par analyse individuelle d'un mélange hétérogène de particules, par comparaison de la masse analysée avec celle de l'analyse globale [72, 83, 84]. L'abondance relative de chaque classe de particules, obtenue par analyse statistique des résultats, doit être convertie en pourcentage de masse afin d'établir le bilan d'équilibre élémentaire (« Chemical Mass Balance »), et d'être directement comparable aux mesures gravimétriques combinées aux concentrations élémentaires totales. Pour cela, le volume moyen et la densité moyenne de chaque classe de particules sont introduits. Bien entendu, plus le nombre de particules à analyser est grand, plus l'analyse est longue, rendant de ce fait le coût par échantillon élevé. L'automatisation des systèmes de microanalyse pallie en grande partie ce problème.

Le principe général de fonctionnement d'un logiciel d'analyse automatique de particules est décrit comme suit [30]. Les coordonnées de déplacements extrêmes à travers l'échantillon étant fixées, le logiciel crée une grille ou une ligne de champs qui couvre la zone sélectionnée. Cette zone est ensuite automatiquement inspectée, champ par champ, selon les étapes suivantes : Sur chaque champ, le système acquiert d'abord une image de haute résolution en électrons secondaires (SE) ou rétrodiffusés (BSE). Une particule est détectée lorsque son signal électronique est supérieur à un seuil prédéterminé par l'opérateur par ajustement du niveau de gris. Le logiciel d'analyse d'image crée une image binarisée à partir de la cartographie des particules obtenue. Un traitement d'image est appliqué qui permet d'éliminer les particules situées sur le bord du champ (par la fonction de traitement d'image « border kill »), ou de segmenter les

particules adjacentes non séparées à la suite du seuillage en niveau de gris (par la fonction de traitement d'image « érosion-dilatation » par exemple). Les coordonnées et les paramètres morphologiques des particules, tels que la taille, l'aire et la forme sont calculés et comparés à des critères morphologiques donnés (taille minimale autorisée par exemple) pour réduire le nombre d'analyses uniquement aux particules d'intérêt. Lors d'un second balayage, les spectres d'émission X de ces particules sont acquis soit en balayant leur surface, soit en balayant leur surface mais en évitant leur contour (en retirant un pixel sur tout le pourtour de la surface projetée), soit en analyse ponctuelle au centre des particules. Le logiciel d'analyse quantitative réalise le traitement du spectre : Les pics de la région d'intérêt sont déconvolués et une procédure conventionnelle de correction des effets de matrice de type ZAF est appliquée aux intensités nettes pour calculer les concentrations élémentaires. Ces résultats quantitatifs sont éventuellement comparés à des critères de classification pour rattachement de la particule à une classe chimique prédéfinie. La fin de l'analyse est décidée selon des critères d'arrêt (par exemple, si tous les champs ont été inspectés ou bien si un nombre minimum de particules ont été observées). Le temps d'analyse dépend du nombre de particules par champ. L'analyse morphologique d'un millier de particules prend typiquement une vingtaine de minutes en mode automatique, à raison d'une trentaine de champs inspectés. Avec acquisition de spectres avec un temps de comptage de 20 s, le temps total d'analyse atteint une dizaine d'heures. Il y a bien évidemment un compromis à faire entre temps d'analyse et précision des résultats recherchée. La Figure 3 résume la séquence des étapes utilisées dans le logiciel d'analyse automatique IMQuant[®] du système de microanalyse Link[®] ISIS[®] Série 300 d'Oxford Instruments.

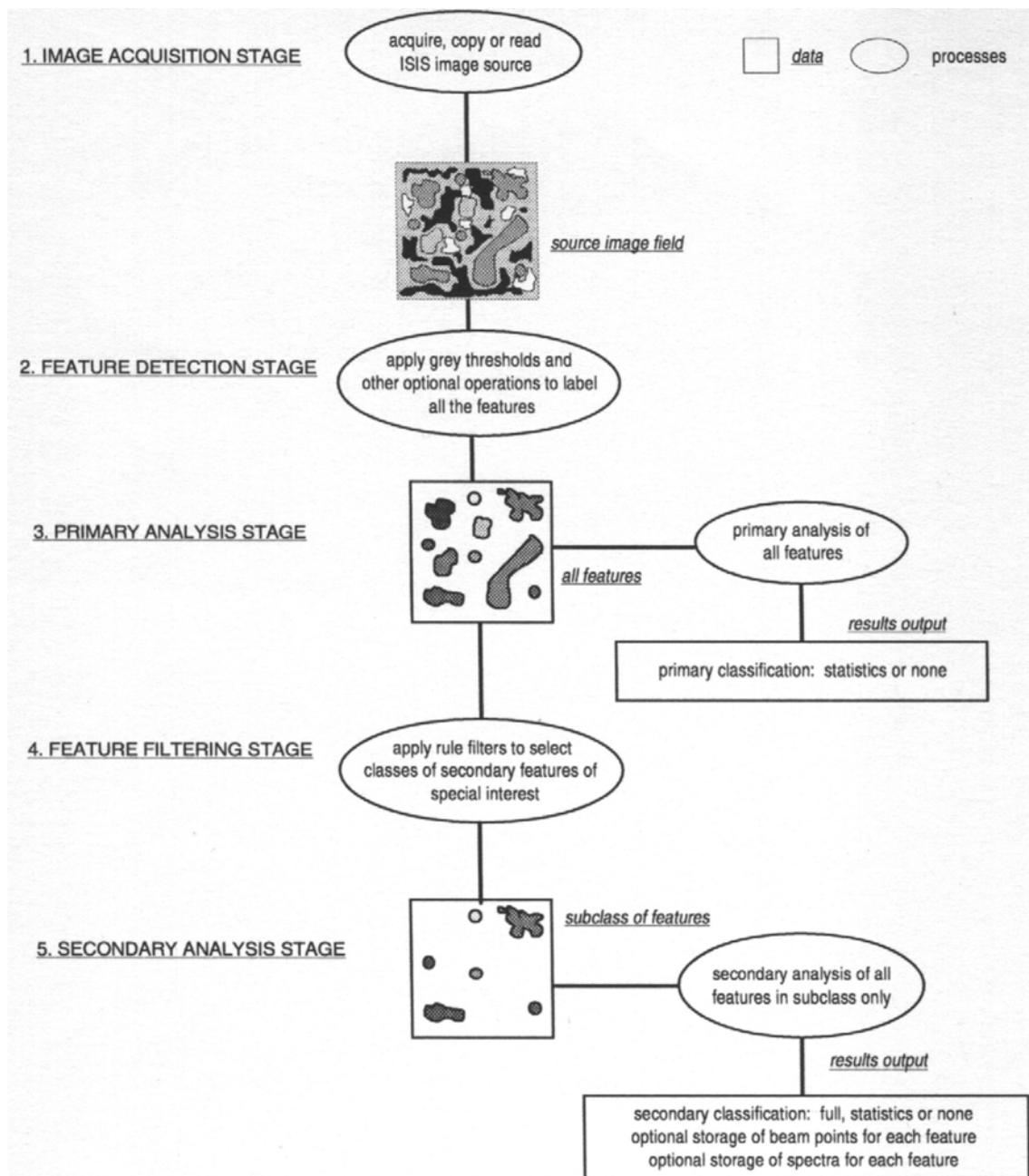


Figure 3 : Séquence des étapes de la procédure d'analyse automatique de particules utilisée pour chaque champ.
 (Source : manuel d'utilisation d'IMQuant®, Oxford Instruments)

L'analyse individuelle des particules en mode automatique peut générer des artefacts, notamment une mauvaise détection des particules [24]. L'une des causes de mauvaise identification est la déviation du signal BSE sur une longue durée de fonctionnement (cas de l'analyse automatique lancée en continu pendant plusieurs heures). Malgré la grande stabilité dans le temps du signal BSE, une légère déviation peut avoir pour effet que

l'émission électronique de défauts (impuretés ou rugosités) du substrat passe au-dessus du seuil de détection des particules. L'autre cause de mauvaise reconnaissance des particules est le glissement de l'image entre la localisation et l'analyse [85]. Un glissement d'image entre le premier balayage pour enregistrement des coordonnées et le deuxième balayage pour acquisition des spectres peut en effet causer l'analyse de « fausses » particules. L'origine de ce glissement d'image n'est pas clairement établie à notre connaissance. Il a été observé que le glissement d'image est important, particulièrement lorsque l'échantillon vient d'être inséré et s'il est refroidi à la température de l'azote liquide [22]. Ce mouvement apparent des objets à l'image serait dû à un phénomène de rétrécissement-dilatation thermique des pièces métalliques de la chambre du microscope par élasticité. Il est particulièrement sévère dans le cas :

- de petites particules pour lesquelles un très léger décalage suffit ;
- de particules analysées en fin de champ qui correspondent à un écoulement de temps important entre la localisation et l'analyse ;
- de particules en grand nombre dans le champ (pour la même raison que précédemment).

Pour un glissement d'image de $10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, si un temps d'analyse de 20 s est pris pour des particules de diamètres supérieurs à $0,1 \mu\text{m}$, il faut analyser au maximum 15 particules par champ pour que la correction de déviation ne soit pas nécessaire, ce qui est déjà très limitant car les champs ne peuvent alors pas être choisis aléatoirement mais en fonction de leur densité de particules. On minimise les inconvénients de ce glissement :

- soit par analyse immédiate après localisation de la particule ;
- soit en limitant l'analyse à un certain nombre de particules par champ, l'option précédente n'étant pas toujours offerte par les logiciels commerciaux d'analyse automatique ;
- soit en lançant l'analyse automatique avec un certain délai (stabilisation de la température) ;
- soit par correction automatique des coordonnées de faisceau enregistrées du décalage observé pour une position de référence périodiquement recherchée et identifiable par son spectre.

L'ensemble de ces artefacts peuvent être corrigés a posteriori en éliminant du traitement des données les particules affichant des concentrations proches de celles du substrat. Par exemple, dans le cas d'un film de carbone monté sur grille de microscopie à transmission (MET) en cuivre, le critère éliminatoire peut être basé sur la somme des

contributions relatives du carbone et du cuivre supérieure à 90%. Mais cela se traduit par un taux d'exclusion de particules allant de quelques pourcents à 35% pour les composés organiques, de composition élémentaire proche de celle du support, composés dont le seuil de détection en mode BSE reste critique [23]. Enfin, l'analyse de fausses particules qui seront finalement rejetées peut rallonger considérablement le temps d'analyse par échantillon.

L'analyse d'image permet de segmenter les particules du support. L'image binarisée résultante constitue une cartographie des particules à partir de laquelle des paramètres morphologiques sont automatiquement calculés. En microscopie électronique, la taille des particules, appelée « diamètre équivalent », est calculée généralement de deux façons :

- le diamètre dérivé de l'aire : diamètre du disque de même aire que la projection 2D de la particule examinée. La valeur calculée est théoriquement pertinente pour des particules plutôt sphériques, ou du moins de formes régulières.
- le diamètre de Fétet : moyenne de plusieurs paires de projections orthogonales.

Par balayage du champ, les contours d'une particule sont détectés grâce au contraste en niveau de gris avec le support. Le nombre de pixels qui la décrivent est converti en équivalent surface. La précision de la mesure de l'aire de la particule dépend donc à la fois de la résolution d'image et de la valeur du seuil de détection en niveau de gris qui doit être fixée au plus juste. En effet, lorsque la taille de la particule diminue, la surface calculée a tendance à être surestimée [86]. La projection d'une petite particule centrée sur quatre pixels sera par exemple affectée à la surface des quatre pixels, alors que sa surface réelle est bien inférieure. Au contraire, lorsque les côtés de la particule sont émoussés, les bords ne sont pas assez contrastés et la surface détectée est sous-estimée. D'autre part, l'aire est fonction de la résolution latérale du mode d'imagerie utilisé. L'aire mesurée pour une particule détectée en mode BSE a donc tendance à être surestimée par rapport à celle déterminée par détection en mode SE. Un facteur correctif peut être déterminé empiriquement dans le cas où les particules ont des compositions moyennes similaires [22]. Par ailleurs, la notion de diamètre équivalent est délicate à interpréter seule. L'analyse conjointe du facteur de forme F peut s'avérer utile. Celui-ci se calcule selon la formule :

$$F = \frac{P^2}{4\Pi \times A}$$

- Où
- F : facteur de forme
 - P : périmètre de la projection 2D de la particule (égal au nombre de pixels formant le contour multiplié par le côté du pixel)
 - A : aire de la projection 2D de la particule

Ce paramètre morphologique est un indicateur de la circularité de la projection 2D de la particule. F est égal à 1 pour un cercle et 1,27 pour un carré. Ce facteur peut avantageusement être utilisé lors du premier balayage de la procédure automatique. Par exemple, un agglomérat de particules présentera une forme plutôt allongée, soit $F \gg 1$. Ces agrégats peuvent donc éventuellement être retirés avant le deuxième balayage de la procédure d'analyse automatique selon un critère appliqué au facteur de forme [22].

2. Analyse des éléments légers

Dans cette partie, nous allons souligner les limitations de l'analyse MEB-EDS conventionnelle pour l'analyse des éléments légers et discuter des solutions qui participeraient à son optimisation.

2.1. Détection des éléments légers

L'analyse MEB-EDS conventionnelle ne permet pas la détection des éléments légers ($Z < 11$) dont les raies caractéristiques sont efficacement absorbées par la fenêtre en béryllium du détecteur (Figure 4). Or les constituants majeurs des aérosols atmosphériques sont souvent des composés carbonés et/ou soufrés [41]. Pendant longtemps, la distinction entre le nitrate d'ammonium et les composés organiques, ou le sulfate d'ammonium et les composés organiques soufrés était impossible. C'est pourquoi, un grand nombre de travaux sur l'analyse individuelle des aérosols ont porté sur les éléments mi-lourds et lourds, compte tenu de la difficulté de spéciation des composés inorganiques riches en éléments légers [31, 33, 39]. Pour distinguer néanmoins la fraction inorganique de la fraction organique en mode conventionnel, on utilise le fait que cette dernière semble être caractérisée par un spectre d'émission X avec un niveau de bruit relativement plus élevé, ou bien le fait que son signal en mode BSE excède légèrement celui du polycarbonate [39, 78]. Les chercheurs font également l'hypothèse que les spectres d'émission X dépourvus de pics sont indicateurs de particules organiques [54, 65]. Un grand nombre de particules carbonées sont par ailleurs associées à des éléments plus lourds et seuls ces derniers sont considérés lors de la classification. Dans tous les cas, l'abondance des composés organiques est sous-estimée. Des méthodes indirectes de détermination de l'abondance en nombre des composés organiques ont également été développées. Par exemple, dans la méthode d'imprégnation par le ruthénium, les membranes de collection sont exposées aux vapeurs d'une solution de tétraoxyde de ruthénium qui a la propriété d'oxyder de nombreux composés organiques [79, 87]. Si ces méthodes permettent de révéler la présence de particules organiques et biogéniques, la quantification indirecte du carbone reste néanmoins impossible.

Désormais, la détection des éléments légers tels C, N et O est possible grâce à l'utilisation de détecteurs sans fenêtre ou à fenêtres ultraminces en polymère (Figure 4).

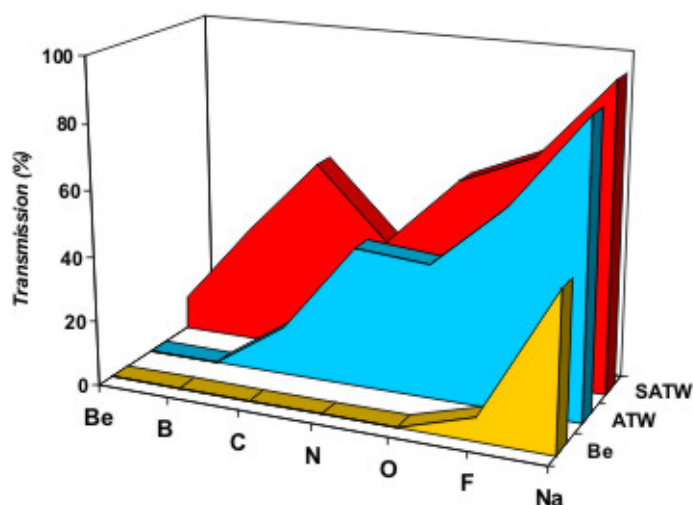


Figure 4 : Transmissions typiques pour les éléments légers de fenêtres de détecteurs X (SATW : acronyme anglais de « Super Atmospheric Thin Window »).
(Source : Moxtek - <http://www.moxtek.com>)

Les détecteurs sans fenêtre seraient une solution technique idéale au problème de transmission des rayons X de faibles énergies si leurs performances ne variaient pas au cours du temps. En effet, la mise sous pression atmosphérique fréquente de la chambre du microscope y entraîne la présence de vapeur d'eau. Les molécules d'eau migrent, se condensent sur les parties les plus froides de la chambre et une couche de glace se forme à la surface du cristal Si(Li) du détecteur X. L'épaisseur de cette couche augmente avec le temps et les rayons X de faibles énergies sont absorbés préférentiellement par l'oxygène notamment (Figure 5), ce qui détériore la sensibilité du détecteur X pour les éléments légers.

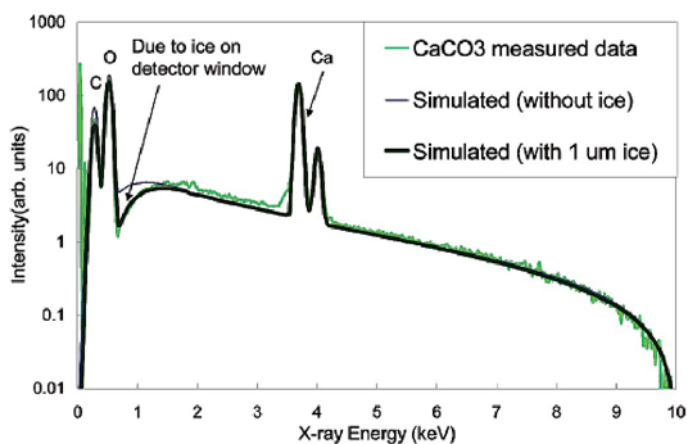


Figure 5 : Influence de la couche de glace sur l'allure du spectre. [40]

Les détecteurs à fenêtres ultraminces en polymère quant à eux permettent la détection des éléments à partir du bore ($Z > 4$). La même dégradation de la sensibilité par formation de glace peut toutefois se produire si la fenêtre qui scelle le vide du détecteur perd sa propriété de barrière protectrice des gaz et devient poreuse. Dans ce cas, une procédure de réchauffement du cristal permet de sublimer la glace. La vapeur d'eau se disperse ensuite dans le vide et se condense sur la partie la plus froide du détecteur, à la base du réservoir d'azote liquide (cf. brochure « EDS hardware explained », Oxford Instruments).

La fenêtre du détecteur X est faite d'une membrane composée de couches alternatives de polymère et d'aluminium, qui a la propriété de faire écran aux ultraviolets, aux infrarouges et à la lumière visible. Elle constitue également une barrière étanche à tous les gaz pour sceller le vide du détecteur. La membrane est supportée par une grille en silicium de 75% d'ouverture pour que l'assemblage résiste aux différences de pression. Comme la fenêtre cause une absorption supplémentaire des rayons X de faibles énergies, il est utile de connaître avec précision ses spécifications pour corriger sa contribution au spectre acquis. Mais la composition de la membrane est souvent brevetée par le constructeur et l'information n'est donc généralement pas directement accessible. De la même manière, les épaisseurs des différentes couches ne sont pas systématiquement communiquées. Néanmoins, les valeurs de certains paramètres physiques sont publiées dans une fiche technique « AP1 Ultrathin Polymer Windows » fournie par le constructeur pour les fenêtres de type AP1.3 et A.P1.7, mais non mentionnées pour le modèle AP1.4 que nous possédons. A partir du graphe de transmission de la fenêtre (Figure 6), il est possible d'estimer sa composition élémentaire indirectement.

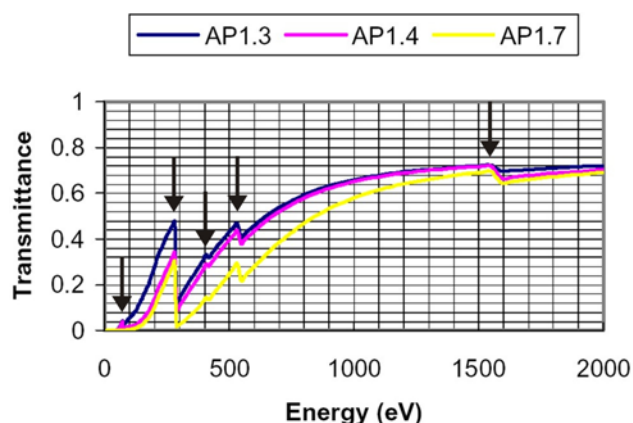


Figure 6 : Graphes de transmission de différents types de fenêtres en polymère.
(Source : fiche technique « AP1 Ultrathin Polymer Windows », Moxtek)

Les discontinuités indiquent les éléments constitutifs de la fenêtre, à savoir, de gauche à droite, H, C, N, O et Al. La fonction mathématique modélisant la transmission de la fenêtre du détecteur X, notée T, en fonction de l'énergie E du rayon X est [88] :

$$T(E) \approx \exp\left(\frac{-(\mu\rho d)_{\text{polymère}} - (\mu\rho d)_{\text{Al}}}{\sin \Phi}\right)$$

Avec $\mu_{\text{polymère}} = \sum_i c_i \mu_i$ et $\sum_i c_i = 1$

Où μ : coefficient d'absorption de masse
 ρ : masse volumique en g.cm^{-3}
 d : épaisseur en nm
 Φ : angle d'incidence des rayons X (égal à 90° en considérant que le détecteur est très éloigné à l'échelle de la particule)

$\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{polymère}} = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ étant fixés, la composition chimique initiale de la fenêtre est prise égale à : H = 7,6% ; C = 67,45% ; O = 19,95% ; N = 5%. Ces pourcentages massiques sont obtenus à partir de la littérature [88], en considérant arbitrairement le pourcentage massique d'azote égal à 5%. On fait varier les épaisseurs des couches de polymère entre 300 et 600 nm et d'aluminium entre 40 et 80 nm, comme suggéré par la fiche technique « AP1 Ultrathin Polymer Windows » du constructeur, ainsi que le pourcentage massique d'azote au sein de la fenêtre. La modélisation optimale de la fenêtre est obtenue pour les valeurs : H = 5% ; C = 71% ; O = 21% ; N = 3% ; $d_{\text{polymère}} = 400 \text{ nm}$; $d_{\text{Al}} = 80 \text{ nm}$. La Figure 7 montre la qualité de l'ajustement des points calculés avec les données du constructeur.

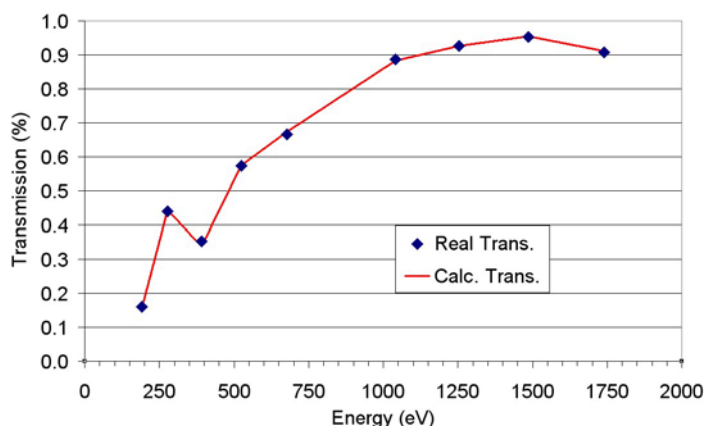


Figure 7 : Comparaison de la transmission de la fenêtre en polymère de type AP1.4 spécifiée par le constructeur avec les valeurs modélisées.

La région où se situent les raies des éléments légers ($E < 1$ keV) est la partie du spectre la plus délicate à traiter. La détection des éléments légers est un challenge en soit, puisque dans la gamme d'énergies correspondantes, les rayons X sont efficacement absorbés par la fenêtre du détecteur, l'allure du fond continu est complexe à modéliser, les recouvrements potentiels sont nombreux, et la forme des pics peut s'écarter du profil gaussien [89]. Dans le cas particulier des particules, opérer à basse énergie (à une tension accélératrice basse, généralement inférieure à 10 kV) permet de réduire l'amplitude de la diffusion latérale des électrons. L'identification des éléments n'est alors possible qu'avec les raies de faibles énergies, y compris les raies L ou M des éléments mi-lourds et lourds. Dans le cas des particules atmosphériques, quelques recouvrements d'éléments légers habituellement rencontrés sont causés par la proximité des raies Ca $L\alpha$ (0,341 keV), Ca $L\text{I}$ (0,302 keV) et K $L\text{I}$ (0,259 keV) avec C $K\alpha$ (0,277 keV), la proximité des raies Ti $L\alpha$ (0,452 keV) avec N $K\alpha$ (0,392 keV), mais également la faible différence d'énergies entre les raies Cr $L\alpha$ (0,573 keV) et O $K\alpha$ (0,525 keV) ou encore Fe $L\alpha$ (0,705 keV) et F $K\alpha$ (0,677 keV). L'identification et la quantification de raies proches sont d'autant plus facilitées qu'elles sont suffisamment séparées. Comme le montre la Figure 8, la densité de raies augmente dans les faibles énergies.

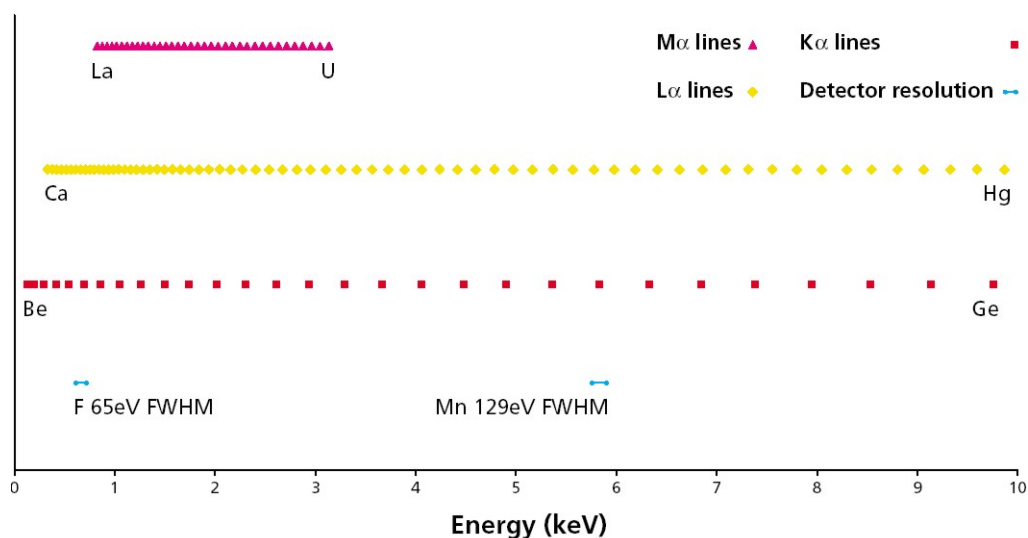


Figure 8 : Répartition des raies caractéristiques des éléments dans le spectre d'émission X (FWHM : acronyme anglais de « Full Width at Half Maximum »).
 (Source : brochure « EDS hardware explained », Oxford Instruments - <http://www.oxford-instruments.com>)

La résolution du détecteur X généralement indiquée par le constructeur correspond à la largeur à mi-hauteur de la raie Mn K α (5,894 keV) après déconvolution avec un taux de comptage d'environ 1000 coups par seconde. Or, dans cette région du spectre, les raies sont bien espacées. Cette mesure ne rend donc pas vraiment compte de la résolution du détecteur dans les faibles énergies. Il est donc utile de se référer à la largeur à mi-hauteur de la raie F K α (0,677 keV). Même si la résolution du détecteur est améliorée quand l'énergie diminue, elle ne compense pas pour autant la densité de raies présentes dans cette région du spectre.

D'autre part, un phénomène, appelé « collection incomplète de charges », peut causer un élargissement des pics et dégrader la résolution du détecteur, en particulier dans la gamme d'énergies 0–1 keV. En effet, les rayons X de faibles énergies ont une profondeur de pénétration très courte. Des paires électron-trou sont créées lorsqu'un photon d'énergie faible arrive sur le cristal du détecteur. Ces porteurs de charges peuvent être immobilisés entre les couches de silicium active et passive du cristal avant d'atteindre les plaques du condensateur. Le rayon X considéré est alors comptabilisé à une énergie plus basse que ce qu'il devrait. La charge totale mesurée est par conséquent plus faible et la forme gaussienne des pics peut se détériorer par une asymétrie du pic avec un élargissement de la base gauche (en bleu sur la Figure 9).

La déconvolution du spectre a pour but d'obtenir les intensités nettes qui servent pour le calcul quantitatif. Cette opération consiste à faire suivre les contours du spectre par une courbe mathématique. La difficulté de la déconvolution réside donc à la fois dans la soustraction du fond continu, la déconvolution des pics caractéristiques, avec correction des éventuels recouvrements de pics et avec correction de déviation du profil gaussien des pics asymétriques du côté des faibles énergies. Le spectre est généralement ajusté en superposant des fonctions gaussiennes représentant les pics caractéristiques et une fonction exponentielle décroissante décrivant le fond continu [90]. Les logiciels de déconvolution traitent automatiquement les spectres. Le système de microanalyse Link[®] ISIS[®] Série 300 d'Oxford Instruments procède de la manière suivante. La différence entre le pic zéro (bruit électronique) et le pic de référence (souvent le cobalt) sert au calcul du gain en énergie pour l'identification des pics, par attribution d'une fenêtre d'énergie à chaque numéro de canal. La largeur à mi-hauteur du pic zéro sert à estimer la résolution du détecteur pour corriger les recouvrements des pics. La déconvolution des pics se fait à l'aide de profils de pics préenregistrés, acquis à l'aide de standards de microanalyse, corrigés des différences de tension accélératrice et de géométrie (angle

d'émergence) entre les standards et l'échantillon inconnu. Les éventuels pics de fuite, dus à l'ionisation du niveau K du silicium du cristal du détecteur, sont recherchés : le nombre de coups correspondant est soustrait des canaux où ils se trouvent et cumulé au pic initial. Un filtre numérique dit « chapeau haut de forme » élimine le bruit de fond avec correction automatique du type de fenêtre du détecteur. Cette méthode atteint ses limites pour les énergies inférieures à 1 keV, en raison des nombreux recouvrements de pics [88]. Le logiciel de déconvolution AXIL, acronyme de « Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares », développé à l'université d'Anvers [91], est optimisé pour la déconvolution du fond et des pics caractéristiques en dessous de 1 keV. La déconvolution du fond continu est réalisée par ajustement d'une fonction polynomiale par la méthode des moindres carrés. Les paramètres de l'équation non linéaire décrivant le fond continu et l'intensité relative des pics d'une même couche électronique sont ajustés à partir des coefficients d'absorption de masse appropriés pour les éléments légers et des paramètres modélisés de la fenêtre du détecteur. Les distorsions des pics dues au phénomène de « collection incomplète de charges » de charges sont également modélisées à l'intérieur des fonctions décrivant les pics caractéristiques, incluant des fonctions gaussiennes et en escalier. La déviation de linéarité de la calibration en énergie consécutive est autorisée pendant la procédure itérative d'ajustement, basée sur la minimisation des différences entre les points mesurés et calculés dite « méthode des moindres carrés ». A titre d'exemple, le spectre d'une particule de chlorure de sodium impure, représenté en échelle logarithmique sur la Figure 9, permet de visualiser les contributions qui sont déconvoluées pour obtenir les intensités nettes.

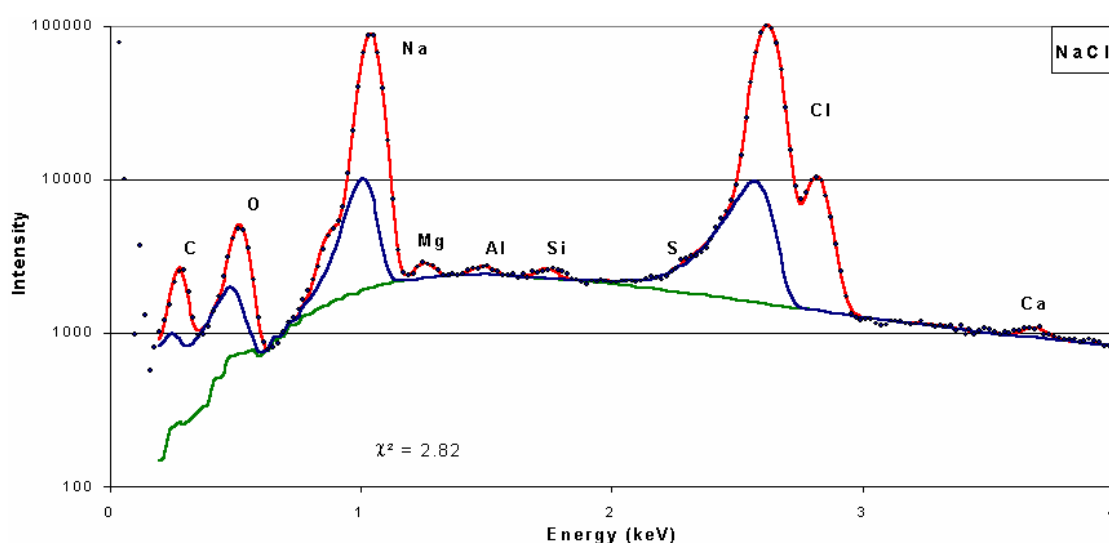


Figure 9 : Spectre d'une particule de NaCl déconvolué par AXIL. [88]

Où — ajustement du fond continu
 — ajustement des collections incomplètes de charges
 — ajustement résultant

χ^2 : indicateur de la qualité d'ajustement des points expérimentaux avec la fonction de déconvolution (doit tendre vers zéro)

2.2. Le support de collection des particules

Les données de la littérature nous ont permis de sélectionner sept supports de collection les plus utilisés et/ou prometteurs pour l'analyse individuelle de particules : la membrane en polycarbonate, la section polie de béryllium, les feuilles métalliques d'aluminium et d'argent, la tranche de silicium, la section polie de bore et la grille MET. Les critères généraux de sélection d'un substrat de collection adéquat incluent : (i) la conductivité électrique, (ii) la composition chimique, (iii) la conductivité thermique et (iv) le contraste particule-support.

(i) Un microscope électronique à balayage pouvant travailler à pression variable a l'avantage de permettre l'analyse d'échantillons non conducteurs. Malheureusement, il se produit un élargissement conique du faisceau électronique par diffusion dans le gaz de la chambre, phénomène favorisé par une augmentation de la pression (diffusion dans le gaz), un allongement de la distance de travail (trajet dans le gaz) ou une diminution de la tension d'accélération [92]. Les contributions spectrales des particules voisines et du substrat interfèrent largement sur le spectre caractéristique de la particule considérée. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage fonctionnant sous vide poussé est donc préférable en microspectrométrie d'émission X. Néanmoins, la métallisation des échantillons non conducteurs devient alors nécessaire. Cette métallisation entraîne une absorption supplémentaire des rayons X de faibles énergies et des recouvrements spectraux selon le métal utilisé :

- métallisation au carbone : on ne peut distinguer le carbone de la particule de celui de la métallisation.

- métallisation par des éléments lourds : il y a recouvrement des raies K des éléments légers par les raies L et M du métal.

Le substrat devrait donc idéalement présenter une bonne conductivité électrique pour éviter une métallisation. Parmi les sept supports sélectionnés, seule la membrane en polycarbonate doit être métallisée.

(ii) Puisque la détection de C, N, O est désormais possible, le problème de la caractérisation des particules carbonées s'est recentré sur le choix d'un substrat de collection optimisé pour l'analyse des éléments légers. La composition du substrat doit minimiser les interférences spectrales occasionnées lors de l'analyse des particules, soit par la présence d'impuretés, soit par les éléments constitutifs du support. Les aérosols sont souvent prélevés sur des membranes en polycarbonate d'état de surface parfaitement lisse qui permet d'acquérir une image électronique de bonne qualité en vue de l'analyse automatique des particules. Mais la détermination du carbone et de l'oxygène, éléments constitutifs de la membrane, est impraticable.

Le béryllium s'avère être un candidat tout indiqué car il ne produit aucun signal recouvrant celui du carbone particulaire. De plus, le faible numéro atomique du béryllium engendre un faible niveau de bruit de fond (Figure 10) et abaisse par conséquent la limite de détection. Comme le béryllium est relativement cher et qu'il n'est pas recyclable, il est conseillé de le réutiliser. Mais un repolissage de surface peut libérer dans l'air des fines particules respirables et facilement oxydables. Or, si la forme métallique ne présente pas de danger pour la santé, la forme oxydée BeO est hautement toxique [94].

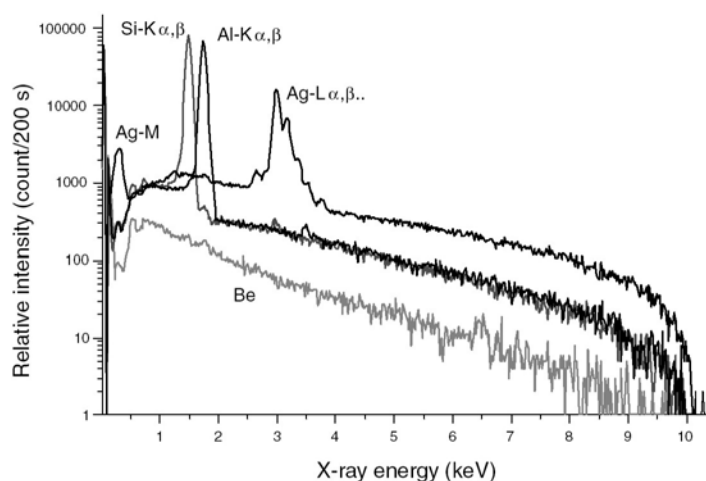


Figure 10 : Comparaison des niveaux de bruit de différents substrats. [93]

Sur le plan spectral, les supports de bore présenteraient un certain nombre d'avantages : un faible bruit de fond dû au faible numéro atomique et une interférence spectrale minime entre la raie B K α du support et la raie C K α éventuellement émise par la particule atmosphérique. Il s'agit d'un substrat relativement cher, mais réutilisable par polissage malgré son extrême dureté et ne présentant aucune toxicité [89].

Un film carboné ultramince monté sur une grille MET réunirait les avantages suivants : faibles raies caractéristiques de la grille et faible bruit de fond du spectre d'émission X. Le rapport pic sur fond est augmenté, favorisant l'analyse des éléments légers ou mineurs. La première étude de particules sur grille MET portée à notre connaissance est une application aux microcristaux d'halogénures d'argent utilisés pour les développements photographiques qui sont sensibles sous le faisceau électronique [22]. Une platine refroidie par circulation d'azote liquide est donc utilisée. Les particules sont déposées sur un film en carbone extrêmement fin, monté sur une grille de cuivre fixée sur un porte-échantillon à transmission. La comparaison des intensités cumulées de 50 spectres de microcristaux déposés sur le film ultramince et sur une membrane en polyéthylène téréphtalate (PET), acquis dans les mêmes conditions d'excitation, à savoir 25 kV et 1 nA, montre que le bruit de fond est nettement réduit (d'un facteur 5 à 4 keV) avec le film ultramince.

Les raies L et M de la feuille d'argent engendrent des recouvrements avec les raies caractéristiques de C, Cl et K, éléments abondants au sein des particules atmosphériques et un niveau de bruit élevé (Figure 10) qui augmente les limites de détection. L'analyse des classes de particules obtenues fait apparaître par ailleurs des particules de faible diamètre moyen (0,3 μm) riches en magnésium, aluminium et silicium mais dépourvues d'oxygène, ce qui indique que ces particules sont des impuretés du métal [93]. Ces impuretés peuvent être éliminées de l'interprétation des résultats a posteriori.

L'utilisation des tranches de silicium ne permet pas la détermination du silicium particulaire confondu avec le silicium du substrat. La raie Si K α interfère également sur les raies adjacentes d'aluminium et de phosphore. De la même manière, la raie Al K α de la feuille d'aluminium interfère sur l'aluminium de la particule et les raies adjacentes de magnésium et silicium.

(iii) Dans le cas des particules atmosphériques, certains composés riches en azote (NaNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$...) sont connus pour être instables. La détérioration des composés sensibles sous le faisceau électronique est fonction de l'évacuation de la chaleur, qui est conditionnée par un bon contact particule-substrat, dépendant de la forme de la particule et de la rugosité du support, mais également par la conductivité thermique du substrat [95]. Plus les particules sont fines (diamètre inférieur à 1 μm), plus la zone de haute température avoisine le substrat, et donc plus sa conductivité thermique est primordiale. Les conductivités thermiques des substrats indiquées dans le

Tableau 1 iraient en faveur du béryllium et du silicium. Néanmoins, le béryllium ne serait pas inerte chimiquement avec des particules contenant des sulfates [96].

Tableau 1 : Propriétés de différents substrats utilisés pour l'analyse de particules. (Source : adaptée de Szalóki et al. [93])

Propriétés	Substrat				
	Be	Al	Si	Ag	Polycarbonate
Epaisseur (mm)	0,5	0,2	2,0	0,3	0,1
Rugosité (nm)	≈ 500	≈ 500	≈ 1-5	≈ 100	≈ 1-5
Résistance chimique	Bonne	Moyenne	Excellente	Moyenne	Moyenne
Coût	Elevé	Faible	Faible	Faible	Moyen
Pureté (% poids)	99,85	99,99	99,999	99,89	-
Toxicité	Elevée sous forme particulaire oxydée	Nulle	Nulle	Nulle	Nulle
Conductivité thermique à 81 K* (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	16,7	4,32	13,4	4,1	-

*81 K=-193 °C : température d'ébullition de l'azote liquide.

L'influence de la nature du substrat sur la perte de matière de composés sensibles a été étudiée pour les supports de Be, Al, Si et Ag [93, 95]. Les intensités élémentaires émises par des gouttelettes d'acide sulfurique ont été mesurées toutes les 20 s sans interruption de l'acquisition des spectres, sous une tension accélératrice de 10 kV, un courant de sonde de 1 nA, à température d'ébullition de l'azote liquide, et normalisées à leurs valeurs initiales (Figure 11). Le taux de perte de matière semble être minimal pour les supports de béryllium et d'argent, qui agissent comme fixateurs des sulfates.

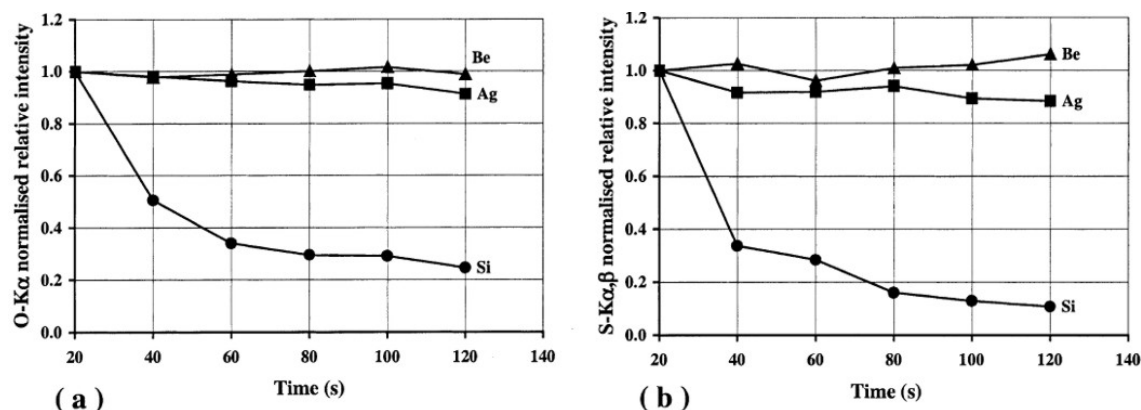


Figure 11 : Intensités relatives des raies caractéristiques (a) de l'oxygène et (b) du soufre émises par une gouttelette d'acide sulfurique en fonction du temps d'acquisition. [95]

La rétrodiffusion, comme source additionnelle de chaleur, peut également aggraver la détérioration des composés sensibles. Le coefficient de rétrodiffusion augmente avec le numéro atomique (formule de Kramers) : l'effet de détérioration par rétrodiffusion devrait donc être limité pour les substrats de faibles numéros atomiques.

(iv) Pour permettre la détection automatique des particules, il doit exister un contraste particules-support de type topographique en mode SE ou de type essentiellement chimique en mode BSE. Si le numéro atomique du substrat est différent du numéro atomique moyen des particules, le mode BSE permettra la localisation des particules. Si le support possède un état de surface, exprimé en terme de rugosité, uniformément lisse et sans aspérité, on choisira le mode SE.

Les particules carbonées prélevées sur membrane en polycarbonate présentent un faible contraste en mode BSE : elles ne sont pas systématiquement détectées et sont donc sous-estimées en abondance numérique.

Le bon contraste particule brillante-substrat sombre observé en mode BSE pour la grille MET s'explique par le très faible coefficient de rétrodiffusion du film ultramince (environ 20 nm d'épaisseur). La localisation des particules en est rendue particulièrement facilitée [22].

Le numéro atomique du béryllium est inférieur au numéro atomique moyen des particules, ce qui fournit un bon contraste en mode BSE, sauf pour le carbone pur [93].

Une étude menée sur des particules emprisonnées dans des glaces polaires déposées sur support de bore [97] a révélé que l'analyse automatique était actuellement impraticable, en raison de la grande porosité du substrat au stade de finition obtenu.

Le numéro atomique du silicium est du même ordre de grandeur que le numéro atomique moyen des particules atmosphériques empêchant l'utilisation du mode BSE. Les tranches de silicium fabriquées pour les applications microélectroniques présentent une rugosité très faible (Tableau 1). Les particules sont donc précisément localisées en mode SE [98].

On observe à la surface des feuilles d'aluminium une rugosité importante et des impuretés riches en silicium et en fer qui peuvent être confondues avec des particules atmosphériques (Figure 12).

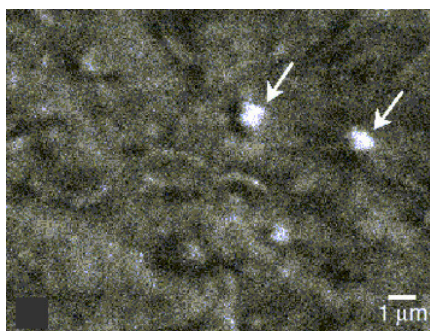


Figure 12 : Particules atmosphériques (indiquées par les flèches) sur feuille d'aluminium observées en mode SE. [93]

Ces impuretés sont identifiables par de fortes concentrations en silicium et fer pour une abondance relativement faible en oxygène qui prouve que ces particules ne sont pas d'origine atmosphérique [93].

Les remarques sur le numéro atomique du silicium valent également pour l'aluminium. L'analyse de particules de compositions hétérogènes ne peut donc se faire qu'en mode manuel.

Le numéro atomique de l'argent, largement supérieur au numéro atomique moyen des particules, donne un bon contraste en mode BSE (Figure 13) et rend l'analyse automatique praticable sur ce type de support.

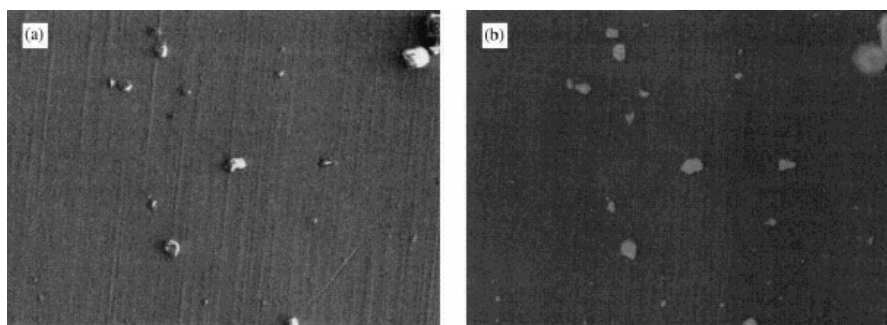


Figure 13 : Particules atmosphériques sur feuille d'argent (a) en mode SE et (b) en mode BSE. [99]

D'autre part, les supports de numéros atomiques élevés favorisent l'excitation des éléments (notamment légers) de la particule par rétrodiffusion électronique du support.

Le Tableau 2 résume les caractéristiques des supports de Be, Al, Si, Ag et polycarbonate.

Tableau 2 : Caractéristiques de différents substrats pour l'analyse individuelle de particules par microspectrométrie d'émission X. [93]

Parameter	Substrate				Nucleopore
	Be	Al	Si	Ag	
Bremsstrahlung background	Low at HV = 10–30 kV	High at HV = 10–30 kV	High at HV = 10–30 kV	high level, better P/B for element under Al	low level
Overlapping lines	No	Mg, Al, Si	Al, Si, P	C, Cl, K	C, N, O
Spectrum evaluation	No overlapping lines	High tail at low-energy part of Al K α , β lines	High tail at low-energy part of Si K α , β lines	Ag L and Ag M series overlap with spectra lines	Analysis of low-Z elements impossible
Analytical range	6 < Z < 92	6 < Z < 25, Z \neq 13, low sensitivity for Z = 11, 12	6 < Z < 25, Z \neq 14, low sensitivity for Z = 12, 13	6 < Z < 25, low sensitivity for Z = 7, 8, 17, 19, 20	8 < Z
Measuring mode and application field	Automatic analysis is possible, excellent for speciation	Manual analysis useful only if Al or Si is not analysed		Excellent for large particles, good contrast for automatic analysis	Automatic analysis is possible
Measuring conditions	0 < HV < 40 kV	Intensity of the overlapping lines increase by square of the high voltage		0 < HV < 25 kV	
Corrections procedures for quantitative analysis	Bremsstrahlung enhancement is significant at high voltage	Bremsstrahlung enhancement is significant at higher substrate Z and at high voltage, fluorescence enhancement caused by substrate lines			Enhancement effect for small particles
Simulation calculation	No difficulties	Substrate peaks gives additional information on particle thickness, enhancement effect caused by Al K or Si K or Ag M and Ag L lines			No difficulties
Automated particle analysis	BE gives low contrast for Z = 6	No	On SE images only, low-Z particles are not recognized	Inverse BE: high contrast for low-Z	Good contrast for SE images
Clustering	Best results at higher accelerating voltage, full analysis can be done	Average at 10 keV	Good at 10 kV	Average at 10 keV	Good for high-Z elements
Sample collection	Impactor	Impactor	Impactor	Impactor, filter pack	Impactor, filter pack

3. Emission X des particules

L'emploi de la technique MEB-EDS, développée initialement en physico-chimie des matériaux, trouve, dans ses applications environnementales, un ensemble de challenges analytiques. Dans cette partie, nous allons dégager les points clés relatifs aux interactions électrons-particule en microspectrométrie d'émission X.

3.1. Les interactions électrons-particule

En raison de la diffusion des électrons au sein de la matière, le volume analysé est de l'ordre de quelques micromètres cube [89]. Les méthodes de correction conventionnelles ont été développées pour les échantillons massifs plans polis (MPP). On qualifie de « massifs » les échantillons dont l'épaisseur est infinie au regard de la pénétration du faisceau électronique en son sein. Les méthodes conventionnelles, de type ZAF ou $\varphi(\rho z)$, peuvent s'appliquer si le volume de pénétration des électrons est inférieur à celui de la particule. Ceci vaut en approximation seulement, puisque la surface doit aussi être plane. Une particule pourra être considérée comme un échantillon MPP si son diamètre excède 20 μm [100]. Dans le cas des microparticules, trois effets influencent la génération et l'émergence des rayons X : (i) l'effet de masse ; (ii) l'effet d'absorption ; (iii) l'effet de fluorescence.

(i) L'effet de masse est relié à la diffusion élastique des électrons et dépend principalement du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie incidente. Il se matérialise par un volume d'interaction qui déborde largement de celui de la particule, sous forme d'électrons primaires échappés de ses côtés par diffusion latérale et transmission. Un grand nombre de trajectoires ne se terminent alors pas au sein de la particule. Les simulations de Monte Carlo peuvent décrire les trajectoires électroniques au sein de particules de compositions et de géométries données, à différentes tensions d'accélération [101]. La Figure 14 montre qu'à de faibles tensions d'accélération, les trajectoires électroniques sont bien contenues dans la particule. Au fur et à mesure que l'énergie incidente augmente, les trajectoires électroniques remplissent complètement le volume de la particule, jusqu'à sortir par les côtés de la particule, de sorte qu'un nombre important de trajectoires électroniques se terminent dans le substrat. Plus la tension d'accélération est grande, plus la particule est transparente au faisceau incident.

De façon analogue, à une tension d'accélération donnée, plus la taille des particules diminue, plus elles sont transparentes au faisceau électronique incident.

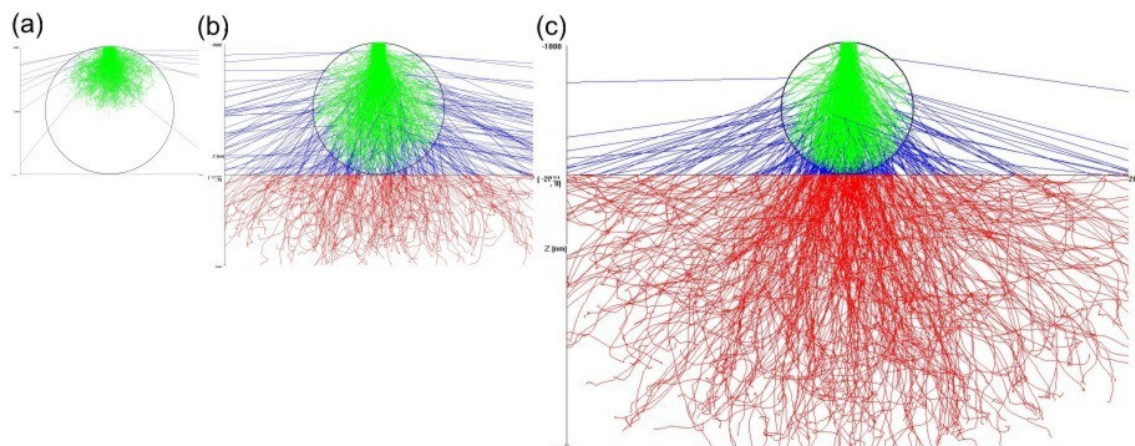


Figure 14 : Volume d'interaction pour une particule de CaCO_3 de diamètre $1 \mu\text{m}$ déposée sur un support de béryllium à une tension accélératrice de (a) 5 kV ; (b) 10 kV ; (c) 15 kV. Les trajectoires électroniques, simulées par le programme CASINO [40], sont représentées en vert dans la particule, en bleu dans le vide et en rouge dans le support.

Dans un échantillon MPP, ces électrons diffusés auraient contribué à générer des rayons X. Cette perte de génération de rayons X se traduit par une réduction globale des intensités mesurées pour l'échantillon de taille finie, en comparaison avec celles mesurées pour un échantillon MPP de même composition. Cet effet de masse peut être visualisé en comparant l'émission X d'un échantillon MPP avec les émissions X de particules de même composition. La Figure 15 représente le rapport des intensités de la raie Ba L α pour des microsphères de verre sur celles émises par un échantillon massif de même composition [100]. Près de 50% de perte d'intensité est observée pour des particules de diamètre $1,5 \mu\text{m}$, et plus de 75% de perte d'intensité pour des particules submicroniques. Le diamètre « seuil », pour lequel le volume de la particule contient le volume d'excitation des rayons X, est ici d'environ $3 \mu\text{m}$. Sans correction de l'effet de masse pour des particules de diamètres inférieurs à $3 \mu\text{m}$, les concentrations élémentaires déterminées par les méthodes de correction conventionnelles sont globalement sous-estimées.

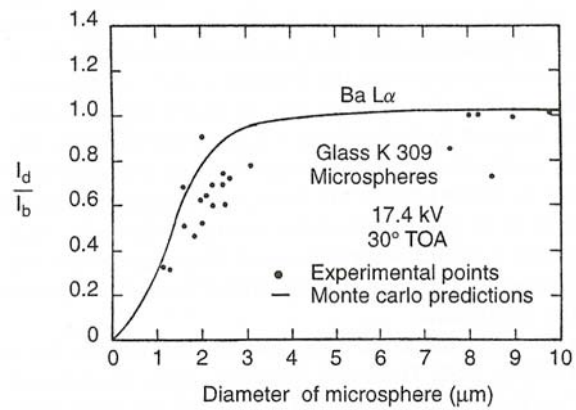


Figure 15 : Effet de masse sur la raie La du baryum. [102]

Le diamètre seuil dépend de la composition moyenne de l'échantillon : plus le numéro atomique moyen de l'échantillon est bas, plus la pénétration des électrons est importante et plus le diamètre seuil augmente. La Figure 16 illustre l'effet de masse sur l'intensité de la raie Al K α pour des microsphères d'aluminium. Le diamètre seuil est ici de l'ordre de 5 μm . L'effet de masse est généralement considéré comme significatif pour des tailles de particules inférieures à 5 μm [89].

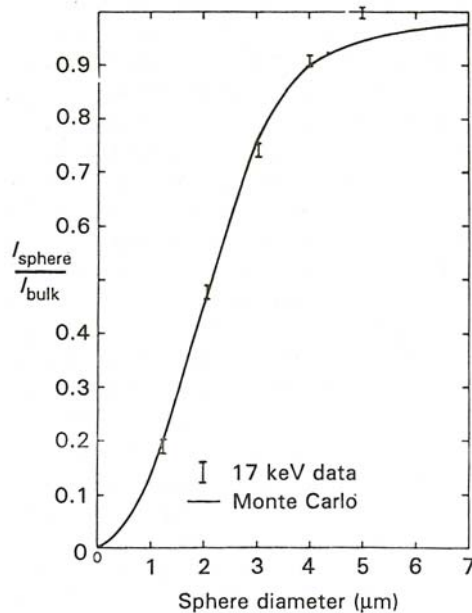


Figure 16 : Effet de masse sur la raie Ka de l'aluminium. [103]

(ii) Pour un échantillon MPP, à une profondeur d'émission donnée, il existe une relation géométrique simple pour déterminer la distance à parcourir entre le point d'émission du rayon X et sa sortie du matériau en direction du détecteur X. Ce trajet d'absorption n'est plus aussi simplement prévisible pour des particules de formes irrégulières que pour des échantillons de dimensions contrôlées. Selon le point d'émission du rayon X, la longueur du trajet parcouru dans la particule en direction du détecteur X peut varier, comme schématisé sur la Figure 17.

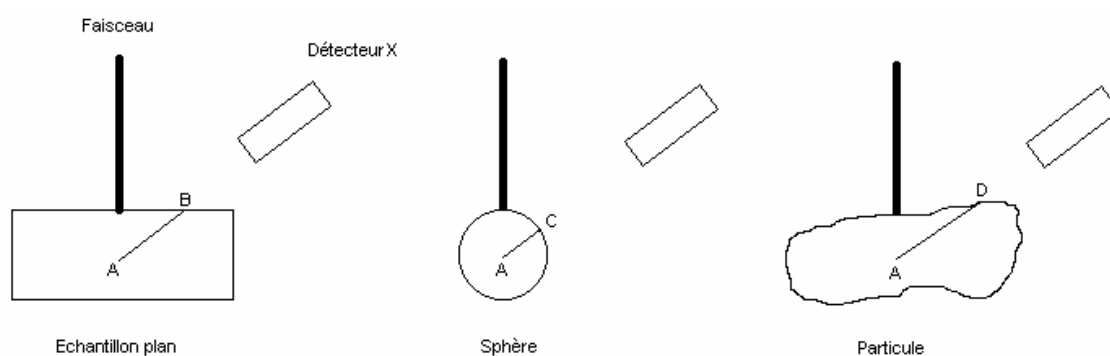


Figure 17 : Variation du trajet d'absorption selon la géométrie de l'échantillon.
(Source : adapté de Small et al. [100])

A une profondeur donnée, le trajet parcouru par les rayons X jusqu'à l'interface particule-vide est plus court dans une particule sphérique que dans le cas d'un échantillon MPP, ce qui se traduit par une moindre absorption des rayons X, donc des intensités mesurées plus élevées. Le rapport des intensités élémentaires mesurées pour des particules sphériques et un échantillon massif de même composition est alors supérieur à 1 (Figure 18). Comme l'absorption des rayons X suit une relation exponentielle (loi de Beer-Lambert) toute variation du trajet d'absorption a des répercussions importantes sur la part de rayons X qui émergent de l'échantillon. Les variations du trajet d'absorption affectent particulièrement les rayons X de faibles énergies ($E < 4$ keV) qui ont des coefficients d'atténuation élevés. Les énergies caractéristiques des raies Ba L α (4,465 keV), Fe K α (6,398 keV) et Ca K α (3,690 keV) sont suffisamment élevées pour que les effets d'absorption soient minimales (Figure 18). Pour des raies caractéristiques d'énergies inférieures à 4 keV, telles que Al K α (1,486 keV) ou Si K α (1,739 keV), les intensités mesurées pour les microparticules de diamètres supérieurs à 2 μm excèdent celles mesurées pour l'échantillon MPP de même composition.

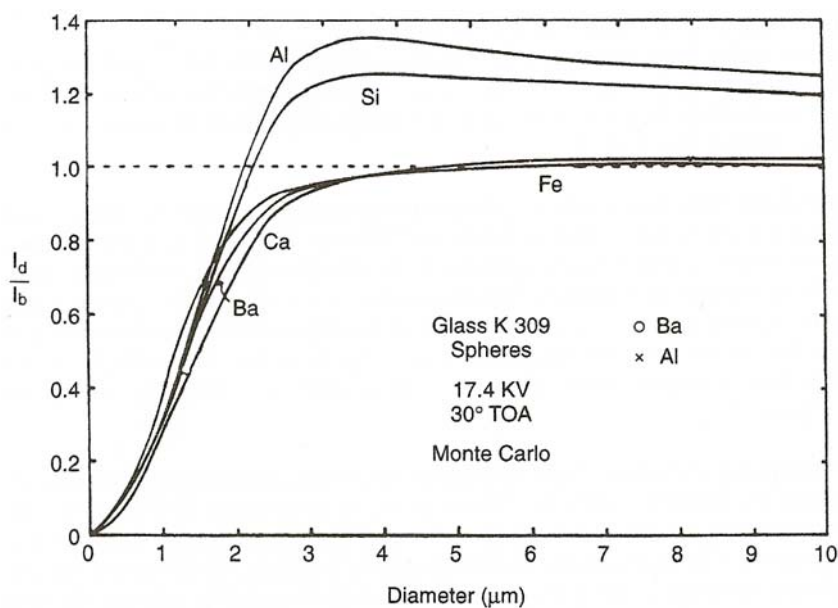


Figure 18 : Effets de géométrie sur les raies Al Ka, Si Ka, Fe Ka, Ca Ka et Ba La. [102]

Cet effet de géométrie peut être considéré comme plutôt favorable à la détection des éléments légers puisque leurs rayons X caractéristiques sont moins absorbés que dans un échantillon MPP. L'augmentation de l'intensité pour les rayons X de faibles énergies se traduit par une surestimation de la concentration calculée par les méthodes de correction conventionnelles pour les éléments correspondants et, parallèlement, à une sous-estimation pour les rayons X qui ne subissent pas d'absorption.

(iii) L'excitation d'éléments par des rayons X primaires, caractéristiques ou du fond continu peut engendrer l'émission de rayons X caractéristiques dits secondaires. Ce phénomène est appelé « fluorescence » en émission X induite par électrons. Au niveau spectral, l'intensité mesurée pour l'élément excité est augmentée, tandis que celle de l'élément exciteur est diminuée par cet effet. Les intensités mesurées pour une particule sont donc réduites par rapport à un échantillon MPP de même composition pour les éléments qui auraient été fluorescés par les rayons X caractéristiques des éléments fluorescents. La fluorescence peut être importante dans les échantillons composés d'éléments lourds contenus dans une matrice légère. Or les rayons X sont atténués sur des distances bien plus longues que les électrons. La fluorescence se produit donc assez profondément et il existe une très faible probabilité qu'elle se produise dans le petit volume de la particule. Les erreurs liées à la non prise en compte de cet effet sont en règle générale négligeables [89].

3.2. Optimisation des conditions instrumentales d'analyse

L'influence de certains paramètres opératoires, tels que (i) la géométrie, (ii) la tension d'accélération, (iii) la température et (iv) le courant de sonde, seront discutés dans cette partie.

(i) La principale difficulté de l'analyse de particules réside dans le fait qu'elles sont relativement transparentes aux électrons incidents. Un signal d'émission X important du substrat par transmission des électrons à travers la particule se superpose au spectre caractéristique de la particule. Une étude a montré que la contribution spectrale du substrat pouvait être réduite [104, 105] avec une configuration du détecteur en incidence rasante, appelée « Grazing-Exit Electron Probe MicroAnalysis » (GE-EPMA). L'angle d'émergence θ utilisé sur un MEB-EDS traditionnel est en général de l'ordre de 40° . Le montage du détecteur est modifié par rapport à la géométrie conventionnelle en ajoutant une fente d'entrée de 0,2 mm de largeur et en faisant varier l'angle d'émergence de -50 mrad à 1° . Des particules modèles de diamètres 5-7 μm , constituées des mêmes éléments que le substrat, ont été analysées par GE-EPMA. Sous certains angles d'émergence, cette configuration géométrique permet de ne détecter que l'émission X de la particule, voire même uniquement l'émission X de la couche superficielle recouvrant la particule. Les particules analysées doivent cependant être situées sur le bord du support pour éviter toute absorption par une autre particule sur le chemin des rayons X caractéristiques vers le détecteur. Cette contrainte rend la méthode applicable uniquement en mode manuel.

(ii) Pour réduire les effets de géométrie, il faut ajuster les conditions opératoires. Diminuer par exemple la tension accélératrice réduit la profondeur de pénétration des électrons incidents. En pratique, on travaille à tension accélératrice aussi basse que possible tout en conservant assez d'énergie incidente pour ioniser les raies caractéristiques des éléments les plus lourds à analyser. Une tension accélératrice comprise entre 15 et 25 kV, excitera efficacement les raies K ou L des éléments de numéros atomiques 5 jusqu'à 94 [89]. Comme le diamètre de la particule à partir duquel l'émission X s'apparente à celle de l'échantillon MPP est abaissé, la technique d'analyse à basse énergie ($E_0 < 10$ kV) permettrait d'appliquer les procédures de quantification conventionnelles [106]. Cette solution n'est envisageable que si la particule est de composition homogène.

La tension d'accélération optimale théorique est obtenue en multipliant par deux l'énergie d'ionisation de l'élément à détecter préférentiellement [89]. Le choix d'une tension accélératrice optimale pour la détection simultanée des éléments légers et mi-lourds est déterminant pour la quantification consécutive. Ro et al. [107] ont étudié l'impact de la tension d'accélération sur les volumes de pénétration des électrons, de génération des rayons X et les trajets d'absorption des rayons X générés. Pour ce qui est de la profondeur de pénétration des électrons (formule de Kanaya et Okayama), il est clair que plus la tension d'accélération est diminuée, plus cette profondeur est réduite. Pour CaCO_3 à 5 kV la profondeur de pénétration des électrons est égale à 0,4 μm . A 20 kV, elle atteint 3,9 μm . D'autre part, pour ioniser efficacement les éléments légers, il faut un ralentissement important des électrons incidents. Le volume de génération des rayons X de faibles énergies est donc sensiblement égal au volume de pénétration des électrons. Les rayons X caractéristiques des éléments légers sont alors générés plus profondément que ceux des éléments mi-lourds et lourds, issus d'une région plus étroite car nécessitant des énergies d'ionisation plus élevées. A une tension accélératrice donnée, le volume sondé est donc plus important pour les éléments légers. Dans CaCO_3 à 5 kV la profondeur de génération des rayons X caractéristiques de C et O est approximativement égale à 0,3 μm tandis que celle de Ca est de 0,1 μm . A 20 kV, les valeurs sont respectivement 3,5 μm et 3,22 μm . Concernant l'absorption des rayons X générés, la longueur d'atténuation (au-delà d'une certaine distance à parcourir à travers la matrice, dite longueur d'atténuation, le rayon X est absorbé) des éléments légers est plus courte que celle des lourds, donc la région d'où peuvent émerger les rayons X de faibles énergies est plus étroite. Par conséquent, l'augmentation de la tension accélératrice est préjudiciable aux éléments légers. Dans CaCO_3 , la longueur d'atténuation pour C, O et Ca est respectivement de 0,6 μm , 0,3 μm et 29,3 μm .

Les simulations de Monte Carlo ont souvent servi par le passé à valider des procédures de correction. Elles aident également à choisir les conditions opératoires optimales. La tension accélératrice optimale pour un élément donné peut ainsi être obtenue par comparaison des intensités simulées. Des simulations de Monte Carlo ont été effectuées sur des particules homogènes de CaCO_3 , de forme sphérique, de diamètres compris entre 0,1 et 10 μm , posées sur une feuille d'aluminium (Figure 19) pour choisir la tension accélératrice optimale pour la détection des raies caractéristiques des éléments légers C et O et de l'élément mi-lourd Ca parmi 5, 10 ou 20 kV [107].

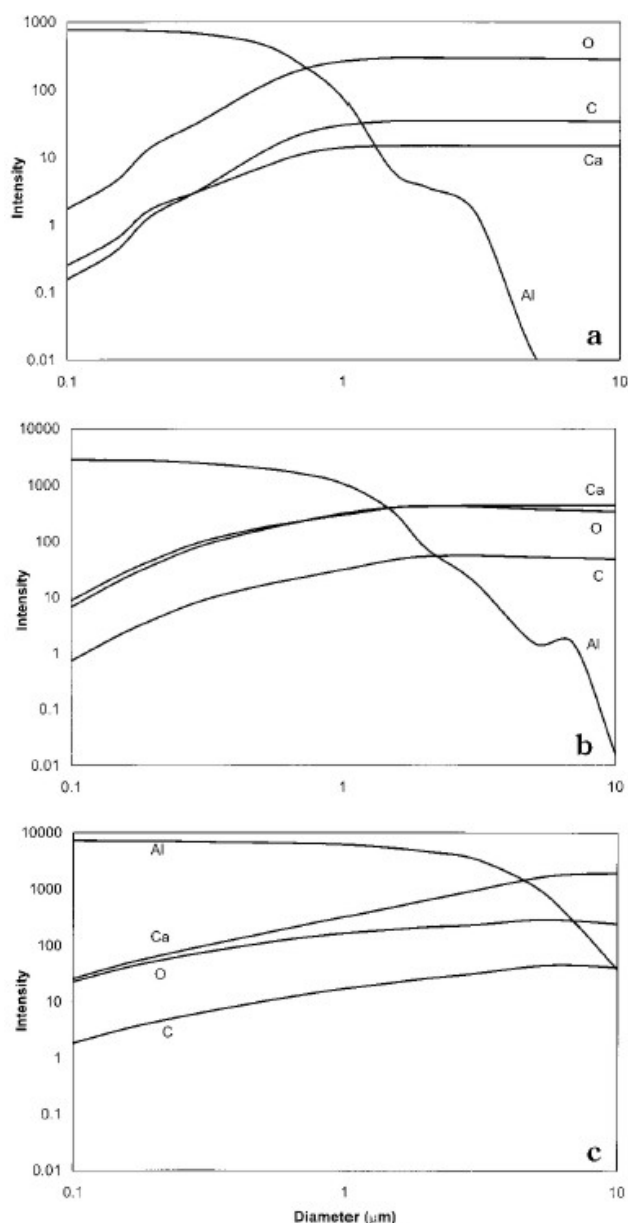


Figure 19 : Intensités simulées de C, O, Ca et Al pour des particules de CaCO_3 déposées sur feuille d'aluminium à des tensions accélératrices de (a) 5 kV ; (b) 10 kV ; (c) 20 kV. [107]

- En dessous du micromètre, quelle que soit la tension accélératrice, plus le diamètre diminue, plus l'intensité de C, O et Ca diminue car le volume d'interaction est supérieur au volume de la particule. Lorsque le diamètre de la particule est de l'ordre de quelques dixièmes de micromètre, cette diminution est accrue car le diamètre du faisceau devient alors comparable au diamètre de la particule. Pour une source à filament de tungstène, à une tension accélératrice de 10 kV et pour un courant de sonde de 1 nA, le diamètre de

la sonde est estimée égale à 100 nm [89]. La taille limite de particule analysable est donc généralement estimée à 0,1 µm.

- Pour des tailles de particules supérieures au micromètre, les intensités respectives de C et O sont relativement constantes et du même ordre de grandeur à 5 et 10 kV. Le volume d'interaction est alors inférieur au volume de la particule. A 20 kV, elles sont plus faibles et continuent de croître. Le volume d'interaction est alors supérieur ou égal au volume de la particule, le volume de génération des rayons X est plus grand, leur absorption est plus forte et les rayons X émis sont moins intenses.

- Pour des tailles de particules comprises entre 0,1 et 0,2 µm, on observe l'effet inverse : les intensités de C et O à 10 et 20 kV sont plus fortes. Le volume d'interaction est supérieur au volume de la particule, les électrons sont transmis dans le substrat, certains sont rétrodiffusés vers la particule pour exciter ses éléments constitutifs. A 5 kV, le nombre d'électrons rétrodiffusés participant à l'excitation indirecte de la particule est plus petit.

- Dans tous les cas, plus le diamètre croît, plus le signal d'émission X du support diminue. De la même manière, la contribution du substrat diminue quand la tension accélératrice est abaissée.

Le Tableau 3 résume les effets de la tension accélératrice sur les intensités de C, O, Ca et Al en fonction de la taille des particules.

Tableau 3 : Choix de la tension accélératrice optimale pour l'analyse de C et O dans des particules de CaCO₃.

Tension accélératrice	5 kV	10 kV	20 kV
Contribution du support	Faible	Faible	Forte
Diamètre < 1 µm	Intensités C et O faibles	Intensités C et O élevées	Intensités C et O élevées
Diamètre > 1 µm	Intensités C et O élevées	Intensités C et O élevées	Intensités C et O faibles

En conclusion de cette étude, la tension accélératrice optimale pour la détection de C et O dans CaCO₃ est 10 kV. Cette valeur de 10 kV est un bon compromis puisqu'elle remplit les conditions de faible contribution spectrale du substrat et de grande sensibilité pour les éléments légers, tout en permettant l'excitation des raies K des éléments jusqu'au cuivre [89].

(iii) Les composés atmosphériques sensibles sont les composés azotés et soufrés tels que $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , H_2SO_4 , NaNO_3 , K_2SO_4 , KHSO_4 . Les particules de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium sont très volatiles et instables sous les conditions de vide de l'enceinte du métalliseur et de la chambre du microscope, ainsi que sous l'effet du bombardement électronique. Cette volatilisation a déjà lieu avant exposition sous le faisceau d'électrons. En effet, à la fin du prélèvement, les membranes de collection des aérosols sont généralement stockées dans un dessiccateur en attendant l'analyse. Pendant ce stockage une partie des espèces semi-volatiles est perdue.

La dégradation des composés sensibles sous le faisceau électronique provient du stockage d'énergie thermique à l'intérieur de la particule. Cette accumulation d'énergie thermique entraîne une montée en température rapide jusqu'à la température de fusion, abaissée par les conditions de vide de la chambre de mesure, qui provoque une perte de matière par évaporation. Lorsque le temps d'exposition s'allonge, les intensités des raies caractéristiques des espèces volatiles diminuent. En effet, si une fusion locale et une évaporation partielle de matière se produisent, la profondeur de génération des rayons X est accrue, l'absorption augmente et les intensités décroissent. L'effet de cette perte de matière est par exemple visible (Figure 20) dans le cas d'une particule atmosphérique probablement d'origine biogénique de diamètre $1,5 \mu\text{m}$ déposée sur une feuille d'aluminium [93].

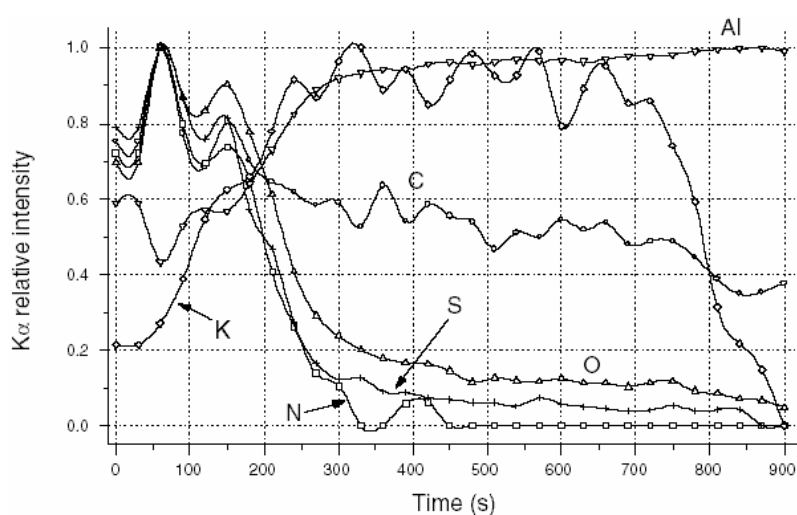


Figure 20 : Intensités élémentaires normalisées mesurées toutes les 20 s, sans interruption de l'acquisition du spectre, sous une tension d'accélération de 10 kV, un courant de sonde de 1 nA et à température ambiante. [93]

Comme la zone de température la plus élevée est localisée à proximité immédiate du point d'impact du faisceau électronique, la conductivité thermique de la particule est cruciale pour évacuer la chaleur. Une étude montre que des particules de sulfate de potassium non métallisées, de diamètre moyen égal à $0,4\ \mu\text{m}$, déposées sur une membrane en polycarbonate préalablement métallisée soit à l'or, au chrome ou au carbone, sont entièrement détruites au bout de 200 s, quelle que soit la métallisation du substrat pratiquée, sous une tension d'accélération de 7 kV et un courant de sonde de 0,7 nA [108]. La particule subit une perte en SO_x décelable par l'augmentation du rapport d'intensités K/S. Les signes de détérioration sont visibles dès les premières secondes d'analyse. La métallisation des particules à l'or, déposées sur un substrat préalablement recouvert lui-même d'une fine couche d'or, très bon conducteur électrique, forme un enrobage métallique des particules qui semble les protéger de la thermo-dégradation. Mais les raies M de l'or recouvrent alors les raies K du soufre, ce qui compromet l'analyse quantitative.

Des particules de sulfate d'ammonium déposées sur une feuille d'aluminium sont analysées sous une tension accélératrice de 10 kV et un courant de sonde de 0,5 nA [109] (Figure 21).

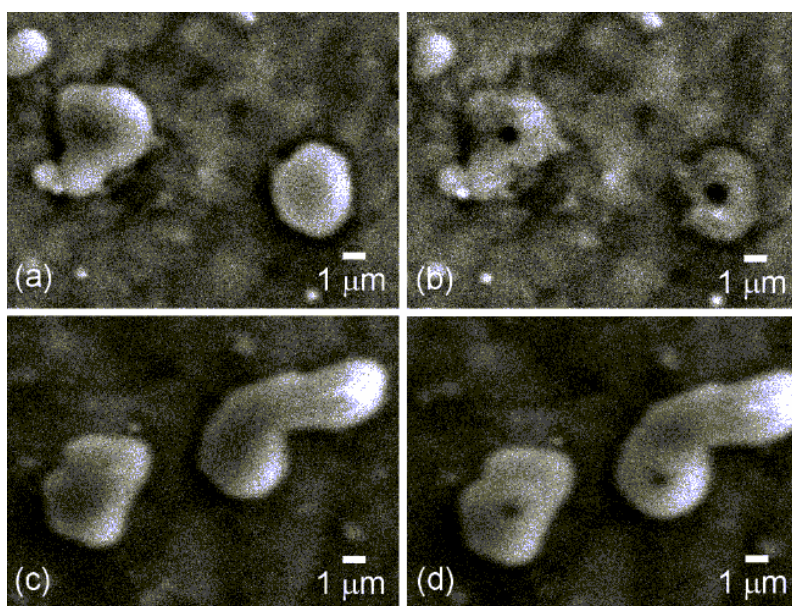


Figure 21 : Dégradation de particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ observées en mode SE à température ambiante (a) au bout de 5 s ; (b) au bout de 10 s et à -193°C (c) au bout de 10 s ; (d) au bout de 20 s. [109]

A température ambiante, les particules se décomposent très vite (Figure 21 (a) et (b)). Par contre, à -193°C , la détérioration est considérablement réduite (Figure 21 (c) et (d)), Sous l'effet de l'échauffement, un point noir est visible à la fin de l'analyse au niveau de l'impact du faisceau électronique (Figure 21 (b) et (d)). Dans tous les cas, pour des diamètres inférieurs à $0,3\ \mu\text{m}$, les particules sont rapidement évaporées. Des particules de composés sensibles sont donc analysables jusqu'à $0,3\ \mu\text{m}$ de diamètre. L'utilisation d'une platine refroidie à l'azote liquide ne résout donc pas entièrement le problème : l'accumulation d'énergie thermique est plus lente, et la dégradation est au mieux retardée. Un balayage de la surface de la particule plutôt qu'en mode ponctuel pourrait certainement réduire encore la thermo-dégradation.

(iv) Le choix du temps d'acquisition résulte d'un compromis entre l'accumulation d'un nombre statistiquement suffisant de coups pour les éléments légers et la minimisation de la détérioration des composés sensibles. Les temps d'acquisition généralement rencontrés varient de 10 à 30 s selon la fragilité du matériau particulaire. Plus le courant de sonde est élevé, plus le taux de comptage est grand, mais plus la résolution de l'image se dégrade par élargissement du faisceau électronique. Des valeurs de courant de sonde entre 0,5 et 1 nA sont utilisées dans la majorité des études publiées, pour assurer que l'image électronique soit de bonne résolution, tout en ayant un signal d'émission X suffisamment intense et une détérioration des composés sensibles réduite.

4. De l'analyse qualitative à l'analyse quantitative

Historiquement, la caractérisation par MEB-EDS ne renseignait pas sur les éléments en dessous du sodium dans la classification périodique. Les particules étaient prélevées sur des membranes en polycarbonate, de contribution spectrale alors invisible. L'information, essentiellement qualitative, était généralement synthétisée sous forme de tri des particules en différentes classes, selon les associations d'éléments majeurs. Une classe de particules dénommée par exemple « Na-rich » pouvait désigner indifféremment le nitrate de sodium ou le carbonate de sodium. La détection de tous les éléments présents, hormis l'hydrogène, a permis d'étendre théoriquement le champ d'investigation de la technique MEB-EDS à la spéciation indirecte, sous réserve bien entendu de corriger les effets de matrice et de géométrie.

4.1. Procédures de corrections quantitatives

La quantification consiste à établir une relation entre l'intensité du signal X émis par l'élément et sa concentration. Dans un échantillon MPP, les intensités élémentaires sont seulement grossièrement proportionnelles aux concentrations élémentaires, car elles sont significativement affectées par les effets de matrice. Plusieurs procédures de corrections quantitatives ont été élaborées. Elles sont décrites ci-après, de la plus simple à la plus avancée : (i) la première approximation quantitative de Castaing, (ii) la méthode de correction ZAF, (iii) le rapport pic sur fond, (iv) la méthode « ZAF-particule » et (v) la quantification inverse par les simulations de Monte Carlo.

(i) Les concentrations élémentaires dites apparentes sont déterminées à partir des intensités relativement aux standards, selon la première approximation de Castaing :

$$C_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} \cdot C_{(i)} = k_i \cdot C_{(i)}$$

Où C_i et $C_{(i)}$ sont les concentrations massiques de l'élément i respectivement dans l'échantillon inconnu et dans le standard.

Ces concentrations apparentes sont ensuite normalisées selon la relation :

$$C_i^N = \frac{C_i}{\sum C_i}$$

Cette méthode, que l'on appellera « Castaing normalisée », n'inclut aucune correction de différences de composition de matrice, ni de différences de conditions opératoires entre l'échantillon inconnu et le standard. Dans le montage de la grille MET [23], une simple normalisation des concentrations apparentes, obtenues à partir de la première approximation de Castaing, en excluant la contribution du cuivre, est pratiquée. La différence entre concentration apparente et concentration nominale est la plus faible pour des particules ayant un diamètre d'environ 1 µm. Cette méthode est par conséquent jugée semi-quantitative avec une justesse de l'ordre de 15%, incluant les éléments légers, pour des particules dans la gamme de tailles 0,1-2,5 µm.

(ii) Pour prendre en compte les différences de composition de matrice et de conditions opératoires entre l'échantillon inconnu et le standard, on utilise la correction ZAF, dont l'expression la plus communément employée est :

$$C_i = ZAF_i \cdot k_i \cdot C_{(i)}$$

Où ZAF_i est le facteur correctif des effets de matrice (« Z » pour le numéro atomique, « A » pour l'absorption et « F » pour la fluorescence X) pour l'élément i .

La méthode de quantification conventionnelle par la correction ZAF a été développée pour les échantillons massifs plans polis (MPP). Pour des particules de tailles comprises entre 0,1 et 20 µm, des corrections des effets de géométrie, qui influent sur la génération et l'émergence des rayons X, sont nécessaires [89]. La normalisation des concentrations élémentaires calculées après application d'une correction ZAF classique est une méthode traditionnellement employée [54, 59, 84] dans le cas des particules. La normalisation des résultats suppose néanmoins que tous les éléments présents sont analysés. L'oxygène peut éventuellement être déduit par stœchiométrie. Par ailleurs, la normalisation des résultats ZAF fait l'hypothèse que les effets de masse sont similaires pour tous les éléments. Cette hypothèse est valide uniquement dans le cas où les raies utilisées pour la quantification sont proches en énergies. La diminution d'intensité en fonction de la taille de la particule est alors pratiquement la même pour tous les éléments considérés, comme le suggère la Figure 18. Cependant, la méthode « ZAF normalisée » fait également l'hypothèse, rarement atteinte pour les éléments légers, que les effets d'absorption subis par les rayons X dans la particule sont similaires à ceux subis dans un échantillon MPP. Les concentrations des éléments légers sont donc généralement surestimées par sur-corrrection de l'absorption, car les intensités mesurées pour les particules sont souvent supérieures à celles mesurées pour un échantillon MPP

par réduction du trajet d'absorption. Le fait de normaliser entraîne que les concentrations des éléments mi-lourds et lourds sont sous-estimées. En pratique, la normalisation des résultats ZAF n'est fiable que si toutes les raies caractéristiques utilisées pour la quantification élémentaire ont des énergies supérieures à 4 keV.

(iii) Le rapport pic sur fond est une méthode sans étalon qui suppose qu'à une énergie donnée, la distribution spatiale de l'émission caractéristique est identique à celle de l'émission continue. Par conséquent, les effets de géométrie sur les intensités mesurées sont les mêmes pour l'émission caractéristique et pour l'émission continue. Le rapport des intensités correspondantes annule donc ces effets de géométrie. Pour une particule, le rapport pic sur fond, dans une fenêtre d'énergie donnée, est alors approximativement égal au rapport pic sur fond pour un échantillon MPP de même composition :

$$\left(\frac{I_{\text{nette}}}{I_{\text{bruit}}} \right)_{\text{particule}} = \left(\frac{I_{\text{nette}}}{I_{\text{bruit}}} \right)_{\text{bulk}}$$

En pratique, cette méthode n'est valide que pour des particules de tailles supérieures à 1 μm . Pour des particules plus petites, la contribution du fond continu provenant du substrat se superpose au fond continu généré dans la particule. Il faut alors théoriquement que le substrat présente un numéro atomique proche du numéro atomique moyen de la particule pour que l'influence du fond continu provenant du support ne nécessite pas d'être corrigée. De plus, des temps de comptage relativement longs (de l'ordre de 200 s) doivent être employés pour déterminer de manière statistiquement représentative l'intensité du fond continu. Une méthode de quantification sans étalon basée sur les rapports pic sur fond a été validée pour des microsphères de verre, de diamètres compris entre 1 et 20 μm , en utilisant un programme dénommé MULTI [110, 111]. La fiabilité de cette méthode est néanmoins conditionnée par le positionnement du faisceau électronique sur le côté de la particule, c'est-à-dire face au détecteur X pour minimiser l'effet d'absorption.

(iv) Dans la méthode de correction d'Armstrong–Buseck (1985) [112, 113], autrement appelée « ZAF-particule », l'intensité émise est corrigée des effets de masse et d'absorption déterminés à partir des valeurs obtenues pour des échantillons massifs de même composition et en utilisant des expressions analytiques pour définir les limites géométriques de la particule. Il s'agit donc d'une méthode de quantification avec étalons et avec modélisation géométrique de la particule. Pour corriger les effets de géométrie, cette procédure de correction nécessite de définir les limites physiques de la particule

en modélisant sa géométrie à partir de formes géométriques idéales (sphériques, hémisphériques ou parallélépipédiques), et de calculer les effets de matrice dans ce volume. La génération de rayons X est calculée en tenant compte de la perte de génération des rayons X par rétrodiffusion électronique, diffusion électronique latérale et transmission électronique par le fond de la particule. Pour l'absorption des rayons X, les limites d'intégration du parcours sont égales aux limites géométriques. La fluorescence des rayons X est calculée d'après la probabilité de fluorescence secondaire en un point donné de la particule. Dans cette méthode, les corrections d'absorption étant importantes pour les éléments légers, lorsque le numéro atomique du substrat est différent du numéro atomique moyen de la particule, la correction de diffusion latérale n'est valable que si le volume d'interaction est inférieur au volume de la particule.

Les simulations de Monte Carlo sont capables de décrire les interactions électrons-matière [101]. Elles sont largement utilisées en microanalyse X pour simuler les trajectoires électroniques, la production et l'absorption de rayons X. Elles servent principalement à trouver les conditions instrumentales optimales d'analyse, à évaluer les procédures de correction des effets de matrice et à calculer des paramètres physiques fondamentaux. La méthode de Monte Carlo est une technique mathématique basée sur la génération de nombres aléatoires. Pour chaque électron, il existe une succession d'événements de diffusion de telle sorte que sa trajectoire est unique. Pour simuler les interactions électrons-particule, la méthode de Monte Carlo utilise les probabilités que certains événements se produisent et génère des nombres aléatoires pour décider du déclenchement de ces événements le long de la trajectoire électronique. Le code de calcul Monte Carlo utilisé ici repose sur un modèle de diffusion simple, simulant les trajectoires électroniques l'une après l'autre. La première interaction se produit en général à une profondeur de 1 à 10 nm. Cet événement de diffusion peut être de type élastique ou inélastique. Une diffusion élastique se produit lorsque l'attraction (ou la répulsion) coulombienne entre un électron incident négativement chargé et un noyau atomique positivement chargé (ou un électron atomique négativement chargé) dévie l'électron incident d'un grand angle de déflexion. La trajectoire électronique est déviée pratiquement sans perte d'énergie. Une diffusion inélastique se produit par éjection d'un électron d'une couche interne, qui porte l'atome dans un état ionisé instable avec retour instantané à l'état fondamental. La différence d'énergie est restituée soit par l'émission d'un rayon X caractéristique, soit par l'émission d'un électron Auger. Un autre type de diffusion inélastique peut avoir lieu lorsque la collision d'un électron incident avec un

électron de la bande de valence génère un électron dit secondaire. Dans les deux cas, à la fois l'énergie et la trajectoire (déviation d'un angle compris entre 0 et 5°) de l'électron incident sont modifiées. Une deuxième interaction a lieu, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'électron perde toute son énergie et se mette à l'équilibre thermique, ou jusqu'à ce qu'il s'échappe de la matière. Pour être statistiquement valide, la simulation d'un grand nombre de trajectoires électroniques est nécessaire.

(v) Un programme de quantification sans étalon, modifié à partir du code CASINO, acronyme de « monte CARlo Simulation of electroN trajectory in sOlids », développé par Hovington et al. [114-116] et initialement conçu pour décrire les interactions entre un faisceau électronique de basse énergie et un échantillon métallique plan massif comportant des inclusions sphériques, a été modifié par Ro et al. [40, 107, 117] pour simuler les interactions électrons-matière pour des particules de géométries idéalisées (sphériques, hémisphériques, parallélépipédiques) déposées sur un support plan et calculer la génération du signal d'émission X. Une méthodologie analytique a été développée pour extraire des informations moléculaires à partir des compositions élémentaires calculées [99]. Les étapes de la procédure de quantification sont résumées sur la Figure 22.

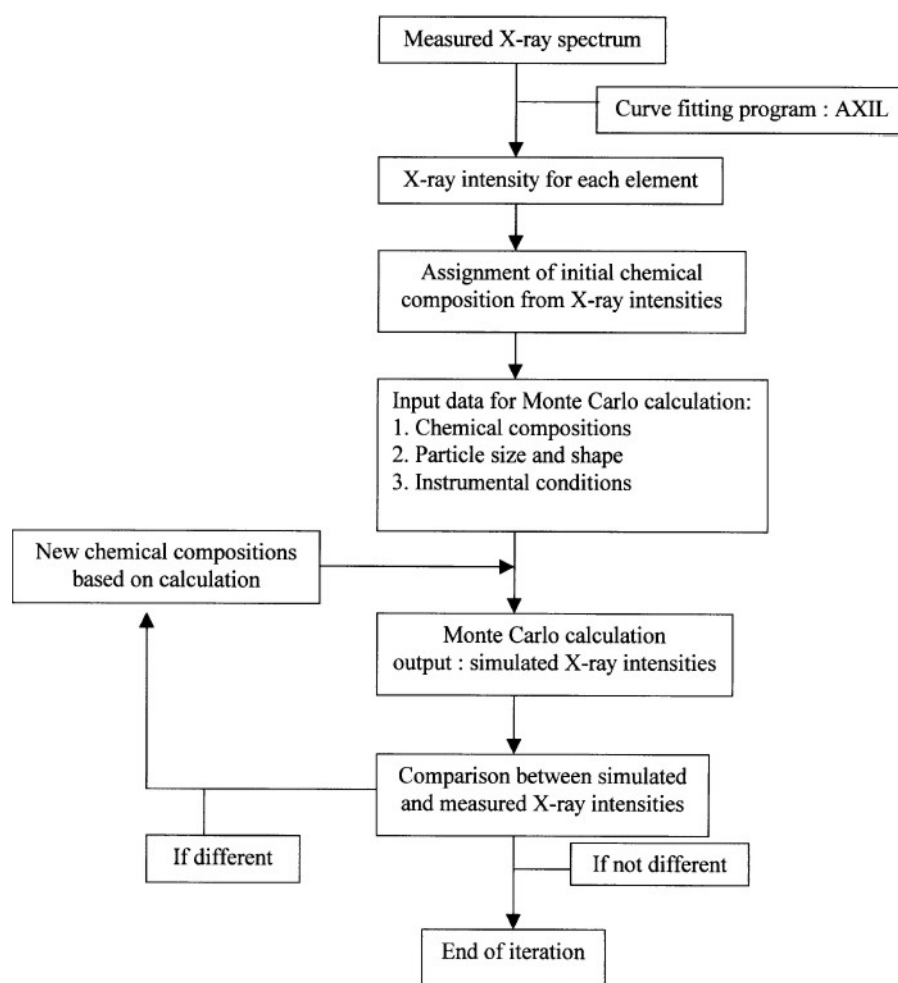


Figure 22 : Etapes de la procédure de quantification. [99]

La quantification par la méthode de Monte Carlo requiert la détection de tous les éléments présents (hormis l'hydrogène, élément indétectable). La particule et le support sur lequel elle repose doivent être de compositions homogènes. Le spectre mesuré est traité par le programme de déconvolution AXIL [91] qui fournit des intensités élémentaires nettes. Une composition initiale dérivée des intensités relatives est prise en première approximation. Les données d'entrée du programme de quantification sont les intensités élémentaires mesurées, la densité de la particule, estimée à partir de la composition initiale, la taille et la forme de la particule, estimées à partir de la projection 2D de la particule, et les conditions d'excitation, à savoir la tension accélératrice et le courant de sonde. Les données de sortie du programme de calcul sont les intensités simulées. Si l'écart entre intensités mesurées et intensités simulées est significatif, une nouvelle composition élémentaire est calculée et réintroduite en donnée d'entrée. A l'étape (k+1), la concentration de l'élément i est calculée comme suit :

$$C_i^{(k+1)} = \frac{C_i^{(k)} I_{i,\text{meas}}}{I_{i,\text{sim}}^{(k)} \sum_{j=1}^n C_j^{(k)} I_{j,\text{meas}} / I_{j,\text{sim}}^{(k)}}$$

Où n est le nombre d'éléments dans la particule.

Par approximations successives, l'écart entre intensités mesurées et intensités simulées diminue à chaque boucle itérative. La vitesse de convergence du calcul dépend du nombre de trajectoires électroniques à simuler et du nombre de variables d'entrée (nombre d'éléments détectés).

Li et al. [118] ont testé l'effet de la forme de la particule sur la qualité d'ajustement des rapports d'intensités inter-élémentaires expérimentaux avec les rapports calculés à partir des intensités simulées par le programme CASINO modifié. Ils ont conclu que le code de calcul était très sensible à la forme et à la densité de la particule introduites comme données d'entrée (Figure 23 (a)). Aucune différence significative pour des diamètres de sonde fixés à 10 nm, 100 nm et 200 nm sur le rapport des intensités inter-élémentaires n'a été observée. Les effets de géométrie simulés sont parfaitement en accord avec les observations expérimentales (Figure 23 (b)).

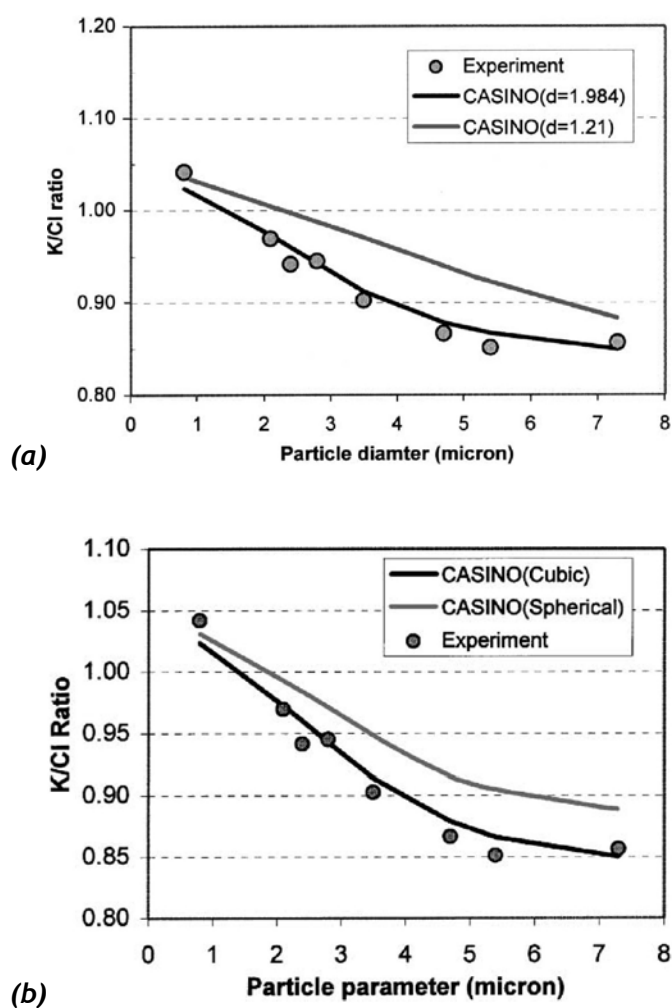


Figure 23 : Influence (a) de la densité et (b) du modèle géométrique retenus pour des particules de KCl sur les intensités élémentaires simulées. [118]

A des fins de évaluation de la procédure quantitative, des particules modèles déposées sur une feuille d'aluminium [109, 117, 119] ou sur une feuille d'argent [99] ont été étudiées. Les particules modèles sont préparées comme suit. Les poudres sont broyées dans un mortier en agate pour réduire la granulométrie des particules entre 0,5 et 5 μm . Les particules sont mises en suspension dans de l'eau distillée si les composés sont insolubles ou, pour les composés solubles dans l'eau tels que les nitrates et les sulfates, sont resuspendues dans du n-hexane, molécule apolaire, choisie pour ces propriétés inertes. La suspension est agitée dans un bain à ultrasons pour casser les agrégats et disperser les particules. Une goutte de 10 μL est ensuite déposée sur le substrat et séchée à l'air. Dix à vingt particules de chaque composé (CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , NaCl , KNO_3 , Fe_2O_3 , BaSO_4 , NH_4NO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sont analysées manuellement, dans des conditions instrumentales d'analyse optimisées, à savoir sans métallisation, à une tension

accélératrice de 10 kV et un courant de sonde de 0,5 nA pendant 10 à 20 s. Il est à noter que l'échantillon est fixé sur une platine cryogénique. Sur l'ensemble des composés étudiés, 3 à 12% d'erreur relative a été obtenue en moyenne.

4.2. Hétérogénéité structurale des particules

Des réactions chimiques partielles entre des composés adsorbés et les particules confèrent à l'aérosol atmosphérique une hétérogénéité structurale. Par exemple, lors du processus de vieillissement du sel marin, le chlorure de sodium partiellement réagi peut être enrobé de nitrate de sodium [42, 52]. Le programme CASINO a également été modifié pour étendre son applicabilité au cas de particules hétérogènes. Le modèle d'hétérogénéité structurale est défini pour des particules ayant des géométries idéales (de forme sphérique, hémisphérique ou parallélépipédique) recouvertes d'une couche d'épaisseur variable et de composition chimique différente (Figure 24). Chaque région du système doit être de composition homogène. La position et l'énergie de l'électron à chaque événement de diffusion sont enregistrées tout au long de la trajectoire électronique. Ces informations, sauvegardées pour toutes les trajectoires électroniques simulées, servent au calcul de la production et de l'absorption des rayons X. La distance parcourue entre deux collisions entre un électron primaire et un électron de valence ou un électron interne est donnée, dans un matériau de composition homogène, par la relation : $L = -\lambda \ln R$, où λ est le libre parcours moyen et R un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Quand les électrons traversent des régions chimiques différentes, la valeur de L doit être recalculée en prenant en compte les changements de phases. Par exemple, la trajectoire électronique entre deux événements de diffusion représentée sur la Figure 24 traverse quatre régions distinctes : le noyau de la particule, la pellicule qui l'entoure, le vide de la chambre du microscope et le substrat.

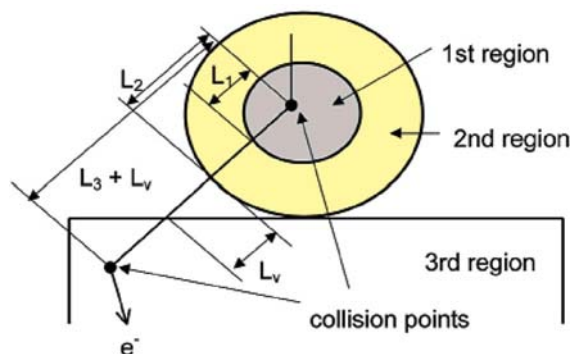


Figure 24 : Correction du trajet moyen parcouru par l'électron. [40]

Quand les rayons X générés traversent la particule et/ou le substrat en direction du détecteur, ils sont absorbés par la matrice selon la loi de Beer-Lambert. Pour calculer l'atténuation subie par les rayons X, les coefficients d'absorption de masse des rayons X dans la matrice considérée, la densité du matériau et la distance parcourue par les rayons X sont requis. Le calcul du trajet d'absorption des rayons X doit tenir compte de la géométrie de la particule. Dépendant du point de production du rayon X, six cas différents se présentent qui doivent être traités séparément (Figure 25). Le calcul des longueurs individuelles parcourues par les rayons X dans les régions distinctes traversées permet de simuler correctement l'absorption par la matrice.

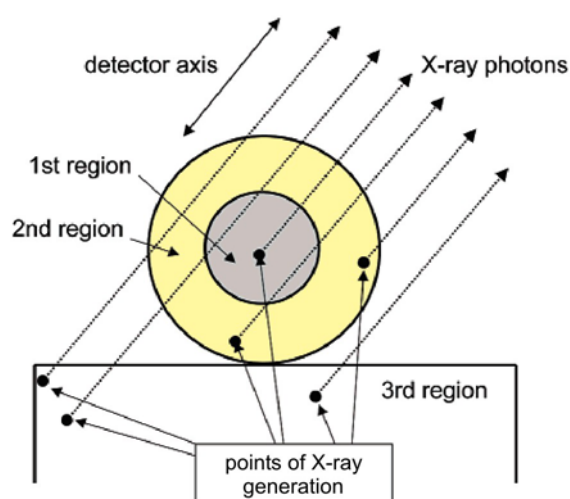


Figure 25 : Correction de l'absorption subie par les rayons X. [40]

La profondeur d'échantillon sondée variant avec la tension accélératrice, il est possible d'analyser préférentiellement la surface ou le cœur d'une particule. La méthode de l'énergie variable est employée pour explorer l'hétérogénéité structurale de composition d'une particule. Cette méthode est basée sur l'utilisation de différentes énergies primaires afin d'analyser différentes régions de la particule (Figure 26). A une tension d'accélération de 5 kV, le volume sondé est essentiellement localisé en surface de la particule. A 15 ou 20 kV on sonde plus en profondeur (au cœur de la particule). Lorsque la tension d'accélération augmente, les intensités des éléments constitutifs de la surface diminuent et celles des éléments constitutifs du noyau augmentent. Si la particule est de composition homogène, alors les concentrations élémentaires calculées avec correction des effets de géométrie seront les mêmes à toutes les énergies primaires. Si la particule est hétérogène, alors les éléments constitutifs de la surface seront plus concentrés à 5 kV.

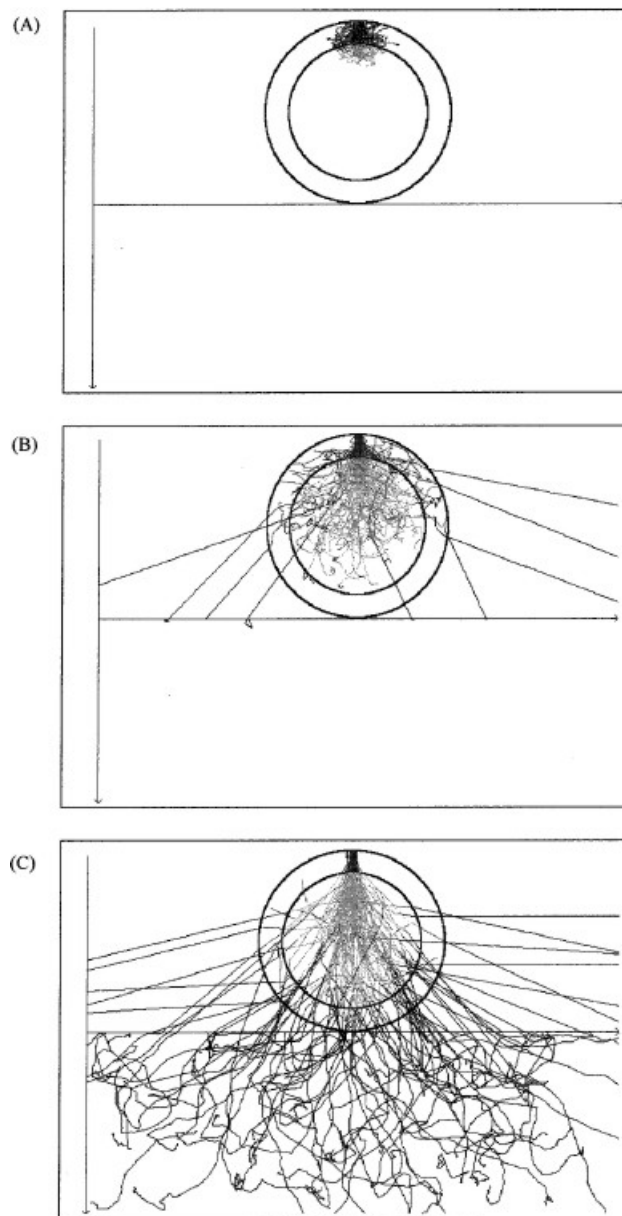


Figure 26 : Trajectoires électroniques simulées dans une particule structurellement hétérogène constituée d'un noyau de CaCO_3 de diamètre $1,75 \mu\text{m}$ enrobé d'une couche de CaSO_4 d'épaisseur $0,25 \mu\text{m}$ à une tension accélératrice de (A) 5 kV ; (B) 10 kV ; (C) 20 kV. [120]

Ro et al. [120] ont testé la faisabilité de la méthode de l'énergie variable pour étudier l'hétérogénéité structurale de particules générées en laboratoire. Cinq particules de CaCO_3 , qui ont partiellement réagi sous exposition à des vapeurs d'acide sulfurique pour former du CaSO_4 en surface sont analysées. La Figure 27 représente les spectres obtenus à différentes tensions d'accélération pour une particule hétérogène, constituée d'un noyau de CaCO_3 recouvert d'une enveloppe de CaSO_4 , déposée sur un substrat en

silicium. Elle illustre l'influence de l'hétérogénéité structurale sur la détection de l'émission X caractéristique.

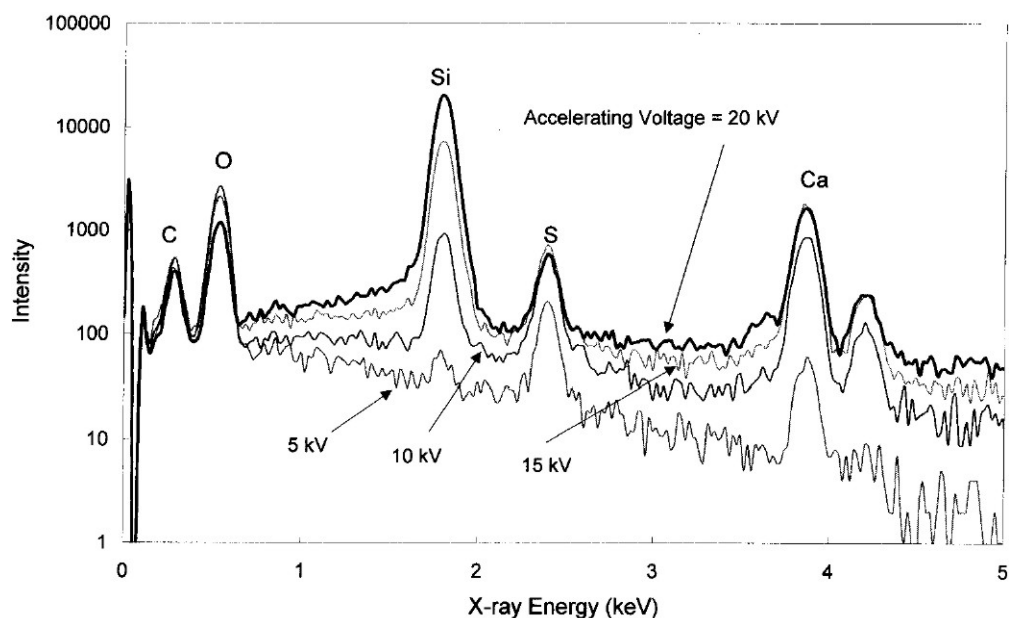


Figure 27 : Spectres d'une particule hétérogène de $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ de diamètre $1,5 \mu\text{m}$ obtenus en employant la méthode de l'énergie variable. [120]

L'hétérogénéité structurale étant mise en évidence par la méthode de l'énergie variable, il est intéressant d'estimer l'épaisseur de l'enrobage. Cette valeur est obtenue par tâtonnement par comparaison des intensités élémentaires simulées pour une épaisseur d'enrobage donnée avec les intensités élémentaires mesurées. Cette méthode a été testée avec succès sur des billes de quartz métallisées quatre fois au carbone [120].

A l'issue de cet état de l'art de l'analyse individuelle des particules atmosphériques par MEB-EDS, plusieurs champs d'investigation qui n'ont pas, à notre connaissance, encore été explorés intensivement se dégagent. En premier lieu, la recherche de substrats de collection, appropriés notamment à l'analyse des éléments légers et à la détection automatique des particules, sera entreprise (Chapitre 2). Par ailleurs, nous avons vu qu'un programme de quantification par les simulations de Monte Carlo [40], mis à notre disposition par l'Université d'Anvers, permettrait de calculer les concentrations des éléments présents dans des particules modèles de tailles comprises entre $0,3$ et $10 \mu\text{m}$, avec une erreur relative de 3 à 12%. Nous entreprendrons de valider ces résultats en mode automatique, par analyse de plusieurs centaines de particules « modèles » de

composés purs de synthèse, de diamètres allant de 0,1 à 10 μm , déposées sur le support de collection retenu à l'issue de la première étude (Chapitre 3). Enfin, la méthodologie développée sera appliquée à l'étude de particules environnementales de plus en plus complexes. Il s'agira, dans un premier temps, d'évaluer la procédure de quantification sur un composé modèle d'aluminosilicate, constitué de 9 éléments. Dans un deuxième temps, les résultats quantitatifs obtenus par analyse individuelle d'un échantillon de poussières urbaines seront confrontés à ceux obtenus par des techniques d'analyse globale (Chapitre 4).

***Chapitre 2 : Etude comparative
de cinq supports de collection
pour l'analyse individuelle de
particules par MEB-EDS en mode
automatique***

1. Critères de sélection du support en mode automatique

Les particules sont dispersées à la surface d'un substrat qu'il convient de sélectionner selon des critères généraux propres à l'analyse en MEB-EDS et des critères spécifiques à l'automatisation de l'analyse. Le choix du support approprié résulte donc d'un compromis entre tous ces critères de sélection. Il fait partie intégrante de l'optimisation des conditions expérimentales pour l'analyse individuelle des particules par MEB-EDS en mode automatique, car le support intervient à la fois au niveau de la faisabilité de l'analyse automatique d'images et de celle de l'analyse de données spectrales.

De manière générale en microscopie électronique à balayage sous vide poussé, l'échantillon doit être électriquement conducteur pour permettre l'écoulement des charges. Cette condition est d'autant plus primordiale en analyse automatique que toute déformation d'image provoquée par des effets de charge rend les mesures caduques au niveau de l'analyse morphologique. Ceci est par exemple illustré par la Figure 28 sur laquelle l'agrégat se situant en bas à gauche du champ est assimilé sur l'image binaire à deux particules distinctes, suite à une déformation de l'image due aux effets de charge.

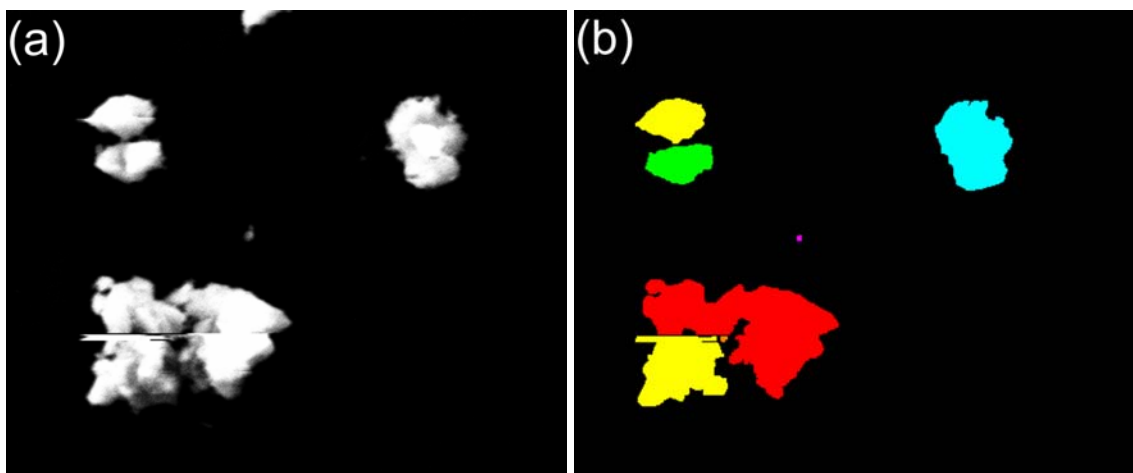


Figure 28 : Effet de la déformation d'image due aux effets de charge sur l'analyse d'image de particules (a) image en mode BSE et (b) image binarisée.

Si l'échantillon n'est pas électriquement conducteur par nature, il est métallisé par dépôt d'une fine couche de carbone (typiquement 20 nm). L'analyse du carbone présent au sein de la particule est donc compromise en raison de l'interférence du signal du

carbone de métallisation superposé à celui de la particule. Les raies caractéristiques de la particule, en particulier celles des éléments de faibles numéros atomiques, parmi lesquels le carbone, l'azote et l'oxygène, subissent une atténuation supplémentaire en traversant la couche de métallisation. Il est donc préférable de ne pas avoir recours à la métallisation des échantillons, en déposant les particules directement sur un support conducteur. Dans le cas particulier des microparticules, c'est le support qui reçoit la majeure partie du flux d'électrons, en raison de la diffusion électronique latérale et de la transmission. Bien que limitantes sur de nombreux aspects, les tailles micrométriques des particules permettent en même temps de ne pas avoir à métalliser l'échantillon lorsqu'il est déposé sur un support conducteur. Aucun effet de charge ne se produit pour des particules faiblement conductrices, voire isolantes, si le temps de balayage n'est pas trop long. Bien entendu, ceci est valable à condition que les particules aient un bon contact avec le support. Le mode de prélèvement des aérosols atmosphériques par impaction en cascade assure en général une adhésion suffisante des particules au support.

En mode automatique, le support doit satisfaire deux critères primordiaux supplémentaires :

- il doit faciliter la reconnaissance des particules par traitement automatique d'image ;
- il doit perturber le moins possible l'analyse de données spectrales pour espérer une quantification fiable.

(i) L'analyse d'image est possible s'il existe un contraste suffisant entre le support et les particules, pour pouvoir détecter automatiquement les particules. La faisabilité de l'analyse automatique d'images est dictée par le contraste en niveaux de gris entre les particules et le support, qui est soit de type chimique en mode électrons rétrodiffusés (BSE), soit de type topographique en mode électrons secondaires (SE), ou bien un mélange des deux informations par mixage des signaux SE et BSE [23]. Pour assurer une détection automatique des particules en mode BSE, un support de numéro atomique moyen sensiblement différent de celui de l'échantillon est requis. La structure topographique du support détermine quant à elle la faisabilité de la détection automatique des particules en mode SE. La rugosité du support influe en particulier sur la limite de détection en taille des particules. En règle générale, le support doit présenter une surface parfaitement lisse. C'est pourquoi les substrats fibreux communément utilisés pour le prélèvement des aérosols atmosphériques (filtres en Téflon[®], en fibres de

verre, en nitrate de cellulose ou acétate de cellulose) sont incompatibles avec la détection automatique des particules qui sont piégées en profondeur dans les anfractuosités du support [121]. Leur utilisation implique donc une séparation des particules du filtre, leur transfert et leur dispersion sur un support de surface plane, ce qui est délicat à mettre en œuvre lorsque l'on souhaite garder une représentativité granulométrique de l'échantillon.

(ii) Malgré un ajustement des conditions instrumentales destiné à limiter les effets de géométrie, la contribution du support est pratiquement inévitable au niveau spectral par diffusion électronique hors de la microparticule. Le support est directement (par les électrons incidents) et indirectement (par les électrons diffusés) excité et contribue au signal X détecté. Les raies caractéristiques des éléments du support sont superposées sur le spectre d'émission X à celles provenant de la particule. Ces interférences spectrales ne peuvent être directement soustraites des intensités observées car leurs amplitudes varient d'une particule à l'autre. Il faut donc choisir des substrats dont la composition élémentaire diffère de celle des particules, afin que leurs raies caractéristiques n'interfèrent pas. Il peut donc s'agir de supports dont les pics sont différenciables de ceux de la particule (le béryllium), ou alors de supports générant des interférences corrigibles, c'est-à-dire avec un recouvrement partiel (le bore sur le carbone) ou total mais déconvoluable grâce au rapport d'intensités des raies K/L ou L/M (l'argent sur le carbone), comme nous le verrons par la suite.

En considérant l'ensemble de ces critères de sélection du support de collection des particules, nous avons choisi d'étudier cinq supports, qui sont régulièrement cités dans la littérature, ou qui nous semblaient être prometteurs : la membrane en polycarbonate sans pore, le film ultramince de carbone monté sur grille MET, la feuille d'argent, la feuille d'aluminium et la section polie de bore. Il s'agira, dans la suite de ce chapitre, d'effectuer une étude comparative de ces cinq supports et de choisir celui qui sera le plus adapté à l'analyse individuelle de particules atmosphériques par MEB-EDS en mode automatique. Une telle évaluation des supports de collection pour l'analyse consécutive de particules individuelles par MEB-EDS a fait l'objet de quelques publications. Cette démarche comparative a notamment été entreprise dans des études menées sur des sections polies de béryllium, des feuilles métalliques d'aluminium et d'argent, des tranches de silicium semi-conducteur, des grilles de microscopie à transmission [22, 23, 93, 95, 96, 122]. En revanche, ces travaux ont généralement été peu axés sur leur

évaluation en mode automatique. Malgré des propriétés intrinsèques a priori toutes indiquées pour cet usage [89], le bore n'a, quant à lui, jamais fait l'objet d'une étude approfondie.

2. Propriétés des cinq supports testés

Les cinq supports de collection des aérosols atmosphériques étudiés ici sont disponibles dans le commerce, à l'exception de la section polie de bore, fabriquée spécialement au laboratoire. Les caractéristiques générales de ces supports sont discutées ci-après.

2.1. La membrane en polycarbonate sans pore

La membrane en polycarbonate poreuse de type Nuclepore[®] est d'utilisation très courante pour le prélèvement de particules atmosphériques par filtration totale. Cependant, en vue de réaliser des prélèvements multi-supports nécessaires à la présente étude comparative, nous avons opté pour un échantillonnage des aérosols atmosphériques par impaction en cascade, car les autres supports testés sont non poreux, donc non adaptés à la filtration totale. Les membranes en polycarbonate utilisées en impaction sont des disques de polycarbonate non poreux qui se fixent directement sur le plateau d'impaction à l'aide d'une bague de serrage. La seule précaution d'utilisation à prendre est de respecter le sens de pose : la face mate est rugueuse du point de vue microscopique, la face brillante est parfaitement lisse (Figure 29).

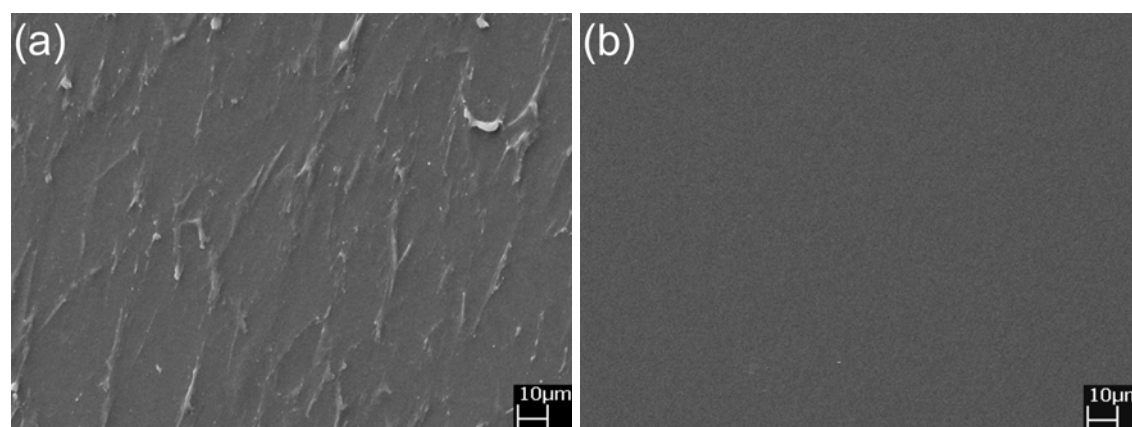


Figure 29 : Membrane en polycarbonate sans pore (a) côté rugueux et (b) côté lisse en mode SE.

2.2. Le film ultramine de carbone monté sur grille MET

L'usage de ce type de support est généralement réservé à l'observation par microscopie électronique à transmission (MET). Il s'agit de grilles de cuivre recouvertes d'un film carboné ultramine, d'épaisseur comprise entre 15 et 25 nm. Ce film est extrêmement fragile et sujet à déchirures lors de l'échantillonnage par impaction ou de sa manipulation (Figure 30).

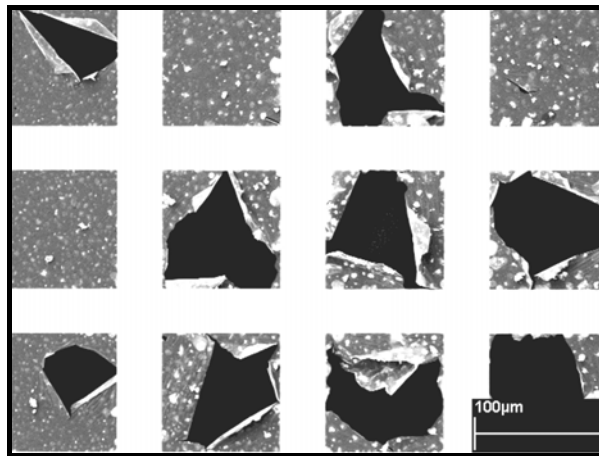


Figure 30 : Grille MET recouverte d'un film de carbone observé en mode SE endommagé lors d'un prélèvement par impaction.

Le type de substrat employé pour les besoins de notre étude est un modèle renforcé au Formvar (résine modifiée de polyvinyl acétate) qui rigidifie le film avec une épaisseur totale d'environ 40 à 60 nm. Une simple couche de polymère résiste mal sous l'échauffement dû au faisceau électronique. La superposition d'une couche de carbone sur le film Formvar garantit une plus grande tenue à l'échauffement (Figure 31). La combinaison des deux matériaux associe donc résistance mécanique et stabilité thermique.

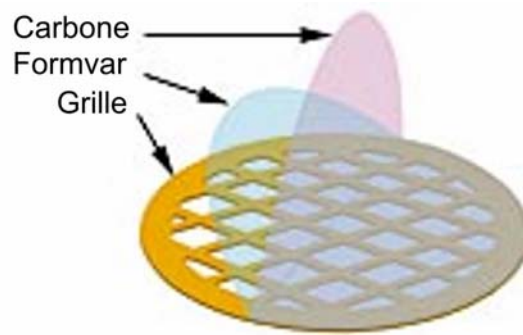


Figure 31 : Schéma d'une grille de cuivre plastifiée renforcée.
(Source : adapté du catalogue Pelco International)

Comme le film offre une résistance limitée, il est préférable de prélever au moyen d'un impacteur basse pression. Les très petites dimensions de la grille (3,05 mm de diamètre) ne facilitent pas sa préhension, possible seulement au moyen d'une pince de précision. Ce support est également très électrostatique. Pour maintenir les grilles en place tout en assurant leur récupération sans arrachage, une pastille adhésive double face repositionnable (c'est-à-dire faiblement collante) sert de support de fixation sur le plateau d'impaction pendant le prélèvement.

Les grilles comportent une face brillante qui correspond au côté carboné (de couleur noire si elles sont renforcées au Formvar, orange si elles sont recouvertes d'un film de carbone uniquement) et une face orange mate qui correspond au côté métallique. A l'échelle microscopique, les barres de cuivre sont relativement lisses au recto (film au-dessus) et granuleuses au verso (grille montée à l'envers).

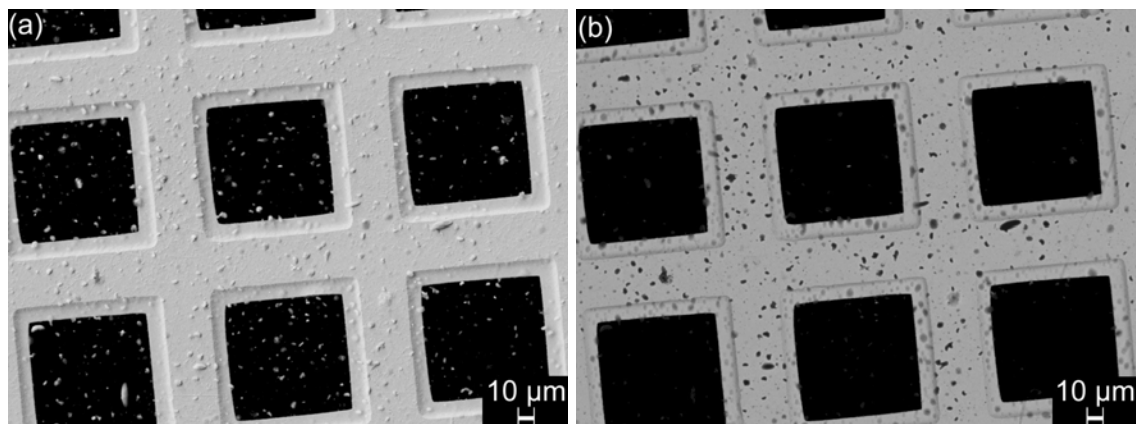


Figure 32 : Grille observée (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

Plus le nombre de barres par unité de longueur est grand, plus la grille sera résistante, mais moins les ouvertures seront larges, et plus la probabilité que les particules se situent sur les bords sera grande (Figure 32). Or les spectres d'émission X des particules proches des barreaux de cuivre sont fortement perturbés par le signal du cuivre et sont donc difficilement exploitables. Pour obtenir un bon compromis, nous avons choisi des grilles de 200 mesh (égal au nombre de traits par pouce : 1 pouce = 2,54 cm) qui ont des ouvertures de 97 μm de côté, soit 9400 μm^2 de surface. A titre indicatif, l'aire balayée à un grandissement usuel de x5000 représente 980 μm^2 . Etant donnée la perte de particules analysables impactées sur les barres (la surface utile s'apparente au pourcentage de transmission de la grille, à savoir 60%), des grilles doivent être placées sous plusieurs orifices d'impaction, préalablement repérés pour permettre de collecter suffisamment de matériau particulaire analysable.

La métallisation n'est pas nécessaire, contrairement aux membranes en polycarbonate, car la majeure partie des électrons diffusés par la particule sont transmis. Malgré les difficultés de montage de ce support qui demande beaucoup de minutie, nous verrons par la suite qu'il présente certains d'avantages.

2.3. La feuille d'argent

Pour préserver la feuille d'argent (Alfa Aesar, 150x150 mm, 0,025 mm d'épaisseur, pureté 99,9%) de l'oxydation, elle est stockée dans un sac scellé sous azote sec, à l'abri de la lumière.

Les deux faces de la feuille d'argent présentent de longues stries parallèles, probablement dues au procédé de fabrication (Figure 33).

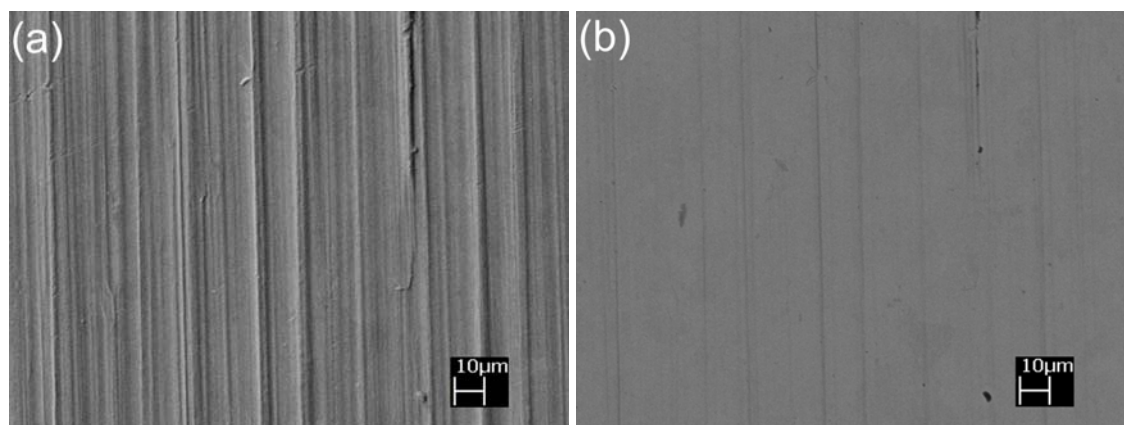


Figure 33 : Surface striée de la feuille d'argent (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

Comme constaté par d'autres auteurs [98], la rugosité limite la taille des particules analysables à 0,5 µm et rend difficile la détection automatique des particules, même en mode BSE (Figure 33).

En l'absence d'impureté détectable, il n'a pas été jugé utile de laver la feuille d'argent avant l'échantillonnage. Des morceaux de 1x1 cm sont fixés sur le plateau d'impaction à l'aide d'une pastille autocollante double face. La feuille d'argent est ensuite montée classiquement sur un plot de microscopie avec une pointe de laque d'argent sur les bords pour observation au MEB.

2.4. La feuille d'aluminium

Ce substrat est vendu sous forme de disques (Ecomesure, Ø25 mm, 0,2 mm d'épaisseur) qui se fixent directement sur le plateau d'impaction à l'aide d'une bague de serrage. La feuille d'aluminium est généralement préalablement graissée, pour éviter les phénomènes de rebond des particules et réentraînement dans le flux d'air circulant dans l'impacteur, lorsqu'elle est employée à des fins de mesures gravimétriques de poussières en suspension dans l'air ambiant. Pour des raisons évidentes d'interférences avec les éléments légers, nous ne suivons pas cette procédure de préparation.

Ces feuilles d'aluminium présentent une face brillante et une face mate. Les deux faces de la feuille apparaissent granuleuses et la face brillante présente en plus des stries, c'est pourquoi la face mate est utilisée (Figure 34).

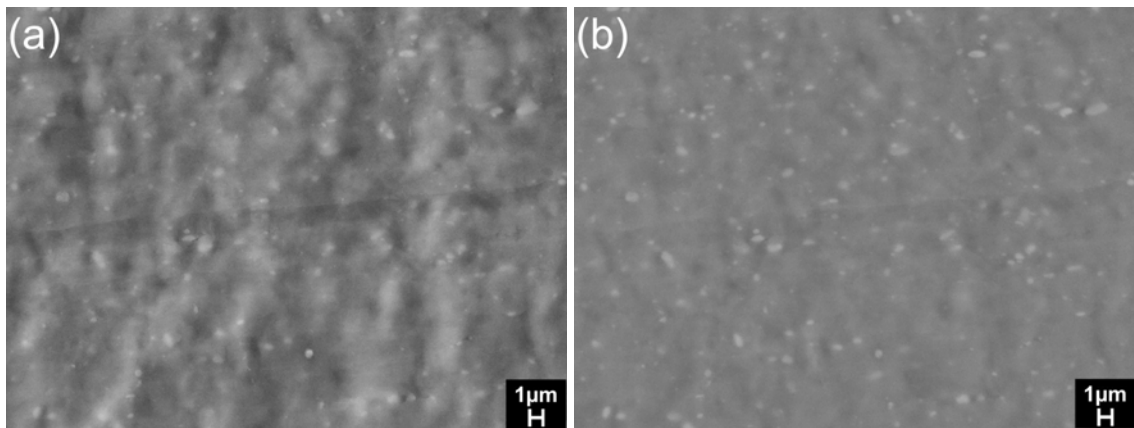


Figure 34 : Surface granuleuse de la feuille d'aluminium (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

On observe un important craquage de carbone à la surface de la feuille lors du balayage du faisceau électronique. Ce craquage est visible en mode SE uniquement (Figure 35), indiquant que le phénomène se produit en surface. Cela suggère la présence d'un film organique sur la feuille d'aluminium qu'il faudrait retirer par grillage de la feuille avant usage.

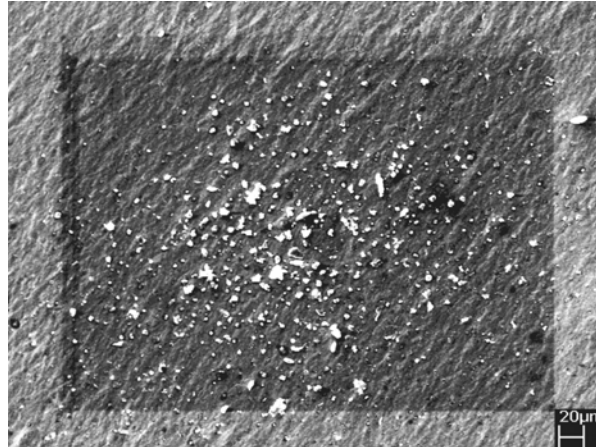


Figure 35 : Craquage de carbone (zone plus foncée) observé en mode SE à la surface de la feuille d'aluminium sur un champ préalablement balayé à plus fort grossissement.

2.5. La section polie de bore

Ce support a nécessité une approche plus prospective car il n'est pas directement disponible sur le marché. En effet, malgré des propriétés intrinsèquement intéressantes pour une application en microanalyse X (faible numéro atomique, semi-conducteur), ce

substrat n'a fait l'objet, à notre connaissance, que d'une seule utilisation anecdotique en mode manuel [97]. Cela s'explique par l'extrême dureté du bore (9,5 mohs sur une échelle allant jusqu'à 10) : seule la poudre de diamant est capable de l'éroder. Il a donc fallu recourir aux techniques de litho-préparation communément employées en géologie pour façonner les roches dures.

La méthode de litho-préparation des sections polies de bore (Figure 36) développée au laboratoire comporte plusieurs étapes, décrites ci-après dans la terminologie du litho-lamelleur.

(i) L'enrobage et l'imprégnation : une résine époxy est préparée en mélangeant l'araldite et le durcisseur en proportion 5+1 (en volume ou en masse). Dans un moule, un peu de pâte de résine est versée, le morceau de bore (Aldrich, boron, pieces, crystalline, <1 cm, 99,7%, 5 g, cat.: 26,662-0) est déposé et de la résine est à nouveau versée. L'imprégnation est réalisée sous vide afin que la résine pénètre complètement dans les pores, ce qui assure une meilleure prise.

(ii) La polymérisation : sous vide et à température ambiante, la polymérisation est naturelle au bout de 24 h. Il est possible d'accélérer le processus par élévation de la température à 50-60°C pendant 1 h, mais la pénétration de la résine dans les pores sera moins bonne, en raison de l'augmentation trop rapide de la viscosité du liquide d'imprégnation.

(iii) Le tronçonnage : dans le moulage durci obtenu, des tranches de bore de 3 mm d'épaisseur sont découpées au moyen d'une scie à lame diamantée pour roches dures.

(iv) La rectification : un pré-polissage grossier est effectué sur un lapidaire. Il s'agit d'un disque métallique abrasif incrusté de grains de diamant (granulométrie 30 µm puis 15 µm) en rotation. Le pré-polissage consiste à faire disparaître les aspérités de la surface et assure, par enlèvement mécanique uniforme de matière, la planéité de la surface de l'échantillon pour le polissage « grain fin » consécutif.

(v) Le rodage : un polissage intermédiaire est effectué au moyen de poudres abrasives calibrées en grains de plus en plus fins. Suite à un premier essai à la poudre de carbure de silice sur plaque de verre et à la poudre d'alumine sur feutre, des impuretés riches en

C, O, Al et Si (probablement de l'alumine, du carbure de silice et du verre) ont été observées comme incrustées mécaniquement dans les pores du bore, occasionnant la détection automatique de « fausses » particules en mode BSE (Figure 37). Or le polissage aux oxydes est réservé pour l'abrasion douce des matériaux tendres et ductiles. Le bore étant très dur, il peut attaquer le verre, ce qui explique la contamination par des impuretés riches en silicium. Cette étape intermédiaire a donc été abandonnée.

(vi) Le finissage : pour obtenir une surface lisse d'éclat vitreux dite « finition miroir », un polissage fin est pratiqué sur une polisseuse de paillasse (type Brot, réf. 1.03.20) sur des feutres ou draps de polissage (Brot, disque de polissage à dos magnétique, Type L, Ø250 mm, code art. DISQL02) recouverts de pâtes diamantées (suspensions de grains de diamant synthétique calibrés en taille vendues en seringues) de granulométries successives décroissantes (Brot, compound diamant, seringue 20 g, grains 6 µm code art. 00063 ; 3 µm code art. 00033 ; 1 µm code art. 00013 ; 0,5 µm code art. 0053 ; 0,25 µm code art. 0253). A l'œil nu, la qualité du polissage peut être appréciée lorsque la surface du bore apparaît de plus en plus noire et réfléchissante (Figure 36).

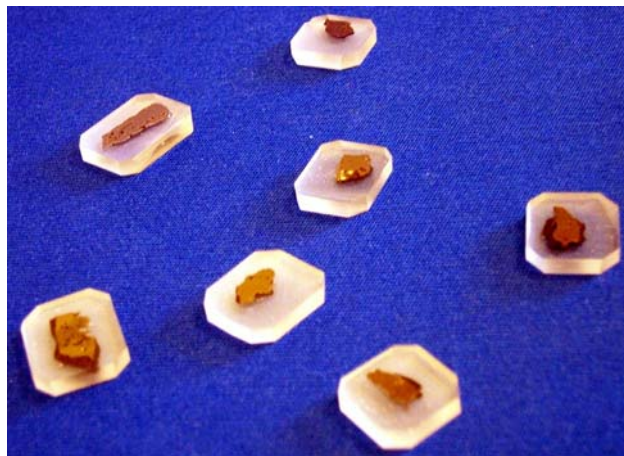


Figure 36 : Sections polies de bore.

Tous les produits d'enrobage et de polissage utilisés pouvant être sources de contamination, les plaquettes sont nettoyées aux ultrasons dans de l'hexane (composé apolaire), puis dans de l'eau ultrapure et séchées verticalement (pour éviter la formation de gouttelettes) sous hotte à flux laminaire classe 100 (norme US Standard 209a).

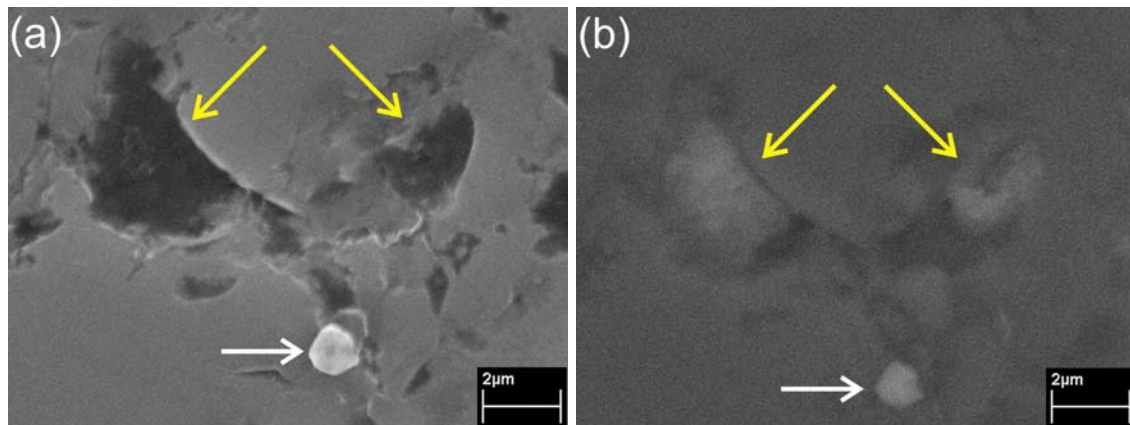


Figure 37 : Section polie de bore (a) en mode SE et (b) en mode BSE avec une particule carbonée (flèche blanche) et des pores contaminés (flèches jaunes) lors du polissage.

Le bore est un matériau poreux semi-conducteur. En raison de sa porosité intrinsèque, sa surface présente des crevasses de taille moyenne 2–5 μm environ (Figure 38).

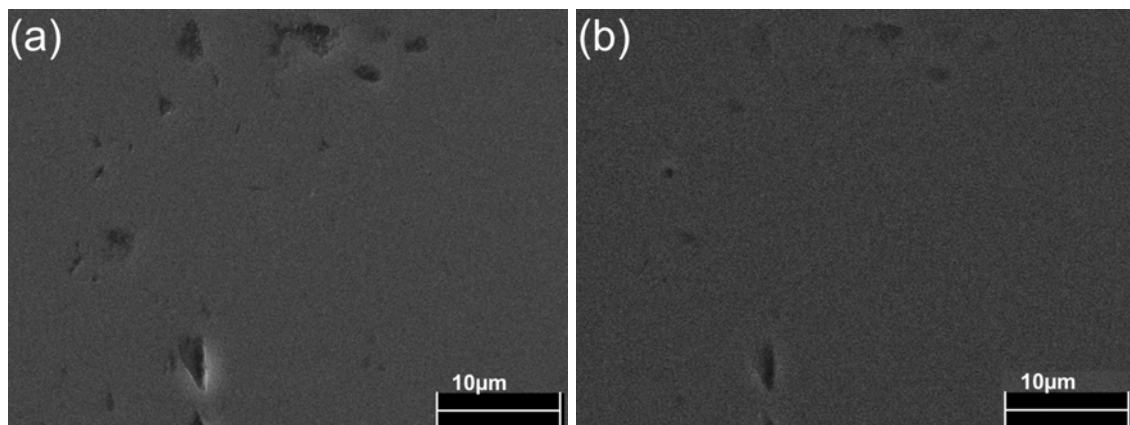


Figure 38 : Etat de surface de la section polie de bore (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

Pour le montage dans l'impacteur, il a fallu compenser l'épaisseur de la plaquette qui réduisait considérablement l'interstice entre les plateaux de l'étage et empêchait le bon écoulement du flux d'air. Pour respecter les diamètres de coupure, un plateau d'impaction a donc été spécialement conçu sur le modèle des autres étages en évitant son centre (Figure 39).

Une plaquette de bore imprégné dans de la résine n'a pas la forme circulaire d'un étage d'impaction. Ainsi, pour ne pas perturber les lignes de flux d'air générées à l'intérieur de

l'impacteur lors du pompage, la plaquette insérée au fond du plateau est recouverte d'une pastille circulaire adhésive de carbone double face, de taille adaptée à l'étage d'impaction et percée d'une ouverture en son centre pour laisser affleurer la surface de bore. L'avantage de l'adhésif double face est de pouvoir également coller d'autres types de supports pour des prélèvements simultanés, dans la mesure où ces autres supports sont de faible épaisseur.

Le bore étant conducteur, il n'est pas nécessaire de métalliser l'échantillon. Pour le montage dans le microscope, la résine étant isolante, la plaquette est recouverte de ruban adhésif de cuivre double face avec contact sur le bore, le tout monté sur plot. Les problèmes de charges ne sont pas toujours éliminés, en raison probablement de la fine couche d'adhésif. L'idéal serait une imprégnation des morceaux de bore dans un matériau conducteur. Les premiers essais d'imprégnation dans une résine conductrice (Agar Scientific, Demotec 70 electroconductive resin, réf. B8830 et B8831), à base de méthacrylate de méthyl, dans laquelle sont dispersées des paillettes de carbone ont été positifs (Figure 39). L'ensemble « bore+résine » présente une très bonne conductivité et aucun problème de charge n'a été constaté. L'observation de la surface du bore préparé selon ce nouveau protocole ne semblait par ailleurs pas présenter de contamination. Ces premiers essais doivent cependant être confirmés.



Figure 39 : Etage d'impaction conçu pour le montage d'une section polie de bore (imprégnée ici dans de la résine conductrice enrichie en paillettes de carbone).

Le Tableau 4 résume les propriétés des cinq supports testés.

Tableau 4 : Propriétés des supports testés.

Caractéristique	Membrane en polycarbonate sans pore	Grille de cuivre recouverte d'un film C	Feuille d'argent	Feuille d'aluminium	Section polie de bore
Disponibilité	Sur le marché	Sur le marché	Sur le marché	Sur le marché	Fabrique au laboratoire
Fabricant	Corning	Agar scientific, Pelco	Alfa Aesar	Dekati, Ecomasure	Aldrich
Prix par unité de surface (€/cm ²)	Moyen (0,43)	Elevé (5,68)	Bas (0,17)	Bas (0,08)	Elevé (~6-10) (préparation d'échantillon incluse)
Pureté (wt %)	Non connue	Non connue	99,9	Pseudo particules de Si-Fe submicroniques	99,7
Dimensions	Disque (∅25 mm)	∅3,05 mm ; 200 mesh	150x150 cm	Disque (∅25 mm)	Morceaux < 1 cm
Epaisseur	~6-14 µm	~15-25 nm	0,025 mm	0,2 mm	< 0,3 cm
Rugosité	Lisse sur la face brillante Rugueux sur la face mate	Lisse	Stries parallèles	Bosselé ; Stries sur la face brillante	Pores (~2-5 µm)
Résistance mécanique	Bonne	Très fragile (rigidifié par un film de Formvar ultramine)	Bonne	Bonne	Très dur : 9,5 mosh (polissable à la pâte diamantée uniquement)
Conductivité électrique	Non	Oui	Oui	Oui	Semi-conducteur
Préparation d'échantillon	Métallisation au carbone	Porte-grille adapté pour l'observation MEB-EDS	Non	Non	Adhésif de cuivre double face conducteur
Echantillonnage	Directement monté sur l'étage d'impaction	Pastille adhésive repositionnable	Directement monté sur l'étage d'impaction	Directement monté sur l'étage d'impaction	Etage d'impaction évidé (compensation de l'épaisseur)
Divers	Très électrostatique	Très électrostatique	Stockage sous atmosphère protectrice	A griller	Réutilisable après un repolissage grain fin

A la vue de l'ensemble de ces éléments, il semblerait que la membrane en polycarbonate, la grille de cuivre et la section polie de bore soient les supports les plus adaptés à la détection automatique des particules. Cela reste cependant à confirmer par des observations de particules environnementales échantillonnées sur ces supports, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

3. Adaptabilité à la détection des particules en mode automatique

L'hétérogénéité structurale et chimique caractéristique des aérosols complexifie le paramétrage de l'analyse automatique. Les supports doivent donc être testés dans des conditions réelles d'utilisation. C'est pourquoi cette partie de l'évaluation est réalisée sur des particules atmosphériques pour rendre compte de la variété de morphologies et de compositions typique des particules de l'air ambiant.

Nous avons vu précédemment que la détection des particules était basée sur un seuillage en niveau de gris. Comme ce seuillage est à l'appréciation de l'opérateur, il est fort probable que la valeur seuil trouvée diffère d'un opérateur à l'autre. Pour des questions de reproductibilité, il est préférable que le support choisi ait un niveau de gris pour le mode de détection utilisé bien distinctif des niveaux de gris des particules. Ainsi, le seuil sera fixé avec moins de subjectivité. Du point de vue de la représentativité des particules analysées par rapport à la population totale des particules, un biais sera également introduit si le contraste particules-support est insuffisant pour certaines d'entre elles. Une ou plusieurs catégories de particules ne seront alors pas systématiquement détectées, en raison du faible contraste existant avec le support. Le niveau de gris seuil devra alors être réglé :

- soit pour volontairement rendre invisibles ces particules au système de détection, en fixant un seuil relativement élevé (bas dans le cas de la feuille d'argent). Il faudra alors émettre des réserves quant à leurs abondances réelles (cas des particules carbonées sur le polycarbonate).
- soit pour détecter ces particules en fixant un niveau de gris seuil relativement bas (haut dans le cas de la feuille d'argent). Dans ce cas, des pixels de « bruit », correspondant à des signaux exceptionnellement plus élevés du support, seront détectés. Ce bruit pourra être éliminé en traitant l'image binarisée obtenue par la fonction « érosion », qui enlève

un pixel sur tout le pourtour de la surface projetée des particules. Les pixels de bruit seront éliminés par ce traitement. La taille initiale des particules restantes sera restaurée par la fonction inverse « dilatation ». Si des pixels de bruit correspondant au support sont encore détectables après le traitement d'image, ces pseudo particules peuvent être retirées a posteriori, car elles présentent le spectre du support vierge. Toutefois, l'analyse de ces artefacts prend du temps. Par ailleurs, plus le nombre de fonctions mathématiques activées au niveau de l'analyse d'image est grand, plus la forme initiale de la particule est susceptible d'être modifiée. Un support pour lequel le paramétrage de l'analyse d'image requiert le minimum d'opérations de traitement d'image est donc meilleur.

3.1. La membrane en polycarbonate sans pore

Le contraste obtenu en électrons rétrodiffusés avec la membrane en polycarbonate est insuffisant pour assurer une détection automatique systématique des particules carbonées (Figure 40). Ces particules sont donc sous-estimées en nombre. Mais, contrairement aux membranes en polycarbonate poreuses qui ne permettent pas l'analyse d'image en mode SE en raison des pores aux contours brillants, les disques en polycarbonate sans pore permettent la détection de toutes les particules en mode SE car elles ne présentent pas de défauts de surface. Mais les suies, généralement rugueuses, ne sont pas toujours détectées en un seul bloc.

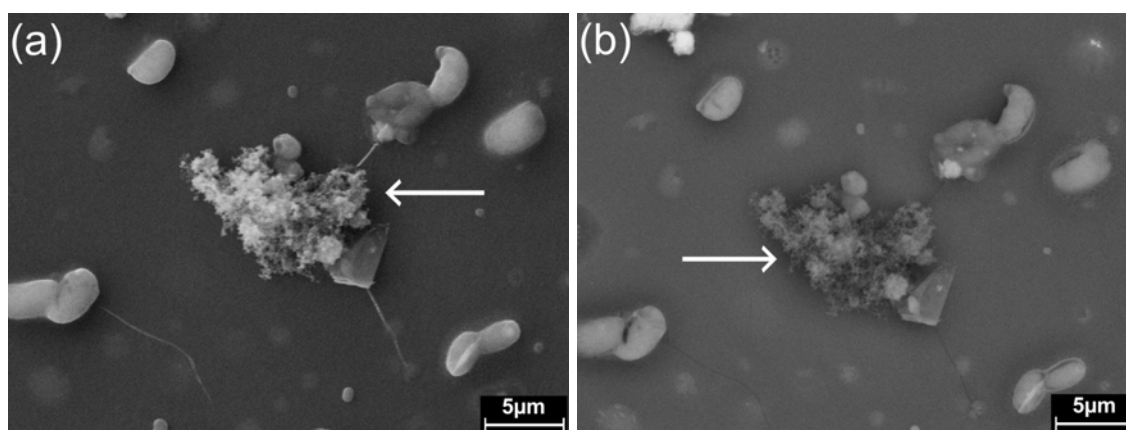


Figure 40 : Particules atmosphériques dont une suie carbonée (indiquée par une flèche) sur membrane en polycarbonate (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

3.2. Le film ultramine de carbone monté sur grille MET

Le film ultramine de carbone déposé sur grille de cuivre présente une épaisseur très faible (40–60 nm). Son rendement en électrons rétrodiffusés est par conséquent très faible. Les particules ressortent donc très nettement claires sur fond noir dans ce mode d'imagerie (Figure 41). Elles sont donc aisément détectables, même les particules carbonées, à l'exception des particules sans épaisseur (gouttelettes séchées). Les barres de cuivre, franchissant systématiquement un bord de l'image, sont facilement éliminées par la fonction « border_kill ». Ce support semble donc particulièrement bien convenir à la détection automatique de particules.

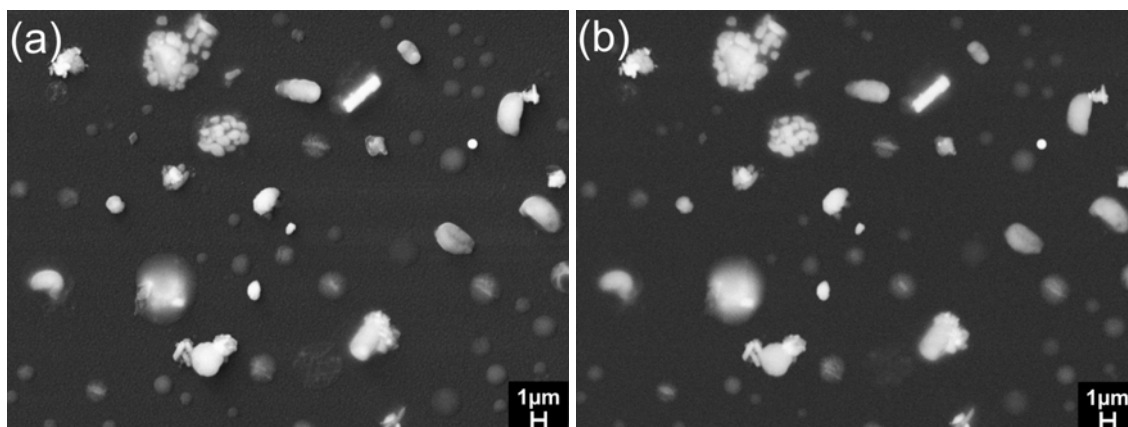


Figure 41 : Particules atmosphériques sur film ultramine de carbone monté sur grille MET (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

3.3. La feuille d'argent

Sur la feuille d'argent, de numéro atomique ($Z=47$) largement supérieur au numéro atomique moyen des particules atmosphériques généralement rencontrées, ces dernières apparaissent noires sur fond gris en mode BSE. Cependant, les sillons présents à la surface du support sont détectables par le détecteur d'électrons rétrodiffusés Centaurus® (K.E. Developments) relativement sensible à la topographie. Ces stries perturbent donc la détection des particules. Seules les stries atteignant systématiquement les bords de l'image pourront être retirées par un traitement d'image adéquat (fonction « border_kill »). Des sillons peu profonds ne sont toutefois pas toujours détectés en un seul bloc, ce qui entraîne la détection de nombreuses pseudo particules (Figure 42).

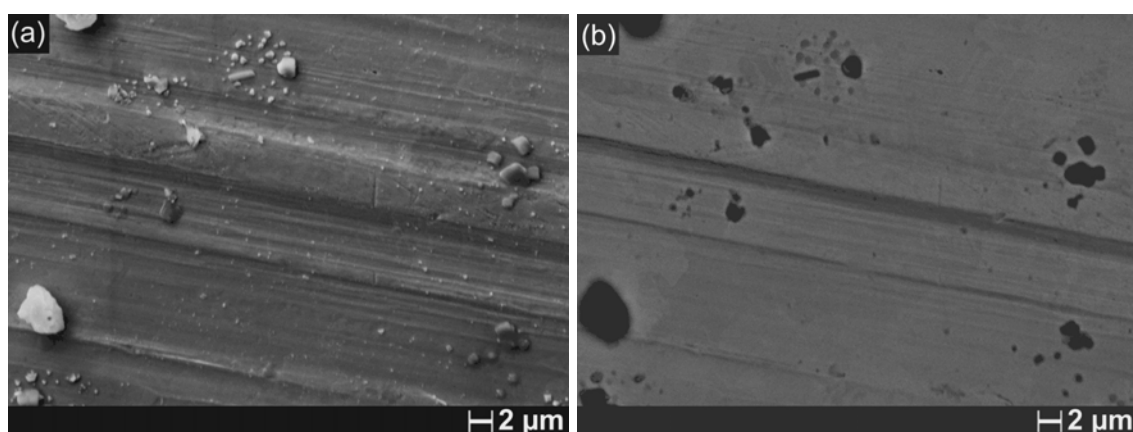


Figure 42 : Particules atmosphériques sur feuille d'argent (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

3.4. La feuille d'aluminium

On choisit en général le mode SE si le support est lisse et le mode BSE si le numéro atomique du support est différent du numéro atomique moyen de l'échantillon. De ce point de vue, la feuille d'aluminium est directement proscrite car elle présente à la fois une rugosité et un numéro atomique proches de ceux des particules (Figure 43).

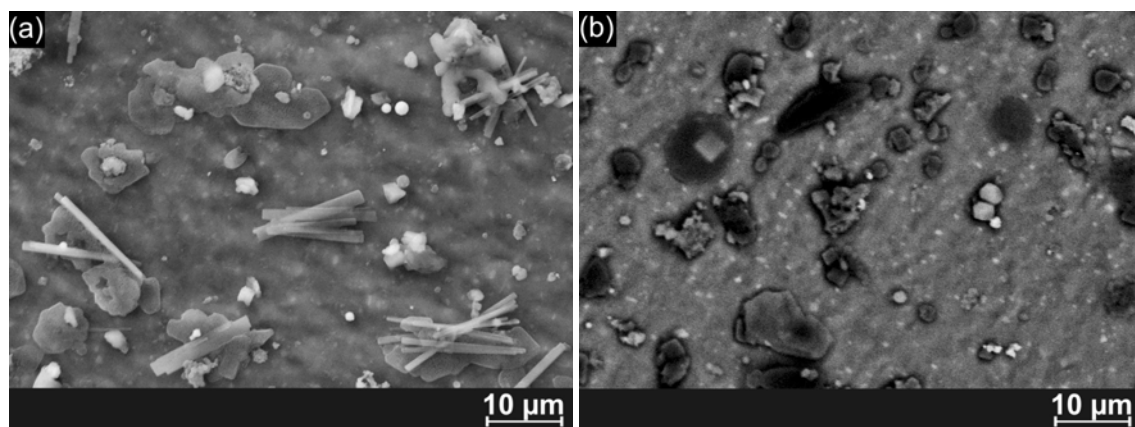


Figure 43 : Particules atmosphériques sur feuille d'aluminium (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

Sur l'image en mode BSE ci-dessus,

- les particules de numéros atomiques moyens inférieurs à l'aluminium ($Z=13$) apparaissent sombres ;
- celles de numéros atomiques moyens similaires à l'aluminium ont approximativement le même niveau de gris ;

- enfin, celles qui sont brillantes ont des numéros atomiques moyens supérieurs à l'aluminium.

Il est par conséquent impossible de fixer un niveau de gris seuil unique, ni même plusieurs, sans oublier une partie des particules. Quel que soit le mode de détection utilisé, l'analyse automatique de particules de compositions hétérogènes est impraticable sur la feuille d'aluminium qui est donc réservée à l'observation en mode manuel. Comme ce support a fait l'objet d'une évaluation quantitative [119], nous présenterons néanmoins à titre indicatif les résultats de son évaluation spectrale.

3.5. La section polie de bore

La surface crevassée du bore oriente naturellement vers la détection des particules en mode BSE. Le faible numéro atomique du bore lui confère un coefficient de rétrodiffusion bas favorisant le contraste de composition particule-bore. Malgré la faible différence de numéro atomique entre ce substrat et les particules carbonées, celles-ci apparaissent dans le mode BSE avec un contraste suffisant (Figure 44). Ce support semble donc être en bonne adéquation avec une détection automatique des particules.

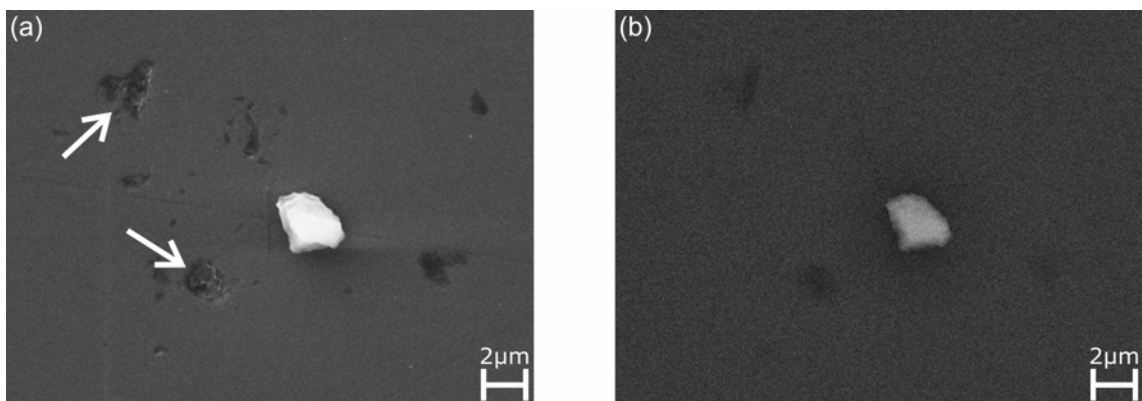


Figure 44 : Particule carbonée sur section polie de bore (a) en mode SE et (b) en mode BSE. Les flèches blanches pointent sur des pores à bords clairs en mode SE qui sont invisibles en mode BSE.

4. Faisabilité de l'analyse de données spectrales

L'analyse qualitative spectrale des supports vierges est révélatrice des recouvrements de pics qui peuvent se produire. Le niveau de bruit observé permet également d'estimer qualitativement la limite de détection. Les spectres des supports vierges, acquis à une tension accélératrice de 15 kV, sont représentés sur la Figure 45.

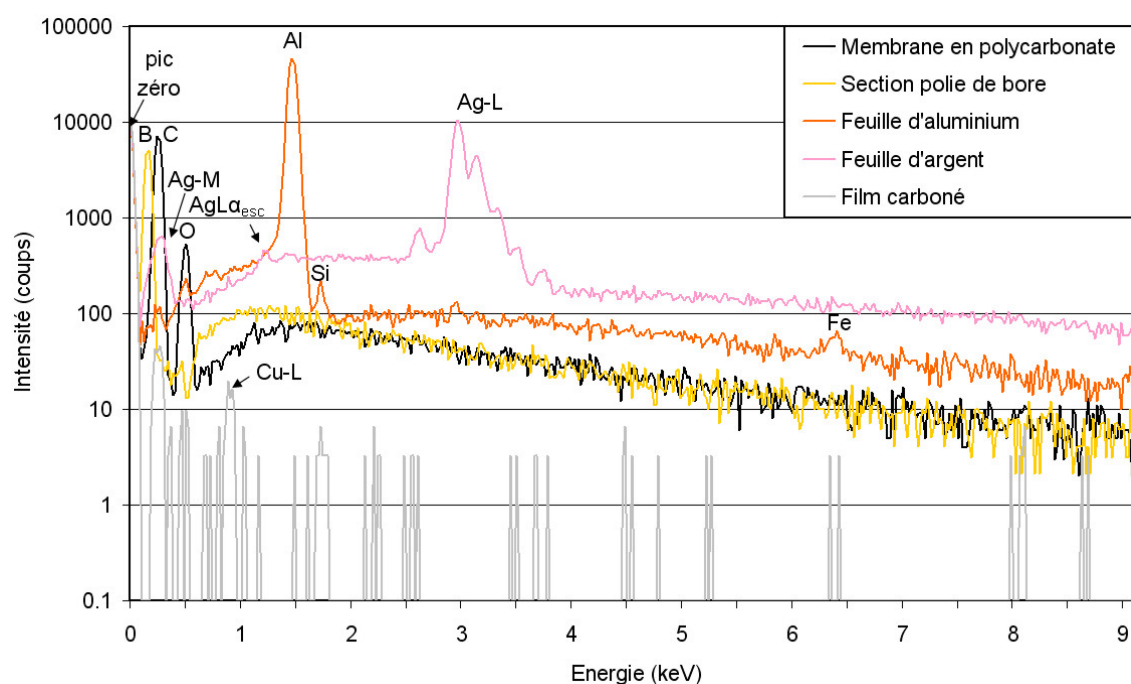


Figure 45 : Spectres des cinq supports testés acquis à 15 kV.

4.1. La membrane en polycarbonate sans pore

Dans une configuration MEB-EDS où le détecteur de rayons X est monté avec une fenêtre ultramince en polymère, tous les éléments à partir du bore ($Z > 4$) sont détectables. Les membranes en polycarbonate, traditionnellement employées pour l'observation microscopique des particules environnementales, sont bien évidemment proscrites pour l'analyse des éléments légers (C, N, O). De plus, le polycarbonate étant un polymère isolant, la métallisation de l'échantillon est nécessaire. Ce support est toutefois intégré à la présente évaluation, pour servir de point de comparaison par rapport aux pratiques conventionnelles d'analyse de particules.

4.2. Le film ultramine de carbone monté sur grille MET

En plus de sa fragilité, ce support pose des difficultés lors de son montage sur la platine du MEB pour l'analyse X. L'essai d'un porte-échantillon MEB pour quatre grilles MET vendu dans le commerce (Agar Scientific, SEM stub for TEM grids, réf. G3662) s'est révélé infructueux : de forme conique, la plaque supérieure en aluminium servant à immobiliser la grille est trop « épaisse » (~0,5 mm) et constitue un véritable mur au regard de la géométrie de l'émission X (distance de travail, angles d'incidence et d'émergence), entraînant un signal de fluorescence de l'aluminium unique sur le spectre collecté. Un porte-échantillon dédié a donc été mis au point (Figure 46), à partir d'une description succincte dans la littérature [89] reprise par Laskin et al. [53] :

- Un plot de microscopie en aluminium de diamètre 25 mm est percé de 6 orifices cylindriques de diamètre 3 mm.
- Le fond de chaque orifice est bouché par un adhésif conducteur de cuivre et les parois intérieures de l'orifice sont tapissées d'adhésif de cuivre afin d'absorber efficacement les électrons transmis.
- Le cylindre creux ainsi formé est refermé par un morceau d'adhésif de cuivre conducteur double face, perforé au moyen d'une pince emporte-pièce d'un orifice de diamètre 2,8 mm pour recevoir la grille.

La géométrie de ce porte-grille élimine tous les problèmes d'interférences autres que la grille elle-même.

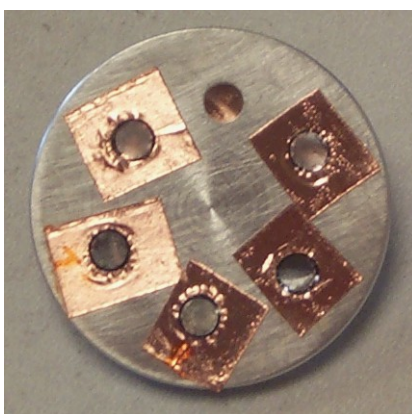


Figure 46 : Plot porte-grille MET adapté pour l'observation au MEB-EDS.

La grille de microscopie est caractérisée par un très faible niveau de bruit de fond pratiquement indétectable (très basses limites de détection) et un très faible signal de carbone, d'intensité négligeable en raison du très grand pourcentage de transmission des

électrons échappés du fond de la particule à travers le film ultramince (épaisseur estimée à 60 nm). Malgré l'absence d'interférence spectrale du film, un faible signal de cuivre provenant des barres de la grille, est émis par la grille par diffusion électronique latérale (Figure 45). Les raies L du cuivre (0,930–0,950 keV) recouvrent alors partiellement Na K α (1,041 keV). Ce signal de cuivre est légèrement plus intense lorsque le faisceau balaie les particules. Des grilles en béryllium seraient idéales mais sont excessivement chères pour un usage unique.

4.3. La feuille d'argent

Le spectre de l'argent présente un niveau de bruit élevé (Figure 47).

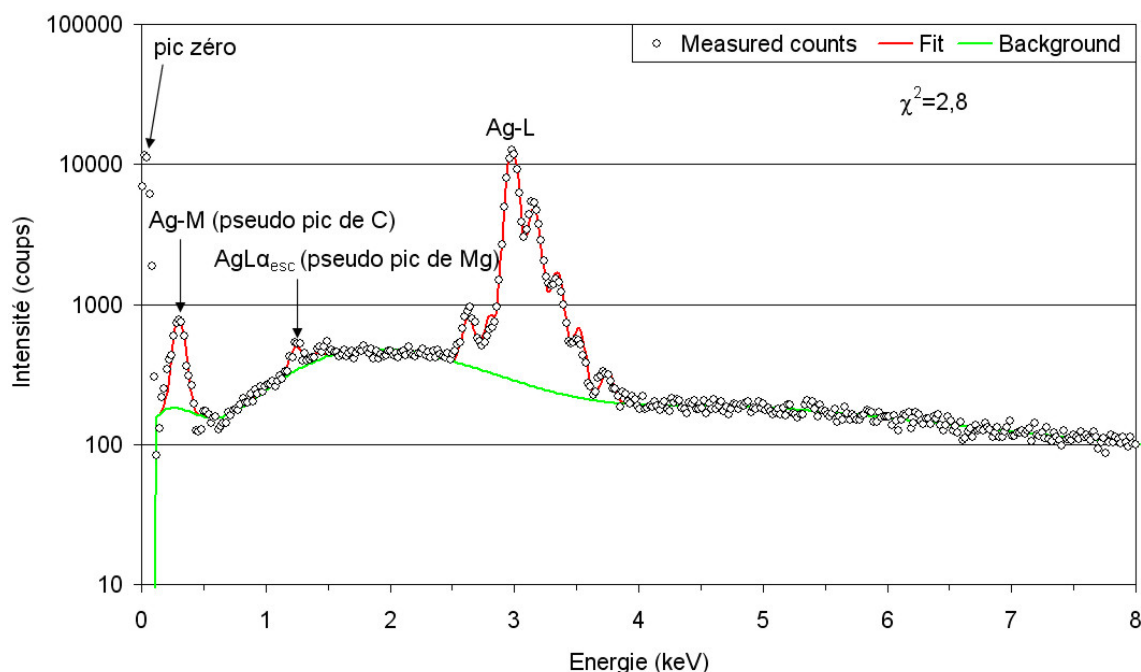


Figure 47 : Spectre de la feuille d'argent acquis à 15 kV.

La raie Ag M α (0,303 keV) recouvre totalement la raie C K α (0,277 keV). La raie Mg K α (1,254 keV) est recouverte également par la raie Ag L α_{esc} (1,242 keV), désignant le pic de fuite de la raie Ag L α . L'étape de déconvolution des spectres est un point clé de l'interprétation des données spectrales. Le Tableau 5 reporte les valeurs d'intensités nettes obtenues pour un spectre de support vierge d'argent acquis à 15 kV selon la configuration de déconvolution utilisée. Si les raies C K α et Ag M α sont déconvoluées simultanément (voir dernière colonne du Tableau 5), alors l'essentiel de l'intensité est attribuée au carbone. Le modèle de déconvolution ne peut donc inclure ces deux raies en

même temps. Lorsque la raie C K α est déconvoluée seule (quatrième colonne du Tableau 5), l'intensité calculée est du même ordre que celle trouvée pour la raie Ag M α seule (troisième colonne du Tableau 5). Les résultats d'intensités nettes du carbone peuvent néanmoins être corrigés du rapport d'intensités Ag M α /Ag L α , calculé à partir du spectre du support d'argent pur [99]. A 15 kV, ce rapport est ici de l'ordre de 0,05. Pour des particules éventuellement carbonées, posées sur une feuille d'argent, le modèle de déconvolution doit inclure uniquement la raie C K α , dont l'intensité est corrigée a posteriori de la contribution de la raie Ag M α grâce, en première approximation, au rapport Ag M α /Ag L α . De la même manière, le nombre de coups du pic Mg K α (avant-dernière colonne du Tableau 5) est en réalité ici entièrement attribuable à la raie Ag L α_{esc} . Si les raies Ag-L sont déconvoluées avec correction de déviation de forme gaussienne des pics et correction des pics d'échappement alors Mg n'est plus détectable. La configuration de déconvolution doit donc inclure les pics d'échappement.

Tableau 5 : Intensités nettes (en nombre de coups) selon la configuration de déconvolution choisie dans AXIL.

Raie	Energie (keV)	Configuration de déconvolution dans AXIL			
		Ag-L*+Ag-M	Ag-L*+C+Mg	Ag-L+C+Mg	AgL*+Ag-M+C
C K α	0,277	–	3623	3656	3570
Ag M α	0,303	3494	–	–	352
Ag L α_{esc}	1,242	926	924	–	925
Mg K α	1,254	–	n.d.	853	–
Ag L α	2,984	72674	72518	72600	72606
Ag M α /Ag L α		0,04808	0,04996	0,05036	0,04917

* Corrections des pics de fuite et des collections incomplètes de charges (déviation de la forme gaussienne du pic) incluses.

n.d. : non détectable.

Il faut noter également que les raies Ag L β (3,150–3,350 keV) recouvrent la raie K K α (3,314 keV). Dans ce cas, le calcul du rapport d'intensités Ag L α /Ag L β peut servir à corriger la contribution de la raie Ag L β à l'intensité du pic K K α [99].

4.4. La feuille d'aluminium

De nombreuses impuretés riches en fer et silicium (Figure 48) de diamètres inférieurs à 0,5 μm parsèment la surface de la feuille. Ces impuretés sont susceptibles d'être prises pour des pseudo particules. L'intensité relativement faible de l'oxygène indique que ces

pseudo particules proviennent du métal et qu'elles ne sont pas d'origine atmosphérique. Par ailleurs, le spectre de l'aluminium présente un niveau de bruit élevé à gauche du pic d'aluminium (mauvaises limites de détection attendues pour Na et Mg). L'analyse de l'aluminium est exclue (ou a posteriori par stœchiométrie avec l'oxygène) et le pic intense d'aluminium recouvre partiellement Mg et Si.

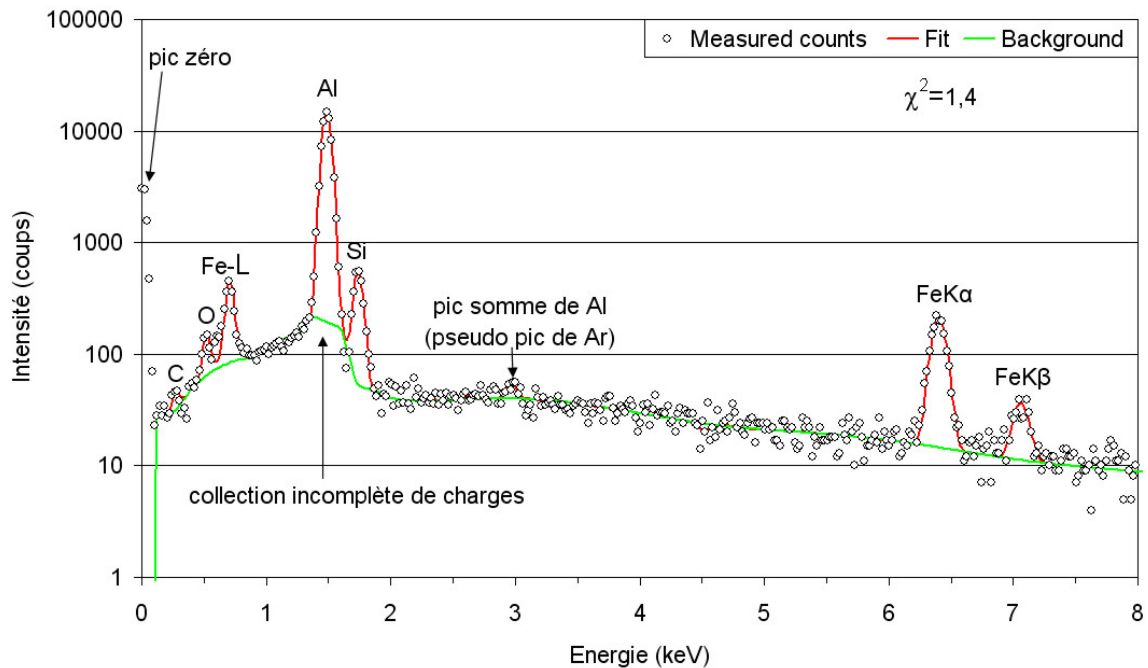


Figure 48 : Spectre d'une impureté de Si-Fe sur feuille d'aluminium acquis à 15 kV.

4.5. La section polie de bore

Le bore est semi-conducteur. Aucune métallisation n'est appliquée préalablement à l'observation MEB à condition que l'écoulement des charges soit assuré à l'interface bore-résine. Le détail de la Figure 45 dans la région 0–2 keV est présenté sur la Figure 49.

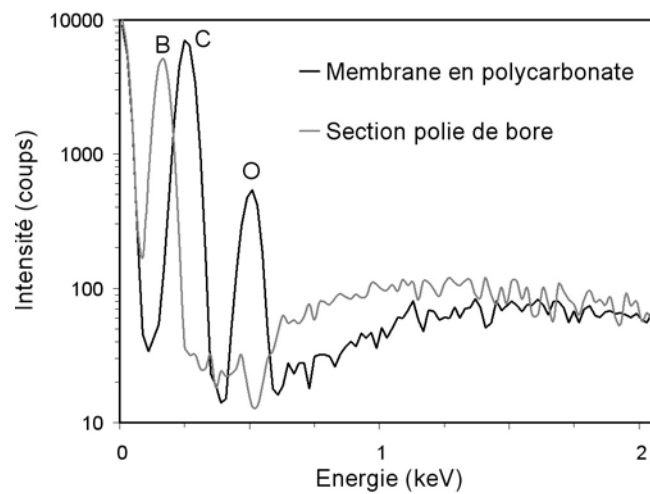


Figure 49 : Spectre de la section polie de bore superposé à celui de la membrane en polycarbonate.

Les niveaux de bruit de fond mesurés sur la plaquette de bore et la membrane en polycarbonate sont comparables et se confondent à partir de 2 keV. Il existe un recouvrement partiel du bore sur le carbone dont il faudra estimer la limite de détection.

Le Tableau 6 résume l'évaluation des cinq supports testés pour l'analyse automatique de particules.

Tableau 6 : Critères d'évaluation des supports pour l'analyse automatique de particules.

Critère	Membrane en polycarbonate sans pore	Grille de cuivre recouverte d'un film C	Feuille d'aluminium	Feuille d'argent	Section polie de bore
Contraste particules-support	BSE : bon (faible contraste pour les particules carbonées) SE : possible (fissures)	BSE : excellent (très faible signal BSE du film)	Mauvais (BSE : $Z_{\text{particule}}^2$ SE : trop rugueux)	En BSE uniquement (éviter les stries)	BSE : bon (contraste suffisant pour les particules carbonées)
Traitement d'image	Sans difficulté	Barres de Cu éliminées par la fonction « border_kill »	x	Stries profondes : seuil en niveau de gris impossible à paramétrer	Sans difficulté
Niveau de fond continu	Moyen	Très faible	Elevé	Très élevé	Moyen
Recouvrements élémentaires	C, N, O	Très faibles signaux de C (du film) et Cu (par diffusion latérale)	Mg, Al, Si Particules <0,5 µm de Si-Fe	AgL sur Cl et K AgM sur C (corrigeable par le ratio AgM/AgL)	Partiel de B sur C

La grille de cuivre et la section polie de bore sont donc les supports les mieux adaptés à la détection automatique des particules. Nous allons, dans le paragraphe suivant, comparer les résultats d'analyse individuelle obtenus en mode automatique pour des particules atmosphériques prélevées sur ces deux supports. Nous conserverons la membrane en polycarbonate dans l'évaluation pour mettre en évidence les éventuels gains d'information liés à l'optimisation du choix du support.

5. Efficacité de la détection automatique des particules atmosphériques

L'efficacité de la détection en mode automatique des particules atmosphériques est évaluée grâce à un prélèvement multi-support par impaction en cascade effectué en zone industrialo-urbaine à Grande-Synthe, près de Dunkerque (59, Nord). L'ensemble des supports testés ont été placés sur le même étage d'impaction (Figure 50) en vue de comparer les distributions granulométriques obtenues à l'issue de l'analyse automatique d'un millier de particules. Il faut noter que cette évaluation de la caractérisation morphologique des particules inclut à la fois l'efficacité de collecte des particules par les différents types de supports et l'efficacité de reconnaissance automatique des particules.

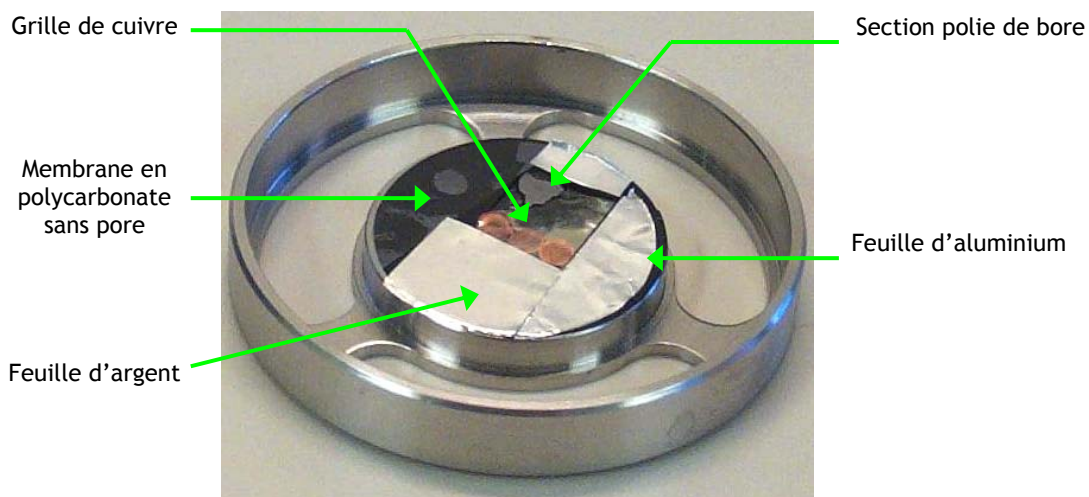


Figure 50 : Etage d'impaction préparé pour un prélèvement multi-support.

Les résultats obtenus pour les supports de bore, polycarbonate et grille MET sont présentés dans le Tableau 7. La détection automatique des particules peut générer un

certain nombre de particules fictives et les particules analysées ne correspondent pas toutes forcément à des particules atmosphériques. Il faut donc procéder à un nettoyage des données brutes, qui diffèrera selon le support étudié. Pour identifier la nature des particules atmosphériques, il est nécessaire de traiter les données spectrales.

Tableau 7 : Bilan de la détection automatique de particules sur les supports testés.

	Membrane en polycarbonate	Grille MET	Section polie de bore
Nb total de particules analysées	999	989	952
Nb de particules atmosphériques ($I_A^* > 60$ cps hors C, O)	888 (89%)		
Nb de particules atmosphériques ($I_A > 60$ cps hors Cu)		989 (100%)	
Nb de particules atmosphériques ($I_A > 60$ cps hors B)			926 (97%)
Nb de particules atmosphériques inorganiques ($I_A > 60$ cps hors B, C, O, Cu)	887 (89%)	864 (87%)	843 (89%)

* I_A : intensité nette pour l'élément A.

Les spectres obtenus sont déconvolués automatiquement à l'aide du logiciel AXIL [91]. La liste des éléments inclus dans la routine de déconvolution automatique des pics comprend : C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Pb. Les particules identifiées comme étant atmosphériques correspondent aux particules chimiquement différenciables du support. Sont donc retirées du jeu de données les particules dont le spectre ne présente aucun pic significatif ($I_A < 60$ coups) hormis les pics des éléments constitutifs du support : C et O pour le polycarbonate, Cu pour la grille MET et B pour la section polie de bore. Concernant la grille MET et la section polie de bore (Tableau 7), respectivement 100% et 97% des particules analysées correspondent à des particules atmosphériques. Ceci atteste de la très bonne qualité de la reconnaissance automatique des particules pour ces supports. Sur la membrane en polycarbonate, seuls 89% des particules analysées sont formellement assimilables à des particules atmosphériques. On compte parmi les 11% de particules rejetées des fausses particules (pixels de bruit, particules manquées à cause d'un glissement possible de l'image), mais aussi des particules atmosphériques carbonées qui ne sont pas chimiquement différenciables du support. La proportion de ces dernières est probablement importante

mais il n'est pas possible de la chiffrer. Néanmoins, si l'on retire du jeu de données obtenues pour la grille MET et la section polie de bore les particules contenant C et O (dernière ligne du Tableau 7), on aboutit grossièrement au même pourcentage de particules identifiées comme étant des particules atmosphériques (environ 88%), ce qui confirme la proportion importante de particules carbonées parmi les particules rejetées du prélèvement sur membrane en polycarbonate.

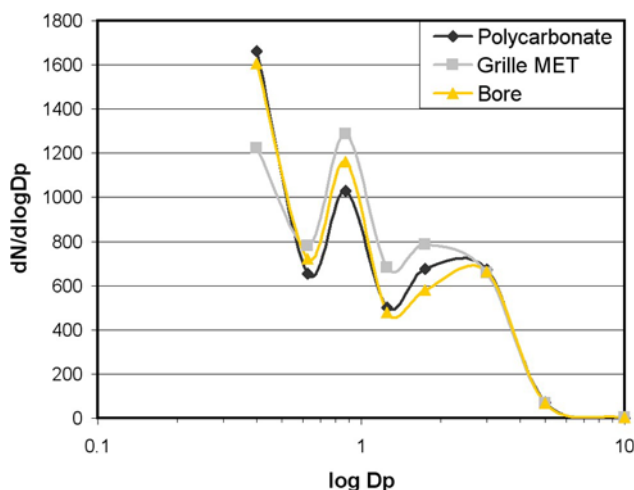


Figure 51 : Comparaison des distributions granulométriques obtenues sur membrane polycarbonate, grille MET et section polie de bore pour les particules ne contenant pas B, C, O et Cu.

La Figure 51 représente les distributions granulométriques de ces particules ramenées à 1000 particules pour chacun des trois supports testés. Le diamètre équivalent des particules D_p est dérivé de l'aire de la projection 2D de celles-ci, les particules étant assimilées à des sphères équivalentes. Quel que soit le support de collection étudié, la distribution granulométrique obtenue présente deux modes principaux : l'un centré sur $0,9 \mu\text{m}$ et l'autre sur $2,2 \mu\text{m}$. Cette similarité démontre d'une part une efficacité de collecte des particules identique pour les différents types de supports, ce qui est cohérent avec leur état de surface semblable (tous lisses par opposition à des supports fibreux). Elle démontre d'autre part la bonne efficacité de reconnaissance automatique des particules sur les trois supports étudiés, tout au moins pour les particules inorganiques, seules concernées par ces distributions granulométriques. La comparaison de l'abondance relative des différentes tailles de particules selon les supports de collection montre une abondance plus faible des petites particules ($0,4 \mu\text{m}$) sur la grille MET. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le seuil de niveau de gris fixé pour la

détection automatique des particules sur ce support était relativement élevé, la variabilité du niveau de gris du fond selon le champ observé ne permettant pas de l'ajuster précisément. Ainsi, les plus petites particules ont parfois pu se trouver en dessous du seuil de détection. Cette légère variabilité du niveau de gris du film de carbone pourrait s'expliquer par une variation de l'épaisseur du film ou un mauvais écoulement des charges.

A la vue des résultats obtenus pour les différents critères observés, les grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone/Formvar et les plaquettes de bore semblent être les substrats les plus adaptés à l'analyse individuelle des particules atmosphériques en mode automatique. La membrane en polycarbonate peut être adaptée dans le cas où les particules organiques sont exclues de l'étude. Une quantification élémentaire fiable des éléments légers sera cependant délicate avec ce support. L'évaluation d'une procédure de quantification sur particules modèles de composés purs de synthèse déposées sur les supports retenus fera donc l'objet du Chapitre 3.

***Chapitre 3 : Evaluation de la
procédure de quantification sur
particules modèles***

La méthode la plus simple et la plus directe pour interpréter les données générées par l'analyse individuelle de particules est d'extraire les associations élémentaires typiquement rencontrées à partir de l'analyse qualitative des spectres, basée sur la seule identification des raies. Une simple normalisation des intensités nettes est alors souvent effectuée afin d'obtenir un résultat un peu plus descriptif [24, 34, 61, 64, 67, 123]. Dans ce cas, l'hypothèse retenue est que les intensités des raies générées par les éléments d'une particule sont grossièrement proportionnelles aux concentrations massiques. Ainsi, chaque particule est identifiée par ses éléments constitutifs majeurs, triés par intensités décroissantes. Cependant, ce type de traitement des données spectrales se révèle souvent trop limité. La description d'états de mélange des particules atmosphériques nécessite par exemple des informations beaucoup plus précises. Plusieurs sources peuvent émettre des particules présentant les mêmes éléments constitutifs mais dans des proportions différentes. Une analyse élémentaire quantitative fiable est également incontournable dans les études de réactivité atmosphérique des particules [52, 69, 99]. L'objet de ce chapitre est donc plus particulièrement de rendre compte, à travers l'étude de particules « modèles », de l'amélioration de la fiabilité des analyses quantitatives élémentaires par MEB-EDS, lors du passage d'un traitement basique des données spectrales à un traitement plus avancé. Parmi l'ensemble des méthodes de quantification présentées dans le Chapitre 1, seront considérées en parallèle dans le présent chapitre : (i) la méthode de normalisation des concentrations apparentes après avoir appliqué la première approximation de Castaing [23] ; (ii) la méthode de normalisation des données après application de la correction conventionnelle de type ZAF [32, 54, 59, 66, 84] ; et (iii) le programme de quantification CASINO [40]. D'autre part, il s'agira d'évaluer l'ensemble de la procédure d'acquisition et de traitement spectral en mode automatique.

1. Préparation des échantillons et conditions d'analyse

1.1. Préparation des échantillons

Les échantillons particuliers étalons disponibles dans le commerce sont généralement dédiés à la calibration morphologique du MEB. Il s'agit, en général, de particules sphériques mono-dispersées en taille (microsphères de verre, billes en latex ou en polystyrène). D'autres types d'échantillons particuliers servent à vérifier les performances du MEB, en terme de correction d'astigmatisme ou de résolution d'image

par exemple. Les échantillons tests correspondants sont alors constitués de particules de tailles variables (nanométriques à micrométriques) et de composition uniforme (sphères d'étain, cristaux d'or) réparties côte à côte à la surface du support, de manière à estimer le plus petit détail visible (plus petit interstice résolu), dans des conditions opératoires données. Des étalons particuliers pour la microanalyse X existent spécifiquement pour des applications d'investigation criminelle, effectuées classiquement dans les laboratoires de la police scientifique. Ces échantillons tests, réservés pour la validation de l'analyse automatique des résidus de tir, sont constitués de particules de synthèse de plomb, antimoine et baryum, réparties aléatoirement à la surface d'une tranche de silicium, avec une distribution granulométrique comprise entre 1 et 5 μm (Pelco International). Le choix d'échantillons particuliers est donc très limité à des besoins spécifiques à l'imagerie ou aux résidus de tir. Il a, par conséquent, fallu préparer des échantillons de particules dites « modèles », appropriées pour l'évaluation de la quantification élémentaire des particules, enrichies notamment en éléments légers.

Les particules modèles sont préparées à partir de composés purs de synthèse de qualité analytique. Notre choix s'est porté sur des espèces anhydres contenant des éléments légers et représentatives, dans la mesure du possible, des aérosols inorganiques rencontrés couramment en basse troposphère. La liste des composés sélectionnés comprend : NaCl , CaSO_4 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , AlN et Fe_2O_3 . Les composés riches en azote (NaNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$...) sont connus pour être très sensibles sous le faisceau électronique. En raison de sa bonne stabilité thermique (température de fusion égale à 2200°C), le nitrure d'aluminium (AlN) a donc été choisi pour évaluer la quantification de l'azote. Le sulfite de sodium (Na_2SO_3) a été sélectionné conjointement avec le sulfate de sodium (Na_2SO_4) afin de déterminer dans quelle mesure la procédure de quantification est sensible à de faibles différences de concentrations nominales. Les composés sont broyés dans un mortier en agate afin d'obtenir des particules les plus fines possible. Une petite quantité de poudre est ensuite déposée dans le fond d'une fiole de garde connectée à une pompe qui y injecte de l'air filtré de manière à envoler les particules vers une chambre souple (Figure 52). Le bain à ultrasons crée des vibrations qui participent à désagréger la poudre. L'aérosol ainsi généré gonfle un sac en polyéthylène hermétiquement scellé par thermo-soudage. Les poussières en suspension sont collectées sur section polie de bore et/ou sur grille MET par impaction en cascade.



Figure 52 : Dispositif de mise en suspension des poudres de particules modèles, sous hotte à flux laminaire classe 100.

Un impacteur utilise l'inertie des particules transportées dans un flux d'air pour collecter les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique. Il est constitué de deux éléments : une surface de collecte et un orifice d'accélération. Un flux d'air, aspiré par une pompe à travers l'impacteur, passe dans l'orifice d'accélération avant d'être brutalement dévié par la surface de collecte. Les particules ayant une inertie suffisante quitteront la ligne de courant et s'impacteront sur la plaque de collection. Les autres suivront le flux d'air (Figure 53). Un impacteur permet donc de séparer un ensemble de particules en deux fractions en fonction de leur inertie.

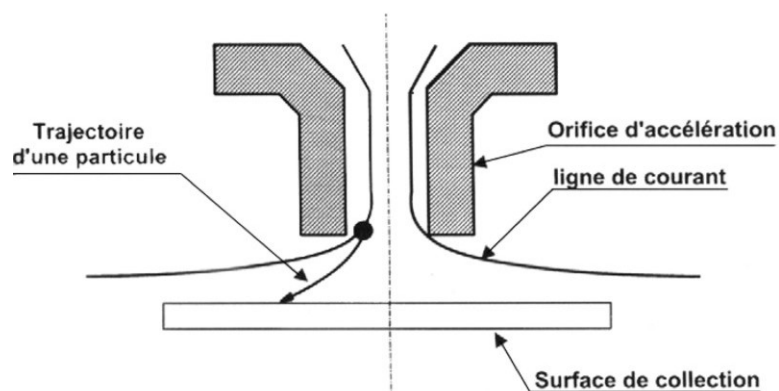


Figure 53 : Principe de la collection par impaction. [124]

Afin d'obtenir une information plus fine sur la granulométrie des particules, il est possible d'emboîter plusieurs impacteurs les uns sur les autres. L'instrument ainsi formé s'appelle un impacteur en cascade (Figure 54).

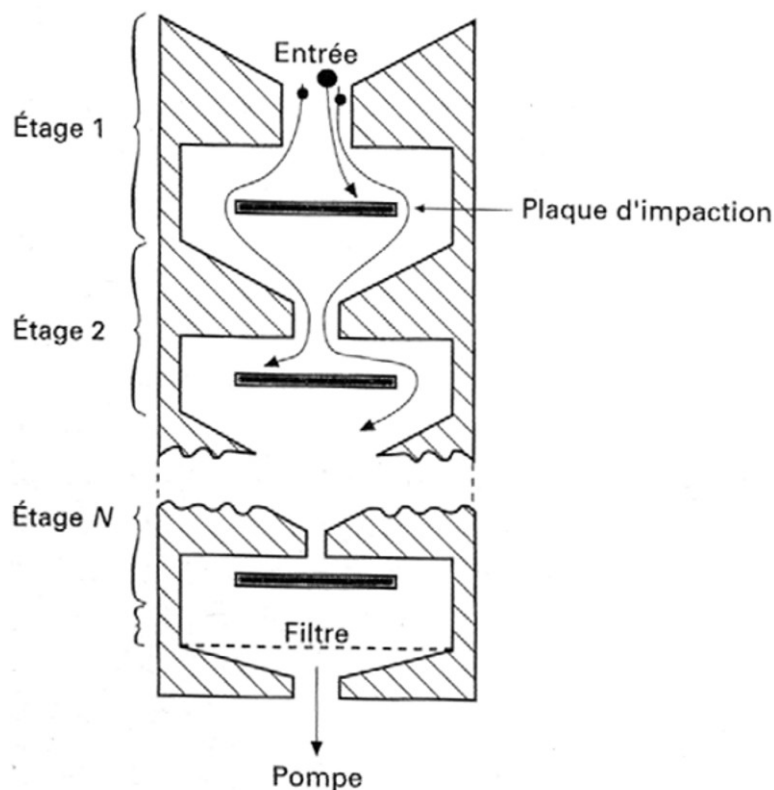


Figure 54 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade. [124]

Le flux d'air passe à travers une série d'orifices de plus en plus étroits, chacun s'ouvrant sur une plaque d'impaction. Comme les orifices d'accélération des étages supérieurs sont plus larges que ceux des étages inférieurs, les vitesses atteintes par le flux d'air à débit constant augmentent à chaque étage et les particules collectées sont de plus en plus fines. Ainsi, le tri granulométrique s'exprime en terme de diamètres aérodynamiques équivalents de coupure. Le diamètre aérodynamique équivalent d'une particule est le diamètre d'une sphère de masse volumique égale à 1 g.cm^{-3} dont la vitesse limite de chute est identique à celle de la particule échantillonnée [124]. Le diamètre de coupure d'un impacteur, $D_{50\%}$, est défini comme la taille aérodynamique équivalente des particules collectées avec 50% d'efficacité. Le graphe de l'efficacité cumulée de collection d'un étage donné en fonction du diamètre aérodynamique équivalent de la particule (Figure 55) décrit une courbe en forme de "S".

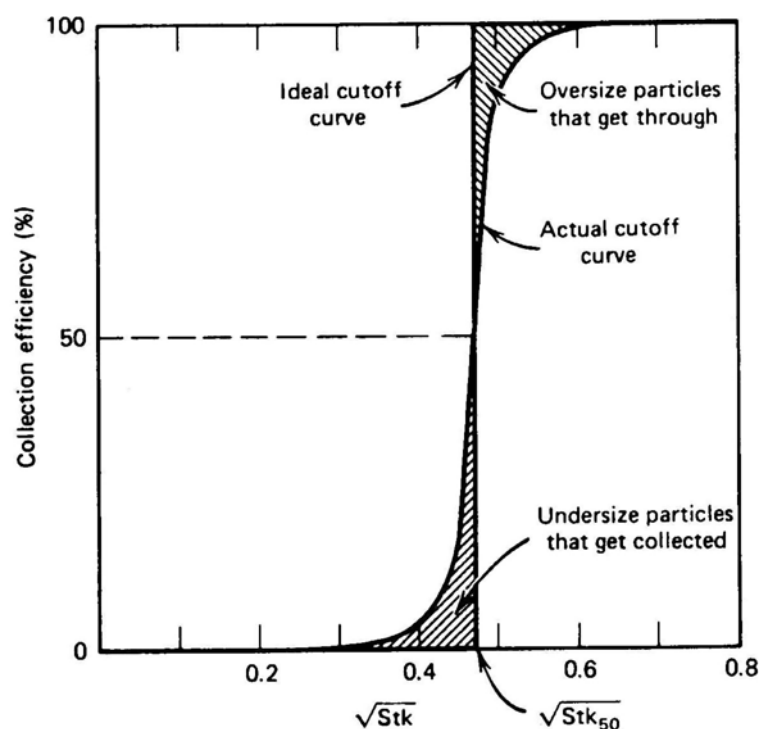


Figure 55 : Graphe de l'efficacité cumulée de collection d'un étage d'impaction. [43]

L'impacteur en cascade utilisé pour échantillonner les particules modèles est un impacteur de type PM-10 (Dekati). L'abréviation « PM₁₀ » signifie « Particulate Matter <10 µm ». On regroupe sous ce terme les particules dont le diamètre aérodynamique équivalent est inférieur à 10 µm, c'est-à-dire les particules susceptibles de pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire humain avec une forte probabilité, donc théoriquement les plus dangereuses. L'impacteur en cascade Dekati PM-10 comporte trois étages et classe en fonction de leur inertie les particules de l'air ambiant en trois fractions granulométriques détaillées dans le Tableau 8. L'étage PM-10 retient avec une efficacité supérieure à 50% les particules de tailles aérodynamiques équivalentes supérieures à 10 µm. L'étage PM-2,5 suivant collecte les particules de tailles comprises entre 2,5 et 10 µm. L'étage PM-1 prélève les particules de tailles comprises entre 1 et 2,5 µm. Une grille est placée en sortie de l'impacteur et sert éventuellement de support à un filtre fibreux qui piège en profondeur les particules les plus fines. Ainsi, le filtre du dernier étage retient théoriquement uniquement les particules submicroniques. La distribution massique des particules sériées en taille peut éventuellement être déterminée en pesant la quantité de particules impactées sur chaque étage.

Tableau 8 : Caractéristiques géométriques et aérodynamiques de l'impacteur Dekati PM-10.

Etage	Nombre d'orifices	D _{50%} (µm)	Pression (hPa)
Entrée			1013,3
PM-10	1	10	1013,2
PM-2,5	42	2,5	1012,6
PM-1	60	1	1007,3
Filtre de sortie		0	

Notre modèle d'impacteur en cascade Dekati PM-10 est conçu pour fonctionner au débit nominal de prélèvement de 29,1 L.min⁻¹. Les diamètres de coupure sont définis pour des conditions normales de température et de pression (20°C ; 1013 hPa). Une précision de ±5% sur le débit est nécessaire pour assurer une précision de ±2,8% dans les valeurs des D_{50%}. Il faut noter que l'efficacité de collecte des grosses particules à l'entrée de l'impacteur est plus faible qu'en théorie, car l'introduction de l'air se fait perpendiculairement à la direction du flux d'air. Les diamètres de coupure sont par ailleurs valides à condition d'utiliser des substrats de collection enduits de graisse pour limiter le glissement et le réentraînement dans le flux d'air des particules impactées, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. En outre, les propriétés de la surface de collecte sont altérées lorsqu'elle est recouverte de particules entassées, ce qui engendre des effets de rebonds (les particules rebondissent et s'impactent sur les étages inférieurs ou sur les parois intérieures de l'impacteur) et modifie les lignes de courant, donc les diamètres de coupure, ce phénomène pouvant aller jusqu'au colmatage. Enfin, les particules réelles sont rarement de masse volumique égale à 1 g.cm⁻³, ce qui modifie encore l'efficacité de collecte des aérosols troposphériques [125]. Il est donc important d'ajuster les temps d'échantillonnages à ses besoins en tenant compte de ces artefacts.

Une dispersion des particules appropriée sur le substrat de collection est nécessaire pour l'analyse individuelle de particules afin d'acquérir des spectres caractéristiques des particules ciblées. Une attention particulière est portée sur la charge particulaire afin que la quantité de particules sur le substrat de collection ne soit pas trop élevée : en pratique la distance minimale observée entre les particules impactées est de l'ordre de 5 µm (Figure 56). Dans ces conditions, nous pouvons considérer que la contribution des particules adjacentes sur le spectre de la particule observée est négligeable.

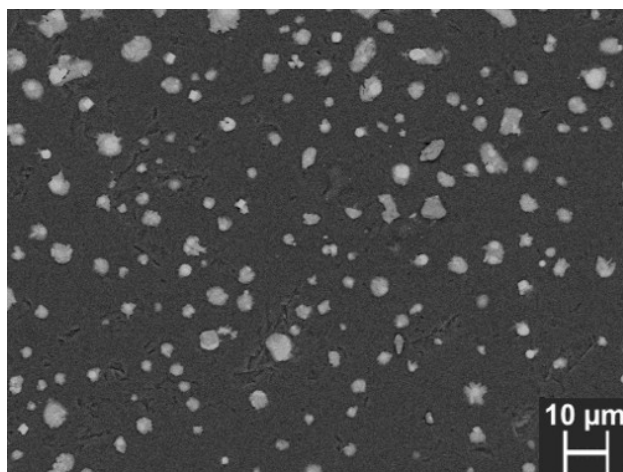


Figure 56 : Particules atmosphériques impactées sur section polie de bore présentant un état de charge optimal pour la détection en mode BSE et l'analyse automatique de particules.

1.2. Conditions opératoires

Cette étude est réalisée avec un microscope électronique à balayage à filament de tungstène LEO 438 VP. La distance de travail est fixée à 19 mm. Le microscope est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés de type scintillateur (K.E. Developments). Placé à un angle d'émergence de 35°, le détecteur de rayons X dispersif en énergie (Gresham Scientific Instruments) est équipé d'une fenêtre ultramince (type AP1.3, Moxtek), permettant la détection des éléments à partir du bore ($Z \geq 5$). Ce détecteur, constitué d'une plaque semi-conductrice en silicium dopé au lithium d'une surface active de 10 mm², possède une résolution en énergie de 133 eV pour la raie Mn K α . Les spectres sont acquis à une tension d'accélération prise entre 10 et 15 kV, permettant l'excitation des raies K des éléments de numéros atomiques allant jusqu'au fer. Un courant de sonde de 200 à 300 pA est fixé à l'aide d'un picoampèremètre (Keithley Instruments) en pointant le faisceau électronique dans une cage de Faraday. Des temps de comptage relativement faibles (15 à 30 s) sont utilisés de manière à obtenir des temps d'analyse globaux acceptables. L'ensemble de ces conditions opératoires fournit un taux de comptage d'au moins 1000 coups par seconde avec un temps mort n'excédant pas 10% du temps total d'acquisition.

L'analyse individuelle de particules en mode automatique est effectuée à l'aide du système de microanalyse Link[®] ISIS[®] Série 300 (Oxford Instruments). Comme décrit dans

le Chapitre 1, une ligne ou une grille de champs est automatiquement créée par déplacement de la platine d'une position initiale vers une position finale fixées par l'opérateur. Pour chaque champ, une image de haute résolution est acquise, à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) ou d'électrons secondaires (SE), selon la composition ou l'état de surface du support de collection. Un seuil de niveau de gris prédéfini est appliqué de manière à segmenter les pixels décrivant les particules de ceux du substrat. Les coordonnées des particules et leurs mesures morphologiques sont alors enregistrées. Lors d'une seconde étape (analyse secondaire), les données spectrales sont acquises en repositionnant le faisceau électronique sur chaque particule repérée lors de l'analyse primaire. Le spectre peut être acquis en pointant le faisceau électronique au centre de la particule ou en balayant sa surface projetée. L'ensemble de cette procédure de détection automatique des particules et d'acquisition spectrale dure environ 8 à 9 heures pour 1000 particules.

1.3. Traitement des données spectrales

A des fins de comparaison des méthodes de quantification, le traitement des données spectrales est d'une part effectué classiquement par la méthode de correction ZAF avec normalisation à l'aide du logiciel SEMQuant[®] (Oxford Instruments). Le bruit de fond est alors retiré à l'aide d'un filtre dit « chapeau haut de forme » et les pics sont déconvolués par ajustement avec des profils types mémorisés dans le système de microanalyse. D'autre part, l'intensité nette des pics est obtenue à l'aide du logiciel AXIL développé à l'Université d'Anvers [91] par déconvolution non linéaire avec la méthode des moindres carrés. Ces intensités élémentaires nettes servent au calcul des concentrations apparentes par application de la première approximation de Castaing. Enfin, ces intensités nettes sont introduites comme données d'entrée dans le programme de quantification par les simulations de Monte Carlo dénommé CASINO [40] pour déterminer les concentrations élémentaires par modélisation géométrique. Le nombre de trajectoires électroniques à simuler est fixé à 200. L'ensemble de la procédure itérative dure en moyenne une heure pour 1000 analyses de particules constituées de deux à trois éléments majeurs. Environ 350 particules par composé modèle, de diamètres compris entre 0,25 et 10 μm , sont automatiquement analysées. Malgré l'utilisation de produits de hautes puretés manipulés sous une hotte à flux laminaire classe 100 (norme US Standard 209a), des impuretés sont observées qui doivent être retirées du jeu de données. Le critère de rejet des particules analysées dites « impures » est basé sur la composition élémentaire obtenue par le programme de quantification CASINO. Toute particule dont la

somme des pourcentages atomiques des éléments supposés être absents au sein du composé considéré est supérieure à 10% est rejetée. Le taux de particules rejetées est en moyenne de 22%, mais il varie de 4 à 45% selon le composé considéré. Par exemple, dans le cas d'une particule de NaCl, la somme des pourcentages atomiques des éléments déconvolués et quantifiés, hormis Na et Cl, c'est-à-dire C, N, O, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Cu, doit être inférieure à 10% pour que la particule soit considérée comme « valide ». L'observation de la composition moyenne des particules « impures » dans le cas de l'étude de particules de NaCl (71 sur 375 particules analysées, soit 19%) montre que la principale cause de rejet des particules est un taux de carbone et d'oxygène relativement élevé (Tableau 9).

Tableau 9 : Composition élémentaire moyenne des particules rejetées de la matrice de données expérimentales pour NaCl.

Elément	% atom.	Ecart-type
C	15,2	15,8
N	1,4	3,5
O	7,2	8,0
Mg	0,4	1,5
Al	0,4	1,1
Si	1,9	5,9
P	0,1	0,2
S	0,8	4,4
K	0,4	1,4
Ca	2,3	12,5
Ti	0,3	1,3
Mn	0,1	0,6
Fe	0,7	3,7
Cu	0,3	2,7

En fait, parmi ces particules dites « impures », se trouvent des particules dont la composition est bien distincte de celle des particules de NaCl, telle qu'une particule de CaCO₃, et des particules de composition mixte, dont le spectre a probablement été perturbé par l'émission X d'une particule de proximité de composition différente de la particule pointée. En effet, certains composés ont été mis en suspension et échantillonnés simultanément sur le même support. Cependant, la majorité des particules rejetées du jeu de données expérimentales acquises pour NaCl sont des

particules de NaCl anormalement enrichies en carbone et oxygène. Le pourcentage relativement élevé d'oxygène au sein de ces particules pourrait être lié à la présence d'eau, le chlorure de sodium étant très hygroscopique. Néanmoins, les particules rejetées du jeu de données obtenu pour AlN contiennent en moyenne un taux similaire d'oxygène (6,2%) bien que ce composé ne soit pas hygroscopique, ce qui va en faveur d'un rôle limité de l'eau d'hydratation. De plus, les échantillons de particules modèles ont été conservés sous vide dans un dessiccateur jusqu'à leur introduction dans la chambre du microscope pour analyse. La détection du carbone pourrait découler d'une mauvaise déconvolution du pic adjacent intense de bore, mais l'erreur induite serait alors probablement systématique, or seule une fraction des particules analysées est concernée. Cet enrichissement en carbone et oxygène pourrait finalement s'expliquer par une contamination des échantillons par des composés organiques (craquage d'hydrocarbures). L'analyse de particules de NaCl avant et après décontamination de l'échantillon et de la chambre du microscope, réalisée par décapage de la couche de contamination superficielle à l'aide d'un système générateur de plasma à oxygène [126] (de type Evactron[®] 10), conforte cette hypothèse, car le taux de rejet des particules de NaCl est alors passé de plus de 50% à moins de 20%. Ce système de plasma à oxygène nous a été prêté par la société Alprimage (Les Ulis, 91) pour une courte durée et un seul essai a pu être effectué sur des particules de NaCl. Ce résultat devra être confirmé par des études ultérieures.

2. De l'analyse semi-quantitative vers l'analyse quantitative

Le volume de pénétration des électrons incidents dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et des conditions opératoires fixées pour l'excitation. Dans le cas de particules micrométriques, des électrons incidents qui auraient généré des rayons X dans un échantillon massif plan poli peuvent quitter la particule, par transmission ou diffusion latérale, avant de générer des rayons X. Cette perte de génération des rayons X, appelée effet de masse, est particulièrement importante pour les particules d'un diamètre inférieur à 5 μm [89]. La Figure 57 indique, par exemple, qu'expérimentalement, pour des spectres acquis à une tension d'accélération de 13 kV, les particules de NaCl commencent à se comporter comme des échantillons massifs à partir d'un diamètre de 5 μm . En dessous de cette taille, plus la particule est petite, plus l'intensité mesurée est faible. Ce diamètre « seuil » à partir duquel une particule est assimilable à un

échantillon massif plan poli dépend bien entendu des conditions d'excitation et de la composition chimique de la particule.

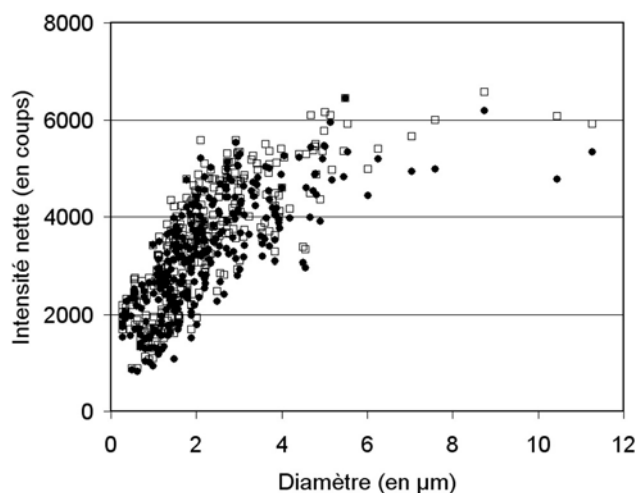


Figure 57 : Intensités des raies (●) Na Ka et (□) Cl Ka de 308 particules de NaCl déposées sur substrat de bore ($E_0=13$ kV ; $I_p=150$ pA ; $t_{acq}=30$ s ; acquisition de spectre en mode balayage ; déconvolution par AXIL).

Différentes méthodes de quantification, passées en revue au Chapitre 1, appréhendent le problème posé par les effets de géométrie de façon simplifiée, par normalisation des concentrations calculées, ou avancée, par modélisation géométrique des particules. Parmi l'ensemble des méthodes de quantification élémentaire des particules présentées dans le Chapitre 1, trois d'entre elles ont été retenues pour la présente évaluation :

(i) La méthode de normalisation des concentrations apparentes après avoir appliqué la première approximation de Castaing. Dans ce cas, les intensités nettes élémentaires sont obtenues à l'aide du logiciel AXIL. Lorsque les particules sont déposées sur grille MET, des raies caractéristiques du cuivre, produites par diffusion électronique latérale, sont systématiquement détectées. Sur grille de cuivre, la normalisation est donc effectuée en retirant l'intensité des raies caractéristiques du cuivre [23]. Par ailleurs, les types de composés choisis pour déterminer l'intensité de référence de tel élément dans un échantillon massif plan poli, appelés dans ce cas précis « standards », sont couramment utilisés pour l'étalonnage des systèmes de microanalyse X. C'est à ce seul égard qu'ils ont été sélectionnés, afin de reproduire le plus fidèlement possible les performances que l'on peut attendre de la méthode de Castaing normalisée. En effet, il aurait été plus simple mais moins instructif, et certainement biaisé, de choisir les mêmes composés

standards que ceux étudiés à l'échelle particulaire. Les composés utilisés pour servir de références élémentaires sont donc : la calcite CaCO_3 pour le carbone ; le quartz SiO_2 pour l'oxygène ; l'albite, de formule brute $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, pour le sodium ; la pyrite FeS_2 pour le soufre ; la wollastonite CaSiO_3 pour le calcium. Par ailleurs, les profils élémentaires par défaut intégrés au système de microanalyse Link[®] ISIS[®] ont tous été acquis à 20 kV, sur un autre appareil que le nôtre, et les largeurs des fenêtres d'énergies définies pour les pics caractéristiques des éléments sont différentes de celles utilisées dans AXIL. Enfin, ne disposant pas de tous les standards nécessaires à l'acquisition de spectres de référence « maison » (acquis dans nos propres conditions opératoires), nous avons opté pour le calcul des intensités élémentaires de référence, obtenues à partir de spectres de standards simulés par le programme CASINO dans des conditions d'excitation identiques à celles fixées pour l'analyse des particules modèles. Les paramètres géométriques introduits correspondent à ceux d'un cube de 100 μm d'arête, largement assimilable à un échantillon massif plan poli, posé sur support de bore. De plus, les simulations de Monte Carlo intègrent l'absorption spécifique au modèle de fenêtre montée sur le détecteur de rayons X. C'est donc la solution la plus versatile pour évaluer la méthode de Castaing et la plus souple de mise en oeuvre pour l'envisager éventuellement en utilisation de routine.

(ii) La méthode de normalisation des données après application de la correction conventionnelle de type ZAF, incluse dans le système de microanalyse Link[®] ISIS[®]. Les performances de cette déconvolution sont limitées pour les éléments légers ($E \leq 1$ keV) [88, 90], et le logiciel n'est notamment pas capable de déconvoluer de manière satisfaisante le bore et le carbone lorsque ces éléments sont tous deux présents (Figure 58). Le carbone n'est donc pas déterminé : même si la raie C $K\alpha$ est présente au sein des spectres, elle est volontairement ignorée lorsque les particules sont déposées sur substrat de bore. Ainsi, pour la méthode ZAF normalisée, la déconvolution spectrale inclut les éléments à partir de l'oxygène ($Z \geq 8$).

(iii) La méthode de correction des effets de géométrie par le programme de quantification CASINO [40]. Dans ce cas, le diamètre et la forme des particules et les caractéristiques du détecteur X sont pris en compte dans le calcul. Ce programme de quantification est tel que les particules doivent être déposées sur un support massif. Il ne peut donc pas être appliqué aux particules déposées sur grille MET recouverte d'un film de carbone nanométrique.

Les résultats obtenus par ces trois méthodes de quantification pour des particules de CaSO₄ déposées sur grille MET et sur section polie de bore sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Concentrations élémentaires moyennes (en % poids) obtenues pour C, O, S et Ca pour des particules de CaSO₄ déposées sur grille MET ($E_0=15$ kV ; $I_p=240$ pA ; $t_{acq}=15$ s ; acquisition de spectre en mode centré ; 191 particules ; $\varnothing=0,6-6,2$ μ m) et section polie de bore ($E_0=15$ kV ; $I_p=200$ pA ; $t_{acq}=30$ s ; acquisition de spectre en mode centré ; 177 particules ; $\varnothing=0,2-10,5$ μ m). Les erreurs relatives sont indiquées entre parenthèses.

Elément	Concentration Nominale	Castaing		ZAF		CASINO bore
		bore	grille	bore	grille	
C	0	3,3 ± 1,0	6,6 ± 1,3	n.d.*	14,8 ± 3,9	3,4 ± 1,0
O	47,0	54,2 ± 6,4 (+15%) [#]	47,4 ± 5,8 (+1%)	66,1 ± 5,2 (+41%)	56,8 ± 4,0 (+21%)	48,1 ± 3,9 (+2,3%)
S	23,6	19,0 ± 3,2 (-19%)	20,0 ± 2,7 (-15%)	14,5 ± 2,4 (-39%)	12,5 ± 1,9 (-47%)	22,1 ± 2,1 (-6,4%)
Ca	29,4	23,5 ± 3,6 (-20%)	26,0 ± 3,4 (-12%)	19,5 ± 3,0 (-34%)	15,8 ± 2,4 (-46%)	26,3 ± 2,5 (-10,5%)

*n.d. : non déterminé.

[#]Erreur relative (en %) = 100 × (Concentration nominale – Concentration calculée)/Concentration nominale

Que les particules soient déposées sur section polie de bore ou sur grille MET, les concentrations élémentaires moyennes calculées par la méthode de Castaing avec normalisation sont plus proches des valeurs nominales ($\pm 20\%$ d'erreurs relatives) que celles calculées par la méthode ZAF conventionnelle avec normalisation ($\pm 47\%$ d'erreurs relatives). Ceci s'explique d'une part par la meilleure adaptabilité de la méthode de déconvolution des spectres utilisée dans AXIL que celle de SEMQuant[®], comme le montre les spectres de résidus pour $E \leq 1$ keV (Figure 58). D'autre part, la méthode de correction ZAF a tendance à sur-corriger l'absorption de l'oxygène, dont la concentration est de ce fait surestimée. Cet exemple montre qu'il est préférable de n'effectuer aucune correction de matrice plutôt qu'une correction erronée [23].

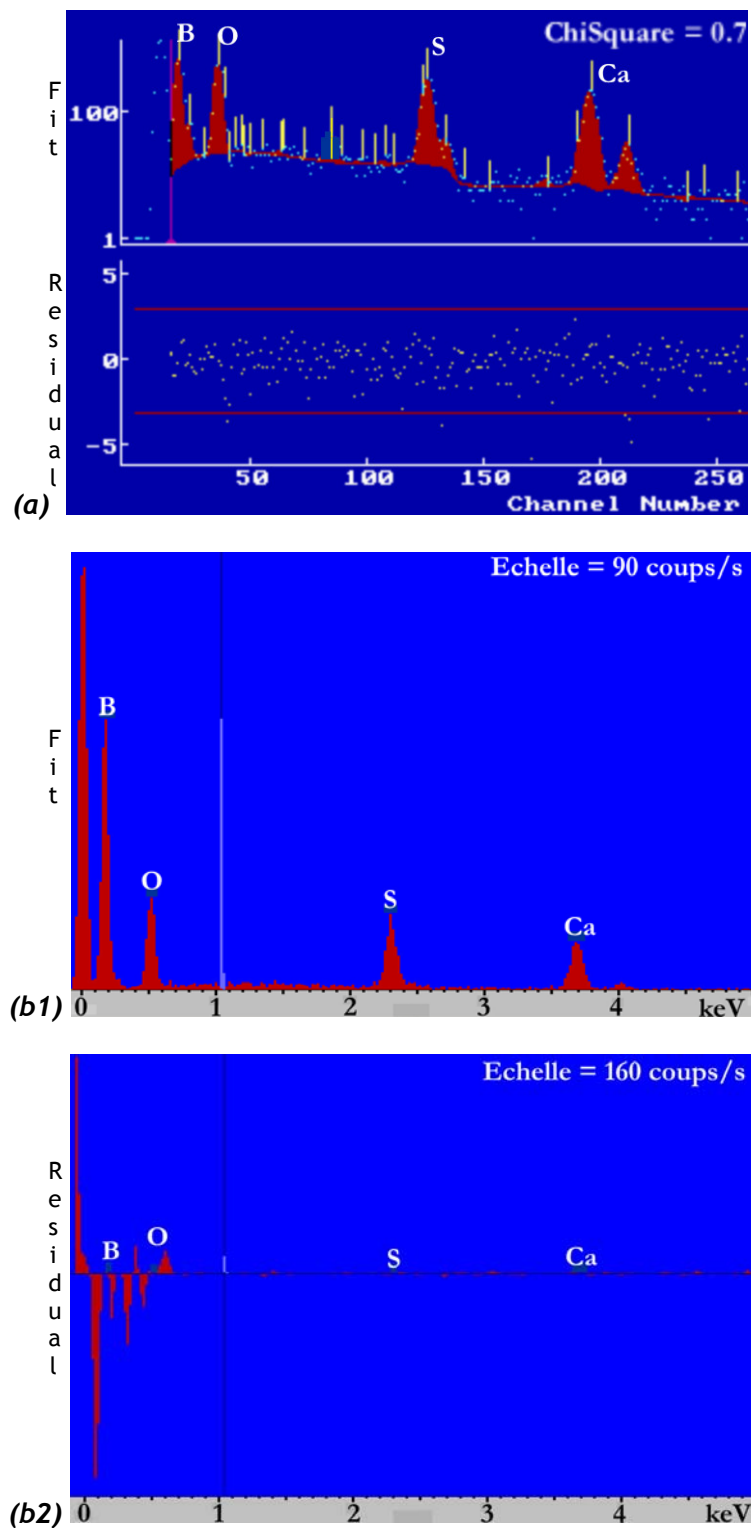


Figure 58 : Spectres des résidus obtenus après déconvolution (a) par AXIL et (b1, b2) par SEMQuant[®] d'un spectre acquis pour une particule de CaSO_4 de diamètre 1,5 μm .

De plus, malgré le faible signal d'émission X du film ultramince carboné, la concentration moyenne de carbone calculée par la méthode de Castaing normalisée pour les particules déposées sur grille MET est égale à 6,6%, ce qui peut être également attribuable à une contamination en carbone. La limite de quantification du carbone est donc au mieux égale à cette valeur. Cependant, les résultats obtenus pour des particules de CaSO₄ par cette méthode de quantification ne sont pas trop éloignés des valeurs nominales ($\pm 20\%$ d'erreurs relatives), bien qu'ils ne s'en approchent pas autant que ceux obtenus par la méthode de quantification CASINO ($\pm 10\%$ d'erreurs relatives). Sur l'exemple du CaSO₄, les résultats ZAF sur le bore sont assez mauvais ($\pm 40\%$ d'erreurs relatives). Nous avons vu au Chapitre 1 que la normalisation des données ZAF aurait pu être une méthode simple de correction des effets de géométrie, tout au moins pour les rayons X qui ne sont pas significativement affectés par le phénomène d'absorption. La présence d'oxygène dans le composé rend caduque ce type de correction quantitative. La limitation de cette normalisation des données ZAF est également clairement mise en évidence lors de la quantification de particules carbonées comme illustré dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Concentrations élémentaires moyennes (en % poids) obtenues pour C, O et Ca pour des particules de CaCO₃ déposées sur grille MET ($E_0=10$ kV ; $I_p=230$ pA ; $t_{acq}=10$ s ; acquisition de spectre en mode centré ; 163 particules ; $\varnothing=0,3-4$ μ m) et section polie de bore ($E_0=15$ kV ; $I_p=220$ pA ; $t_{acq}=15$ s ; acquisition de spectre en mode centré ; 347 particules ; $\varnothing=0,25-9,2$ μ m). Les erreurs relatives sont indiquées entre parenthèses.

Elément	Concentration nominale	Castaing		ZAF	CASINO
		bore	grille	grille	bore
C	12,0	16,9 \pm 1,6 (+41%)	17,0 \pm 1,8 (+42%)	16,6 \pm 2,7 (+38%)	11,7 \pm 1,4 (-2,5%)
O	48,0	46,2 \pm 8,6 (-4%)	41,0 \pm 6,3 (-15%)	56,9 \pm 5,0 (+19%)	48,4 \pm 5,2 (+1%)
Ca	40,0	37,0 \pm 9,5 (-1%)	42,0 \pm 7,4 (+5%)	26,6 \pm 5,3 (-34%)	39,9 \pm 6,1 (-0,3%)

Les concentrations élémentaires moyennes obtenues par la méthode de Castaing normalisée ne sont pas trop éloignées des valeurs nominales pour l'oxygène ($\pm 15\%$ d'erreur relative) et le calcium ($\pm 5\%$ d'erreur relative). Il faut cependant rappeler que la méthode de Castaing ne fait ni de correction de différences de matrices, ni de correction de différences de conditions expérimentales entre les standards et les échantillons inconnus. Il ne faut en particulier pas perdre de vue que ces valeurs sont obtenues à partir des données spectrales de standards et que celles-ci doivent avoir été acquises dans des conditions rigoureusement identiques à celles des échantillons pour obtenir un

résultat fiable. Les Tableaux 10 et 11 présentent les résultats de la méthode de Castaing normalisée, appliquée en utilisant les intensités élémentaires de référence déterminées par déconvolution des spectres des standards, simulés avec une tension d'accélération correspondante à celle ayant servies à acquérir les spectres des particules. La Figure 59 montre, par exemple, pour des particules de CaCO_3 déposées sur grille MET un écart de plus de 20% poids entre la concentration moyenne de calcium calculée à partir de spectres de standards acquis dans les mêmes conditions que les échantillons de particules modèles (10 kV) et la concentration calculée avec des spectres de standards acquis à 15 kV.

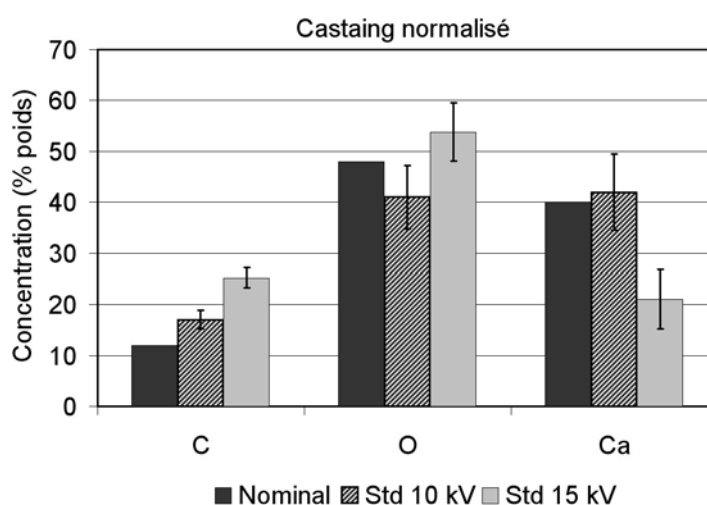


Figure 59 : Comparaison des concentrations élémentaires nominales de C, O et Ca pour des particules de CaCO_3 déposées sur grille MET aux concentrations moyennes calculées par la méthode de Castaing normalisée à partir de standards acquis à 10 kV et à 15 kV (spectres de 347 particules acquis à 10 kV). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type pour chaque élément.

Par ailleurs, si les valeurs obtenues par la méthode de Castaing normalisée s'approchent en moyenne (toutes tailles de particules confondues) des valeurs nominales, des écarts importants peuvent être constatés selon la taille des particules, car cette méthode ne fait pas non plus de correction des effets de géométrie (Figure 60).

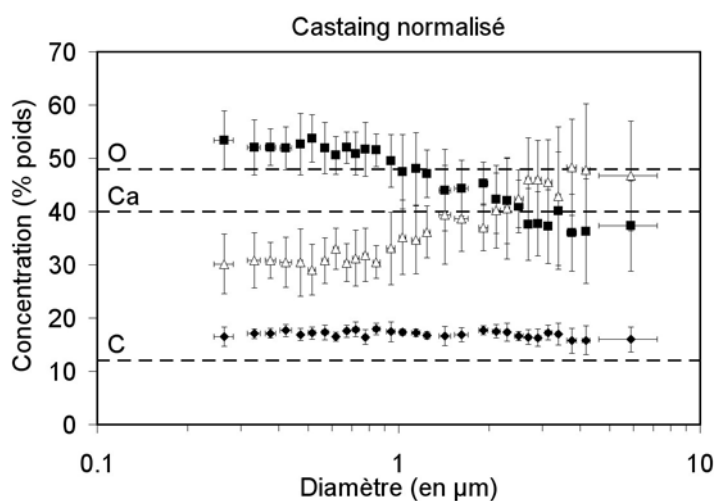


Figure 60 : Concentrations élémentaires de (◆) C, (■) O et (△) Ca calculées par la méthode de Castaing normalisée en fonction de la taille des 347 particules de CaCO₃ déposées sur section polie de bore. Les lignes en pointillés correspondent à la composition élémentaire nominale de CaCO₃. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type pour chaque classe de taille.

La différence entre concentration apparente et concentration nominale est minimale pour des particules ayant un diamètre compris entre 1 et 2 µm pour la méthode de Castaing normalisée.

Les résultats reportés dans le Tableau 11 montrent également qu'une simple normalisation des concentrations élémentaires obtenues par la méthode conventionnelle ZAF n'est plus du tout adaptée aux particules contenant du carbone et de l'oxygène. On observe en effet des écarts importants entre les valeurs nominales et les valeurs calculées par cette méthode ($\pm 38\%$ d'erreurs relatives). Ceci est d'autant plus vrai que les particules sont submicroniques (Figure 61). Ceci peut s'expliquer par les effets d'absorption par la matrice qui varient selon la distance parcourue par les rayons X au sein de la matière. Cette distance est généralement plus courte pour des particules sphériques que pour un échantillon massif, ce qui conduit à une sur-correction de l'absorption des éléments légers, engendrant par là même leur surestimation. Cette surestimation est bien entendu d'autant plus importante que le trajet des rayons X au sein de la particule est court, donc que la particule est petite. La concentration calculée de carbone s'écarte significativement de la valeur nominale pour des particules submicroniques (Figure 61).

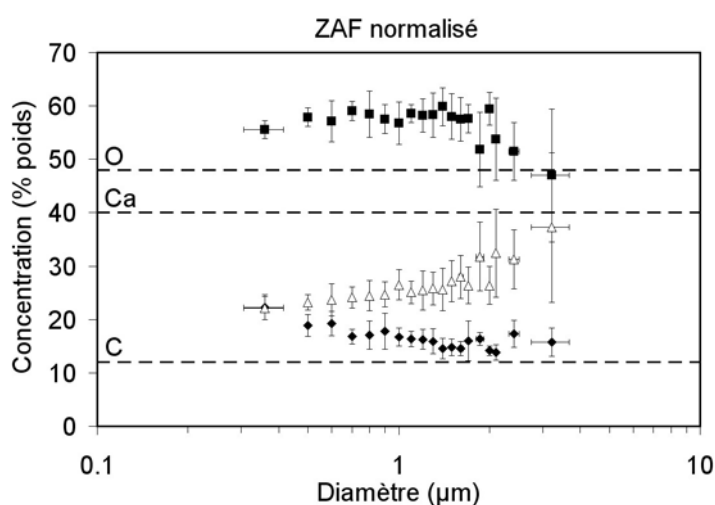


Figure 61 : Concentrations élémentaires de (♦) C, (■) O et (Δ) Ca calculées par la méthode ZAF normalisée en fonction de la taille des 163 particules de CaCO_3 déposées sur grille MET. Les lignes en pointillés correspondent à la composition élémentaire nominale de CaCO_3 . Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type pour chaque classe de taille.

Les concentrations élémentaires obtenues pour ces particules de CaCO_3 par la méthode de quantification CASINO en fonction de leur taille sont présentées en Figure 62. Les valeurs nominales sont en très bon accord avec les valeurs moyennes calculées ($\pm 2,5\%$ d'erreurs relatives) et aucune déviation n'est observée avec la taille des particules.

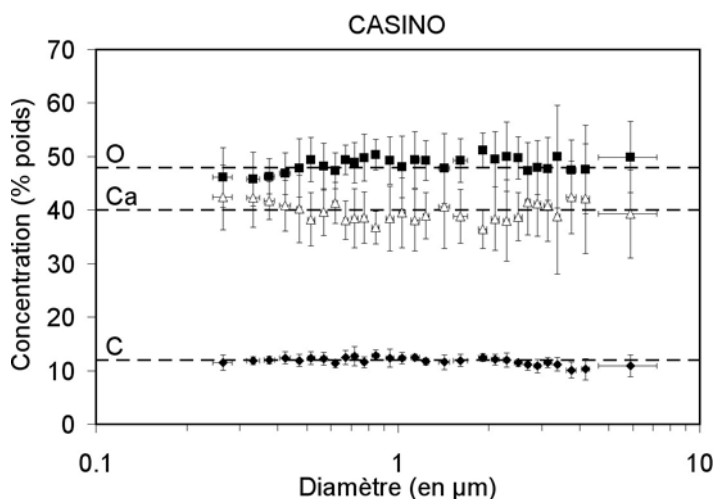


Figure 62 : Concentrations élémentaires de (♦) C, (■) O et (Δ) Ca calculées par la méthode CASINO en fonction de la taille des 347 particules de CaCO_3 déposées sur section polie de bore. Les lignes en pointillés correspondent à la composition élémentaire nominale de CaCO_3 . Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type pour chaque classe de taille.

Ces résultats montrent une efficacité de correction des effets d'absorption et de géométrie par ce mode de quantification très satisfaisante, notamment pour les éléments légers. Ceci atteste de la bonne capacité des simulations de Monte Carlo à décrire ces phénomènes [117, 118].

3. Cas des composés sensibles

L'une des principales sources d'erreurs en analyse quantitative peut être liée à la perte de matières des composés volatils par échauffement sous le faisceau électronique [108]. Les composés sensibles au faisceau électronique sont hélas relativement abondants dans l'atmosphère (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4\dots$). Les compositions élémentaires mesurées peuvent alors fortement dévier des valeurs nominales. Dans le cas de particules de sulfate de sodium (Figure 63), cette dégradation engendre une diminution relative des concentrations en oxygène qui est d'autant plus importante que la particule est petite.

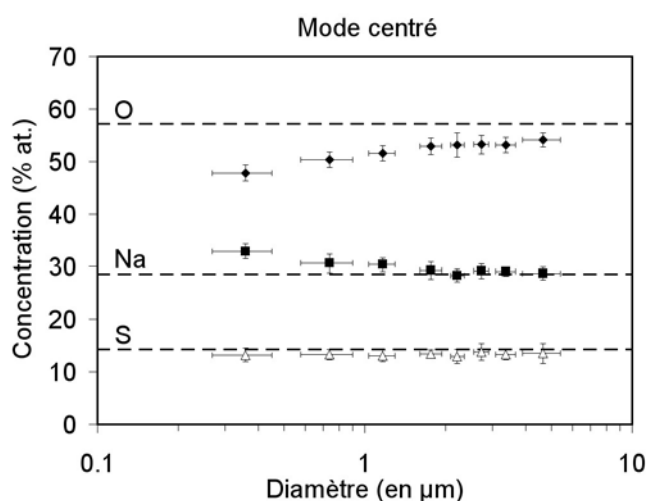


Figure 63 : Concentrations élémentaires de (◆) O, (■) Na et (△) S calculées par le programme de quantification CASINO pour 116 particules de Na_2SO_4 déposées sur section polie de bore ($E_0=15$ kV ; $I_p=340$ pA ; $t_{acq}=15$ s). Les lignes en pointillés correspondent à la composition élémentaire nominale de Na_2SO_4 . Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type pour chaque classe de taille.

A notre connaissance, aucune méthode de quantification n'intègre de correction des phénomènes de dégradation des composés sensibles. Son amplitude dépend de la nature des composés constitutifs des particules (température de fusion), des conditions d'acquisition (énergie incidente, courant de sonde, temps d'exposition), de la composition du substrat (conductivité électrique et thermique) et du contact particule-

substrat [95]. Certains paramètres ne peuvent être contrôlés et modéliser ce phénomène s'avère difficile, voire impossible. Son amplitude peut par contre être limitée en optimisant les conditions opératoires. Si le travail sous vide poussé est nécessaire à la microanalyse des particules notamment submicroniques, il aggrave la dégradation des composés sensibles par rapport à l'utilisation d'un vide partiel. L'utilisation d'une platine cryogénique refroidie à l'azote liquide pourrait réduire la vitesse de volatilisation [93], mais le microscope utilisé dans le cadre de cette étude n'en est pas équipé. Bien qu'une platine refroidie par effet Peltier permette d'abaisser la température de travail à -50°C , aucune étude à notre connaissance n'a montré son efficacité pour réduire la dégradation des composés sensibles. Par contre, le positionnement du faisceau électronique sur la particule peut être un paramètre déterminant dans la limitation de cette thermo-dégradation. Des particules de sulfate de sodium ont été analysées en utilisant deux modes d'acquisition spectrale : le mode « centré » (Figure 63) pour lequel le faisceau électronique est fixe, au centre de la particule, et le mode « balayé » (Figure 64) pour lequel le faisceau électronique balaie la surface projetée de la particule durant l'acquisition du spectre.

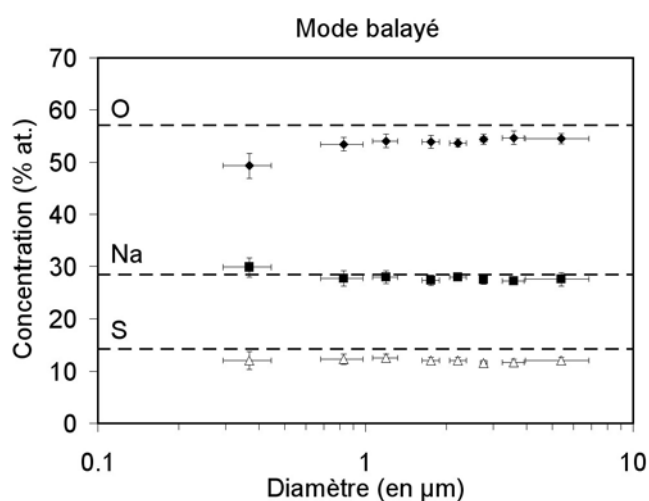


Figure 64 : Concentrations élémentaires de (◆) O, (■) Na et (Δ) S calculées par le programme de quantification CASINO pour 140 particules de Na_2SO_4 déposées sur section polie de bore ($E_0=15\text{ kV}$, $I_p=220\text{ pA}$, $t_{acq}=15\text{ s}$). Les lignes en pointillés correspondent à la composition élémentaire nominale de Na_2SO_4 . Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type pour chaque classe de taille.

La somme des pourcentages atomiques de Na, S et O n'atteint pas 100% car les particules contiennent en moyenne $4,4 \pm 1,9\%$ atomiques de carbone non reportés sur les Figures 63 et 64. Les particules de Na_2SO_4 présentent une dégradation plus importante lorsque le

faisceau électronique est fixé en leur centre, par rapport à un balayage du faisceau. Cette dégradation se traduit notamment par une diminution de la concentration en oxygène avec la taille des particules à partir d'un diamètre inférieur à 2 µm. Cette déviation est observée en mode « balayé » uniquement pour les particules submicroniques. Ce phénomène peut être mis en évidence par l'observation du rapport des concentrations atomiques O/Na au sein des particules pour les deux modes d'acquisition spectrale (Tableau 12). Alors que ce rapport est proche de la valeur stœchiométrique sur une large gamme de tailles (à partir de 0,5 µm) lorsque le mode « balayé » est pratiqué, il s'en éloigne, notamment pour les plus petites particules (<1,5 µm), lorsque le faisceau électronique est maintenu au centre des particules. Mais même pour des particules de diamètres supérieurs à 1,5 µm, le rapport nominal de 2 pour le composé Na₂SO₄ n'est jamais atteint.

Tableau 12 : Rapport des concentrations atomiques O/Na pour les particules de Na₂SO₄ selon le mode d'acquisition spectrale : centré ou balayé. Le nombre de particules considérées pour chaque classe de taille est indiqué entre parenthèses.

Classe de taille (µm)	O/Na*	
	mode centré	mode balayé
[0,24-0,5[1,46 ± 0,08 (8)	1,66 ± 0,17 (11)
[0,5-1[1,65 ± 0,13 (13)	1,93 ± 0,12 (17)
[1-1,5[1,70 ± 0,09 (26)	1,93 ± 0,09 (41)
[1,5-2[1,81 ± 0,12 (16)	1,97 ± 0,08 (30)
[2-2,5[1,88 ± 0,14 (19)	1,92 ± 0,05 (17)
[2,5-3[1,83 ± 0,12 (14)	1,97 ± 0,05 (8)
[3-4[1,83 ± 0,07 (12)	2,00 ± 0,04 (6)
[4-8,5[1,89 ± 0,10 (8)	1,97 ± 0,08 (10)

*Le rapport nominal des concentrations atomiques O/Na pour le composé Na₂SO₄ est 2.

Bien que la quantification élémentaire des composés sensibles sous le faisceau électronique puisse être erronée en absolu, leur identification reste néanmoins possible en relatif. Cela est démontré expérimentalement pour deux composés de compositions élémentaires proches, Na₂SO₄ et Na₂SO₃, tout deux affectés par une dégradation sous le faisceau. La différence de stœchiométrie entre ces deux composés peut être mise en évidence par le rapport des concentrations atomiques O/Na (Figure 65). L'identification de la nature des particules est facilitée par le fait que le rapport O/Na tend vers les valeurs nominales pour les particules de tailles supérieures au micromètre.

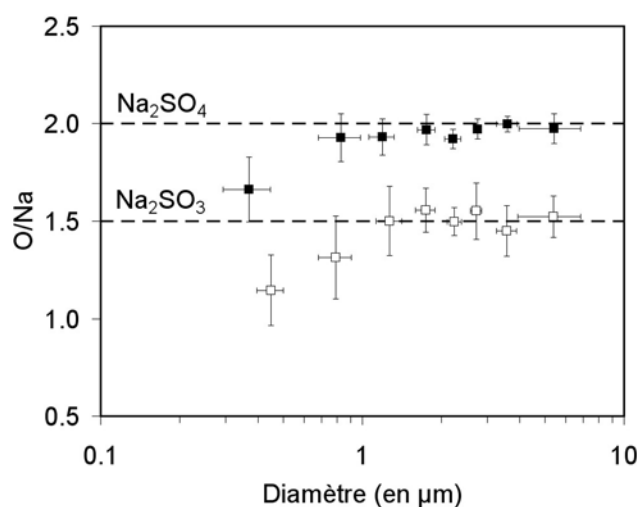


Figure 65 : Rapport des concentrations atomiques O/Na pour 140 particules de Na_2SO_4 ($E_0=15$ kV ; $I_p=220$ pA ; $t_{acq}=15$ s ; acquisition de spectre en mode balayé) et 148 particules de Na_2SO_3 ($E_0=15$ kV ; $I_p=200$ pA ; $t_{acq}=20$ s ; acquisition de spectre en mode centré) déposées sur section polie de bore en fonction de leur diamètre équivalent. Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs nominales du rapport O/Na pour chaque composé. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type dans chaque classe de taille.

4. Evaluation globale de la procédure de quantification

Durant la procédure d'analyse automatique, un certain nombre d'artefacts peuvent se produire lors de la détection des particules et le traitement des données spectrales [24, 29, 85]. Concernant ce dernier aspect, il faut remarquer que, contrairement à l'analyse manuelle, tous les éléments susceptibles d'être présents au sein de l'échantillon sont simultanément recherchés au cours de l'évaluation spectrale d'une série de plusieurs centaines de spectres. Dans cette étude, tous les éléments présents dans les composés échantillonnés ont donc été inclus dans la liste des éléments à déconvoluer. L'objectif du présent travail étant la validation d'une méthodologie analytique pour l'analyse de routine d'échantillons de particules de l'air ambiant notamment, les éléments typiquement constitutifs des particules de l'aérosol atmosphérique, influencé à la fois par des environnements côtier, urbain, et industriel, ont été systématiquement déconvolus. La liste élémentaire retenue comporte alors quinze éléments : C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn et Fe. Le bore est ajouté à la liste et indiqué comme uniquement présent au sein du support pour les simulations de Monte Carlo. Ce choix de paramétrage dans les conditions réelles d'analyse d'échantillons environnementaux est

également motivé par la nécessité de tester la fiabilité du traitement de données spectrales par AXIL en déconvolution dite « étendue », c'est-à-dire non restreinte aux seuls éléments présents dans une particule, mais étendue à tous les éléments présents dans l'échantillon. Il permet également de rendre compte des performances de la méthode de quantification CASINO en configuration réelle non favorable, lorsque plusieurs éléments mineurs sont détectables. En effet, la situation où seulement deux à trois éléments au plus sont déconvolués puis quantifiés est extrêmement rare pour des particules « réelles », qui présentent souvent plus de six éléments simultanément détectables. Dans ce contexte, il est notamment important d'estimer la part de concentrations élémentaires « indésirables » rencontrée dans le cas simple de particules modèles de composés purs contenant au plus trois éléments. Le Tableau 13 indique la somme des concentrations atomiques des éléments attendus pour chacun des composés étudiés ici.

Tableau 13 : Somme des concentrations atomiques des éléments attendus pour chaque composé étudié.

Composé	Somme des concentrations des éléments attendus (en % atom.)
CaCO ₃	97,4%
Na ₂ CO ₃	98,5%
AlN	95,6%
Na ₂ SO ₄	94,3%
Na ₂ SO ₃	93,3%
CaSO ₄	92,9%
Fe ₂ O ₃	94,2%
NaCl	98,0%

La part moyenne maximale d'impuretés (écart à 100% dans le Tableau 13) est de l'ordre de 7% seulement. Le carbone est systématiquement présent au sein de ces impuretés. Nous avons évoqué ce point plus haut. Les autres éléments non attendus interviennent chacun pour moins de 1%. Les carbonates, naturellement riches en carbone, ne montrent qu'une faible contribution (moins de 2,6%) des éléments non attendus. L'analyse élémentaire du carbone par microcombustion a permis d'exclure l'hypothèse d'une contamination des échantillons avant observation au MEB. Cet artefact peut s'expliquer par la présence de carbone qui est accumulé superficiellement sur les particules sous le

faisceau électronique par vapocraquage de molécules d'hydrocarbures résiduelles dans la chambre du microscope, provenant principalement de la pompe primaire [106, 107]. Cette hypothèse est confortée par les résultats obtenus précédemment pour le chlorure de sodium (Tableau 9), analysé consécutivement à une procédure de décontamination par un système de nettoyage à plasma d'oxygène, qui présente alors moins de 2% d'impuretés élémentaires résiduelles.

La Figure 66 représente les concentrations atomiques moyennes obtenues pour tous les éléments présents dans les différents composés étudiés.

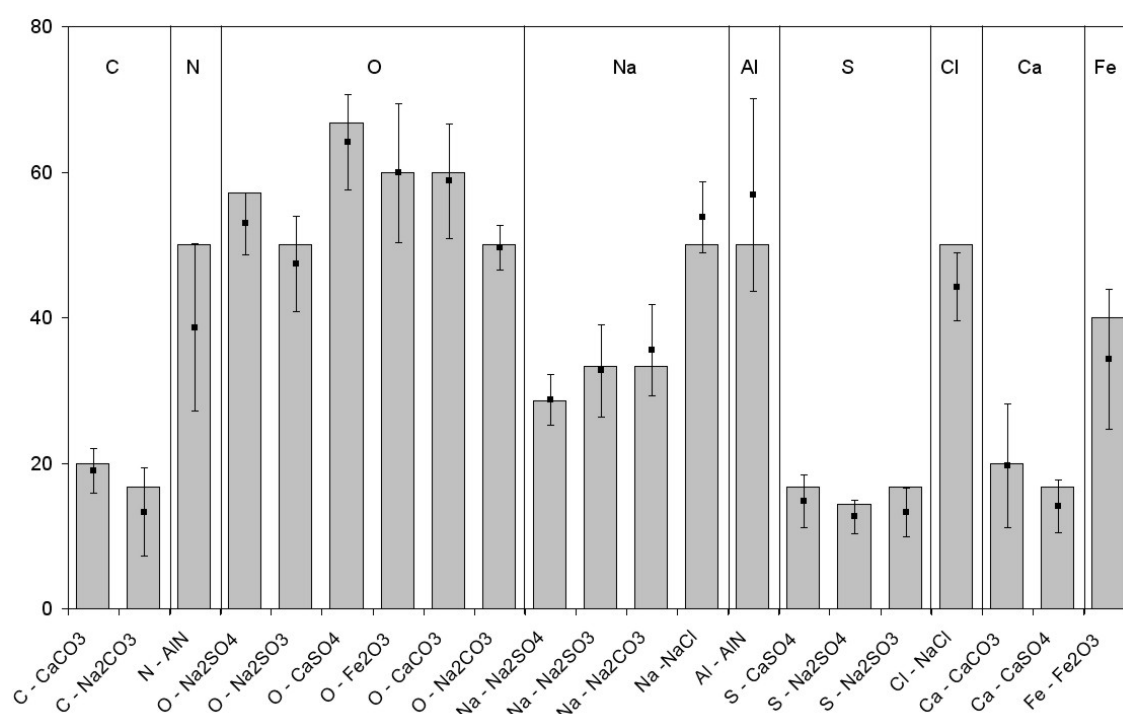


Figure 66 : Concentrations élémentaires moyennes (en % atom.) calculées par CASINO pour tous les composés étudiés. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type en considérant un intervalle de confiance de 95% (soit 1,96×écart-type). Les barres d'histogramme correspondent aux concentrations nominales.

Pour les composés carbonés (CaCO₃ et Na₂CO₃), le pic de carbone associé est particulièrement bien défini sur les spectres correspondants. La concentration calculée de carbone au sein des particules est trouvée avec justesse. Sur l'ensemble des composés étudiés, tous les éléments hormis le chlore sont quantifiés avec justesse, en considérant un intervalle de confiance de 95%, correspondant à 1,96 fois l'écart-type. Les concentrations de tous les éléments à l'exception de l'aluminium tendent cependant à

être sous-estimées en raison de la présence de carbone de contamination. Comme la somme des concentrations atomiques est ajustée à 100%, la sous-estimation de la concentration d'azote dans AlN se répercute en surestimation de la concentration de l'aluminium. Il faut noter que, contrairement à Na_2SO_4 , le composé AlN n'est pas affecté par la détérioration sous le faisceau électronique. Le biais observé pour la détermination de l'azote est probablement dû à une surestimation de la transmission de la fenêtre ultramine du détecteur X. Les propriétés de la fenêtre sont effectivement déduites de spécifications génériques fournies par le constructeur pour le type de fenêtre montée, et non de mesures réelles de transmission pour la fenêtre du détecteur X utilisée ici. Les propriétés de transmission peuvent aussi être altérées dans le temps par déposition d'une couche de glace. Enfin, la contamination superficielle des particules en carbone et oxygène peut engendrer une absorption non négligeable des rayons X de faibles énergies caractéristiques de l'azote.

Dans l'ensemble, les justesses obtenues pour la procédure automatique de traitement de données (8,8% d'erreur relative en moyenne) sont comparables à celles répertoriées dans le cadre de l'analyse manuelle (3–12% d'erreur relative) [109, 117, 119]. De plus, la précision de cette procédure de quantification, donnée par l'écart-type relatif, varie en moyenne de 17,5% pour le calcium à 5,4% pour le chlore, avec une précision moyenne globale pour tous les éléments considérés de 10,1%. Ces résultats valident la procédure automatique, combinant les sections polies de bore et la quantification par les simulations de Monte Carlo, pour des particules micrométriques de composés simples jusqu'à 0,3 μm (et 0,5 μm dans le cas de composés sensibles). Une validation de l'analyse élémentaire quantitative sur un aluminosilicate sera réalisée au Chapitre 4. Cette procédure sera ensuite employée pour l'étude de particules environnementales.

***Chapitre 4 : Validation et
application de l'analyse
élémentaire quantitative aux
particules environnementales***

Le protocole analytique décrit au Chapitre 3, associant le dépôt des particules sur section polie de bore et la procédure de quantification par les simulations de Monte Carlo, validé sur particules « modèles » pour l'analyse quantitative individuelle, est appliqué, dans le présent chapitre, à des particules « réelles ». Ce chapitre est articulé en trois parties selon le type d'échantillon environnemental considéré, du plus simple au plus complexe. Nous commencerons par étudier une biotite, aluminosilicate de composition homogène en mélange interne, c'est-à-dire formé d'un mélange de composés stœchiométriquement définis. Nous poursuivrons par l'analyse d'échantillons de poussières industrielles, mélanges externes de particules hétérogènes, comportant un nombre limité de composés différents. Nous terminerons par la caractérisation d'un échantillon de poussières urbaines, mélange externe de particules très hétérogènes. Ces deux derniers types d'échantillons sont étudiés essentiellement du point de vue métrologique. L'interprétation des résultats ne sera donc pas orientée relativement à leur impact environnemental, car ils ne peuvent pas être considérés comme représentatifs de l'émission de l'usine sidérurgique, ni de l'aérosol urbain « typique » de la zone urbaine périphérique du complexe sidérurgique, comme nous le verrons par la suite.

1. Validation de l'analyse quantitative sur un aluminosilicate : la biotite.

La procédure d'analyse individuelle quantitative a été validée au Chapitre 3 pour des composés constitués de 3 éléments au plus. L'étude d'un aluminosilicate, constitué d'un mélange interne d'oxydes, permet d'évaluer les performances de la procédure de correction à un degré de difficulté supplémentaire, par la quantification simultanée de plus de 9 éléments. Cette étape intermédiaire permet donc de se rapprocher de la complexité de composition chimique des particules atmosphériques, qui présentent en outre une forte hétérogénéité de composition structurale (un noyau enrobé d'une couche superficielle, par exemple). D'autre part, contrairement aux concentrations des éléments présents dans les particules « modèles » de composés purs, toutes comprises entre 14,3 et 50% atomiques, les éléments constitutifs de la biotite présentent une plus large gamme de concentrations, allant de 0,05% atomique pour le baryum à 60% atomiques pour l'oxygène. L'analyse d'un tel échantillon peut donc également permettre d'appréhender les limites de quantification de la méthode.

1.1. Généralités

Le terme biotite, connu depuis 1841, dérive étymologiquement du nom du physicien français Jean-Baptiste Biot (1774-1862) qui fut le premier à étudier les différences de propriétés optiques entre les micas. Ce minéral, le plus répandu du groupe des micas, encore appelé « mica noir », est commun dans presque tous les types de roches. D'une dureté comprise entre 2,5 et 3 sur l'échelle de Mohs, c'est un matériau tendre. La biotite est un phyllosilicate (littéralement, silicate à structure feuilletée) à faces allongées brunes, avec un clivage parfait (fragmentation selon des plans déterminés par la structure atomique 3D) de cristaux tabulaires, permettant un débit en lamelles minces marrons translucides avec des éclats nacrés [127]. La Figure 67 représente le morceau de biotite étudié ici.



Figure 67 : Une biotite dans sa gangue rocheuse.

Le fait que la biotite s'effrite sous forme d'écaillés facilite la préparation d'un échantillon massif (d'épaisseur infinie au regard du volume d'interaction) et de surface plane à partir d'un feuillet de biotite de quelques millimètres d'épaisseur, non poli et métallisé au carbone. L'observation au MEB a confirmé la formation en lamelles à l'échelle microscopique, expliquant la fragmentation préférentielle en écaillés (Figure 68).

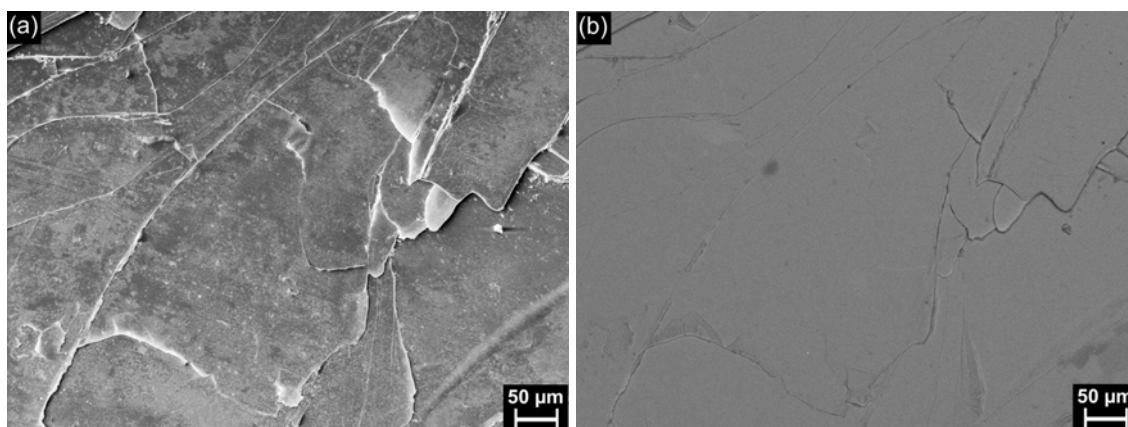


Figure 68 : Image d'un feuillet de biotite (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

1.2. Analyse élémentaire globale

Le feuillet de biotite massif a d'abord été examiné pour rechercher la présence éventuelle de zonages (variation de la composition chimique obtenue lors de la croissance minérale) et/ou d'inclusions (présence d'autres phases minérales). En effet, la biotite est souvent associée à de très nombreux minéraux (quartz, muscovite, feldspath) et présente de fréquentes inclusions (zircon, apatite, calcite, albite, ilménite) [128]. Les éléments Na, Ca et Ba, forment des substitutions fréquentes de K, tandis que Mn (manganophyllite), Ti et Fe³⁺ (lépidomélane) peuvent se substituer à des sites octaédriques [129]. Aucun zonage apparent n'a été relevé par examen de la surface en mode BSE. Des particules riches en Ca, Na, Cl et Mn, dispersées en surface, ont été observées, résidus provenant certainement de la gangue rocheuse. Seules quelques inclusions riches en fer ont été observées entre deux écailles de biotite affleurant à la surface (Figure 69).

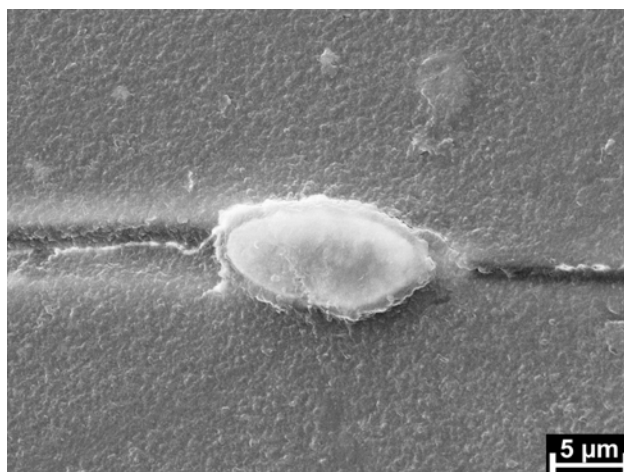
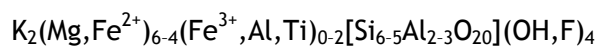


Figure 69 : Inclusion riche en fer observée en mode SE.

La biotite est un silicate de composition chimique complexe et variable, qui contient non seulement du silicium et de l'oxygène, mais aussi du magnésium, de l'aluminium, du potassium et du fer. Sa formule chimique générale est :



Sa densité varie entre 2,70 et 3,30 selon sa composition chimique, notamment en fonction de son enrichissement en fer bivalent.

Pour vérifier l'homogénéité de composition du feuillet de biotite étudié, des spectres, acquis avec un temps de comptage relativement long (200 s), ont été obtenus par balayage de 10 champs différents à la surface de la biotite (Figure 70). Sur les 10 spectres collectés, 10 éléments sont simultanément détectables : C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ti, Fe et Ba. Le carbone provient de la métallisation de l'échantillon. La biotite observée ici a la particularité d'être enrichie en titane. Or cette biotite provient de la région d'Eifel en Allemagne et est d'origine volcanique. Ces biotites sont en général appauvries en Fe^{2+} et enrichies en Fe^{3+} et Ti [129]. De plus, la présence de Na et Ba est indicatrice de substitutions de K, caractéristiques pour la biotite.

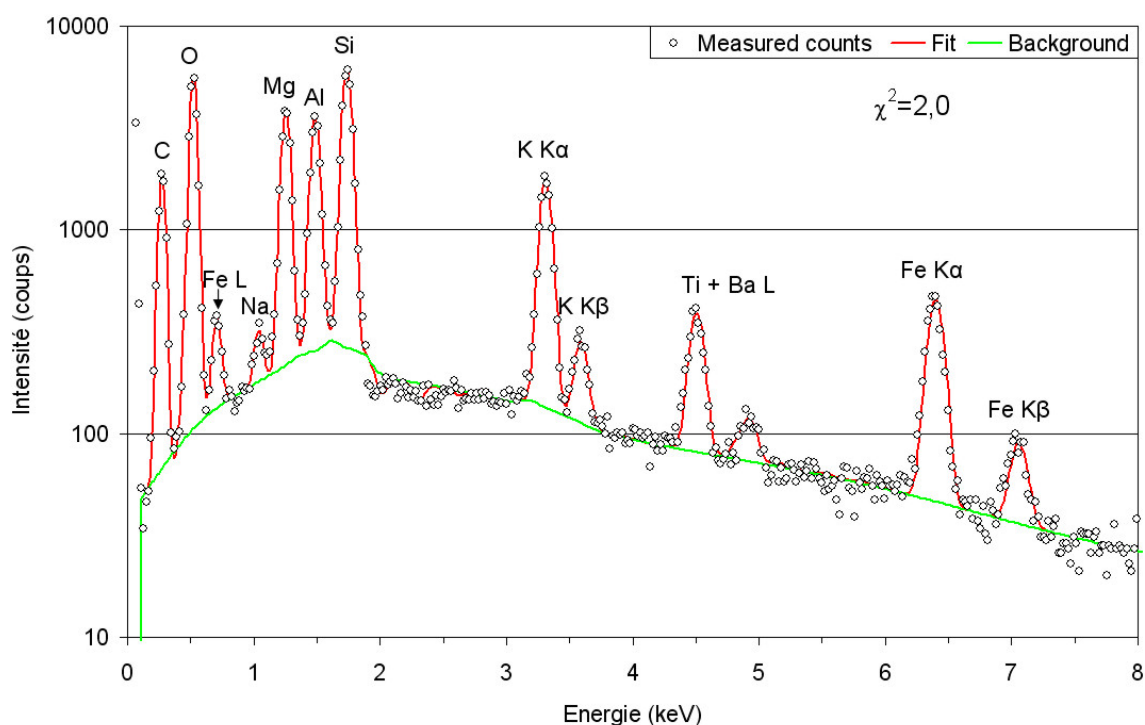


Figure 70 : Spectre déconvolué par AXIL d'une zone balayée à la surface du feuillet de biotite massif, non poli et métallisé au carbone (conditions opératoires : $E_0=15$ kV ; $I_p=200$ pA ; $\times 4000$).

Les variations d'intensités nettes d'un spectre déconvolué à l'autre, exprimées par l'écart-type relatif à la moyenne, sont faibles (entre 1 et 4% d'écart-type relatif), à l'exception de l'élément mineur Na (avec un écart-type relatif de 9%) et de l'élément trace Ba (avec un écart-type relatif de 36%), détectés avec moins de coups, donc avec une plus grande erreur statistique de comptage (égale à la racine carré du nombre de coups dans le pic). L'homogénéité de composition semble donc être confortée par cette évaluation qualitative préliminaire des données spectrales.

La composition élémentaire d'une biotite, exprimée en pourcentages atomiques, pour permettre une comparaison directe avec les résultats expérimentaux, est donnée à titre indicatif dans le Tableau 14. Elle correspond à la formule chimique empirique $\text{KMg}_{2,5}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,75}\text{F}_{0,25}$.

Tableau 14 : Composition élémentaire d'une biotite de formule chimique empirique
 $KMg_{2,5}Fe^{2+}_{0,5}AlSi_3O_{10}(OH)_{1,75}F_{0,25}$
 (Source : site internet <http://webmineral.com/data/Biotite.shtml>)

Elément	Concentration	Concentration
	% poids	% atom.
H	0,41	8,10
O	43,36	53,98
F	1,10	1,15
Na	0,00	0,00
Mg	14,02	11,49
Al	6,22	4,59
Si	19,44	13,79
K	9,02	4,59
Ti	0,00	0,00
Fe	6,44	2,30
Ba	0,00	0,00
Total	100,01	99,99

En ce qui concerne la microanalyse X, seul l'hydrogène n'est pas détectable parmi les éléments constitutifs de la biotite. La présence de fer simultanément avec le fluor peut rendre la déconvolution du pic plus délicate pour ce dernier élément, car le recouvrement de la raie Fe L α (0,705 keV) sur la raie F K α (0,677 keV) est presque total. Le fluor n'a cependant pas été détectable à l'issue de la déconvolution spectrale. Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, des particules enrichies en fluor ont été observées dans la biotite à l'état particulaire. Dans la suite, nous faisons l'hypothèse que le fluor n'est présent qu'au sein de particules isolées.

Le feuillet de biotite massif, présentant une surface plane avec une rugosité très faible, est parfaitement approprié pour appliquer une méthode de correction ZAF classique. Les concentrations élémentaires calculées pourront alors servir de valeurs « de référence » pour l'évaluation de l'analyse quantitative effectuée sur l'échantillon réduit en poudre. Cela constituera, en quelque sorte, une autoévaluation de la microanalyse X sur échantillons massifs et particuliers. De plus, la composition de la biotite étudiée n'étant pas certifiée, il a paru intéressant de déterminer les concentrations élémentaires par analyse globale à l'aide d'une autre technique analytique, afin de vérifier la cohérence des résultats de microanalyse X obtenus sur échantillon massif. Pour ce faire, un feuillet

de biotite a été broyé dans un mortier en agate, pour analyse globale par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry), réalisée au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, selon un protocole analytique optimisé pour la caractérisation de la composition élémentaire globale des particules (Thèse en cours de Laure Lamaison).

La méthode analytique employée ici repose sur une mise en solution des particules, par une digestion acide assistée par micro-ondes, suivie de la mesure des concentrations élémentaires par ICP-AES. La solution d'attaque consiste en un mélange d'acides chlorhydrique (HCl), nitrique (HNO₃) et fluorhydrique (HF) et d'eau ultrapure. Les silicates sont connus pour être en général peu sensibles aux traitements chimiques. Mais certaines familles minérales comme les micas, dont fait partie la biotite, peuvent être attaquées par des solutions d'acides forts et concentrés [127]. Les éléments qui ne sont que partiellement ionisés et qui ne sont par conséquent pas analysés par la technique ICP-AES sont H, C, N, O, F, P, Cl et Br. Or, le composé modèle « biotite » étudié ici ne contient ni C, ni N (déterminé par microcombustion), ni a priori les éléments F, P, et Cl. L'oxygène est un élément majeur non déterminé en analyse globale par ICP-AES. En première approximation la teneur en oxygène est obtenue par calcul de la différence à 100%, bien que l'hydrogène, non détecté, soit présent également. Comme ce dernier n'est pas non plus détecté en microanalyse X et que les résultats quantitatifs sont aussi normalisés, la comparaison entre l'ICP-AES et le MEB-EDS est possible dans cette étude de cas.

Le programme de quantification CASINO est utilisé en assimilant l'échantillon massif à une particule cubique de 100 µm de côté. Le programme de simulation inverse par la méthode de Monte Carlo est d'abord paramétré dans une configuration identique à la méthode de correction conventionnelle de type ZAF, c'est-à-dire sans détermination du carbone ($Z \geq 8$). L'intensité du carbone a donc faussement été attribuée au support. Les résultats des quantifications élémentaires ICP-AES, ZAF et CASINO sont reportés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Comparaison des concentrations élémentaires obtenues par analyse globale ICP-AES (moyenne de 3 réplicats), par la méthode de quantification ZAF et par la procédure de quantification CASINO pour le feuillet de biotite massif métallisé au carbone (moyenne de 10 analyses de champs).

Elément	ICP-AES O par différence % atom.	ZAF Z \geq 8 % atom.	CASINO Z \geq 8 % atom.
O	62,09 \pm 1,23	56,65 \pm 0,66	50,82 \pm 0,83
Na	0,33 \pm 0,03	0,33 \pm 0,03	0,46 \pm 0,04
Mg	9,15 \pm 0,19	9,86 \pm 0,14	11,56 \pm 0,18
Al	6,97 \pm 0,18	7,97 \pm 0,12	9,66 \pm 0,19
Si	13,34 \pm 0,46	15,18 \pm 0,26	17,82 \pm 0,33
K	3,62 \pm 0,22	5,07 \pm 0,07	4,84 \pm 0,09
Ti	1,19 \pm 0,03	1,29 \pm 0,04	1,23 \pm 0,05
Fe	3,25 \pm 0,12	3,59 \pm 0,16	3,51 \pm 0,14
Ba	0,05 \pm 0,00	0,06 \pm 0,02	0,08 \pm 0,04
Total	99,99	100,00	99,98

La comparaison des résultats quantitatifs ZAF et ICP-AES révèle une bonne adéquation. Dans le but de rendre les résultats d'ICP et de microanalyse X comparables, l'approximation faite sur l'oxygène, déduit des résultats d'analyse ICP par différence à 100%, semble valide à la vue de ces résultats. Par ailleurs, la limite de quantification en microanalyse X est ici bien inférieure à 1% atomique pour l'échantillon de biotite massif, puisque les deux éléments mineur Na et trace Ba sont quantifiés avec justesse et précision. La complémentarité de la microanalyse X avec l'ICP est ainsi illustrée dans le cas particulier de la biotite.

Comme attendu, les résultats de la quantification élémentaire par CASINO s'écartent significativement des résultats ZAF et ICP-AES. Il faut noter que la méthode de quantification avec correction conventionnelle de type ZAF est une méthode avec étalons. Tous les profils élémentaires utilisés ont été acquis à l'aide de standards métallisés au carbone. Ceci explique la correction intrinsèque des effets d'absorption par la couche de métallisation au carbone pour la méthode de correction ZAF. Dans un premier temps, la quantification CASINO a été forcée pour les éléments de numéros atomiques Z \geq 8, en attribuant l'intensité du carbone au support. L'atténuation des rayons X caractéristiques des éléments légers par absorption dans la couche de métallisation n'a donc pas été prise en compte par CASINO. L'oxygène est par

conséquent sous-estimé par la méthode CASINO (51%) par rapport à la méthode ZAF (57%). Dans un deuxième temps, la quantification CASINO a été paramétrée pour quantifier tous les éléments à partir de carbone ($Z \geq 6$) en désignant arbitrairement le bore comme support. Les résultats de la quantification CASINO correspondant à cette configuration sont reportés dans le Tableau 16. La concentration moyenne calculée pour le carbone atteint alors près de 28%. Il faut rappeler que l'une des hypothèses utilisées dans la procédure de quantification CASINO est que l'échantillon est de composition homogène. Le carbone est donc considéré comme présent au sein de la matrice, et non localisé en surface.

Tableau 16 : Comparaison des concentrations élémentaires calculées par ZAF et CASINO pour un feuillet de biotite massif métallisé au carbone (moyenne de 10 analyses de champs).

Elément	Feuillet de biotite massif métallisé au carbone		
	ZAF	CASINO	CASINO
	$Z \geq 8$ % atom.	$Z \geq 8$ % atom.	$Z \geq 6$ % atom.
C	n.d.*	n.d.	28,01 ± 0,63
O	56,65 ± 0,66	50,82 ± 0,83	40,28 ± 0,58
Na	0,33 ± 0,03	0,46 ± 0,04	0,30 ± 0,03
Mg	9,86 ± 0,14	11,56 ± 0,18	7,58 ± 0,13
Al	7,97 ± 0,12	9,66 ± 0,19	6,19 ± 0,13
Si	15,18 ± 0,26	17,82 ± 0,33	11,29 ± 0,17
K	5,07 ± 0,07	4,84 ± 0,09	3,15 ± 0,06
Ti	1,29 ± 0,04	1,23 ± 0,05	0,81 ± 0,03
Fe	3,59 ± 0,16	3,51 ± 0,14	2,34 ± 0,06
Ba	0,06 ± 0,02	0,08 ± 0,04	0,06 ± 0,02
Total	100,00	99,98	100,01

*n.d. : non déterminé.

Pour être en mesure de comparer les résultats des quantifications ZAF et CASINO, il faut acquérir des spectres de biotite sans métallisation. Pour remplir cette condition, une lamelle de biotite a été broyée dans un mortier en agate jusqu'à obtention de fines particules. Ces particules ont été suspendues dans de l'eau ultrapure. Une goutte de la solution a été déposée sur section polie de bore et séchée sous hotte à flux laminaire.

L'échantillon de particules de biotite dispersées sur support de bore obtenu est observé sans métallisation (Figure 71).

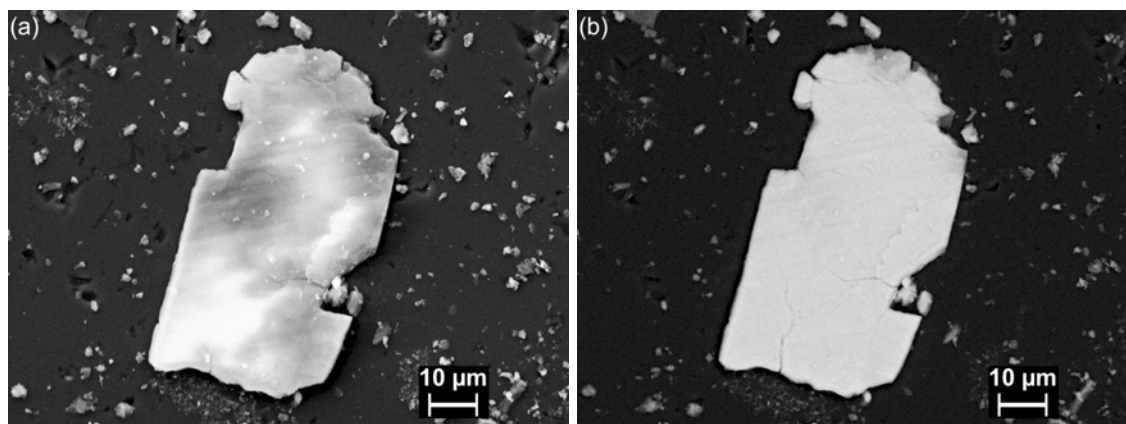


Figure 71 : Particule de biotite géante « pseudo-massive » non métallisée déposée sur section polie de bore (a) en mode SE et (b) en mode BSE.

Des spectres acquis pour des particules géantes, de diamètres équivalents supérieurs à 30 µm, dites « pseudo-massives », sont traités par les deux méthodes de quantification ZAF et CASINO (Tableau 17). On se retrouve alors dans une situation défavorable à la méthode de quantification avec étalons de type ZAF : la concentration d'oxygène calculée est cette fois-ci surestimée (67%), car l'absorption par la couche de métallisation inexistante est sur-correctée. Ceci entraîne la sous-estimation des concentrations des autres éléments présents (Tableau 17).

Tableau 17 : Comparaison des concentrations élémentaires calculées par ZAF et CASINO, selon que la biotite est analysée en feuillet massif métallisé au carbone (moyenne de 10 analyses de champs) ou sous forme de particules « pseudo-massives » non métallisées (moyenne de 10 particules).

Elément	Feuillet de biotite massif métallisé au carbone	Particules de biotite « pseudo-massives » non métallisées	
	ZAF	ZAF	CASINO
	Z \geq 8 % atom.	Z \geq 8 % atom.	Z \geq 6 % atom.
C	n.d.*	n.d.	0,54 \pm 0,89
O	56,65 \pm 0,66	66,86 \pm 1,55	58,40 \pm 1,50
Na	0,33 \pm 0,03	0,19 \pm 0,12	0,53 \pm 0,12
Mg	9,86 \pm 0,14	8,19 \pm 0,23	10,40 \pm 0,34
Al	7,97 \pm 0,12	5,97 \pm 0,31	7,84 \pm 0,33
Si	15,18 \pm 0,26	11,40 \pm 0,53	14,48 \pm 0,71
K	5,07 \pm 0,07	3,71 \pm 0,46	3,79 \pm 0,47
Ti	1,29 \pm 0,04	0,90 \pm 0,15	1,02 \pm 0,13
Fe	3,59 \pm 0,16	2,74 \pm 0,26	2,94 \pm 0,30
Ba	0,06 \pm 0,02	0,07 \pm 0,07	0,06 \pm 0,08
Total	100,00	100,03	100,00

*n.d. : non déterminé.

La concentration moyenne calculée en carbone par CASINO est revenue à 0,5% pour les particules de biotite « pseudo-massives » non métallisées, contre 28% pour le feuillet de biotite massif métallisé au carbone. Le programme CASINO est capable de simuler les variations d'intensités pour des échantillons structurellement hétérogènes [120]. Le modèle géométrique utilisé est un noyau de composition homogène, de forme sphérique, hémisphérique ou parallélépipédique, de dimensions données, enveloppé d'une couche superficielle de composition homogène et d'épaisseur donnée. Les paramètres physiques introduits comme données d'entrée du programme CASINO correspondent à un cube de biotite de 100 μ m d'arête, de composition élémentaire nominale identique à celle déterminée par la quantification CASINO sur particules de biotite « pseudo-massives » non métallisées (Tableau 17), recouvert d'une couche de carbone d'épaisseur uniforme variant entre 0 et 70 nm. L'influence de la couche de métallisation au carbone sur les intensités élémentaires émises calculées par simulation est représentée sur la Figure 72.

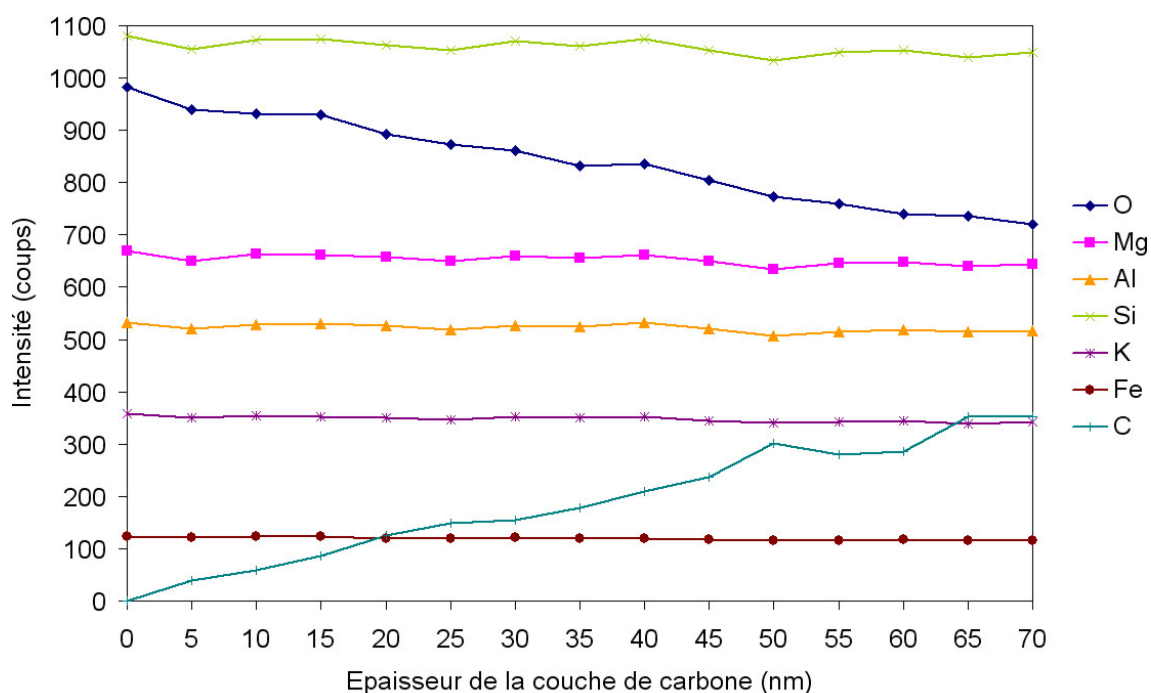


Figure 72 : Variations des intensités élémentaires simulées pour une biotite de composition élémentaire identique à celle déterminée par la quantification CASINO pour des particules de biotite « pseudo-massives » non métallisées (cf. Tableau 17) en fonction de l'épaisseur de la couche superficielle de carbone.

Les intensités simulées pour l'oxygène varient symétriquement par rapport à celles du carbone : plus l'épaisseur de la couche de métallisation augmente, plus l'intensité du carbone croît, plus celle de l'oxygène diminue. L'absence de prise en compte de cet effet d'absorption est défavorable à la méthode de quantification sans étalon CASINO et explique le biais important obtenu pour l'oxygène, qui se répercute aux autres éléments du fait de la normalisation. Compte tenu de la sensibilité des intensités simulées avec l'épaisseur de carbone, il est envisageable, par une approche inverse, d'estimer l'épaisseur de la couche qui produirait 28% de carbone à la vue des concentrations élémentaires calculées par le programme de quantification à partir des intensités simulées. Le Tableau 18 présente les résultats de la quantification CASINO pour chaque épaisseur de carbone. Ces résultats suggèrent que l'épaisseur de la couche de métallisation peut être estimée à environ 35 nm (27% de carbone) par les simulations de Monte Carlo, ce qui est cohérent avec les spécifications du métalliseur utilisé.

Tableau 18 : Concentrations élémentaires atomiques obtenues à partir des intensités simulées pour différentes épaisseurs de couches de carbone (en nm). Les deux dernières lignes reprennent les concentrations élémentaires calculées respectivement pour le feuillet de biotite massif métallisé et les particules de biotite « pseudo-massives » non métallisées.

Epaisseur de la couche de carbone (nm)	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Ba
0	0,00	57,10	0,42	11,03	8,01	15,36	4,03	1,05	2,97	0,04
5	10,11	50,96	0,37	9,91	7,21	13,88	3,73	0,99	2,80	0,03
10	13,93	49,93	0,31	9,24	6,74	12,90	3,42	0,91	2,57	0,03
15	19,36	48,08	0,33	8,47	6,08	11,54	3,05	0,81	2,27	0,03
20	22,05	45,73	0,30	8,28	5,98	11,47	3,07	0,81	2,28	0,03
25	22,64	45,46	0,30	8,20	5,90	11,32	3,04	0,82	2,28	0,03
30	24,59	44,07	0,31	8,08	5,82	11,11	2,99	0,79	2,21	0,03
35	27,41	43,33	0,27	7,56	5,46	10,38	2,77	0,74	2,06	0,03
40	29,27	42,20	0,30	7,40	5,30	10,11	2,69	0,72	1,99	0,03
45	33,49	38,87	0,25	7,07	5,08	9,81	2,69	0,72	2,01	0,03
50	32,62	39,25	0,26	7,22	5,19	10,01	2,71	0,72	1,99	0,03
55	33,36	38,64	0,26	7,20	5,19	9,95	2,68	0,72	1,98	0,03
60	35,74	37,38	0,27	6,91	4,97	9,50	2,58	0,70	1,94	0,01
65	36,10	37,03	0,28	6,92	4,96	9,51	2,57	0,68	1,90	0,02
Biotite métallisée	28,01	40,28	0,30	7,58	6,19	11,29	3,15	0,81	2,34	0,06
Biotite non métallisée	0,54	58,40	0,53	10,40	7,84	14,48	3,79	1,02	2,94	0,06

Même si du point de vue de la quantification CASINO, un pré-requis est l'homogénéité de composition, excluant de ce fait la possibilité de quantifier de manière absolue les éléments constitutifs d'un matériau métallisé, il a été démontré que les simulations de Monte Carlo sont capables, à partir d'un modèle géométrique simplifié, de décrire les effets sur les intensités d'une hétérogénéité structurale induite par la métallisation. Il est alors intéressant d'effectuer une quantification à partir des intensités simulées et mesurées, qui suppose certes que le carbone est dans la matrice, mais qui a du sens en terme de comparaison pour estimation de la couche de métallisation. Cette méthode, combinant mesures et simulations, permet d'accéder à l'étude de l'hétérogénéité structurale dans le cas des particules atmosphériques micrométriques constituées d'un noyau enrobé d'une couche superficielle, appelée « coating ». Il faut noter également

que dans le cas particulier de la biotite métallisée, le carbone est présent uniquement dans la couche de métallisation. Lorsque des éléments sont présents à la fois dans la particule et dans la couche superficielle, alors la méthode de l'énergie variable, sondant préférentiellement une région plutôt qu'une autre, est requise [120].

1.3. Analyse individuelle de particules

Le Tableau 19 présente les concentrations élémentaires moyennes calculées respectivement pour 10 particules « pseudo-massives » analysées manuellement et quelques centaines de fines particules de biotite, en rejetant du jeu de données les quelques particules impures ou riches en fluor ($I_A > 60$ cps pour les éléments N, F, P, S, Cl ou Ca), et les particules facilement différenciables ($I_A = 0$ pour les éléments Mg, Al, Si, K, Ti ou Fe) des particules de biotite de compositions homogènes similaires. En raison de la structure foliée de la biotite, le modèle géométrique retenu pour l'analyse quantitative des particules de biotite par les simulations de Monte-Carlo est la forme parallélépipédique, de hauteur arbitrairement fixée à la moitié de la longueur de la plus petite projection 2D.

Tableau 19 : Comparaison des concentrations élémentaires moyennes obtenues par le programme de quantification CASINO pour les particules de biotite « pseudo-massives » et les fines particules de biotite.

Elément	Particules de biotite « pseudo-massives » Moyenne de 10 particules	Particules de biotite $\varnothing = 0,32-22,89 \mu\text{m}$ Moyenne de 346 particules
C	0,54 ± 0,89	3,97 ± 3,17
O	58,40 ± 1,50	55,72 ± 3,99
Na	0,53 ± 0,12	0,74 ± 0,52
Mg	10,40 ± 0,34	10,01 ± 0,87
Al	7,84 ± 0,33	8,48 ± 1,11
Si	14,48 ± 0,71	14,10 ± 1,40
K	3,79 ± 0,47	2,86 ± 0,59
Ti	1,02 ± 0,13	1,04 ± 0,31
Fe	2,94 ± 0,30	2,66 ± 0,60
Ba	0,06 ± 0,08	0,12 ± 0,21
Total	100,00	99,70

La comparaison des résultats pour l'aluminosilicate massif et les fines particules permet une autoévaluation de la méthode de microanalyse X employant les simulations de Monte Carlo pour la correction des effets de géométrie. Le cas particulier du carbone a été discuté au Chapitre 3. Bien que Na et Ba soient à la limite de la quantification, les concentrations calculées pour les autres éléments allient justesses et précisions. Le titane notamment, de concentration « de référence » en massif estimée à 1,1% atomique, est trouvé à 1,0% atomique en moyenne pour les fines particules. Ces résultats semblent indiquer que la correction des effets de géométrie est efficace. S'agissant de moyennes sur une large gamme de tailles, il faut s'assurer que les valeurs calculées ne soient pas trop dispersées entre la plus petite et la plus grande taille équivalente de particule. La Figure 73 montre que les effets de géométrie sont bien corrigés sur toute la gamme de tailles, réduite entre 0,3 et 8 μm pour une meilleure lisibilité.

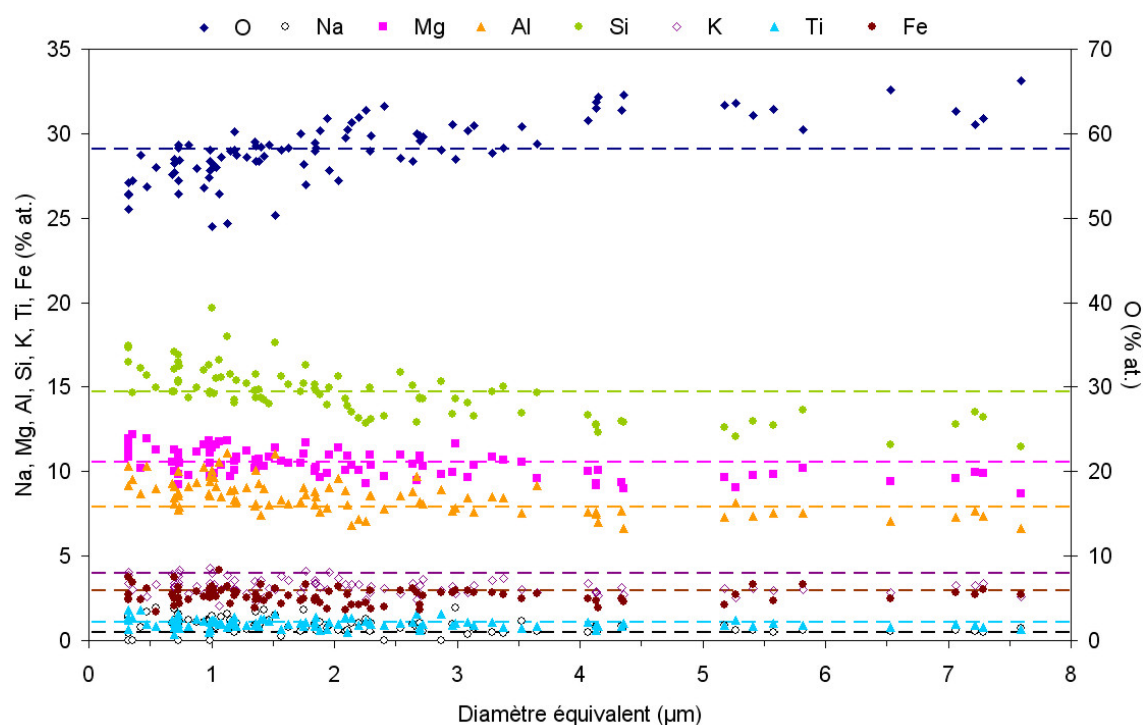


Figure 73 : Concentrations élémentaires obtenues par CASINO pour 103 particules de biotite dépourvues de carbone (conditions opératoires : $E_0=15\text{ kV}$; $I_p=200\text{ pA}$; $t_{acq}=200\text{ s}$; mode centré). Les lignes en pointillés correspondent à la composition élémentaire (normalisée sans le carbone) déterminée par la quantification CASINO pour des particules de biotite « pseudo-massives » non métallisées.

L'analyse de la biotite a permis de tester les performances de la quantification CASINO pour un composé homogène complexe. Elle valide ainsi la procédure d'analyse

élémentaire quantitative pour les éléments présents à des concentrations supérieures ou égales à 1% atomique pour des particules homogènes constituées de plus de 3 éléments, de tailles supérieures ou égales à 0,3 μm .

2. Application à l'analyse d'échantillons de poussières industrielles

Dans le cadre d'une convention datée de mai 2003, passée entre Sollac Atlantique Dunkerque et l'Université du Littoral Côte d'Opale, des échantillons de poussières provenant des différents ateliers de l'usine ont été obtenus. L'objet de la convention stipule que « ces échantillons seront utilisés à des fins de validation des développements métrologiques mis au point concernant la spéciation des métaux-lourds, la caractérisation individuelle des particules par microspectroscopie infrarouge, microspectrométrie Raman et microanalyse X (MEB-EDS), la caractérisation de la microstructure des particules ». Deux échantillons en particulier sont étudiés ici : un échantillon de l'atelier d'agglomération référencé « Agglo 3 » et un échantillon de l'aciérie référencé « M6 ». Ces échantillons seront tout d'abord « remplacés » dans le procédé sidérurgique de fabrication de l'acier, avant de présenter les résultats de leur analyse par MEB-EDS.

2.1. Origine des échantillons

Les échantillons analysés ici proviennent de deux secteurs essentiels du procédé de fabrication de l'acier (Figure 74), à savoir :

- l'atelier dit « d'agglomération » du minerai de fer et du coke (ainsi que différents adjuvants), pour approvisionnement du haut-fourneau où est obtenu la fonte (il s'agit de l'échantillon référencé « Agglo 3 »),
- l'aciérie, où la fonte est oxydée afin de diminuer la teneur en carbone à moins de 2% en masse (il s'agit de l'échantillon référencé « M6 »).

La connaissance des principales étapes de ce procédé est nécessaire pour guider notre interprétation des compositions chimiques obtenues pour ces échantillons de poussières industrielles. La Figure 74 est un schéma synoptique du procédé de fabrication de l'acier employé par l'usine Sollac Atlantique de Dunkerque.

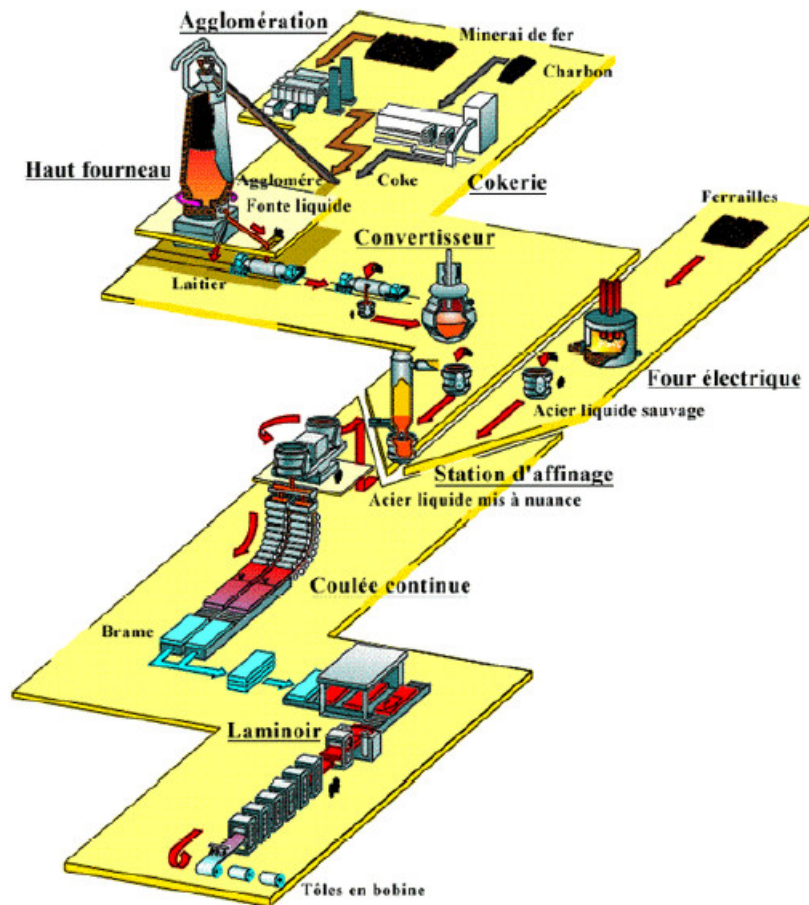
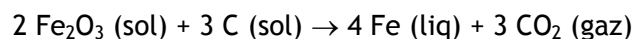


Figure 74 : Schéma général du procédé de fabrication de l'acier employé à l'usine Sollac Atlantique de Dunkerque.
(Source : Sollac Atlantique Dunkerque - Service Environnement)

(i) Obtention de la fonte (atelier d'agglomération et haut-fourneau)

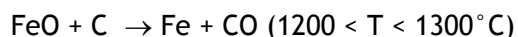
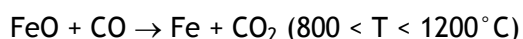
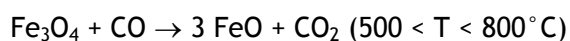
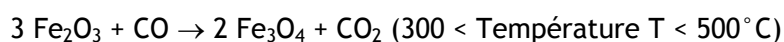
La fonte est obtenue par réduction du minerai de fer avec du coke, dans un haut-fourneau, selon la réaction générale :



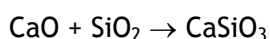
Le minerai, constitué essentiellement d'hématite, est tout d'abord broyé jusqu'à la granulométrie désirée, avant d'être mélangé au coke (charbon libéré de ses composés volatils) et à des « fondants » destinés à diminuer la température de fusion du mélange ainsi obtenu.

Le mélange, réalisé au sein de l'atelier d'agglomération, consiste à déposer le minerai, le coke et les fondants (oxydes alcalins et alcalino-terreux) sur une grille chauffée vers 1250°C. L'ensemble est broyé avant introduction dans le haut-fourneau, ce qui constitue l'émission de poussières la plus importante de l'ensemble du procédé (Sollac Atlantique Dunkerque - Communication personnelle).

Le mélange se refroidit lors de l'introduction dans la partie supérieure du haut-fourneau. L'obtention de la fonte a lieu en passant par un certain nombre d'étapes intermédiaires, en fonction de la température. Du sommet (la partie la plus froide du haut-fourneau) à la base (là où règnent des températures beaucoup plus élevées), la réduction de l'hématite se déroule selon les réactions :



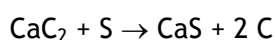
Le monoxyde de carbone provient de l'air chaud introduit dans la partie basse du haut fourneau (voir ci-dessous). La fonte obtenue (alliage fer-carbone) est liquide. En même temps, se forment des scories dans lesquelles sont incluses un certain nombre d'impuretés (telles que SiO_2 , MnO , P_2O_5). Les scories flottent sur la fonte en fusion et peuvent ainsi être aisément éliminées. Elles doivent rester partiellement liquides (laitier). En cas de besoin, on ajoute du spath fluor (CaF_2) pour favoriser cette liquéfaction. Pour une formation de scories de bonne qualité, on ajoute du carbonate de calcium qui se décompose en oxyde de calcium et en dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone réagit avec le coke pour donner du monoxyde de carbone qui fait office de réducteur. L'oxyde de calcium réagit par exemple avec le dioxyde de silicium selon la réaction :



(ii) Obtention de l'acier par conversion

C'est l'aciérie qui constitue le second plus important émetteur de poussières de l'usine sidérurgique. L'essentiel des émissions se produit lors de la coulée de la fonte dans les wagons-tonneaux réalisée dans le hall de versée (Figure 75.a) et lors du remplissage des convertisseurs (Figure 75.b) (Sollac Atlantique Dunkerque - Communication personnelle).

Lorsque la fonte est obtenue, elle contient encore trop d'impuretés (par exemple trop de composés du phosphore, du silicium ou du soufre, ou trop de carbone). Elle doit donc être soumise à un traitement par oxydoréduction que l'on appelle « conversion ». De cette manière, on fabrique de l'acier possédant la composition désirée, c'est-à-dire contenant une teneur contrôlée en carbone, en général inférieure à 2%, mais également en soufre, phosphore, ... On utilise de l'oxygène pur ou de l'air pour diminuer la teneur en carbone par combustion. Il s'agit des procédés employant les convertisseurs Bessemer et Thomas. La désulfuration de la fonte est obtenue par injection de carbure de calcium, transporté par de l'azote gazeux, selon la réaction :



La teneur en soufre passe ainsi de plus de 0,02% à moins de 0,01% en masse. Le nom du produit obtenu dépend de la teneur en carbone. On parle d'acier de forge lorsque la teneur est inférieure à 0,05% ; on parle d'acier doux, dur et extra-dur lorsqu'on dispose d'une teneur entre 0,05% et 2%. L'acier comprend toujours d'autres métaux en petites quantités. Elles ne sont pas indiquées lorsque la quantité reste en dessous d'une valeur déterminée (par exemple l'aluminium <0,1%, le nickel, le chrome <0,3%, le manganèse <1,6%).



Figure 75.a : Vue générale du hall de versée (remplissage d'un wagon-tonneau).



Figure 75.b : Versement de la fonte dans un convertisseur de désulfuration.

(Avec l'aimable autorisation de Sollac Atlantique Dunkerque - Service Environnement)

Les échantillons de poussières industrielles ne peuvent pas, à proprement parler, être qualifiés d'échantillons « sources ». Au niveau de l'aciérie, l'échantillon référencé « M6 » correspond à un prélèvement dans les filtres à manche (système de captation des poussières) du hall de versée. Lors de certains dysfonctionnements, la captation n'est pas assurée complètement, et ces poussières peuvent être émises dans l'atmosphère sous forme de panaches (épisodes brefs, mais parfois bien visibles). On ne peut donc pas, à proprement parler, le qualifier d'échantillon « source » caractéristique des rejets de l'aciérie. L'échantillon de l'atelier d'agglomération référencé « Agglo 3 » a été recueilli au pied des cheminées, au niveau des électro-filtres d'une chaîne d'agglomération. Il s'agit du matériau particulaire qui est retenu en principe et non pas émis.

2.2. Poussières de l'atelier d'agglomération

Les poussières d'« Agglo 3 » ont été mises en suspension en utilisant le montage expérimental décrit dans le Chapitre 3 (Figure 52), et collectées sur section polie de bore. Cette méthode de préparation d'échantillon est employée dans le but d'obtenir une dispersion des particules adéquate pour l'analyse automatique des particules, avec une adhésion des particules sur le support suffisante. Grâce à l'impaction, les particules sont « fixées » sur le support et ne risquent pas de s'en désolidariser, contaminant alors la chambre du microscope. Cette méthode de remise en suspension ne garantit cependant pas la conservation de la granulométrie absolue des particules. En particulier, tous les agrégats ne sont pas « cassés ». Le terme « particule » désigne alors plutôt des agrégats constitués de plusieurs particules agglomérées entre elles.

L'analyse d'un millier de particules en mélange hétérogène en mode automatique génère un grand nombre de données. Ces données sont réunies sous forme de matrice (nombre de particules \times nombre de variables). Les variables considérées ici sont les concentrations élémentaires déterminées par ZAF ou CASINO. Pour pouvoir interpréter les résultats, il faut réduire cette matrice de données, étape de simplification qui consiste à « éliminer » les données non porteuses d'information. Cela passe en général par l'extraction de grands types de particules, identifiés par leurs similitudes. La classification des particules est réalisée à l'aide du programme IDAS, développé à l'Université d'Anvers [130]. Les résultats de l'analyse statistique des données CASINO par classification hiérarchique ascendante, réalisée pour 921 particules analysées, sont reportés dans le Tableau 20. Le Tableau 21 figure les statistiques sur les données ZAF obtenues pour les mêmes classes précédemment établies par classification hiérarchique

ascendante des données CASINO. Ceci nous permet de comparer l'information fournie par chacune des deux méthodes sur les mêmes ensembles de particules. Le Tableau 22 présente l'abondance de chaque classe de particules.

Tableau 20 : Concentrations élémentaires moyennes (en % atom.) par classe de particules obtenues par la méthode CASINO ($Z \geq 6$). Seules les concentrations des éléments discriminants pour une classe donnée sont indiquées.

Elément	N° de classe de particules															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C	12	–	17	–	28	–	20	13	23	34	–	26	45	–	–	21
O	49	25	35	14	23	60	18	10	9	12	9	8	15	7	38	16
Na	–	–	–	20	–	–	–	–	15	–	–	–	–	34	–	–
Cl	5	30	14	35	18	–	24	30	28	22	39	27	16	35	22	8
K	5	29	14	22	18	–	23	30	18	21	38	25	14	10	21	8
Ca	6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	32
Fe	10	–	–	–	–	25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Total	87	84	80	91	87	85	85	83	93	89	86	86	90	86	81	85

Tableau 21 : Concentrations élémentaires moyennes calculées par la méthode ZAF ($Z \geq 8$) (en % atom.) obtenues pour les classes de particules établies à partir de la classification hiérarchique ascendante des données CASINO. Seules les concentrations des éléments discriminants pour une classe donnée sont indiquées.

Elément	N° de classe de particules															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
O	76	61	70	50	64	76	66	63	53	61	58	63	–	44	64	60
Na	–	–	–	15	–	–	–	–	14	–	–	–	–	27	–	–
Cl	3	15	9	19	13	–	13	14	17	15	18	15	35	20	13	6
K	3	15	9	12	13	–	13	16	12	16	19	15	36	6	13	5
Ca	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	21
Fe	7	–	–	–	–	17	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Total	92	91	88	96	90	93	92	93	96	92	95	93	84	91	90	92

Tableau 22 : Abondance de chaque classe de particules.

N° de classe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Abondance (%)	8	4	11	4	9	2	8	12	5	8	8	8	5	2	4	2

La dernière ligne des Tableaux 20 et 21 indique la somme des concentrations élémentaires significatives pour les éléments discriminants de chaque classe. La différence à 100% s'explique par les concentrations moyennes de Si, S, Al et Mg, éléments souvent présents mais non discriminants pour les classes obtenues. L'association élémentaire K-Cl, éléments en proportions moyennes similaires, est trouvée dans toutes les classes, hormis la classe n°6. Les particules regroupées dans ces classes sont vraisemblablement composées de KCl. Les résultats statistiques pour les données ZAF ne diffèrent pas sensiblement entre les classes n°2, 3, 5, 7, 8, 10, 11, 12 et 15. Ces classes peuvent être regroupées en une seule sans perte notable d'information. Une telle catégorisation des particules se justifie néanmoins pour la classification IDAS pour CASINO qui les différencie notamment en fonction du taux de carbone. Les classes n°2, 11 et 15 caractérisent des particules ne contenant pas de carbone par exemple. Les classes n°4, 9 et 14 rassemblent des particules probablement constituées de mélanges de KCl et NaCl. La classe n°6 comporte des particules d'oxydes de fer pratiquement pures. La classe n°1 semble être un mélange. Ce mélange est décrit par l'association élémentaire O-Fe-Ca-K-Cl pour la méthode ZAF. La classification IDAS des données CASINO, quant à elle, révèle la présence de carbone à 12% en moyenne. Cela suggère la présence de calcium sous forme de calcite. Sous l'hypothèse d'un mélange de composés « $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{KCl}$ », la concentration atomique totale de l'oxygène dans un tel mélange est la somme de la concentration d'oxygène dans CaCO_3 (égale à 36% atom. pour 12% atom. de carbone) et de la concentration d'oxygène dans Fe_2O_3 (égale à 15% atom. pour 10% atom. de fer). La concentration d'oxygène pour ce mélange stœchiométrie de composés s'élève alors à 51% atomiques, ce qui est proche de la valeur moyenne de 49% atomiques définissant la classe n°1. La pertinence de cette identification de composés en mélange est confirmée par la nature des phases cristallisées identifiées en diffraction des rayons X (DRX) pour cet échantillon brut, qui sont l'hématite Fe_2O_3 , la sylvite KCl, la calcite CaCO_3 , la halite NaCl et le carbone cristallisé. L'hypothèse de la présence de calcite est donc validée par la DRX. D'autre part, ces résultats confirment les interprétations faites à partir des classifications de particules en ce qui concerne KCl. Les oxydes de fer doivent en partie être de l'hématite. Le mélange « KCl+NaCl » est également vérifié. La différenciation des particules selon le taux de carbone établie pour la classification IDAS des données CASINO s'explique alors en partie par la présence de carbone cristallisé et certainement par celle de carbone amorphe. La quantification CASINO permet ainsi de passer du stade de classification par associations élémentaires qualitatives à l'identification de composés de manière plus directe et moins présumée que par la méthode ZAF.

2.3. Poussières du hall de versée de l'aciérie

Seules des particules sphériques d'oxydes de fer et quelques paillettes de carbone ont été observées pour cet échantillon après resuspension. Un grand nombre de billes étaient accrochées ensemble par agglomération (Figure 76).

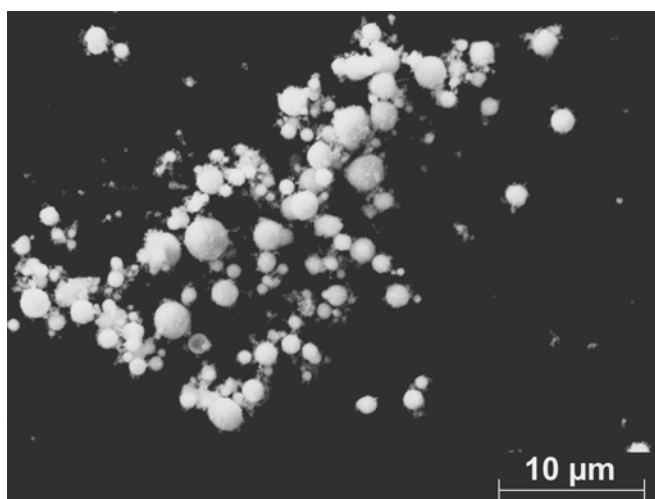


Figure 76 : Billes d'oxydes de fer agglomérées entre elles en mode SE.

L'analyse individuelle de 930 particules suivie de la quantification CASINO a confirmé la prépondérance des oxydes de fer (98% des particules comportent des oxydes de fer). La magnétite, l'hématite et la goethite FeOOH sont les minerais de fer les plus importants [127]. Les phases cristallisées détectées en DRX pour l'échantillon du hall de versée de l'aciérie sont l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 . Le degré d'oxydation n'est pas accessible en microanalyse X par MEB-EDS. Les concentrations élémentaires moyennes sur l'ensemble des particules analysées sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Concentrations élémentaires moyennes de l'échantillon de poussières référencé « M6 ».

Elément	% atom.
C	$7,5 \pm 5,4$
O	$56,8 \pm 10,2$
Fe	$27,7 \pm 5,8$
Total	92,0

3. Application à l'analyse d'un échantillon de poussières urbaines

Un échantillon de poussières urbaines a été prélevé en continu pendant plusieurs semaines sur le site atelier de Grande-Synthe, près de Dunkerque (59, Nord). Il s'agit d'un échantillon commun pour le groupe « Métrologie des particules » de l'axe « Qualité de l'air » du Contrat Plan Etat Région (CPER) Nord-Pas-de-Calais, qui a pour objectif de caractériser la pollution particulaire dans l'agglomération de Dunkerque. Il s'agit d'un échantillon commun de mesure pour différents laboratoires spécialisés dans la mesure de certains paramètres de caractérisation particulaire (Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai : caractérisation élémentaire globale des particules PM_{10} prélevées dans l'air ambiant en fonction des directions de vents ; Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, USTL) : microspectrométrie Raman appliquée à l'analyse de particules individuelles ; Laboratoire de Catalyse de l'Environnement (LCE, ULCO) : étude des propriétés microphysiques des particules atmosphériques (taille, porosité) ; Laboratoire Ecosystèmes Littoraux et Côtiers (ELICO, ULCO) : analyse élémentaire de particules individuelles par MEB-EDS et mise en place d'une chambre de simulation appliquée à la caractérisation physico-chimique des particules par mesures optiques et chimiques). Cet échantillon commun est à vocation de développement et validation de protocoles analytiques. L'objectif est de permettre aux laboratoires participants au projet de mesurer un grand nombre de caractéristiques pour un échantillon commun, afin de corroborer les interprétations des différents résultats d'analyses globales et individuelles.

3.1. Site de prélèvement

Avec un taux de 92% de population urbaine (population vivant dans des communes de plus de 2000 habitants), la région Nord-Pas de Calais reste la plus urbanisée de France et le Nord est le département le plus peuplé de l'Hexagone (2 553 064 habitants). L'unité urbaine de Dunkerque en particulier est densément peuplée et compte 191 173 habitants répartis dans 11 communes sur une superficie totale de 167 km², soit 1144 habitants/km² (Source : INSEE - Recensement de la population française datant de 1999). La région Nord-Pas de Calais est le siège d'une activité industrielle intense. L'agglomération dunkerquoise en particulier est fortement industrialisée, et compte 113 usines de production primaire (énergie, sidérurgie, métallurgie, matériaux de construction, chimie,

parachimie, agroalimentaire...) (Source : Chambre de Commerce et d'Industrie de Dunkerque - « Dunkerque en chiffres » édition 2005). D'après l'inventaire de la DRIRE datant de 2003, 7831 tonnes de poussières ont été rejetées dans le Nord-Pas de Calais, dont plus de la moitié (56,3%) provient de la zone industrielle de Dunkerque (Tableau 24). La première activité industrielle émettrice de particules du dunkerquois est la sidérurgie (78,2% des rejets industriels de poussières). Un important complexe pétrochimique participe pour 10,8% des rejets particuliers et un pôle métallurgique y contribue à hauteur de 9,3%. Premier secteur d'activité pour l'émission de poussières, la sidérurgie a rejeté près de 3448 tonnes de poussières en 2003. A lui seul, le pôle sidérurgique Sollac Atlantique Dunkerque est responsable de 44% des rejets au niveau régional (Source : DRIRE Nord-Pas de Calais, « L'industrie au regard de l'environnement » édition 2003). Enfin, le Dunkerquois possède un réseau de transports routiers (autoroutes A16 et A25), maritimes (liaison transmanche, trafic maritime Manche - Mer du Nord, mer la plus fréquentée au monde), fluviaux (canal à grand gabarit) et ferroviaires (tunnel sous la Manche, réseau TGV) très dense.

Tableau 24 : Les principaux émetteurs industriels de particules de l'agglomération dunkerquoise, classés par secteur d'activité. (Source : DRIRE Nord-Pas de Calais - « L'Industrie au Regard de l'Environnement » édition 2003)

Secteur d'activité	Quantité de poussières émises (en tonnes)	Pourcentage
Sidérurgie	3448	78,2%
Pétrochimie dont :		
Raffinage de lubrifiant	241	10,8%
Raffinage de pétrole	192	
Craquage d'hydrocarbures, fabrication de polyéthylène	48	
Métallurgie dont :		
Aluminium par électrolyse	275	9,3%
Aciers spéciaux de construction mécanique	44	
Ferro-manganèse	33	
Produits enrichis en Ni et Cr	32	
Laminage de tôles fortes	14	
Silico-manganèse	13	
Centrale thermique de production d'électricité	66	1,5%
Cimenterie	6	0,1%
TOTAL	4412	100%

Le site de prélèvement est situé dans un lotissement proche du centre ville de la commune de Grande-Synthe. Ce site atelier se trouve sur le toit de l'école primaire Victor Hugo, à environ 1 km des grands axes routiers, et 2 km des industries émettrices de poussières les plus proches (Figure 77).

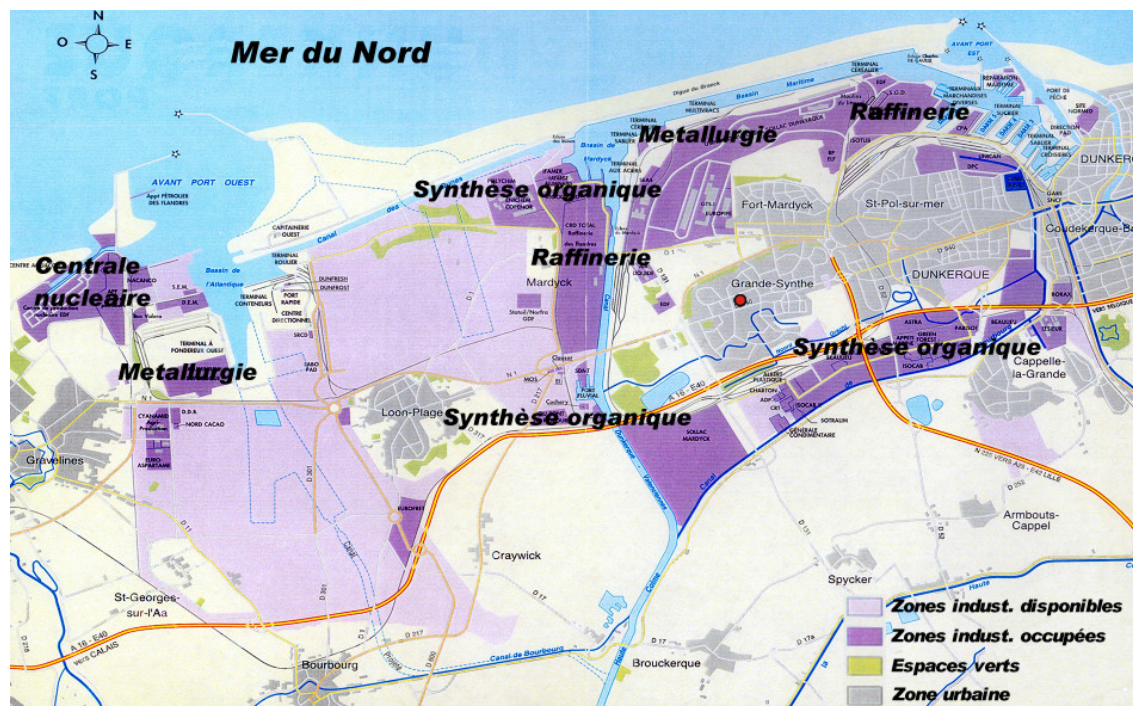


Figure 77 : Localisation des principales activités industrielles de l'agglomération dunkerquoise et situation du site prélèvement (point rouge). (Avec l'aimable autorisation de l'Agence d'Urbanisme de Dunkerque)

3.2. Méthode d'échantillonnage

Pour que tous les laboratoires participants puissent travailler sur le même échantillon, il a fallu collecter une quantité de matière suffisante (environ 2 g) en continu pendant trois mois et demi. Le prélèvement a eu lieu sans interruption sur la période du 16 avril au 30 juillet 2004, au moyen d'un impacteur en cascade haut-débit ($68 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (de type « High Volume Sampler » Sierra). Au total, 1878 mg de matière particulaire a été collectée. Cet échantillon commun ne peut pas être qualifié de « récepteur », car il n'est pas représentatif en raison de la méthode d'échantillonnage. En effet, pour pouvoir récupérer les poussières en quantité pondérable et facilement conditionnables pour pouvoir les distribuer aux différents laboratoires, elles ont été impactées directement sur les plaques en aluminium, sans support fibreux, utilisé en général pour piéger les

particules. L'efficacité de collecte des particules sur support lisse n'est évidemment pas la même que sur support fibreux, qui immobilise les particules. Les plaques d'impaction ont été remplacées une fois par semaine. Les étages étaient donc saturés en poussières. Dans ces conditions, des phénomènes de rebonds et de réentraînement des particules faiblement retenues ont pu se produire. L'échantillon n'est donc pas représentatif en granulométrie. De plus, le nombre et l'ordre d'assemblage des plaques d'impaction ont été modifiés. Les diamètres de coupures à 50% des 6 étages de l'impacteur HVS Sierra sont : $>7,2 \mu\text{m}$; $3 \mu\text{m}$; $1,5 \mu\text{m}$; $0,95 \mu\text{m}$; $0,49 \mu\text{m}$; $<0,49 \mu\text{m}$. Seules deux plaques ont servi à collecter les poussières, pour limiter les pertes lors de la récupération des particules. Le montage des plaques dans l'impacteur HVS Sierra est schématisé sur la Figure 78. Ce montage a permis de collecter en moyenne 110 mg de poussières par semaine, au débit moyen de $65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

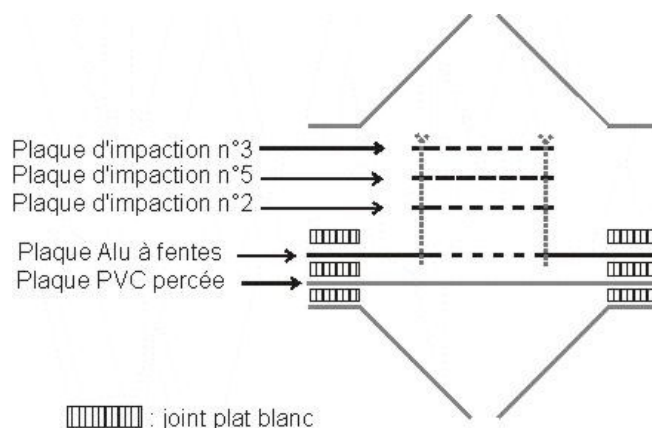


Figure 78 : Montage des plaques d'impaction.

3.3. Analyse élémentaire globale

Après homogénéisation, trois prises de cet échantillon ont été effectuées pour analyse élémentaire globale par ICP-AES et ICP-MS (Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai). L'ICP-AES est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments majeurs des particules atmosphériques (à savoir Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Ba) et l'ICP-MS mesure les concentrations des éléments mineurs et traces (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, ...). Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'ICP ne renseigne pas sur les éléments C, N, O, P et Cl, présents dans les échantillons environnementaux. Pour mesurer la concentration en azote et carbone total, l'échantillon a été analysé par microcombustion. Les trois prises d'échantillon ont été analysées une fois chacune par

ICP et par microcombustion CN. Les concentrations élémentaires globales moyennes mesurées en ICP et microcombustion sont reportées dans le Tableau 25. Seuls les éléments dont les concentrations sont supérieures à 0,01% poids apparaissent dans ce tableau. La somme des concentrations déterminées en analyse globale atteint alors près de 46%. Bien que la teneur en oxygène explique certainement l'essentiel des 54% poids élémentaires non déterminés en analyse globale, la teneur en chlore n'est certainement pas négligeable pour cet échantillon de poussières urbaines en suspension. Les éléments les plus abondants, hormis bien entendu l'oxygène, sont le carbone, le fer et le calcium.

Tableau 25 : Concentrations élémentaires globales mesurées par ICP et microcombustion.

Elément	% poids
C	13,61 ± 0,82
N	4,25 ± 0,21
Na	3,75 ± 0,29
Mg	0,94 ± 0,11
Al	1,83 ± 0,33
Si	3,15 ± 0,43
S	2,54 ± 0,39
K	0,61 ± 0,04
Ca	5,87 ± 0,70
Ti	0,10 ± 0,01
Mn	1,04 ± 0,15
Zn	0,18 ± 0,04
Fe	7,29 ± 0,81
Total	45,07

3.4. Analyse individuelle de particules

L'échantillon massif d'aérosol industrialo-urbain a été remis en suspension dans une chambre souple et ré-échantillonné par impaction en cascade (Figure 52).

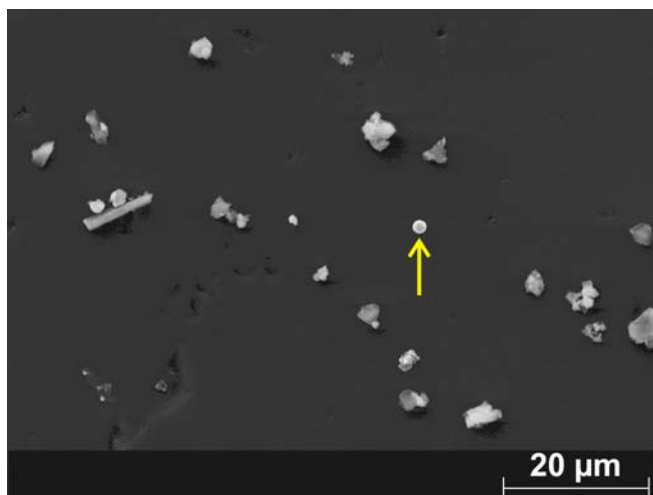


Figure 79 : Particules urbaines ré-échantillonnées sur section polie de bore vues en mode SE. La flèche jaune indique une bille d'oxyde de fer.

La dissémination de particules sphériques (identiques à celle repérée sur la Figure 79) constatée *de visu* à travers l'échantillon, suggère d'emblée une probable origine sidérurgique. Au total, 1046 particules ont été analysées en mode automatique. Les résultats de la classification des particules effectuée au moyen du programme IDAS sont reportés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Concentrations élémentaires moyennes par classe de particules pour l'échantillon commun. Seules les concentrations des éléments discriminants pour une classe donnée sont indiquées.

Elément	N° de classe de particules																						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
C	13	12	52	15	21	82	45	21	35	15	73	64	24	25	9	93	28	12	6	20	20	13	28
N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14	6	10	-	-
O	62	56	30	55	58	12	40	55	46	55	19	27	54	50	60	-	49	55	49	33	49	9	17
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26	13	6	40	25
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	5	4	-	-	-	-	-
Si	-	24	-	-	-	-	-	4	-	11	-	-	-	-	-	-	12	-	-	4	-	-	-
S	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	13
Ca	10	-	-	-	14	-	-	6	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	28	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	95	92	82	90	93	94	85	86	81	91	92	91	96	90	97	93	94	89	95	76	85	92	86

Le carbone est présent en proportions significatives pour toutes les classes de particules. Cela tient certainement au fait que les particules en suspension en environnement urbano-industriel sont recouvertes d'une couche de film organique ou « coating ». Le Tableau 27 regroupe les classes selon leur probable identification.

Tableau 27 : Regroupement des classes selon leur probable identification.

N° de classe	Identification	Abondance	Remarque
1+13	C/CaSO ₄ .2H ₂ O	12,3%	Stœchiométrique
2	C/SiO ₂	2,3%	Stœchiométrique
3+6+7+11+12	C>O	25,2%	
4+14	C/Fe _x O _y	8,2%	
5	C/CaCO ₃	6,3%	Stœchiométrique
8+9	O>C	20,7%	
10	C/OAlSi	4,5%	
15	Fe _x O _y	4,3%	Idem « M6 »
16	C	1,9%	
17	C/OSiAl	3,2%	
18	C/MnO	1,1%	
19	NaNO ₃ /C	2,5%	Composé sensible
20	C/NaNO ₃	2,5%	Composé sensible
21	C/NH ₄ NO ₃ /NaNO ₃	1,9%	Composés sensibles
22	NaCl/C	1,7%	
23	C-O/NaCl	1,3%	

Le principal type de particules est celui des particules carbonées (48% des particules analysées). Le gypse, le quartz et la calcite sont identifiés de manière quasiment stœchiométrique. Parmi les classes constituées de particules d'oxydes de fer (n° 4, 14 et 15), la classe n° 16 est définie avec des concentrations élémentaires moyennes proches de celles trouvées pour l'échantillon d'aciérie « M6 » (Tableau 23). Deux classes (n° 10 et 17) sont attribuées à des particules d'aluminosilicates. Trois classes (n° 20, 21 et 22) rassemblent des particules de composés azotés. Ces particules ont certainement subi une thermo-dégradation sous le faisceau électronique, expliquant la sous-estimation de l'azote. La présence d'un « coating » peut également atténuer sévèrement l'intensité émise d'azote. Enfin, deux classes (n° 22 et 23) regroupent des particules de NaCl. Considérons le cas des particules enrichies en sodium (classes n° 19 à 20) pour lesquelles

[Na]>10% atomiques. Les rapports élémentaires N/Na et Cl/Na sont représentés sur la Figure 80.

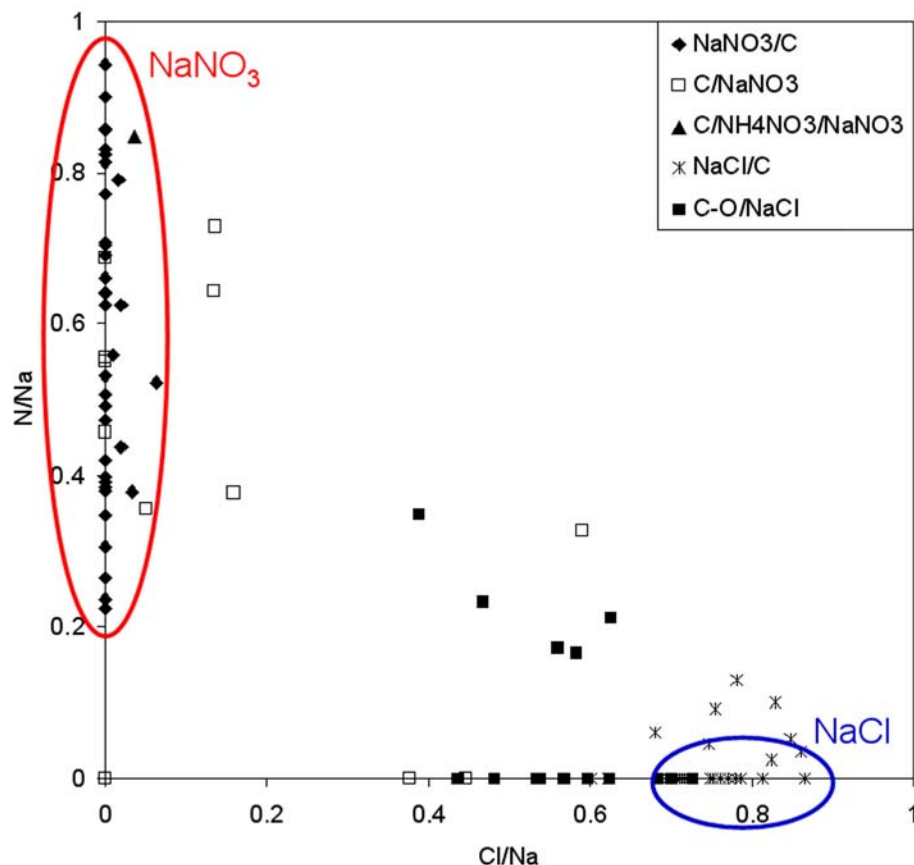


Figure 80 : Evolution de la composition chimique des particules de NaCl. Les particules de NaCl sont encadrées en bleu. Les particules de NaNO₃ sont entourées en rouge.

Le ratio Cl/Na diffère de 1 pour les particules de NaCl car il est peu probable de trouver ce sel à l'état pur dans l'environnement. L'étendue du nuage de points pour les particules de NaNO₃ s'explique certainement par la thermo-dégradation du composé. Ces points correspondent probablement à des particules de NaCl qui ont partiellement réagi lors de leur transport atmosphérique avec HNO₃ gazeux pour former NaNO₃. Il n'est cependant pas permis de conclure définitivement sur la réactivité présumée de ces particules atmosphériques car les particules auraient tout aussi bien pu réagir pendant le stockage des échantillons avant analyse. Néanmoins, l'observation fine de la composition élémentaire, obtenue grâce à la méthode de quantification employée ici, permettrait de rendre compte des évolutions de la composition chimique des particules, information qui n'est pas accessible à la vue des résultats de classification hiérarchique ascendante, du

moins pour cet échantillon. En effet, on n'a pas pu dégager de classe « $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ » (peut-être en raison du trop faible nombre de particules, ou bien du fait que la classification est effectuée sur des concentrations absolues pour des particules fortement carbonées). Dans tous les cas, la méthode ZAF n'aurait sûrement pas permis de distinguer de telles nuances dans la composition chimique des particules.

L'identification de la nature des particules à partir des analyses MEB-EDS proposée dans le Tableau 27 a été vérifiée par l'emploi de techniques d'analyse complémentaires, à savoir la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman.

3.5. Analyses complémentaires par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) réalisée au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (LCPS, USTL) sur l'échantillon commun de Grande-Synthe, révèlent que les phases les mieux cristallisées et/ou les plus abondantes sont : le gypse, le quartz, l'hématite, la calcite, NaNO_3 , NaCl et la goéthite (Figure 81).

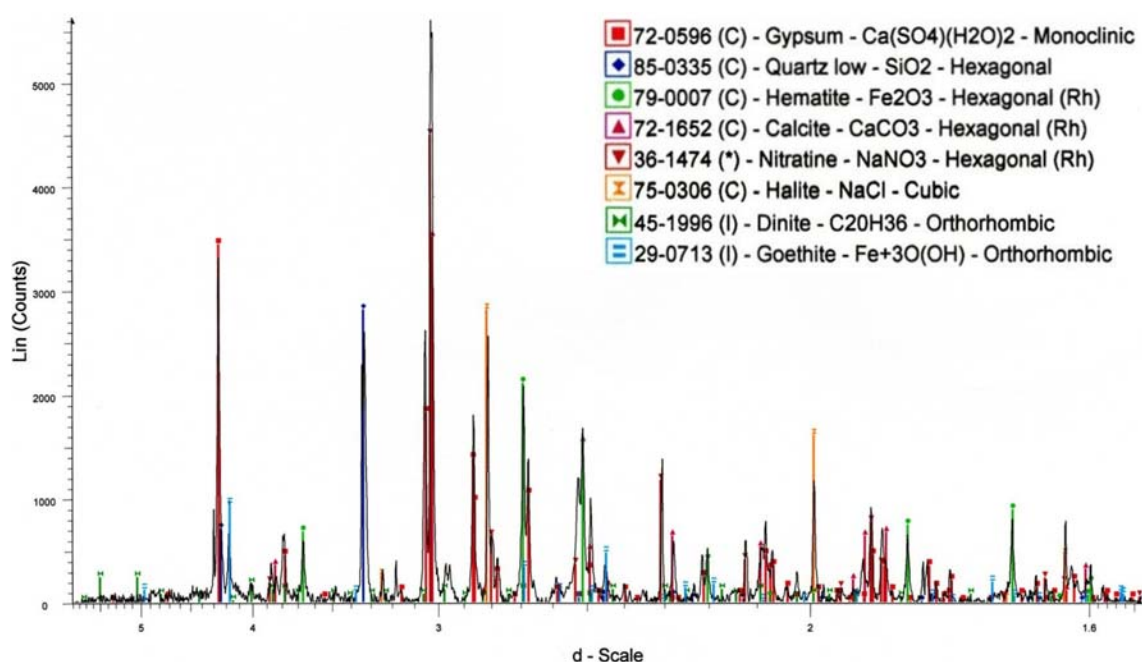


Figure 81 : Diffractogramme de rayons X pour l'échantillon commun.

Des spectres Raman ont été acquis au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, USTL) pour des poussières brutes déposées sur une lame de verre (Figures 82.a et 82.b).

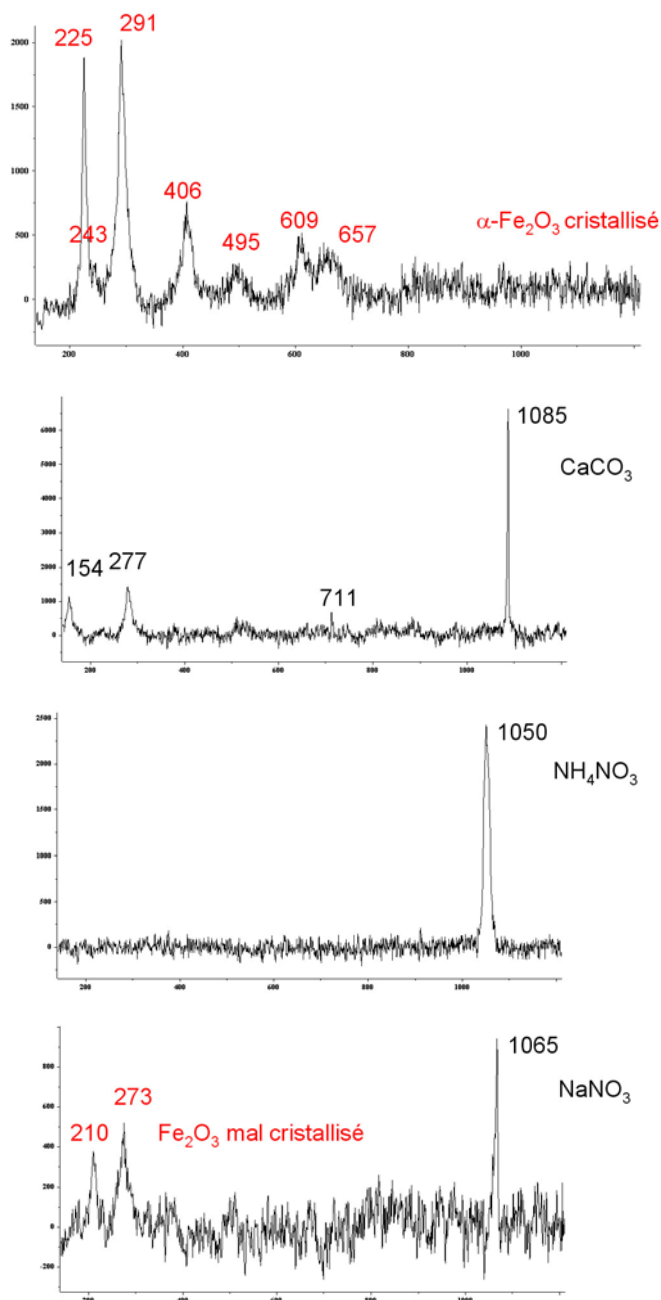


Figure 82.a : Spectres Raman obtenus sur des agrégats de poussières brutes de l'échantillon commun déposées directement sur une lame de verre. L'axe des abscisses correspond aux longueurs d'onde, reportées sur les pics caractéristiques des composés en cm^{-1} .

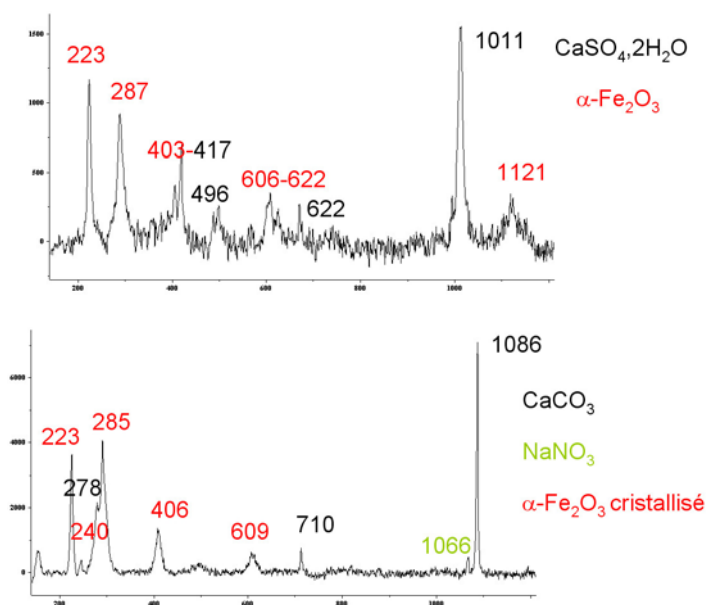


Figure 82.b : Spectres Raman obtenus sur des agrégats de poussières brutes de l'échantillon commun déposées directement sur une lame de verre. L'axe des abscisses correspond aux longueurs d'onde, reportées sur les pics caractéristiques des composés en cm^{-1} .

Les composés identifiés sont l'hématite, la calcite, le gypse, le nitrate d'ammonium et le nitrate de sodium. Ces résultats de DRX et microspectrométrie Raman viennent conforter l'interprétation des résultats de la classification des particules.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que l'analyse de la biotite a permis de valider l'analyse quantitative individuelle sur particules de composition homogène, constituées d'une dizaine d'éléments, et de diamètres supérieurs ou égaux à $0,3 \mu\text{m}$. La faisabilité d'une approche comparative des résultats d'analyse globale ICP-AES et individuelle MEB-EDS a été démontrée dans le cas particulier de cet aluminosilicate. La faisabilité de l'étude de l'hétérogénéité structurale a été abordée par l'exemple de l'estimation de l'épaisseur de la couche de carbone de métallisation. La progression en terme d'identification des particules a été illustrée dans le cas d'un échantillon de poussières urbaines. Bien que les particules en suspension dans l'air ambiant s'éloignent des particules de composés « modèles » ayant servis à la validation de la procédure de quantification, elles sont assez directement identifiables. Malgré l'hypothèse d'homogénéité de composition des particules, rarement rencontrée dans l'environnement, l'application de la procédure de quantification améliore grandement la distinction des types de particules. L'extension de l'analyse aux éléments légers permet

de rendre compte de la prépondérance des particules carbonées et azotées. La pertinence de la différenciation d'un grand nombre de catégories de particules (environ une vingtaine), permise par la quantification élémentaire, a été démontrée par les résultats d'analyse conjointe obtenus par des techniques d'identification des phases cristallisées (DRX) et de spéciation moléculaire directe (microspectrométrie Raman).

Conclusion générale

L'objectif général de ce travail était de contribuer à l'amélioration des performances de la technique MEB-EDS dans le cadre de son application à l'analyse quantitative élémentaire des particules (objets de taille inférieure à la centaine de micromètres) environnementales. Il s'agissait plus précisément d'optimiser cette technique pour l'étude des propriétés chimiques et physiques des aérosols atmosphériques, particules de tailles proches du micromètre. Les champs d'application de la technique MEB-EDS en physico-chimie atmosphérique hétérogène (c'est-à-dire l'étude des réactions chimiques et des modifications des propriétés physiques des aérosols qui accompagnent ces réactions) sont nombreux et appelés à se développer dans les prochaines années. On peut citer notamment l'étude de la formation et de l'évolution des particules liées aux sources anthropiques d'aérosols. Un deuxième champ d'investigation concerne par exemple l'incidence des modifications de la composition chimique, de la granulométrie et de la morphologie des aérosols sur leurs propriétés optiques. Il s'agirait là de renseigner plus particulièrement l'incidence des émissions anthropiques et de l'évolution des émissions naturelles d'aérosols sur les bilans radiatifs, nécessaires à une meilleure appréhension d'éventuels changements climatiques. A cet égard, notre participation au Programme International dénommé AMMA, pour « Analyses Multidisciplinaires des Moussons Africaines », constituera dès 2006 un premier champ d'application des travaux entrepris ici.

Cet objectif général du travail de thèse s'est décliné en plusieurs parties :

- Primo, être capable de procéder à l'analyse quantitative individuelle d'un grand nombre de particules (plusieurs centaines à un millier), afin de fournir un résultat représentatif permettant d'apprécier l'état de mélange des particules atmosphériques.
- Secundo, être en mesure d'analyser quantitativement, au sein de particules micrométriques et submicroniques, les éléments de numéros atomiques inférieurs à 11 (sodium) présents, tels que C, N et O, composants majeurs des aérosols mais non quantifiables actuellement à l'échelle individuelle, ainsi que les composés sensibles à l'échauffement provoqué par l'impact continu du faisceau électronique incident, tels que certains sulfates, les nitrates et les sels d'ammonium, mais également certains aérosols organiques.
- Tertio, démontrer l'applicabilité de la méthodologie analytique optimisée ici, dans le cas d'aérosols de pollution réels, collectés en environnement urbano-industriel (agglomération dunkerquoise).

L'essentiel de ces objectifs a été, nous le pensons, atteint grâce notamment à l'optimisation d'un protocole original d'analyse MEB-EDS en mode automatisé. Une des étapes clés de ce protocole a été la recherche d'un substrat de collection des aérosols adapté aux objectifs fixés, à savoir la mesure quantitative et totale (c'est-à-dire correspondant à un bilan massique des éléments présents établi à 100%) de la composition chimique élémentaire d'objets environnementaux de tailles micrométriques. Parmi les cinq substrats étudiés (membrane en polycarbonate, feuilles d'argent et d'aluminium, film nanométrique de carbone et section polie de bore), le dernier cité a été retenu en premier lieu, en raison notamment de son adéquation avec la détection automatique de particules présentant un faible contraste (tels que les aérosols carbonés) et de son niveau de bruit de fond très faible en émission X. Même s'il existe un recouvrement partiel du bore sur le carbone, celui-ci reste déconvoluable. Par ailleurs, le caractère semi-conducteur du bore, associé à son emploi sous forme de section polie incluse dans de la résine conductrice, rend inutile la métallisation de l'échantillon, source d'artéfacts dans l'analyse X. Un film nanométrique de carbone, monté sur grille MET en cuivre, peut également constituer une bonne alternative à l'utilisation de sections polie de bore comme substrat de collection. Toutefois, sa fragilité constitue un frein à son emploi.

L'objectif de la partie suivante de ce mémoire était d'évaluer le protocole analytique employant les substrats de carbone et de bore, en terme de quantification de l'analyse élémentaire des constituants majeurs des aérosols atmosphériques. Pour cela, les résultats obtenus, sur particules « modèles », à l'aide du code de calcul CASINO, programme de quantification inverse par simulation des trajectoires électroniques au sein des particules par la méthode de Monte Carlo, ont été comparés aux résultats obtenus par les méthodes de quantification traditionnelles, à savoir, d'une part, la méthode de normalisation des concentrations apparentes issues de la première approximation de Castaing et, d'autre part, la méthode de normalisation des données après application de la correction conventionnelle de type ZAF. Appliquée à un ensemble de composés d'intérêt atmosphérique tels que NaCl, CaSO₄, Na₂SO₄, CaCO₃ et Fe₂O₃, déposés sur film de carbone nanométrique et section polie de bore, la comparaison des trois méthodes de quantification met en évidence les améliorations obtenues en terme de justesse et de précision, en employant la procédure CASINO. Ceci est particulièrement évident lorsque l'on compare les résultats obtenus pour le carbonate de calcium, où les erreurs relatives sur la quantification du carbone et de l'oxygène peuvent atteindre 50%

avec les deux méthodes classiques (Castaing et ZAF). Dans le cas des composés particulièrement thermo-sensibles, tels que le sulfate de sodium, l'acquisition du spectre d'émission X par balayage du faisceau électronique à la surface de la projection 2D de la particule, en lieu et place d'un pointage au centre de celle-ci, permet d'obtenir une quantification fiable jusqu'à 0,5 μm . Cela permet notamment, en employant la méthode de quantification CASINO, de distinguer de faibles différences de stœchiométrie, comme celle existant entre le sulfate et le sulfite de sodium. La qualité de la quantification obtenue à l'échelle individuelle pour des particules micrométriques jusqu'à 0,3 μm permet d'atteindre une justesse, pour l'ensemble de la procédure analytique, de l'ordre de 91%, tous éléments confondus, soit une valeur proche de celle atteinte en analyse manuelle par la même méthode de quantification (de 88 à 97%). Quant à la précision, tous éléments considérés, elle est de l'ordre de $\pm 10\%$.

La dernière partie de ce travail était consacrée à l'application de notre protocole analytique à des particules plus « réalistes » que les particules modèles. Par « réaliste », il faut entendre ici le cas de particules d'une stœchiométrie plus complexe que celle des particules modèles. Il n'est pas rare en effet de trouver jusqu'à 10 ou 12 éléments constitutifs différents pour une particule d'un aérosol réel. L'application aux particules « réelles » a été présentée avec une gradation dans la difficulté de caractérisation. Le premier cas abordé fut celui de la biotite, catégorie très courante d'aluminosilicate contenant au moins 9 éléments chimiques différents. En comparant les résultats obtenus par simulation de Monte-Carlo, sur particules micrométriques de biotite, à ceux obtenus pour un feuillet plan massif de cet aluminosilicate, on aboutit à des écarts maximaux de l'ordre de 7%, selon les éléments considérés. Ceci atteste de la qualité de la justesse atteinte en mode automatique sur particules de diamètres supérieurs ou égaux à 0,3 μm , pour une limite de quantification égale à 1% atomique. L'analyse quantitative individuelle de particules d'origine industrielle a permis de catégoriser les particules grâce à la stœchiométrie. La nature des particules constitutives d'un échantillon de poussières urbaines a été identifiée assez directement à partir des résultats quantitatifs.

Les perspectives d'application du travail abordé ici sont nombreuses et variées. Nous avons déjà évoqué la nécessité d'une meilleure connaissance du degré de mélange des aérosols, afin de mieux évaluer leur impact radiatif. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des aérosols de carbone-suie, pour lesquels il est admis que la résultante de l'impact, positive ou négative, est fonction du type de mélange rencontré [4] :

- particules de carbone-suie « pures », mélangées à d'autres aérosols tels que les sulfates [131],
- mélange homogène de carbone-suie et de différents sulfates au sein d'une même particule [132],
- noyau de carbone-suie enrobé d'autres composés présents uniquement en surface [133].

Il en va de même du fer et de ses composés au sein des aérosols désertiques [8].

Le cas de particules constituées d'un noyau et d'une couche de surface de compositions homogènes a déjà été traité sur particules modèles [120]. Les résultats obtenus permettent d'envisager l'application de la méthode à tension d'accélération variable à des aérosols réels, tels que les aérosols marins, dans un premier temps. Le cas des particules désertiques ayant un temps de séjour troposphérique conséquent sera abordé dans le cadre des campagnes AMMA « Saison sèche », menées au Sénégal. On peut par exemple imaginer le cas de poussières désertiques « enrobées » de carbone élémentaire (suie) ou d'un film organique (fonctionnalisé) à l'approche des zones côtières urbanisées de l'Ouest Africain. Le mélange des aérosols sahariens avec ceux provenant de feux de biomasse d'Afrique Equatoriale pourra également constituer un champ d'application de notre méthodologie.

Enfin, de récents travaux [134] ont examiné, par simulation numérique, l'importance relative des phénomènes de coagulation homogène et hétérogène dans l'évolution des particules de suie d'origine automobile. Ces phénomènes ont lieu extrêmement rapidement (quelques minutes), à une échelle spatiale limitée (quelques centaines de mètres). Il sera donc nécessaire, à l'avenir, d'inclure la prise en compte de ces phénomènes dans l'établissement des cadastres d'émissions automobiles et, selon toute vraisemblance, industrielles. La coagulation hétérogène, notamment, peut concerner des nanoparticules issues de sources ponctuelles et diffuses (par exemple du mélange d'aérosols produits par conversion gaz-particule à la sortie d'un pot d'échappement ou d'une cheminée d'usine, avec ceux issus de la condensation de composés organiques volatils biogéniques). La prise en compte du poids relatif de ces deux types de sources dans les cadastres d'émission d'aérosols de pollution est, traditionnellement, un point critique. La technique MEB-EDS automatisée peut contribuer à une meilleure connaissance des états de mélanges issus de ces sources.

Bibliographie

Bibliographie

1. Zéphoris, M. (1984). Pluies acides en France. *Poll. Atm.* 103, 159-165.
2. Ramaswamy, V. (2001). Radiative forcing of climate change. In *Climate Change: The Scientific Basis*. (Cambridge: Cambridge University Press), pp. 346-416.
3. Bellouin, N. (2003). Estimation de l'effet direct des aérosols à partir de la modélisation et de la télédétection passive. Ph.D. thesis, Université de Lille 1.
4. Jacobson, M.Z. (2001). Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409, 695-697.
5. Spurny, K.R. (1998). On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic atmospheric aerosols (UAAA): new advances. *Toxicol. Lett.* 96-97, 253-261.
6. Haywood, J.M., Francis, P.N., Glew, M.D., and Taylor, J.P. (2001). Optical properties and direct radiative effect of Saharan dust: A case study of two Saharan outbreaks using data from the U.K. Met. Office C-130. *J. Geophys. Res.* 106, 18417-18430.
7. Quinn, P.K., Coman, D.J., Kapustin, V.N., Bates, T.S., and Covert, D.S. (1998). Aerosol optical properties in the marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1) and the underlying chemical and physical aerosol properties. *J. Geophys. Res.* 103, 16547-16563.
8. Sokolik, I.N., Winker, D.M., Bergametti, G., Gillette, D.A., Carmichael, G., Kaufman, Y.J., Gomes, L., Schuetz, L., and Penner, J.E. (2001). Introduction to special section: Outstanding problems in quantifying the radiative impacts of mineral dust. *J. Geophys. Res.* 106, 18015-18027.
9. Lafon, S., Rajot, J.-L., Alfaro, S.-C., and Gaudichet, A. (2004). Quantification of iron oxides in desert aerosol. *Atmos. Environ.* 38, 1211-1218.
10. Chiapello, I., Bergametti, G., Chatenet, B., Bousquet, P., Dulac, F., and Santos Soares, E. (1997). Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic. *J. Geophys. Res.* 102, 13701-13709.
11. Tanré, D., Haywood, J., Pelon, J., Léon, J.F., Chatenet, B., Formenti, P., Francis, P., Goloub, P., Highwood, E.J., and Myhre, G. (2003). Measurement and modelling of the Saharan dust radiative impact: Overview of the Saharan Dust Experiment (SHADE). *J. Geophys. Res.* 108, 8574.
12. Wang, J., P., G., Li, X., Zhu, J., Reinert, T., Heitmann, J., Spemann, D., Vogt, J., Flammeyer, R.H., and Butz, T. (2000). Source identification of lead pollution in the

- atmosphere of Shanghai city by analyzing single aerosol particles (SAP). *Environ. Sci. Technol.* *34*, 1900-1905.
13. Adams, F. (2003). Synchrotron radiation micro-X-ray fluorescence analysis: A tool to increase accuracy in microscopic analysis. *Nucl. Instr. Meth. B* *199*, 375-381.
 14. Smith, J.N., Moore, K.F., McMurry, P.H., and Eisele, F.L. (2004). Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry. *Aerosol Sci. Technol.* *38*, 100-110.
 15. Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.-C., and Wignacourt, J.-P. (1999). Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environ. Sci. Technol.* *33*, 1334-1339.
 16. Batonneau, Y., Laureyns, J., Merlin, J.-C., and Brémard, C. (2001). Self-modeling mixture analysis of Raman microspectrometric investigations of dust emitted by lead and zinc smelters. *Anal. Chim. Acta* *446*, 23-37.
 17. Batonneau, Y., Brémard, C., Gengembre, L., Laureyns, J., Le Maguer, A., Le Maguer, D., Perdrix, E., and Sobanska, S. (2004). Speciation of PM10 sources of airborne nonferrous metals within the 3-km zone of lead/zinc smelters. *Environ. Sci. Technol.* *38*, 5281-5289.
 18. Batonneau, Y., Brémard, C., Laureyns, J., and Merlin, J.-C. (2000). Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products. *J. Raman Spectrosc.* *31*, 1113-1119.
 19. Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.-C., and Chatenet, B. (1998). Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophys. Res. Lett.* *25*, 983-986.
 20. Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., and Legrand, M. (2002). Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions. *J. Geophys. Res.* *107*, 4251.
 21. Drab, E., Gaudichet, A., Jaffrezo, J.-L., and Colin, J.-L. (2002). Mineral particles content in recent snow at Summit (Greenland). *Atmos. Environ.* *36*, 5365-5376.
 22. Gregory, C.L., Nullens, H.A., Gijbels, R.H., Van Espen, P.J., Geuens, I., and De Keyser, R. (1998). Automated particle analysis of populations of silver halide microcrystals by electron probe microanalysis under cryogenic conditions. *Anal. Chem.* *70*, 2551-2559.
 23. Laskin, A., and Cowin, J.P. (2001). Automated single-particle SEM/EDX analysis of submicrometer particles down to 0.1 μm . *Anal. Chem.* *73*, 1023-1029.
 24. Mamane, Y., Willis, R., and Conner, T. (2001). Evaluation of computer-controlled scanning electron microscopy applied to an ambient urban aerosol sample. *Aerosol Sci. Technol.* *34*, 97-107.
 25. Adams, F. (1983). Sampling and analysis of aerosols. *Pure Appl. Chem.* *55*, 1925-1942.

-
26. Jammers, W., De Bock, L., and Van Grieken, R. (1995). Recent advances in the analysis of individual environmental particles. *Analyst* 120, 681-692.
 27. De Bock, L.A., and Van Grieken, R.E. (1999). Single particle analysis techniques. In *Analytical Chemistry of Aerosols*, K.R. Spurny, ed. (London: Lewis Publishers), pp. 243-275.
 28. Ro, C.-U., Hoornaert, S., and Van Grieken, R. (1999). Assessment of homogeneity of candidate reference material at the nanogram level and investigation on representativeness of single particle analysis using electron probe X-ray microanalysis. *Anal. Chim. Acta* 389, 151-160.
 29. Watt, J. (1990). Automated feature analysis in the scanning electron microscope. *Microsc. Anal. January*, 25-28.
 30. Mulders, J.J.L., and Endert, R.J. (1992). The influence of parameter settings on speed and accuracy of automatic particle analysis. *Micron Microsc. Acta* 23, 205-206.
 31. Linton, R.W., Farmer, M.E., Hopke, P.K., and Natusch, D.F.S. (1980). Determination of the sources of toxic elements in environmental particles using microscopic and statistical analysis techniques. *Environ. Intl* 4, 453-461.
 32. Bernard, P.C., and Van Grieken, R.E. (1986). Classification of estuarine particles using automated electron microprobe analysis and multivariate techniques. *Environ. Sci. Technol.* 20, 467-473.
 33. Saucy, D.A., Anderson, J.A., and Buseck, P.R. (1987). Cluster analysis applied to atmospheric aerosol samples from the Norwegian Arctic. *Atmos. Environ.* 21, 1649-1657.
 34. Xhoffer, C., Bernard, P., Van Grieken, R., and Van der Auwera, L. (1991). Chemical characterization and source apportionment of individual aerosol particles over the North Sea and the English Channel using multivariate techniques. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1470-1478.
 35. Treiger, B., Bondarenko, I., Van Malderen, H., and Van Grieken, R. (1995). Elucidating the composition of atmospheric aerosols through the combined hierarchical, non-hierarchical and fuzzy clustering of large electron probe microanalysis data sets. *Anal. Chim. Acta* 317, 33-51.
 36. De Bock, L.A., Treiger, B., Van der Auwera, L., and Van Grieken, R. (1998). Extraction of environmental information from large aerosol data sets through combined application of cluster and factor analyses. *Mikrochim. Acta* 128, 191-200.
 37. Osán, J., de Hoog, J., Worobiec, A., Ro, C.-U., Oh, K.-Y., Szalóki, I., and Van Grieken, R. (2001). Application of chemometric methods for classification of atmospheric particles based on thin-window electron probe microanalysis data. *Anal. Chim. Acta* 446, 211-222.

38. Kim, B.A., Tomiyasu, B., Owari, M., and Nihei, Y. (2001). Individual particle analysis for source apportionment of suspended particulate matter using electron probe microanalysis. *Surf. Interface Anal.* *31*, 106-113.
39. Post, J.E., and Buseck, P.R. (1983). Characterization of individual particles in the Phoenix urban aerosol using electron-beam instruments. *Environ. Sci. Technol.* *18*, 35-42.
40. Ro, C.-U., Osán, J., Szalóki, I., de Hoog, J., Worobiec, A., and Van Grieken, R. (2003). A Monte Carlo program for quantitative electron-induced X-ray analysis of individual particles. *Anal. Chem.* *75*, 851-859.
41. Harrison, R.M., and Van Grieken, R.E. (1998). *Atmospheric Particles, Volume 5* (Chichester: John Wiley and Sons).
42. Laskin, A., Iedema, M.J., and Cowin, J.P. (2002). Quantitative time-resolved monitoring of nitrate formation in sea salt particles using a CCSEM/EDX single particle analysis. *Environ. Sci. Technol.* *36*, 4948-4955.
43. Hinds, W.C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2nd Edition* (Chichester: Wiley-Interscience).
44. McMurry, P.H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* *34*, 1959-1999.
45. Ebert, M., Inerle-Hof, M., and Weinbruch, S. (2002). Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles. *Atmos. Environ.* *36*, 5909-5916.
46. Hoffman, R.C., Laskin, A., and Finlayson-Pitts, B.J. (2004). Sodium nitrate particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols. *J. Aerosol Sci.* *35*, 869-887.
47. Fruhstorfer, P., and Niessner, R. (1994). Identification and classification of airborne soot particles using an automated SEM/EDX. *Mikrochim. Acta* *113*, 239-250.
48. Ebert, M., Weinbruch, S., Hoffmann, P., and Ortner, H.M. (2000). Chemical characterization of North Sea aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* *31*, 613-632.
49. Umbría, A., Galán, M., Munoz, M.J., and Martín, R. (2004). Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar. *Atmósfera*, 191-206.
50. Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N.J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere-theory, experiments and applications* (San Diego: Academic Press).
51. Laskin, A., Gaspar, D.J., Wang, W., Hunt, S.W., Cowin, J.P., Colson, S.D., and Finlayson-Pitts, B.J. (2003). Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt particles. *Science* *301*, 340-344.

-
52. Ro, C.-U., Oh, K.-Y., Kim, H., Kim, Y.P., Lee, C.B., Kim, K.-H., Kang, C.H., Osán, J., de Hoog, J., Worobiec, A., and Van Grieken, R. (2001). Single-particle analysis of aerosols at Cheju Island, Korea, using low-Z electron probe X-ray microanalysis: a direct proof of nitrate formation from sea salts. *Environ. Sci. Technol.* *35*, 4487-4494.
 53. Laskin, A., Iedema, M.J., and Cowin, J.P. (2003). Time-resolved aerosol collector for CCSEM/EDX single-particle analysis. *Aerosol Sci. Technol.* *37*, 246-260.
 54. De Bock, L.A., Van Malderen, H., and Van Grieken, R. (1994). Individual aerosol particle composition variations in air masses crossing the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* *28*, 1513-1520.
 55. de Hoog, J., Osán, J., Szalóki, I., Eyckmans, K., Worobiec, A., Ro, C.-U., and Van Grieken, R. (2005). Thin-window electron probe X-ray microanalysis of individual atmospheric particles above the North Sea. *Atmos. Environ.* *39*, 3231-3242.
 56. Anderson, J.A., Buseck, P.R., and Patterson, T.L. (1996). Characterization of the Bermuda tropospheric aerosol by combined individual-particle and bulk-aerosol analysis. *Atmos. Environ.* *30*, 319-338.
 57. Jambers, W., De Bock, L., and Van Grieken, R. (1996). Applications of micro-analysis to individual environmental particles. *Fresenius J. Anal. Chem.* *355*, 521-527.
 58. Hoornaert, S., Godoi, R.H.M., and Van Grieken, R. (2004). Elemental and single particle aerosol characterization at a background station in Kazakhstan. *J. Atmos. Chem.* *48*, 301-315.
 59. Gao, Y., and Anderson, J.R. (2001). Characteristics of Chinese aerosols determined by individual-particle analysis. *J. Geophys. Res.* *106*, 18037-18045.
 60. Iwasaka, Y., Shi, G.Y., Yamada, M., Matsuki, A., Trochkin, D., Kim, Y.S., Zhang, D., Nagatani, T., Shibata, T., Nagatani, M., Nakata, H., Shen, Z., Li, G., and Chen, B. (2003). Importance of dust particles in the free troposphere over the Taklamakan Desert: Electron microscopic experiments of particles collected with a balloonborne particle impactor at Dunhuang, China. *J. Geophys. Res.* *108*, 8644.
 61. Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W., and Adams, F. (2003). SEM-EDX characterisation of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israel). *J. Atmos. Chem.* *44*, 299-322.
 62. Ro, C.-U., Hwang, H., Kim, H., Chun, Y., and Van Grieken, R. (2005). Single-particle characterization of four "Asian dust" samples collected in Korea, using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis. *Environ. Sci. Technol.* *39*, 1409-1419.
 63. Okada, K., Qin, Y., and Kai, K. (2005). Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China. *Atmos. Res.* *73*, 45-67.
 64. Sitzmann, B., Kendall, M., Watt, J., and Williams, I. (1999). Characterisation of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy. *Sci. Total Environ.* *241*, 63-73.

65. Katrinak, K.A., Anderson, J.R., and Buseck, P.R. (1995). Individual particle types in the aerosol of Phoenix, Arizona. *Environ. Sci. Technol.* *29*, 321-329.
66. Aragón Piña, A., Torres Villaseñor, G., Monroy Fernández, M., Luszczewski Kudra, A., and Leyva Ramos, R. (2000). Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmos. Environ.* *34*, 4103-4112.
67. Conner, T.L., Norris, G.A., Landis, M.S., and Williams, R.W. (2001). Individual particle analysis of indoor, outdoor, and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter study. *Atmos. Environ.* *35*, 3935-3946.
68. Maura de Miranda, R., de Fátima Andrade, M., Worobiec, A., and Van Grieken, R. (2002). Characterisation of aerosol particles in the São Paulo metropolitan area. *Atmos. Environ.* *36*, 345-352.
69. Ro, C.-U., Kim, H., Oh, K.-Y., Yea, S.K., Lee, C.B., Jang, M., and Van Grieken, R. (2002). Single-particle characterization of urban aerosol particles collected in three Korean cities using low-Z electron probe X-ray microanalysis. *Environ. Sci. Technol.* *36*, 4770-4776.
70. Van Grieken, R., Gysels, K., Hoornaert, S., Joos, P., Osán, J., Szaloki, I., and Worobiec, A. (2000). Characterisation of individual aerosol particles for atmospheric and cultural heritage studies. *Water, Air and Soil Pollut.* *123*, 215-228.
71. Chabas, A., and Lefèvre, R.A. (2000). Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades-Greece). *Atmos. Environ.* *34*, 225-238.
72. Liu, X., Van Espen, P., Adams, F., Cafmeyer, J., and Maenhaut, W. (2000). Biomass burning in Southern Africa: Individual particle characterization of atmospheric aerosols and savanna fire samples. *J. Atmos. Chem.* *36*, 135-155.
73. Ebert, M., Dahmen, J., Hoffmann, P., and Ortner, H.M. (1997). Examination of clean room aerosol composition by total reflection X-ray analysis and electron probe microanalysis. *Spectrochim. Acta B* *52*, 967-975.
74. Injuk, J., Osán, J., Van Grieken, R., and Tsuji, K. (2002). Airborne particles in the Miyagi museum of art in Sendai, Japan, studied by electron probe X-ray microanalysis and energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. *Anal. Sci.* *18*, 561-566.
75. Buseck, P.R., and Pósfai, M. (1998). Airborne mineral and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. In *Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 96. pp. 3372-3379: Irvine, California.
76. Frejafon, E., Kasparian, J., Rambaldi, P., Yu, J., Vezin, B., and Wolf, J.P. (1998). Three-dimensional analysis of urban aerosols by use of a combined lidar, scanning electron microscopy, and x-ray microanalysis. *Appl. Opt.* *37*, 2231-2237.

-
77. Kasparian, J., Frejafon, E., Rambaldi, P., Yu, J., Vezin, B., Wolf, J.P., Ritter, P., and Viscardi, P. (1998). Characterization of urban aerosols using SEM microscopy, X-ray analysis and LIDAR measurements. *Atmos. Environ.* *32*, 2957-2967.
 78. Xhoffer, C., Wouters, L., and Van Grieken, R. (1992). Characterization of individual particles in the North Sea surface microlayer and underlying seawater: comparison with atmospheric particles. *Environ. Sci. Technol.* *26*, 2151-2162.
 79. Jambers, W., Dekov, V., and Van Grieken, R. (1999). Single particle characterization of inorganic and organic North Sea suspension. *Marine Chemistry* *67*, 17-32.
 80. Jambers, W., Dekov, V., and Van Grieken, R. (2000). Single particle and inorganic characterization of rainwater collected above the North Sea. *Sci. Total Environ.* *256*, 133-150.
 81. Osán, J., Kurunczi, S., Török, S., Worobiec, A., and Van Grieken, R. (2002). Application of thin-window EPMA to environmental problems in Hungary. *Mikrochim. Acta* *139*, 111-117.
 82. Hoornaert, S. (2000). Chemical characterisation of atmospheric aerosols: application in the context of air pollution and global climatic change. Ph.D. thesis, University of Antwerp.
 83. Johnson, D.L., McIntyre, B., Fortman, R., Stevens, R.K., and Hanna, R.B. (1981). A chemical element comparison of individual particle analysis and bulk analysis methods. *Scanning Electron Microsc.* *1*, 469-476.
 84. Germani, M.S., and Buseck, P.R. (1991). Automated scanning electron microscopy for atmospheric particle analysis. *Anal. Chem.* *63*, 2232-2237.
 85. Poelt, P., Schmied, M., Obernberger, I., Brunner, T., and Dahl, J. (2002). Automated analysis of submicron particles by computer-controlled scanning electron microscopy. *Scanning* *24*, 92-100.
 86. Van Espen, P. (1994). Quantitative microbeam analysis of particles. *Mikrochim. Acta* *114/115*, 129-142.
 87. Worobiec, A., Kaplinski, A., and Van Grieken, R. (2005). Ruthenium staining as an alternative preparation method for automated EPMA of individual biogenic and organic particles. *X-Ray Spectrom.* *34*, 245-252.
 88. Osán, J., de Hoog, J., Van Espen, P., Szalóki, I., Ro, C.-U., and Van Grieken, R. (2001). Evaluation of energy-dispersive x-ray spectra of low-Z elements from electron-probe microanalysis of individual particles. *X-ray Spectrom.* *30*, 419-426.
 89. Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L., and Michael, J.R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd Edition (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers).

90. Bonetto, R., Castellano, G., and Trincavelli, J. (2001). Optimization of parameters in electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrom.* 30, 313-319.
91. Vekemans, B., Janssens, K., Vincze, L., Adams, F., and Van Espen, P. (1994). Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): new developments. *X-ray Spectrom.* 23, 278-285.
92. Carlton, R.A. (1997). The effect of some instrument operating conditions on the X-ray microanalysis of particles in the environmental scanning electron microscope. *Scanning* 19, 85-91.
93. Szalóki, I., Osán, J., Worobiec, A., de Hoog, J., and Van Grieken, R. (2001). Optimization of experimental conditions of thin-window EPMA for light-element analysis of individual environmental particles. *X-ray Spectrom.* 30, 143-155.
94. Lide, D.R. (1994-1995). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition (Boca Raton: CRC Press).
95. Worobiec, A., de Hoog, J., Osán, J., Szalóki, I., Ro, C.-U., and Van Grieken, R. (2003). Thermal stability of beam sensitive atmospheric aerosol particles in electron probe microanalysis at liquid nitrogen temperature. *Spectrochim. Acta B* 58, 479-496.
96. Huang, P.-F., and Turpin, B. (1996). Reduction of sampling and analytical errors for electron microscopic analysis of atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 30, 4137-4148.
97. Windsor, E.S., Newbury, D.E., Kessler, J.D., and Chi, P.H. (1999). Boron substrate for particulate X-ray microanalysis. In *Microscopy and Microanalysis* (G.W. Bailey, ed.). pp. 920-921: Portland, Oregon.
98. De Mayer-Worobiec, A. (2003). Optimisation and application of different electron probe X-ray microanalysis approaches for the chemical characterisation of individual environmental particles. Ph.D. thesis, University of Antwerp.
99. Ro, C.-U., Oh, K.-Y., Kim, H., Chun, Y., Osán, J., de Hoog, J., and Van Grieken, R. (2001). Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing "Asian Dust" deposited with rainwater in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 35, 4995-5005.
100. Small, J.A., Newbury, D.E., and Armstrong, J.T. (2002). Electron-induced X-ray emission. In *Handbook of X-ray Spectrometry*, Volume 29, 2nd Edition, R.E. Van Grieken and A.A. Markowicz, eds. (New York: Marcel Dekker), pp. 811-931.
101. Joy, D.C. (1995). *Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis* (New-York: Oxford University Press).
102. Fletcher, R.A., Small, J.A., and Scott, J.H.J. (2001). Analysis of individual collected particles. In *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 2nd Edition, P.A. Baron and K. Willeke, eds. (New York: Wiley-Interscience), pp. 295-363.

-
103. Scott, V.D., Love, G., and Reed, S.J.B. (1995). Quantitative electron-probe microanalysis, 2nd Edition (New York: Ellis Horwood).
 104. Tsuji, K., Spolnik, Z., Wagatsuma, K., Zhang, J., and Van Grieken, R. (1999). Enhancement of electron-induced X-ray intensity for single particles under grazing-exit conditions. *Spectrochim. Acta B* 54, 1243-1251.
 105. Spolnik, Z., Zhang, J., Wagatsuma, K., and Tsuji, K. (2002). Grazing-exit electron probe X-ray microanalysis of ultra-thin films and single particles with high-angle resolution. *Anal. Chim. Acta* 455, 245-252.
 106. Small, J.A. (2002). The analysis of particles at low accelerating voltages (<10 kV) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107, 555-566.
 107. Ro, C.-U., Osán, J., and Van Grieken, R. (1999). Determination of low-Z elements in individual environmental particles using windowless EPMA. *Anal. Chem.* 71, 1521-1528.
 108. Schmied, M., and Poelt, P. (2002). Particle analysis by SEM/EDXS and specimen damage. *Mikrochim. Acta* 139, 171-177.
 109. Osán, J., Szalóki, I., Ro, C.-U., and Van Grieken, R. (2000). Light element analysis of individual microparticles using thin-window EPMA. *Mikrochim. Acta* 132, 349-355.
 110. Trincavelli, J., and Castellano, G. (1999). MULTI: an interactive program for quantitation in EPMA. *X-Ray Spectrom.* 28, 194-197.
 111. Alfödy, B., Trincavelli, J., Török, S., and Castellano, G. (2002). Characterization of atmospheric particles by electron probe X-ray microanalysis. *Scanning* 24, 297-300.
 112. Armstrong, J.T., and Buseck, P.R. (1975). Quantitative chemical analysis of individual microparticles using the electron microprobe: Theoretical. *Anal. Chem.* 47, 2178-2192.
 113. Armstrong, J.T., and Buseck, P.R. (1985). A general characteristic fluorescence correction for the quantitative electron microbeam analysis of thick specimens, thin films and particles. *X-Ray Spectrom.* 14, 172-182.
 114. Hovington, P., Drouin, D., and Gauvin, R. (1997). CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction-Part I: Description of the program. *Scanning* 19, 1-14.
 115. Drouin, D., Hovington, P., and Gauvin, R. (1997). CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interactions-Part II: Tabulated values of the Mott cross section. *Scanning* 19, 20-28.
 116. Hovington, P., Drouin, D., Gauvin, R., Joy, D.C., and Evans, N. (1997). CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interactions-Part III: Stopping power at low energies. *Scanning* 19, 29-35.

117. Szalóki, I., Osán, J., Ro, C.-U., and Van Grieken, R. (2000). Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation. *Spectrochim. Acta B* 55, 1017-1030.
118. Li, Y., Liu, X., Dong, S., Van Espen, P., and Adams, F. (2002). Investigation on the geometric and matrix effects and quantitative determination of K, Cl and S atomic fraction for biomass burning particles by Monte Carlo simulation. *Anal. Chim. Acta* 459, 93-106.
119. Ro, C.-U., Osán, J., Szalóki, I., Oh, K.-Y., Kim, H., and Van Grieken, R. (2000). Determination of chemical species in individual aerosol particles using ultrathin window EPMA. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3023-3030.
120. Ro, C.-U., Oh, K.-Y., Osán, J., de Hoog, J., Worobiec, A., and Van Grieken, R. (2001). Heterogeneity assessment in individual CaCO₃-CaSO₄ particles using ultrathin window electron probe X-ray microanalysis. *Anal. Chem.* 73, 4574-4583.
121. Micic, M., Markovic, D., Vukelic, N., Radu, A., Milosevic, B., and Leblanc, R.M. (2000). Environmental scanning electron microscopy study of commonly used filters substrates for the active sampling of atmospheric aerosols. *Fresenius Envir. Bull.* 9, 193-200.
122. de Hoog, J., Godoi, R., Worobiec, A., and Van Grieken, R. (2003). Evaluation of electron probe X-ray microanalysis of single particles collected on TEM grids. In *EMAS 2003, 8th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis*: Chiclana de la Frontera, Spain.
123. Bruynseels, F., Storms, H., and Van Grieken, R. (1988). Characterization of North Sea aerosols by individual particle analyses. *Atmos. Environ.* 22, 2593-2602.
124. Renoux, A., and Boulaud, D. (1998). *Les aérosols - Physique et métrologie* (Paris: Tec & Doc).
125. Flament, P. (1985). *Les métaux-traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais*. Ph.D. thesis, Université de Lille 1.
126. Rolland, P., Carlino, V.L., and Vane, R. (2004). Improved carbon analysis with Evactron plasma cleaning. In *Microscopy and Microanalysis*: Savannah, Georgia.
127. Prinz, M., Harlow, G., and Peters, J. (1978). *Simon & Schuster's Guide to Rocks and Minerals* (New York: Fireside).
128. Foucault, A., and Raoult, J.-F. (1995). *Dictionnaire de géologie*, 4e Edition (Paris: Masson).
129. Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 2nd Edition (London: Longman).
130. Bondarenko, I., Treiger, B., Van Grieken, R., and Van Espen, P. (1996). IDAS: a Windows based software package for cluster analysis. *Spectrochim. Acta B* 51, 441-456.

131. Haywood, J.M., and Ramaswamy, V. (1998). Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols. *J. Geophys. Res.* *103*, 6043-6058.
132. Myhre, G., Stordal, F., Restad, K., and Isaksen, I.S.A. (1998). Estimation of the direct radiative forcing due to sulphate and black carbon aerosols. *Tellus B* *50*, 463-477.
133. Jacobson, M.Z. (2000). A physically-based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosols. *Geophys. Res. Letters* *27*, 217-220.
134. Jacobson, M.Z., and Seinfeld, J.H. (2004). Evolution of nanoparticle size and mixing state near the point of emission. *Atmos. Environ.* *38*, 1839-1850.

Communications

Publications

Quantitative determination of low-Z elements in single atmospheric particles on boron substrates by automated SEM-EDX

M. Choël, K. Deboudt, J. Osán, P. Flament and R. Van Grieken

Analytical Chemistry (2005), vol. 77, pp 5686–5692 (voir l'article en Annexe).

Changes in the mixing state of inorganic individual aerosols evidenced by SEM-EDX

K. Deboudt, M. Choël, P. Flament and X. Mériaux

Soumis à *Environmental Science and Technology*.

Communications orales

Comparison of collection substrates for automated individual analysis of atmospheric particles by SEM-EDS

M. Choël, K. Deboudt, P. Flament and J. Osán

4th *European Meeting on Environmental Chemistry*, Plymouth, England, 10-13 December 2003.

Evaluation of collection substrates for automated single particle analysis of atmospheric particles by SEM-EDS

M. Choël, K. Deboudt, P. Flament and J. Osán

In: *Journal of Aerosol Science*, 2004, Proceedings of the European Aerosol Conference, Budapest, Hungary, September 2004, 35, S1277-S1278.

Elemental analysis of atmospheric particles by Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM-EDS)

M. Choël, K. Deboudt, P. Flament and J. Osán

Pittsburgh Conference 2005, Orlando, Florida, February 27th - March 4th 2005.

Speciation of Pb and Zn in industrial aerosols: fast evolution at the urban scale.

K. Deboudt, G. Lecornet, P. Flament, M. Choël, E. Perdrix and S. Sobanska

In: *Journal of Aerosol Science*, 2005, Proceedings of the European Aerosol Conference, Ghent, Belgium, 28 August-2 September 2005, #, S#-S#.

Evaluation of a quantitative procedure for low-Z element analysis in single environmental particles by automated SEM-EDX

M. Choël, K. Deboudt, P. Flament, J. Osán and R. Van Grieken

Book of Abstracts, p. 120, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV*, 4-9 September 2005, University of Antwerp, Belgium.

Annexe

Quantitative Determination of Low-Z Elements in Single Atmospheric Particles on Boron Substrates by Automated Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-ray Spectrometry

Marie Choël,[†] Karine Deboudt,^{*,†} János Osán,[‡] Pascal Flament,[†] and René Van Grieken[§]

Laboratoire Ecosystèmes Littoraux et Côtiers, UMR CNRS 8013 ELICO, Université du Littoral Côte d'Opale, 32 avenue Foch, F-62930 Wimereux, France, KFKI Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 49, H-1525 Budapest, Hungary, and Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerpen, Belgium

Atmospheric aerosols consist of a complex heterogeneous mixture of particles. Single-particle analysis techniques are known to provide unique information on the size-resolved chemical composition of aerosols. A scanning electron microscope (SEM) combined with a thin-window energy-dispersive X-ray (EDX) detector enables the morphological and elemental analysis of single particles down to 0.1 μm with a detection limit of 1–10 wt %, low-Z elements included. To obtain data statistically representative of the air masses sampled, a computer-controlled procedure can be implemented in order to run hundreds of single-particle analyses (typically 1000–2000) automatically in a relatively short period of time (generally 4–8 h, depending on the setup and on the particle loading). However, automated particle analysis by SEM–EDX raises two practical challenges: the accuracy of the particle recognition and the reliability of the quantitative analysis, especially for micrometer-sized particles with low atomic number contents. Since low-Z analysis is hampered by the use of traditional polycarbonate membranes, an alternate choice of substrate is a prerequisite. In this work, boron is being studied as a promising material for particle microanalysis. As EDX is generally said to probe a volume of approximately 1 μm^3 , geometry effects arise from the finite size of microparticles. These particle geometry effects must be corrected by means of a robust concentration calculation procedure. Conventional quantitative methods developed for bulk samples generate elemental concentrations considerably in error when applied to microparticles. A new methodology for particle microanalysis, combining the use of boron as the substrate material and a reverse Monte Carlo quantitative program, was tested on standard particles ranging from 0.25 to 10 μm . We demonstrate that the quantitative determination of low-Z elements in microparticles is achievable and that highly accurate results can be ob-

tained using the automatic data processing described here compared to conventional methods.

INTRODUCTION

To fully characterize atmospheric aerosols, a wide range of measurement techniques must be instigated.¹ Bulk chemical analysis of size-fractionated ambient particles is usually the first investigation method. As suspended particles in the troposphere typically feature substantial particle-to-particle variation in composition,² characterization at the particle scale is a powerful means of gaining insight into the diversity of the elemental associations. Single-particle analysis, notably by scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometry, provides complementary information on the aerosol's microphysical and microchemical properties.^{3–5} SEM–EDX is particularly suited to studying environmental particles, especially since the development of X-ray detectors equipped with ultrathin polymer windows, enabling the analysis of low-Z elements (C, N, and O). These light elements are major components of atmospheric particles, and it is necessary to take them into account to have a complete picture of the elemental constituents of the aerosol.⁶ Besides, automation of the measurement process enables examination of a statistically meaningful number of particles in a relatively short period of time. Thus, automated single-particle analysis widens the area of investigations in numerous applications. For instance, it is known that aerosol radiative forcing is strongly affected by the mixing state of airborne particles. Improved knowledge of the complex nature of ambient particles allows better estimates to be made of their optical properties.^{7,8}

- (1) McMurry, P. H. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1959–1999.
- (2) Harrison, R. M.; Van Grieken, R. E. *Atmospheric Particles*; John Wiley and Sons: Chichester, 1998.
- (3) Adams, F. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1925–1942.
- (4) Jambers, W.; De Bock, L.; Van Grieken, R. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *355*, 521–527.
- (5) De Bock, L. A.; Van Grieken, R. E. In *Analytical Chemistry of Aerosols*; Spurny, K. R., Ed.; Lewis Publishers: London, 1999; pp 243–275.
- (6) Osán, J.; Szalóki, I.; Ro, C.-U.; Van Grieken, R. *Mikrochim. Acta* **2000**, *132*, 349–355.
- (7) Frejafon, E.; Kasparian, J.; Rambaldi, P.; Yu, J.; Vezin, B.; Wolf, J. P. *Appl. Opt.* **1998**, *37*, 2231–2237.
- (8) Kasparian, J.; Frejafon, E.; Rambaldi, P.; Yu, J.; Vezin, B.; Wolf, J. P.; Ritter, P.; Viscardi, P. *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 2957–2967.

* Corresponding author. Phone: +33 32 199 6428. Fax: +33 32 199 6401. E-mail: karine.deboudt@mren2.univ-littoral.fr.

[†] Université du Littoral Côte d'Opale.

[‡] KFKI Atomic Energy Research Institute.

[§] University of Antwerp.

Classification of the various particle types is also extensively used for source apportionment.^{9–12} Furthermore, heterogeneous chemistry of individual atmospheric particles can be evidenced.^{13–20} In these last cases, quantitative work may result in a better identification of sources. Precise relative amounts of elements are also required to differentiate particles in various stages of conversion. Therefore, quantitative information enables one to conclude more reliably about particle reactivity and can even elucidate surface chemistry.^{21,22}

All constituting elements except hydrogen being determined, molecular information can theoretically be inferred from quantitative elemental analysis. However, improved quantitative capability for particles is still an important area of development for this instrument. The generation volume is dependent on the mean atomic number of the sample and the operating conditions of the SEM. Micrometer-sized particle analysis falls in the case study of specimens whose volume is smaller than the analysis volume. Some incident electrons that would have generated characteristic X-rays in a thick, polished specimen (TPS) may escape from the particle bottom (transmission) and sides (lateral scattering) before they generate X-rays. This is also known as the geometric effect. Conventional correction procedures were initially developed for bulk samples. Only particles larger than 10 μm in diameter can generally be considered as bulk samples. For particles smaller than 10 μm , geometry effects should be included in the analytical scheme.^{23,24} Numerous previous works intended to achieve at least semiquantitative analysis by several methods, including normalization of apparent concentrations after applying Castaing's first approximation for quantitative analysis,²⁵ also known as the "k

ratio" method, or normalization of the data after applying a so-called conventional ZAF correction.^{26–29} Derived from bulk quantitative correction procedures, these methods do not integrate any correction for geometric effects due to the difference between the unknown particle and the bulk standard. The particle ZAF method based on bulk standards, also known as the Armstrong–Buseck³⁰ correction procedure, introduces large errors for the light elements and submicrometer particles.³¹ Another approach consisting of calibrating with particle standards has been suggested^{32,33} but the necessity to use a large variety of particulate components of calibrated sizes limits the applicability of this method. Standardless semiquantitative analysis can be achieved by the peak-to-background method,^{34,35} assuming that background and characteristic X-ray emissions originate from the same sample region. Shape and size effects consequently cancel out in the calculation of the peak-to-background ratio. However for submicrometer-sized particles, the interfering substrate background largely contributes to the obtained spectrum. In addition, the accuracy of the peak-to-background method is dependent on a statistically significant background intensity requiring extremely long counting times. A more dedicated approach specifically incorporating a correction for matrix and geometry effects for ideally shaped particles has been developed.³⁶ On the basis of modeling of electron trajectories in spherical, hexahedral, and hemispherical particles laying on a flat substrate with Monte Carlo simulations, the characteristic and Bremsstrahlung X-ray intensities can be accurately calculated. Using a combination of simulations and successive approximation, a reverse Monte Carlo quantitative program³⁷ was developed for standardless concentration determination from characteristic X-ray intensities obtained from SEM-EDX of individual particles.

In such an automated procedure applied to microparticles, in addition to the necessary optimization of the operating conditions, the choice of substrate material is critical for both the particle recognition and the obtained X-ray spectra. In particular, during the electron bombardment, the substrate material becomes excited by incident electrons and electrons scattering from the particle bottom and sides. As a result, it is preferable to use materials whose constituting elements do not have characteristic X-ray lines severely interfering in the spectra with those of the particle elements. Thus, traditional polycarbonate membranes are inappropriate for low-Z element analysis. Besides, the use of a conductive material is preferred, since any metallic coating will cause effective absorption of X-rays from light elements. Previous works have dealt with the comparison of collecting substrate

- (9) Saucy, D. A.; Anderson, J. A.; Buseck, P. R. *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 1649–1657.
- (10) Treiger, B.; Bondarenko, I.; Van Malderen, H.; Van Grieken, R. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *317*, 33–51.
- (11) De Bock, L. A.; Treiger, B.; Van der Auwera, L.; Van Grieken, R. *Mikrochim. Acta* **1998**, *128*, 191–200.
- (12) Osán, J.; de Hoog, J.; Worobiec, A.; Ro, C.-U.; Oh, K.-Y.; Szalóki, I.; Van Grieken, R. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *446*, 211–222.
- (13) Ro, C.-U.; Oh, K.-Y.; Kim, H.; Kim, Y. P.; Lee, C. B.; Kim, K.-H.; Kang, C. H.; Osán, J.; de Hoog, J.; Worobiec, A.; Van Grieken, R. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4487–4494.
- (14) Laskin, A.; Iedema, M. J.; Cowin, J. P. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4948–4955.
- (15) Krueger, B. J.; Grassian, V. H.; Laskin, A.; Cowin, J. P. *Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30*, 1148.
- (16) Krueger, B. J.; Grassian, V. H.; Iedema, M. J.; Cowin, J. P.; Laskin, A. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5170–5179.
- (17) Laskin, A.; Gaspar, D. J.; Wang, W.; Hunt, S. W.; Cowin, J. P.; Colson, S. D.; Finlayson-Pitts, B. J. *Science* **2003**, *301*, 340–344.
- (18) Krueger, B. J.; Grassian, V. H.; Cowin, J. P.; Laskin, A. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 6253–6261.
- (19) Ebert, M.; Inerle-Hof, M.; Weinbruch, S. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 5909–5916.
- (20) Hoffman, R. C.; Laskin, A.; Finlayson-Pitts, B. J. *J. Aerosol Sci.* **2004**, *35*, 869–887.
- (21) Ro, C.-U.; Oh, K.-Y.; Osán, J.; de Hoog, J.; Worobiec, A.; Van Grieken, R. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4574–4583.
- (22) Szalóki, I.; Ro, C.-U.; Osán, J.; de Hoog, J. In *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances*; Tsuji, K., Injuk, J., Van Grieken, R., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, 2004; pp 569–592.
- (23) Small, J. A.; Newbury, D. E.; Armstrong, J. T. In *Handbook of X-ray Spectrometry*, 2nd ed.; Van Grieken, R. E., Markowicz, A. A., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2002; Vol. 29, pp 811–931.
- (24) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2003.
- (25) Laskin, A.; Cowin, J. P. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 1023–1029.

- (26) Germani, M. S.; Buseck, P. R. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2232–2237.
- (27) De Bock, L. A.; Van Malderen, H.; Van Grieken, R. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1513–1520.
- (28) Sitzmann, B.; Kendall, M.; Watt, J.; Williams, I. *Sci. Total Environ.* **1999**, *241*, 63–73.
- (29) Gao, Y.; Anderson, J. R. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 18037–18045.
- (30) Armstrong, J. T.; Buseck, P. R. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2178–2192.
- (31) Ro, C.-U.; Osán, J.; Van Grieken, R. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1521–1528.
- (32) Fruhstorfer, P.; Niessner, R. *Mikrochim. Acta* **1994**, *113*, 239–250.
- (33) Huang, P.-F.; Turpin, B. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 4137–4148.
- (34) Fletcher, R. A.; Small, J. A.; Scott, J. H. J. In *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 2nd ed.; Baron, P. A., Willeke, K., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 2001; pp 295–363.
- (35) Alfödy, B.; Trincavelli, J.; Török, S.; Castellano, G. *Scanning* **2002**, *24*, 297–300.
- (36) Armstrong, J. T. In *Electron Probe Quantitation*; Heinrich, K. F. J., Newbury, D. E., Eds.; Plenum Press: New York, 1991; pp 261–315.
- (37) Ro, C.-U.; Osán, J.; Szalóki, I.; de Hoog, J.; Worobiec, A.; Van Grieken, R. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 851–859.

materials for light element analysis.^{33,38,39} Though some materials feature interesting characteristics for other applications, they exhibit limiting properties for our specific needs: beryllium may be harmful to handle since it is highly toxic when oxidized; carbon planchets, aluminum foils, and silicon wafers do not permit quantification of their constituting elements; silver foils have been successfully tested, provided an accurate estimate of Ag M lines overlap on C K α .⁴⁰ However, primary examination by using our scintillator type backscattered electron detector demonstrated that the high roughness of silver foils prevented the automated analysis of electron images. However, despite its obvious intrinsic qualities, the use of boron substrates for X-ray microanalysis was only reported once.⁴¹ To our knowledge, no attempt to evaluate boron has ever been published.

In this context, the aim of this study is first to test boron as a new homemade substrate material, adapted to the automated localization and subsequent X-ray analysis of particles with low-Z element content. The second purpose is to evaluate the reliability of quantitative analysis performed by Monte Carlo modeling compared to conventional bulk ZAF correction. To achieve these aims, pure standard particles were resuspended, deposited on boron substrates, and analyzed as described below.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Sample Preparation. Unlike beryllium or carbon planchets, boron plates are not commercially available to date. As a result, a preparation procedure has been developed to make substrates from elemental boron. As boron is among the hardest known materials (9.5 on the Moh's scale), substrates were prepared using hard rock sample preparation techniques. Boron pieces (boron, pieces, crystalline, <1 cm, 99.7%) were first impregnated in a resin (Araldite epoxy type). After natural polymerization overnight, at ambient temperature and under vacuum, the molded pieces were cut into plates by a stone saw mounted with a diamond blade. Boron plates were abraded on rotary metallic disks with embedded diamond grains of a few tens of micrometers in diameter. The polishing was completed after employing successive abrasive diamond pastes with decreasing grain sizes (6, 3, 1, 0.5, 0.25 μm) in order to obtain a very flat surface with a mirror finish aspect.

Standard particles were prepared from analytical grade chemical compounds. Low-Z-containing anhydrous species were selected: NaCl, CaSO₄, Na₂SO₄, Na₂SO₃, CaCO₃, Na₂CO₃, AlN, and Fe₂O₃. Nitrogen-rich compounds [NaNO₃, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄] are known to be highly sensitive under the electron beam. Because of its thermal stability (high melting point of 2200 °C), aluminum nitride (AlN) was chosen to assess the quantitative calculation for nitrogen. Sodium sulfite (Na₂SO₃) was chosen together with sodium sulfate (Na₂SO₄) to assess whether the quantitative procedure is sensitive to small differences in the nominal concentrations. After grinding in an agate mortar, small

amounts of the crushed compounds were deposited at the bottom of a vacuum flask connected to a pump to allow filtered air to blow in and carry particles to a polyethylene bag. The laboratory-generated aerosol was then collected on boron plates by a three-stage cascade impactor (Dekati Ltd). An appropriate dispersion of particles is desirable for automated particle analysis: it ensures that the measured spectrum is characteristic of one particle. Thus, special attention was paid on the particle loading on the substrate surface: a minimum distance of 5 μm between the deposited particles was observed. For all measurements, we assumed negligible contribution from adjacent particles that could be hit by escaped electrons from the target particle in overloaded samples. As boron is an elemental semiconductor, no metallic coating was deposited on the sample surface prior to observation by SEM. However, the resin being an insulating material, the specimen was attached to an aluminum stub with a conductive adhesive tape to avoid accumulation of charges at the boron–resin interface. It should be noted that, despite the high purity of the powders used in this study, clean room storage and careful handling under a laminary flux hood (class 100, US Standard 209a), a few impurities were observed and removed from the dataset, as they were easily distinguishable from standard particulate matter compounds.

Instrumentation and Measurements. In this work, a LEO 438VP SEM with tungsten filament is used. The working distance is set to 19 mm. The microscope is equipped for imaging with a secondary electron detector (Everhart-Thornley type) and a backscattered electron detector (scintillator type, K. E. Developments Ltd). Placed at a takeoff angle of 35° relative to the specimen plane, the energy-dispersive X-ray detector (Gresham Scientific Instruments Ltd) is mounted with a super atmospheric ultrathin entrance window (Moxtek AP1.3 type), allowing the X-ray detection of elements from beryllium ($Z > 4$). The X-ray detector, incorporating a lithium-drifted silicon crystal with an active area of 10 mm², has an energy resolution of 133 eV at Mn K α . Spectra were acquired at accelerating voltages of 13–15 kV, enabling the K-line excitation of elements of atomic numbers as high as that of iron. Probe currents of 200–350 pA were set by pointing the beam in a Faraday cup and measuring its current using a picoamperometer (Keithley Instruments, Inc.). Short counting times of 15–30 s were used in order to keep the overall analysis time short. These operating conditions ensured acquisition rates of at least 1000 cps with relative dead times not exceeding 10%. Automated single-particle analysis was performed using the commercially available Link ISIS Series 300 microanalysis system (Oxford Instruments Ltd). By moving the stage to the starting and stopping points, a line or a grid of fields is automatically created. On each field of view, a good quality backscattered or secondary electron image is acquired. A preset gray level threshold is applied so that particles are outlined against the substrate. The coordinates of the particles and preset morphological measurements (area, perimeter, shape factor, Feret diameters) are stored during a primary analysis run. During the secondary analysis run, X-ray spectra are collected by positioning the beam at the coordinates of each particle. Spectrum acquisition can be performed in spot mode, i.e., with the electron beam pointed at the center of the longest chord of the projected area, or scan mode, i.e., with the electron beam rastered over the surface of

(38) Szalóki, I.; Osán, J.; Worobiec, A.; de Hoog, J.; Van Grieken, R. *X-ray Spectrom.* **2001**, *30*, 143–155.

(39) Worobiec, A.; de Hoog, J.; Osán, J.; Szalóki, I.; Ro, C.-U.; Van Grieken, R. *Spectrochim. Acta* **2003**, *B58*, 479–496.

(40) Ro, C.-U.; Oh, K.-Y.; Kim, H.; Chun, Y.; Osán, J.; de Hoog, J.; Van Grieken, R. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4995–5005.

(41) Windsor, E. S.; Newbury, D. E.; Kessler, J. D.; Chi, P. H. *Proceedings of the Microscopy and Microanalysis Conference*; Portland, Oregon, Aug 1–5, 1999; pp 920–921.

the particle. About 300 particles ranging from 0.25 to 10 μm were automatically analyzed per compound.

Data Processing. For comparison purposes, spectrum analysis was performed by Link ISIS software (Oxford Instruments Ltd) using a spectral deconvolution by top-hat filter in conjunction with a conventional ZAF correction method. Additionally, net X-ray intensities were obtained by nonlinear least-squares fitting of spectra using AXIL software.⁴² Contrary to spectral deconvolution by top-hat filter, which was found unsatisfactory at low X-ray energies (below 1 keV) where there are often strong peak interferences, the net X-ray intensities of low-Z elements were properly evaluated using AXIL as evidenced in the residual spectra.⁴³ Monte Carlo simulations were performed using the CASINO program, initially developed by Hovington et al.⁴⁴ to describe low-energy beam interactions in bulk materials with spherical inclusions of homogeneous compositions and modified by Ro et al.³¹ and Szalóki et al.⁴⁵ to allow one to simulate the X-ray intensities of ideally shaped particles sitting on top of a flat bulk substrate. Detailed description of the reverse Monte Carlo quantitative program can be found elsewhere.³⁷ This quantitative program requires specifying the detector parameters (takeoff angle, window characteristics), the substrate material, the measurement conditions (accelerating voltage, probe current, beam diameter), the particle geometry (equivalent diameter and shape), and the net X-ray intensities of the corresponding spectrum as input data. Geometrical measurements of individual particles were estimated from their two-dimensional projection in the recorded electron images. In this work, all particles were considered spherical apart from cubic-shaped sodium chloride particles. The number of incident electron trajectories to simulate was set to 200. The overall iterative procedure took no longer than 1 h for the analysis of 1000 particles.

RESULTS AND DISCUSSION

Boron Substrates. The influence of the substrate on the particle recognition and the obtained X-ray spectra was investigated with emphasis on light element analysis. As previously mentioned, while pointing at a microparticle, the greater part of the interaction volume is inside the substrate due to electron scattering from the bottom and sides. As a result, the substrate should ideally not contribute X-rays that would be indiscernible from X-rays characteristic of the particles. As a low-Z element, boron is a promising candidate material and is a nontoxic alternative to beryllium. Figure 1 shows how the substrate material will contribute X-rays to the measured spectrum. Much lower interference with carbon, nitrogen, and oxygen characteristic X-ray lines is expected with boron plates. In addition, comparably low Bremsstrahlung background radiation levels are measured with boron substrates as with polycarbonate membranes. Moreover, the efficiency of automated particle recognition based on electron image analysis relies on a sufficient topographical or atomic number contrast between the particles and the substrate. Boron being porous, the system may be fooled to identify pores with

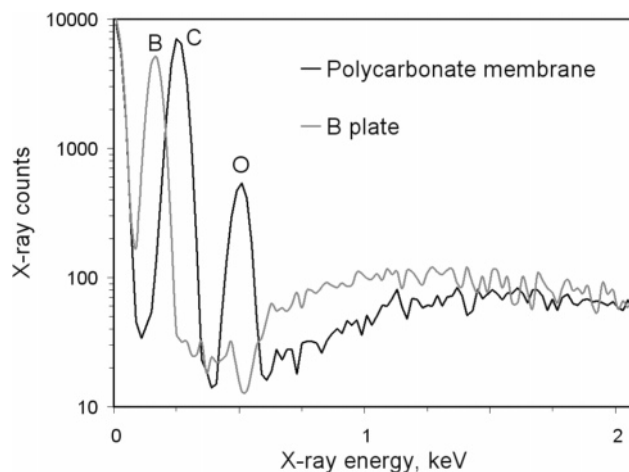


Figure 1. EDX spectrum of a pure boron substrate compared to that of a carbon-coated polycarbonate membrane. X-ray spectra were recorded with a thin-window Si(Li) detector and acquired at an accelerating voltage of 15 kV with an acquisition time of 100 s. Boron exhibits a Bremsstrahlung background radiation level similar to that of polycarbonate.

actual sample particles in secondary electron (SE) image mode (Figure 2a). On the other hand, despite the slight difference in the respective atomic numbers of carbon and boron, carbonaceous particles were detected with sufficient contrast in backscattered electron (BSE) image mode (Figure 2b).

Quantitative Particle Analysis. When the particle dimensions are comparable to or smaller than the size of the interaction volume, geometric effects occur. This causes an X-ray intensity loss that is particularly severe for particles smaller than 5 μm .⁴⁶ Experimentally, NaCl particles start to behave like bulk specimens for diameters above 5 μm at an electron accelerating voltage of 15 kV. As can be seen in Figure 3, the smaller the particle is, the lower the intensity is. Normalization of the elemental concentrations calculated by a conventional ZAF correction mostly compensates for the mass effect. As an example, 51.6 atom % of Na and 47.7 atom % of Cl on average were obtained for submicrometer particles corresponding to Figure 3. Normalization of the data can be the simplest method to correct for particle effects for photon energies not significantly affected by the absorption effect ($E > 1$ keV).

However, a simple ZAF normalization method is inadequate for quantitative analysis of submicron particles when they contain light elements. The effect of matrix absorption varies depending on the distance X-rays must travel from point of production until they leave the specimen in the direction of the detector. This path is usually shorter in microparticles than in TPS, which consequently leads to overcorrection of low-Z elements (Figure 4a). The elemental concentrations of CaSO_4 particles obtained by the reverse Monte Carlo quantitative program are presented in Figure 4b. The nominal values are well-matched with no systematic dependence of the obtained concentrations on the particle size. The good efficiency of the correction of the geometric and absorption effects, notably for light elements, demonstrates here the capability of Monte Carlo simulations to accurately describe these phenomena.^{31,47}

(42) Vekemans, B.; Janssens, K.; Vincze, L.; Adams, F.; Van Espen, P. *X-ray Spectrom.* **1994**, *23*, 278–285.

(43) Osán, J.; de Hoog, J.; Van Espen, P.; Szalóki, I.; Ro, C.-U.; Van Grieken, R. *X-ray Spectrom.* **2001**, *30*, 419–426.

(44) Hovington, P.; Drouin, D.; Gauvin, R. *Scanning* **1997**, *19*, 1–14.

(45) Szalóki, I.; Osán, J.; Ro, C.-U.; Van Grieken, R. *Spectrochim. Acta* **2000**, *B55*, 1017–1030.

(46) Small, J. A. J. *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2002**, *107*, 555–566.

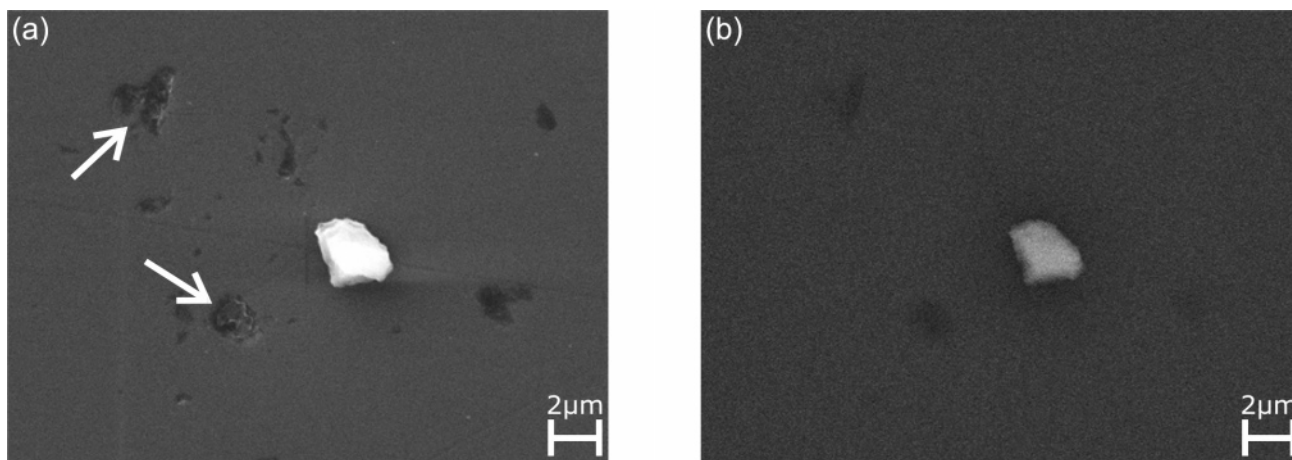


Figure 2. SE (a) and BSE (b) images of a carbonaceous particle sitting on top of a boron plate. Polished boron plates exhibit black pores (marked with white arrows) with bright edges in SE mode. The carbonaceous particle appears with sufficient contrast in BSE mode.

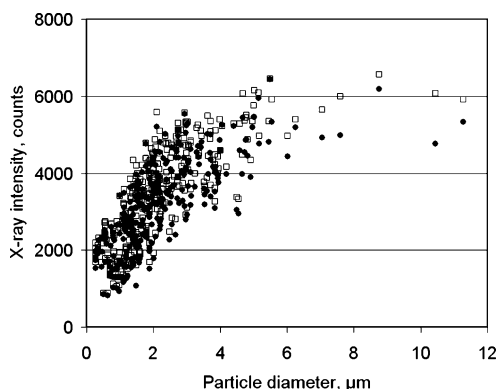


Figure 3. Experimental (●) Na K α and (□) Cl K α X-ray intensities of cubic-shaped NaCl particles deposited on a boron plate obtained by nonlinear least-squares fitting of spectra ($E_0 = 13$ kV; $I_p = 150$ pA; $t_{\text{acq}} = 30$ s; scan mode).

Beam Damage Effect. One major source of errors in quantitative results may be due to matter losses of volatile compounds upon heating under the electron beam.⁴⁸ Unfortunately, beam-sensitive compounds are largely distributed among environmental particles (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , Na_2SO_4 , etc.). As a result, the calculated values can considerably deviate from the nominal concentrations, as illustrated for submicrometer-sized Na_2SO_4 particles in Figure 5. To our knowledge, no quantification method incorporates a correction for this phenomenon. The amplitude of the beam damage effect is dependent on the particle constituents (melting point), the acquisition conditions (incident energy, beam current, exposure time), the substrate material (electrical and thermal conductivities), and the particle–substrate contact. Some parameters cannot be controlled and therefore modeling of the beam damage effect is a difficult task, if not impractical. The amplitude of the beam damage effect can be reduced by optimizing the measuring conditions. Working under high-vacuum is desirable for particle microanalysis but is not strictly speaking nondestructive compared with low-vacuum SEM.⁴⁹ The use of a cryogenic (nitrogen-cooled) stage can delay volatilization³⁸ but is not implemented with the SEM used in this

study. Although Peltier-cooled devices enable the temperature to decrease down to -50 °C, their use has not yet proven successful for beam-sensitive particle analysis. Scanning the particle surface instead of pointing the beam might be useful for dissipating the heat. Sodium sulfate particles deposited on a boron plate were examined under two different spectral acquisition modes: spot or scan. As can be seen in Table 1, to overscan the particle during acquisition of the X-ray spectrum slightly decreases the amplitude of the beam damage effect. In addition, though elemental quantification of beam-sensitive components might be inaccurate, component identification is still possible. As an example, compounds with close elemental composition like Na_2SO_4 and Na_2SO_3 , both affected by the beam damage effect, can be distinguished by their respective O/Na atomic concentration ratios (see Figure 6). The identification of these components is easier for micrometer-sized particles whose O/Na ratios tend toward the nominal values. Further investigation on the influence of the substrate material and varying operating conditions on the extent of the beam damage effect for standard compounds can be found elsewhere.^{20,33,39}

Evaluation of the Overall Automated Procedure. During an automated run, a number of artifacts can arise from automatic recognition of particles and automatic evaluation of spectra.^{50,51} Unlike manual analysis, all elements that are possibly present among the samples are simultaneously checked. In this work, elements typically present in atmospheric particles (C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, and Fe), and not only distributed among the chosen resuspended powders, were systematically fitted to assess the reliability of the spectral evaluation and subsequent Monte Carlo quantitative calculation. To simulate interactions with the substrate, boron was also added to this list of elements. Table 2 presents the sum of atomic concentrations of expected elements for each compound. The maximum average of “impurities” is only about 7%. Carbon systematically accounts for the nonexpected element content for all compounds and both C and O in the case of AlN. Other elements are always found below 1% when they are not present in the compound of interest. A carbon analysis of the standard powders by microcombustion

(47) Li, Y.; Liu, X.; Dong, S.; Van Espen, P.; Adams, F. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *459*, 93–106.

(48) Schmied, M.; Poelt, P. *Mikrochim. Acta* **2002**, *139*, 171–177.

(49) Carlton, R. A. *Scanning* **1997**, *19*, 85–91.

(50) Watt, J. *Microsc. Anal.* **1990**, 25–28.

(51) Mamane, Y.; Willis, R.; Conner, T. *Aerosol Sci. Technol.* **2001**, *34*, 97–107.

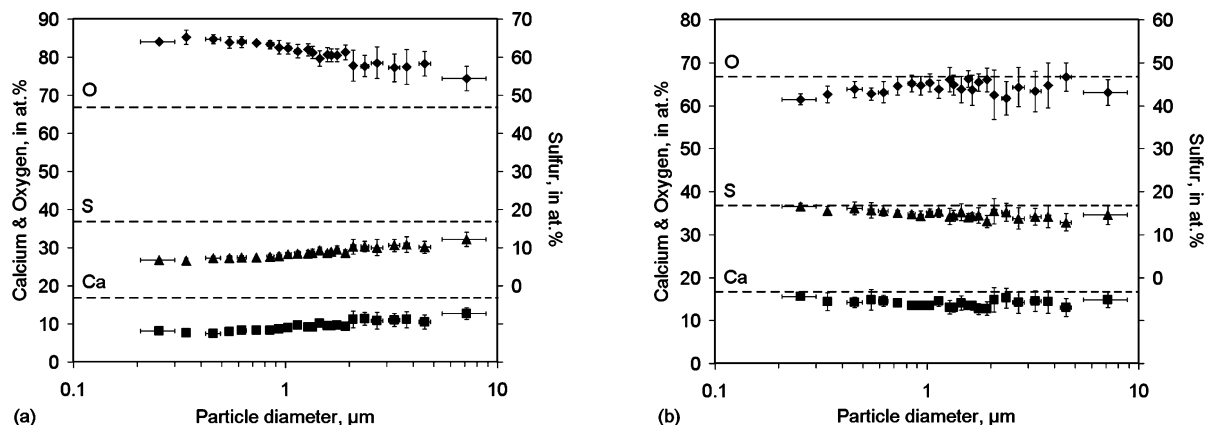


Figure 4. Elemental concentrations (in atom %) of CaSO_4 particles deposited on a boron plate calculated by (a) a conventional ZAF correction procedure with normalization and (b) the reverse Monte Carlo quantification program ($E_0 = 13$ kV; $I_p = 200$ pA; $t_{\text{acq}} = 15$ s; spot mode). Dashed lines correspond to the nominal CaSO_4 elemental composition. Error bars show standard deviations from the mean values in each size bin.

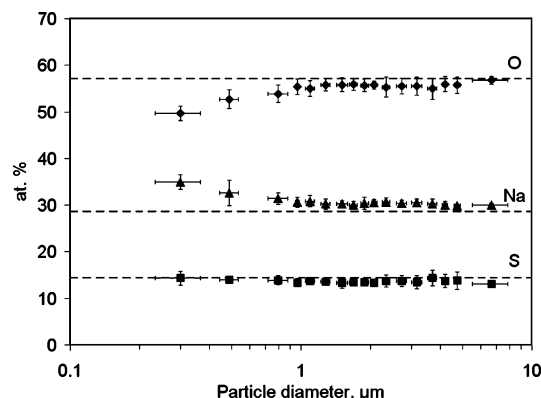


Figure 5. Elemental concentrations (in atom %) of Na_2SO_4 particles deposited on a boron plate calculated by the reverse Monte Carlo quantification program ($E_0 = 15$ kV; $I_p = 220$ – 340 pA; $t_{\text{acq}} = 15$ s). Dashed lines correspond to the nominal Na_2SO_4 elemental composition. Error bars show standard deviations from the mean values in each size bin.

Table 1. O/Na Atomic Concentration Ratios of Na_2SO_4^a Particles According to the Spectrum Acquisition Mode: Spot or Scan

size bin (μm)	O/Na ^b	
	spot mode	scan mode
0.24–1	1.59 ± 0.15 (28)	1.87 ± 0.18 (23)
1.01–2.50	1.81 ± 0.15 (68)	1.96 ± 0.11 (95)
2.51–8.8	1.85 ± 0.11 (36)	1.98 ± 0.06 (26)
0.24–8.8	1.77 ± 0.17 (132)	1.95 ± 0.12 (144)

^a The stoichiometric O/Na atomic concentration ratio in Na_2SO_4 is 2. ^b In parentheses is the number of particles analyzed in each size bin.

gave proof of the absence of a carbon contamination prior to SEM analysis. This artifact could be explained by the actual presence of carbon, which might pile up under the electron beam during operation with volatile hydrocarbon residues in the chamber of the microscope.⁴⁶ Nonaccurate spectral deconvolution of C K α on which the intensive boron peak partially overlaps might be another explanation. Further work will be carried out on the extent of the possible carbon contamination upon hydrocarbon cracking on the quantitative results, notably by using an oxygen plasma cleaning system.

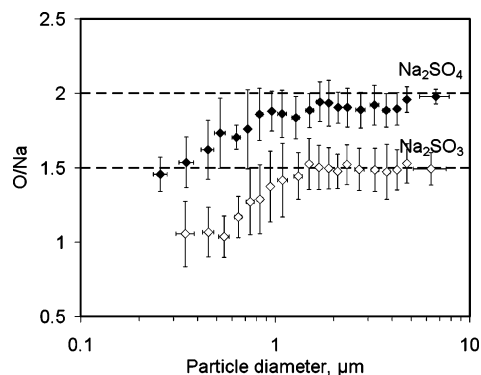


Figure 6. O/Na atomic concentration ratios of Na_2SO_4 and Na_2SO_3 particles as a function of particle equivalent diameter. Dashed lines correspond to the nominal O/Na values. Error bars show standard deviations from the mean values in each size bin.

Table 2. Sum of Atomic Concentrations of Expected Elements for Each Compound

compound	sum of atomic concentrations of expected elements (%)	compound	sum of atomic concentrations of expected elements (%)
CaCO_3	97.4	Na_2SO_3	93.3
Na_2CO_3	98.5	CaSO_4	92.9
AlN	95.6	Fe_2O_3	94.2
Na_2SO_4	94.3	NaCl	98.0

Figure 7 displays the average atomic concentrations for all the compounds studied. In carbonaceous compounds (CaCO_3 or Na_2CO_3) carbon is associated with a well-defined intensive peak. Thus, its atomic concentration was accurately found by our automated procedure. For our studied compounds, all elements but Cl were accurately quantified considering a confidence level of 95% ($1.96 \times \text{SD}$). Calculated concentrations of all elements but Al tend to be underestimated. For the CASINO procedure of quantification, the sum of atomic concentrations of elements is adjusted to 100%. Thus, aluminum overestimation is induced by the bias on nitrogen concentration in AlN. Contrary to Na_2SO_4 , AlN was not affected by the beam damage. Thus, the observed deviation is possibly due to overestimated window transmission efficiency for nitrogen, since window parameters were estimated from general specifications from the supplier. Ice deposition on

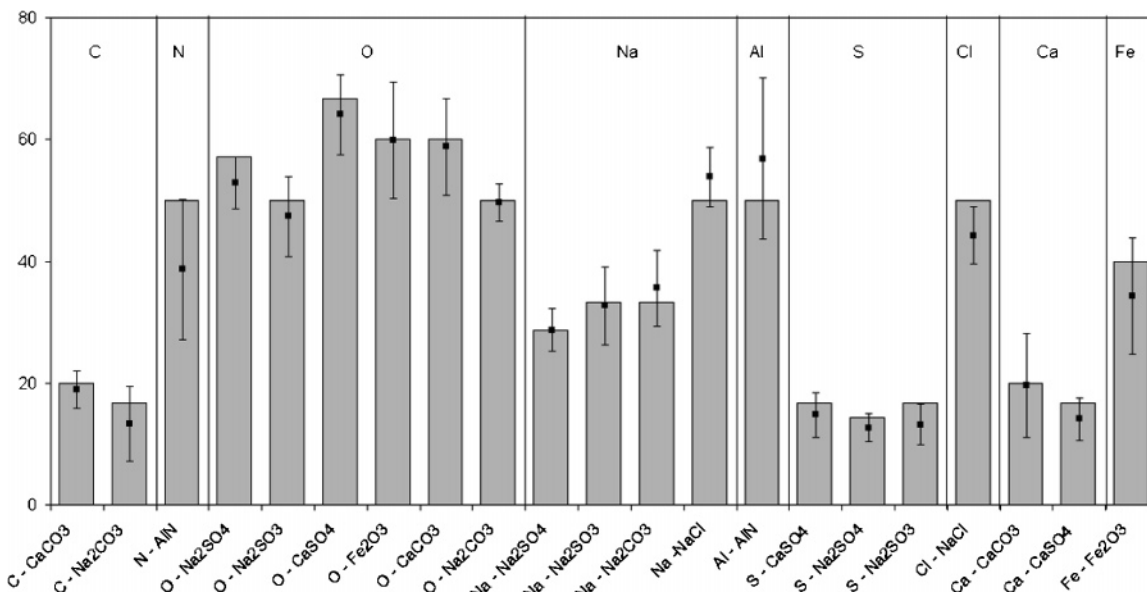


Figure 7. Averages of elemental concentrations (in atom %) obtained with CASINO for all the compounds studied. Error bars show standard deviations from the mean values with a confidence level of 95% ($1.96 \times \text{SD}$). Histogram bars correspond to the nominal elemental concentrations (in atom %). Results are a compilation of a few hundred particles per compound.

the polymer window might also reduce its transmission efficiency with time. Small carbon and oxygen content due to contamination during the measurement may also cause effective absorption of N K α . Nevertheless, the obtained accuracies (8.8% relative error on average) from the automatic data processing are comparable to those previously reported from manual analysis.⁵² In addition, the overall precision of this advanced quantification procedure, given by the relative standard deviation, varies on average from 17.5% for Ca to 5.4% for Cl, with an average precision for all elements considered of 10.1%. All these results validate our overall automated procedure and allow its use in the case of environmental particles.

CONCLUSIONS

Obtaining detailed measurements of ambient particle-size-dependent composition is still a key area of development in atmospheric chemistry. Well-characterized instruments with rigorously tested quantitative procedures are required to measure microphysical and microchemical properties of atmospheric aerosols. In this paper, we evaluated a new SEM-EDX procedure combining boron as the substrate material and Monte Carlo simulations to quantify low-Z elements in single particles. As a low-Z element, boron is appropriate because minor spectral interference is observed and the high polish enables the automated image analysis. We showed that Monte Carlo simulations

are capable of describing particle geometry effects, since the reverse Monte Carlo iterative program yields accurate quantitative results independently of the particle diameter in the size range 0.25–10 μm . This new methodology for particle microanalysis was carried out in an automatic mode in order to assess its reliability in routine work. It will be now applied to real environmental particles using operating conditions minimizing the beam damage effect.

ACKNOWLEDGMENT

We appreciate the technical assistance of Pierre Dorn and Stéphanie Bogart for the making of polished boron plates, Dominique Menu for the design of impactor stages adapted to boron plates, and Lucie Courcot for the maintenance of the LEO 438VP SEM used in this study. This work was partially financed by the “Nord-Pas de Calais” County Council (CPER Grant no. 0149024), the French Ministry for Education and Research (CPER 2000-2006 Grant no. 7), and the European Union through Project FEDER (Grant no. OBJ2-2001/5-4.1-N^o36/775). It was also supported by the French National Center for Scientific Research (CNRS) through a doctoral research grant (BDI CNRS) for Marie Choël.

Received for review April 29, 2005. Accepted June 14, 2005.

AC050739X

(52) Ro, C.-U.; Osán, J.; Szalóki, I.; Oh, K.-Y.; Kim, H.; Van Grieken, R. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3023–3030.

Résumé

Les aérosols atmosphériques consistent en un mélange hétérogène de particules de différentes natures. La technique MEB-EDS permet de caractériser à la fois morphologiquement et chimiquement la fraction particulaire de l'aérosol à l'échelle de la particule individuelle. Pour rendre l'analyse représentative, un système de pilotage de la platine combiné avec un logiciel d'analyse d'image permet d'examiner en mode automatisé des milliers de particules par échantillon. Le développement de détecteurs X dotés de fenêtres minces, qui limitent l'absorption des éléments de faibles numéros atomiques, permet la détection du carbone, de l'azote et de l'oxygène, éléments très abondants dans les échantillons environnementaux. Pour bénéficier de ce progrès technologique rendant faisable l'analyse qualitative étendue à C, N, O, il convient en premier lieu d'optimiser le choix du substrat de collection des particules, afin que sa contribution spectrale soit différenciable de celle de la particule. A cette fin, une procédure de fabrication de plaquettes de bore a été mise au point. Par ailleurs, la technique MEB-EDS n'est pas standardisée pour l'analyse élémentaire quantitative de particules micrométriques dont le volume est plus petit que le volume d'interaction. Les performances d'un programme de quantification inverse par simulation des trajectoires électroniques au sein des particules par la méthode de Monte Carlo ont été évaluées pour des particules modèles de tailles comprises entre 0,25 et 10 μm . L'ensemble de la procédure analytique a permis d'atteindre des justesses estimées à $\pm 8,8\%$ d'erreur relative moyenne, C, N et O compris.

Mots-clés : aérosols atmosphériques ; support de collection ; analyse individuelle de particule ; MEB-EDS automatisé ; simulation de Monte Carlo

Abstract

Atmospheric aerosols consist of a complex heterogeneous mixture of particles. Single-particle analysis techniques are known to provide unique information on the size-resolved chemical composition of aerosols. A scanning electron microscope (SEM) combined with a thin-window energy-dispersive X-ray (EDX) detector enables the morphological and elemental analysis of single particles down to 0.1 μm . Automated particle analysis by SEM-EDX raises two practical challenges: accuracy of the particle recognition and reliability of the quantitative analysis, especially for micrometer-sized particles with low atomic number contents. Since low-Z analysis is hampered by the use of traditional polycarbonate membranes, an alternate choice of substrate is a prerequisite. In this work, boron is being studied as a promising material for particle microanalysis. As EDX is generally said to probe a volume of approximately 1 μm^3 , geometry effects arise from the size of microparticles. These particle geometry effects must be corrected by means of a robust concentration calculation procedure. Conventional quantitative methods developed for bulk samples generate elemental concentrations considerably in error when applied to microparticles. A new methodology for particle microanalysis, combining the use of boron as the substrate material and a reverse Monte Carlo quantitative program, was tested on standard particles ranging from 0.25 to 10 μm . We demonstrate that the quantitative determination of low-Z elements in microparticles is achievable and that highly accurate results ($\pm 8.8\%$ relative error on average) can be obtained using the methodology described here compared to conventional methods.

Keywords: atmospheric aerosols; collecting substrate; single-particle analysis; automated SEM-EDX; Monte Carlo simulation