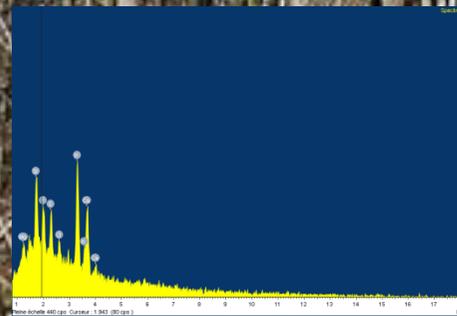


# Microanalyses par Spectrométrie de rayons X en Microscopie à Balayage

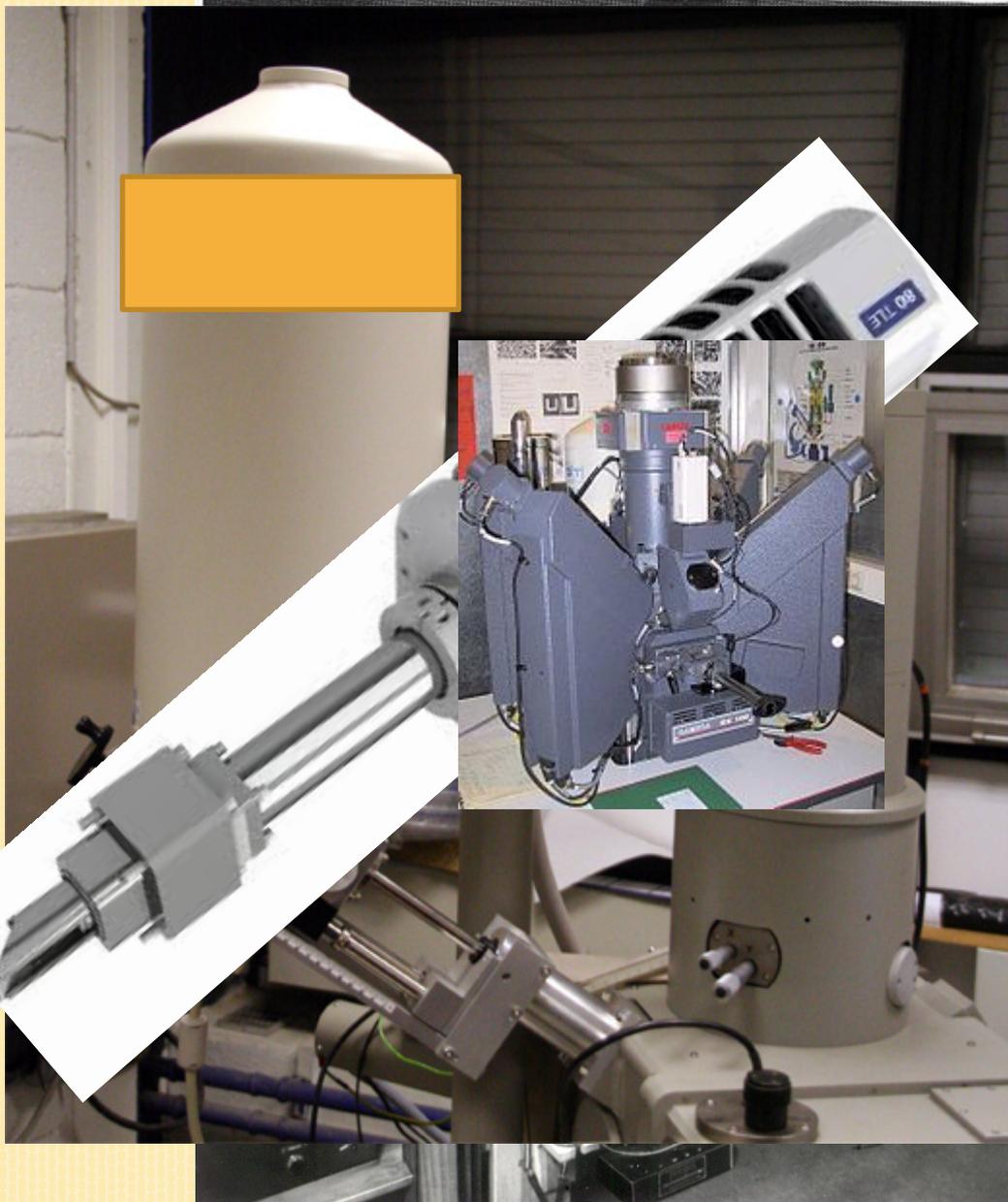


**Christophe Rose**

**INRA NANCY-LORRAINE - UMR Ecologie et Ecophysiologie Forestières  
54280 Champenoux**

**rose@nancy.inra.fr**

# UN PEU D' HISTOIRE ...



1937

Premiers MEB

1958

Sonde  
Castaing

1970

Detecteur  
solide EDS

1990

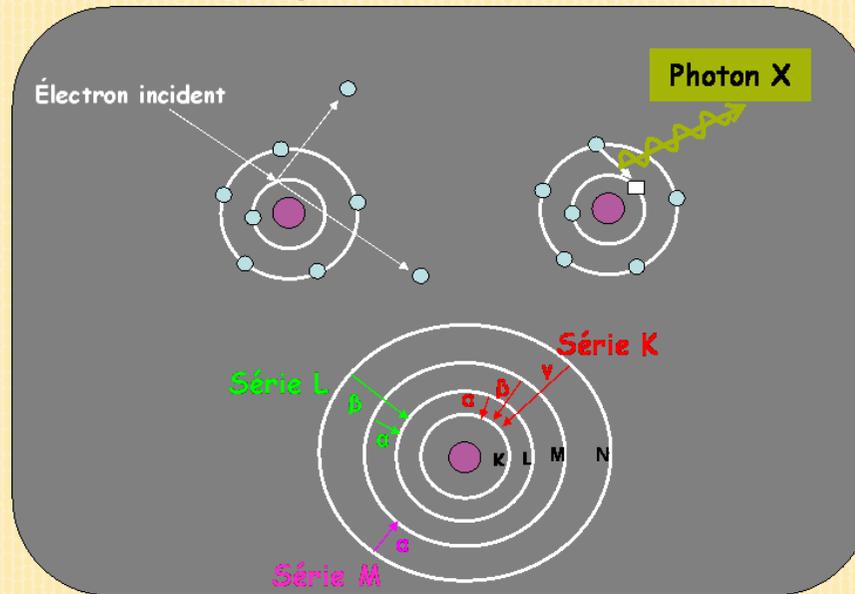
Chaines  
numeriques,  
SDD...



# INTERACTION ELECTRON-MATIERE

## Photo-Emission

### MEB ( Faisceau Electronique)



### Echantillon-Matière

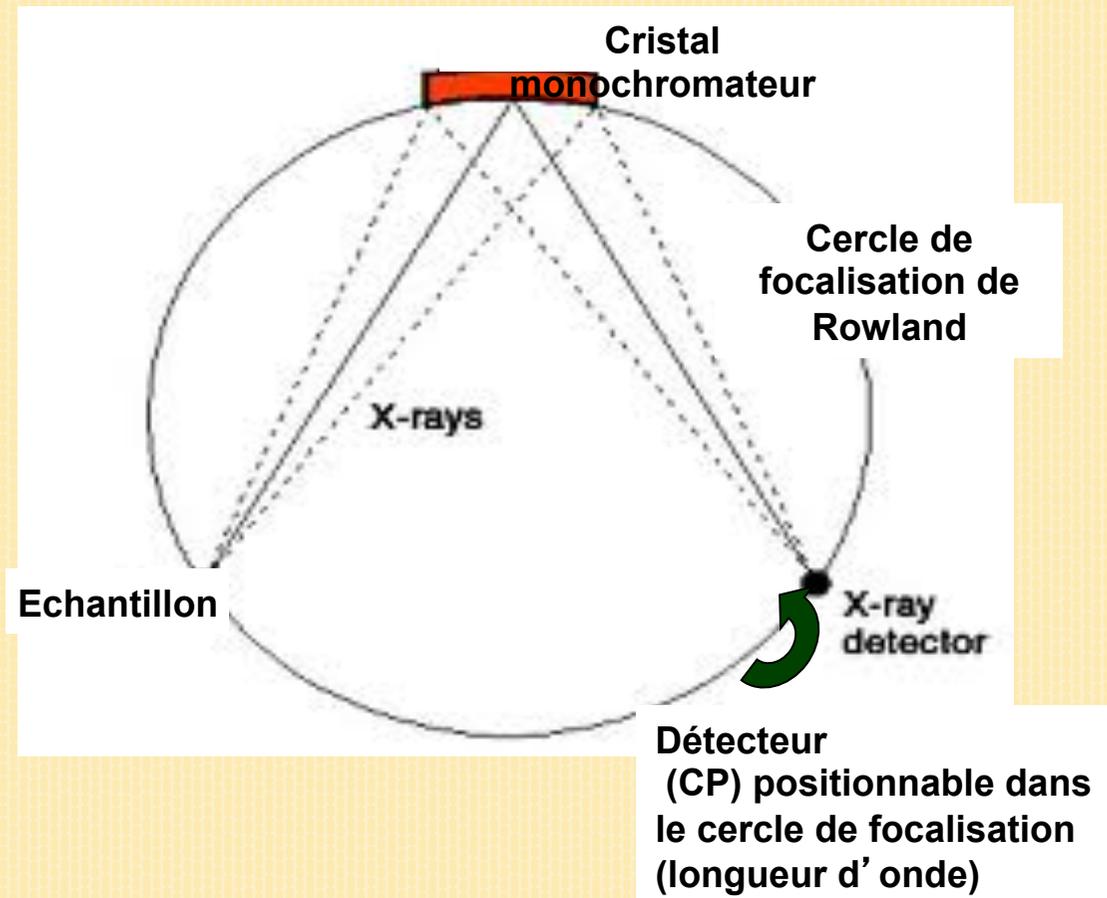
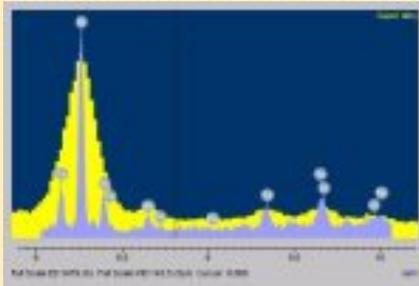
### SPECTROMETRES

Chaque photon émis est caractéristique de la transition électronique de l'élément concerné en longueur d'onde (Angström  $\text{\AA}$ ,) et en énergie (eV)

# INTERACTION ELECTRON-MATIERE

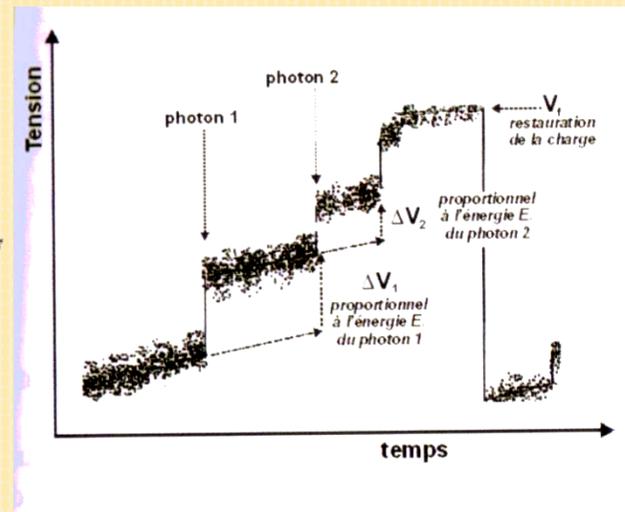
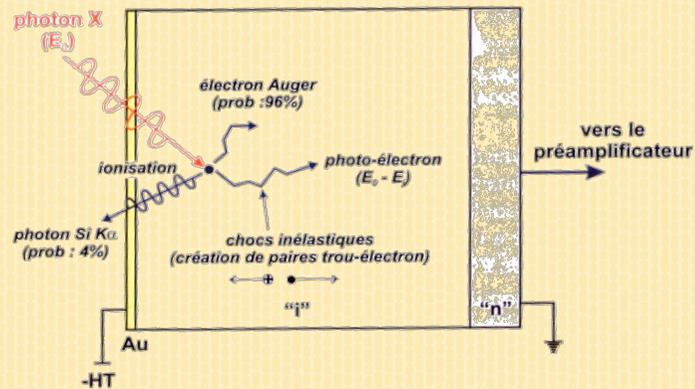
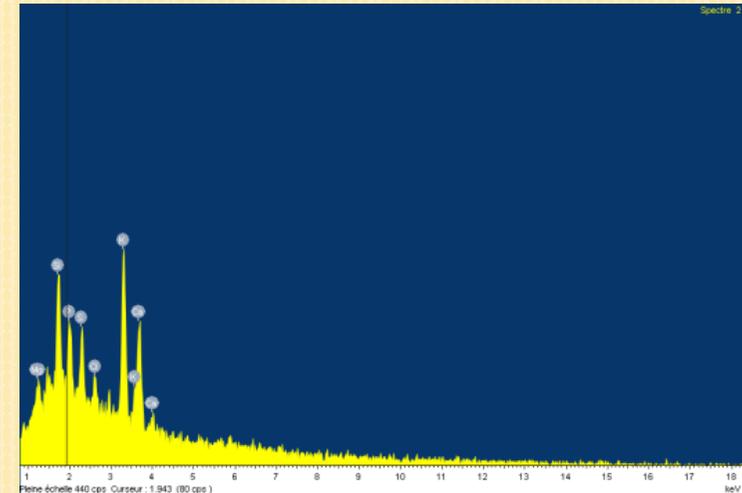
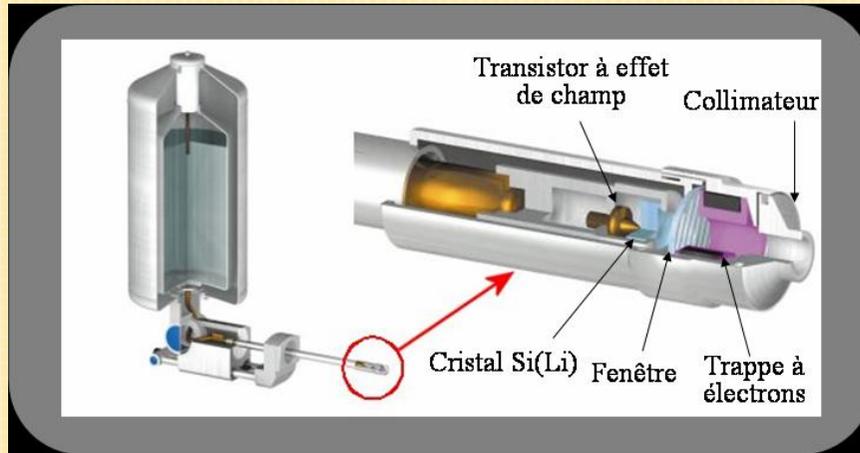
## SPECTROMÈTRE EN DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE (WDS)

Traitement numérique des signaux transmis par le compteur proportionnel : spectres (coups/s)



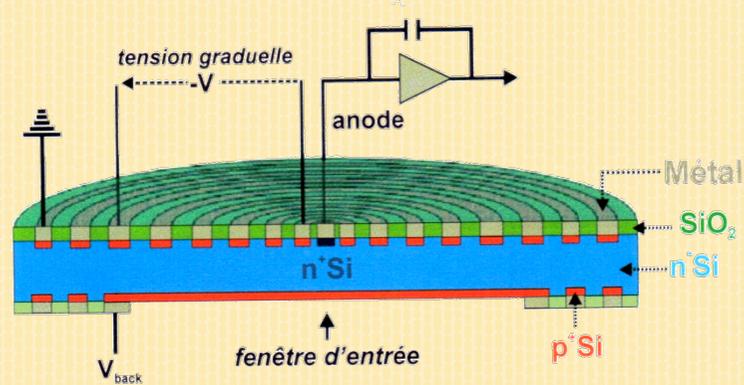
# INTERACTION ELECTRON-MATIERE

## SPECTROMÈTRE EN SELECTION D'ENERGIE (EDS) Détecteur solide avec Cristal SiLi



# INTERACTION ELECTRON-MATIERE

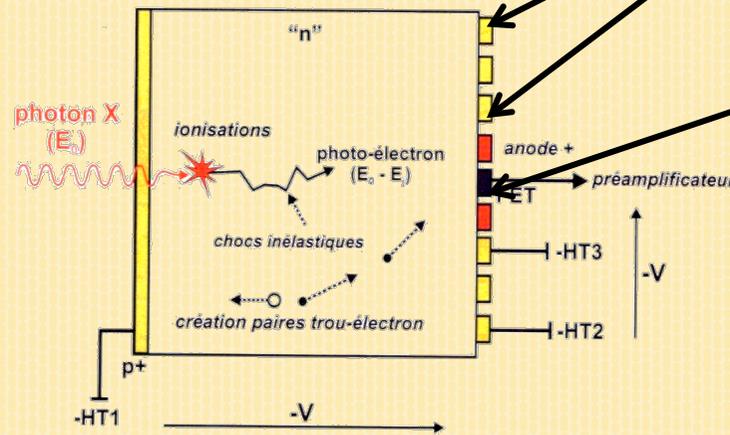
## SPECTROMÈTRE EN SÉLECTION D'ENERGIE (EDS) Détecteur solide SDD (Silicon Drift Detector)



-multiples diodes

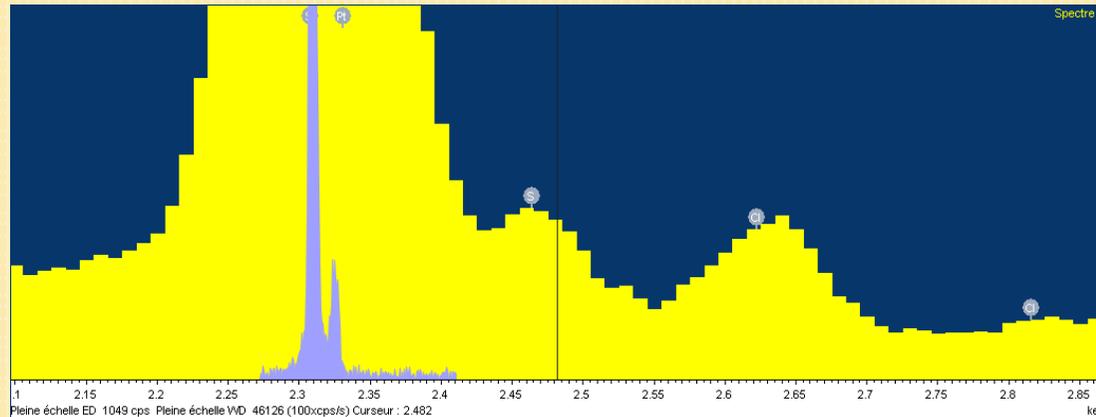
-FET (transistor effet de champ) intégré

Le débit cps/s traités est considérablement accru.  
Le détecteur n' a plus besoin d' être refroidi à l' azote liquide.



# INTERACTION ELECTRON-MATIERE

## EDS ou WDS ??



### Performance instrumentale

	WDS	EDS
Résolution spectrale	5 Ev	140 eV à 5,9 keV
Gamme spectrale de mesure instantanée	Résolution du spectromètre	Toute la gamme
Taux de comptage	typ. 50 000 cps	3 000 cps

### EDS

Echantillon inconnu:

-mesure qualitative instantanée des composants minéraux majeurs de l'échantillon ( du Bore à l' Uranium).

Echantillon analysé en pression contrôlée

Echantillon fragile sous le faisceau :la mesure reste qualitative.

### WDS

Mesures 1/2 quantitatives et quantitatives d'éléments pouvant être en faible proportion dans l'échantillon (50 ppm).

Résolution importante permettant la différenciation qualitative de superposition des raies proches.

# ALORS EN BIOLOGIE ???

Selon la Loi:

**ALORS EN BIOLOGIE** En recherche (analyse quantitative) en

échantillon il faut que celui-ci soit:

Les échantillons sont rarement plans encore moins polis et pas très homogènes à l'échelle de l'analyse.

Il est difficile et souvent impossible de 'calibrer' les détecteurs avec des standards biologiques' qui n'existent pas.

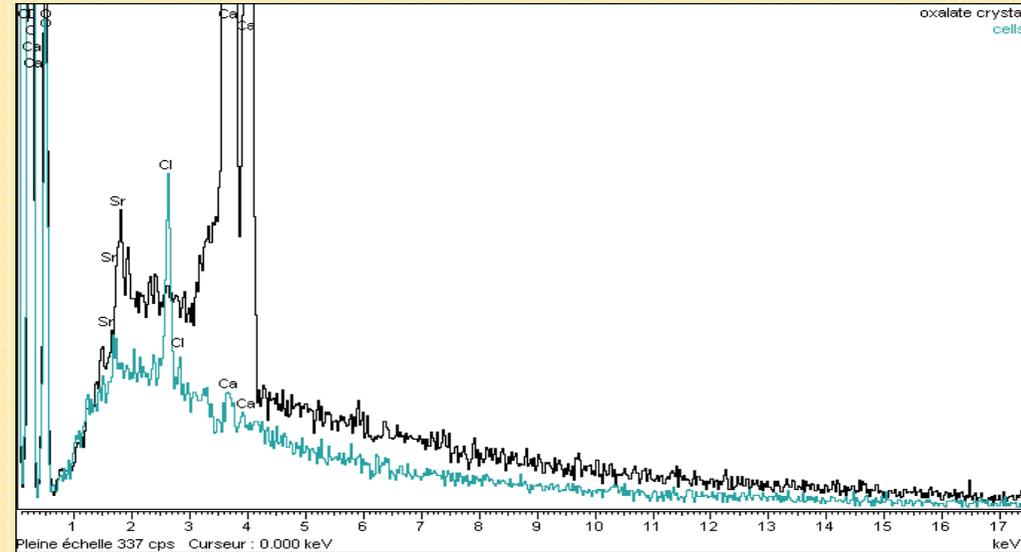
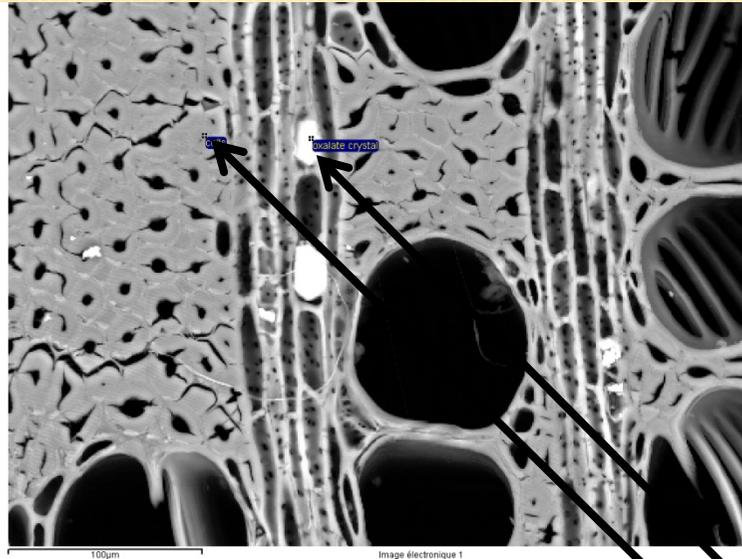
**-PLAN**

**-POLI**

**-HOMOGENE**

Résultats quantitatifs: La déconvolution spectrale logicielle produit des titres massiques en % qui sont calculés à partir de standards internes (EDS) ou de standards mesurés dans les conditions analytiques (WDS).

# MICROANALYSES EDS EN PRESSION CONTROLEE : ECHANTILLON BIOLOGIQUE



*Rhizophora mucronata*

Spectre d'analyse EDS

Cristal composé d'oxalate de calcium et de strontium (spectre noir)

Vaisseau de bois(spectre vert)

PLAN POLI  
ECH SURFACÉ NON  
HOMOGENE ??

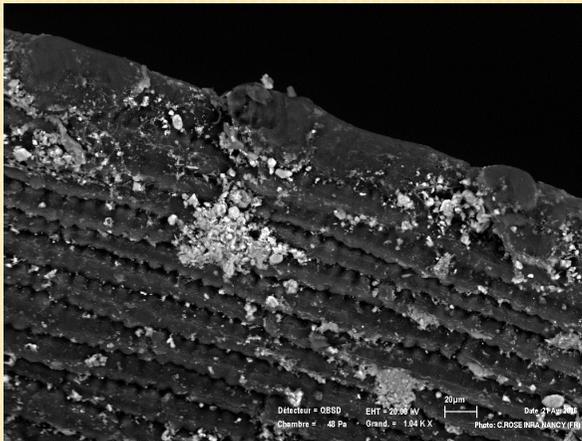
La pression est limitée a quelques Pa mais n'empêche pas l'effet Skirt

**L'analyse qualitative est concluante à l'échelle des tissus (cartographie élémentaires améliorées avec les détecteurs SDD).**

**L'analyse comparative de spectres acquis avec des échantillons placés en pression contrôlée (qui doit être faible) nécessite le respect de protocoles stricts (faisceau, tension, taille des zones analysées) et impose de nombreuses répétitions .**

# MICROANALYSES EDS EN PRESSION CONTROLEE : ECHANTILLON BIOLOGIQUE PREPARE

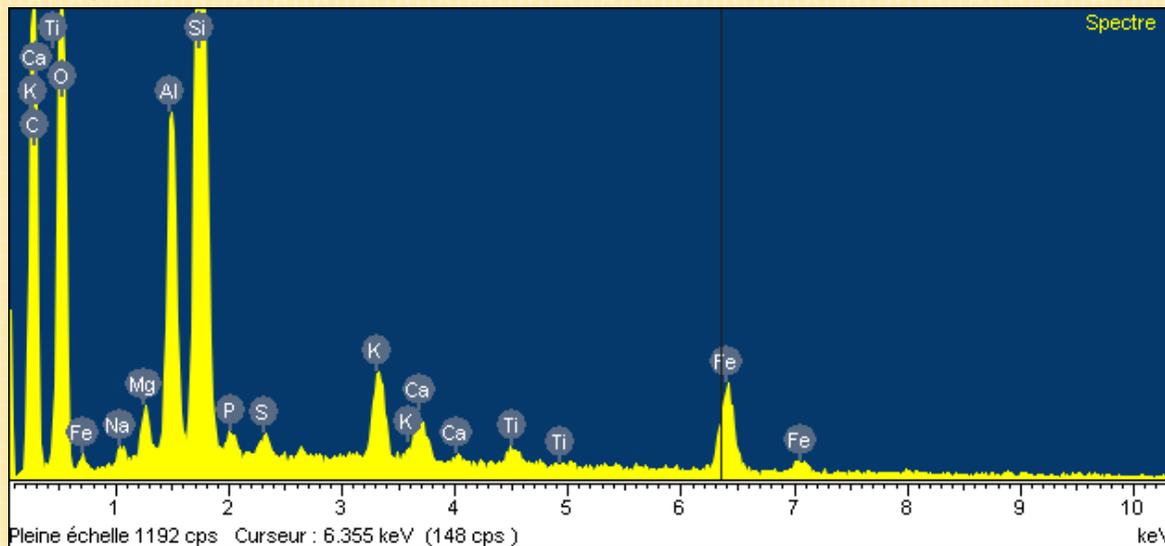
Etude des dépôts foliaires : Microanalyse EDS de dépôts extraits de surfaces foliaires exposées à la pollution atmosphérique (sites industriels, voies routières,...)



Aiguille de pin d' Alep



Filtres d' extraction

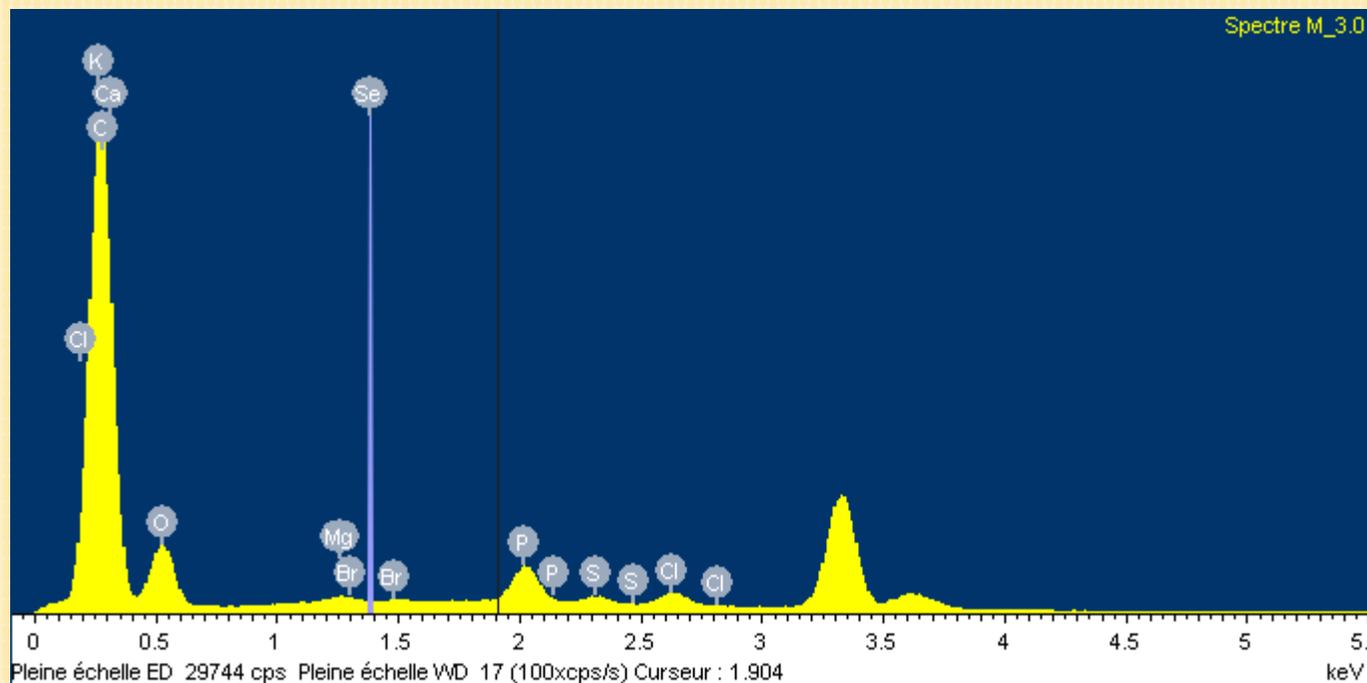


Spectre EDS de la composition chimique des dépôts

PLAN OUI  
POLI ?  
HOMOGENE NON

## MICROANALYSES WDS : ECHANTILLON BIOLOGIQUE PREPARÉ

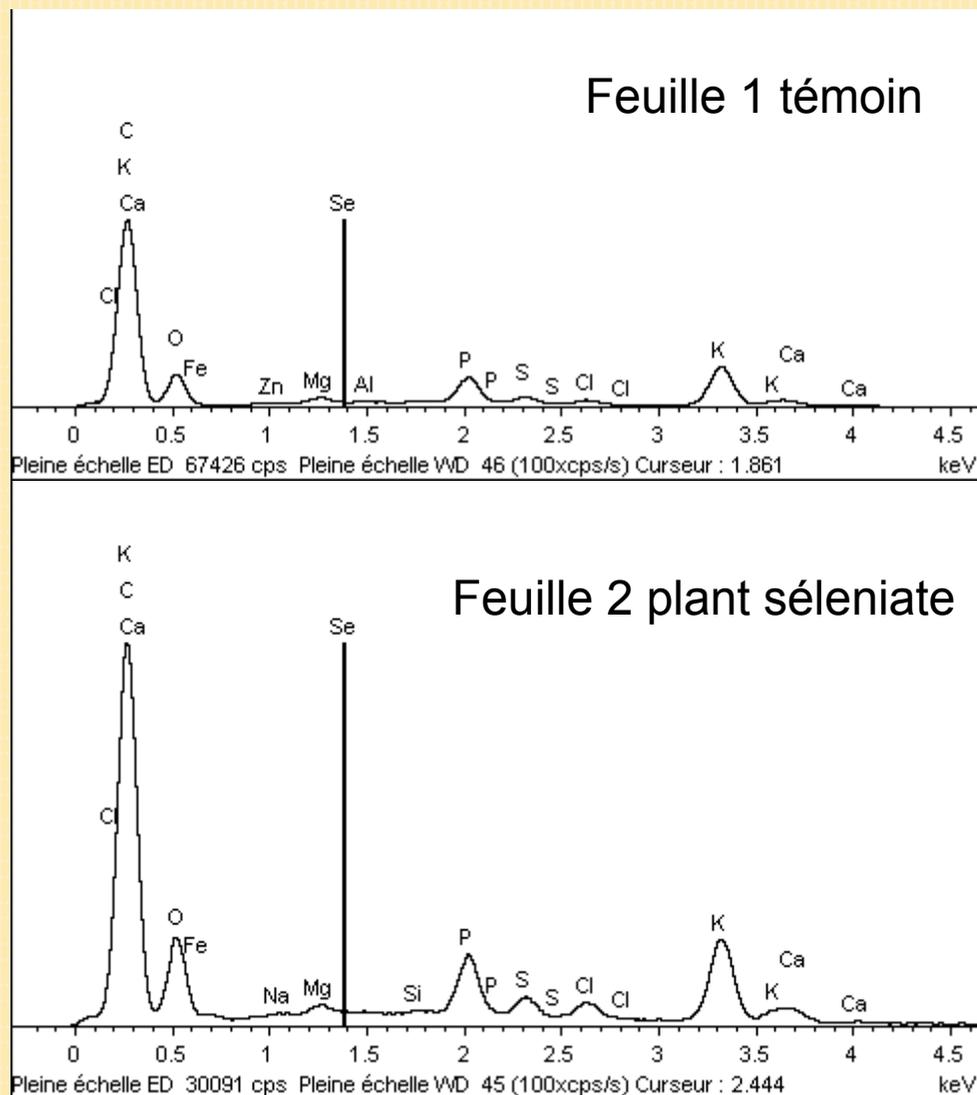
Question : peut on comparer différentes proportions de Sélénium (Se), mesurées par microanalyse WDS à la surface de feuilles de maïs ayant poussé sur différents substrats concentrés ou non en Sélénium ?



# MICROANALYSES WDS : ECHANTILLON BIOLOGIQUE PREPARÉ

La réponse est **oui**

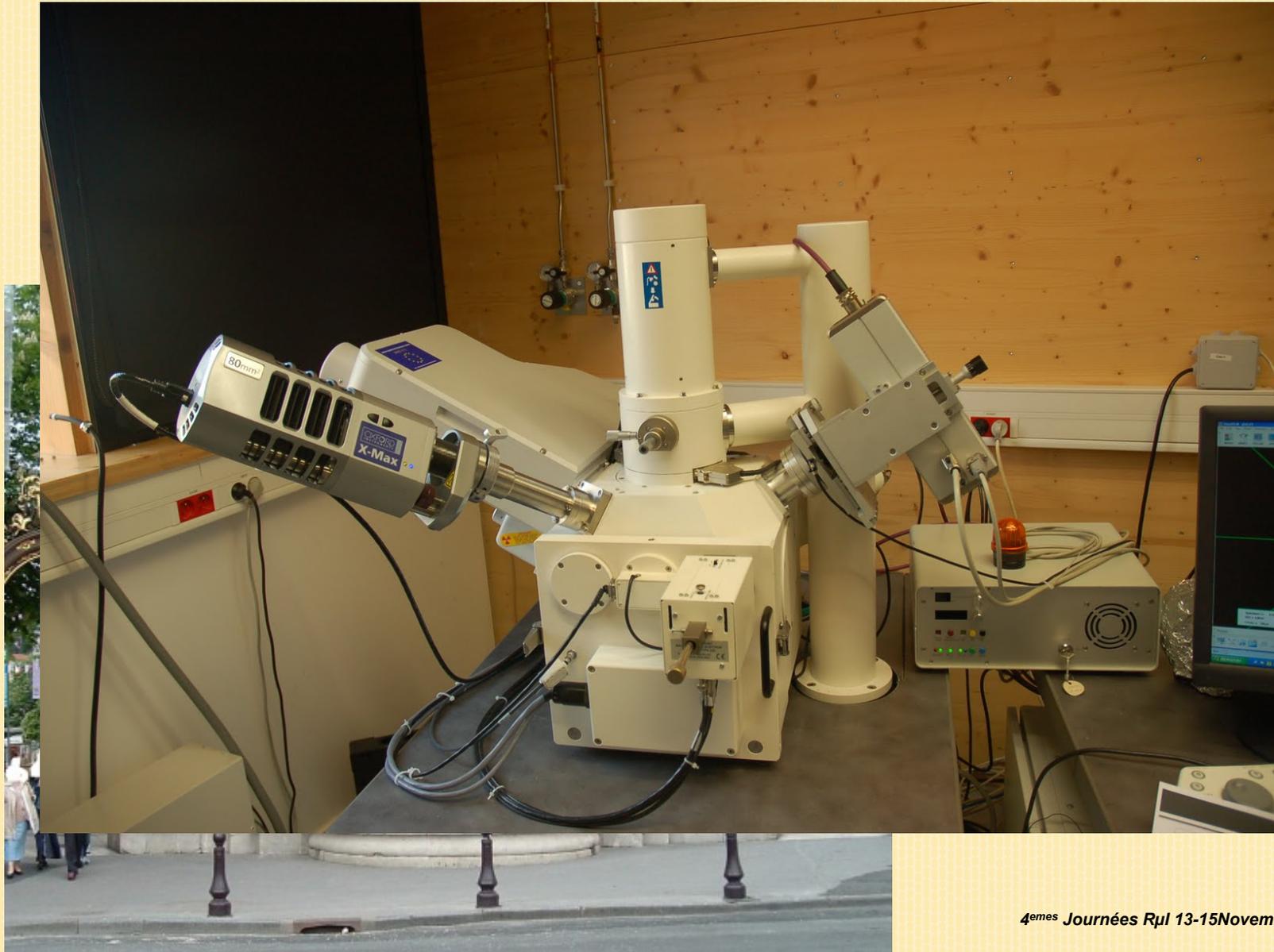
**mais!**



La mesure en WDS impose au minimum:  
-Mesures en vide secondaire  
l'échantillon doit être sec  
(lyophilisation)  
et conducteur du faisceau d'électrons  
(évaporation de carbone en surface)

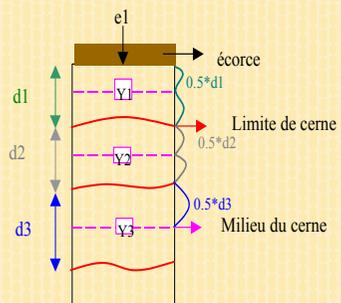
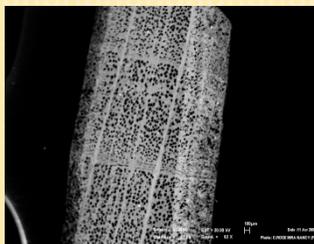
-Courant de faisceau important (50nA)  
la géométrie du détecteur placé loin  
de l'échantillon nécessite ce fort  
courant .

-Conditions identiques pour  
l'acquisition des pics  
tension d'accélération, distance focale  
courant de faisceau, stables pendant  
toute la durée d'analyse.



# APPLICATIONS EN MICROANALYSES SUR LE CENTRE DE NANCY

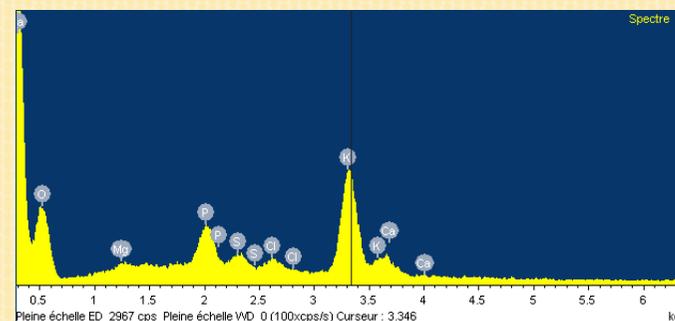
## DENDROCHIMIE DES CERNES ANNUELS D'ACCROISSEMENT



DETERMINATION DES ZONES D'ANALYSES (cernes)

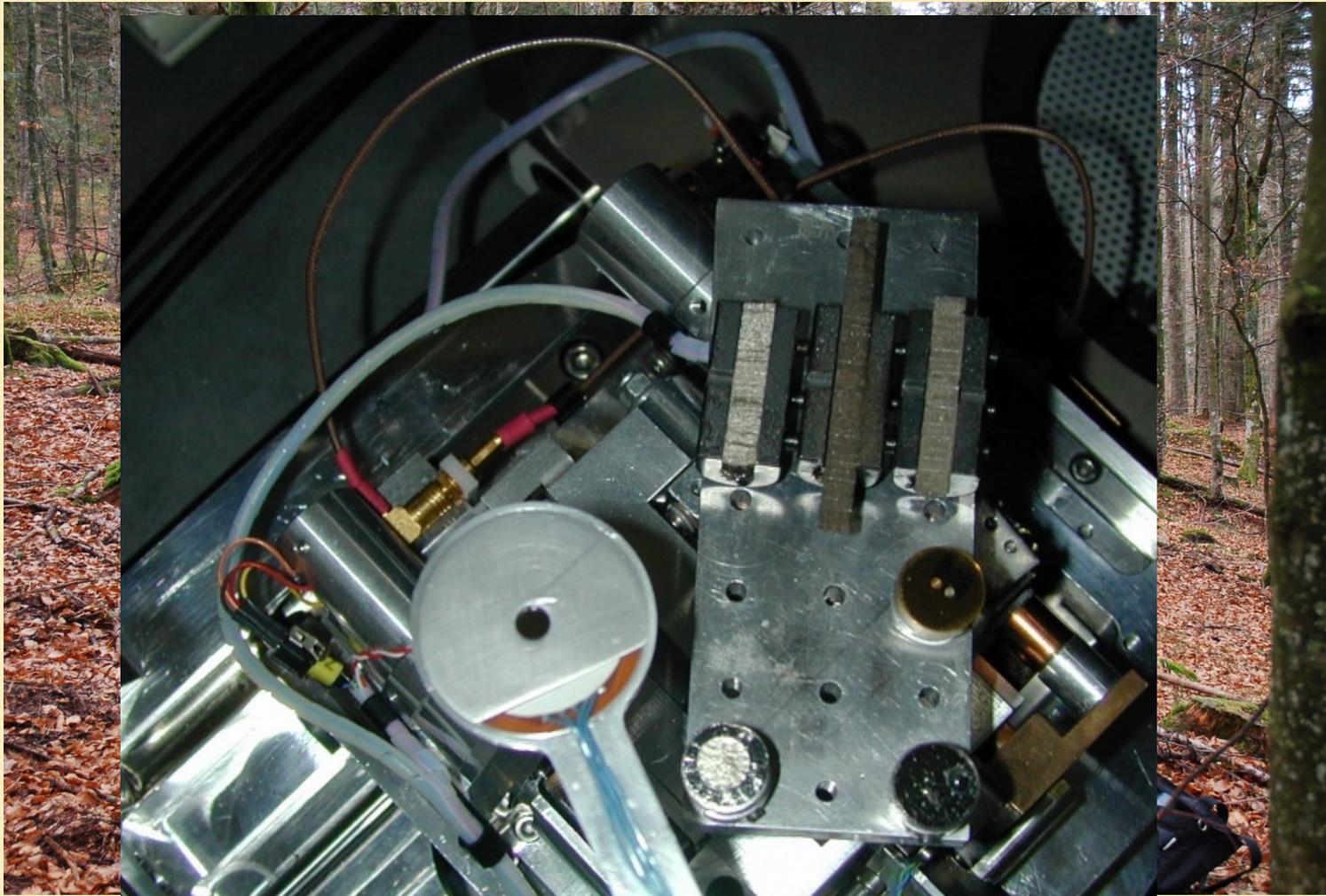


Acquisition automatisée de la composition chimique des cernes.



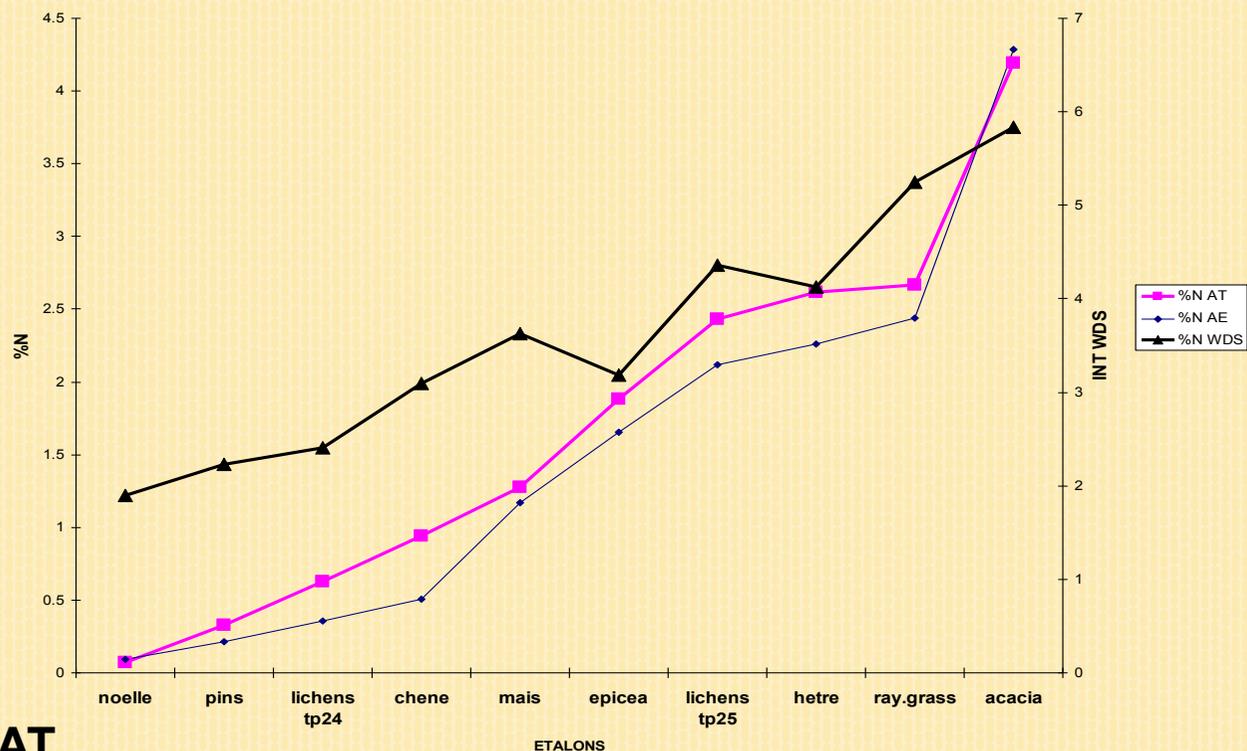
# APPLICATIONS EN MICROANALYSES SUR LE CENTRE DE NANCY

## AUTOMATISATION DES MICROANALYSES MICROSCOPIE CORRELATIVE



# APPLICATIONS EN MICROANALYSES SUR LE CENTRE DE NANCY

## MICROANALYSES QUANTITATIVES DE L'AZOTE A PARTIR DE POUDRES VEGETALES CERTIFIEES PASTILLÉES METHODOLOGIE 1ère ETAPE+: Stage C.Delaplace

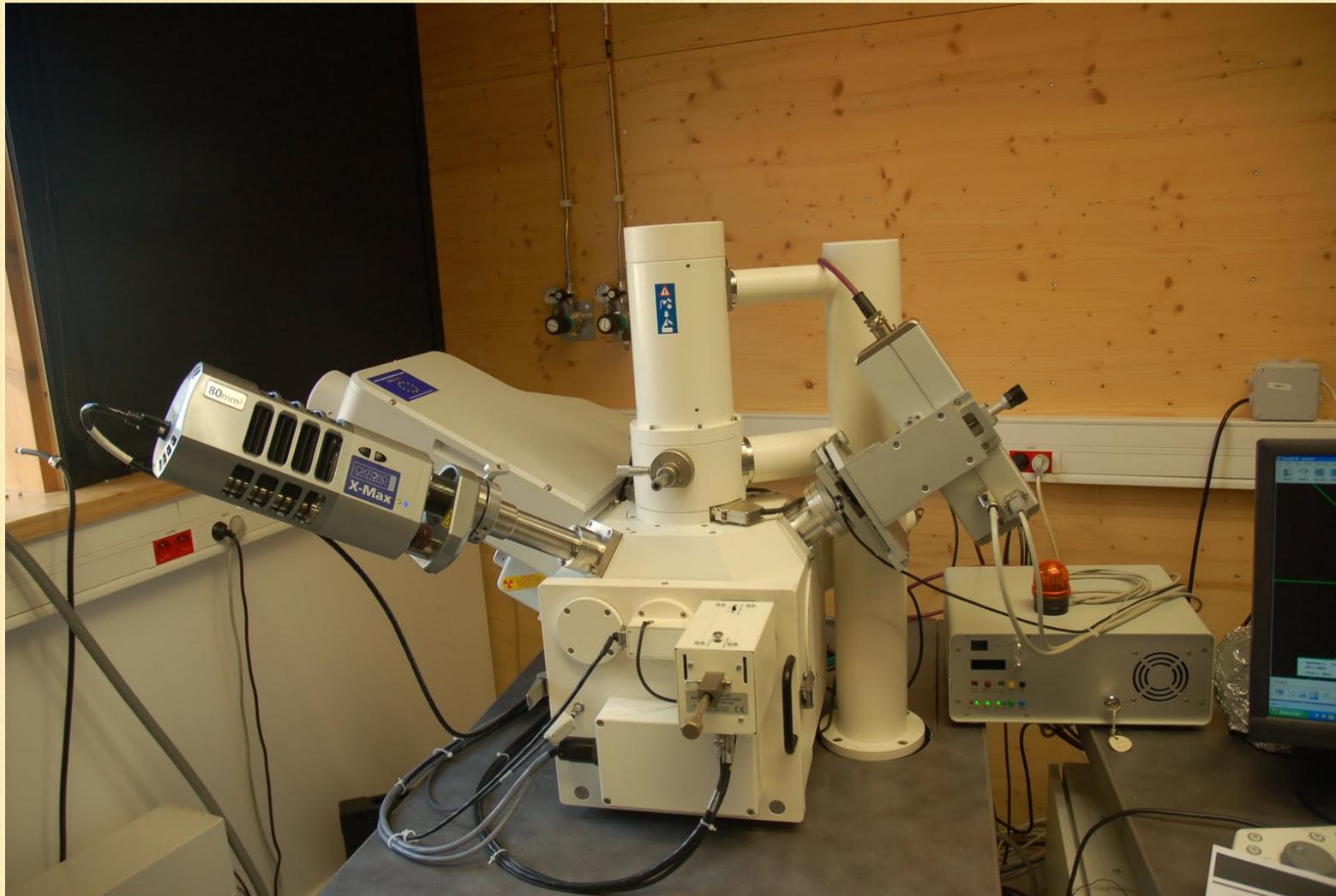


**%N AE/% NAT**  
**R<sup>2</sup> = 0.98**

**%N WDS/% NAT**  
**R<sup>2</sup> = 0.915**

# APPLICATIONS EN MICROANALYSES SUR LE CENTRE DE NANCY

**Perspectives:**





**MERCI DE VOTRE ATTENTION  
ET BON SEJOUR EN LORRAINE**