

CARACTÉRISATION D'ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE POUR LA MESURE DES AÉROSOLS PAR FLUORESCENCE X EN RÉFLEXION TOTALE

Y. Ménesguen^{1*}, M.-C. Lépy¹, J. Osan², C. Dücső²

¹ Université Paris-Saclay, CEA, LIST, Laboratoire National Henri Becquerel (LNE-LNHB),
F-91120 Palaiseau, France

²Centre for Energy Research, Budapest, Hungary
Courriel de l'orateur : yves.menesguens@cea.fr

TITLE

CHARACTERIZATION OF REFERENCE SAMPLES FOR THE MEASUREMENT OF AEROSOLS BY TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE

RÉSUMÉ

Le projet EMPIR 19ENV08 AEROMET II a pour but d'améliorer la qualité des mesures effectuées sur les aérosols. Une des tâches consiste à fournir des échantillons de référence pour la mesure par fluorescence X en réflexion totale (TXRF). Ces étalons visent à simuler des prélèvements effectués avec des impacteurs à cascade. Deux types d'échantillons, avec des dépôts de chrome formant des structures annulaires concentriques, ont été préparés, par gravure humide et par méthode additive. Les masses de chrome déposées ont été mesurées en TXRF sur la ligne de métrologie du synchrotron SOLEIL. La comparaison entre les masses nominales issues de la préparation et celles obtenues par TXRF montrent un bon accord pour les échantillons préparés par gravure, mais une grande différence pour les échantillons préparés par méthode additive.

ABSTRACT

The EMPIR 19ENV08 AEROMET II project aims to improve the quality of measurements made on aerosols. One of the tasks is to provide reference samples for measurements by total reflection X-ray fluorescence (TXRF). These standards aim to simulate samples taken with cascade impactors. Two types of samples, with chromium deposits forming concentric annular structures, were prepared, by wet etching and by additive method. The masses of deposited chromium were measured by TXRF on the metrology beamline of the SOLEIL synchrotron. The comparison between the nominal masses resulting from the preparation and those obtained by TXRF shows a good consistency for the samples prepared by etching, but a large difference for the samples prepared by additive method.

MOTS-CLES : aérosols, étalonnage, impacteurs à cascade, fluorescence X en réflexion totale

KEYWORDS: aerosols, calibration, cascade impactor, total reflection X-ray fluorescence

1. INTRODUCTION

Le projet EMPIR 19ENV08 AEROMET II a pour vocation d'améliorer la qualité des mesures effectuées sur les aérosols, et en particulier d'apporter une approche métrologique pour des caractérisations traçables des aérosols dans l'environnement (Beckhoff et al., 2023). Dans ce contexte, l'une des tâches consiste à développer des échantillons de référence et des techniques de mesure traçables pour la quantification des particules dans l'air ambiant avec un échantillonnage par impacteur à cascade (IC) et une analyse par fluorescence X. L'analyse directe par fluorescence X en réflexion totale (TXRF) des aérosols collectés par ces impacteurs s'avère une méthode précieuse pour l'analyse élémentaire des particules, avec une résolution dimensionnelle. En effet, pour des durées d'échantillonnage de quelques heures, des limites de détection inférieures à 100 pg.m⁻³ peuvent être atteintes avec des équipements de laboratoire ou portables. La combinaison d'un IC et de la TXRF permet d'obtenir la répartition des éléments chimiques en fonction de la taille des particules, ce qui permet, par exemple, d'identifier rapidement la source dans des épisodes de pollution aiguë. Cependant la TXRF nécessite un étalonnage avec des échantillons de référence dont la configuration doit être similaire à celle des échantillons prélevés par les IC, avec une composition et une masse bien connues. La présente étude porte sur la caractérisation d'échantillons candidats comme référence pour la mesure en TXRF de prélèvements effectués avec des impacteurs à cascade Decati®.

2. FLUORESCENCE X EN RÉFLEXION TOTALE

Les techniques d'analyse basées sur l'utilisation des rayons X couvrent une large gamme de domaines. Parmi celle-ci, la fluorescence X possède des atouts en termes d'identification des éléments présents dans un échantillon et de leur quantification ; son extension, la fluorescence X en réflexion totale, permet d'atteindre des limites de détection très faibles et de quantifier des dépôts ou des impuretés de l'ordre du nanogramme. La théorie de la réflexion totale des rayons X est basée sur le phénomène selon lequel, à un angle d'incidence inférieur à l'angle critique (généralement inférieur à 1°), un faisceau primaire finement collimaté est totalement

réfléchi, selon un angle égal à celui du faisceau incident. Dans ces conditions, il y a une double excitation des particules déposées sur la surface réfléchissante, par le faisceau incident et par le faisceau réfléchi ; de plus, il y a une importante réduction du fond dû aux phénomènes de diffusion dans le spectre de fluorescence, avec, comme conséquence, une amélioration du rapport signal/bruit et donc une diminution des limites de détection. Cette technique est particulièrement efficace si l'on utilise un faisceau de photons monochromatiques issus d'une ligne synchrotron où les intensités sont particulièrement intenses. De plus, cette technique est non-destructive pour l'échantillon.

3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

3.1. Préparation des échantillons

Dans le cadre du projet AEROMET II, différents types échantillons ont été préparés par le Centre de Recherche sur l'Énergie (EK, Hongrie) ; pour la présente étude, il s'agit de dépôts ponctuels de chrome disposés en cercles concentriques de dimensions connues sur un substrat de silicium, reproduisant la distribution d'aérosols prélevés par impacteur à cascade Decati®. Deux méthodes de lithographie ont été utilisées, à savoir la gravure humide (*wet-etching: top-down method*) et la méthode additive (*lift-off: bottom-up method*). Des plots de chrome de différentes épaisseurs ont été ainsi déposés en trois anneaux concentriques dont la masse totale nominale (entre 16 ng et 59 ng) a été estimée au cours de leur préparation (Tableau 1).

3.2. Dispositif de mesure

Les mesures en TXRF ont été effectuées par le Laboratoire national Henri Becquerel (LNHB) sur la ligne de métrologie du synchrotron SOLEIL, équipée d'un monochromateur à double cristal de silicium, qui permet de fournir un faisceau de photons monochromatiques dans une gamme d'énergie variant de 3 keV à 35 keV. Les échantillons sont installés dans un goniomètre dédié (Ménèsguen *et al.*, 2017) où la surface des échantillons est placée sous incidence rasante par rapport au faisceau monochromatique incident et la fluorescence X est enregistrée par un spectromètre à dispersion d'énergie (silicon drift detector - SDD) installé à 90° par rapport à la surface de l'échantillon (Figure 1). L'intensité du faisceau est mesurée à l'aide d'une photodiode étalonnée située en aval de l'échantillon.

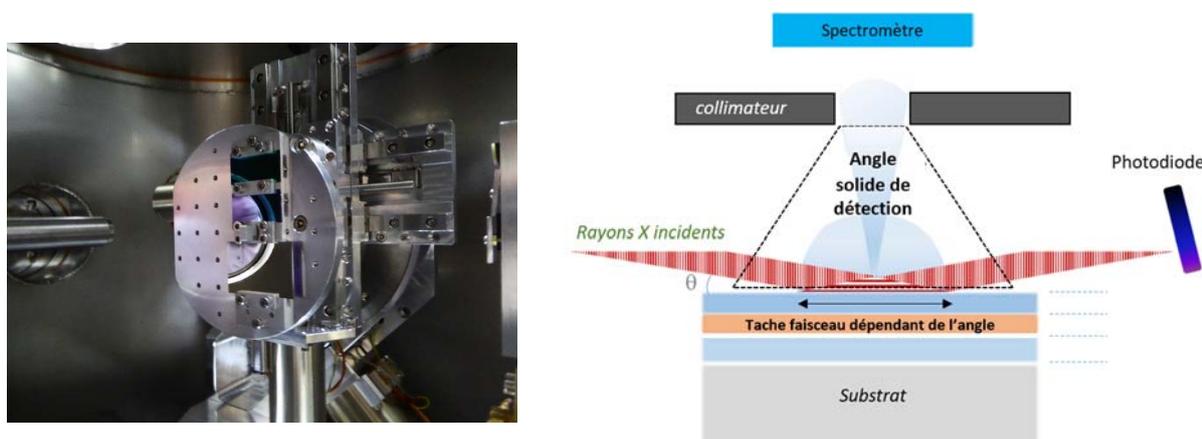


Figure 1. A gauche : Intérieur du goniomètre : les échantillons sont disposés verticalement, c'est-à-dire en polarisation P pour minimiser la diffusion Rayleigh. A droite : géométrie de mesure en TXRF

Le faisceau incident est défini géométriquement par une fente de 100 μm (largeur horizontale : H) par 1 mm (largeur verticale : V), par conséquent, la surface d'éclairage de l'échantillon (tache faisceau) est calculée selon l'équation 1, où θ est l'angle d'incidence du faisceau de photons sur l'échantillon :

$$S = V \times \frac{H}{\sin\theta} \quad (\text{Equation 1})$$

3.3. Traitement des données

La tache faisceau étant plus petite (dans la dimension verticale) que la surface des dépôts de chrome, un balayage vertical de l'échantillon est effectué afin de l'analyser pas par pas, avec des acquisitions de 600 secondes. Les spectres enregistrés présentent les pics de fluorescence $K\alpha$ et $K\beta$ du chrome (Figure 2) : leur surface nette est déterminée avec le logiciel COLEGRAM (Ménesguen et Lépy, 2021) et utilisée pour calculer la masse de chrome déposée selon l'équation 2 :

$$M_{Cr} = A \times \sum_i -\frac{1}{\mu_{eff}} \ln \left(1 - \frac{F_{Cr(i)} \times \sin \theta \times \mu_{eff}}{\frac{\Omega}{4\pi} \times F_0 \times (1+R) \times \omega \times \tau_K \times \epsilon} \right) \quad (\text{Equation 2})$$

Ω est l'angle solide de détection du spectromètre, F_0 le flux de photons incidents d'énergie E_0 , F_{Cr} est le taux de comptage (s^{-1}) dans le pic $K\alpha$ du chrome, μ_{eff} est le coefficient d'atténuation massique effectif, prenant en compte l'absorption des photons incidents, leur angle d'incidence et l'absorption des photons de fluorescence du chrome (Kayser *et al.*, 2022), ϵ est le rendement de détection du spectromètre pour l'énergie $K\alpha$ du chrome, τ_K est la section efficace de photoabsorption dans la couche K pour l'énergie E_0 et R est la réflectivité du substrat pour l'angle d'incidence. A est la surface totale éclairée au cours du balayage et la somme sur i correspond à l'ensemble des positions de l'échantillon lors du balayage vertical.

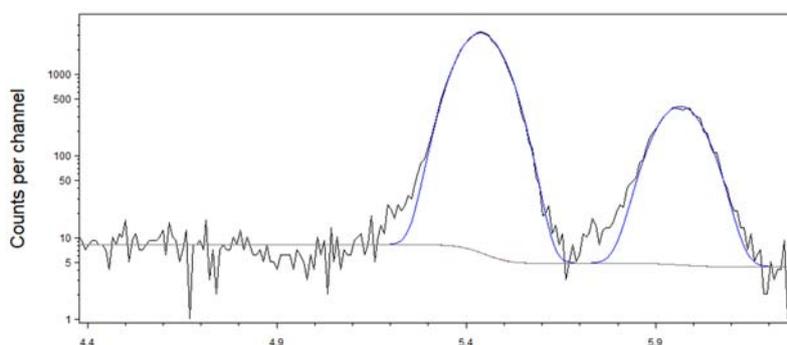


Figure 2. Région du spectre de fluorescence K du chrome et son traitement avec COLEGRAM (ligne bleue)

Ici, il est possible d'avoir une quantification absolue (sans référence) car les détecteurs sont étalonnés ; en particulier, la photodiode permet de connaître l'intensité du faisceau monochromatique incident et le spectromètre à dispersion d'énergie celle des photons de fluorescence.

4. RÉSULTATS

Tableau 1. Comparaison entre les masses nominales (préparation) et les mesures expérimentales en TXRF

Échantillon	Masse nominale (ng)	Masse mesurée (ng)	Angle d'analyse(°)
92 nm etched	36,4	42	0,18
42 nm etched	15,6	14	0,16
40 nm lift-off 1	59,3	12	0,18
40 nm lift-off 2	37,9	6,2	0,16

Les résultats de l'analyse TXRF montrent des masses concordantes avec les masses nominales pour les échantillons préparés par la technique de gravure humide; en revanche, des masses notablement plus faibles, d'un facteur 5 environ ont été mises en évidence pour les échantillons préparés par technique additive. Des études complémentaires seront entreprises dans la suite du projet.

5. REFERENCES ET REMERCIEMENTS

Beckhoff, B., *et al.*, 2023. Métrologie avancée des aérosols pour la science de l'atmosphère et la qualité de l'air. *Cette conférence*

Ménesguen, Y., Boyer, B., Rotella, H., Lubeck, J., Weser, J., Beckhoff, B., Grötzsch, D., Kanngießner, B., Novikova, A., Nolot, E., Lépy M.-C., 2007, CASTOR, a new instrument for combined XRR-GIXRF analysis at SOLEIL, *X-Ray Spectrometry* 46 (2017), 303–308. <https://doi.org/10.1002/xrs.2742>

Ménesguen, Y. Lépy M.-C., 2021, COLEGRAM, a flexible user-friendly software for processing of ionizing radiation spectra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 1003, 165341. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165341>

Kayser, Y., Osan, J., Hönicke, P., Beckhoff, B., 2022, Reliable compositional analysis of airborne particulate matter beyond the quantification limits of total reflection X-ray fluorescence, *Analytica Chimica Acta* 1192, 339367. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339367>

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet EMPIR 19ENV08 AEROMET II. Ce projet a reçu un financement du programme EMPIR cofinancé par les Etats participants et du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne.

Les auteurs remercient SOLEIL d'avoir pourvu les installations en rayonnement synchrotron ainsi que Pascal Mercère et Paulo Da Silva pour l'aide apportée pour l'utilisation de la ligne de lumière Métrologie.