Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement
Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

THESE

Présentée à
l'Université PARIS VII - DENIS DIDEROT
pour l'obtention du Doctorat en Sciences

par

Philippe de CHATEAUBOURG

La Spectrométrie de Fluorescence X et l'analyse quantitative de couches minces à l'aide d'échantillons massifs. Application au dosage des aérosols atmosphériques

soutenue le 8 novembre 1995 devant la commission d'examen composée de :

MM.	M.	ROMAND	Président, rapporteur
	N.	BROLL	Rapporteur
	F.	CLAISSE	Examinateur
	A.	CORNET	Examinateur
	M.	DELAMAR	Examinateur
	F.	FIEVET	Examinateur
	J.P.	QUISEFIT	Directeur

Lieu : Grand Amphi ENSAIS - STRASBOURG

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, il m'est agréable de remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et plus spécialement :

Monsieur J.P. Quisefit qui a dirigé ce travail ; pour ses conseils et les nombreuses discussions que nous avons eues, je voudrais l'assurer de ma reconnaissance. Qu'il sache que je mesure profondément la valeur de l'aide qu'il m'a apportée.

Monsieur F. Steiner qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et qui m'a fortement soutenu par ses nombreux conseils en informatique.

Monsieur N. Broll avec qui j'ai eu l'honneur de travailler et qui m'a aidé par son dévouement et sa compétence.

Je remercie également messieurs Romand, Claisse, Cornet, Delamar et Fievet de m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer à la commission chargée de juger cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION **5**

PREMIER CHAPITRE : LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X - GENERALITES - ANALYSE DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES DEPOSEES SUR FILTRES.

I - DEFINITION - PRINCIPE **15**

I-1 EXPRESSION DE L'INTENSITE DE LA FLUORESCENCE PRIMAIRE 16

I-2 PROBLEME DE L'EPAISSEUR DE L'ECHANTILLON 19

II - LES ECHANTILLONS MASSIFS **21**

II-1 DEFINITION 21

II-2 QUALITE DES ECHANTILLONS 21

II-3 LES EFFETS INTERELEMENTS 22

III - ECHANTILLONS EN COUCHES MINCES **24**

III-1 DEFINITION-EQUATION 24

III-2 PROBLEME POSE PAR LA TRANSPARENCE DES COUCHES MINCES 25

III-3 VERIFICATION DE L'ETAT DE COUCHE MINCE 30

IV - ETALONNAGE EN COUCHE MINCE **38**

IV-1 PREPARATION DES ETALONS COUCHES MINCES 38

IV-2 LA DROITE DE CALIBRATION 41

IV-3 TABLEAU DE RESULTATS 44

IV-4 CONTRÔLE DANS LE TEMPS D'UNE GAMME ETALON 46

V - ANALYSE DES FILTRES DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES 48

V-1 NATURE ET QUALITE DES ECHANTILLONS 48

V-2 EXEMPLES D'ANALYSES DE FILTRES DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES 50

DEUXIEME CHAPITRE : UTILISATION D'ECHANTILLONS MASSIFS LORS DU DOSAGE DES COUCHES MINCES

I - INTRODUCTION 55

II - NOTION DE TENEUR ELEMENTAIRE MASSIF "EQUIVALENTE COUCHE MINCE" 57

II-1 FABRICATION DES MASSIFS "EQUIVALENTS COUCHES MINCES" 58

II-2 DETERMINATION DES MASSES EQUIVALENTES COUCHES MINCES 63

III - ETABLISSEMENT DE L'APTITUDE DES MASSIFS A INTEGRER LES CONDITIONS INSTRUMENTALES POUR L'ANALYSE DES FILTRES 69

III-1 ETUDE DE L'INFLUENCE D'UNE VARIATION DE COURANT DELIVREE AU TUBE 69

III-2 INFLUENCE D'UNE VARIATION DE TENSION DELIVREE AU TUBE 71

III-3 APTITUDE DES MASSIFS A CONTROLER LA STABILITE INSTRUMENTALE 73

III-4 CHANGEMENT DE COLLIMATEUR ET DE CRISTAL 74

III-5 INFLUENCE D'UN CHANGEMENT DE TUBE 75

III-6 CAS PARTICULIER DU CHLORE ET DU SODIUM 76

IV - DETERMINATION THEORIQUE DE LA TENEUR EQUIVALENTE COUCHE MINCE D'UN MASSIF 81

IV-1 EXPRESSION DE LA RELATION THEORIQUE 81

IV-2 INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DU SPECTROMETRE 83

IV-3 HYPOTHESE D'UNE EXCITATION MONOCHROMATIQUE 84

TROISIEME CHAPITRE : DISTRIBUTION SPECTRALE D'UN TUBE A RAYONS X A FENETRE FRONTALE.

I - INTRODUCTION **89**

II - DISTRIBUTION SPECTRALE D'UN TUBE A RAYONS X **91**

II-1 METHODES EXPERIMENTALES 92

II-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX 93

III - CALCUL DES INTENSITES DES DISTRIBUTIONS SPECTRALES D'UN TUBE A RAYONS X **101**

III-1 RESULTATS DU CALCUL DE L'INTENSITE DES DIFFERENTES COMPOSANTES D'UNE DISTRIBUTION SPECTRALE 102

III-2 DISCUSSION 104

IV - HOMOGENEITE DANS L'ESPACE DU FAISCEAU X INCIDENT **109**

IV-1 PRINCIPE EXPERIMENTAL DE LA MESURE DE L'HOMOGENEITE DANS L'ESPACE DU FAISCEAU PRIMAIRE 109

IV-2 RESULTATS 110

QUATRIEME CHAPITRE : DETERMINATION THEORIQUE DES MASSES EQUIVALENTES COUCHE MINCE

I - PRESENTATION DU MODELE **118**

II - RESULTATS **121**

III - ET LA SPECTROMETRIE DISPERSIVE EN ENERGIE ? **126**

III-1 ETALONNAGE FILTRE 127

III-2 DETERMINATION DES MASSES EQUIVALENTES FILTRES 128

IV - ENTRETIEN DES MASSIFS EQUIVALENTS FILTRES **132**

CONCLUSION 134

ANNEXE 1 137

ANNEXE 2 150

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 153

LISTE DES FIGURES 161

LISTE DES TABLEAUX 163

INTRODUCTION

On a longtemps considéré l'atmosphère comme un simple mélange de gaz entourant la terre ; mais l'air contient également des particules, solides ou liquides, dont la suspension constitue ce que l'on appelle un aérosol. Composés organiques et minéraux divers, ces particules ont une morphologie et une composition chimique très variée qui reflète leurs différentes origines : naturelle (soulèvement de poussières, feux de forêts, embruns marins...) ou anthropiques (industries, automobiles, centrales thermiques...). Quels ques soient leurs sources et leur mode de formation, l'étude de leur physico-chimie, et notamment de leur composition chimique élémentaire, revêt une importance croissante pour de nombreuses raisons.

Cette étude est nécessaire pour quantifier leur rôle exact au niveau des échanges de matière et du bilan énergétique à l'échelle du globe. En effet, les grands événements de poussières (panaches désertiques ou volcaniques), par exemple, sont susceptibles d'un effet climatique notable. La présence d'un panache d'aérosols modifie de façon significative les propriétés optiques de l'atmosphère (par absorption et diffusion des rayonnements aussi bien solaire que ceux ré-émis par la Terre). Ils contribuent à une redistribution de l'énergie et donc des processus de réchauffement ou de refroidissement à l'intérieur de la couche atmosphérique, par notamment une diminution du flux solaire absorbé à la surface de la terre. On considère classiquement qu'en terme d'impact climatique, les aérosols atmosphériques contribuent à contrecarrer l'effet de serre des gaz de pollution.

En règle générale, tous les éléments chimiques participent à de nombreuses fonctions vitales et leurs concentrations, dans un biotope donné, doivent rester dans une gamme aux limites de laquelle ils agissent soit comme poison (s'ils sont en excès), soit comme limitants (s'ils sont insuffisamment présents). Il en est ainsi du fer ou du zinc qui agissent comme

limitants (en milieu marin pour la croissance planctonique) lorsque leur concentration est trop faible (Brand et al. (6), Hudson et al. (31)) ou bien du plomb, du cuivre et même parfois de l'aluminium qui empoisonnent les organismes vivants lorsque leur concentration est trop élevée (Lim (39)).

Certains types de particules peuvent générer des problèmes d'hygiène en milieu urbain comme les poussières cancérigènes d'amiante magnésienne (asbeste) ou encore celles, d'origine automobile, contenant du plomb, élément qui rentre dans la composition des anciens carburants dont le pouvoir antidétonant était régulé par ajout de plomb tétraéthyle. C'est également le cas pour les particules d'origine industrielle provenant de la fabrication de matières plastiques, de l'usinage des métaux, des cimenteries ou des exploitations minières (donnant la silicose par exemple)... De plus, si elles sont suffisamment fines pour ne pas être arrêtées mécaniquement au niveau des voies aériennes supérieures, ces particules peuvent pénétrer dans les alvéoles pulmonaires. Ainsi par exemple, le cobalt et ses composés minéraux sont capables de provoquer par voie aérienne des intoxications graves avec atteinte des reins, du système nerveux.

La participation de ces particules atmosphériques aux grands cycles biogéochimiques nécessite une meilleure compréhension de leur physico-chimie dans l'atmosphère. Le développement des besoins en matière de contrôle atmosphérique, aussi bien dans des régions considérées comme des atmosphères de fond que dans des zones fortement contaminées, a été à l'origine, il y a une vingtaine d'années, de la création de structures de surveillance de la pollution de l'air s'intégrant dans une logique de réseau organisé. L'idée première était de commencer à documenter les niveaux de teneur des constituants à impact fort, d'observer leurs variations et de les relier à d'éventuels paramètres complexes (météorologie, trafic...) Ainsi il s'est développé aussi bien des stratégies d'échantillonnage et d'analyse par des laboratoires

explorant divers environnements atmosphériques émetteurs (volcans, sources industrielles, désert, mer...) que récepteurs (stations arctiques et stations antarctiques, stations de fonds continentales...). Chacun a alors privilégié ses éléments d'intérêt et ses méthodes d'analyse :

- les réseaux se sont focalisés sur la charge globale de poussière et sur le plomb particulaire ;
- les laboratoires ont caractérisé la composition chimique élémentaire et minéralogiques des particules.

La caractérisation des polluants particulaires dans l'air ambiant est classiquement exprimée de trois manières : par la concentration en masse, par la distribution ou répartition de taille et par la composition chimique. Pour déterminer la concentration massique globale, exprimée en masse par unité de volume, toutes les particules sont "extraites" d'un volume d'air connu et leur masse totale est mesurée généralement par double pesée. Le prélèvement peut s'effectuer par deux techniques traditionnelles que sont la filtration et l'impaction. Cette dernière est reliée à la granulométrie via la densité des poussières qui est supposée fixée en fonction du type majeur de matériau attendu (2,8 g/cm^3 pour les géo-matériaux...). Les mesures de masse totale sont réalisées par double pesée des filtres ou des surfaces d'impaction. Les distributions de taille sont déterminées par classification des particules selon leur diamètre aérodynamique équivalent (la densité est toujours supposée connue). Le prélèvement s'effectue alors à l'aide d'impacteurs en cascade où, à chaque étage les particules sont successivement collectées avec des diamètres de plus en plus petits. La matière particulaire ainsi prélevée à chaque niveau est soit pesée, soit chimiquement analysée, soit les deux.

En ce qui concerne la composition chimique, nous pouvons distinguer soit l'analyse des composés ou des ions (chromatographie ionique...), soit l'analyse élémentaire (INAA, SAA, SFX...). Notre intérêt s'est porté au laboratoire sur la Fluorescence X, et cela depuis près de 20 ans, dans la mesure où c'est une analyse multi-élémentaire qui permet de déterminer par

l'analyse d'éléments traceurs ou donnant des rapports inter-élémentaires permettant d'identifier les différentes sources des particules en suspension dans l'air. Ainsi par exemple, les sources crustales sont caractérisées par la présence de silicium, d'aluminium et de fer ; le sodium et le chlore sont nécessaires au traçage et à la quantification de la source marine et le soufre peut être un bon indicateur de pollution globale.

«Analyse Quantitative Elémentaire des Echantillons de Poussières Atmosphériques».

L'analyse élémentaire d'échantillons de matières particulaires atmosphériques est toujours actuellement un problème délicat pour les géochimistes. En effet, les faibles quantités d'aérosols présents dans l'atmosphère, (de quelques dizaines de $\mu g/m^3$ pour les éléments majeurs à quelques ng/m^3 pour les éléments traces, voire moins dans les atmosphères arctiques), impliquent de faibles masses collectées même pour des volumes d'échantillonnage importants, et par conséquent nécessitent des techniques analytiques performantes.

Différentes méthodes analytiques peuvent être utilisées pour doser ce type d'échantillons :

- l'analyse par activation neutronique (Dulac et al. (13)) et l'analyse de l'émission des rayons X induite par bombardement protonique (PIXE) (Aloupogiannis (1)). La nécessité d'avoir à disposition des accélérateurs de particules (neutrons ou protons), comme source de production d'un rayonnement X, pénalise l'acquisition de ces techniques par la grande majorité des laboratoires, et par conséquent ces dernières sont rarement utilisées pour l'analyse des particules atmosphériques.

- fortement répandue et facilement accessible, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) était, et est encore de nos jours, couramment utilisée pour doser ce type d'échantillon. Elle permet de plus d'atteindre des sensibilités très faibles (de l'ordre du nanogramme par filtre) pour une majorité d'éléments, parfois même meilleures que d'autres techniques pour des

éléments tels que le cadmium ou le plomb. Cette technique pose cependant quelques difficultés quant à son application au dosage des aérosols collectés sur filtres. La minéralisation complète des échantillons de filtres empoussiérés nécessite d'une part de nombreuses manipulations pouvant induire des risques de contamination et rendre difficile le dosage de certains éléments tels que le soufre, le phosphore, le chlore ou le silicium. De plus, la destruction de l'échantillon par cette minéralisation et aussi les temps requis pour la mise en oeuvre de la méthode font de la spectrométrie d'absorption atomique une technique pas forcément adaptée et de plus coûteuse pour l'analyse de routine multi-élémentaire. Il faut cependant noter que cette dernière est la technique de référence dans la description de la première norme AFNOR (norme X 43-026) sur la qualité de l'air ambiant et très précisément sur la détermination du plomb dans les aérosols atmosphériques.

Ces exemples montrent bien que depuis près de vingt ans de nombreuses techniques sont diversement employées pour analyser les aérosols atmosphériques ; mais elles sont soit difficilement accessibles (PIXE, INAA...) ou soit longues et fastidieuses (SAA). Les atouts évidents de base de la SFX, technique multiélémentaire, non destructrice ne nécessitant pas de préparation, d'un coût de fonctionnement très faible ainsi que l'expérience acquise dans ce domaine par l'équipe X du laboratoire, font que de nombreux services analytiques environnementaux sont intéressés à pouvoir l'exploiter pour des analyses systématiques des aérosols atmosphériques.

Depuis longtemps appliquée à l'analyse des éléments majeurs et mineurs sur les échantillons du domaine de la géologie et de la métallurgie, quelques aspects techniques limitaient cependant l'expansion de la technique : stabilité insuffisante de la source, reproductibilité mécanique du positionnement des goniomètres ou des passeurs d'échantillons insuffisante, compteurs à circulation de gaz trop instables...

En fait il a fallu attendre ces dernières années pour que tous ces facteurs limitants s'atténuent et permettent d'aborder raisonnablement l'analyse quantitative des microquantités sur filtre avec une reproductibilité, une précision et une sensibilité très satisfaisantes. La stabilité d'un générateur est aujourd'hui meilleure que le millième, la reproductibilité angulaire est largement du centième de degré. Quant aux compteurs à flux gazeux, leurs fenêtres sont passées de 6 à 2 puis à 1 µm permettant la détection des radiations caractéristiques d'éléments de plus en plus légers et à des teneurs inférieures au ppm, dans les échantillons massifs. L'apparition de nouveaux cristaux analyseurs (cristaux multicouches) a également permis, là aussi, à la spectrométrie de fluorescence X d'étendre son domaine d'analyse vers les éléments légers.

Ainsi, le développement des multicouches, associés à des fenêtres ultra minces de compteur à flux gazeux (CPFG), permet aujourd'hui aux instruments d'analyser les éléments très légers commençant au bore, alors qu'il y a quelques années seulement, le spectre analytique débutait au sodium.

Cette évolution de la technologie fait de la fluorescence X d'aujourd'hui une technique analytique très performante, rapide, dont la fiabilité est accrue par une puissante informatisation et automatisation des instruments : possibilité d'avoir des passeurs à plus de 100 positions, programmation des paramètres instrumentaux, pilotage automatique de l'appareil,...

Ces nombreux avantages ont suscité l'intérêt d'analystes qui comme Galloo et Guillermo (20) par exemple, ont comparé puis privilégié la spectrométrie de fluorescence X par rapport à l'absorption atomique pour le dosage du plomb particulaire dans la mesure où ils avaient à traiter de grandes séries d'échantillons. Cette technique fait dorénavant référence dans la norme AFNOR X43-027 pour la détermination du plomb dans les aérosols.

L'analyse des particules atmosphériques sur membrane filtrante par spectrométrie de fluorescence X a longtemps reposé sur l'hypothèse que l'échantillon se présente en couche mince au regard des rayons X. L'élément fluorescent n'est donc affecté d'aucun effet de matrice et l'intensité mesurée dépend directement de sa teneur. Certains effets de matrice peuvent cependant contrarier cette condition : l'épaisseur de l'échantillon ou la taille des grains peuvent induire des absorptions du rayonnement fluorescent. Ceci a nécessité à une époque de déterminer expérimentalement des valeurs limites pour chaque élément et pour différents types de matrices, limites au-delà desquelles les conditions requises pour l'analyse en couche mince ne sont plus remplies, (Losno et al. (41)).

L'analyse en couche mince des particules atmosphériques par fluorescence X, souvent considérée comme une application exceptionnelle dans la mesure où elle est généralement appliquée à des échantillons massifs, a dès le début nécessité de mettre en place une procédure adaptée pour l'étalonnage.

Actuellement encore, il n'existe dans le commerce quasiment aucun échantillon de référence sous forme de filtres de poussières atmosphériques et contenant des quantités connues de tous les éléments d'intérêt dont les teneurs soient de l'ordre du µg par filtre. Cette limitation, accentuée par la relative fragilité de ce type d'étalon (perte ou contamination, destruction du support...), ainsi que le coût élevé de ceux qui sont disponibles ont contribué au fait que le laboratoire a toujours privilégié son propre protocole d'étalonnage et d'intercalibration.

Plusieurs méthodes ont été développées :

- dépôt de microgouttes d'une solution aqueuse d'un sel (Elichegaray et al. (17)) ;
- filtration de poudre standard en suspension dans un liquide (Losno et al. (41)).

Ces études ont montré la difficulté de fabriquer des étalons filtres de référence multi-élémentaires : d'une part due à la mise en solution de certains sels, et d'autre part liée à la perturbation induite par l'hétérogénéité du faisceau primaire émis par le tube (Berger et al. (4)).

Afin d'obtenir une précision satisfaisante, l'utilisation quantitative précise de la spectrométrie de fluorescence X implique que l'échantillon ne doit pas être considéré comme infiniment large mais physiquement présenté sous forme d'une quantité de matière déposée dans une surface utile de filtration qui sera totalement analysée. C'est pourquoi la définition adoptée par Elichegaray et al. (17) pour la géométrie du dépôt de microgouttes des filtres étalons impose que la réponse mesurée donne les mêmes intensités de fluorescence que celles obtenues sur des filtres réels pour des teneurs élémentaires identiques. La méthode qu'ils ont développée est également adaptée à l'analyse d'échantillons collectés par impaction, où la matière particulaire est déposée sur une région centrale de la membrane.

De façon complémentaire à cette mise en oeuvre, des séries d'intercalibrations avec d'autres techniques analytiques ont été réalisées sur plusieurs éléments tels que par exemple : le soufre et le chlore en chromatographie ionique (Bergametti et al. (3)), ou le calcium et l'aluminium par activation neutronique (Dulac (13)). Elles ont permis de montrer que les solutions adoptées par le laboratoire pour exploiter la SFX étaient satisfaisantes au regard des objectifs de sensibilité et de précision recherchés.

Néanmoins, un inconvénient majeur subsiste et qu'aucun des contributeurs précédents n'avait résolu dans l'analyse des échantillons filtres avec la SFX. Le contexte particulier de notre laboratoire, constitué de nombreuses équipes intéressées par des problématiques différentes (niveaux de teneurs ou éléments différents, charges de poussières extrêmement variables) fait que chaque série d'échantillons analysée est systématiquement ré-étalonnée. Pour ce faire, la logique a imposé de repasser périodiquement les étalons filtres afin de contrôler (ou réajuster si nécessaire) les paramètres de la calibration.

Or, dans le cas des couches minces, deux problèmes majeurs nuisent à l'applicabilité parfaite de cette logique :

- les étalons filtres sont extrêmement sensibles et peuvent être très facilement modifiés lors des manipulations aussi bien par perte de la matière déposée lors des transferts entre boîte de stockage et porte-échantillon, lors de l'introduction dans le spectromètre... ou par contaminations dans la mesure où toutes les précautions liées aux risques de pollution ne sont pas prises ;
- les membranes filtrantes utilisées (polycarbonate) sont fragiles sous rayonnement X et plusieurs irradiations successives les détruisent rapidement. Il en est de même pour la plupart des membranes filtrantes envisageables : filtre en acétate de cellulose, PTFE, polyester... (exception faite des filtres métalliques , en Ag par exemple, mais qui ne sont jamais utilisés car trop "sales" chimiquement).

On voit poindre alors une des difficultés pratiques : l'analyse répétitive des filtres de la gamme étalon originale aboutira très rapidement à leur destruction.

Galloo et Guillermo (20), de l'Ecole des Mines de Douai, confrontés à la nécessité de contrôler la calibration et la stabilité de leur spectromètre, ont montré qu'il était possible d'utiliser des massifs métalliques en tant qu'échantillons équivalents filtres pour recalibrer l'instrument, éliminant ainsi le problème précédemment exposé. Cependant, leur étude concerne uniquement l'analyse du plomb particulaire et leur solution comporte quelques lacunes ou limitations :

- ils ont utilisé des échantillons massifs métalliques pour lesquels les intensités mesurées pour le plomb se situent dans la gamme de celles des filtres réels ;
- ils n'ont pas contrôlé la réelle possibilité pratique de ces massifs à prendre en compte toutes variations instrumentales comme le feraient des échantillons de référence en couches minces.

- ils n'ont aucunement envisagé l'exploitation du procédé pour l'analyse d'autres éléments chimiques sur les filtres qu'ils ont à doser. On ne sait donc pas si la méthode est généralisable.

C'est pourquoi, nous avons entrepris l'étude de la validation et de la généralisation multiélémentaire de cette approche en abordant les différents aspects théoriques et pratiques qui relient les deux types d'échantillons : couches minces et massifs..

Afin de généraliser cette méthode à une analyse quantitative multi-élémentaire, nous avons envisagé et mis en oeuvre une procédure de fabrication de massifs qui, associée à une modélisation théorique du comportement des rayons X, permet de prédéterminer leurs teneurs élémentaires utilisées comme "masses équivalentes filtres" pour des échantillons massifs synthétiques (ou non). Ce développement a évidemment pour principal objectif de permettre à tout opérateur d'effectuer un dosage des échantillons de poussières atmosphériques le plus facilement possible, en s'affranchissant des inconvénients que présente le recours continuel à des étalons filtres.

Il est d'ores et déjà intéressant de noter que ce développement, réalisé dans un domaine pour lequel s'investit très fortement le laboratoire (l'étude de la physico-chimie de l'atmosphère) peut également s'appliquer à d'autres types d'échantillons, dès lors qu'ils peuvent être considérés comme des couches minces ou des couches intermédiaires :

- préconcentrations sur filtres des sédiments de l'eau de mer,
- coprécipitation des éléments traces pharmaceutiques, des éléments dissouts dans les eaux naturelles ou de déchets,
- évaporation de solutions sur substrat en analyse biomédicale,
- films métalliques pour l'électronique ou les matériaux optiques.