

Principes de Spectrométrie de Masse

Application à la mesure en ligne du relâchement des gaz de fission

Par Pr. Yves ZEREGA
Université de Provence – Marseille

Enseignant à
la Filière Instrumentation – UFR Sciences de la Matière
Chercheur au
Laboratoire Chimie Provence – UMR 6264



Sommaire

- **1 - Chimie analytique**
 - Généralités
 - Méthodes de chimie analytique
- **2 - Spectrométrie de masse**
 - Structure d'un spectromètre de masse
 - Objectifs de la spectrométrie de masse
- **3 - Source d'ions par impacts électroniques**
- **4 - L'Analyseur en masse**
 - Types
 - Le Temps de Vol
 - Le Quadripôle Linéaire
 - Le Piège à Ions
- **5 - Les Détecteurs d'ions**
- **6 - Les Dispositifs de pompage**
- **7 - Application à la Mesure des Gaz de Fission**

Chimie Analytique

- **Etude de la séparation, l'identification et la quantification de composés naturels ou artificiels**
- **Séparation**
 - première phase
 - des composés indésirables (matrice)
 - vis à vis des composés ciblés (analyte)
 - enrichissement des composés ciblés
 - ...
- **Identification**
 - détermine le(s) composé(s)
- **Quantification**
 - donne la quantité de chaque composé

Méthodes de Chimie Analytique

Méthodes Instrumentales

Méthodes Chimiques

SPECTROSCOPIE

RMN

Micro-onde

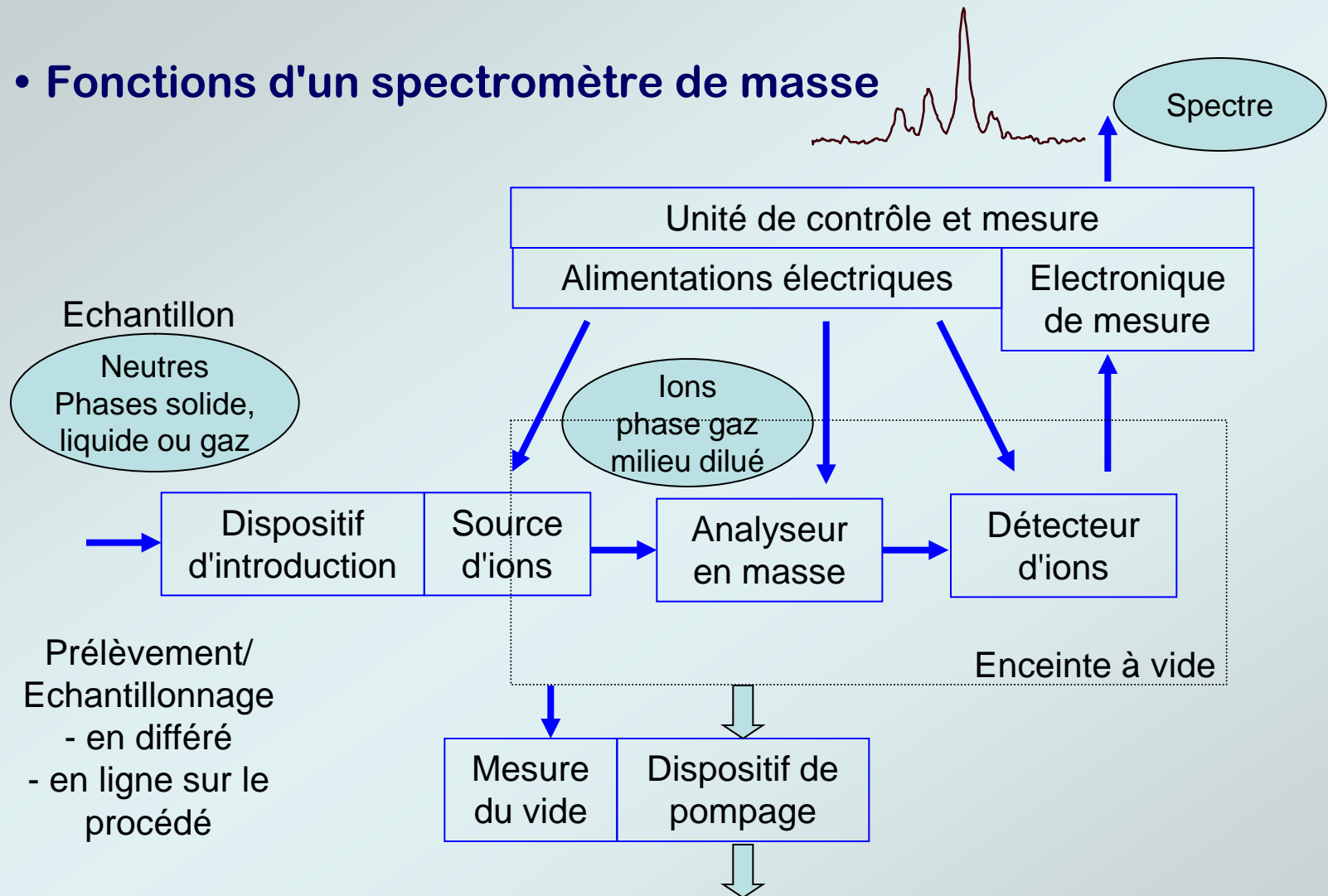
Optique : Absorption, fluorescence

SPECTROMETRIE
DE MASSE

- Titration
- Analyse Gravimétrique
- Précipitation
- Extraction
- Distillation
- Électrophorèse
- Chromatographie liquide / gaz (basé sur un temps d'élution)
- ...

La Spectrométrie de Masse

- Fonctions d'un spectromètre de masse



La Spectrométrie de Masse

- **Objectif : C'est "peser" des composés : atomes ou molécules ciblés**
 - Identification
 - donner la masse et/ou la structure (MSn)
 - Quantification
 - donner la quantité des composés
 - relative 100% / au plus abondant
 - "en absolu"
 - Étalonnage
- **Comment ? : Principe général**
 - Basé sur une séparation du m/z d'ions
 - Utilise des champs électromagnétiques
 - Induisent une force sur les ions

$$\vec{F} = ze(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$$

La Spectrométrie de Masse

- Fonctionne "sous vide"

- Collisions avec neutre =>

- effet néfaste : perturbation des trajectoires, ...
 - ou effet bienfaisant : Refroidissement, CID, ...

- Pression de travail

- $P = 10^{-3}$ à 10^{-9} torr (ou mm Hg) selon le type et l'étage de l'analyseur
 - de $1.33 \cdot 10^{-6}$ à $1.33 \cdot 10^{-12}$ bar

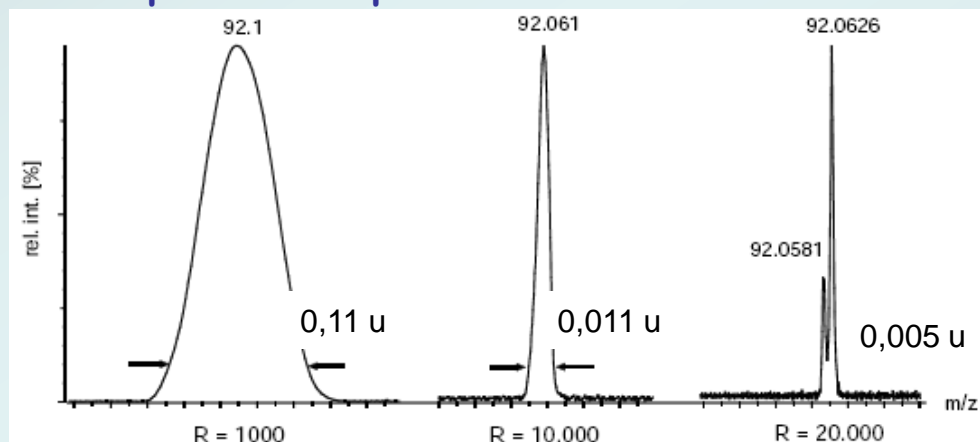
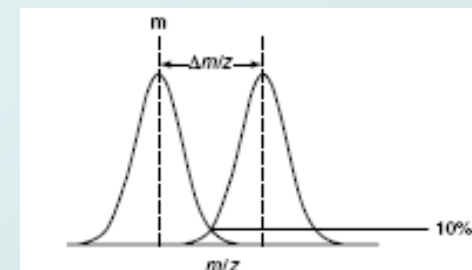
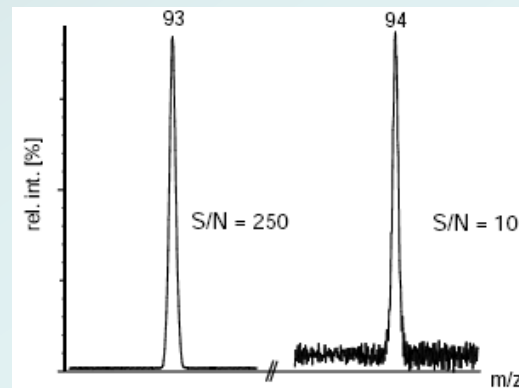
- Ordres de grandeur pour l'air à T ambiante

P (mbar)	P (torr)	Densité volumique (M/cm ³)	Libre parcours moyen $\lambda \propto P^{-1}$	Régime du flux
1000 - 1	750 - 0,75	10^{19} - 10^{16}	100 nm - 100µm	Visqueux
1 - 10^{-3}	0,75 - $0,75 \cdot 10^{-3}$	10^{16} - 10^{13}	100 µm - 10 cm	De Knudsen
10^{-3} - 10^{-7}	$0,75 \cdot 10^{-3}$ - $0,75 \cdot 10^{-7}$	10^{13} - 10^9	10 cm - 1 km	Moléculaire

La Spectrométrie de Masse

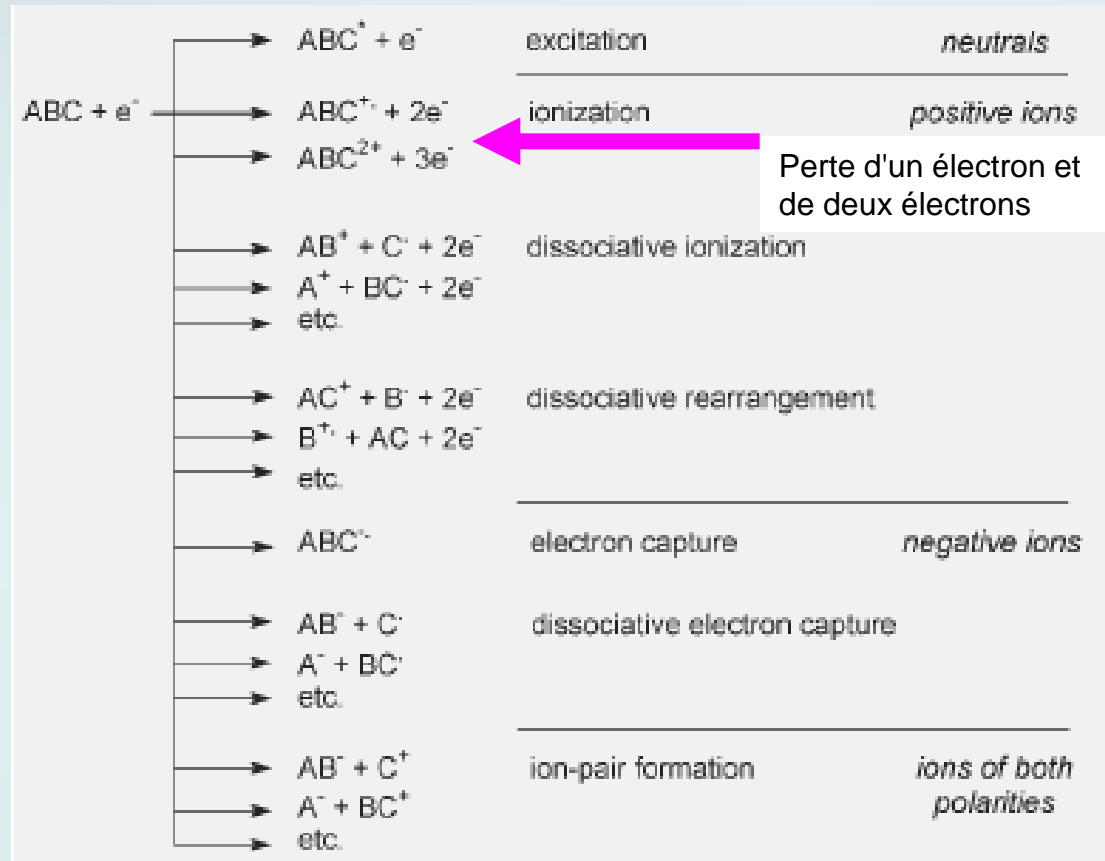
- **Caractéristiques**

- Plage de Masse Analysable
- Vitesse d'analyse
 - nb spectres/unité de temps
- Sensibilité ou Rapport Signal sur Bruit
- Précision en Masse $\Delta m_e/m$
 - où Δm_e = erreur mesure masse
- Résolution en masse ($m/\Delta m$)
 - capacité à séparer 2 masse voisine



Source d'ions par impacts électroniques

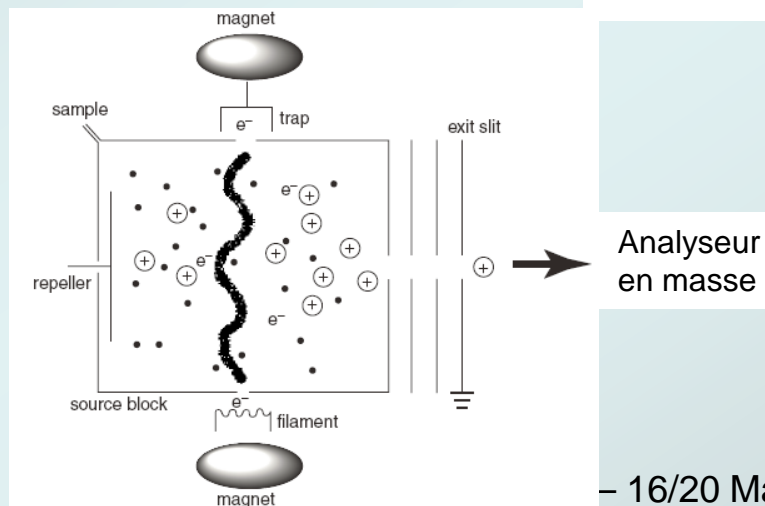
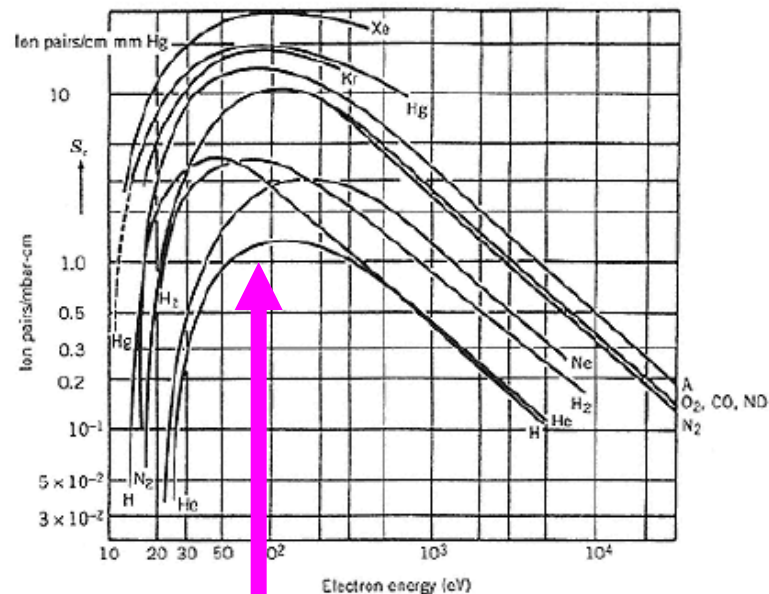
- Impacts électroniques
- Ionisation d'Atomes et Molécules en phase gaz
- Différentes voies selon l'énergie de l'électron incident
 - Neutre excité
 - Ions positifs
 - Ions négatifs
 - Ions positifs & négatifs



Source d'ions par impacts électroniques

- Efficacité d'ionisation
 - Energie de l'électron incident
 - Maximum entre qq dizaines et centaine d'eV

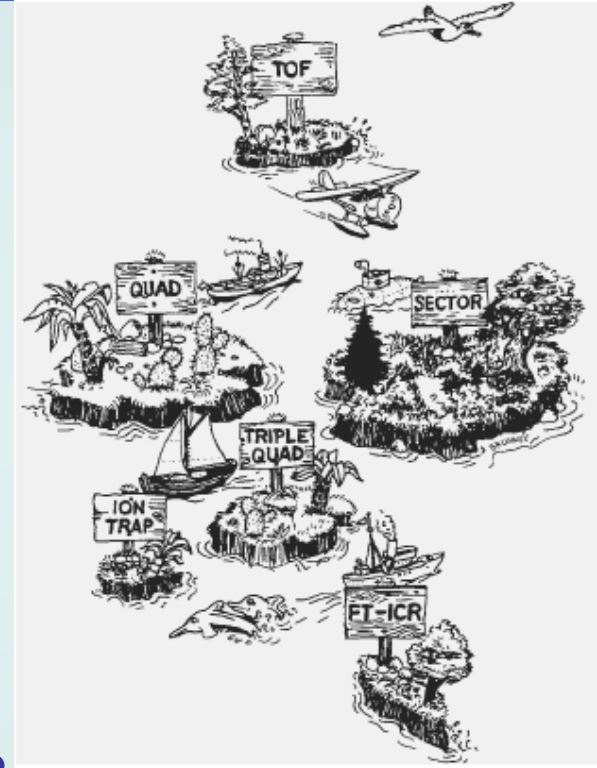
- Source typique à 70 eV



Analyseur
en masse

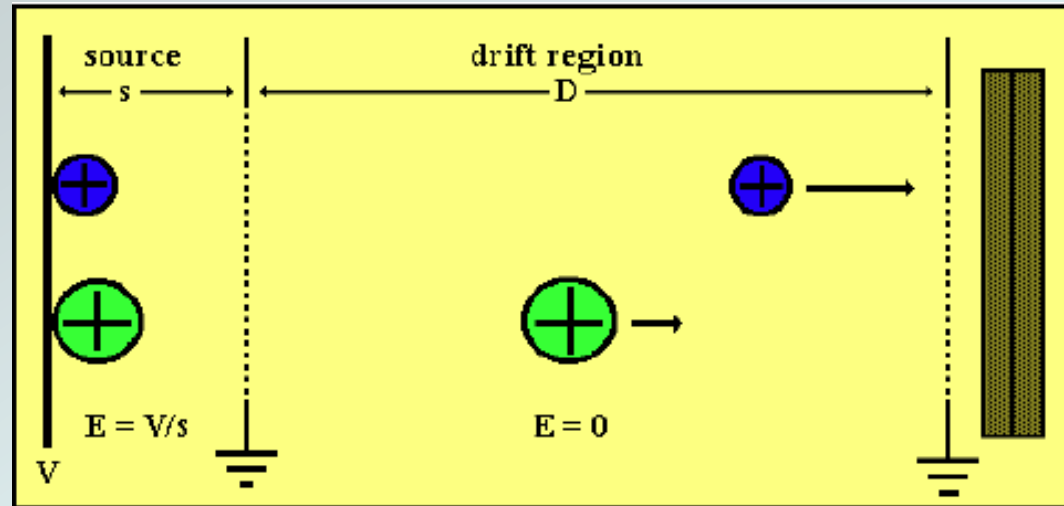
Analyseurs en masse

- Quelques types d'analyseur en masse
 - Champ magnétique
 - Secteurs magnétiques
 - Champ magnétique + électrodynamique
 - Cellule par résonance cyclotron (ICR)
 - Champ électrostatique
 - Temps de Vol (TOF)
 - Orbitrap
 - Champ électrodynamique radiofréquence
 - Quadripôle linéaire ou filtre de masse (mass filter)
 - Piège à ions quadripolaire 3D, 2D (ion Trap)
 - ...



Mass spectrometer islands. A cartoon by Brunnée, C. The Ideal Mass Analyzer: Fact or Fiction? Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1987, 76, 125-237.

Le Temps de Vol



- Principe

- Source

- Les ions sont formés de manière pulsée
 - Ils sont accélérés

- Le tube de vol est à champ nul

- On mesure les instants d'arrivée des ions sur le détecteur

- Le temps de vol dépend du m/z des ions

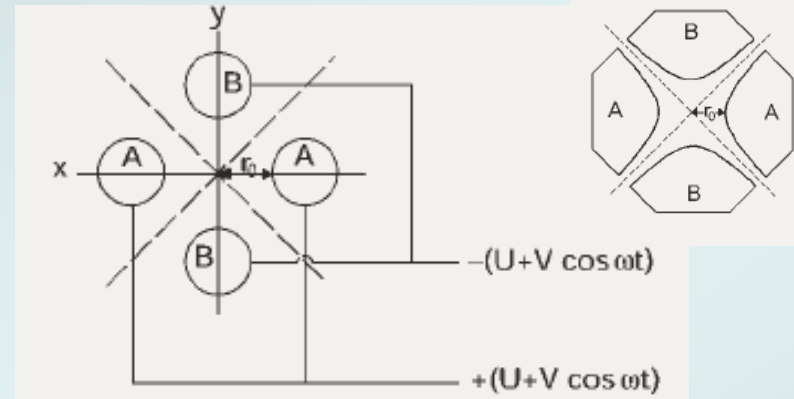
- Minimiser s ; augmenter V & D

$$t = \left(\frac{m}{2eV} \right)^{1/2} D$$

Le Quadripôle Linéaire

- **Electrodes**

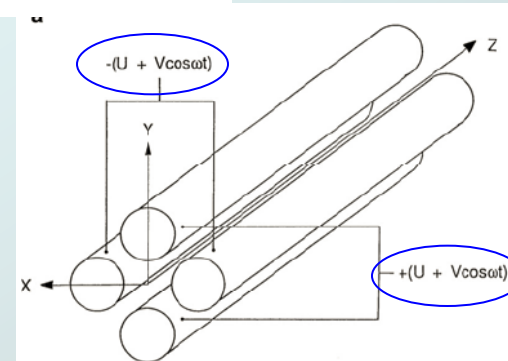
- 4 barres parallèles
- Soit de section hyperbolique
- Soit cylindrique



- **Potentiel appliqué sur les électrodes**

- Continu + alternatif radiofréquence
- Identique sur une paire opposée
- Opposé sur les deux paires (directions x et y)

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t$$



- **Forme du potentiel entre les électrodes**

- Si Infinies et De forme & de position parfaites
- Défini un champ quadripolaire sur le plan (x,y)

$$\Phi_{(x,y)} = \Phi_0(x^2 - y^2)/r_0^2 = (x^2 - y^2)(U - V \cos \omega t)/r_0^2$$

Le Quadripôle Linéaire

- Forces induites par le champ électrique sur une particule de rapport m/z

- dans le plan (x,y)
- sur l'axe Oz force = 0

$$F_x = m \frac{d^2x}{dt^2} = -ze \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

$$F_y = m \frac{d^2y}{dt^2} = -ze \frac{\partial \Phi}{\partial y}$$

- Equations du mouvement (selon Ox et Oy)

- Équations découplées car champ quadripolaire

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2ze}{mr_0^2} (U - V \cos \omega t) x = 0$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2ze}{mr_0^2} (U - V \cos \omega t) y = 0$$

- Equation de Mathieu pour Ox et Oy

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) u = 0$$

- en posant

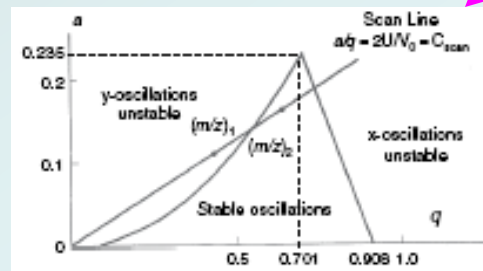
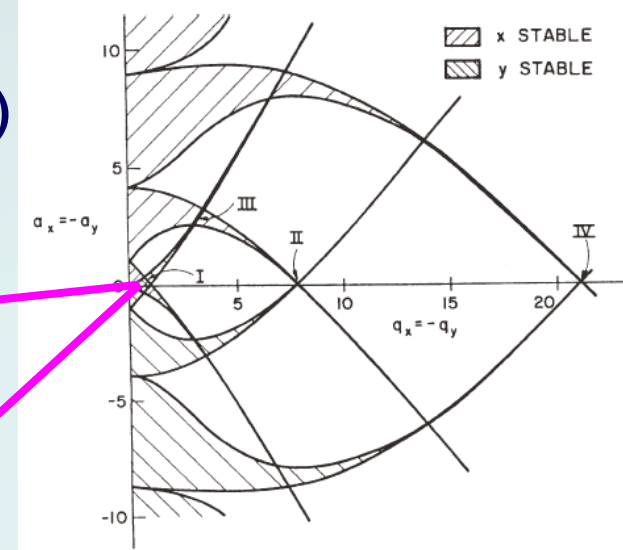
$$\xi = \frac{\omega t}{2}$$

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{8zeU}{m\omega^2 r_0^2}$$

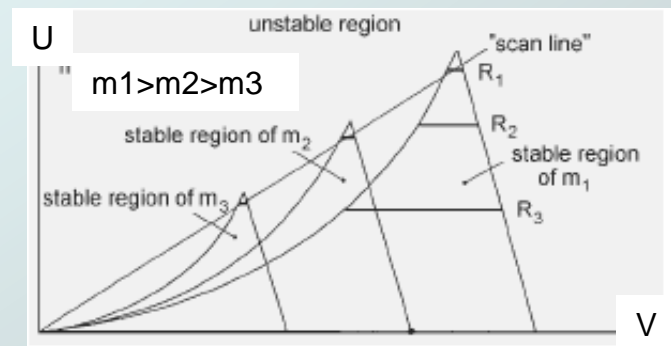
$$q_u = q_x = -q_y = \frac{4zeV}{m\omega^2 r_0^2}$$

Le Quadripôle Linéaire

- Stabilité des solutions dans le plan (a, q)
 - Sur $0x$ et $0y$ à la fois
 - Dépend des paramètres physiques
 - Diagramme de stabilité principal
 - Plus grande zone
 - Tensions de faibles amplitudes



- Stabilité dans le plan (U, V)
 - Diagrammes de stabilité homothétiques
 - $m_1 > m_2 > m_3$ (pour $z=1$)

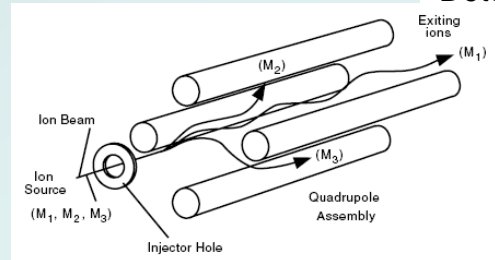


Le Quadripôle Linéaire

- Modes opératoires

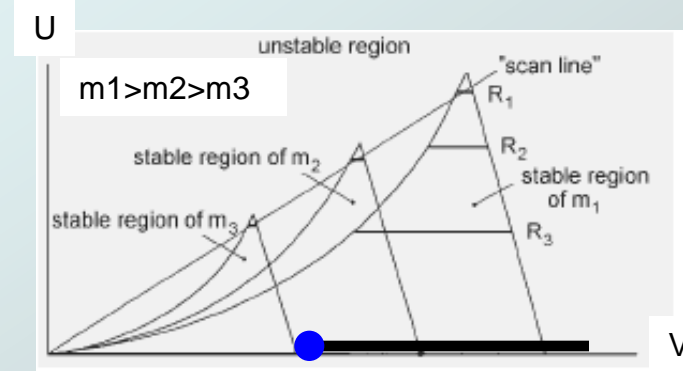
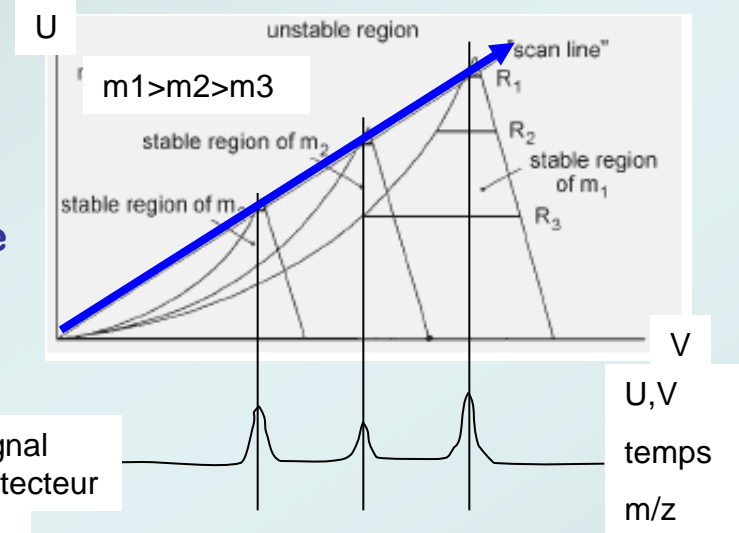
- Mode "mass scanning"

- Balayage temporel tel que $U/V = \text{cte}$
 - Stabilité des trajectoires radiales
 - => passage des ions et détection
 - Stabilité sélective car on passe sur la corne des diagrammes de stabilités



- RF only Mode

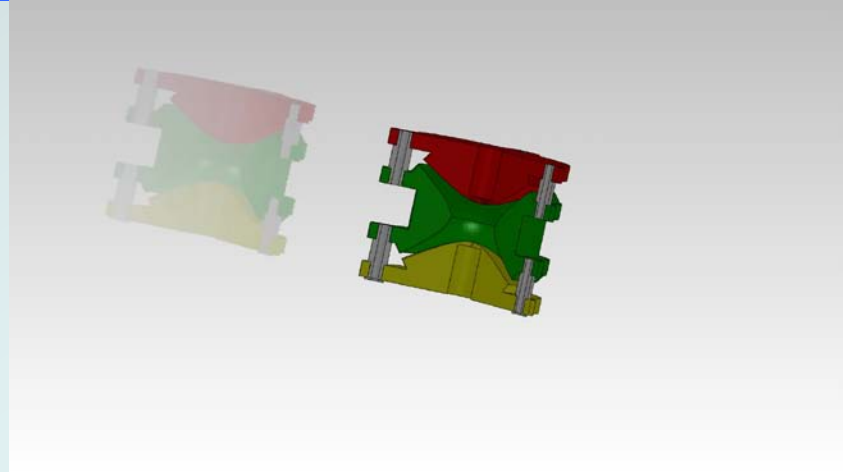
- $U = 0$ et $V = \text{cte}$
 - Mode transmission passe haut
 - Guide d'ions



Le Piège à Ions

- **Electrodes**

- Une couronne
- Deux chapeaux
- De forme hyperboloïdale



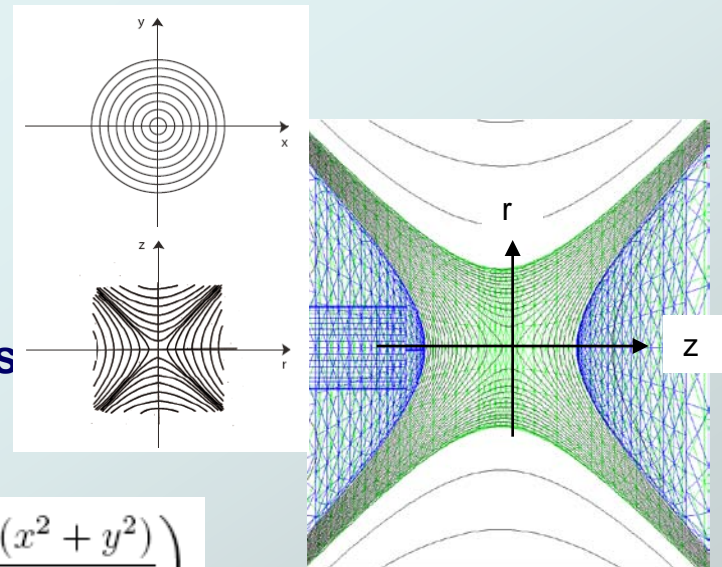
- **Potentiel appliqué sur les électrodes**

- Continu et alternatif radiofréquence
- Une configuration
 - Couronne
 - Chapeaux = 0

$$\phi_0 = U + V \cos \Omega t$$

- **Forme du potentiel entre les électrodes**

- Si Infinies
- Et de forme & de position parfaites



Forme des équipotentielles dans le plan (xOz)

$$\phi(x, y, z, t) = \frac{U_0 + V_0 \cos \Omega t}{2} - \frac{U_0 + V_0 \cos \Omega t}{2} \left(\frac{2z^2 - (x^2 + y^2)}{2z_0^2} \right)$$

Le Piège à Ions

- Equation du mouvement

- Une particule chargée de rapport m/z

$$m \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} = -Ze \vec{\text{grad}} \phi$$

- Equations découplées selon les trois directions

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{Ze}{2mz_0^2} (U_0 + V_0 \cos \Omega t) x = 0$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{Ze}{2mz_0^2} (U_0 + V_0 \cos \Omega t) y = 0$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{Ze}{mz_0^2} (U_0 + V_0 \cos \Omega t) z = 0$$

- Equation de Mathieu

$$\frac{d^2 u}{d\tau^2} + (p_u - 2q_u \cos 2\tau)u = 0$$

- En posant

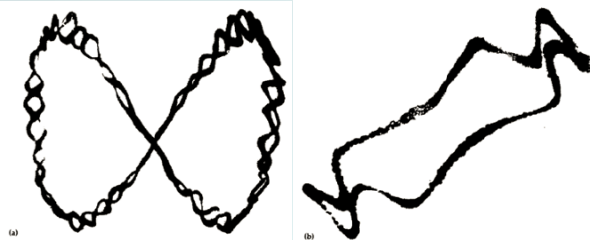
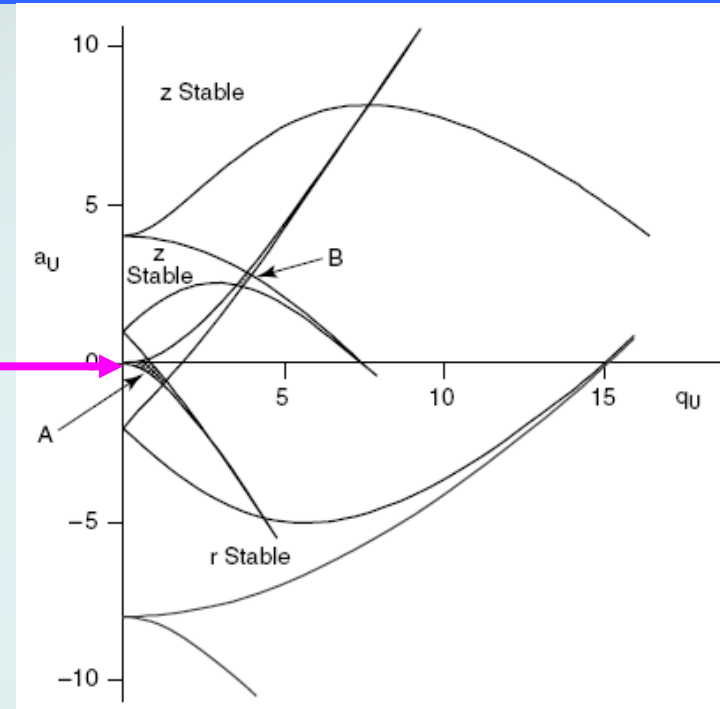
$$\Omega t = 2\tau$$

$$p_u = p_z = -2p_x = -2p_y = + \frac{8ZeU_0}{m\Omega^2 r_0^2}$$

$$q_u = q_z = -2q_x = -2q_y = - \frac{4ZeV_0}{m\Omega^2 r_0^2}$$

Le Piège à Ions

- **Stabilité des solutions**
 - Stabilité
 - sur le plan radial
 - et sur l'axe Oz
 - Diagramme principal de stabilité
- **Solutions / Trajectoires stables**
 - mouvement périodique dans chaque direction



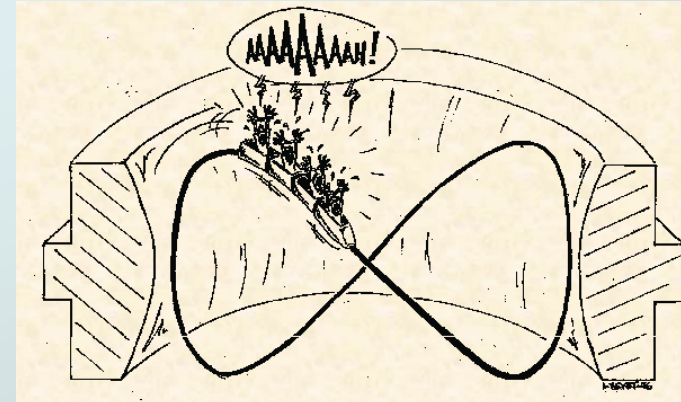
Trajectoire stable dans le plan (xOz)

– Fréquences du mouvement

- Fréquence principale / séculaire =
- Autres fréquences =

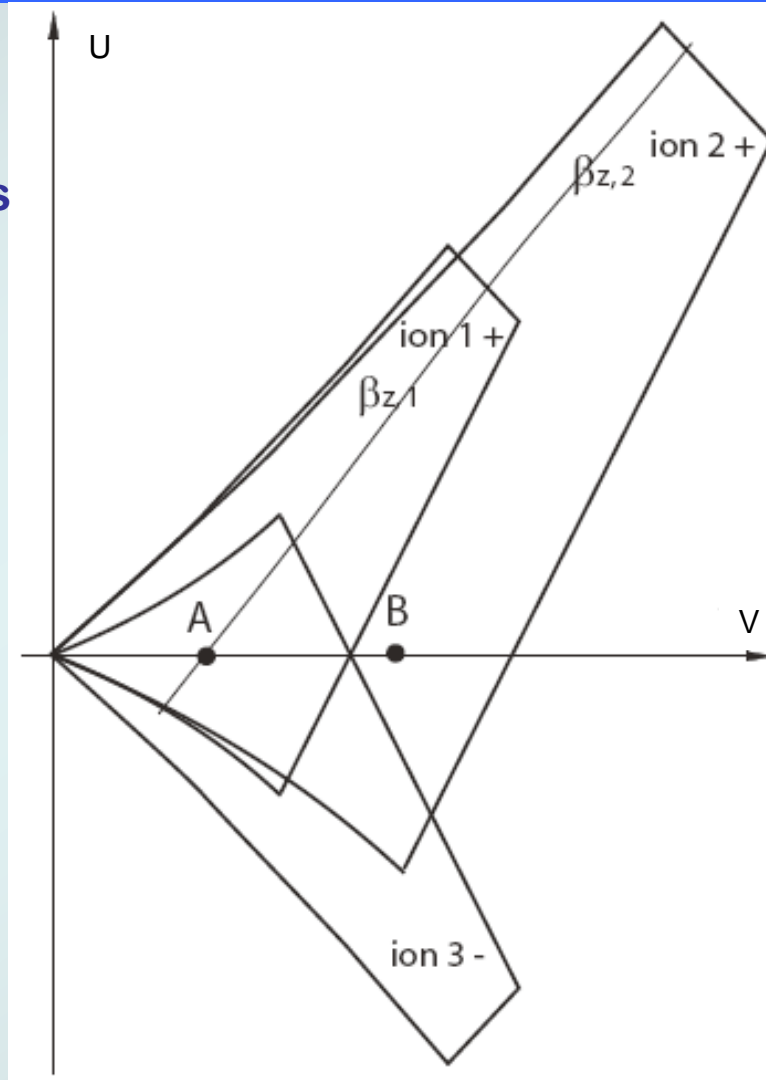
$$\omega_u = \beta_u \frac{\Omega}{2}$$

$$\omega_u - \Omega, \omega_u + \Omega, \omega_u - 2\Omega, \omega_u + 2\Omega, \dots$$



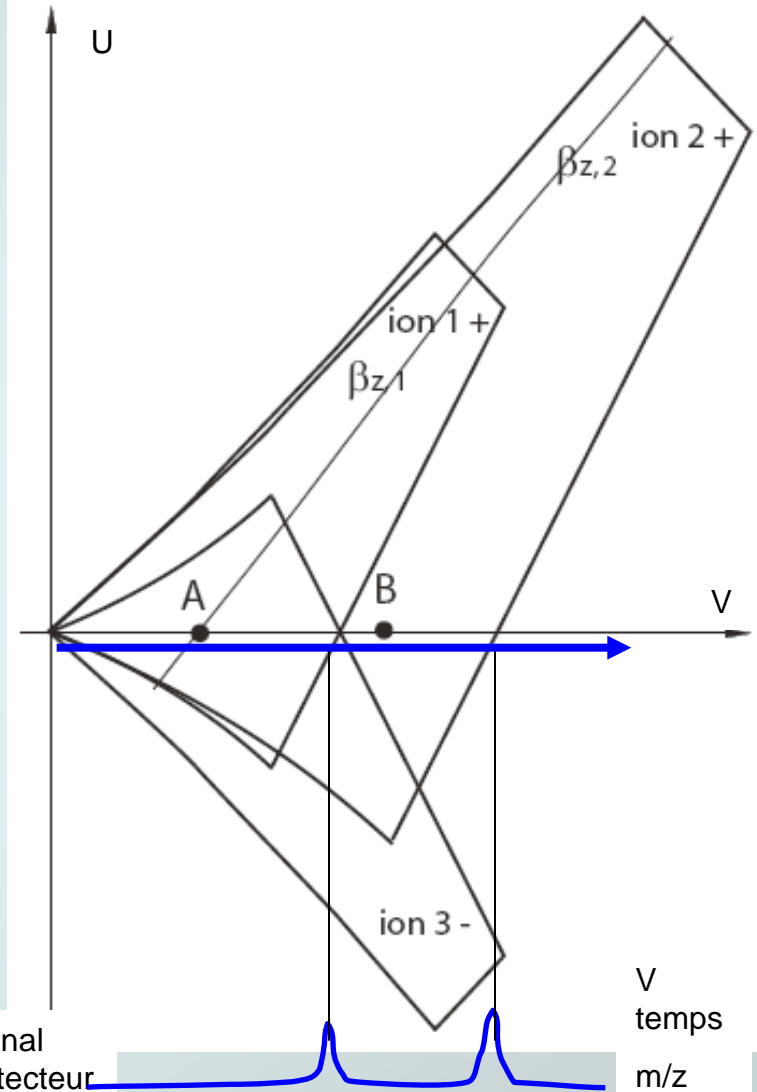
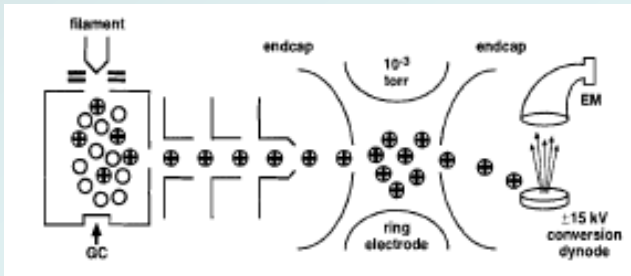
Le Piège à Ions

- **Stabilité dans le plan (U,V)**
 - Diagramme principal 3 masses
 - $m_2 > m_1 = m_3$
 - $z_1 = z_2 = +1$ et $z_3 = -1$
 - Homothétiques
 - Point de fonctionnement A
 - 3 masses confinées
 - $\omega_1 > \omega_2$
 - Point de fonctionnement B
 - m2 seulement confinée



Le Piège à Ions

- Analyse en masse
 - Mode d'éjection par instabilité des trajectoires axiales
 - Balayage de la tension V
 - Détecteur
 - Channeltron
 - Placé après un chapeau

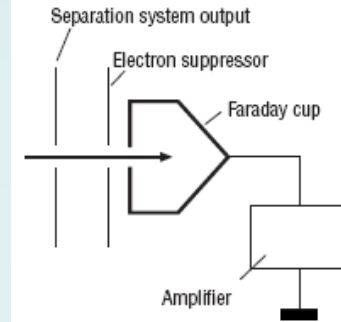


Les Détecteurs d'Ions

- **Cage de Faraday**

- Mesure d'un courant

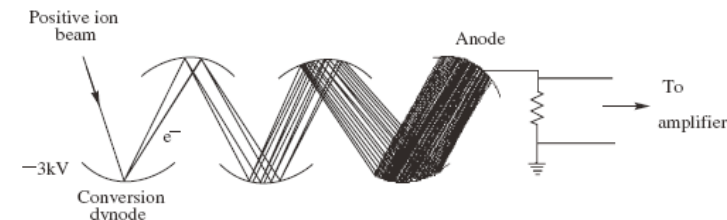
- Les ions heurtent le fond, se neutralisent en donnant ou récupérant un électron
 - Ce courant est ensuite amplifié et mesuré



- **Multiplicateur d'électrons**

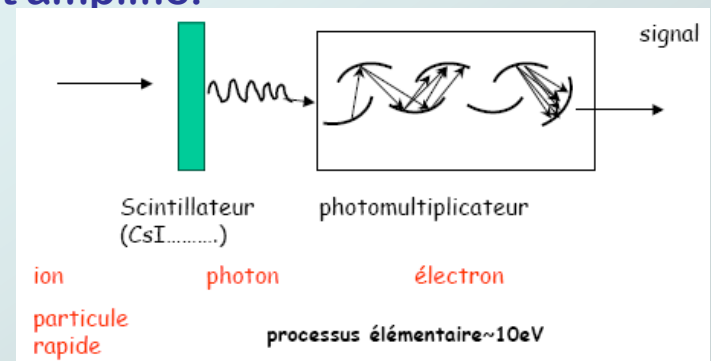
- Emission d'électrons secondaires

- Les ions heurtent la 1ere Dynode de conversion qui génère plusieurs électrons, etc ...
 - Le courant électronique final est amplifié.



- **Photo multiplicateur**

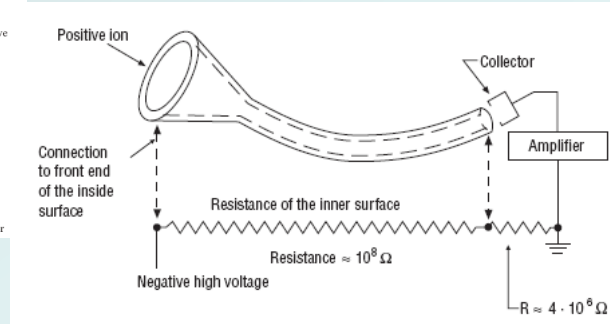
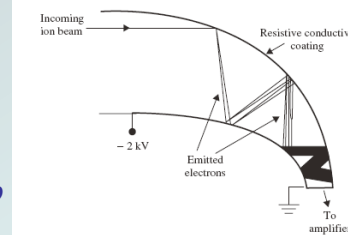
- Emission de photons puis d'électrons



Les Détecteurs d'Ions

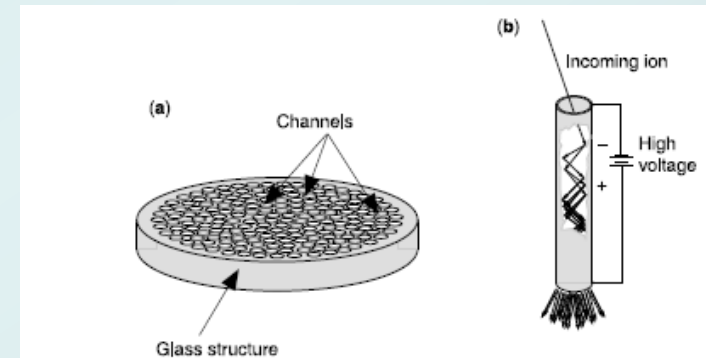
- **Channeltron**

- Surface semi-conductrice, dynode continue
- Simple collecteur



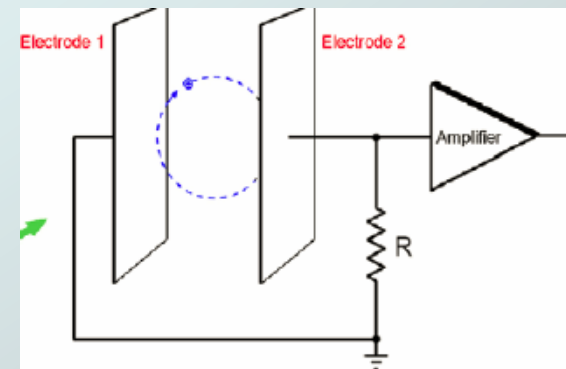
- **Galette multi canaux (MCP)**

- Dynode continue
- Multi collecteurs
=> discrimination spatiale



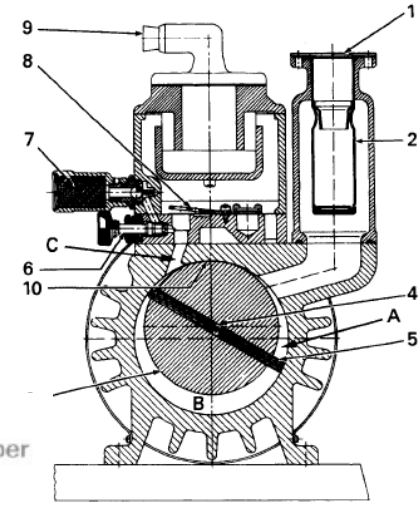
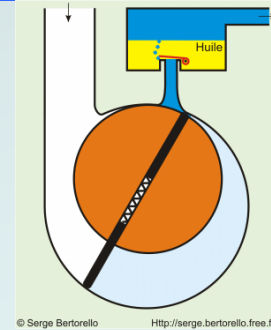
- **Détection par "courant image"**

- Le mouvement des ions induit un courant détectable entre deux électrodes d'un dispositif de confinement
- Utilisé dans les piège à ions 3D et les cellules ICR avec TF

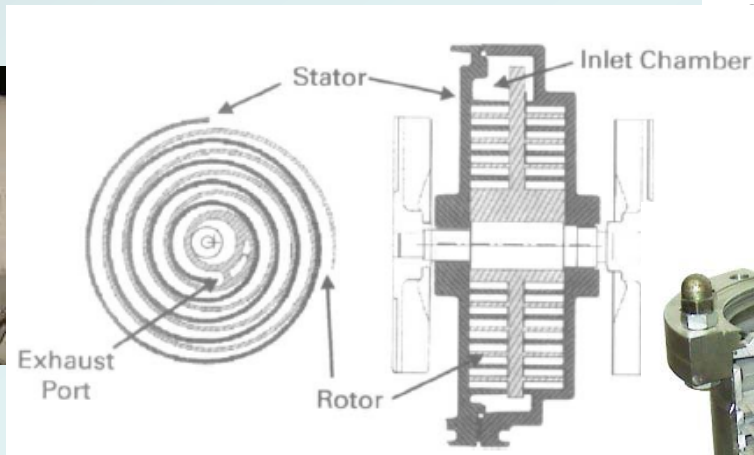


Les Dispositifs de pompage

- **Pompe primaire** (vide limite 10-2 à 10-3 torr)
 - A palette excentrique



- Sèche à spirales



- **Pompe secondaire** (vide limite < 10-9 torr)
 - Turbo moléculaire

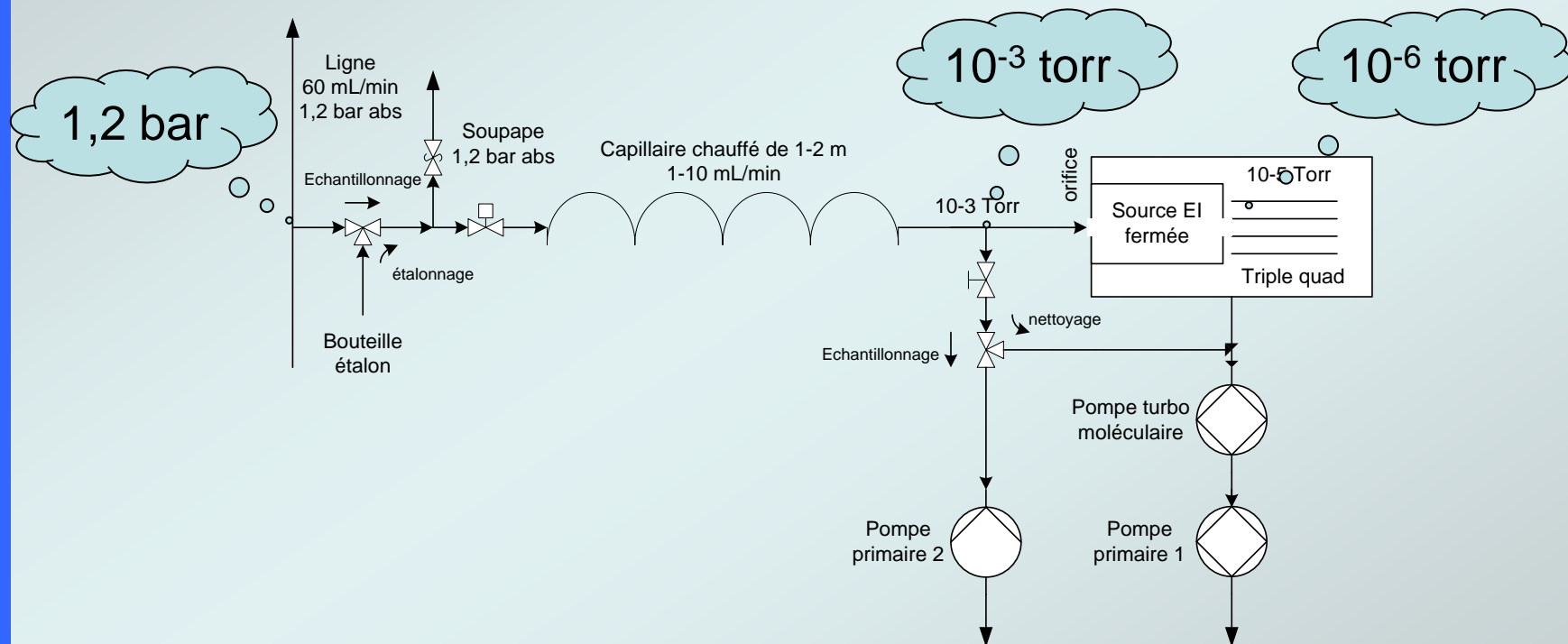


La Mesure des Gaz de Fission

- **Expériences de mesure en ligne de la cinétique du relâchement des gaz de fission**
 - En condition post irradiatoire
 - Sous irradiation, en réacteur de recherche
- **Exigences de la mesure**
 - Faible concentration (10^8 à 10^{10} atomes/cm³)
 - Temps réel = 1 min
 - Large plage de masse (de 2 à 100 u)
 - H₂, HT, He, CO, CO₂, Ne, Ar, Kr, Xe, ...
 - En ligne, dans flux de gaz
 - matrice : Ar
 - autres composés, ...
 - P de 1 à 2 atm

Un Dispositif d'échantillonnage des gaz et de pompage

- Exemple de dispositif d'échantillonnage des gaz à double étage de pompage



Problématique générale de l'analyse des faibles masses

- Isotopes de H et He
- Des masses de 1 à 6 u
- Exemple de m/z d'ions positifs à détecter :

- Quelques
 - Écarts de masse à détecter
 - Résolutions requises

Species	M/z
H+	1.007277
D+	2.014102
H ₂ +	2.01565
³ He+	3.01603
T+	3.01605
HD+	3.021825
H ₃ +	3.023475
⁴ He+	4.002603
HT+	4.023875
D ₂ +	4.028
DT+	5.03005
T ₂ +	6.032
D ₃ +	6.042

0.001548 u 1 300

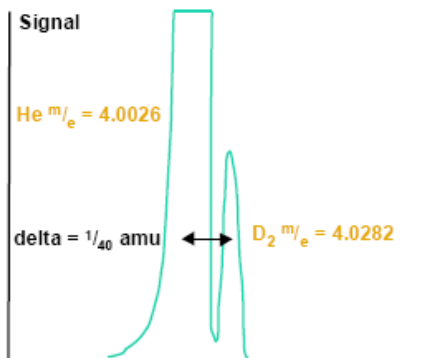
0.00002 u 151 000

0.004125 u 980

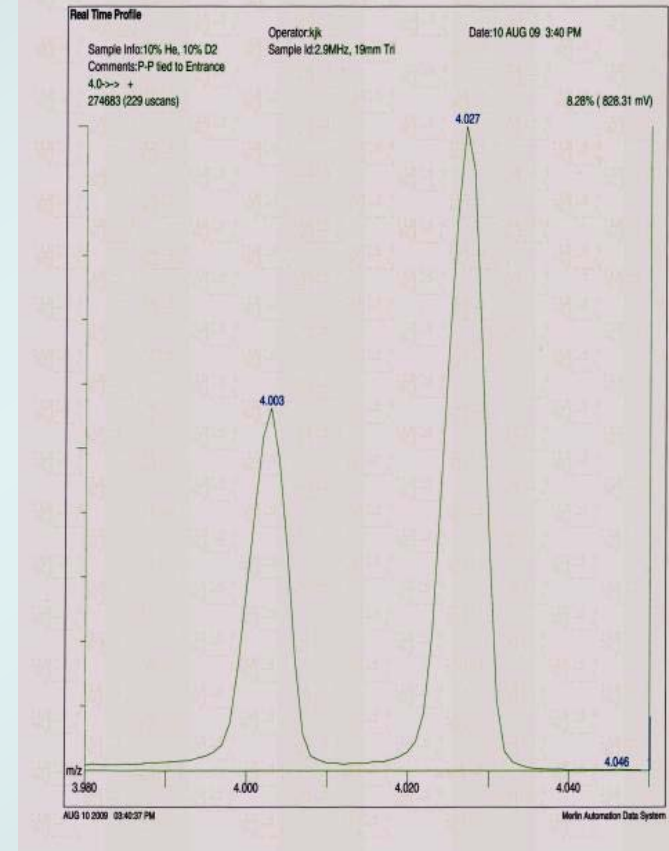
Ref : W. A. Spencer and L. L. Tovo, Miniature Mass Spectrometers for Hydrogen Isotopic Analyses
Westinghouse Savannah River Company Aiken, SC 29808

Spectromètre de masse pour l'analyse des faibles masses

- Analyse He / D₂
 - Séparé par 0.026 u
 - Résolution requise ≥ 160
- Exemples de spectromètres commercialisés
 - Type
 - Triple Quad Linéaire
 - Modèles
 - MAX60™ / MAX120™ de Extrel
 - MicroVision Plus de MKS Instruments



MKS Instruments = <http://www.mksinst.com>



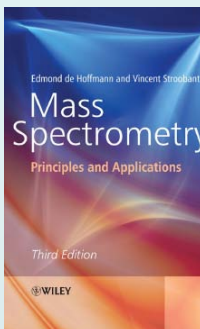
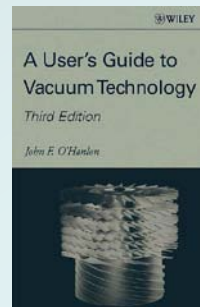
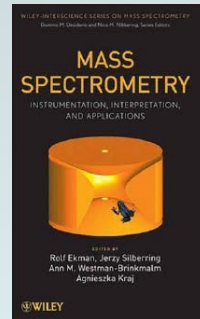
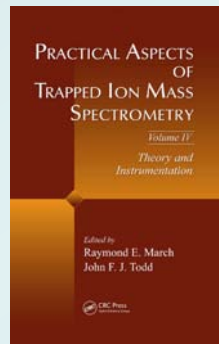
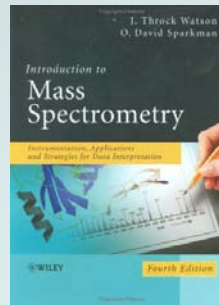
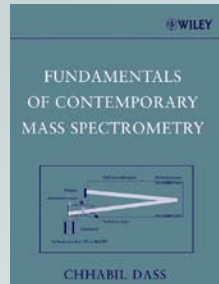
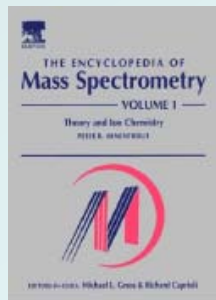
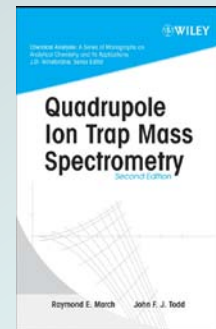
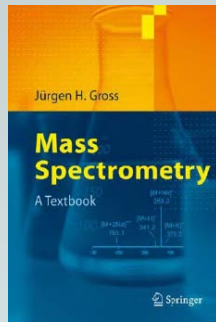
Extrel = <http://extrel.com/>

Conclusion

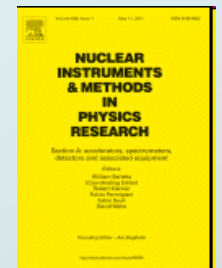
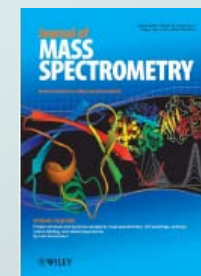
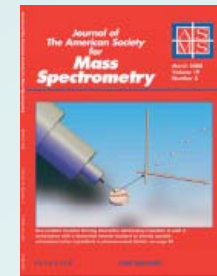
- **Dispositifs de spectrométrie de masse commercialisés en ligne & temps réel**
 - Limités en résolution et sensibilité
- **Dispositifs de spectrométrie de masse et produits de fission**
 - Peu de mesure en ligne par Spectrométrie de Masse
 - Travaux de recherche majoritairement pour la mesure dans le ciel des réacteurs de recherche de Gen IV
- **Dispositif d'analyse en ligne des gaz de fission**
 - Plusieurs principes d'analyseur
 - Piège à ions
 - Quadripôle linéaire
 - Plusieurs analyseurs en parallèle
 - Spécialisés dans des plages de mesures différentes
 - Miniaturisés
 - Simples et robustes
 - Nucléarisables

Bibliographie

• Livres



• Journaux



Merci

**Au comité d'organisation
Aux collègues de travail
A vous tous pour votre attention**