

**SPECTROMÈTRE DE MASSE
POUR L'ANALYSE RAPIDE DES MÉLANGES GAZEUX**

C. CASSIGNOL, Y. ORTEL et J. TAIEB

Rapport C. E. A. n° 42

1950

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**Service de Documentation
Laboratoires du Fort de Châtillon
Fontenay-aux-Roses**

Rapport C.E.A. n° 42

Copie n° 6

Date : Janvier 1950

Auteurs : C.CASSIGNOL, Y.ORTEL et J.TAIEB

Titre : Spectromètre de masse pour l'analyse rapide
de mélanges gazeux.

I N T R O D U C T I O N.

L'étude de cet appareil fut entreprise au début de l'année 1948. Le but principal visé était la réalisation d'un appareil servant à la détection des fuites et à l'analyse des gaz usuels. De plus, il s'agissait de nous mettre au courant des techniques peu connues en France de construction et de mise au point d'un appareil à déflexion magnétique et d'étudier les performances d'un spectromètre de notre construction, comparées à celles des appareils américains d'un type équivalent.

Dans cet ordre d'idées, nous avons utilisé une référence américaine décrivant un appareil assez simple (*) et dont les performances étaient à peu près celles que nous souhaitions réaliser, et nous nous sommes imposé arbitrairement de prendre les mêmes grandeurs fondamentales pour notre appareil, dans le but de rendre la comparaison plus aisée. En particulier les valeurs du champ magnétique, des tensions d'accélération, du rayon de courbure des trajectoires ioniques, et par suite le domaine de masse couvert, sont identiques dans le modèle et dans notre appareil. Nous avons également choisi une technique voisine pour supporter les électrodes, mais, dans ce cas comme dans quelques autres, nous avons apporté des modifications assez profondes, tantôt simplifiant (suppression de la lentille ionique) tantôt employant des dispositifs plus complexes pour les besoins de l'étude (électrodes réglables en marche).

(*) W.SIRI, Rev.sci.Instrum. 1947, août, p. 540 et suivantes.

La construction mécanique a été aussi remaniée et adaptée à nos possibilités matérielles à l'époque où elle a été entreprise.

L'appareil fut terminé au début de juin 1949, et presque aussitôt exposé à la Sorbonne. Le fonctionnement était passable à cette époque. Au mois de septembre dernier, il fut exposé à Stockholm, mais les pannes sur la canalisation de vide, consécutives au transport, ne permirent pas de le faire fonctionner. Ramené au Fort de Châtillon, des essais systématiques de mise au point furent entrepris et les performances considérablement améliorées. A l'heure actuelle, la résolution dépasse celle de l'appareil américain. Il semble douteux que l'on puisse beaucoup améliorer encore les performances, les transformations souhaitables portant maintenant sur des points de technique nécessitant un remaniement quasi total de l'appareil (diminution des résiduels, disposition de la source à l'extérieur du champ magnétique, modification des circuits, etc.).

Cet appareil est du type à 180° ; cela signifie que la focalisation des angles se fait quand les ions ont parcouru un demi-cercle. Il n'est pas prévu de focalisation des vitesses, de sorte qu'il fonctionne avec une source monochromatique. Il comporte :

- une enceinte continuellement évacuée dans laquelle les trajectoires ioniques sont recourbées par un champ magnétique uniforme ;
- une source et un collecteur d'ions ;

- des circuits d'alimentation de la source, d'accélération des ions, d'amplification des courants ioniques, de mesure de la pression, etc...
- une réalisation mécanique qui présente l'appareil sous forme compacte et pratique.

La première partie traite de la réalisation mécanique de l'ensemble de l'appareil,

la deuxième des circuits électroniques,

la troisième partie résume le mode opératoire,

la quatrième partie traite des résultats obtenus et des perfectionnements à apporter ultérieurement.

I. REALISATION MECANIQUE de l'APPAREIL.

Cet appareil étant avant tout un appareil d'étude, nous nous sommes attachés à rendre chaque organe non seulement très accessible et facilement démontable, mais encore réglable en cours de fonctionnement.

Le spectrographe proprement dit est entièrement logé entre les pôles d'un aimant. Tout le montage est réalisé sur un plateau en acier inoxydable de $\phi = 160$ mm, pratiquement amagnétique. La boîte supportant le plateau est en inox de même nuance. L'étanchéité entre la boîte et le plateau est assurée par un joint torique en caoutchouc synthétique. La boîte comporte 2 flasques circulaires amovibles qui dans certains cas permettent d'accéder à l'intérieur sans démontage du plateau porte-électrodes.

La partie active de l'aimant est constituée par 2 groupes de rondelles en ticonal. Le diamètre des pièces polaires est de 120 mm, et l'entrefer est de 45 mm. La valeur du champ est 2700 Oerstedt. Cet aimant est mécaniquement indépendant du spectro proprement dit et de sa boîte ; il est supporté par deux glissières qui permettent de le déplacer facilement pour le centrer ou l'éclipser lorsqu'on veut accéder aux flasques de la boîte.

Le pompage de l'appareil est effectué à travers un orifice de $\phi = 20$ mm, situé à la partie inférieure de la boîte. Le circuit de pompage comporte une pompe à diffusion à vapeur d'huile d'un débit de 100 l/s et une pompe à palettes pour le vide primaire.

Un jeu de vannes dont l'une de forte section pour le vide poussé permet les manoeuvres usuelles : prévidage, isolement de la boîte du spectro, etc...

Platine porte-électrodes.

Les différentes électrodes devant être maniées du dehors en cours de fonctionnement, elles sont montées sur des tiges pouvant tourner ou coulisser dans des sortes de "presse-étoupes" dont les garnitures sont en caoutchouc. Pour les pièces devant être portées à un potentiel différent de celui de la masse, l'isolement est assuré en utilisant du plexiglas pour les pièces de compression.

Les éléments mobiles portent des repères se déplaçant devant des graduations indiquant selon le cas des déplacements angulaires en degrés ou des distances en mm.

Electrodes.

Source d'ions - Elle est composée d'une boîte en inox (les faces portant les fentes sont en molybdène) montée sur un isolateur qui est un tube de pyrex. L'admission du gaz se fait au moyen de ce tube.

Une fente située sur une paroi latérale de la boîte livre passage à un faisceau d'électrons issus d'un filament, placé en face d'elle et en dehors de la boîte. Les électrons sont accélérés et captés par la boîte elle-même portée à un potentiel positif

par rapport au filament. Les ions produits dans la boîte sortent par une autre fente parallèle au champ magnétique, et perpendiculaire à la première fente. Ces ions sont accélérés par une électrode plane portant une fente parallèle à la fente de sortie des ions. Cette électrode, négative par rapport à la boîte, est supportée par une tige métallique solidaire du plateau, et électriquement à la masse. L'ensemble de la boîte et de l'électrode accélératrice est le seul qui ne soit pas réglable en fonctionnement.

Filament.

Le filament, constitué par une boudinette de 8 spires de fil de tungstène de 2/10mm, est monté à l'extrémité d'une ligne coaxiale constituée par un tube de monel de 2,2 et une tige centrale en nickel de 1. Le centrage est assuré par un tube de verre bien ajusté et l'étanchéité par un scellement à l'araldite à l'extrémité du tube opposée au filament.

Le tube est réglable en hauteur et orientation grâce à un des passages décrits plus haut. Le passage fait partie d'une pièce qui se fixe sur le plateau porte-électrodes par des vis.

L'étanchéité est assurée par un joint torique en caoutchouc.

Diaphragme d'ouverture.

Le diaphragme est constitué par une feuille d'inox comportant une fente de 5mm de largeur au potentiel de la masse. Il peut être réglé en hauteur et orientation pendant le fonctionnement.

Réception.

L'électrode collectrice d'ions est une lame d'inox à l'intérieur d'une boîte semblable à la boîte source d'ions, réunie à la masse et qui lui sert de blindage. Une fente de 0,2 mm permet le passage du faisceau d'ions. Cette boîte est réglable en hauteur et orientation par le même procédé que pour l'écran. Le système de repérage est plus précis et grâce à une manoeuvre par vis on peut apprécier des déplacements de 1/10 de mm.

Mesure de la pression.

En plus des électrodes principales qui viennent d'être décrites, est logé dans le corps du spectro un anneau plat de $\varphi = 20$ mm, dont le plan est perpendiculaire au champ magnétique. Cet anneau constitue l'anode d'une jauge PENNING ; les parties des flasques de la boîte faisant face à l'anneau servent de cathodes. Afin de ne pas perturber le fonctionnement de l'appareil, l'anneau est protégé par un écran, également amagnétique.

L'admission du gaz à étudier est faite à travers un robinet à aiguille dit "robinet à fuite" qui permet un réglage très fin du débit gazeux. Ce robinet, d'un type classique par ailleurs, a été réalisé sous forme réduite afin de pouvoir être monté directement sur la platine, ce qui réduit le temps de réponse du spectro.

Le spectro proprement dit, la pompe à condensation et la vanne principale forment un bloc qui est supporté par un assemblage de cornières dont deux servent également de glissières pour l'aimant.

Cet ensemble est placé dans un bâti monté sur roues caoutchoutées. Ce bâti comporte en outre la pompe à palettes montée sur amortisseurs et les différents racks contenant les circuits électriques.

La face avant du bâti comporte toutes les commandes qui concernent les circuits électriques, et la commande du robinet à fuite qui contrôle l'arrivée du gaz dans le spectro. Le rack comportant l'oscillographe est placé à la partie supérieure pour faciliter l'observation.

La face arrière est formée par deux portes qui permettent un accès commode et rapide à toutes les parties de l'installation.

De la face supérieure du bâti dépasse seulement la platine du spectro et le préamplificateur monté directement sur l'électrode

collectrice du spectro. On peut ainsi facilement manoeuvrer les diverses électrodes.

A l'appareil est associé un bâti auxiliaire comprenant une pompe à palettes, une fourche à gaz avec écluses, et les ampoules contenant les gaz à analyser. On peut, à l'aide de ce dispositif, opérer sur des gaz à pression réduite, ce qui augmente la souplesse de l'admission de gaz.

II. CIRCUITS ELECTRONIQUES.

Le schéma général des circuits électroniques est représenté sur la fig. 1. On distingue :

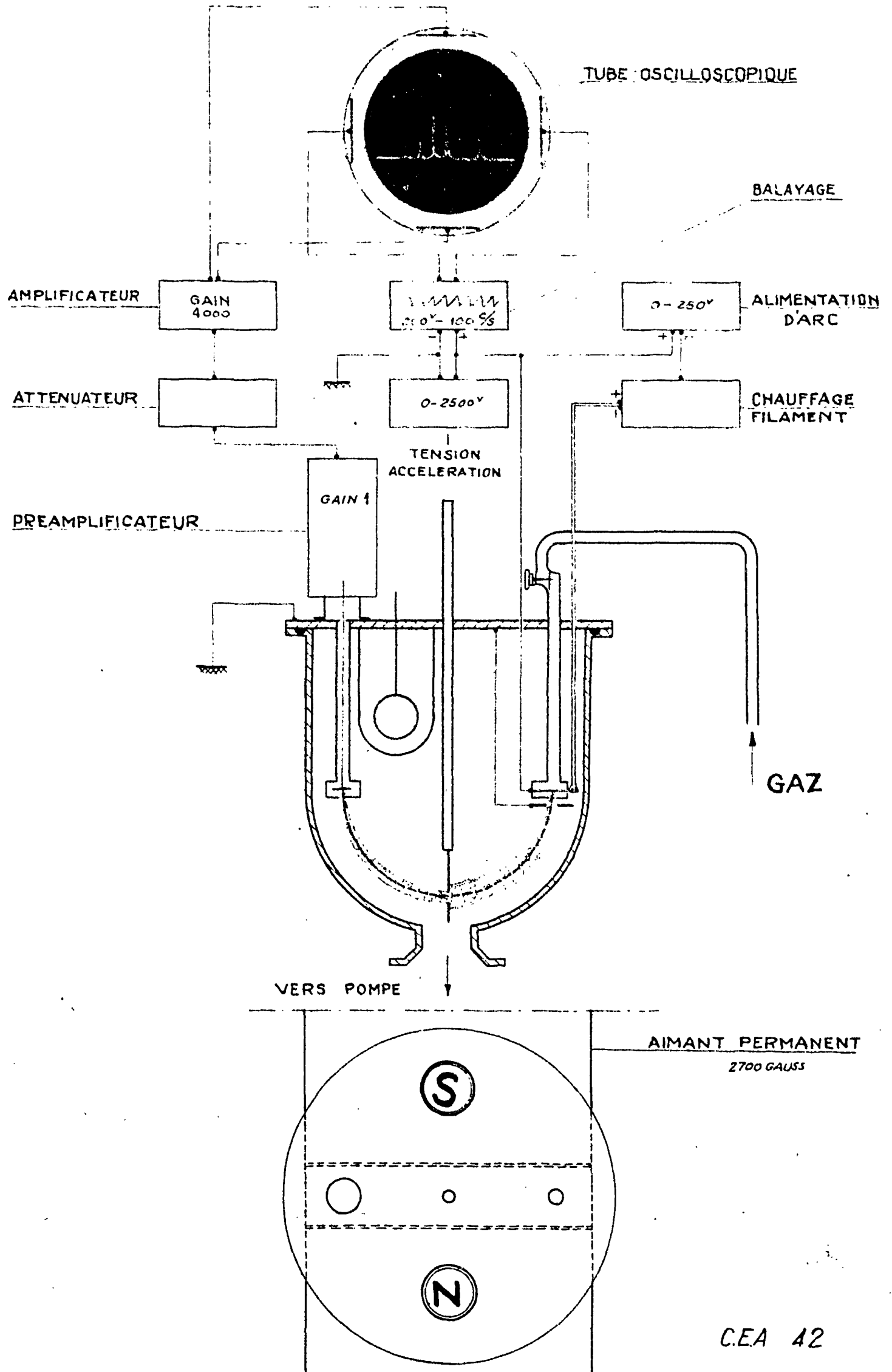
- 1) Une alimentation pour le chauffage du filament ;
- 2) une alimentation de la source d'ions ;
- 3) une alimentation haute tension fournissant la composante continue de la tension accélératrice des ions ;
- 4) un système de balayage linéaire fournissant la composante périodique de la tension accélératrice des ions :
- 5) une chaîne d'amplification.

Les différentes alimentations sont de type classique et non réglées ; elles sont cependant réglables séparément, et l'on peut faire varier de façon continue de zéro à leur valeur maximum la tension d'extraction et le courant du faisceau électronique de la source d'ions.

L'alimentation d'arc est un redresseur monoplaque fournissant une tension filtrée variable de 0 à 250 volts. Le filament est alimenté en continu par des batteries.

L'alimentation haute tension d'accélération des ions est un redresseur monoplaque fournissant une tension filtrée de 2700 volts. Un jeu de résistances montées sur un contacteur, et un potentiomètre, permettant de porter la source du spectrographe à

SPECTROMETRE DE MASSE (Schéma Général)



une tension dont la composante continue varie de 0 à 2700 volts, ce qui permet d'observer les masses à partir de l'hélium. De plus, on opère sans avoir à charger ou décharger les condensateurs de filtrage: de la sorte, aucune constante de temps n'introduit de trainage de l'image lorsqu'on veut faire défiler sur l'écran de l'oscillographe les différentes masses du spectre examiné.

Une résistance série d'un mégohm à la sortie de cette alimentation permet d'éviter qu'elle ne constitue une charge appréciable pour le système de balayage connecté en parallèle et qu'elle ne déforme le signal périodique appliqué à la source.

Le système de balayage qui fournit une composante en dents de scie superposée au continu appliqué à la source, est une base de temps de type usuel à pentode et thyatron, suivie d'un montage cathodyne destiné à abaisser l'impédance de sortie. La fréquence de balayage choisie est 100 c/s. Le balayage est linéaire, avec temps de retour réduit à 1/100e du temps de balayage. Une première lampe cathodyne (6I5) alimente le balayage symétrique de l'oscillographe, une deuxième cathodyne (6J5) fournit au spectrographe un balayage d'amplitude réglable de 0 à 100 v, ce qui permet de faire varier l'étendue du spectre examiné; on peut ainsi, soit isoler une masse, soit étudier autour d'une masse donnée, l'ensemble du domaine des masses qui atteignent la cible lorsque la tension varie de plus ou moins 100 volts.

Les amplificateurs forment la partie essentielle de l'appareillage électronique du spectrographe. Ils amplifient les faibles courants ioniques que reçoit la cible et délivrant à leur sortie une tension qui suffit à attaquer les plaques de déviation verticale de l'oscillographe.

Le signal d'entrée se présente sous la forme d'une série d'impulsions de courant, c'est-à-dire de pics séparés par des paliers horizontaux. Pour que le spectre de masse du gaz puisse se lire correctement sur l'oscillographe, il est nécessaire que les amplificateurs ne déforment ni le front raide des pics, ni l'horizontale des paliers.

Ces conditions se traduisent par des spécifications sur la bande passante des amplificateurs, c'est-à-dire sur les fréquences minima et maxima qu'ils permettent d'amplifier sans affaiblissement supérieur à 3 décibels. Comme, d'autre part, les courants ioniques à amplifier sont extrêmement faibles, il est nécessaire que les amplificateurs soient sensibles. Leur sensibilité est limitée par les différentes causes qui constituent le bruit de fond : une condition essentielle à l'observation des masses dont la concentration est faible est la réduction de ce bruit de fond.

Il est nécessaire aussi, pour la détermination des proportions de masses de concentration différente, qu'une partie au moins de la chaîne d'amplificateurs ait une réponse linéaire en fonction de la tension, c'est-à-dire fournisse une tension de sor-

tie strictement proportionnelle aux courants d'ions recueillis sur la cible.

Enfin, l'observation du spectre sera facilitée par l'absence de toute microphonie et de tout ronflement parasite, qui se traduiraient par un sautellement désagréable de la figure tracée sur l'écran de l'oscillographe.

Les amplificateurs répondent à ces exigences ; ils sont constitués par un préamplificateur à contre-réaction totale de gain unité en tension, avec une résistance d'entrée de 1000 M Ω . Le circuit de contre-réaction qui assure la linéarité de la réponse avec la tension d'entrée permet également, associé à une disposition particulière du circuit d'entrée, l'amplification sans affaiblissement des fréquences de quelques cycles à quelques milliers de cycles, ce qui répond aux exigences citées ci-dessus.

La forte valeur de la résistance employée, associée au montage à contre-réaction permet l'accroissement du rapport signal-bruit (mesuré en courant).

L'appareil est antimicrophonique, et la tension développée sur son circuit d'entrée est suffisante pour que le ronflement, qui peut s'introduire malgré les blindages en quelques points de la chaîne d'amplification, soit bien inférieur au niveau du signal. Il est cependant nécessaire de redresser et filtrer soigneusement le courant de chauffage des lampes du préamplificateur et de la première lampe de l'amplificateur.

A la suite du préampli se trouve un atténuateur formé d'un potentiomètre et d'un contacteur associé à une série de résistances. L'ensemble permet d'atténuer la tension de sortie du préampli dans le rapport de 1 à 10000. Dans ces conditions, on peut ramener à une valeur constante la tension de crête des impulsions avant leur passage dans l'amplificateur. La linéarité de celui-ci n'importe donc plus : de type tout à fait classique, il comporte 3 étages de tension sans contre-réaction. Son gain est 4.000. Signalons seulement qu'on a réduit dans la mesure du possible le nombre des capacités de liaison, afin d'abaisser vers les basses fréquences la limite inférieure de la bande passante et de permettre le passage sans déformation des paliers entre pics. La tension de sortie de l'ampli attaque les plaques verticales de l'oscillographe et un voltmètre de crête qui sert d'appareil de comparaison. Ampli et préampli sont montés avec des éléments miniatures ce qui a considérablement réduit l'encombrement de l'ensemble (voir photo).

La chaîne amplificatrice transforme un courant de 10^{-11} ampères en une tension de 40 volts.

Le bruit de fond exprimé en courant a une valeur efficace de 10^{-12} ampères.

III. MODE OPERATOIRE.

L'appareil étant mis sous vide, on admet le gaz à analyser dans la source d'ions et on règle son débit, contrôle par la jauge Philips. On allume le filament et on établit les tensions. La gamme de masse couverte est de 4 à 100 environ, mais le fonctionnement n'est parfaitement satisfaisant que jusqu'à la masse 70 environ, car pour les masses plus élevées la tension d'extraction est trop faible.

En réglant séparément, ainsi qu'on l'a vu, la tension moyenne et l'importance du balayage, on peut à volonté explorer tel domaine de masses que l'on désire, et le nombre de masses que l'on veut observer simultanément.

La mesure de la grandeur d'un signal se fait en isolant ce signal sur l'écran et en ramenant l'indication du voltmètre de crête à une valeur donnée et toujours la même au moyen de l'atténuateur. La mesure proprement dite de la composition d'un mélange ne peut se faire que par comparaison avec des mélanges de même nature et de composition centésimale connue.

Il faut, naturellement, se placer dans des conditions aussi bien définies que possible (débit de filament, tension d'accélération des électrons, pression). Encore convient-il de ne pas se fier à l'indication de la jauge Philips en tant que mesure absolue du débit, celle-ci dépendant, à pression donnée, de la composition du mélange. On ne peut pas non plus changer le filament entre les deux opérations que constituent le tarage avec un gaz de composition connue

et l'analyse proprement dite, car nous ne pouvons pas mesurer directement le courant d'électrons utiles, mais seulement l'émission totale du filament, et ces deux courants ne sont dans un rapport constant que pour un filament donné.

Nous n'avons pas entrepris l'étude des performances pratiques de cet appareil. D'une part, la mise au point du tube n'était pas jusqu'à ces derniers temps assez bonne, d'autre part, un perfectionnement des circuits d'amplification est à l'étude et doit fournir un gain substantiel en sensibilité. Nous attendons que ce perfectionnement soit apporté à l'appareil pour définir les conditions d'emploi et mesurer ses possibilités pratiques.

IV. R E S U L T A T S de l ' E T U D E de la M I S E au P O I N T
du T U B E .

Nous avons quelquefois été gênés par les remontées d'huile de la pompe à condensation, surtout quand cette huile est un peu usée. La pollution des parois entraîne leur charge sous l'action de bombardement ionique et un fonctionnement défectueux de tout le tube. Il serait donc avantageux d'opérer avec des pompes à vapeur de mercure, même si ceci n'avait comme utilité que de s'imposer de travailler avec un piège garni d'azote liquide (on peut à la rigueur s'en dispenser avec les pompes à huile).

Malgré les précautions prises, le maniement des différents réglages est assez peu commode. Un inconvénient assez grave et irrémédiable sur ce modèle d'appareil est la proximité du filament et de la masse. Il s'ensuit que quand la tension d'accélération est élevée (faibles masses), la masse du tube joue le rôle de grille et bloque l'émission. Pour la rétablir, on doit élever la tension d'accélération des électrons plus qu'il n'est souhaitable.

Un dernier point important est l'influence du champ magnétique principal sur le fonctionnement de la source. Quand on essaie de pousser le filament pour obtenir des signaux plus grands, on rend la source chromatique, au point que l'on peut altérer la résolution. Un champ de 2700 Oerstedt est manifestement trop fort pour une source d'analyse, et il n'y a pas de solution simple pour y porter remède.

Pour ces raisons et quelques autres encore, il nous semble avantageux, si l'étude doit être poursuivie, d'expérimenter les possibilités de la déflexion par secteur, ou une solution mixte dans laquelle la source est à l'extérieur du champ. Dans ce dernier cas, nous pensons qu'il sera relativement aisé de réaliser un tube ne comportant plus aucun réglage interne, la mise au point portant uniquement sur l'aimant extérieur.

L'emploi d'un écran oscilloscopique s'est révélé extrêmement commode pour les mesures. Il permet en effet d'avoir très rapidement une vue panoramique de tout le spectre, et, dans la plupart des cas, de repérer une masse quelconque sans faire la moindre lecture de tension (en interpolant à partir de signaux caractéristiques, résiduels ou non).

L'appareil sous sa forme actuelle est peu maniable, et nous envisagerions volontiers, pour une autre réalisation, de séparer mécaniquement l'ensemble des circuits du reste de l'installation.

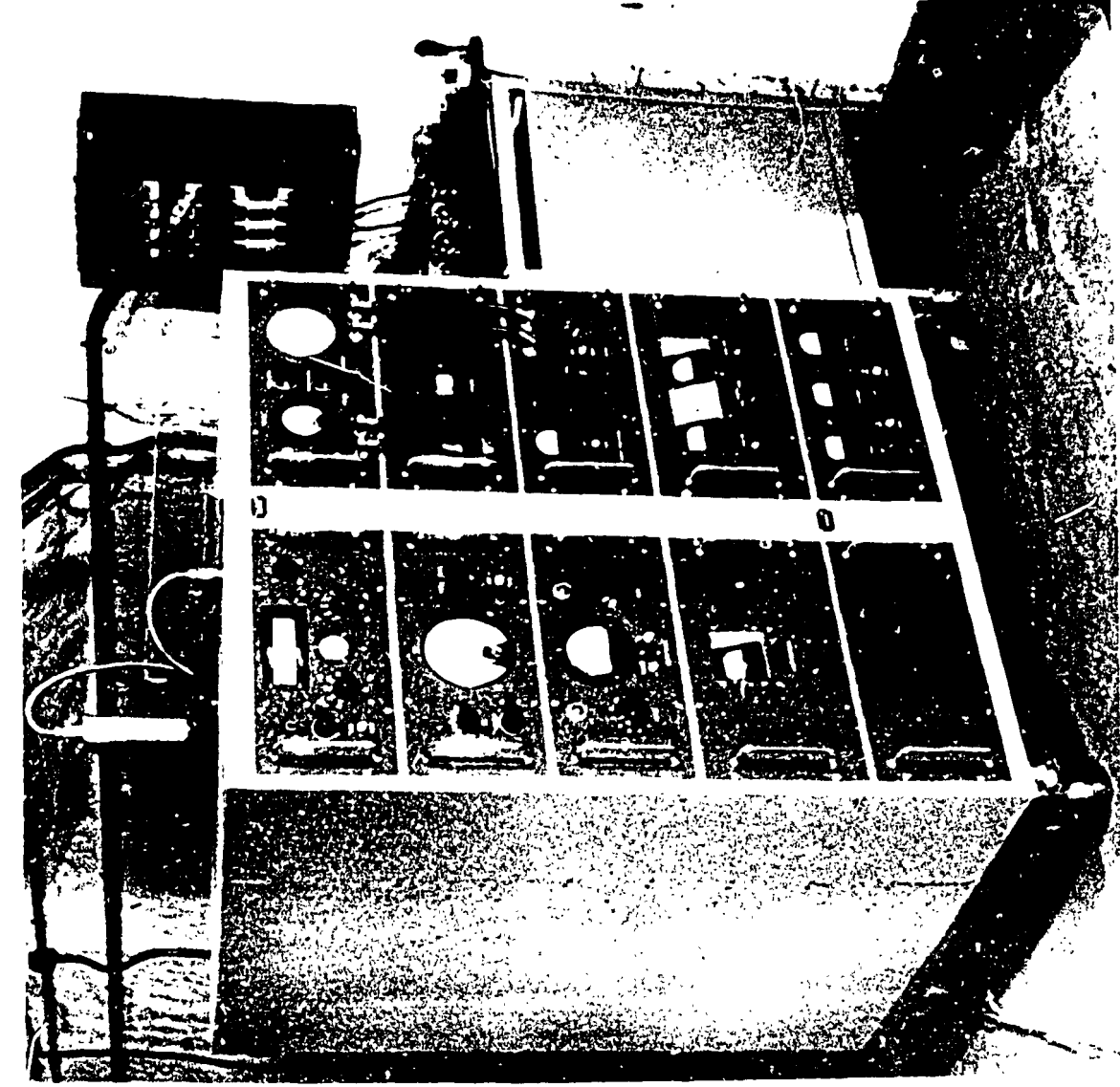
C O N C L U S I O N .

Nous pensons que ce travail nous a familiarisés avec la technique de la spectrométrie de masse, et que les études qui suivront seront considérablement écourtées et mieux conduites.

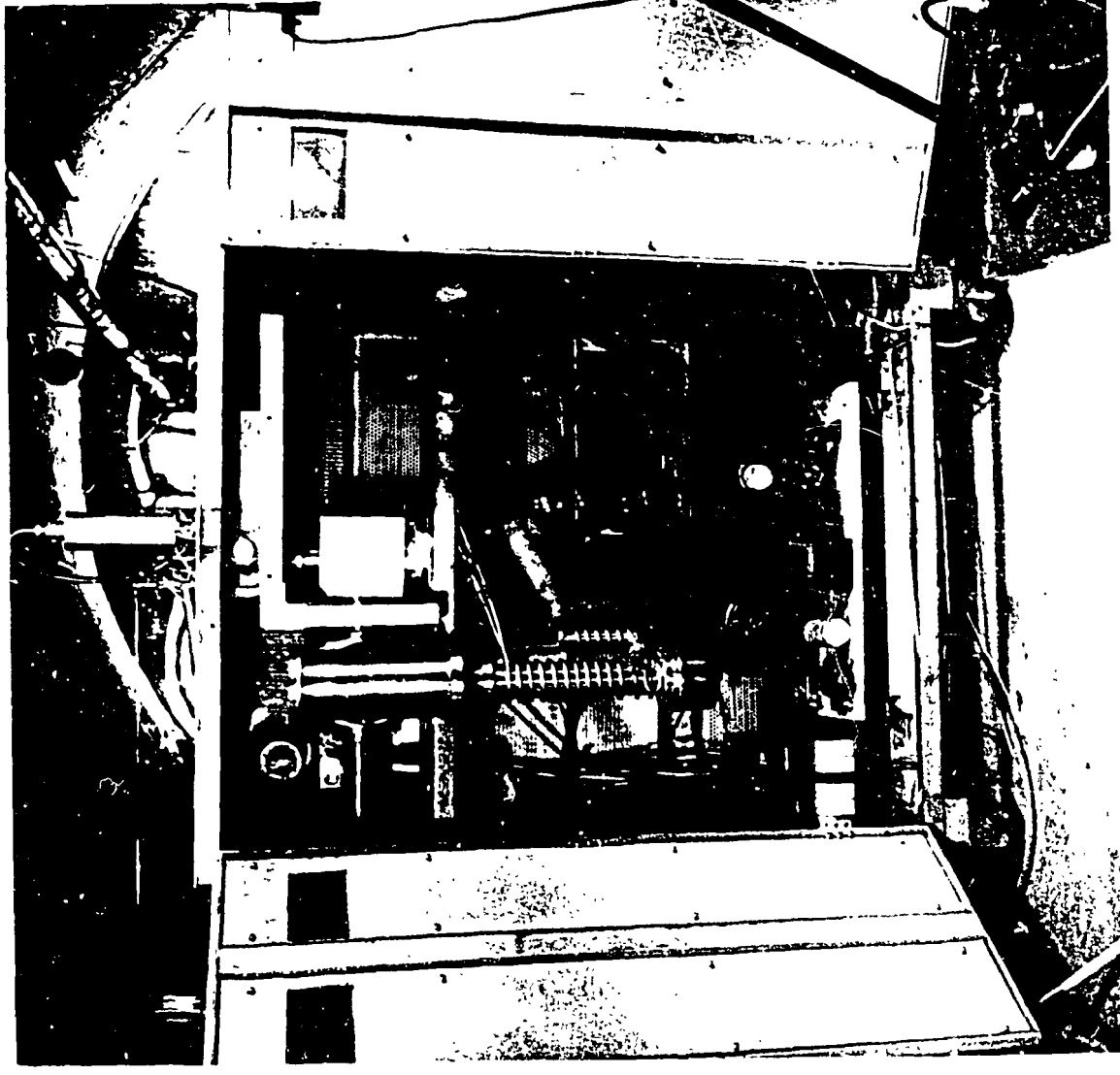
Sous sa forme actuelle, notre spectromètre de masse a déjà eu des applications pratiques. A l'Exposition de la Sorbonne, des spectateurs nous ont demandé d'analyser un échantillon de gaz de haut-fourneau qu'ils avaient apporté. Nous avons fait l'analyse sur place et avons pu notamment conclure à l'absence de méthane. A l'Exposition de Radio-électricité, nous avons fait, dans les mêmes conditions, des analyses de gaz rares. Il est certain que les modifications que nous envisageons élargiront considérablement le champ des applications pratiques.

Nous nous sommes heurtés, au cours de cette étude, à des difficultés nombreuses et variées. Nous pensons que les enseignements que nous en avons retirés nous ont permis de comprendre dans leur ensemble les phénomènes physiques principaux intervenant dans la spectrométrie de masse. Les problèmes restant à résoudre sont à notre avis des problèmes de technique.

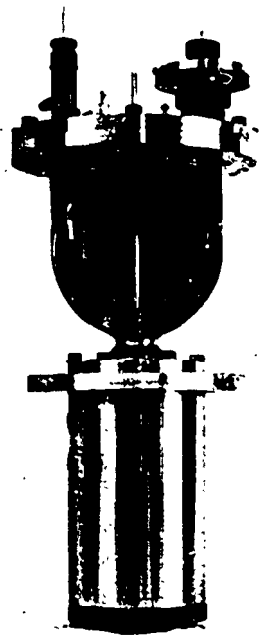
ENSEMBLE DE L'APPAREIL



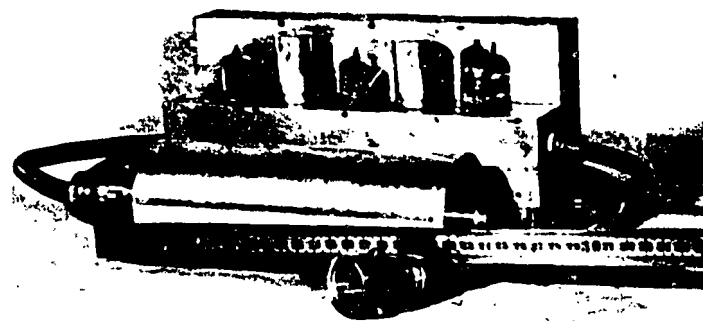
Vue avant



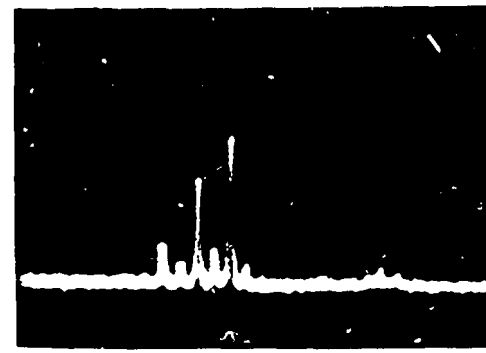
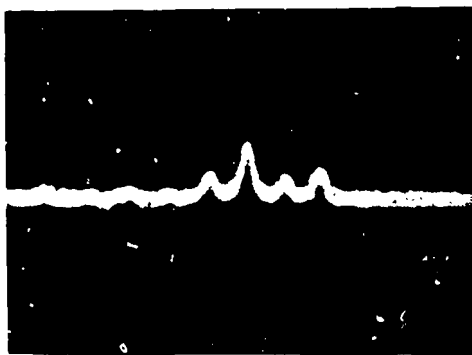
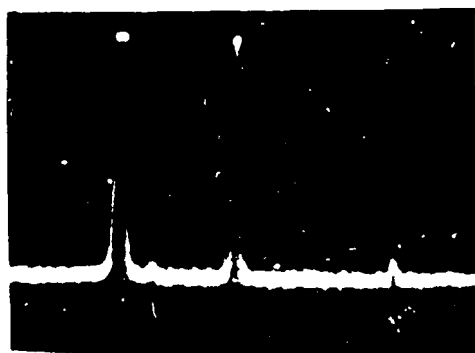
Vue arriere



Tube et électrodes



Préamplificateur et amplificateur



Spectre de l'air atmosphérique Spectre du butane (Groupe en C4) Spectre du butane (Groupe en C3)