LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE A ÉTINCELLES

Par R. BOURGUILLOT, A. CORNU et R. STEFANI,

Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Département de Physico-Chimie, B.P. n° 269, 38-Grenoble.

Résumé. — La source à étincelles a donné à la spectrométrie de masse une place de choix dans le domaine de l'analyse des solides minéraux purs.

En une seule opération, elle fournit le registre complet de toutes les traces présentes, prévues ou non.

La limite de détection, qui atteint dans les cas favorables quelque 10^{-8} , se situe toujours au-dessous de 10^{-6} .

Enfin, sans étalon, les résultats peuvent être assurés à un facteur trois près.

En revanche, la reproductibilité de l'analyse est principalement limitée par les hétérogénéités de l'échantillon, dont moins d'un milligramme est consommé. De plus, l'exploitation photométrique des spectrogrammes est une opération théoriquement complexe, et la précision des résultats dépend grandement des approximations que se permet l'analyste.

Des exemples variés montrent l'intérêt de cette méthode.

Abstract. — Spark sources permit mass spectrometry to play an important role in the analysis of inorganic solid samples.

A single operation gives an exhaustive report of all traces of impurities, expected or unexpected. The detection limit is always below 10^{-6} and in favorable cases can reach 10^{-8} . Without a standard sample, analytical results can be given within a confidence factor of three.

Reproductibility of analysis is mainly limited by sample heterogeneity, less than one milligram being consumed. Photometric treatment of spectrograms is a complex operation and the precision of results greatly depends on approximations which the analyst can make.

Various examples show the advantage of this method.

Introduction. — La source à étincelles a étendu le domaine analytique de la spectrométrie de masse à la recherche de traces dans les métaux et autres solides minéraux au niveau de la partie par million. Sous ce vocable général, on range en fait plusieurs types de sources à décharges électriques sous vide, mais nous limiterons cet exposé aux seuls appareils qui sont équipés de la source à étincelles de haute fréquence proposée par Dempster en 1936. Ces appareils sont d'ailleurs des spectrographes de masse : ils sont conçus suivant l'optique de Mattauch et Herzog qui réalise la double focalisation non en un point mais sur un plan, et ils admettent ainsi pour détecteur une plaque photographique.

1. Fonctionnement de l'appareil. — 1.A. LA SOURCE D'IONS. — Deux électrodes de petites dimensions préparées à partir de l'échantillon à analyser, et suffisamment conductrices pour permettre le passage de la décharge électrique, sont placées dans le compartiment source. Elles sont reliées aux deux bornes d'une alimentation de haute tension (10 à 80 kV) asservie à un oscillateur de fréquence 0,5 à 1 MHz. Cette alimentation discontinue fournit des trains d'étincelles de durée variable 10 à 200 microsecondes, reproduits

à une fréquence également variable (10 à 1 000 hertz), qui définissent l'intensité moyenne du courant d'ions. La tension des étincelles et leur mode de répétition sont choisis en fonction de la conductivité et de la volatilité des électrodes; ces électrodes doivent d'ailleurs être refroidies par un dispositif approprié dans le cas de matériau à bas point de fusion ou à tension de vapeur élevée. Ces conditions d'étincelage doivent assurer également un bon compromis entre l'intensité du faisceau d'ions (par suite, la durée d'une analyse) et la quantité de dépôt formé dans la source (par suite, la cadence de nettoyage des isolateurs et des fentes). Une cage métallique entourant les électrodes et reliée électriquement à l'une d'entre elles est mise au potentiel positif d'accélération de l'ordre de 20 kV. Cette cage est percée d'un petit orifice circulaire permettant l'extraction des ions et aligné sur un ensemble de deux fentes reliées à la masse dont la dernière, ou fente objet de l'optique, a une largeur voisine de 50 microns.

1.B. PROPRIÉTÉ DU FAISCEAU D'IONS. — L'étincelle de haute tension à haute fréquence fournit essentiellement des ions monochargés M^+ , avec un pourcentage variable d'ions polychargés M^{n+} , et, en proportion

FIG. 1. — Schéma de l'appareil.

beaucoup plus faible, des ions poly-atomiques ou complexes, M_n^+ et $\{MM'\}^+$. Une propriété importante de ce mode d'ionisation est sa faible sélectivité. Quelle que soit la nature du constituant principal des électrodes, les sensibilités relatives d'ionisation de tous les éléments présents sont du même ordre de grandeur. Ainsi, à mieux qu'un facteur trois près en général, le faisceau d'ions positifs sortant de la fente objet a la même composition que l'échantillon à analyser.

Cependant, la dispersion d'énergie de ces ions est notable, souvent supérieure à 2 kV. Aussi, pour que le spectre de masse soit lui-même représentatif de l'échantillon, il faut que l'optique ionique n'entraîne aucune discrimination parmi ces ions de vitesses et de masses très différentes. En particulier, la distribution énergétique des ions doit être centrée sur l'énergie de la trajectoire moyenne dans l'analyseur électrostatique.

1. C. OPTIQUE IONIQUE. — Parmi les systèmes analyseurs à double focalisation en vitesse et en direction, c'est l'optique de Mattauch et Herzog qui a été choisie (fig. 1) :

a) Son plan image permet d'enregistrer simultanément tout le spectre sur une plaque sensible, en s'affranchissant de l'émission aléatoire.

b) Grâce à l'absence d'image intermédiaire, la bande passante est sensiblement indépendante des dimensions de la fente objet; de plus, on peut placer entre les analyseurs électrostatique et magnétique un collecteur intermédiaire ou moniteur, qui fournit une mesure de la quantité totale de charges qui a pénétré dans l'analyseur magnétique pendant une exposition.

1. D. LE SPECTROGRAMME. — Les différentes espèces d'ions, focalisées en vitesse et en direction sur le plan image du spectrographe, sont dispersées suivant une loi en racine de M/n et le rapport des masses extrêmes recueillies est voisin de 36. Le domaine de masse enre-

gistré qui dépend de la tension d'accélération et de l'induction magnétique s'étend en général de la masse 7 à la masse 250, pour les nécessités de l'analyse chimique. Cependant, comme le pouvoir de résolution varie d'une extrémité à l'autre du spectre à cause des aberrations du second ordre, on peut être amené, pour séparer des doublets de faible masse, à enregistrer un second spectre plus dispersé, par exemple, de la masse 1 à la masse 30.

Ces images ioniques impressionnent la plaque sen-

FIG. 2.

sible, de type Schumann, sur laquelle, après un développement approprié (récemment amélioré par A. Cavard), elles apparaissent sous la forme d'une suite discrète de raies. La sensibilité des émulsions commerciales Ilford Q 2 ou Kodak S W R est telle que 4 000 à 5 000 ions suffisent pour créer une raie juste détectable, et elle varie assez peu avec la masse des ions pour des énergies supérieures ou égales à 26 kV (A. Cornu, Conférence de Berlin, fig. 2). La courbe de noircissement permet de mesurer des nombres d'ions dans le rapport de 1 à 100; aussi, pour disposer de raies photométrables à tous les niveaux de concentration allant de 10^{-8} à 1 en atome, il suffit d'enregistrer une quinzaine de spectres dont les expositions en progression géométrique de raison racine de 10 correspondent à des quantités de charges déposées comprises entre 10^2 et 10^{-4} nCb.

2. Exploitation des spectres. — 2.A. ANALYSE QUALITATIVE. — L'analyse qualitative consiste à identifier les éléments d'après leur cortège isotopique, l'étalonnage du spectrogramme s'effectuant à partir de quelques raies connues, compte tenu de la loi de dispersion en $\sqrt{M/n}$. Prenons l'exemple d'un spectre de cuivre. Outre les raies des isotopes 63 et 65 du cuivre, visibles à toutes les expositions, on observe les raies du chrome (50, 52, 53 et 54), du manganèse 55 et du fer 54, 56, 57 et 58. On notera aussi à 53,5 et 54,5 les ions à deux charges des isotopes 107 et 109 de l'argent, ainsi qu'à 60,5 et 61,5 les ions à deux charges des isotopes 121 et 123 de l'antimoine. On a ainsi identifié, sans ambiguïté, cinq impuretés du cuivre.

Dans certains cas, les risques d'interférences particulièrement avec les ions d'association MO^+ et MOH^+ rendent délicate l'attribution de raies à un élément déterminé, si les ions polychargés ne sont pas observables. En effet, il est très rare qu'une détermination de masse par la méthode du doublet permette de lever l'ambiguïté, car la résolution est insuffisante (dans un acier au cobalt, la raie 75 peut appartenir aussi bien à l'arsenic mono-isotopique qu'à l'ion CoO^+).

En général, cette analyse qualitative est complétée par une estimation visuelle des teneurs; pour cela, on fait le rapport des expositions pour lesquelles une raie de la matrice et une raie de l'impureté ont même noircissement, par exemple sont juste détectables.

2.B. ANALYSE QUANTITATIVE. — L'analyse quantitative nécessite une exploitation photométrique complexe du spectrogramme et un étalonnage préalable sur un matériau identique dont les teneurs en impuretés sont connues. Une telle analyse est rarement menée jusqu'au bout. Il est extrêmement rare de disposer d'étalons pour les matériaux nucléaires ou les semiconducteurs dont les impuretés ne sont pas connues, et la faible sélectivité du spectromètre de masse à étincelles donne beaucoup d'intérêt aux seules déterminations semi-quantitatives sans étalon.

L'exploitation photométrique du spectre doit per-

mettre la détermination du nombre d'ions responsables de chaque raie utile à l'analyse. Elle comprend :

Le tracé de la courbe sensitométrique (fig. 3) reliant le noircissement à la densité d'ions correspondant à l'élément de surface analysé par le photomètre.

FIG. 3. — Courbe de calibrage.

L'enregistrement photométrique des profils de raies. La transformation des profils en densité d'ions. La mesure de leur surface, compte tenu d'une éventuelle correction de fond.

Les deux dernières opérations demandent un temps très long ou un appareillage coûteux (comme le sélecteur 400 canaux proposé par D. Ruquet et J. Pellet). C'est pourquoi l'on se contente souvent de mesurer la hauteur de raie, et l'on caractérise le profil supposé triangulaire par sa largeur à mi-hauteur en densité d'ions.

Évidemment, il faut ajouter aux ions à une charge la contribution des ions à deux charges lorsqu'elle

FIG. 4.

n'est pas négligeable. Ainsi, à toutes les expositions donnant des raies photométrables, on fait correspondre à chaque isotope une intensité vraie proportionnelle au nombre d'ions à une et deux charges ayant créé les raies. La teneur apparente d'un élément en partie pour 10^6 atomes de l'élément principal ou matrice est obtenue en faisant le rapport des expositions pour lesquelles les isotopes d'abondances respectives A_M et A_I ont le même niveau d'intensité vraie :

$$T_{\text{ppm at.}} = 10^6 \cdot \frac{e_M}{e_I} \cdot \frac{A_M}{A_I}.$$

Le calcul peut s'effectuer numériquement ou graphiquement par exemple à l'aide du célidomètre de A. Cornu (fig. 4).

2. C. PRÉCISIONS DE LA MÉTHODE. — La reproductibilité des résultats dépend évidemment des approximations que se permet l'analyste dans l'exploitation des spectrogrammes. D'autres causes sont en général responsables d'une mauvaise reproductibilité, la première est l'hétérogénéité du matériau dont on consomme seulement un milligramme pour une limite de détection de 10^{-2} ppm. La seconde, plus mal connue, est la discrimination possible du spectrographe qui ne transmet qu'une fraction du faisceau d'ions. En géné-

ral, on peut attendre une reproductibilité de 5 à 20 %.

La limite de détection, qui est de 10^8 en analyse courante, peut être augmentée par la présence d'un fond secondaire, mais un traitement proposé par A. Cavard permet de réduire l'intensité de ce fond (fig. 5). Les raies d'interférence déjà signalées sont aussi une cause générale d'augmentation de la limite de détection.

3. Applications. — Outre les métaux et semi-conducteurs, les poudres non conductrices comme les oxydes ou les prélèvements de roches sont justiciables de la spectrométrie de masse à étincelles. Dans le dernier cas, la poudre est pastillée avec un liant conducteur de haute pureté, graphite, argent, or. Des montages spéciaux permettent également l'étincelage de matériaux isolants massifs, naturels ou synthétiques (diamant, saphir, rubis...) ou vitreux (verres, silice, tectites). L'étincelage de petits cristaux de rubis sertis dans des fils d'or, suivant un montage réalisé au laboratoire, par M. Brun, a permis une analyse complète (voir *Chimie analyt.*, 1966, vol. 48, n° 5).

Le domaine de masse enregistré s'étendant de la masse 1 à la masse 250, on est tenté de demander à la spectrométrie de masse à étincelles le dosage de toutes les impuretés prévues ou non dans un échantillon donné, y compris le carbone et les gaz, azote, oxygène, hydrogène. Dans ce dernier cas, il faut s'affranchir des pollutions superficielles (eau, hydrocarbures, gaz adsorbés), par l'étuvage de la source suivi d'un pré-étincelage énergétique et l'enregistrement des expositions en commençant par la plus forte (fig. 6). Dans

FIG. 5. — Comparaison de spectres de silicium avec et sans le traitement de A. Cavard.

FIG. 6. — Teneur en oxygène d'un échantillon d'or.

des échantillons d'aluminium ou de silicium, on a pu détecter jusqu'à moins d'une ppm atomique d'oxygène ou de carbone et quelques dixièmes de ppm d'azote ou d'hydrogène, mais l'on ne connaît malheureusement

pas le résiduel des spectromètres. Les résultats de dosage d'oxygène dans le silicium recourent de façon très satisfaisante les données d'autres méthodes.

Conclusion. — La spectrographie de masse à étincelles, qui rend déjà de grands services dans l'analyse des matériaux purs, peut prendre une place plus importante si elle sait allier à sa généralité et à sa sensibilité les qualités de reproductibilité et de justesse.

L'augmentation du potentiel d'accélération des appareils jusqu'à 25, 30 ou 35 kV, demandée par A. Cornu à Berlin, devrait assurer une transmission

sans discrimination, une meilleure résolution et une utilisation plus quantitative des émulsions photographiques.

Il est possible également que les progrès de l'électronique rapide permettent de remplacer dans certains cas l'enregistrement photographique par la détection électrique, permettant l'analyse très rapide de certaines impuretés.

Enfin, il serait souhaitable de développer un type de source non sélective, permettant d'étinceler aussi facilement les échantillons isolants que les conducteurs dans des conditions d'excitation très voisines.