

Analyseur de masse quadripolaire

1 Introduction

Un spectromètre de masse est un appareil capable d'ioniser des molécules puis de trier les ions ainsi produits selon la valeur du rapport masse/charge et enfin de détecter ces ions [1, 2, 3, 4].

Parmi les applications du spectromètre de masse, on peut citer :

- la mesure des masses atomiques ou moléculaires ;
- l'analyse de mélanges, le dosage isotopique ;
- la détermination de structures moléculaires ;
- la datation et la détermination de paléotempératures ;
- la mesure de potentiels d'ionisation et d'affinités électroniques ;
- la surveillance de procédés industriels ;
- la surveillance de l'environnement ;
- la détection de l'adultération des vins et d'autres produits organiques ;
- le diagnostic médical (analyse de l'haleine).

L'analyseur de masse constitue le cœur du spectromètre. Les premiers appareils utilisaient des analyseurs magnétiques ou électrostatiques dont le fonctionnement est assez facile à comprendre.

Nous vous proposons dans ce projet d'étudier, par simulation numérique, le fonctionnement de l'analyseur quadripolaire, un dispositif compact et efficace que l'on rencontre dans beaucoup de spectromètres dédiés aux analyses de routine.

2 La source d'ions

La figure 1 montre un schéma simplifié d'une source d'ions fonctionnant par impact électronique. Une microfuite laisse entrer les molécules à analyser dans la chambre d'ionisation ; le jet moléculaire ainsi formé rencontre un faisceau d'électrons, accélérés sous quelques dizaines de volts. Les collisions électron-molécule créent des ions moléculaires et des fragments ionisés. Ces espèces sont attirées hors de la chambre par une électrode chargée négativement. Elles sont ensuite focalisées en un faisceau cylindrique et accélérées. Les ions passent alors dans l'analyseur.

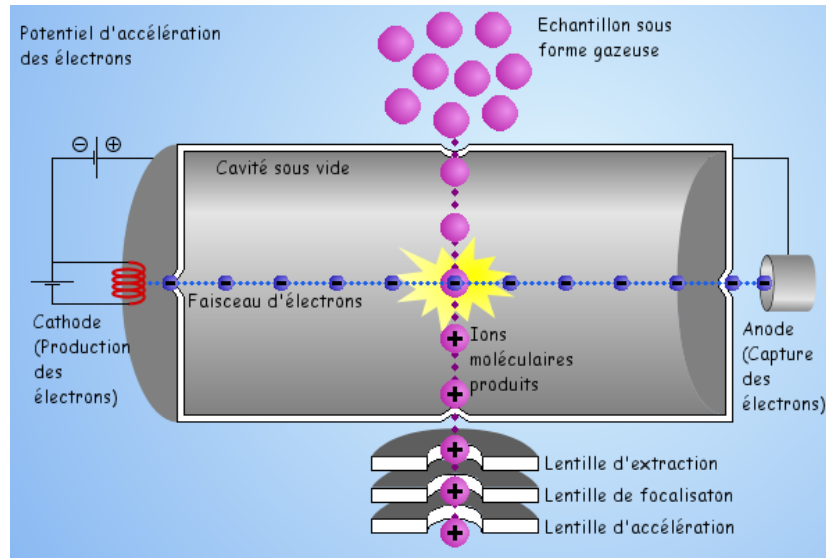


FIGURE 1 – Schéma d'une source d'ions

[Image de Gbdivers, [GFDL](#) ou [CC BY-SA 3.0](#), via [Wikimedia Commons](#)]

3 L'analyseur quadripolaire

Ce dispositif, représenté en perspective sur la figure 2 et en coupe sur la figure 3, est constitué de quatre tiges métalliques parallèles. L'axe Oz est perpendiculaire au plan de la figure. Les deux tiges situées dans le plan xOz sont portées au potentiel $\mathcal{V}_x = U + V_0 \cos \omega t$ alors que l'autre paire est au potentiel $\mathcal{V}_y = -U - V_0 \cos \omega t$. Dans l'espace entre les électrodes règne un potentiel électrique $\mathcal{V}(x, y, t)$. Un ion de charge $|q_e|$ subit une force $\mathcal{F}(x, y, t) = -q_e \nabla \mathcal{V}(x, y, t)$. La composante selon Oz du champ électrique est nulle (à part des effets de bord que nous négligerons) et la composante z de la vitesse de l'ion reste constante.

Nous allons voir que deux types de trajectoire ionique sont possibles : une trajectoire dite « stable » oscillant autour de l'axe de l'analyseur et une trajectoire « instable » qui s'écarte rapidement de l'axe. Une trajectoire ne sera stable que pour certaines combinaisons des paramètres m (masse de l'ion), U , V_0 et ω . Les ions qui ont suivi une trajectoire stable arrivent sur le détecteur et engendrent un courant électrique qui constituera le signal du spectromètre. Les ions qui parcourent une trajectoire instable sont perdus.

4 Équations du mouvement

4.1 Potentiel électrique

On note r_0 la plus courte distance entre chaque électrode et l'axe de symétrie Oz (figure 3). Le potentiel électrique entre les électrodes obéit à l'équation de Laplace : $\nabla^2 \mathcal{V} = 0$. Comme on ne sait pas résoudre cette équation, on se donne une solution plausible et de forme très simple ; on s'assure ensuite qu'elle respecte approximativement les conditions aux limites.

Vérifier que $\mathcal{V} \equiv K(x^2 - y^2)$ vérifie l'équation de Laplace si K est indépendant de x et de y . Quelle est la forme des équipotentielles ? Écrire les conditions aux limites aux points $(\pm r_0, 0)$ et $(0, \pm r_0)$ et en déduire l'expression de K . On admet que la fonction $\mathcal{V}$ ainsi déterminée est suffisamment exacte, bien que les électrodes ne coïncident pas exactement avec les équipotentielles qui viennent d'être calculées.

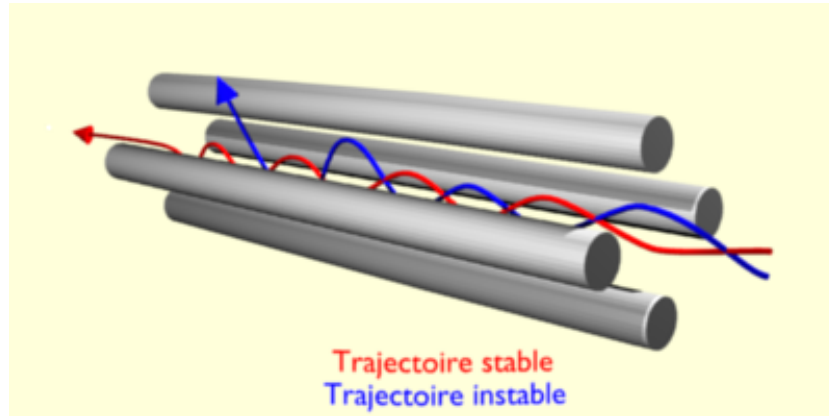


FIGURE 2 – Trajectoires dans l'analyseur quadripolaire
 [Image d'Elisemariou, retravaillée par Gbdivers, [GFDL](#), [CC-BY-SA-3.0](#)
 ou [CC BY-SA 2.5-2.0-1.0](#), via [Wikimedia Commons](#)]

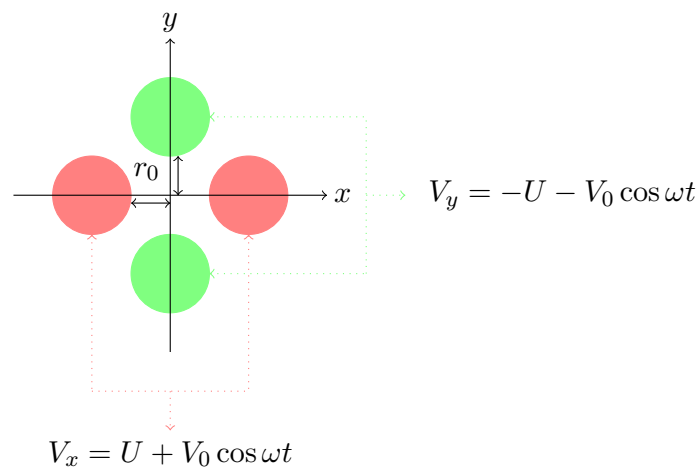


FIGURE 3 – Vue en coupe de l'analyseur

4.2 Forces électrostatiques

Déterminer le champ électrique entre les électrodes puis la force qui s'exerce sur un ion de charge $|q_e|$. En déduire les équations du mouvement. Pour pouvoir manipuler des grandeurs presque sans dimension et retrouver une équation différentielle classique, on fait les changements de variable et de paramètres suivants :

$$\tau = \omega t/2 \quad ; \quad \alpha = \frac{8q_e U}{r_0^2 m \omega^2} \quad ; \quad q = \frac{4q_e V_0}{r_0^2 m \omega^2}.$$

Vérifier que les mouvements selon x et selon y sont régis par les équations différentielles

$$\begin{cases} \ddot{x} = -(\alpha + 2q \cos 2\tau)x, \\ \ddot{y} = (\alpha + 2q \cos 2\tau)y, \end{cases}$$

où les points indiquent une dérivation par rapport à τ .

On reconnaît les formes classiques de l'équation différentielle de Mathieu¹. Selon les valeurs de q et de α , l'équation admet des solutions qui sont soit bornées et souvent périodiques (correspondant aux trajectoires stables) soit non bornées (les trajectoires instables) [5, 6, 7].

5 Simulation

Nous vous proposons de résoudre numériquement les équations du mouvement. Nous utiliserons les valeurs numériques fournies par Henchman et Steel [8, 9] qui ont construit un spectromètre de masse quadripolaire utilisable en travaux pratiques et étudié en détail son fonctionnement.

Le quadripôle a une longueur de 0,11 m et les électrodes cylindriques ont un diamètre de 0,063 m. r_0 , la distance minimale qui sépare une électrode de l'axe de symétrie, vaut 0,026 m. Avant de pénétrer dans le filtre quadripolaire, les ions sont accélérés par une tension de 20 V, si bien qu'un ion de masse 200 u (1 u = une unité de masse atomique $\cong 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg) parcourt le filtre en environ 25 μ s. Quel sera le temps de vol d'un ion de masse unité ?

Pour analyser le fonctionnement du filtre, on peut s'appuyer sur les résultats théoriques concernant les fonctions de Mathieu ou sur un calcul numérique. Nous nous intéressons essentiellement à cette seconde démarche.

Écrire un programme pour résoudre les équations du mouvement à l'aide d'un algorithme d'ordre 4 et pour afficher les fonctions $x(\tau), y(\tau)$. Les conditions initiales peuvent être $x_0 = y_0 \cong 0,001$ m et $\dot{x}_0 = \dot{y}_0 = 0$. La figure 4 montre le résultat d'un tel calcul.

5.1 Ions de même masse

Examinons d'abord le comportement d'ions de même nature. Nous choisissons $m = 199$ u, $\omega = 14,2 \cdot 10^6$ rad/s et $U = 33$ V. Le réglage du filtre peut être représenté par un point figuratif dans un plan de coordonnées V_0, U (voir figure 5). Tracer les trajectoires pour diverses valeurs de V_0 , par exemple 0 V (A), 305 V (B), 310 V (C), 580 V (D) et 585 V (E).

Vérifier que les points A, B, C et D correspondent à des mouvements bornés selon Ox , alors que les points C, D et E représentent des trajectoires bornées selon Oy . Pour quelle(s) valeur(s) de V_0 l'ion traverse-t-il le filtre sans encombre ?

1. Émile Léonard Mathieu. Metz 1835–Nancy 1890

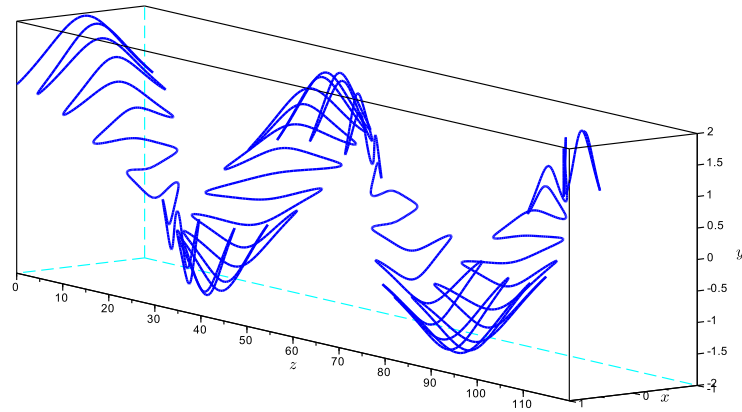


FIGURE 4 – Une trajectoire calculée. Les cotes sont indiquées en mm.
Le temps est proportionnel à la cote z .

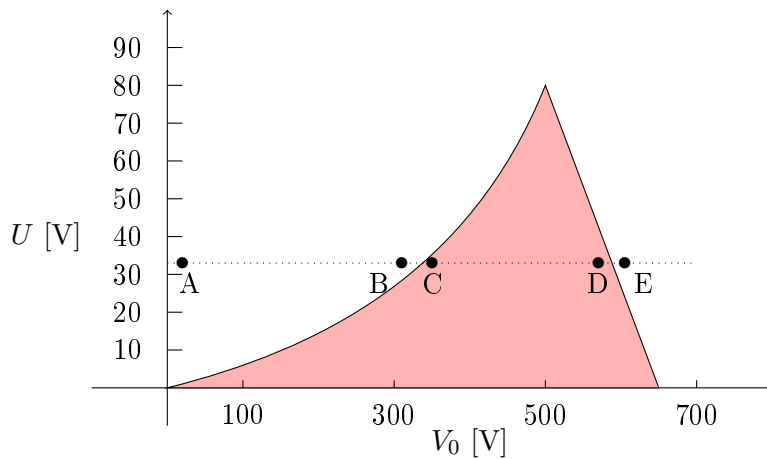


FIGURE 5 – Un diagramme de stabilité

En procédant de même pour différentes valeurs de U , on peut se convaincre que seuls les points situés à l'intérieur du triangle curviligne rose de la figure 5 correspondent à une configuration passant du filtre. *Remarque : les frontières de cette région, déterminées par le calcul numérique, peuvent dépendre légèrement de l'ordre de l'algorithme et du pas d'intégration.*

5.2 Ions de masses différentes

Pour analyser les cas où le faisceau d'ions contient des particules de masses différentes, il est commode de raisonner à l'aide des variables sans dimension q et α (figure 6). Comme ces paramètres sont proportionnels aux variables précédentes U et V_0 , nous allons utiliser une figure identique à la précédente, à un changement d'échelle près.

La théorie des fonctions de Mathieu indique que le sommet du triangle curviligne qui délimite la zone de stabilité a pour coordonnées $(0,706; 0,237)$; de même, le point extrême de cette région sur l'axe horizontal est à l'abscisse 0,91.

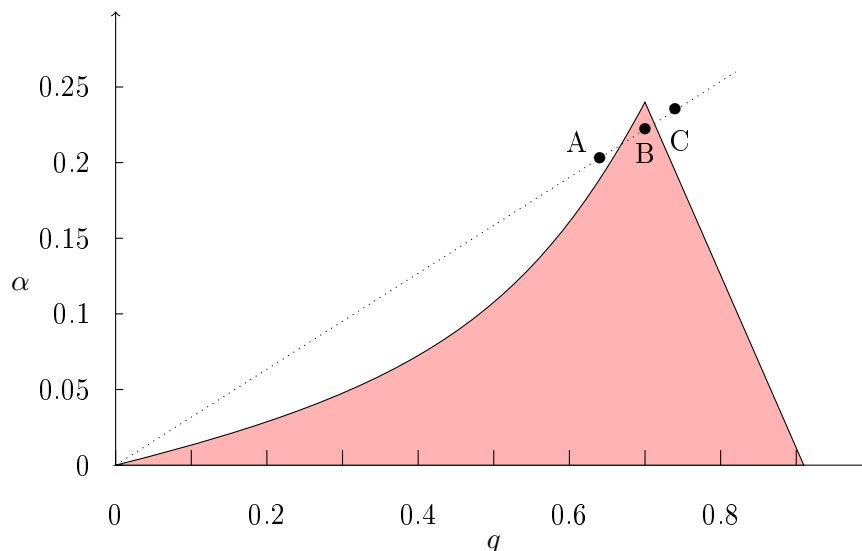


FIGURE 6 – Le diagramme de stabilité généralisé

Montrer que pour des valeurs de U et V_0 données, les points figuratifs des trajectoires d'ions de masses (plus précisément de rapports masse/charge) différentes se trouvent sur une droite dont on précisera les caractéristiques. On suppose que le point B (voir la figure 6) de coordonnées $(0,706; 0,233)$ correspond à une trajectoire stable de l'ion de masse m . Placer sur la figure les points figuratifs des ions de masse $m \pm 1$.

On choisit les valeurs $U = 82$ V, $V_0 = 497$ V, $\omega = 14,2 \cdot 10^6$ rad/s et $m = 197, 200$ et 202 u. Vérifier, par la simulation, que ces trois masses sont bien séparées par le filtre. Estimer le pouvoir de résolution défini comme le rapport $m/\Delta m$, si Δm est la plus petite différence de masse possible entre une trajectoire stable et une trajectoire instable. Comment varie ce pouvoir de résolution avec le paramètre α ?

Comment doit-on faire varier U et V_0 pour obtenir un spectre de masse, c'est-à-dire pour focaliser successivement tous les ions produits par la source sur le détecteur, en ordre de masse croissante ?

Références

- [1] O. LAPRÉVOTE : Cours de spectrométrie de masse. <http://www.icsn.cnrs-gif.fr/spip.php?article93>.
- [2] G. GOMEZ : Spectrométrie de masse, principe et rudiments. <http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/SPECTREDEMASSE.html>.
- [3] M. MAGNIEZ : La spectrométrie de masse. <http://www.technobio.fr/article-la-spectrometrie-de-masse-51092779.html>.
- [4] J.Y. Le BIHAN : Spectrométrie de masse. <http://jfflemen.iutlan.univ-rennes1.fr/CHIMIE/SPECMAS/specmas1.htm>.
- [5] G. WOLF : Mathieu Functions and Hill's Equation. In *NIST Digital Library of Mathematical Functions*. National Institute of Standards and Technology, 2013. <http://dlmf.nist.gov/28>. Online companion to [10].

- [6] J.C. GUTIÉRREZ-VEGAA, R.M. RODRIGUEZ-DAGNINO, M.A. MENESES-NAVA et S. CHÀVEZ-CERDA : Mathieu Functions, a Visual Approach. *Am. J. Phys.*, 71:233–242, 2003.
- [7] R. CAMPBELL : *Théorie générale de l'équation de Mathieu et de quelques autres équations différentielles de la mécanique*. Masson, Paris, 1955.
- [8] M. HENCHMAN et C. STEEL : Design and operation of a portable quadrupole mass spectrometer for the undergraduate curriculum. *J. Chem. Educ.*, 75:1042–1049, 1998.
- [9] C. STEEL et M. HENCHMAN : Understanding the quadrupole mass filter through computer simulation. *J. Chem. Educ.*, 75:1049–1054, 1998.
- [10] F.W.J. OLVER, D.W. LOZIER, R.F. BOISVERT et C.W. CLARK, éditeurs. *NIST Handbook of Mathematical Functions*. Cambridge University Press, New York, 2010.