

## Couplage ordinateur – Spectromètre de masse

Par DANIEL STAHL

Institut de Chimie-Physique, EPF-Lausanne, avenue des Bains 31, Lausanne

### Summary

The problems encountered with the on-line coupling of a small computer with analytical instruments, especially mass-spectrometers, are reviewed. Some particular problems are evaluated.

### 1 Introduction

Nous nous proposons d'évoquer ici les problèmes qui se posent lors du couplage d'un ordinateur avec un système de mesure que l'on rencontre en chimie, plus particulièrement avec un spectromètre de masse. Il faut cependant signaler que ces problèmes ne sont pas spécifiques à la spectrométrie de masse, mais sont communs à tout couplage d'un ordinateur avec un appareillage quelconque (GC, NMR, IR..., etc.). Les seules différences notables résident dans la vitesse des phénomènes à contrôler et dans le mode de traitement final des données. Par ordinateur nous entendons ce que l'on désigne sous le nom de mini-computer, dont nous définirons plus loin les caractéristiques nécessaires à un tel usage.

L'idée de vouloir intégrer un computer dans une chaîne expérimentale est assez récente. Jusqu'en 1963 elle n'était que très peu envisagée. A cela deux raisons :

- la dimension et le prix d'une telle installation ne permettaient pas à un chercheur ou à un groupe de chercheurs de trouver des arguments suffisants pour justifier une dépense de quelques centaines de milliers de dollars.
- il n'existait alors que très peu, sinon point, d'ordinateur possédant les qualités requises pour l'usage en laboratoire.

Donc jusqu'à cette époque, les données des expériences étaient acquises «off-line», c'est-à-dire de façon complètement indépendante de l'unité de calcul, et mises en format pour entrées classiques sur l'ordinateur d'un

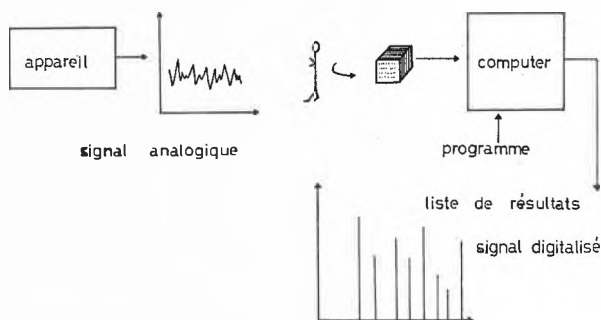


Figure 1. Utilisation «off-line»

centre de calcul (cartes ou rubans perforés, bandes magnétiques digitales, fig. 1). Le programme de traitement de ces données prenait place dans la file d'attente du centre de calcul, et finalement l'expérimentateur recevait les résultats au mieux au bout de quelques heures, parfois même au bout de quelques jours. La simplification du travail lors de l'analyse et de la réduction des données n'était cependant pas suffisante pour justifier un délai aussi long dans le retour des informations. Il s'est alors révélé que la solution idéale serait la suivante : le computer doit être intégré dans la chaîne de mesure et permettre ainsi l'acquisition et le traitement des données «on-line» (c'est-à-dire directement au moment où elles apparaissent dans le système) et doit, de plus, pouvoir fournir un moyen d'action directe sur l'appareillage. Cette réalisation est aujourd'hui possible grâce au développement incessant des mini-computers orientés vers les applications scientifiques, le prix de ces ordinateurs étant maintenant de quelques 20000 \$. Dans ce cas il est nécessaire de relier l'ordinateur au système à l'aide d'un interface permettant l'échange des informations entre les deux appareils (fig. 2). Nous traiterons donc des problèmes survenant lors de la réalisation d'une telle configuration qui, dans notre cas est appliquée à un

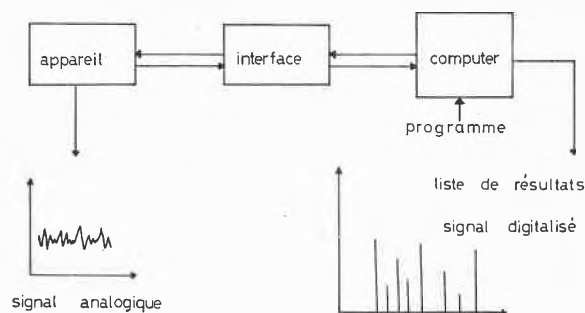


Figure 2. Utilisation «on-line»

spectromètre de masse. Certes, cette méthode n'est pas toujours adéquate; cela dépend du genre d'information dont on dispose et du traitement qu'on veut lui faire subir. C'est pourquoi l'exploitation «off-line» des données conserve quand même un intérêt<sup>1-6</sup>.

## 2 Intégration d'un ordinateur dans une chaîne expérimentale

1) But. Nous avons défini le but d'une telle réalisation dans l'introduction. On peut ajouter à cela que l'on tentera d'obtenir, dans la majorité des cas, le maximum d'information dans le minimum de temps. 2) Représentation schématique d'un appareil. On peut représenter de façon schématique la plupart des appareils rencontrés en chimie selon la figure 3:

- une source,
- un monochromateur ou analyseur,
- un détecteur.

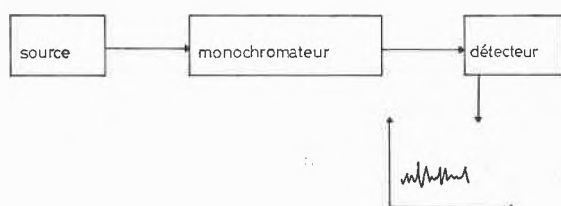


Figure 3. Schéma d'un appareil

### 2.1 Différents modes de couplage

On peut distinguer deux types de couplage entre un ordinateur et un appareillage.

- <sup>1</sup> R. A. HITES et K. BIEMANN, *Anal. Chem.* 39 (1967) 965.
- <sup>2</sup> D. D. TUNNICLIFF et P. A. WADSWORTH, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1827.
- <sup>3</sup> R. MASSOT et J. ULRICH, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 4 (1968) 359.
- <sup>4</sup> P. C. JURIS, B. R. KOWALSKI et T. L. ISENHOUR, *Anal. Chem.* 41 (1969) 21.
- <sup>5</sup> S. FACCHETTI et A. COPET, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 5 (1969) 105.
- <sup>6</sup> A. BUCHS, A. B. DELFINO, A. M. DUFFIELD, C. DJERASSI, B. G. BUCHANAN, E. A. FEIGENBAUM et J. LEDERBERG, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1394.

#### 2.1.1 Couplage «passif»

Dans ce cas, l'interface est conçu de façon à permettre à l'ordinateur d'acquérir directement les informations fournies par le système au niveau du détecteur, acquisition faite soit en fonction de l'état du monochromateur ou de l'analyseur, soit en fonction du temps. Dans pratiquement tous les cas les informations fournies par les instruments sont analogiques. Il faut donc les convertir sous forme digitale, seule forme acceptée par l'ordinateur. Dans ce but, on utilise des convertisseurs analogique-digital, que l'on peut considérer actuellement comme faisant partie intégrante de tout computer conçu pour l'acquisition et le traitement en temps réel des données (cf. GÄUMANN). Ce type de couplage peut être représenté schématiquement selon la figure 4:

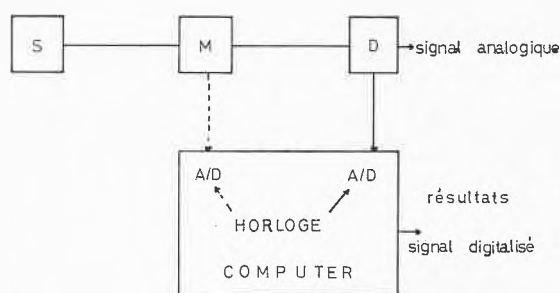


Figure 4. Couplage «passif»

#### 2.1.2 Couplage «actif»

L'interface, en plus des propriétés décrites pour le couplage «passif», permet une action directe sur l'appareillage grâce à l'ordinateur, le plus souvent au niveau du monochromateur. Cette opération nécessite la transformation des informations digitales du computer en signaux analogiques acceptés par les instruments. Cette méthode, la plus séduisante, est assez difficile à réaliser car les appareils n'ont pas été conçus pour de telles interventions et l'accès ainsi que l'asservissement des organes de réglage sont assez compliqués. La figure 5 symbolise ce type de couplage:

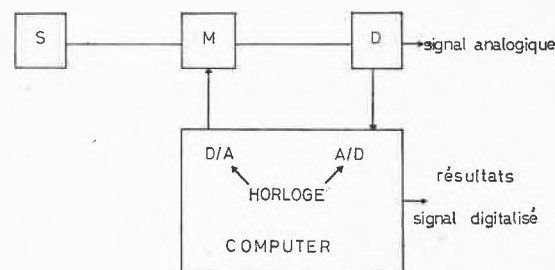


Figure 5. Couplage «actif»

### 2.2 Caractéristiques des computers permettant le couplage

A partir des considérations sur les modes de couplage on peut définir les caractéristiques que doivent posséder les computers pouvant s'intégrer dans une

chaîne expérimentale. Les termes utilisés ici sont définis dans les articles précédents (NICOU, GÄUMANN).

- Mémoire centrale: 4 K minimum avec possibilité d'extension à 32 K par module de 4 K.
- Longueur du mot machine: 12 ou 16 bits.
- Entrées analogiques: un ou plusieurs convertisseurs analogique-digital (A/D) ou un convertisseur A/D précédé d'un multiplexeur. La gamme dynamique est fixée par le nombre de bits à disposition sur le convertisseur. En général le nombre de bits varie entre 10 et 14, signe compris, ce qui fournit une gamme allant de 512/1 à 8192/1. Le temps de conversion, qui donne une idée sur la vitesse maximum d'échantillonnage, se situe entre 10 et 30 microsecondes. Si l'on ne dispose que d'une mémoire réduite, ou si l'on désire traiter les données «on the fly», il est bon de rendre le convertisseur directement compatible avec la longueur du mot machine. En effet, si le nombre de bits du convertisseur est supérieur à celui du mot machine, il faut travailler en double précision, c'est-à-dire stocker chaque valeur sur deux mots-mémoire. De ce fait la place prise en mémoire par les informations est double de ce qu'elle serait dans le cas inverse (nombre de bits du convertisseur inférieur à celui du mot machine) et le temps de calcul est beaucoup plus grand car les opérations se font à l'aide de sous-programmes.
- Sortie analogique: convertisseur digital-analogique (D/A). Le nombre de bits fixe la précision du signal analogique disponible. Elle peut dans ce cas valoir au maximum celle obtenue par le nombre de bits du mot machine.
- Horloge en temps réel: il s'agit là d'un instrument qui permet la programmation d'une base de temps. On peut ainsi suivre les informations en fonction du temps, créer des interruptions du programme principal à des intervalles de temps fixes et initialiser ainsi les convertisseurs ou le multiplexeur.
- Organes de communication homme-computer: un télétype est utilisé en général (vitesse de transmission de l'information 10 caractères/s) et en option un lecteur optique de bandes perforées (de 300 à 2000 caractères/s) et un perforateur de bandes à haute vitesse.
- Organes de visualisation: les appareils les plus couramment employés sont le plotter incrémental, ou le display cathodique.
- Unités de stockage: on peut utiliser soit des bandes magnétiques pour lesquelles le temps d'accès moyen de l'information est de plusieurs secondes, soit des disques dont le temps moyen d'accès est de quelques dizaines de millisecondes.

### 3 Application à la spectrométrie de masse

Il n'est nullement question de vouloir passer en revue les méthodes de couplage d'un computer avec les différents types de spectromètres. Nous nous bornerons à citer deux types de spectromètres se prêtant aux deux

modes de couplage précités: le premier pour l'exemple du couplage passif sera le spectromètre magnétique, l'autre pour le couplage actif, le spectromètre quadripolaire. Ces deux appareils diffèrent principalement par leur «monochromateur». On peut considérer que les sources et les détecteurs sont identiques, du moins dans leur principe de base. La source produit un faisceau d'ions provenant de la substance à étudier. Chaque type d'ions composant le faisceau est spécifique aux réactions de décomposition du produit étudié. Les ions sont caractérisés par leur masse et leur abondance à l'intérieur du faisceau. Il importe donc que le «monochromateur» et le détecteur permettent la détermination de ces grandeurs.

- Analyseurs (séparateurs de masse).

Le spectromètre de masse magnétique utilise comme analyseur un électro-aimant. En effet les champs magnétiques ont la propriété de dévier les particules chargées et de leur imprimer une trajectoire circulaire de rayon proportionnel à leur masse. Soulignons que dans le cas des spectromètres à double focalisation le séparateur de masse magnétique est précédé d'un monochromateur électrostatique d'énergie, voir figure 6.

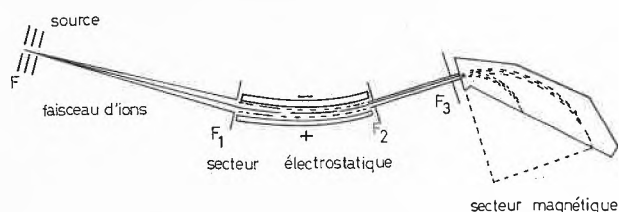


Figure 6. Spectromètre de masse à double focalisation

Dans le cas du spectromètre quadripolaire, l'analyseur est constitué par quatre barres parallèles auxquelles on applique une tension  $U = U_0 + U_1 \cos \omega t$ . Pour obtenir le balayage on fait varier  $U$  à l'aide d'une dent de scie<sup>7</sup>.

Le détecteur est en général un électromètre, ou un électromètre précédé d'un multiplicateur d'électrons secondaires.

Ces deux types d'appareils permettent, à partir d'une substance à étudier, d'obtenir ce que l'on appelle le spectre de masse (fig. 7), c'est-à-dire une représentation de l'abondance des ions en fonction de la grandeur caractéristique du monochromateur ou d'un paramètre qui lui est directement rattachable.

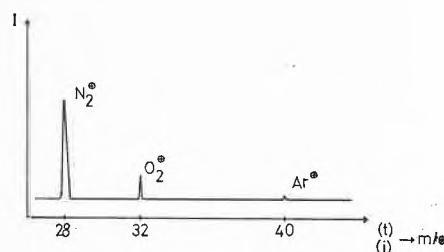


Figure 7. Spectre de masse de l'air

<sup>7</sup> R. MONTEIX, *Chim. Anal.* 51 (1969) 290.

Suivant l'appareil utilisé on peut obtenir soit des spectres à basse résolution, c'est-à-dire des spectres où il est seulement possible de distinguer des ions différant entre eux d'une unité de masse, soit des spectres à haute résolution qui permettent de distinguer des ions différant entre eux de quelques fractions de masse à l'intérieur d'une même masse entière (fig. 8).

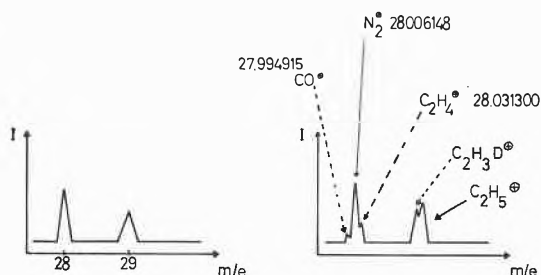


Figure 8. Basse et haute résolution

### 3.1 Forme du signal de sortie du spectromètre

Nous allons assimiler le signal de sortie du spectromètre à la combinaison d'un signal triangulaire et d'un signal aléatoire (bruit de fond). On peut le représenter selon la figure 9. Il importe à partir de ce signal, de repérer ce qui correspond à un pic donc à une catégorie d'ions de même espèce, d'en déterminer la position relative dans l'échelle des masses et d'en mesurer l'abondance à l'intérieur du faisceau.

### 3.2 Rythme des mesures et vitesse de balayage

Le signal de sortie du spectromètre est mesuré de façon discontinue à l'aide d'un convertisseur A/D. Le rythme des mesures à adopter est en relation avec la bande passante de l'amplificateur qui transmet ce signal. On doit choisir la fréquence  $\nu$  des conversions au maximum égale à la moitié de la fréquence limite  $\nu_2$  de la bande passante de l'amplificateur. Dans le cas du couplage actif, où le balayage de l'instrument est imposé par l'ordinateur, il faudra aussi tenir compte du temps de balayage  $t$  d'un pic. La limite supérieure de la bande passante de l'amplificateur devra être de  $10/t$  afin que l'on ait une bonne transmission de l'amplitude et de la forme du pic.

### 3.3 Détection des pics

Il faut déterminer un seuil par rapport à la ligne de base, seuil qui permet de décider s'il s'agit d'un pic ou non. Cela peut se faire de deux façons, l'une analogique, l'autre digitale (par software).

a) détection analogique: on peut fixer le seuil de façon analogique en connectant par exemple un signal le représentant sur l'entrée négative d'un amplificateur différentiel, alors que le signal de sortie du spectromètre est injecté sur l'entrée positive. Dès que le signal devient positif, cela correspond au début d'un pic et lorsqu'il redevient négatif à la fin du pic.

b) détection digitale: on rejette dans les valeurs du signal, mesuré à l'aide du convertisseur A/D, les valeurs inférieures à une grandeur déterminée à l'avance comme étant représentative du seuil\*. L'avantage de cette méthode est qu'il est simple de fixer des seuils différents pour la montée et la descente du pic ce qui peut éviter certaines perturbations.

Il faut cependant signaler que ces critères ne présentent pas une garantie absolue pour la détection des pics. En effet il peut arriver que des impulsions ou des signaux parasites passent à travers le système et soient assimilés à des pics. Pour minimiser cet effet on peut fixer une largeur minimale pour les pics, c'est-à-dire un nombre de mesures entre le seuil montant et descendant. Une détermination absolue de cette grandeur peut entraîner le rejet des pics de faible intensité où le nombre de mesures est nettement plus petit que celui des pics plus grands (voir fig. 9). On peut alors fixer une largeur relative, c'est-à-dire un rapport entre la hauteur du pic et sa largeur effective. Cela peut être intéressant d'ailleurs pour la détection des pics dus aux métastables, dont la largeur est toujours supérieure à celle des pics normaux, mais dont l'intensité est en général très faible.

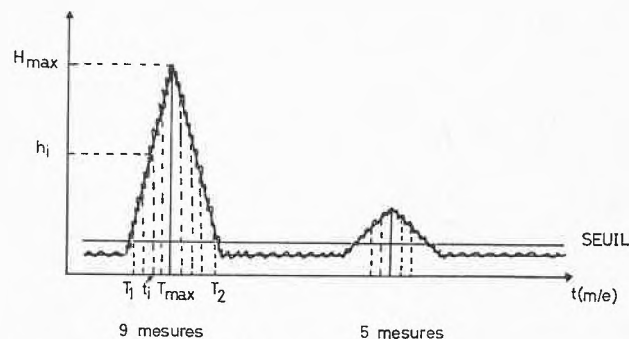


Figure 9. Forme du signal de sortie

### 3.4 Détermination de la position des pics

La position du pic permet la détermination de la masse des ions qui le composent. Il importe de relier la masse soit à la grandeur caractéristique du « monochromateur », soit à un paramètre de réglage de cette grandeur, ou alors plus simplement au temps, donc de déterminer la loi de balayage du spectromètre. Dans le cas du couplage « passif » avec un spectromètre magnétique nous retiendrons la seconde méthode, à savoir celle qui consiste à repérer les pics en fonction du temps. Il est en effet difficile par exemple de vouloir mesurer la valeur du champ magnétique avec une précision acceptable surtout dans le cas des spectres à haute résolution. D'autre part le paramètre de réglage de l'analyseur est ici le courant  $i$  de l'électro-aimant. Des phénomènes d'hystérésis, ainsi que la variation de la loi d'aimantation au voisinage de la saturation rendent pratiquement

\* Comme valeur du seuil on peut prendre le double de l'amplitude maximale du bruit de fond.

inutilisable un repérage des pics par une loi du type  $m/e = f(i)$ . Suivant le type de spectres (basse ou haute résolution) on peut prendre comme temps d'apparition d'un pic soit la moyenne des temps entre le franchissement du seuil à la montée et celui de la descente [ $t = (T_2 - T_1)/2$ ] car dans ce cas une précision de l'ordre du % suffit, soit le barycentre des temps  $t_b = \sum h_i \cdot t_i / \sum h_i$  pour la haute résolution où la précision doit être de l'ordre du p.p.m. (cf. fig. 9).

Par contre dans le cas du couplage actif avec un spectromètre quadripolaire, la loi de balayage en fonction de la grandeur caractéristique du monochromateur est simple à déterminer. Il existe une relation théoriquement linéaire entre les masses et la valeur de la dent de scie qui module la tension appliquée sur les barres du quadropole. En fait dans la pratique on obtient une meilleure représentation de la loi de balayage en prenant une fonction quadratique. La valeur de la dent de scie permettant le balayage sera ainsi donnée par une relation du type

$$V = a_0 + a_1 (m/e) + a_2 (m/e)^2.$$

En substituant à la dent de scie du spectromètre une série de valeurs discrètes calculées par la formule précédente, il est simple de commander l'appareil à l'aide d'un convertisseur D/A. Dans les deux exemples précédents, la loi de balayage est fixée au début des expériences pour toute la gamme des masses. Une méthode plus élégante consiste à laisser à l'ordinateur le soin de calculer lui-même la loi de balayage par interpolations successives<sup>8, 9</sup>. Cette méthode nécessite l'introduction simultanée d'un échantillon de référence dans le spectromètre en même temps que le produit à étudier. On prend en général comme substance standard le perfluorokérosène qui présente l'avantage de donner dans un très vaste domaine de masse des pics décalés de quelques fractions d'unité de masse par rapport aux pics des composés organiques de même masse entière.

### 3.5 Détermination de l'intensité des pics

Nous avons assimilé les pics à des triangles (cf. fig. 9). On peut alors prendre, pour un balayage donnant des pics de largeur fixe, soit la hauteur du signal, soit la surface du pic comme mesure de l'intensité. Dans tous les cas la surface est la plus simple à déterminer : l'addition des mesures successives, faites sur un pic à l'aide du convertisseur A/D, revient à faire une intégration par la méthode des rectangles, l'un des côtés, représentant le temps entre deux mesures, étant pris comme unité. On peut noter que cette intégration peut aussi se faire de façon analogique à l'aide d'un voltmètre intégrateur.

Si l'on veut prendre la hauteur, différentes solutions sont possibles. La méthode la plus simple consiste à

retenir comme hauteur du pic la mesure qui est encadrée par deux autres inférieures. Cependant elle n'est pas recommandable car cette situation peut se reproduire plusieurs fois à l'intérieur d'un même pic à cause du signal aléatoire qui est surimposé au pic. Si  $n$  représente le nombre de mesures par pic, on peut calculer la hauteur par la formule  $H = 2 \cdot \sum h_i / n$ . La forme triangulaire n'est pas la seule représentative de la forme des pics. On peut, suivant les cas, les représenter par une courbe de GAUSS ou de LORENZ. Il faut alors faire une régression appropriée et l'on peut déterminer à la fois la hauteur théorique du pic et la position théorique de son maximum.

Cependant ces calculs sont beaucoup plus compliqués et ne peuvent pas être faits en temps réel. Il est nécessaire d'accumuler toutes les valeurs mesurées sur tout le spectre avant d'entreprendre leur traitement.

### 3.6 Problème du bruit

On peut réunir sous le terme général de bruit les erreurs aléatoires résultant du bruit blanc et des perturbations créées par l'environnement du système (réseau, moteurs, relais, etc...). Il importe de réduire au maximum ce phénomène. Le plus grand soin devra être apporté dans le choix des instruments ainsi que dans la réalisation des connexions dont est composé l'interface. On peut alors appliquer ensuite une technique de calcul – *smoothing*<sup>10, 1</sup> – permettant de minimiser l'effet du bruit sans dégrader l'information. Ce calcul simple peut d'ailleurs être fait en temps réel. Il revient à remplacer chaque mesure par une moyenne pondérée d'un nombre choisi de mesures consécutives qui l'encadrent.

### 4 Conclusion

Les techniques d'acquisition et de traitement «on-line» des informations permettent d'augmenter le rendement de toute chaîne de mesure. Elles se révèlent particulièrement avantageuses pour les analyses de routine (par exemple dans le cas où l'on fait des spectres de masse de produits séparés par chromatographie gazeuse<sup>11</sup>), où la quantité d'informations à traiter et à stocker devient rapidement considérable.

L'emploi de l'ordinateur «on-line» peut aussi apporter beaucoup au laboratoire de recherche : par exemple on peut, grâce à la technique du «signal-average», augmenter dans des proportions notables la sensibilité et la résolution d'un spectromètre de masse.

Le développement de la technologie de l'ordinateur (permettant l'abaissement de son prix), et la prise de conscience des services qu'il peut rendre, en feront bientôt un instrument courant de laboratoire.

Nous remercions le Fonds National de l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

<sup>8</sup> P. POWERS, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 4 (1968) 366.

<sup>9</sup> J. R. CHAPMAN, S. EVANS, J. M. HOLMES et P. POWERS, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 5 (1969) 62.

<sup>10</sup> A. SAVITZKY et J. E. GOLAY, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627.

<sup>11</sup> R. A. HITES et K. BIEMANN, *Anal. Chem.* 40 (1967) 965.