

M1 GPRE S7-3: Géochimie isotopique

Cours :

- 1) Spectrométrie de Masse : principes et instruments -
- 2) Techniques de préparation des échantillons, séparation chimique et protocoles analytiques.
- 3) Acquisition et traitement des données
 - mesures digitales (comptage) ou analogiques.
 - acquisition des données
 - inter-calibration et incertitudes.

TD : Traitement de données.

TP : visite des instruments (CRPG) .

Etienne Deloule CRPG-CNRS // deloule@crpg.cnrs-nancy.fr



Que mesure-t-on
dans un spectromètre de masse ?

un faisceau d'ions définis par:

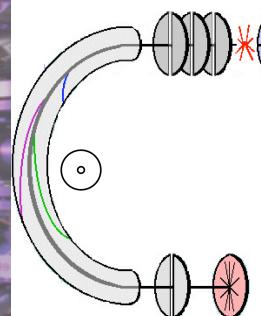
- un rapport m/q
- $m \pm \Delta m$
- une énergie $E = 1/2 mv^2 = qV$
- $E \pm \Delta E$

q = charge élémentaire: $1.602 \times 10^{-19} C$

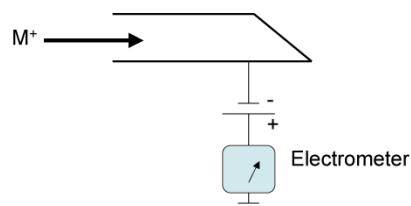
$1 A = 1 C/s$
 $= 6\ 241\ 509\ 629\ 152\ 650\ 000 q/s$
 $\approx 6.24 \times 10^{18}$ atomes/s

m = unité de masse atomique: $1.660538 \times 10^{-24} g$

$1/12$ de la masse de ^{12}C , $1/N_A g$
 $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mole $^{-1}$



Système de mesure



$$N/t = I/q$$

1 nano-ampère ($10^{-9} A$) = 6.24×10^9 ions /s.

1 ng H : $6 \cdot 10^{14}$ atomes H $\Leftrightarrow 0.1$ mA,

1 ng Pb : $2.9 \cdot 10^{12}$ atomes

$4.3 \cdot 10^{10}$ atomes ^{204}Pb et $75 \cdot 10^{10}$ atomes $^{206}Pb \Leftrightarrow 7$ nA, 120 nA

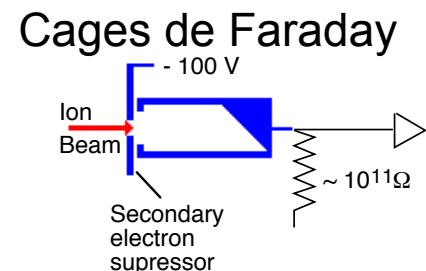
Échantillons

Roche: 10 g (≈ 4 cm 3) contenant 100 ppm de X $\Leftrightarrow 1$ mg de X
 1 g (≈ 0.4 cm 3) contenant 1 ppm de X $\Leftrightarrow 1$ ng de X

Minéral: 10 mg (≈ 4 mm 3) à 10 ppm $\Leftrightarrow 0.1$ ng de X
 1 ng ($400 \mu m^3$) à 10 ppm $\Leftrightarrow 10^{-5}$ ng (10^5 - 10^9 atomes)
 2.5 pg ($1 \mu m^3$) à 50 % $\Leftrightarrow 1.2 \cdot 10^{-3}$ ng (10^7 - 10^{11} atomes)
 $\Leftrightarrow 3.7 \cdot 10^{10} \cdot ^{16}O; 1.8 \cdot 10^8 \cdot ^{18}O$



Système de mesure

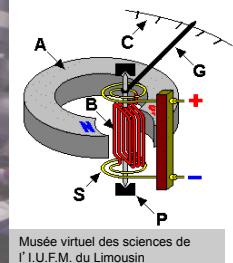


Mesure directe du potentiel aux bornes d'une grande résistance (typiquement $10^{11} \Omega$).
 $U = RI \Leftrightarrow 10^{-11} A \approx 1$ volt

Forme allongée + plaques de répulsion
 \Leftrightarrow faible perte d'électrons secondaires



Système de mesure



Musée virtuel des sciences de l'I.U.F.M. du Limousin

Ampèremètre analogique

* **Ampèremètre magnéto-électrique.** galvanomètre à cadre mobile : une bobine montée sur pivot, dans le champ magnétique d'un aimant fixe.
Le courant induit dans la bobine un champ électromagnétique, qui la fait pivoter par répulsion des champs magnétiques.
Plus le courant est intense, plus la bobine bascule.

* **Ampèremètre ferro-magnétique.** deux palettes de fer doux à l'intérieur d'une bobine, l'une fixe, l'autre montée sur pivot.
Quand le courant passe dans la bobine, les deux palettes s'aimantent et se repoussent, quel que soit le sens du courant.
Cet ampèremètre non polarisé, mesure la valeur efficace de courant alternatif de forme quelconque (mais de fréquence faible < 1 kHz).

* **Ampèremètre thermique** : un fil résistant chauffé par effet Joule, provoque la rotation de l'aiguille à laquelle il est fixé.
L'ampèremètre thermique n'est pas polarisé, et peut mesurer la valeur efficace des courants alternatifs jusqu'à des fréquences de plusieurs mегahertz.

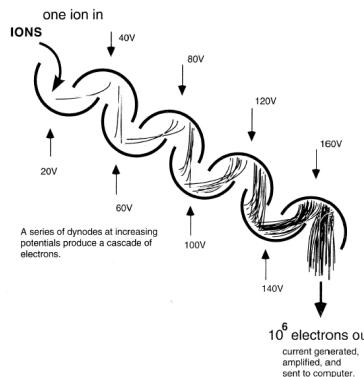
Ampèremètre numérique

C'est en fait un voltmètre numérique mesurant la tension produite par le courant à mesurer dans une résistance (appelée shunt). La valeur du shunt dépend du calibre utilisé. En application de la Loi d'Ohm, La tension U mesurée est convertie, en fonction de la valeur de résistance connue R du shunt, en une valeur A correspondant au courant.



Système de mesure

Multiplicateur d'électrons



Quand un ion atteint la première dynode
⇒ plusieurs électrons.

Le potentiel électrique entre les dynodes accélèrent les électrons émis vers la dynode suivante.

A chaque étape, chaque électron
⇒ plusieurs électrons

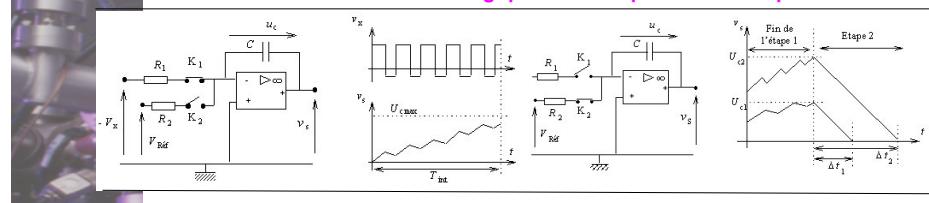
⇒ amplification du signal

⇒ Mesure en mode digital (comptage d'ions) ou analogique (mesure de courant)



Système de mesure

Convertisseur analogique - numérique double rampe



Convertisseur analogique-numérique double rampe : transforme une tension en un temps, les 2 grandeurs étant proportionnelles. Le temps est ensuite numérisé à l'aide d'un compteur.

fonctionne en deux étapes :

* Première étape : K1 est fermé et K2 est ouvert, intégration de la tension $v_x(t)$ pendant une durée T_{int} fixe (période d'intégration). La tension en sortie de l'intégrateur est égale à la tension aux bornes du condensateur et a pour expression : $v_s(t) = 1/R_1 C_1 T_{int} v_x(t)$

* Deuxième étape. K2 est fermé et K1 est ouvert : décharge à courant constant du condensateur. Un compteur mesure la durée Δt_x nécessaire à la décharge, proportionnelle à la valeur de la tension atteinte à la fin de l'étape 1.

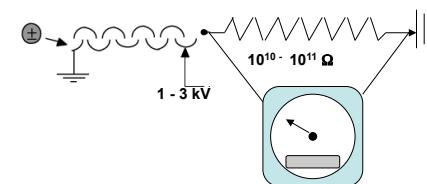


Ce type de convertisseur est limité au domaine des basses fréquences à quelques dizaines de Hz, avec des durées d'intégration de ≈ 100 ms. Il constitue le circuit de base des voltmètres numériques.



Système de mesure

EM en mode analogique: mesure du courant en sortie .



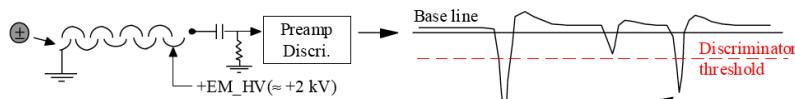
L'amplification est ajustée en changeant la tension du EM (1-3 kV).
La sensibilité est ajustée en changeant la résistance (10^9 - 10^{11} Ω).

Permet de réaliser des mesures à des taux de comptage plus élevés que le mode digital, et une meilleure sensibilité que les FC.

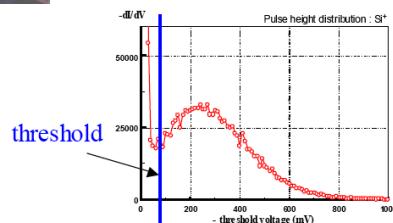
Mesure sur voltmètre numérique, précise et stable.

Système de mesure

Comptage d'ions : détection individuelle des ions.



L'amplitude des impulsions est variable, et caractérisée par une distribution "de hauteur" (Pulse Height Distribution)



Seuil de discrimination : hauteur au dessous de laquelle on ne compte pas les impulsions.

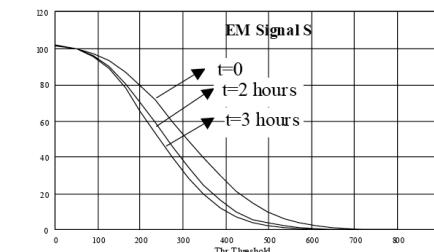
$$EM_{yield} = \frac{N \text{ impulsions comptées}}{N \text{ ions incidents}}$$

Système de mesure

Comptage d'ions : réglage EM.

La dérive temporelle de la courbe de réponse du EM est marquée par une baisse de l'amplitude du signal => déplacement de la courbe intégrale $S = f(Thr)$

S : signal mesuré, Thr : valeur de seuil (threshold)



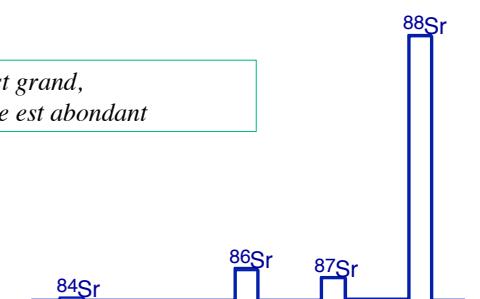
Taux de comptage ~ 8e5 c/s EM :Hamamatsu R4146 EM

Système de mesure

Exemple de spectres de masse

Plus le pic est grand,
plus l'isotope est abondant

Strontium



Néodyme



Protocole de mesure

Mesure en mono collection

Instrument ancien, ou mesure à haute résolution ou grande dispersion de masse.

Protocole de mesure.

1) Démarrage de la source, réglage du spectromètre.

2) Détermination du champ magnétique pour chaque masse

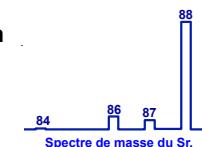
3) Acquisition des mesures par saut de pics

Cycle de mesures : $T_C, T_{M1}, T_C, T_{M2}, T_C, T_{M3}, \dots$
Bloc de mesures de N cycles : interpolation dans le temps, moyenne, Correction du bruit de fond, correction de discrimination de masse.

$$(I_A/I_B)_{vrai} = (I_A/I_B)_{mes} \cdot (1 + \delta \Delta m) \quad \text{loi linéaire}$$

$$(I_A/I_B)_{vrai} = (I_A/I_B)_{mes} \cdot \exp(\delta \Delta m) \quad \text{loi exponentielle}$$

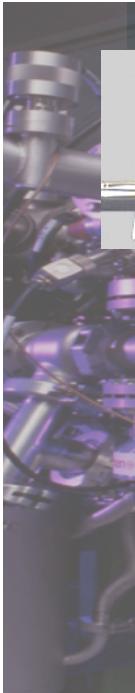
$$(I_A/I_B)_{vrai} = (I_A/I_B)_{mes} \cdot (1 + \delta)^{\Delta m} \quad \text{loi puissance}$$



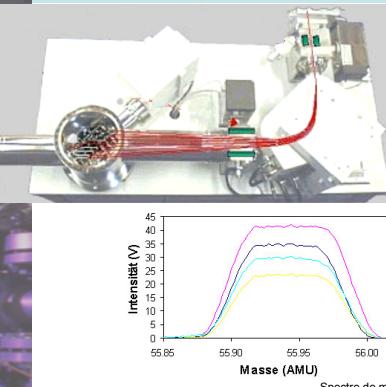
Séquence d'acquisition .

4) Accumulation des blocs de mesures jusqu'à

l'obtention d'une précision suffisante ou jusqu'à épuisement de l'échantillon.



Protocole de mesure



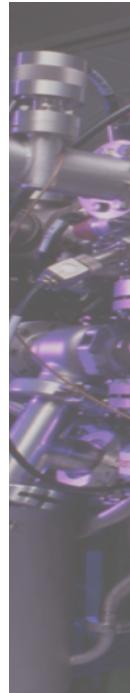
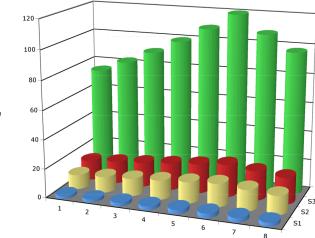
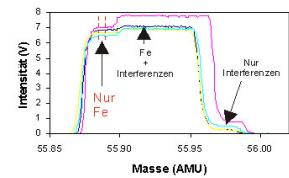
Protocole de mesure.

1) Démarrage, réglage du spectromètre.

2) Alignement des détecteurs

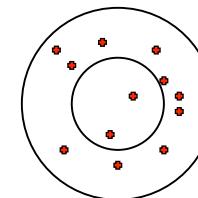
3) Acquisition des mesures par blocs, moyenne, Correction du bruit de fond, correction de discrimination de masse.

4) Accumulation des blocs ...

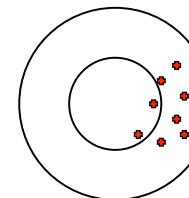


Précision et justesse des mesures

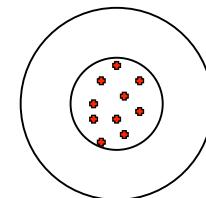
Précision des mesures .



Peu précis

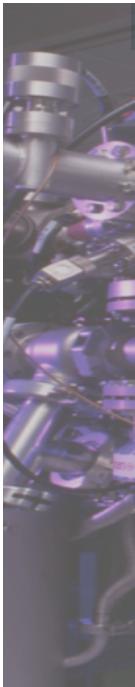


Précis pas juste



Précis et juste

- Précision interne.
- Précision externe
- Justesse
- Propagation des erreurs.



Précision et justesse des mesures

Précision interne: traitement statistique d'une analyse.

Comptage d'ions :

Loi de poisson : probabilité d'un événement sur une durée, tel que le nombre de voitures qui passent un péage par tranche de temps, le nombre de fautes de frappe par page, ou le nombre d'ions $^{28}\text{Si}^+$ comptés par seconde.

Une variable aléatoire X suit une loi de poisson de paramètre λ

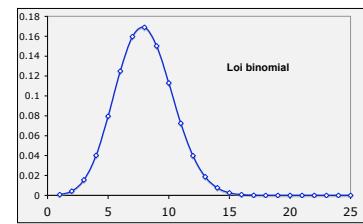
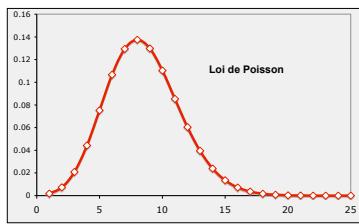
$$X \rightsquigarrow P(\lambda) \quad \text{si pour } k \in \mathbb{N}, P(X = k) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}$$

$$E(x) = \lambda, \quad V(x) = \lambda \quad \text{et} \quad \sigma x = \sqrt{\lambda}$$

Loi binomiale :

$$X \rightsquigarrow B(n, p) \quad \text{si pour } k \in [1:n], P(X = k) = C_n^k p^k q^{n-k} \quad \text{avec } q = 1 - p$$

$$E(x) = np, \quad V(x) = npq \quad \text{et} \quad \sigma x = \sqrt{npq}$$



Précision et justesse des mesures

Précision interne: traitement statistique d'une analyse.

Comptage d'ions :

Loi de poisson : $E(x) = \lambda, V(x) = \lambda$ et $\sigma x = \sqrt{\lambda}$

→ lorsque l'on compte N ions, $\sigma = \sqrt{N}$ et la précision $\frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

→ pour 100 ions, la précision est $\pm 10\%$, pour 10^6 ions $\pm 1\%$

Limite intrinsèque à la précision des mesures en comptage d'ions, sans tenir compte du bruit ou des différents biais analytiques.

Propagation des erreurs

Pour la mesure du rapport isotopique $\frac{^{18}\text{E}}{^{17}\text{E}}$, les erreurs sur ^{18}E et ^{17}E se cumulent :

$$\sigma \frac{^{18}\text{E}}{^{17}\text{E}} = \left[\frac{\sigma^{18}\text{E}}{^{17}\text{E}} + \frac{\sigma^{17}\text{E}}{^{17}\text{E}} \right] \times \frac{^{18}\text{E}}{^{17}\text{E}} \Leftrightarrow \frac{\sigma^{18}\text{E}}{^{17}\text{E}} = \frac{\sigma^{18}\text{E}}{^{18}\text{E}} + \frac{\sigma^{17}\text{E}}{^{18}\text{E}}$$

Si les erreurs sur ^{18}E et ^{17}E sont indépendantes, l'erreur sur le rapport est la somme quadratique des erreurs sur le numérateur et le dénominateur :

$$\sigma_r = \sqrt{\sigma_{^{18}\text{E}}^2 + \sigma_{^{17}\text{E}}^2} = \sqrt{\frac{1}{N_{^{18}\text{E}}} + \frac{1}{N_{^{17}\text{E}}}}$$

L'erreur sur le rapport est essentiellement constituée par l'isotope le moins abondant.

Précision et justesse des mesures

Précision interne: traitement statistique d'une analyse.
Mesure analogique.

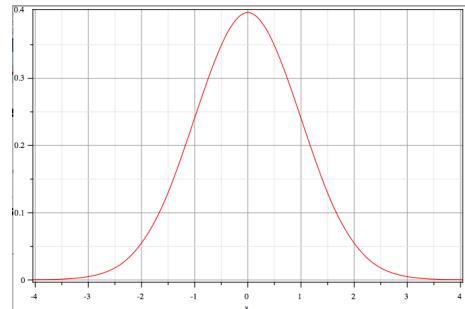
Mesure analogique sur EM ou FC : l'erreur sur la mesure n'est plus liée aux nombres d'ions, mais à la stabilité et la reproductibilité des mesures.

Σ l'erreur est calculée sur la statistique des cycles de mesures.

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{N} \left[\sum_i^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_i^N x_i \right)^2 \right]$$

La distribution des valeurs suit une loi normale ou gaussienne.

68 % des valeurs entre $\pm 1 \sigma$,
95 % entre $\pm 2 \sigma$.



Précision et justesse des mesures

Propagation des erreurs.

Si z est un paramètre qui dépend de plusieurs variables suivant une fonction :

$$Z = f(v_1, v_2, \dots, v_n),$$

L'erreur sur Z va dépendre des erreurs sur les variables v_i .

Si les variables sont indépendantes : $\sigma_z^2 = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial v_i} \right)^2 \cdot \sigma_{v_i}^2$

Dans le cas d'une somme :

$$z = a + b : \sigma_z^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2$$

Dans le cas d'un produit

$$z = a \times b : \sigma_z^2 = b \times \sigma_a^2 + a \times \sigma_b^2$$

$$\frac{\sigma_z^2}{Z} = \frac{\sigma_a^2}{a} + \frac{\sigma_b^2}{b}$$

Dans les cas complexes, on utilise des simulations de Monte-Carlo pour estimer la variance de z en fonction des différents paramètres.

Précision et justesse des mesures

Corrélation des erreurs

Les erreurs sur deux variables sont corrélées :

– Instrumentalement : dérive de la mesure dans le temps :
interpolation dans le temps des mesures, calcul à T_0

– Analytiquement : paramètres commun à deux variables

ex : mesure isotopique du Plomb :
les erreurs sur les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
intègrent toutes l'erreur de mesure sur le ^{204}Pb .

Pour calculer les ellipses d'erreurs, on peut :

- mesurer la corrélation entre les deux variables lors de la mesure.
- l'estimer :

$$\text{Coef corr} = \frac{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - \sigma_{y/x}^2}{\sigma_y \times \sigma_x}$$

ou x et y les rapports considérer et y/x le rapport des rapports.