



HAL
open science

Couplage d'un spectromètre de masse quadripolaire à un ordinateur numérique en temps réel: application à l'étude des processus chimiques

Dominique Pinglot

► **To cite this version:**

Dominique Pinglot. Couplage d'un spectromètre de masse quadripolaire à un ordinateur numérique en temps réel: application à l'étude des processus chimiques. Automatique / Robotique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 1974. Français. NNT: . tel-00176575

HAL Id: tel-00176575

<https://theses.hal.science/tel-00176575>

Submitted on 4 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

pour obtenir

le Titre de DOCTEUR-INGÉNIEUR E. E. A. (option Automatique)

par

Dominique PINGLOT

Ingénieur I. N. S. A. T.

COUPLAGE D'UN SPECTROMÈTRE DE MASSE QUADRIPOLAIRE A UN CALCULATEUR NUMÉRIQUE EN TEMPS RÉEL : APPLICATION A L'ÉTUDE DES PROCESSUS CHIMIQUES

Soutenu le 22 avril 1974 devant la commission d'examen :

MM.	G. COUCHET	Président
	Y. SEVELY	} Examineurs
	H. ROQUES	
	G. REY	
	F. JALENQUES	

A V A N T - P R O P O S

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Automatique et d'Analyse des Systèmes dirigé par Monsieur le Professeur J. LAGASSE, que nous remercions bien sincèrement pour son accueil.

Que Monsieur le Professeur Y. SEVELY, Chef de l'équipe "Conduite de pilotes chimiques par calculateur numérique" trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour les encouragements et les conseils qu'il a toujours su nous donner.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur le Professeur G. COUCHET pour l'attention qu'il nous a portée et nous sommes très sensible à l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury de thèse.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur H. ROQUES qui a bien voulu accepter la réalisation de nos travaux dans le département de Chimie industrielle de l'Institut National des Sciences Appliquées. Nous lui sommes très reconnaissante d'avoir bien voulu participer à notre jury.

Que Monsieur le Professeur G. REY Chef du département de Génie électrique de l'Institut Universitaire de Technologie trouve ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu examiner notre travail et accepté de siéger à notre jury.

Nous sommes particulièrement sensible à la présence dans notre jury de Monsieur F. JALENQUES, Directeur de la Société RIBER que nous remercions pour sa précieuse collaboration.

Nous ne pouvons présenter ce travail sans rendre hommage à Messieurs G. DARNAUDE et P. RIBES pour leur amicale collaboration, leur dévouement et les enseignements techniques dont ils nous ont fait profiter.

Nous voudrions exprimer notre reconnaissance à Messieurs R. FADEL et B. CANDELON pour l'aide très appréciable qu'ils nous ont apportée, ainsi qu'à tous les membres de l'équipe de Monsieur Y. SEVELY pour l'ambiance agréable dans laquelle se sont déroulées nos recherches.

Notre travail s'est déroulé dans le cadre du contrat n°70 02 150 du Comité Automatisation de la D.G.R.S.T., organisme que nous tenons à remercier.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	5
<u>CHAPITRE I : LE SPECTROMETRE DE MASSE</u>	9
INTRODUCTION	11
I. - DEFINITION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE, SON BUT, SES POSSIBILITES.	11
I.1. - Principes de la spectrométrie de masse.	
Systèmes statiques.	11
I.1.1. - La ligne d'introduction	11
I.1.2. - La chambre d'ionisation	12
I.1.3. - La source d'ions	13
I.1.4. - Le dispositif de séparation des ions	14
I.1.5. - La collection des ions	16
I.1.6. - Les dispositifs d'enregistrement des spectres.	18
I.2. - Systèmes dynamiques. Cas particuliers du quadropôle	19
I.2.1. - Le spectromètre de masse à temps de vol	19
I.2.2. - Le spectromètre de masse quadripolaire	19
I.2.3. - L'oméga-tron.	19
I.3. - Performances comparées des 2 grandes classes d'appareils.	21
II. - LE SPECTROMETRE DE MASSE QUADRIPOLAIRE.	23
II.1. - La chambre d'ionisation	23
II.2. - Le filtrage - ses caractéristiques - Principes et équations	24
II.3. - L'amplification du courant ionique	26
II.4. - L'enregistrement des spectres	26
CONCLUSION	26

<u>CHAPITRE 2</u> : ADAPTATION DU SPECTROMETRE ET COUPLAGE A UN ORDINATEUR EN VUE D'ANALYSES EN LIGNE SUR DES PROCESSUS CHIMIQUES.	31
INTRODUCTION	33
I. - LE SPECTROMETRE DE MASSE ET SON ENVIRONNEMENT	33
I.1. - Le système d'obtention du vide	33
I.2. - La ligne d'introduction dynamique pour les gaz	34
I.2.1. - Principe	34
I.2.2. - Détermination de la pression d'analyse	37
I.3. - La ligne d'introduction liquide.	46
II. - TRAITEMENT DU SIGNAL ISSU DU SPECTROMETRE DE MASSE POUR UNE EXPLOITATION PAR CALCULATEUR NUMERIQUE EN TEMPS REEL.	47
II.1. - Problèmes pratiques concernant l'acquisition des spectres en vue d'une exploitation par ordinateur numérique.	47
II.1.1. - Grandeurs caractéristiques d'un pic donné	47
II.1.2. - Choix des pics à exploiter	48
II.1.3. - Analyse qualitative.	49
II.2. - Le bloc électronique de couplage - Ses possibilités	52
II.3. - Exploitation des spectres	58
II.3.1. - Principes théoriques	58
II.3.2. - Estimation des erreurs	60
II.3.3. - Diverses sources d'erreurs	63
II.4. - Exploitation en temps réel par ordinateur numérique	65
II.4.1. - Le ordinateur C 90.10 - Temps réel	65
II.4.2. - La programmation associée	69
II.4.3. - Les performances globales du système.	72
CONCLUSION	73

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE 3 : APPLICATION</u>	77
INTRODUCTION	79
I. - ETUDE DES PERFORMANCES DE LA LIGNE D'INTRODUCTION DYNAMIQUE	79
I.1. - Etude de la fonction de transfert théorique pour une variation de la composition du mélange (cas des gaz)	79
I.2. - Détermination expérimentale de la fonction de transfert de la ligne d'introduction dynamique.	87
II. - UNITE PILOTE D'ACETATE DE VINYLE	91
II.1. - Description	91
II.2. - Caractéristiques dynamiques	91
II.3. - Problèmes posés par l'analyse quantitative	93
II.4. - Cas de l'analyse liquide	94
III. - UNITE PILOTE D'ABSORPTION	101
III.1. - Description	101
III.2. - Tests sur le mélangeur	101
III.3. - Analyses sur pilote	102
CONCLUSION	103
 <u>CONCLUSION</u>	 111
 <u>ANNEXES</u>	 115
Annexe 1 : Circuits de base du bloc électronique de couplage spectromètre de masse calculateur	117
Annexe 2 : Estimation des erreurs faites sur la détermination des pourcentages relatifs des différents constituants du mélange.	121
Annexe 3 : Méthode récursive pour la résolution d'un système linéaire par les moindres carrés.	127
Annexe 4 : Listings et organigrammes	129
Annexe 5 :	141
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 143

INTRODUCTION



La spectrométrie de masse est une méthode physique d'analyse et d'étude de composés chimiques, sous quelque état qu'ils se présentent (solide, liquide, gazeux). Elle a été découverte en 1912 par J.J. THOMSON, ASTON en 1919 a achevé la construction du premier spectromètre de masse avec un pouvoir de résolution supérieur à 1000, et elle a contribué en premier lieu à la découverte des isotopes et de la constitution de la matière, puis à la détermination très précise des masses atomiques. Utilisée seule, ou combinée à d'autres types d'analyses (absorption atomique, résonance magnétique nucléaire, ultra-violet.... etc), elle se révèle être un excellent outil d'investigation permettant de déterminer les structures des molécules nouvelles notamment.

Depuis, les spectromètres de masse se sont diversifiés pour répondre à des besoins d'analyses particulières et cette diversification s'est faite à tous les niveaux, depuis la production des ions jusqu'à l'exploitation des spectres. Cette technique d'analyse s'est située constamment à un niveau technologique très avancé. Par exemple, dès 1956, on pouvait voir en fonctionnement à Amsterdam le premier spectromètre de masse couplé à un ordinateur à une époque où même le mot "ordinateur" était peu connu en France.

Très vite, on s'est aperçu que le volume d'informations fourni par un spectromètre de masse, dans un temps relativement réduit, et les renseignements que l'on pouvait en tirer étaient tels, qu'il était nécessaire d'adjoindre à cet appareil un calculateur spécialisé ou non, chargé d'en faire une exploitation rationnelle. Alors qu'il fallait 30 minutes à un technicien qualifié pour enregistrer et exploiter un spectre, l'ordinateur résolvait le problème en quelques secondes seulement, d'où un gain de temps énorme.

Il est apparu aussi que les appareils dits "dynamiques" (★), se prêtaient bien à l'étude de phénomènes rapides. Or, l'optimisation d'une unité de production industrielle passe, en principe, par l'identification des différents éléments de cette unité et, en particulier, par l'identification des réacteurs chimiques. Lorsque ces réacteurs possèdent des constantes de temps faibles

(★) voir chapitre I, paragraphe I.2.

(quelques dizaines de secondes), les moyens d'analyse classique utilisés (chromatographie par exemple) sont inutilisables pour l'identification dynamique.

Le travail que nous présentons a pour objet l'utilisation d'un spectromètre de masse quadripolaire, couplé à un ordinateur numérique travaillant en temps réel pour l'identification et la conduite en ligne d'une unité pilote d'acétate de vinyle ou d'une unité pilote d'absorption.

L'exposé est divisé en 3 chapitres :

Chapitre 1 : La description détaillée d'un spectromètre de masse, et l'étude des phénomènes qu'il met en jeu, permettra de mieux comprendre au chapitre 2 l'adaptation qu'il a été nécessaire de réaliser pour utiliser le quadripôle comme capteur, couplé à un ordinateur numérique.

Chapitre 2 : Après avoir décrit l'environnement du spectromètre de masse, nous présentons l'électronique qui permet de le coupler à un ordinateur numérique, en précisant quels sont les problèmes pratiques concernant l'acquisition des spectres qui nous ont amenés à la réalisation de ce système. Nous donnons enfin les programmes en temps réel écrits pour l'exploitation par le ordinateur des spectres de masse, ainsi que les performances globales du système.

Chapitre 3 : Après avoir déterminé la fonction de transfert de l'ensemble ligne d'introduction + spectromètre de masse, nous montrons son utilisation sur une unité pilote d'acétate de vinyle et sur une unité pilote d'absorption, ce qui permet de mettre en évidence les limites de cet appareil couplé à un ordinateur numérique.

CHAPITRE I

LE SPECTROMETRE DE MASSE

INTRODUCTION

Nous allons présenter dans ce chapitre quels sont les principaux organes constitutifs d'un spectromètre de masse classique et les diverses solutions technologiques utilisées pour chaque élément. Ceci nous permettra de faire apparaître ensuite les différences essentielles existant entre ces appareils et le spectromètre de masse quadripolaire que nous avons utilisé et que nous décrirons en détail.

I. - DEFINITION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE, SON BUT, SES POSSIBILITES.

I.1. - Principes de la spectrométrie de masse, systèmes statiques.

La substance introduite dans la chambre d'analyse est ionisée par bombardement électronique. Les ions produits sont séparés en fonction du rapport $\frac{m}{q}$ de leur masse à leur charge électrique. On transforme ensuite le courant q ionique correspondant à chaque catégorie en courant électronique mesurable. Enfin, le spectre de masse ainsi obtenu est enregistré selon diverses techniques.

Cette succession d'opérations distinctes détermine les principaux organes du spectromètre de masse, à savoir :

- la ligne d'introduction,
- la chambre d'ionisation,
- la source d'ions,
- le dispositif de séparation des ions,
- le collecteur d'ions,
- le dispositif d'enregistrement du spectre.

Nous allons examiner successivement les différentes solutions possibles concernant chacun des éléments du spectromètre de masse.

I.1.1. - La ligne d'introduction.

La ligne d'introduction a pour but d'amener les composés à étudier (qu'ils soient liquides ou gazeux), de la pression atmosphérique, en général,

à la pression d'analyse (de l'ordre de 10^{-6} torr), une pression aussi basse est nécessaire si l'on veut éviter une dispersion trop importante du faisceau d'ions. En effet, toute collision d'un ion avec une molécule de gaz non ionisé provoque une déviation du faisceau qui se traduit finalement par une diminution du pouvoir séparateur du spectromètre.

Dans le cas de l'analyse très particulière de solides, il faut introduire au départ l'échantillon dans la chambre d'ionisation, ce qui nécessite par conséquent des démontages et remontages fréquents de la tête de l'analyseur, avec tous les inconvénients que cela implique, surtout pour la remise sous vide de l'installation.

Dans le cas de composés liquides ou gazeux, l'introduction peut être réalisée selon les deux processus suivants.

1 - Introduction discontinue.

Le gaz à analyser est stocké à une pression déterminée dans une ampoule ou un ballon en verre adapté au spectromètre de masse par des joints étanches. Dans le cas d'un liquide on peut opérer également à l'aide d'une microseringue (de 1 à 10 microlitres) permettant d'injecter une quantité déterminée d'échantillon dans une enceinte portée à la température voulue pour vaporiser le produit avant son arrivée dans la chambre d'ionisation. On peut aussi mettre quelques gouttes de liquide dans une ampoule qui sera chauffée légèrement elle aussi pour accélérer l'évaporation.

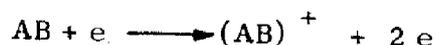
2 - Introduction continue.

Ce système consiste à injecter un flux gazeux constant dans la chambre d'ionisation. La chute de pression nécessaire est alors réalisée soit au moyen d'un tube capillaire, soit au moyen de microfuites fixes (diaphragmes) ou réglables (vanne à aiguille).

I.1.2. - La chambre d'ionisation.

Elle doit être construite avec des matériaux amagnétiques, anticorrosifs et sans activité catalytique.

C'est dans cette chambre que débouche le système d'introduction des gaz. Elle est traversée par le faisceau d'électrons émis par la source. Les électrons bombardent les molécules auxquelles ils arrachent des **électrons** en formant des ions positifs selon la réaction :



On obtient ici l'ion moléculaire.

En outre, le choc électronique peut provoquer la dissociation complète de la molécule et donner des ions fragments monochargés. Dans l'exemple ci-dessus, on pourra obtenir les ions fragments A^+ et B^+ .

Des ions polychargés A^{n+} peuvent également apparaître ; ils correspondent à des ions de masse A ayant perdu n électrons. Si la pression de travail est suffisamment élevée, on peut obtenir aussi des ions de réarrangement provenant de regroupements atomiques effectués à partir de fragments formés par l'ionisation.

Le spectre de masse sera donc constitué par une série de pics d'intensité différente et correspondant chacun à un type d'ion particulier (ions moléculaires, ions de fragmentation, ion de réarrangement).

Le pic parent sera le pic le plus intense du spectre et correspondra à l'ion le plus souvent présent dans le mélange ionisé. Notons que ce pic n'est pas obligatoirement le pic moléculaire.

I.1.3. - La source d'ions.

Cette source est constituée généralement par un filament de tungstène qui émet des électrons.

Le rhénium peut-être utilisé dans certains cas particuliers. Ces électrons sont ensuite accélérés par une tension relativement faible : 70 v. Ceci permet en particulier d'obtenir des abondances relatives des ions fragments par rapport à l'ion parent constantes avec une précision convenable (nous avons ainsi des spectres répétitifs et la précision dans le cas d'analyses quantitatives est améliorée).

1.1.4. - Le dispositif de séparation des ions.

C'est un organe essentiel du spectromètre de masse, et il en constitue ce que l'on appelle "l'optique".

Dans les appareils classiques, la séparation est réalisée à l'aide d'un prisme magnétique normal au faisceau (dans le cas d'une simple focalisation). Les ions soumis au champ magnétique perpendiculaire à leur trajectoire vont décrire des cercles dont le rayon est :

$$r_m = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 V m}{q}} \quad \text{d'ou } m = \frac{q \cdot r_m^2 \cdot B^2}{2V}$$

Dans ces expressions,

r_m est le rayon en mètres de la trajectoire circulaire,

B l'induction magnétique en webers/m²,

V la tension d'accélération des ions en volts,

M la masse de l'ion exprimée en unité de masse atomique

$n = \frac{q}{e}$, la charge électrique de l'ion en nombre de charges élémentaires.

Ceci nous permet donc de voir qu'en faisant varier progressivement l'induction magnétique, ou la tension d'accélération, on peut focaliser successivement sur la fente image C les ions de masse différente, comme le montre la figure 1.

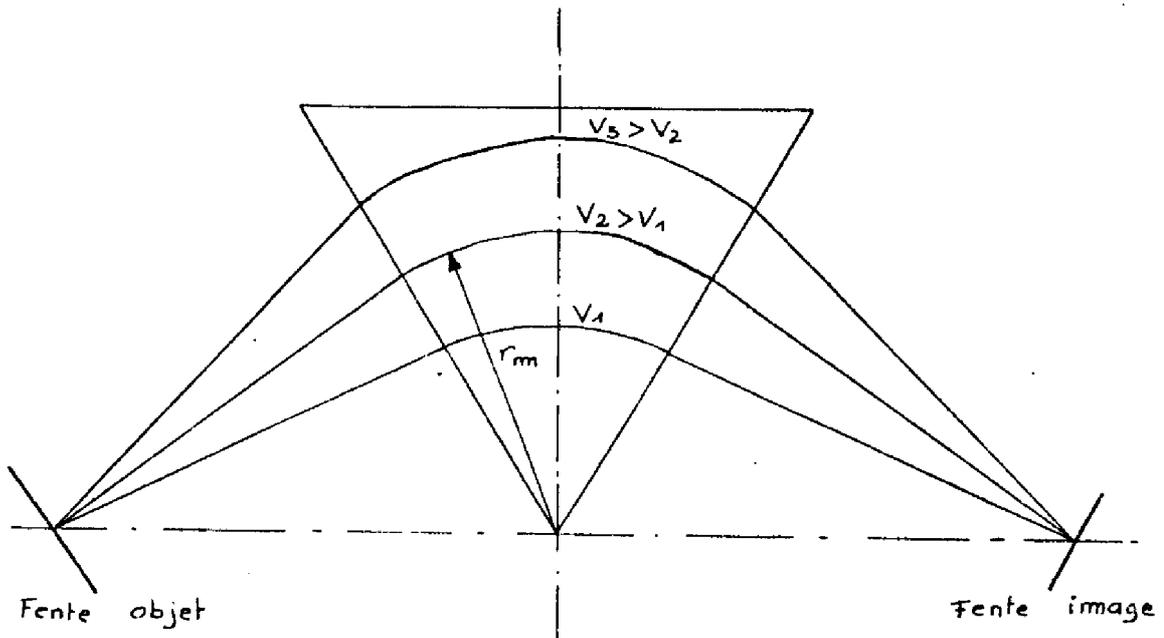


Figure 1

Il faut remarquer que l'expression de Γ_m n'est valable en toute rigueur que pour des ions ayant une vitesse nulle à l'instant de leur formation, c'est-à-dire que l'on considère l'énergie d'émission négligeable. En fait, les sources utilisées peuvent produire des ions animés de vitesse initiale non négligeable, ce qui provoque alors une dispersion d'énergie et entraîne un élargissement des images ioniques.

Pour accroître la qualité de la séparation, on est amené à faire intervenir un filtre d'énergie constitué par un condensateur à champ électrique radial. Seuls les ions pour lesquels la quantité $\frac{m v^2}{q}$ correspond approximativement à la trajectoire imposée par le condensateur pourront traverser ce filtre. Dans le secteur électrostatique, le rayon r_e de cette trajectoire est donné par :

$$r_e = \frac{m v^2}{q E}$$

$$\begin{aligned} v &= \text{vitesse en m/s} \\ E &= \text{intensité du champ} \\ &\quad \text{électrique en v/m} \end{aligned}$$

Les équations complètes donnant les trajectoires des ions montrent que l'association, sous certaines conditions, des champs magnétiques et électriques permet de compenser la dispersion d'énergie sans réduire l'intensité du courant d'ions.

Les spectromètres de masse basés sur ce principe sont dits à double focalisation. Les optiques les plus utilisées sont celles de NIER-JOHNSON et de MATTAUCH - HERZOG (figures 2 - 3).

Dans le cas des spectromètres de masse à trajectoire cycloïdale, un champ électrique et un champ magnétique homogènes perpendiculaires l'un à l'autre permettent d'obtenir théoriquement une double focalisation parfaite pour toutes les masses.

On peut citer encore comme dispositifs caractéristiques pour la séparation des ions :

- le filtre de masse à temps de vol : l'analyseur est un simple tube, la séparation étant basée uniquement sur les différences de temps de

parcours des ions monocinétiques émis par intermittence.

- le filtre de masse quadrupôle : Les ions sont séparés par un champ électrique haute fréquence établi entre 4 barres métalliques parallèles à l'axe du faisceau d'ions et disposées régulièrement autour de cet axe. Nous détaillerons dans le paragraphe II.2, le processus de séparation des ions.

- le filtre de masse monopôle : il dérive du même principe que le filtre quadrupôle.

Les spectromètres de masse à simple ou double focalisation font partie des spectromètres dits "statiques" par opposition aux spectromètres que nous venons d'énumérer et qui sont eux "dynamiques" car ils font intervenir le temps dans leur processus de séparation des ions, ce que nous aurons l'occasion de montrer dans le cas du quadrupôle.

I.1.5. - La collection des ions.

La collection des ions de rapport $\frac{m}{q}$ donné peut s'effectuer selon 2 procédés différents :

- collection sur plaque photographique
- collection électrique

a) - collection sur plaque photographique.

Certaines émulsions photographiques sont sensibles aux ions et peuvent être ainsi utilisées en spectrométrie de masse. Les différents groupes d'ions apparaissent simultanément sur la plaque photographique sous la forme d'un spectre de raies. Chaque raie correspond à un rapport $\frac{m}{q}$ donné et l'intensité de la raie correspondante est liée directement à la teneur de cet ion dans le mélange. Ce type de collection est surtout utilisé dans le cas de la spectrométrie à étincelles, liée à une séparation ionique de type Mattauch et Herzog. Les résultats sont assez difficiles à dépouiller.

b) - collection électrique.

C'est elle qui en fait est le plus souvent utilisée en pratique.

Tous les faisceaux d'ions sont successivement obtenus sur le collecteur

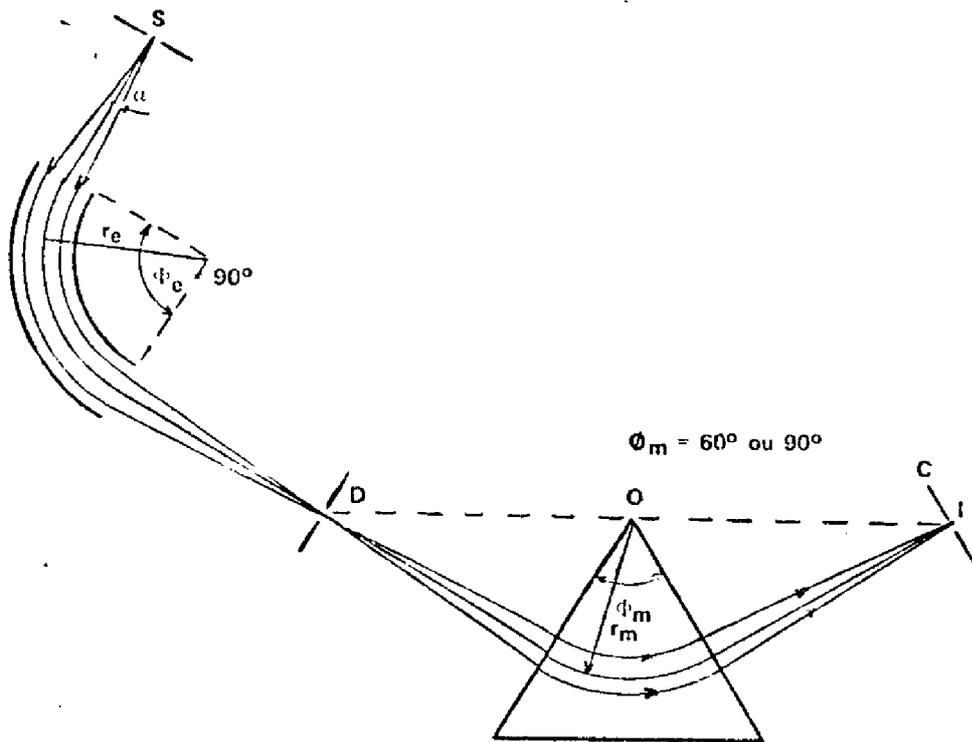


Figure 2 - Optique de NIER - JOHNSON

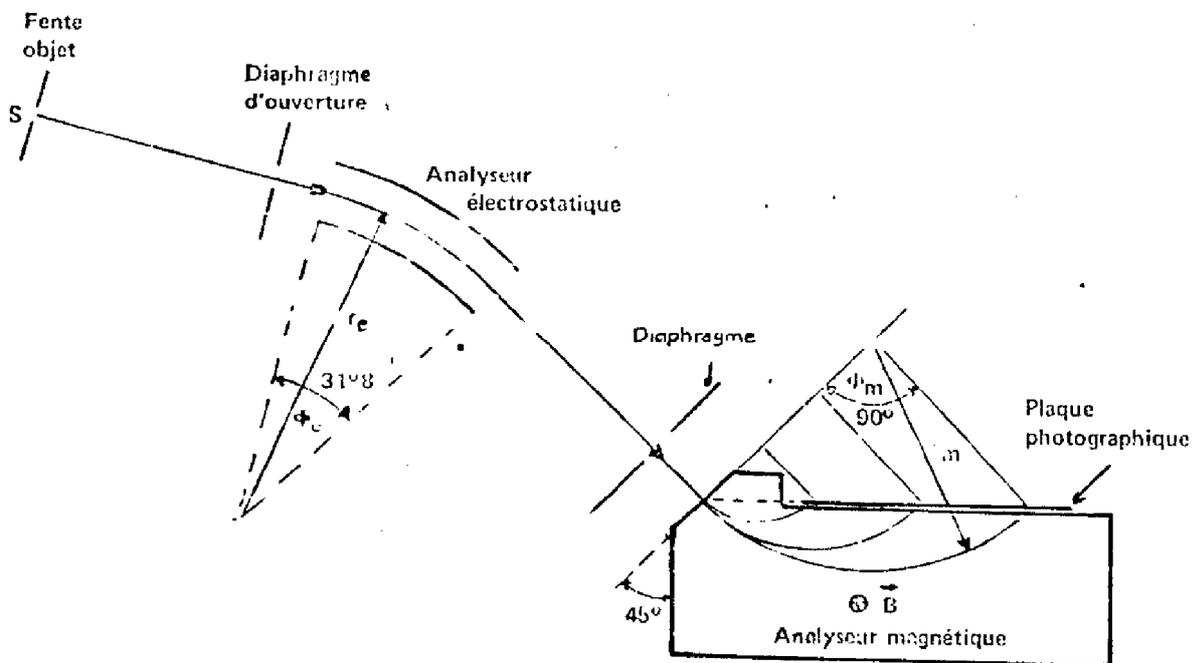


Figure 3 - Optique de MATTAUCH - HERZOG

par une variation progressive de l'induction magnétique ou de la tension d'accélération. Ce collecteur est constitué par une cage de Faraday ou par un multiplicateur d'électrons secondaires (type dynode) qui accroît la sensibilité du système, abaisse la limite de détection et permet de grandes vitesses de balayage. Le signal de sortie est alors amplifié soit linéairement, soit logarithmiquement, et il est ensuite envoyé sur un dispositif d'enregistrement. Le spectre obtenu est formé par une série de pics dont l'emplacement est fonction du $\frac{m}{q}$, et la hauteur proportionnelle à la teneur en ion donné dans le mélange (Figure 4 et Annexe 5).

I.1.6 - Les dispositifs d'enregistrement des spectres.

Ces dispositifs peuvent-être extrêmement variés, surtout lorsque l'on possède une collection d'ions électrique. Le courant de sortie du multiplicateur d'électrons peut-être exploité directement à l'aide, d'un oscilloscope à grande impédance d'entrée, ou mieux, envoyé par l'intermédiaire d'un amplificateur :

- sur un enregistreur potentiométrique
- sur un numériseur
- sur un calculateur numérique

chargé de traiter en temps réel les signaux issus du spectromètre de masse.

Dans le cas d'une acquisition de spectres par calculateur numérique, on peut évidemment faire le traitement de ces données en temps réel, ce qui améliore dans des proportions considérables les possibilités du spectromètre de masse.

Nous venons de voir dans ce paragraphe différents types possibles de spectromètres de masse, nous allons nous intéresser maintenant aux spectromètres de masse dits "dynamiques", ces spectromètres ont la particularité de ne pas utiliser l'énergie magnétique pour la séparation ionique d'où un avantage certain du point de vue coût de l'installation notamment et encombrement.

I.2. - Systèmes dynamiques - Cas particulier du quadrupôle.

Ces systèmes diffèrent des spectromètres de masse classiques essentiellement par le dispositif de séparation des ions en fonction de leur rapport $\frac{m}{q}$, qui fait intervenir le temps explicitement dans son fonctionnement, d'où le nom de spectromètres de masse "dynamiques". Nous ne citerons ici que ceux qui sont les plus utilisés.

I.2.1. - Le spectromètre de masse à temps de vol.

Le principe de la séparation est basé sur le fait que des ions soumis à une même énergie d'accélération, mais de masses différentes, ont des temps de parcours différents. La séparation en masse est donc basée sur des propriétés temporelles, ce qui permet de se passer de l'optique ionique nécessaire pour une séparation spatiale. C'est un appareil qui travaille à de très faibles pressions. Signalons encore que la source d'ions fonctionne dans ce cas par impulsion, c'est-à-dire que périodiquement, des paquets d'ions sont envoyés sur le collecteur. Il est évident qu'avec ce type de spectromètre de masse, il est nécessaire d'avoir des dispositifs d'enregistrement extrêmement rapides.

I.2.2. - Le spectromètres de masse quadripolaire.

Dans ce cas la séparation est réalisée par l'association judicieuse de champs électriques donnant des trajectoires stables convergeant vers le dispositif amplificateur, pour les ions ayant un rapport m/q donné, alors que les trajectoires des autres ions sont instables et les ions correspondants ne sont pas envoyés sur le collecteur (figure 5).

On peut signaler le monopôle dont le principe dérive directement de celui du quadrupôle et dont le montage est plus simple.

I.2.3. - L'omégaatron.

Les ions sont accélérés par un champ haute fréquence uniforme, et ils sont ensuite entraînés dans un champ magnétique H . La fréquence de résonance des ions dans le champ H étant de la forme :

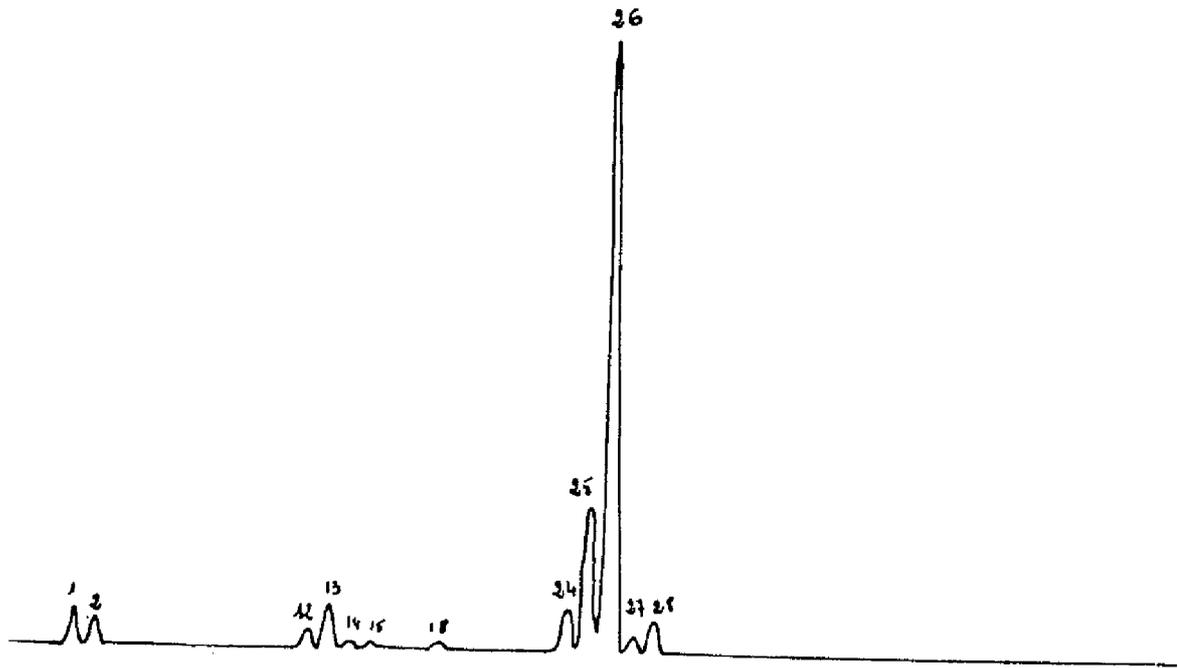


Figure 4 - Spectre de masse d'un mélange acétylène + air.

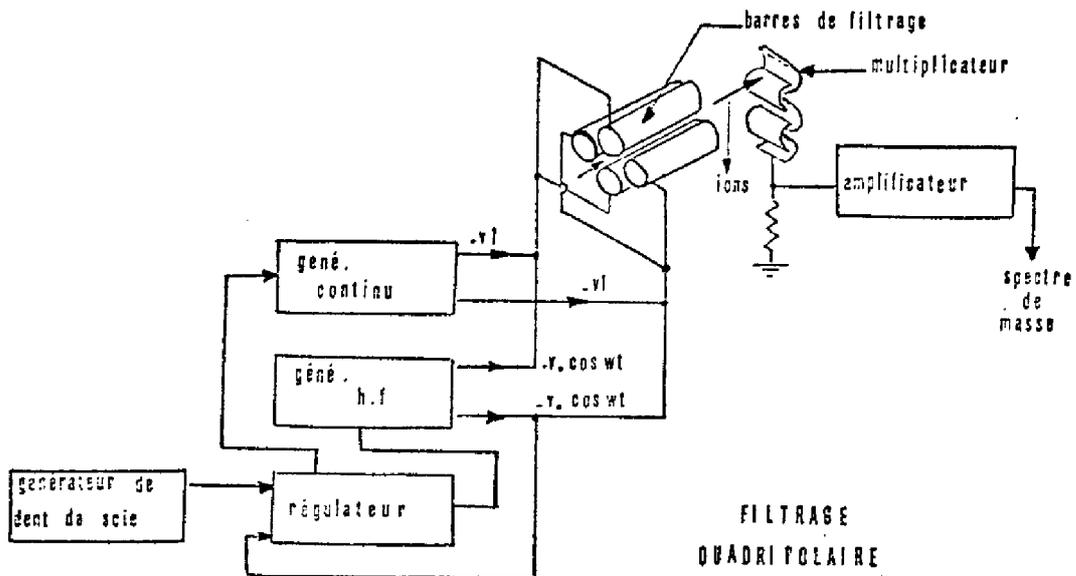
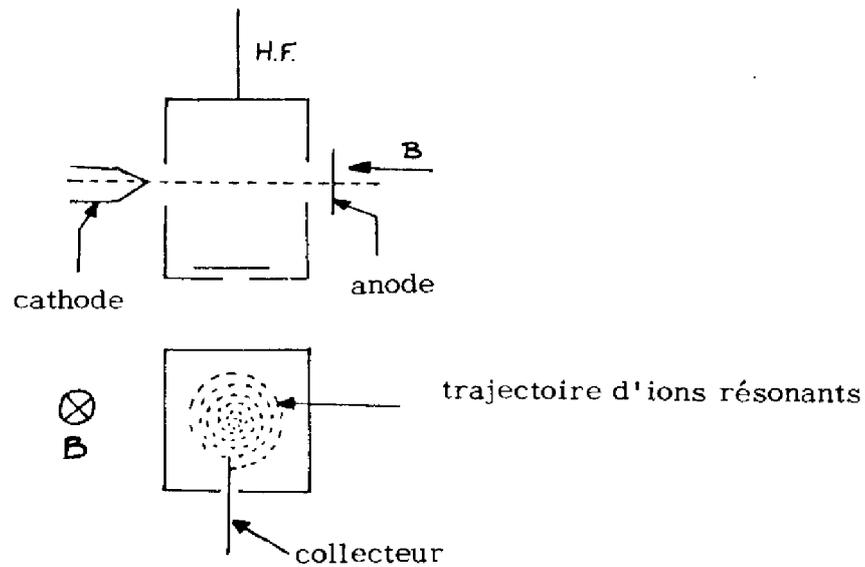


Figure 5

Si la fréquence Ω du champ H F est la même, les ions parcoureront une trajectoire spiralée dont le rayon augmente linéairement avec le temps :

$$\text{soit : } r = \frac{E t}{2 H}$$

Les ions collectés sont donc ceux pour lesquels nous avons $\omega_r = \Omega$



Le pouvoir séparateur étant lié proportionnellement au champ magnétique H, la difficulté vient du fait qu'il faut avoir un champ de l'ordre de 0,5 tesla suffisamment homogène. Par contre, c'est un appareil intéressant par le faible volume de la chambre, la facilité de dégazage, et aussi son prix.

1.3. - Performances comparées des 2 grandes classes d'appareils [5]

Nous avons reporté sur le tableau 1 les principales caractéristiques d'un spectromètre de masse et la valeur correspondante pour un type particulier de spectromètre. On peut remarquer par la lecture de ce tableau que chacune des 2 grandes classes de spectromètre de masse donne lieu à 2 types d'analyses bien différentes, les spectromètres statiques donnant lieu à des analyses fines, précises, de structure, permettant de les utiliser par exemple dans la découverte de produits nouveaux, le second type servant surtout pour des analyses de contrôle portant sur des produits de masse atomique relativement peu élevée.

Type de spectromètre.	Limite de masse supérieure	Résolution	Champ magnétique	Source	Application	Précision stabilité	Fiabilité	Prix
<u>Spectromètres Statiques</u>					- analyse organique fine - analyse de structures			
Secteur magnétique seul	2000	5000	oui	bombardement électro-nique		1	1	2
double focalisation Mattauch - Herzog	2500	40000	oui	ou		1	1	2
Nier-Johnson	7200	70000	oui	étincelle	analyse de traces dans les solides	1	1	2
Cyclotidal	2000	2000	oui	"		1	1	2
<u>Spectromètres dynamiques</u>					- analyses de gaz légers - analyse "embarquées"			
Temps de vol	1200	400	non	bombardement électro-nique	- analyses de gaz résiduel	1	1	3
quadrupôle	750	450	non	"	- analyses spéciales d'ions métastables	2	1	2
oméatron	140	630	oui	"	- analyses simples en ligne	3	2	1

1 - bon COMPARAISON ENTRE DIFFERENTS SPECTROMETRES DE MASSE.

- TABLEAU 1 -

2 - moyen . 3 - mauvais

II. - LE SPECTROMETRE DE MASSE QUADRIPOLAIRE.

L'appareil que nous avons utilisé a été fabriqué par la société RIBER. Il était prévu au départ en détecteur de fuites et en contrôleur de vide principalement, ce pour quoi il était parfaitement adapté et a donné dans ce domaine toute satisfaction. Nous avons voulu étendre davantage la connaissance que l'on avait de cet appareil de mesure, et en faire un véritable analyseur, le but étant d'obtenir le maximum de renseignements possibles dans le minimum de temps en le couplant à un calculateur numérique.

L'objet de ce paragraphe est de définir du mieux possible le spectromètre de masse quadripolaire que nous avons utilisé, de façon à ce qu'il puisse être éventuellement comparé à d'autres analyseurs du même type. Nous ne détaillons ici que les fonctions fondamentalement différentes de celles utilisées dans les spectromètres de masse classiques.

II.1. - La chambre d'ionisation

Cette source utilise un filament de tungstène. Les électrons émis par ce filament sont recueillis par une plaque en forme de V. On peut remarquer à ce propos que le changement de ce filament est très délicat et demande un certain niveau de technicité. Cette lacune a été comblée, semble-t-il, sur les nouveaux modèles.

Les molécules pénétrant dans la chambre d'ionisation sont partiellement ionisées par les électrons émis par le filament. Ces électrons sont accélérés par une tension de 70 v, ils pénètrent ensuite dans la cage d'ionisation qui se trouve à un potentiel V_c réglable entre 0 et 15 volts par rapport à la masse.

Les ions formés sont ensuite extraits de la chambre d'ionisation et focalisés par 3 lentilles ; les tensions appliquées sur ces lentilles sont telles que l'énergie avec laquelle un ion entre dans la chambre de filtrage est déterminée uniquement par le potentiel appliqué sur la cage d'ionisation.

Cette chambre est réalisée en acier inoxydable, l'isolant utilisé étant de l'alumine. Notons qu'elle est étuvable à 400° C.

II.2. - Le filtrage, ses caractéristiques - Principes et équations.

[5] [11] [12]

Le filtre de masse est constitué par 2 paires de barres cylindriques (C.F. fig. 5) fixées sur des isolateurs, à l'intérieur d'une enceinte en acier inoxydable. Sur chacune de ces barres sont appliquées des tensions de la forme :

$\pm (V_0 + V_1 \cos \omega t)$ donnant près de l'axe oz un champ dérivé du potentiel :

$$H(x, y, t) = \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} (V_0 + V_1 \cos \omega t)$$

Les équations représentant le mouvement d'une particule ionisée introduite dans l'axe du quadripôle parallèlement à l'axe oz peuvent se présenter directement sous la forme d'équations différentielles de Mathieu :

$$\begin{aligned} x'' + K \left(\frac{V_0}{V_1} + \cos \omega t \right) x &= 0 \\ y'' - K \left(\frac{V_0}{V_1} + \cos \omega t \right) y &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{avec } K = \frac{2eV_1}{m\omega^2 r_0^2}$$

La figure 6 montre dans le cas où $\frac{V_0}{V_1}$ et K sont tous les deux positifs, les domaines dans lesquels les trajectoires des particules se concentrent sur l'axe (trajectoires stables), ou s'en écartent avec des oscillations d'amplitude croissante et sont captées par l'un des cylindres du quadripôle (trajectoire instable)

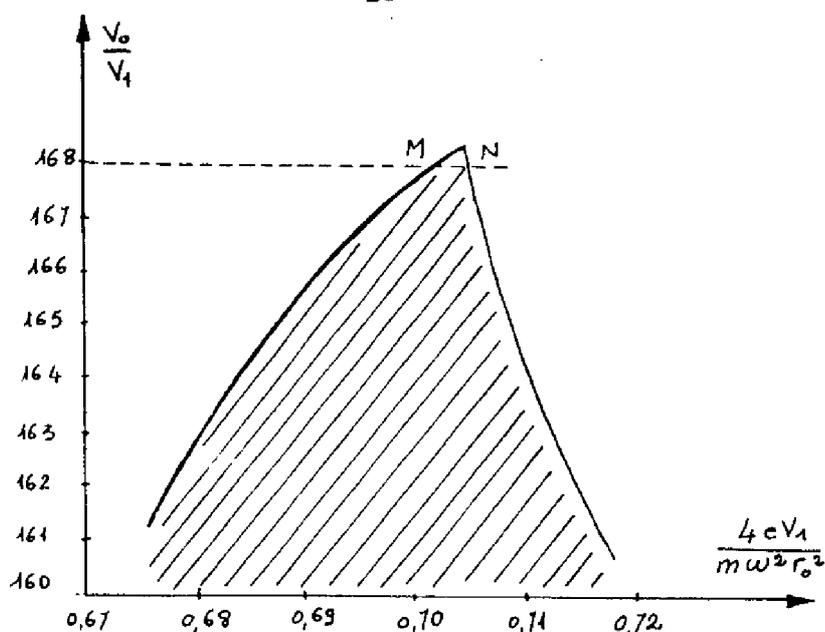


Figure 6

La droite $\frac{V_0}{V_1} = C^{ste}$ découpe dans la zone hachurée une partie plus

ou moins grande suivant la valeur de $\frac{V_0}{V_1}$ ce qui permet de déterminer le pouvoir

séparateur $\frac{m}{\Delta m}$ du quadropôle.

Dans le cas du quadropôle, le rapport $\frac{V_0}{V_1}$ est maintenu constant. Il

apparaît donc que les combinaisons des paramètres ω , V_1 et $\frac{m}{e}$ pour lesquelles $2K$ se trouve compris entre les 2 valeurs M et N, correspondent à des trajectoires stables. Donc, en faisant varier soit la fréquence, soit l'amplitude de la tension alternative, il est possible de rendre stable la trajectoire d'un ion de masse m donnée. La masse m de cet ion a pour valeur :

$$m = 0,136 \frac{V_0}{r_0^2 f^2} \text{ u.m.a.}$$

Ceci est le principe même du quadropôle : la variation automatique ou manuelle de la fréquence et de l'amplitude de la composante alternative de la tension appliquée sur les barres permet l'analyse d'un faisceau d'ions.

Le rapport $\frac{V_0}{V_1}$ est maintenu constant car il détermine une résolution relative constante, en effet,

$$R = \frac{m/e}{\Delta m/e} = \frac{0,75}{1 - \frac{V_0}{0,1678 V_1}} \quad \text{dans le cas de notre appareil.}$$

Les caractéristiques complémentaires de ce filtre sont les suivantes :

- En balayage automatique, l'ensemble du spectre peut-être obtenu à raison de 1 ms par masse, soit ici en 150 ms puisque l'exploration n'est faite en une seule gamme que jusqu'à la masse 150. Ce balayage est réalisé en modulant les amplitudes des tensions par une dent de scie.

- Le filtre peut être étuvé à 200°C.

II.3. - L'amplification du courant ionique.

Les particules ionisées ayant traversé la chambre de filtrage arrivent ensuite sur une série de 11 dynodes permettant une amplification du courant ionique. L'émission secondaire de chacune de ces dynodes amplifie finalement le courant électronique émis par la première dynode dans un rapport variant entre 10^5 et 10^6 . Chaque étage du multiplicateur est constitué par une dynode en cuivre-beryllium, l'ensemble étant étuvable à 200° C.

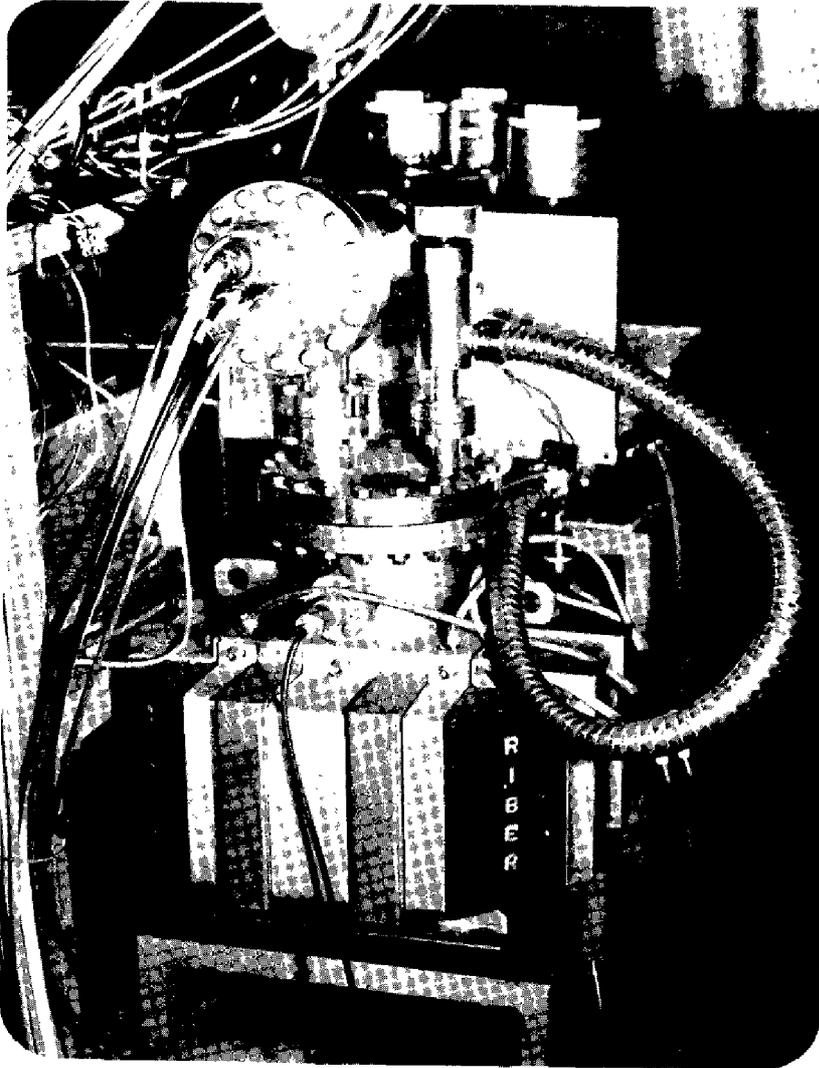
II.4. - L'enregistrement des spectres.

Le signal issu du multiplicateur d'élections peut être soit envoyé directement sur un oscilloscope à grande impédance d'entrée ($> 1 M\Omega$) soit, si l'on passe par un amplificateur pour faibles signaux être enregistré sur table traçante. Ceci constitua au départ les deux moyens possibles pour la visualisation ou l'enregistrement des spectres.

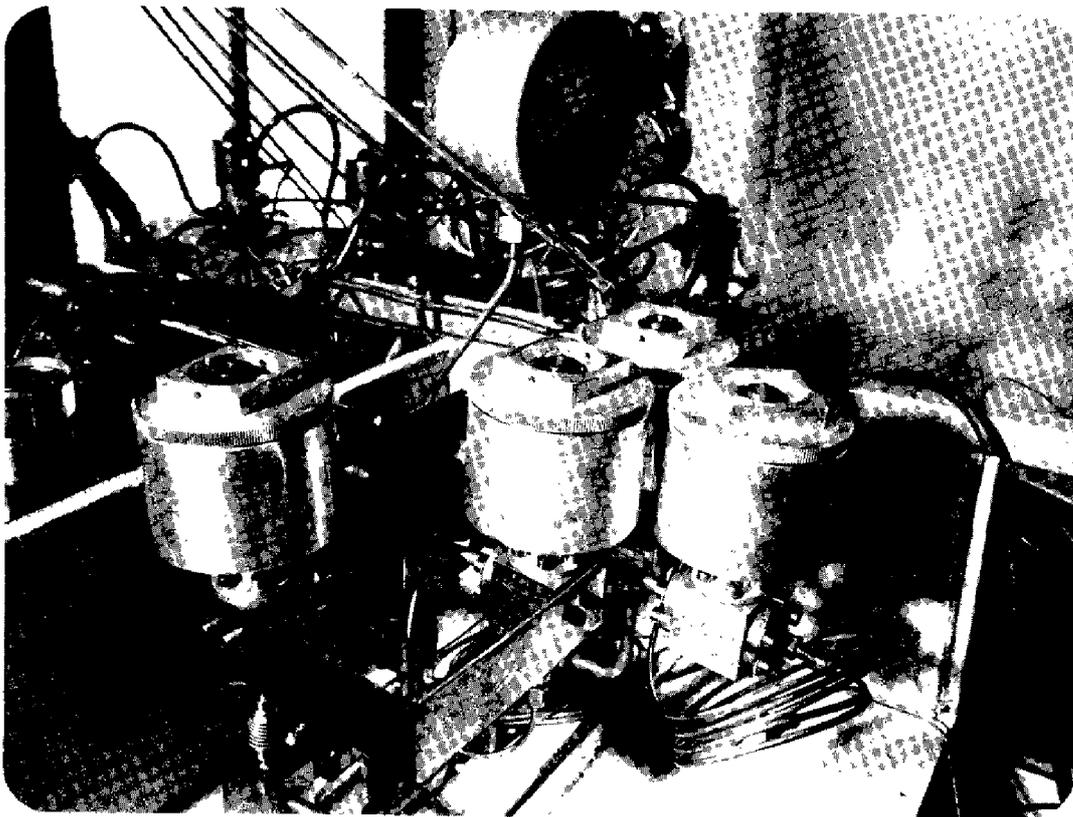
La valeur de la tension rampe permet de déterminer la valeur de la masse correspondant à chaque pic.

Conclusion

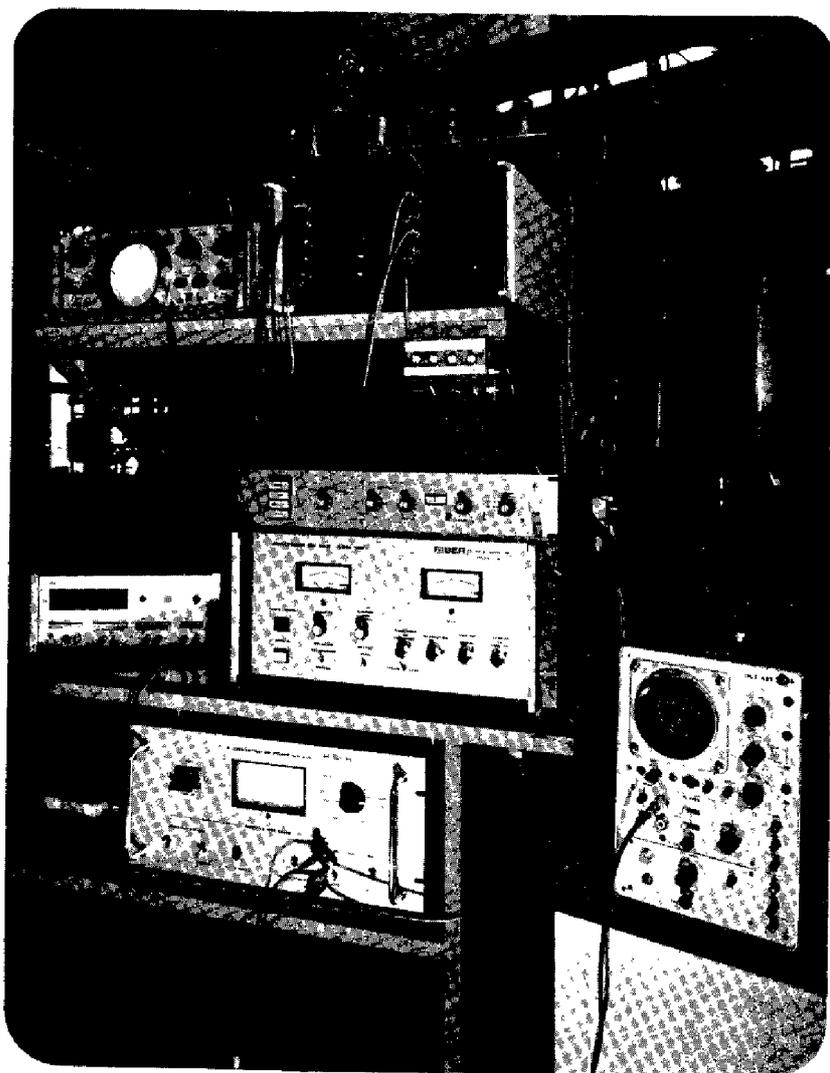
Ce chapitre nous a permis de faire un rapide tour d'horizon sur les objectifs et les différentes solutions apportées aux problèmes classiques ou non de la spectrométrie de masse. Nous avons également mis en évidence les propriétés particulières du spectromètre de masse quadripolaire qui nous ont amenés à en faire une adaptation, telle qu'elle est décrite au chapitre 2.



Photographie 2 :
L'analyseur quadripolaire



Photographie 1 :
La ligne d'introduction dynamique



Photographie 3 :

Environnement électronique

CHAPITRE 2

ADAPTATION DU SPECTROMETRE ET COUPLAGE
A UN ORDINATEUR EN VUE D'ANALYSES EN LIGNE
SUR DES PROCESSUS CHIMIQUES

INTRODUCTION

La motivation de notre travail a été, nous l'avons déjà dit, de réaliser un capteur permettant l'analyse en ligne de mélanges gazeux comme aide à la modélisation, l'identification et la conduite d'unités pilotes chimiques.

La nature particulière du capteur étudié, les conditions de son exploitation et en particulier la cadence souhaitée pour les analyses, nous ont imposé le couplage du spectromètre de masse et d'un ordinateur temps réel et par là-même un travail important, aussi bien sur le plan technique que sur celui de la programmation, que nous proposons d'exposer dans ce chapitre.

I. - LE SPECTROMETRE DE MASSE ET SON ENVIRONNEMENT.

I.1. - Le système d'obtention du vide.

a) - Vide poussé.

Nous avons vu au chapitre I que la chambre d'ionisation nécessitait pour une bonne utilisation (peu de dispersion du faisceau d'ions donc rendement accru de l'analyseur), une pression de travail, à l'introduction, de l'ordre de 10^{-6} torr. Nous avons donc monté le quadrupôle directement sur une pompe ionique à grand débit (200 l/s).

L'utilisation de cette pompe nécessite de prendre les précautions suivantes :

- éviter les remises à l'air excessives qui réduisent la durée de vie de la pompe ionique.

- faire des étuvages fréquents à 400° C pour permettre aux molécules de gaz adsorbées sur les parois de se libérer.

- éviter l'introduction d'hydrocarbures lourds car ils sont très mal pompés et donnent un spectre résiduel gênant.

En travaillant de cette façon, la pompe ionique nous a donné entière satisfaction.

Le démarrage d'une pompe ionique se faisant à une pression de l'ordre de 10^{-4} torr, nous avons mis en parallèle sur celle-ci une pompe à palettes.

En fonctionnement normal, cette pompe est isolée de la pompe ionique par une vanne à aiguille manuelle (figure 7).

b) - Vide primaire.

En dehors de la pompe nécessaire au démarrage de la pompe ionique, il est nécessaire d'utiliser une deuxième pompe pour amener la pression du gaz à analyser de la pression d'utilisation à une dizaine de torrs. Nous n'avons pu utiliser la même pompe primaire, celle-ci nous servant de référence sur un capteur de pression différentielle monté sur la ligne d'introduction.

I.2. - La ligne d'introduction dynamique pour les gaz.

I.2.1. - Principe.

Cette ligne [fig. 7] permet d'introduire les gaz dans le spectromètre de masse en abaissant leur pression jusqu'à 10^{-6} torr.

Les caractéristiques que l'on demande à une telle ligne sont principalement les suivantes :

- rapidité de réponse
- pas d'effet de mémoire entre 2 analyses consécutives.

A partir de ces considérations, nous avons donc été amenée à diminuer au maximum le volume des chambres d'analyse. L'abaissement de la pression d'introduction est réalisée au moyen de diaphragmes en platine de 32μ et 10μ ce qui permet de réaliser une ligne extrêmement compacte (photo 1).

Pour éviter l'effet de mémoire de la partie introduction, nous avons prévu un système de vannes permettant un pompage efficace des deux chambres d'introduction. On peut voir sur la figure 8 le principe de la ligne d'introduction dynamique.

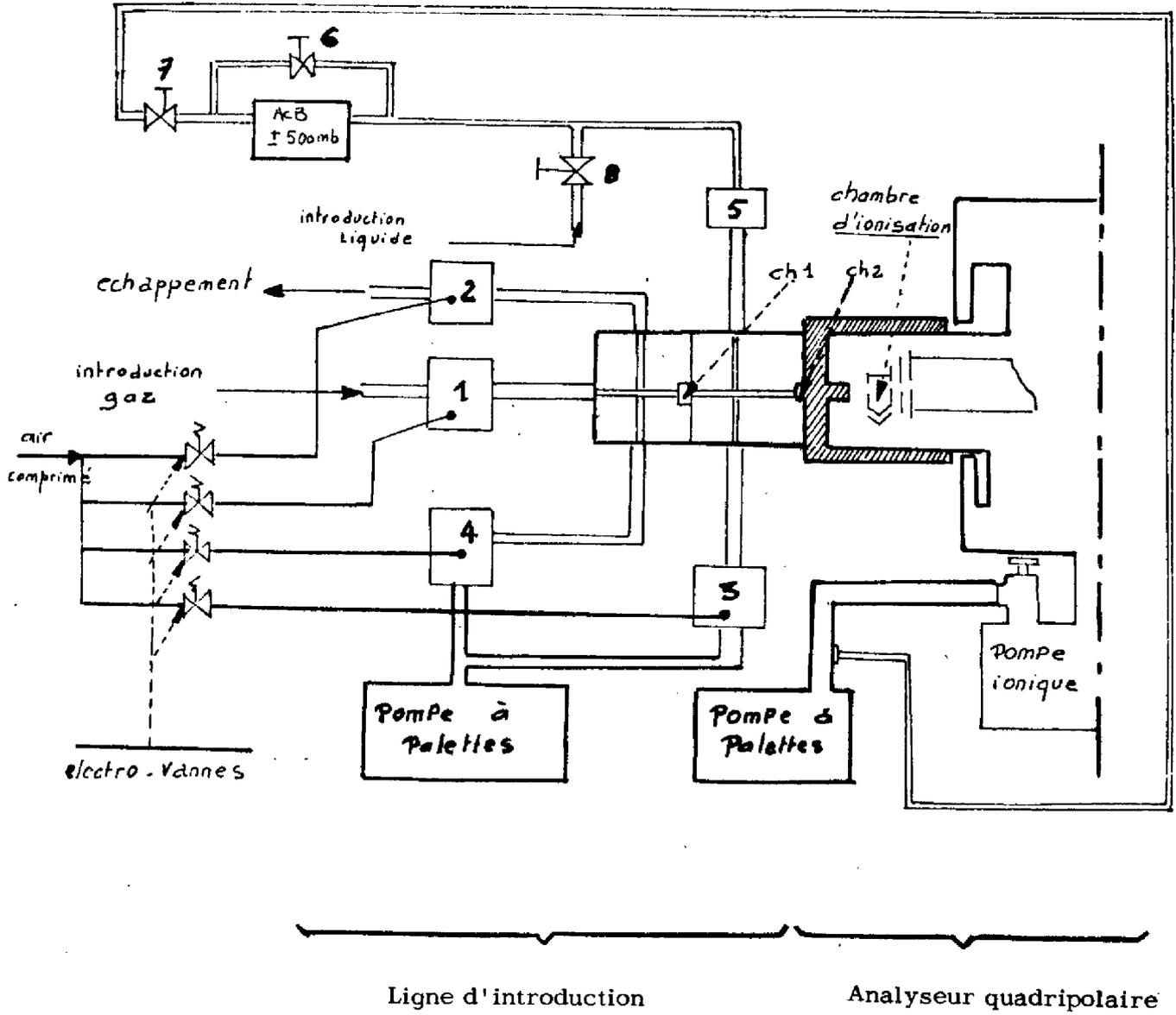


Figure 7

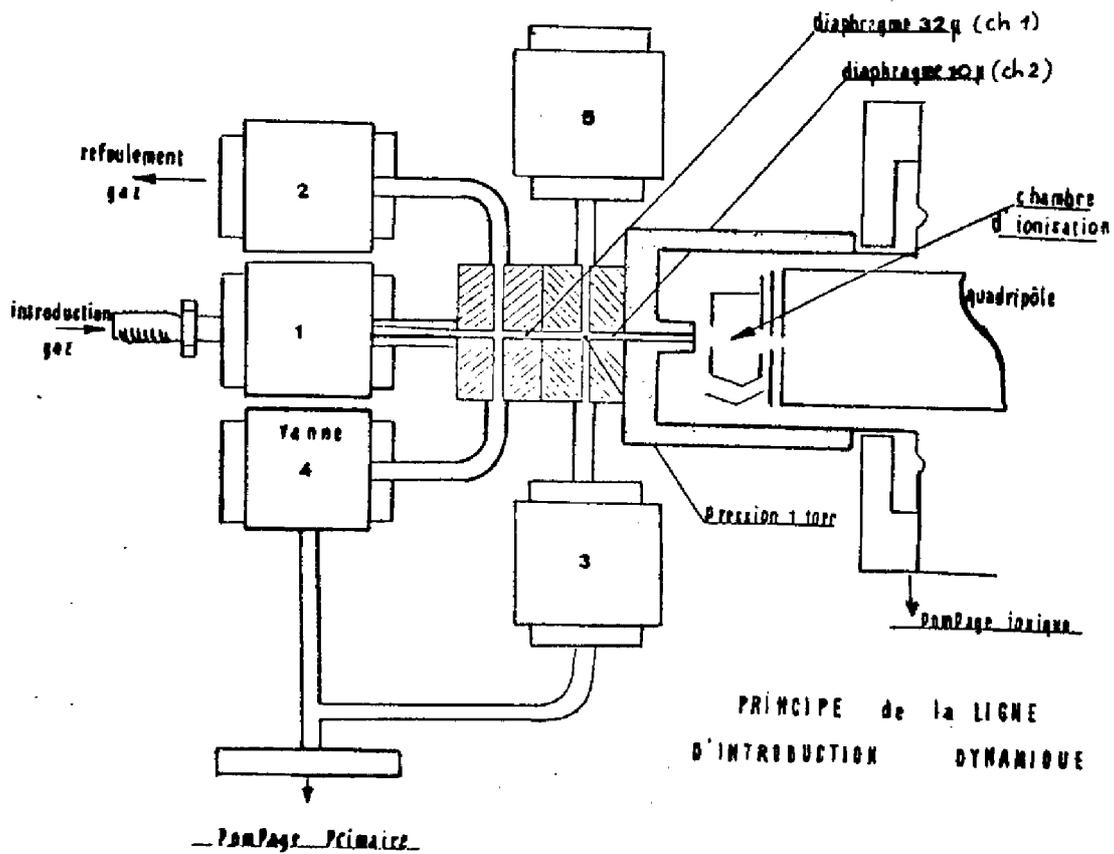


Figure 8

Le déroulement d'une introduction s'effectue de la façon suivante :

- 1) - fermeture des vannes 3 et 4
- 2) - ouverture des vannes 1 et 2

Une servo-vanne montée en parallèle sur la vanne 3 permet de régler la pression au niveau de la chambre 2 qui est de l'ordre d'une dizaine de torrs à l'introduction.

Entre deux analyses, le pompage se fait de la façon suivante :

- 1) - fermeture des vannes 1, 2
- 2) - ouverture des vannes 3, 4

La vanne 5 est destinée à l'introduction liquide (CF § 1.3)

Les quatre vannes utilisées ici sont des vannes à commande pneumatique réalisées en acier inoxydable. Elles ont la particularité d'être facilement transformables en vannes manuelles, en changeant simplement la partie actionneur

du clapet tout en conservant le même corps de vanne.

La servo-vanne est elle aussi réalisée entièrement en acier inoxydable.

1.2.2. - Détermination de la Pression d'analyse.

a) - Utilisation de la pompe ionique comme capteur de pression.

- Rappel du fonctionnement d'une pompe ionique (type diode).

Les molécules du gaz à pomper sont ionisées ; les ions produits sont soumis à un champ électrique et attirés par un matériau formant cathode (généralement du titane), dans lequel ils pénètrent plus ou moins profondément selon leur énergie pour y rester en principe ensevelis. Les gaz pompés ne sont donc pas évacués vers l'extérieur.

Les principales caractéristiques des pompes ioniques sont les suivantes :

- les vitesses de pompage sont sensiblement proportionnelles au courant ionique, mais elles sont différentes suivant les gaz ; leur évolution dans le temps dépend de la nature des gaz (figure 9). [11]

- les gaz pompés peuvent être réémis thermiquement, et cet effet croît avec la quantité de gaz ensevelis dans la cathode.

- les ions incidents peuvent provoquer la réémission des particules précédemment pompées.

- Un effet de saturation des cathodes apparaîtra lorsque toutes les lacunes superficielles seront comblées. Le pompage ne dépendra alors que de la diffusion des gaz à l'intérieur de la cathode.

- utilisation de la pompe ionique comme capteur de pression :

La théorie montre que pour une pompe ionique, le courant ionique i^+ est proportionnel au débit q de molécules entrant dans la pompe .

$$i^+ = K_0 q \quad \text{avec} \quad K = \text{cste}$$

Si nous appelons S la vitesse de pompage pour un gaz donné, nous savons que :

$$q = S \cdot p$$

p = pression en torr
 S en litre/seconde
 i^+ en ampères
 q en torr litre/seconde

d'où : $P = \frac{1}{K} \times \frac{i^+}{S}$ avec $\frac{i^+}{P} = KS$ qui est appelé sensibilité de la pompe ionique et qui est constant pour un gaz donné.

La connaissance du courant ionique i^+ permettrait donc d'espérer pouvoir en déduire la valeur de la pression P à condition que la vitesse de pompage S soit constante. Or, il se trouve que cette vitesse de pompage varie en fonction du temps et de façon différente suivant les gaz pompés (la figure 10 montre la dispersion obtenue lors d'analyses de gaz carbonique pur et ceci pour un temps de manipulation de l'ordre d'une heure).

Pour faire des analyses reproductibles par spectrométrie de masse, il est impératif de connaître avec précision la pression d'introduction (dans l'analyseur), la méthode d'analyse quantitative n'étant valable que si les spectres des corps purs et celui du mélange ont été réalisés dans des conditions d'introduction identiques.

Lorsque la sensibilité de la pompe reste constante sur une plage déterminée (nous avons alors proportionnalité entre le courant ionique et la pression), la hauteur des pics du spectre de masse enregistré est bien proportionnelle à la pression d'analyse. La figure 11 nous montre les variations de la hauteur du pic 44 (CO_2^+) dans le spectre d'un mélange de gaz carbonique et d'air, étalonné préalablement, ainsi que les variations du pic de base de l'air (pic 28 = N_2^+) lors d'une analyse d'air seul. A partir de ces caractéristiques, on peut obtenir les courbes :

$$V_p (100\% \text{ CO}_2) = f \left[V_p (x\% \text{ CO}_2) \right] \quad (\text{figure 12})$$

qui permettent de connaître qu'elles sont les corrections à apporter aux valeurs de V_p , en fonction de la composition du mélange pour avoir toujours proportionnalité entre la hauteur des pics et le pourcentage du corps considéré dans le mélange. (il suffit de faire dans le cas qui nous intéresse :

$$V_p \text{ fixée et } h_{44} (x \% \text{ CO}_2) = \frac{h_{44} (100 \% \text{ CO}_2) x}{100}$$

et de déterminer sur la droite correspondant à x % de CO₂ la valeur de V_p correspondante).

La figure 13 (directement obtenue à partir de 12 en fixant les conditions d'introduction pour 100 % de CO₂) donne une idée des corrections qu'il faudrait apporter à la valeur de la tension pompe pour une analyse à pression constante, en fonction de la composition de ce mélange.

La détermination de la sensibilité de la pompe ionique devient alors impossible lorsqu'il s'agit de mélanges comportant des composés actifs, tels que les acides par exemple, et les mesures ne sont plus reproductibles.

b) - Utilisation d'un autre type de capteur de pression :

Toutes les considérations ci-dessus nous ont donc amenée à rejeter l'idée d'utiliser la pompe ionique comme capteur de pression. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pu utiliser des capteurs de pression tels que les jauges à ionisation, leur indication étant fortement perturbée par la présence de gaz actifs, ou encore les jauges de type thermocouple, leur indication dépendant également de la nature du gaz.

Nous avons dû envisager l'emploi de capteur de pression dont l'indication est indépendante de la nature des gaz, c'est-à-dire des capteurs qui transforment la pression en force, puis en déplacement, tels que capteurs à membrane ou capacitif. Notre travail consistant maintenant à définir les caractéristiques de ce capteur, nous avons en fait deux possibilités :

- utiliser un capteur travaillant aux très basses pressions (10^{-6} torr), il est alors capacitif ; c'est la solution la plus séduisante mais aussi l'une des plus coûteuses.

- utiliser un capteur travaillant aux pressions intermédiaires (de l'ordre de quelques torrs) du type à capsule ou à membrane ; on pourrait alors implanter ce capteur sur la deuxième chambre, mais un contrôle serait

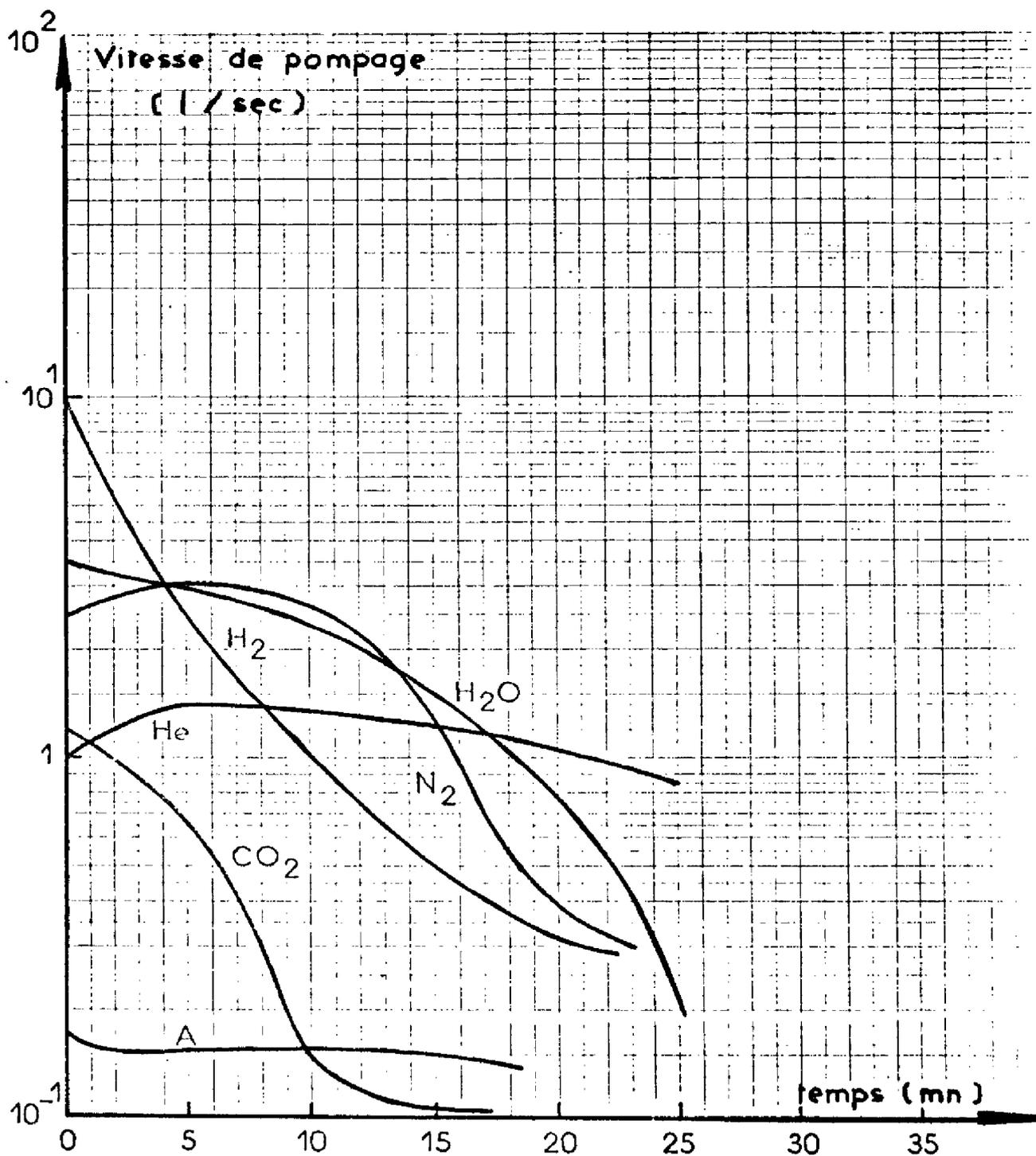


Figure 9

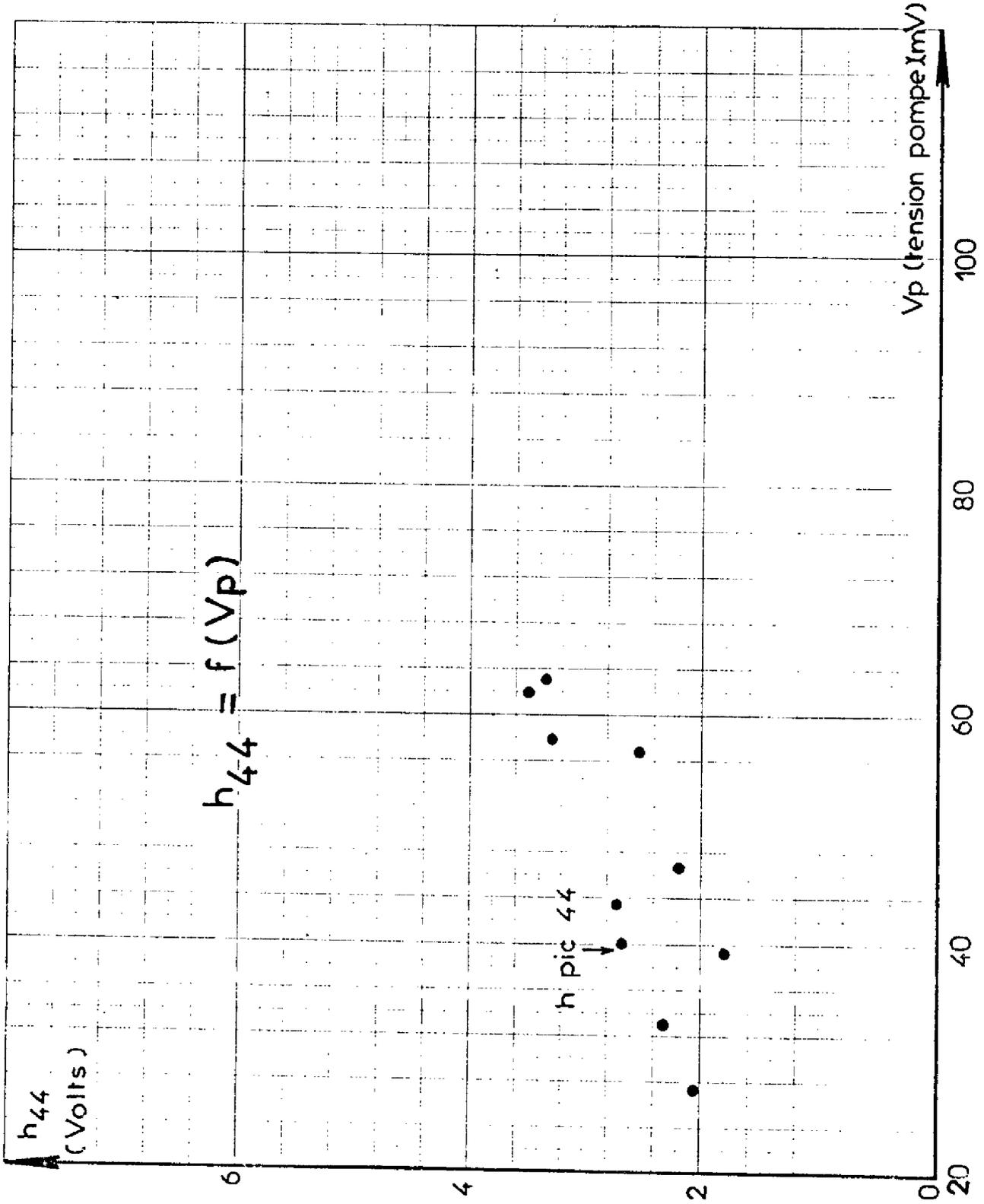


Figure 10

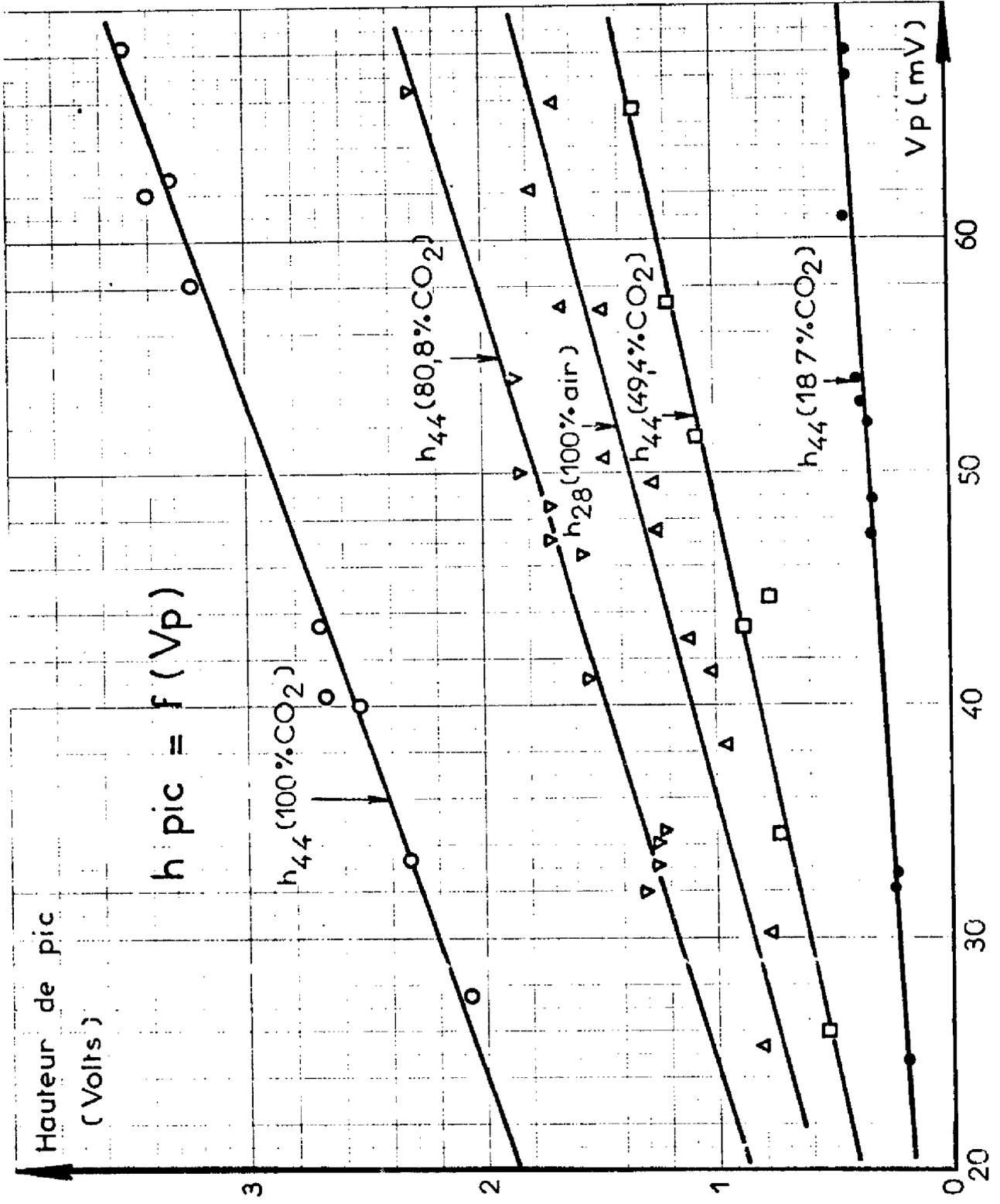


Figure 11

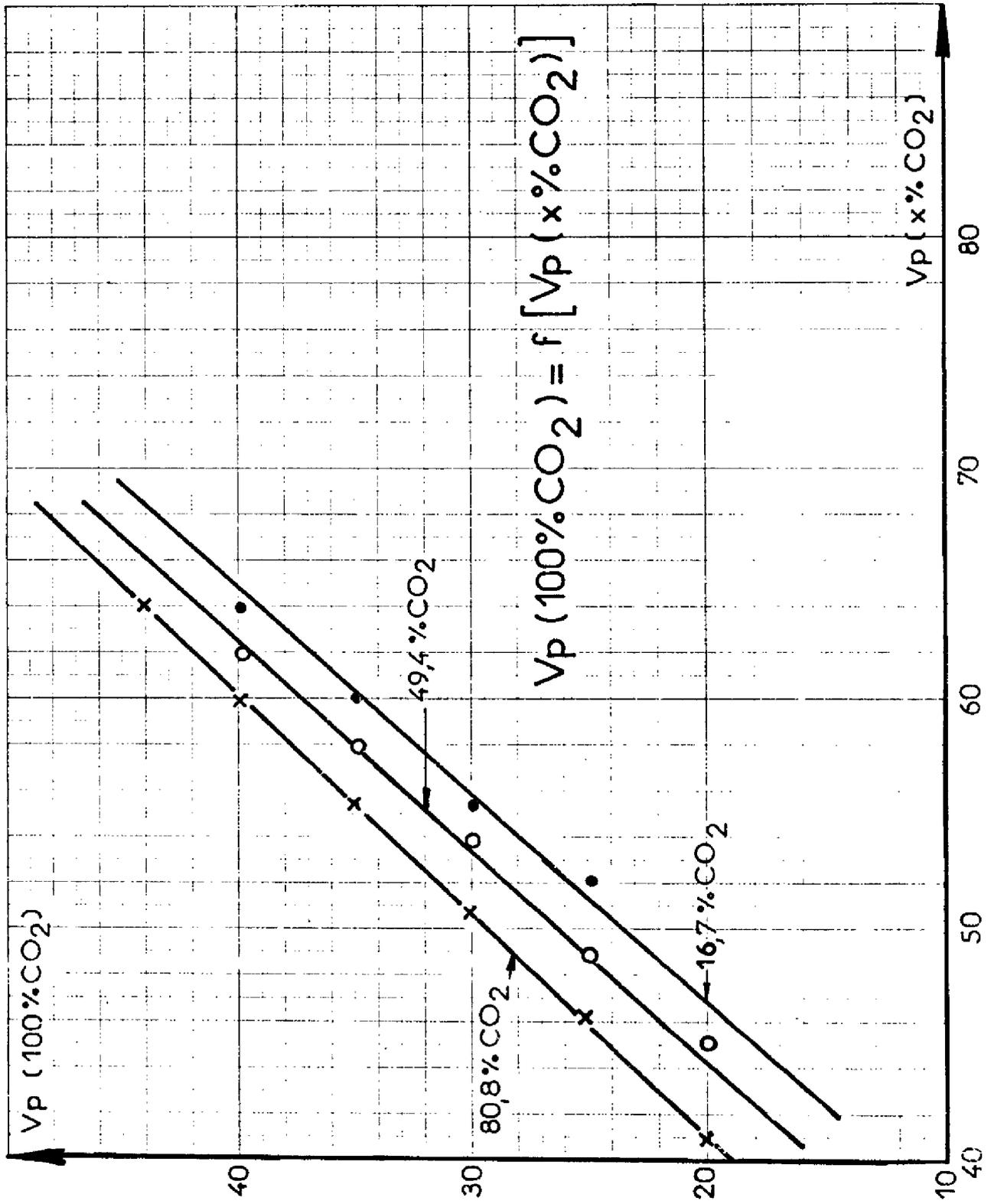


Figure 12

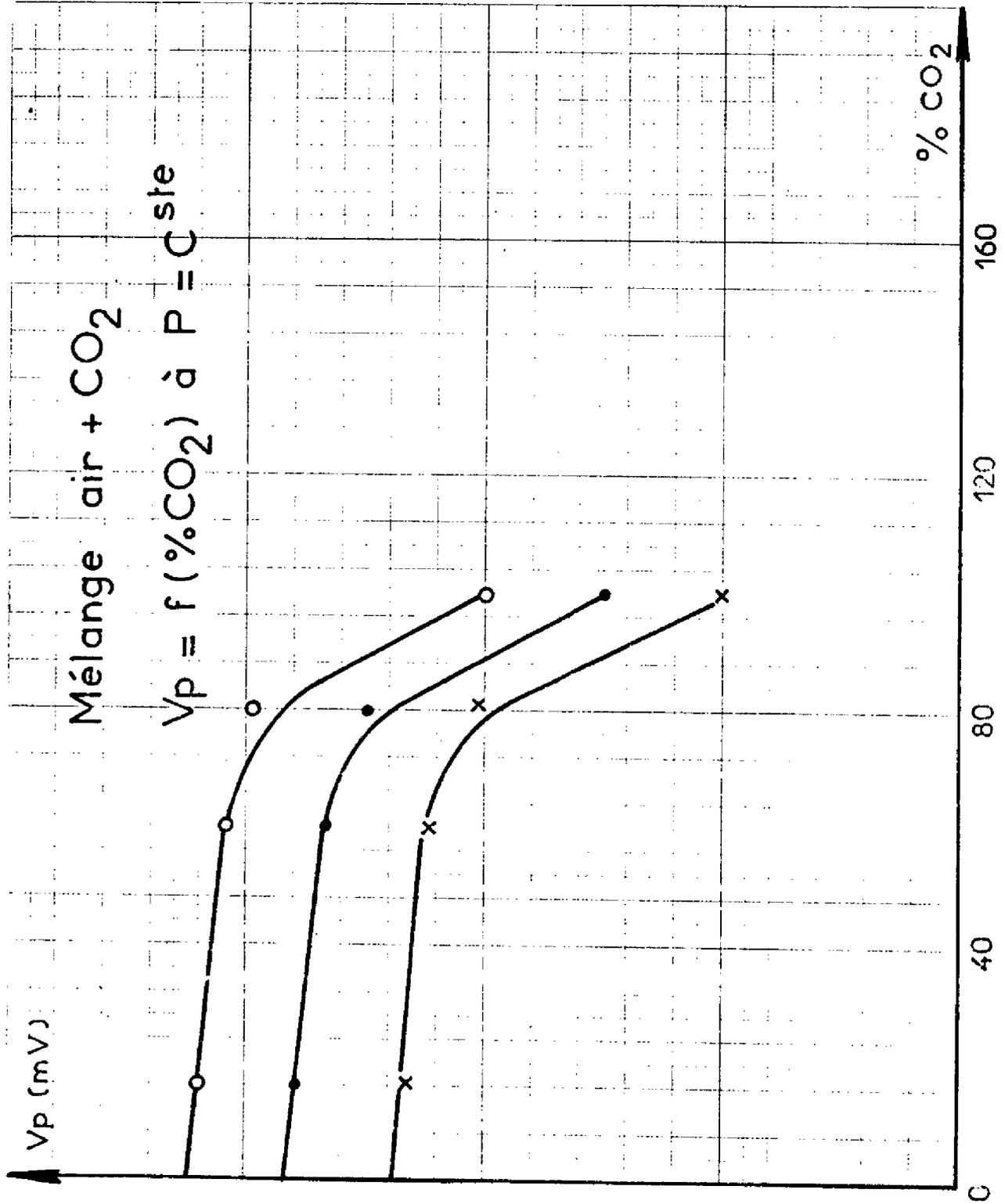


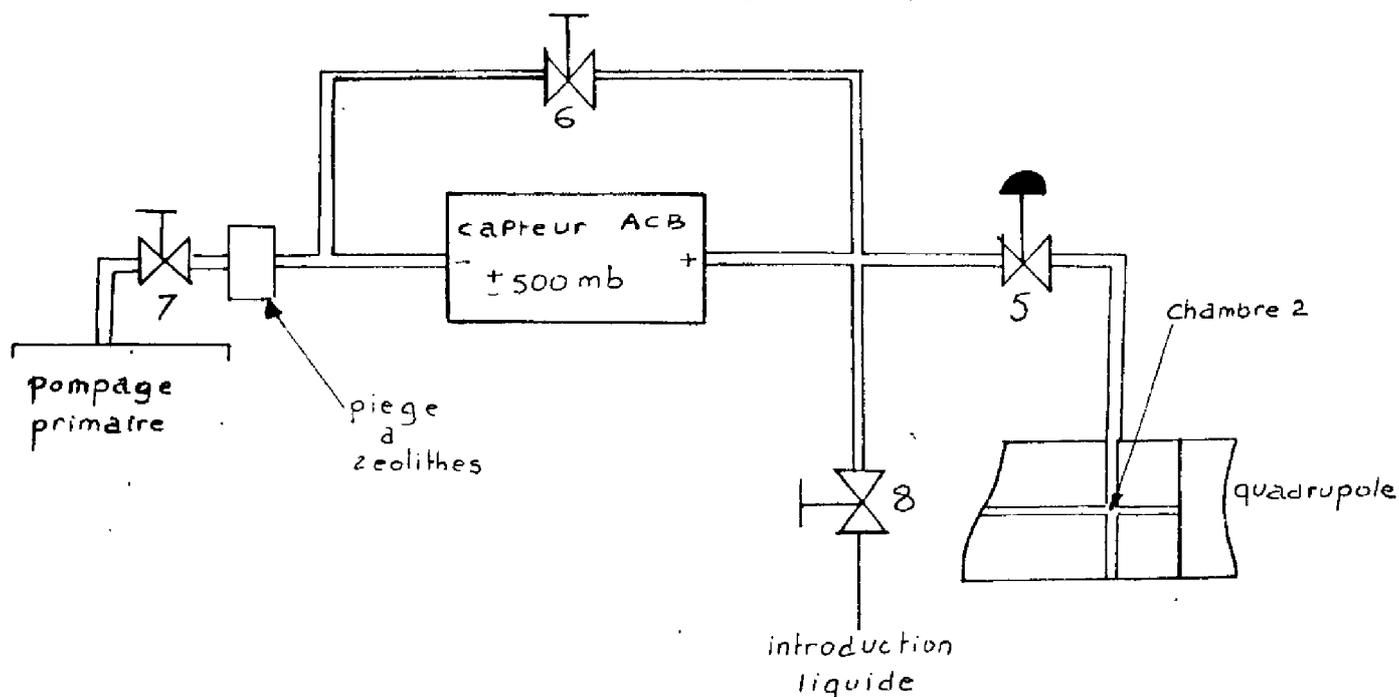
Figure 13

nécessaire sur la chambre d'analyse (par le spectre de masse par exemple) afin de vérifier que le diaphragme de 10μ mettant en communication cette deuxième chambre et l'analyseur n'est pas obstrué.

Nous avons été amenée à utiliser cette deuxième solution pour des raisons économiques.

La pression dans la deuxième chambre est donc déterminée par un capteur de pression différentielle (1) à membrane, à sortie électrique. La tension de référence (le zéro de ce capteur) est réalisée par une pompe à palette. Sa gamme est de ± 500 mbars pour une tension de sortie comprise entre 0 et 1 volt.

La figure 14 montre le montage de ce capteur sur la chambre 2.



La vanne 5 est fermée et les vannes 6 et 7 ouvertes, on maintient donc la même pression de chaque côté de la membrane, ce qui permet de régler le zéro ; en position mesure, la vanne 6 est fermée et les vannes 5 et 7 ouvertes. Les quantités de

(1) - Société SCHLUMBERGER.

liquide traitées sont très faibles et ce liquide arrive sous forme vapeur au niveau de la chambre 2. Le volume de vapeurs acides aspirées est filtré ensuite par un piège à zéolithes et la quantité de vapeur corrosive envoyée dans la pompe est infime. Notons que lors de ces manipulations, nous faisons tourner la pompe primaire sur elle-même de façon à évacuer les gaz pompés à l'extérieur, d'autre part, il ne s'agissait pas de faire des analyses de liquide en permanence.

1.3. - La ligne d'introduction liquide.

Dans ce cas, la baisse de pression est réalisée en partie par l'utilisation d'un capillaire en acier inoxydable de 0,25 mn de diamètre intérieur et d'une longueur de un mètre environ. Ce capillaire plonge dans le liquide à analyser, l'autre extrémité étant reliée directement à la 2ème chambre selon le schéma ci-dessous.

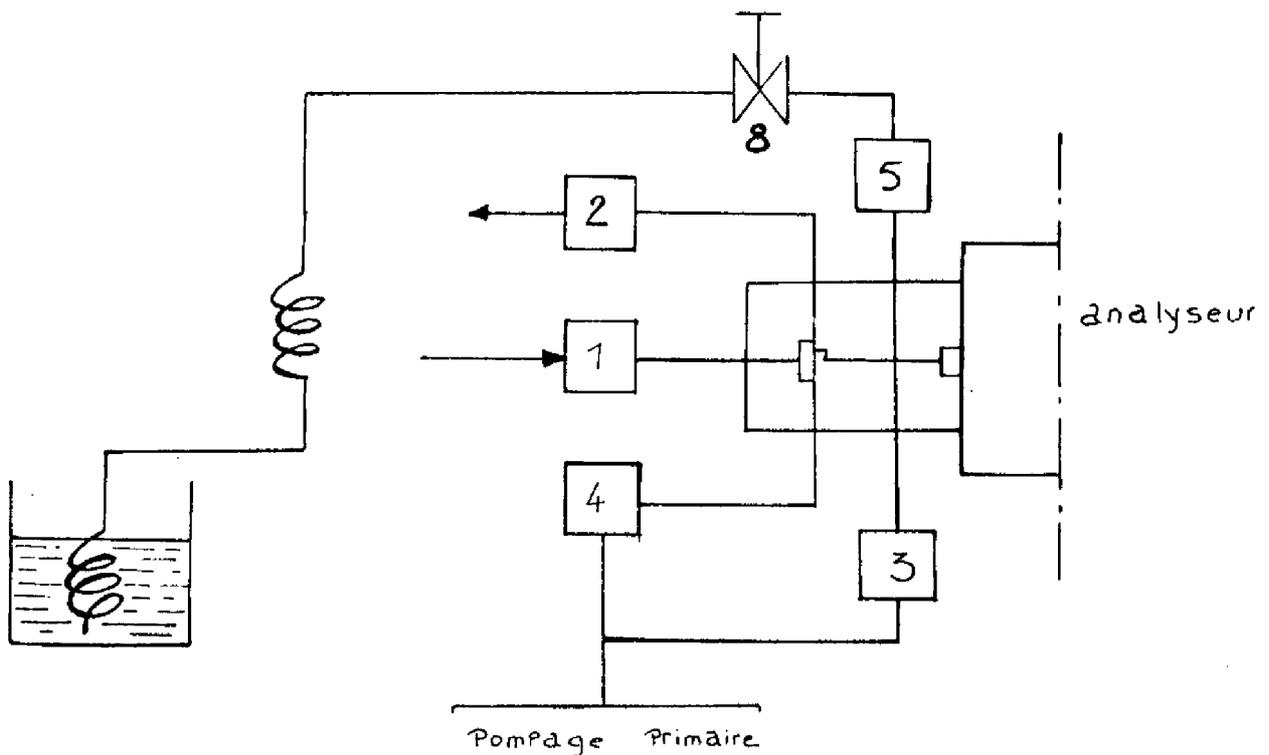


Figure 15

Une vanne manuelle en acier inoxydable permet d'isoler l'introduction liquide en fonctionnement normal du spectromètre de masse.

La mesure de la pression dans la deuxième chambre se fait comme dans le cas de l'analyse des gaz par l'intermédiaire du capteur de pression différentielle.

Signalons qu'un inconvénient de cette ligne est l'obstruction facile du diaphragme de 10μ . Il est alors nécessaire de démonter la ligne et de nettoyer le diaphragme en le trempant dans un mélange sulfo-chromique à chaud.

II. - TRAITEMENT DU SIGNAL ISSU DU SPECTROMETRE DE MASSE POUR UNE EXPLOITATION PAR CALCULATEUR NUMERIQUE EN TEMPS REEL.

II.1. - Problèmes pratiques concernant l'acquisition des spectres en vue d'une exploitation par ordinateur numérique.

II.1.1. - Grandeurs caractéristiques d'un pic donné.

Nous avons vu au cours du chapitre I que le principe de l'analyse par spectrométrie de masse consistait à ioniser la masse gazeuse sous basse pression par bombardement électronique, puis à séparer dans le temps les ions positifs produits par ce bombardement (ici par le filtre quadrupôle) et enfin à recueillir et à amplifier le courant obtenu à la sortie de l'amplificateur à dynodes. Le balayage dans le temps de toutes les masses des ions contenus dans la chambre d'ionisation permet d'obtenir ce que l'on appelle le spectre de masse du mélange.

Dans ce spectre on devra associer à chaque pic obtenu un couple de valeurs masse-intensité, le caractérisant parfaitement.

L'intensité d'un pic est constituée tout simplement par la lecture de sa valeur maximale, et elle est liée directement à la proportion de l'ion donné dans le mélange.

La détermination de la masse correspondant à un pic dépend du mode de balayage utilisé pour séparer les divers ions.

Dans le cas du filtrage quadripolaire, nous avons vu que la séparation en masse était obtenue en faisant varier linéairement l'amplitude du signal sinusoïdal appliqué sur une paire de barres du quadrupôle. Il suffit donc de recueillir la valeur de la tension de balayage V_1 pour pouvoir lui associer aussitôt, par la relation $M = KV_1$, la valeur de la masse M correspondante.

La fréquence d'exploitation maximale des spectres avec notre analyseur est de 7 hz, étant donné que l'on peut faire un balayage des 150 premières masses atomiques par spectre, ceci fait donc environ une acquisition de une masse par milliseconde. Dans le même temps, la tension V_1 varie de 0V à 9V soit 60 mv par masse explorée.

Lorsque l'on possède, pour un spectre donné, la masse de chaque pic et son intensité, il faut ensuite exploiter ce spectre pour obtenir les caractéristiques qualitatives et quantitatives de l'analyse.

La figure 16 montre la courbe d'étalonnage $M = f(V_1)$ pour notre analyseur. L'avantage principal de cette fonction de balayage est qu'elle ne nécessite pas l'introduction en même temps que le produit à analyser, d'un gaz étalon servant uniquement comme repère des masses : ici, la correspondance tension - masse est immédiate.

II.1.2. - Choix des pics à exploiter.

L'examen d'un spectre de masse permet de résoudre deux problèmes : le premier concerne la composition du mélange soumis à l'analyse, le second, la concentration des divers produits du mélange.

Les techniques d'identification seront différentes suivant que l'on s'intéresse à l'un ou l'autre problème. Les conditions de réglage du spectromètre de masse pourront, elles aussi être différentes dans l'un et l'autre cas.

Le spectre de masse d'un composé est donc déterminé par un ensemble de couples masse - intensité, et il reste identique à lui-même dans des conditions d'analyse bien précises.

D'autre part, si l'on se place dans le domaine de linéarité du spectromètre de masse, la hauteur d'un pic pour un constituant donné sera proportionnelle à la concentration ionique correspondante, et par là-même proportionnelle à la pression partielle de ce constituant.

Lorsque l'on analyse un mélange de plusieurs constituants, chacun d'eux donnant un pic à une même masse, les contributions de chacun de ces constituants seront additives.

Pour améliorer la précision des résultats obtenus au cours d'une analyse quantitative, il sera nécessaire d'observer les quelques règles suivantes :

- prendre toujours les pics les plus intenses dans le spectre du mélange .
- essayer dans la mesure du possible de choisir le ou les pics seuls représentatifs d'un composé donné.
- limiter au maximum le nombre de pics nécessaires à la détermination des pourcentages relatifs.

II.1.3. - a) - analyse qualitative.

Elle consiste d'abord à identifier les composés contenus dans le mélange. Ceci se fait dans les cas simples en ayant recours à un index de spectres de masses où sont répertoriés tous les spectres des produits connus jusqu'à ce jour d'une part, et en s'intéressant à l'histoire de l'échantillon d'autre part. Dans les manipulations que nous avons réalisées, la composition des mélanges était parfaitement connue, il n'y avait donc pas de problèmes chimiques à résoudre à ce niveau là.

II.1.3. - b) - analyse quantitative.

Elle consiste à déterminer les différents pourcentages des produits du mélange. Il faut avoir réalisé au préalable l'analyse de chacun des constituants présents dans le mélange dans des conditions opératoires identiques, c'est-à-dire en particulier avec la même pression d'introduction et la même

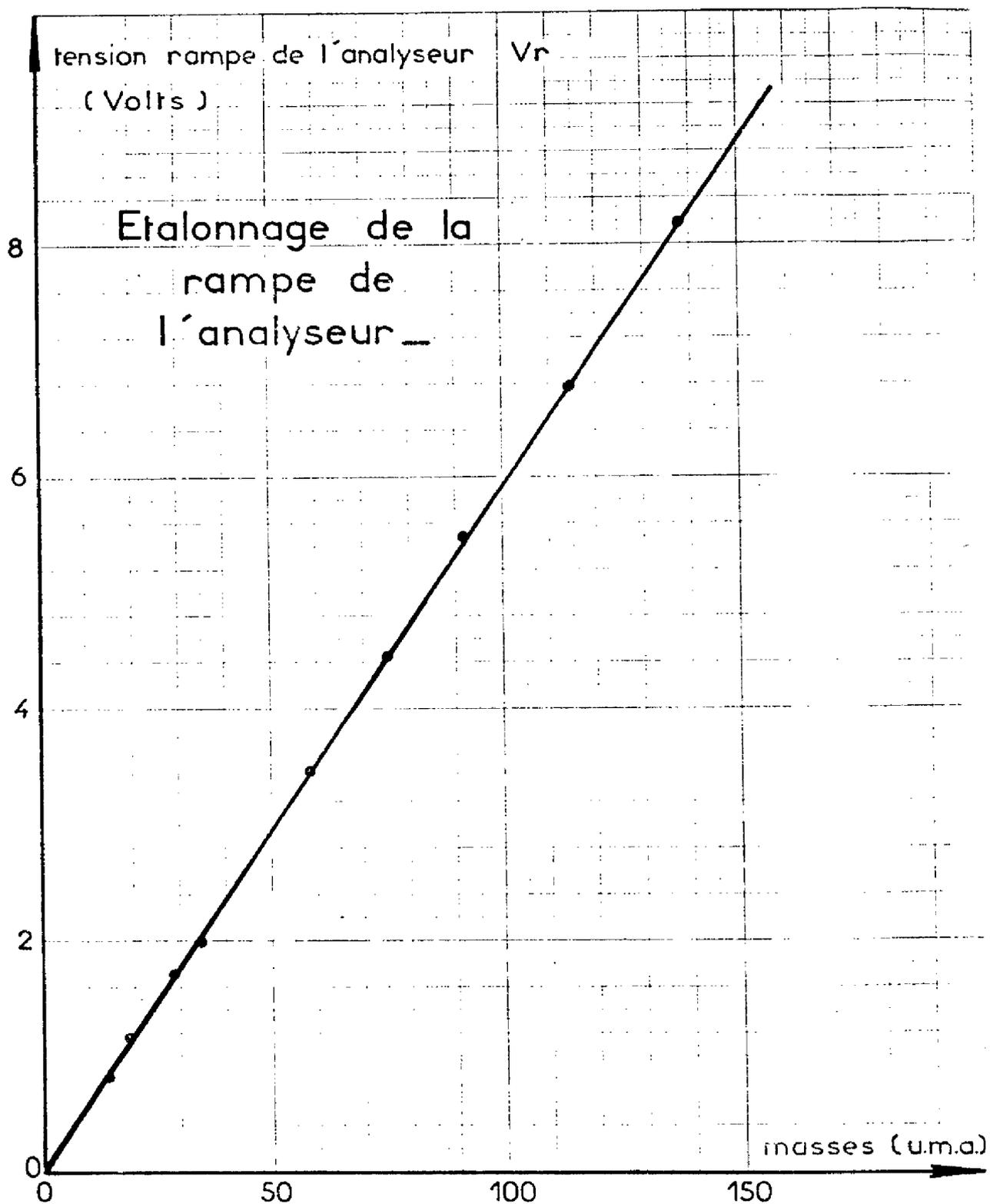
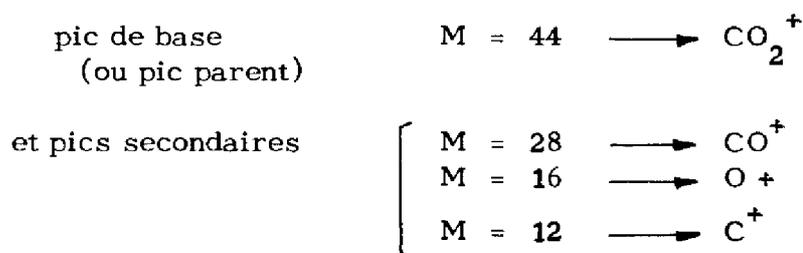


Figure 16

énergie d'ionisation. Ceci nous permet de déterminer les spectres de masse des différents corps purs.

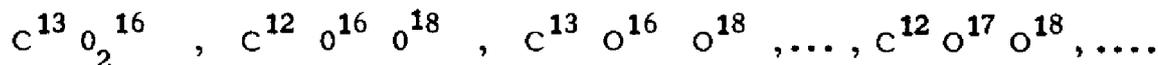
Certes, ces spectres ont déjà été déterminés avec un type particulier de spectromètre donné et des conditions de réglage précises ; aussi est-il recommandé lorsque l'on se trouve en présence de matériel différent et dans des conditions de réglages différentes, de refaire ces bibliothèques de spectres.

Chacun des spectres réunit un certain nombre de pics caractéristiques du produit pur. On distinguera parmi ces pics le "pic de base" qui est le pic le plus intense du spectre mais qui n'est pas forcément, rappelons-le, le pic moléculaire. Dans le cas de l'analyse du gaz carbonique nous aurons par exemple :



Les pourcentages relatifs des hauteurs des pics secondaires par rapport à celle du pic parent sont constants pour des conditions d'analyse identiques.

On pourra trouver aussi dans ces spectres des pics de faible intensité dûs à l'abondance isotopique de certains éléments ; ainsi, dans le spectre du gaz carbonique, on pourra trouver des pics aux masses 45, 46, 47 correspondant respectivement à :



mais dans les analyses qui nous préoccupent, ces pics ne nous seront pas utiles pour la détermination des pourcentages relatifs.

Le but que nous nous sommes fixé était de faire ces analyses en utilisant un calculateur numérique chargé d'une part, de faire l'acquisition du spectre et d'autre part, de faire le choix des pics et l'exploitation des résultats en temps réel.

Nous avons été ainsi amenés à réaliser une interface entre l'analyseur quadripolaire et le calculateur temps réel C II 90.10 que nous nous proposons d'étudier maintenant.

II.2. - Le bloc électronique de couplage - Ses possibilités.

Ce couplage a été réalisé par le service M.C.I. du L.A.A.S. et mis au point par M. DARNAUDE.

Nous pouvons voir sur la figure 17 le schéma-bloc de l'interface entre le calculateur et le spectromètre de masse.

Cet ensemble électronique comprend (ANNEXE 1) :

- un amplificateur adaptateur d'impédance possédant 2 gains d'utilisation possibles : 10^6 et 10^7 , et donnant un signal de sortie compris entre 0 et 12 volts.

- un amplificateur de valeur crête dont le but est de stocker l'information "hauteur de pic" pendant un temps suffisamment long pour que le calculateur puisse venir lire la tension correspondante (ce temps déterminé par le réglage du monostable M1 est de l'ordre de quelques microsecondes).

- un détecteur de pics, qui est en fait un monostable (M3) commandé par le signal de valeur crête et qui, envoyé comme signal d'interruption externe sur le calculateur, lui donne l'ordre de venir lire la tension crête.

- un dispositif de réglage du gain de l'amplificateur d'adaptation . En effet, on peut choisir une commande manuelle ou une commande par calculateur de ce réglage. Dans le cas d'une commande par calculateur numérique, celui-ci envoie un top vers le dispositif de réglage, qui a pour but de faire passer la valeur du gain de G_1 à G_2 ou vice versa lorsque par software, il a été décidé que l'amplitude des pics du spectre de masse était trop importante (amplitude supérieure à 10 v) ou au contraire lorsque celle-ci est trop faible (inférieure à 1 v).

- un dispositif de déclenchement de l'analyseur par le calculateur. Ce dispositif travaille avec des impulsions envoyées par une sortie logique d'un coupleur du calculateur. Chaque fois que l'analyseur reçoit un top de balayage, le spectre de masse est balayé une fois. Il faudra donc envoyer plusieurs

tops successifs (avec une période supérieure bien sûr à la période de balayage du spectromètre) si l'on veut obtenir plusieurs spectres de masse consécutifs.

- un dispositif "pente-tension" qui ne fait que recopier la rampe de balayage du spectromètre de masse, mais sur ordre seulement du calculateur numérique. Ceci pour que l'on puisse faire marcher l'analyseur manuellement sans que le calculateur prenne en compte les sorties du spectromètre.

- un dispositif de réglage de la vitesse de balayage du spectromètre de masse par le calculateur. En effet, la fréquence de la tension rampe de balayage est fixée par un convertisseur tension-fréquence, il suffit donc à partir de 4 sources de tension déterminées de choisir l'une ou l'autre de ces sources et d'envoyer le signal correspondant sur le convertisseur. Nous avons fixé ainsi 4 valeurs de la fréquence de balayage : 7 hz, 5 hz, 3 hz, 1 hz. (on peut voir sur la figure 18 la courbe d'étalonnage du convertisseur).

Les photos (4, 5, 6, 7) montrent les différentes formes de signaux issus du bloc de couplage et envoyés vers le calculateur numérique dans le cas d'une analyse de gaz carbonique.

Remarque : Le but de l'amplificateur de valeur crête est surtout de diminuer le temps "calculateur" imparti au spectromètre de masse, ce calculateur devant gérer en principe 3 unités pilotes simultanément. Nous aurions pu nous dispenser de ce dispositif, faire un échantillonnage de chaque pic du spectre, chercher ensuite la valeur maximale, filtrer éventuellement, mais dans ce cas, le calculateur aurait été bloqué presque en permanence sur le spectromètre pendant toute la durée de balayage du spectre. Dans notre cas, il n'est mobilisé qu'un court instant pour venir lire la valeur maximale du pic, sur ordre d'une interruption externe.

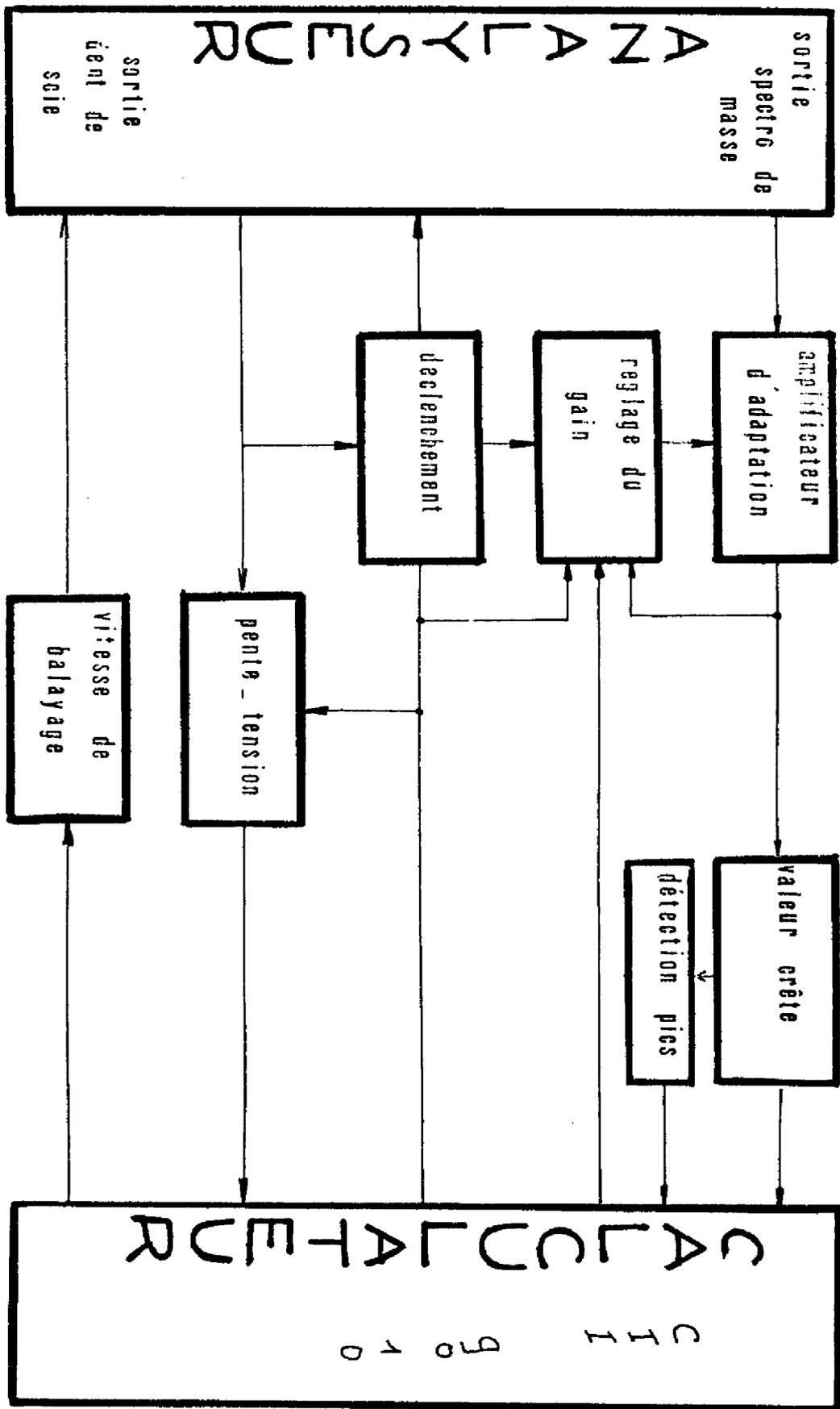


Figure 17

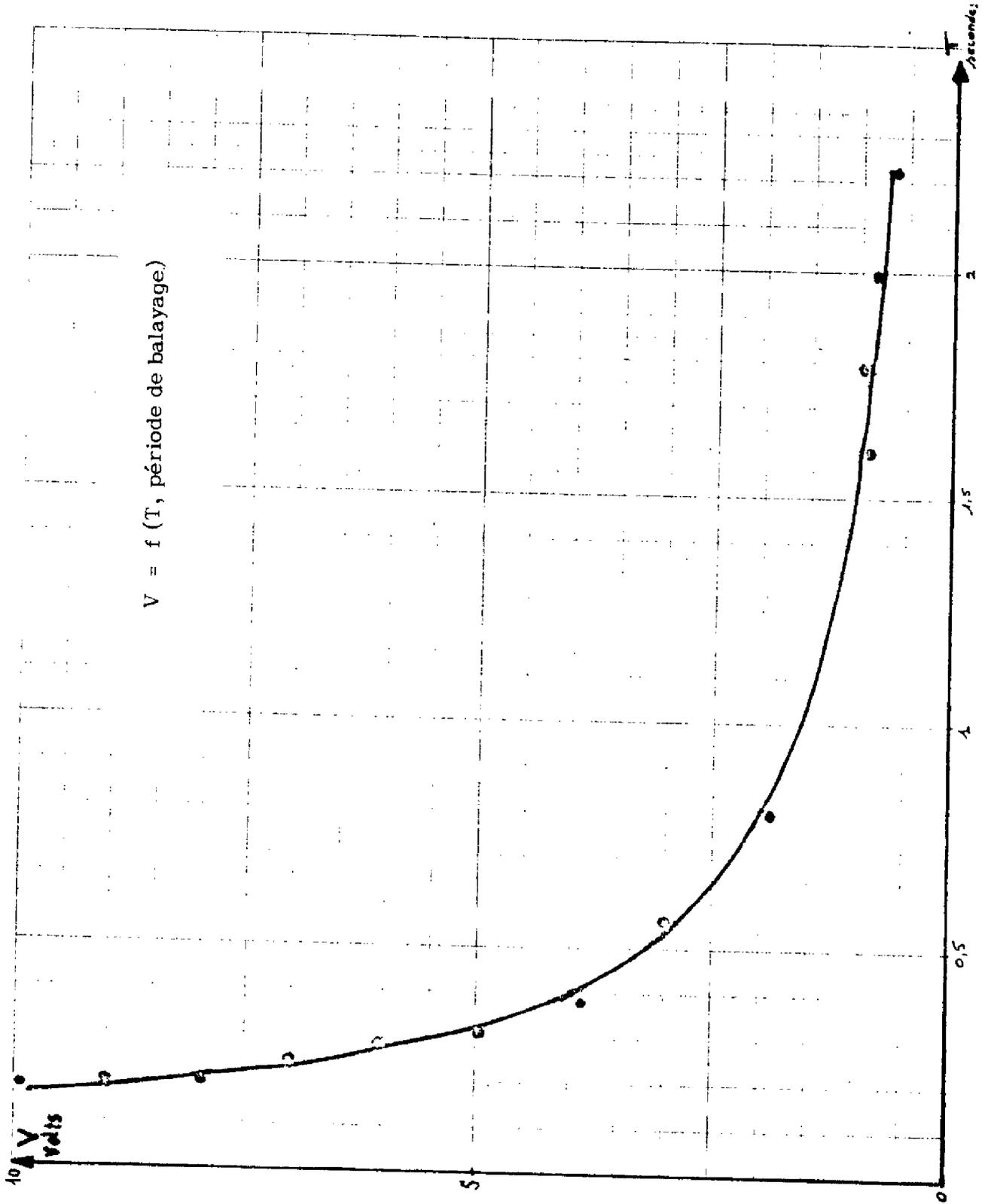
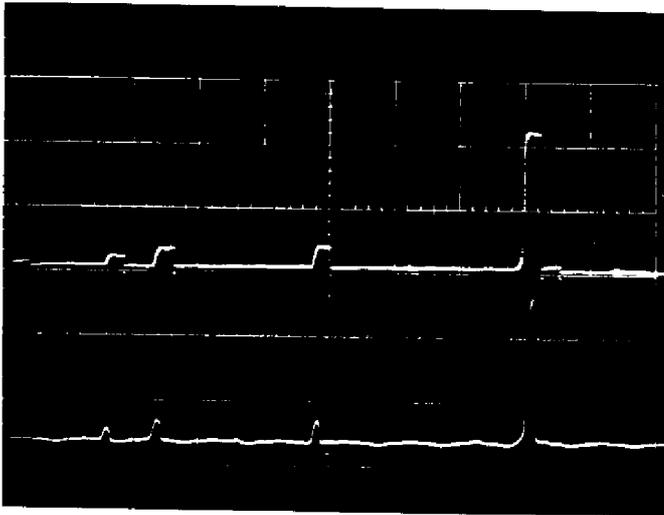


Figure 18

ANALYSES DE CO₂

Vitesse de balayage : 10 ms/cm
Sensibilité verticale : 1 v/cm



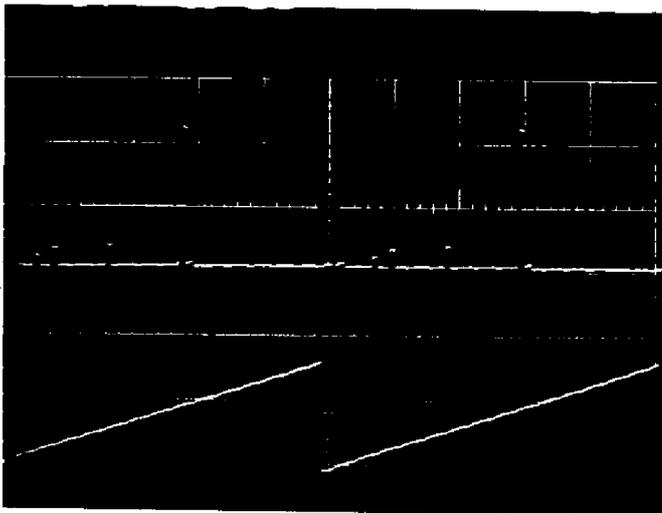
1

photo 4

1 - Après valeur crête

2

2 - Avant valeur crête



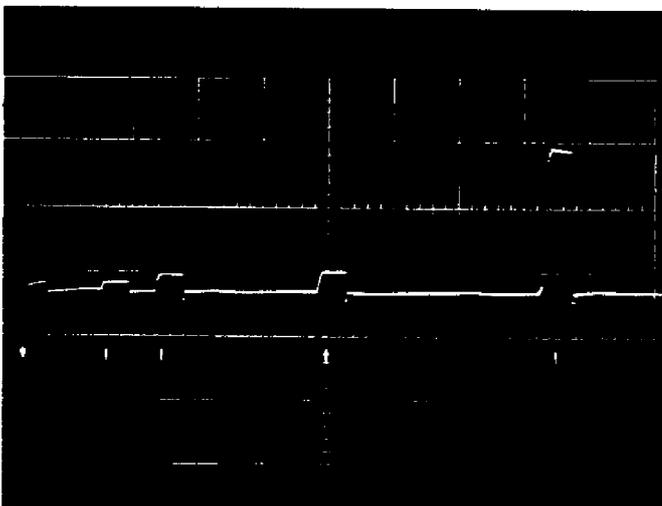
1

photo 5

1 - Après valeur crête

2 - rampe de l'analyseur

2



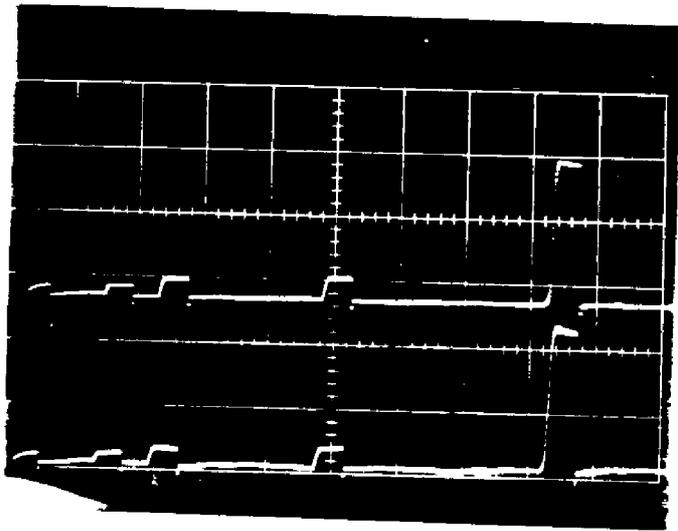
1

photo 6

1 - après valeur crête

2

2 - monostable interrup-
tion.



1 1 - après valeur
 crête

2 2 - le même signal
 après transport
 sur 400 m.

photo 7

II.3. - Exploitation des spectres.

Lorsque l'acquisition du spectre de masse du mélange à analyser est réalisée (soit par un procédé d'enregistrement graphique, soit directement par le calculateur numérique), les diverses étapes qui amèneront à la composition qualitative et quantitative du mélange sont les suivantes :

- détermination de la composition du mélange gazeux par comparaison du spectre du mélange à une bibliothèque de spectres de produits de référence.

- détermination des pourcentages relatifs des corps présents dans le mélange par résolution d'un système linéaire à plus d'équations que d'inconnues par la méthode des moindres carrés.

II.3.1. - Principes théoriques.

Supposons que nous ayons un mélange constitué de n composés C_j $j = 1$ à n de pourcentages respectifs x_j

Le spectre de chaque composé C_j donnant à la masse i une hauteur h_{ij}

Le spectre du mélange donnera à la masse i une hauteur y_i $i = 1$ à m avec

$m \gg n$

$$y_i = \sum_{j=1}^n h_{ij} x_j = \underline{h}_i^T \underline{x}$$

nous aurons donc à résoudre le système $\underline{y} = H \underline{x}$

$$\text{avec } \underline{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad H = \begin{bmatrix} \underline{h}_1^T \\ \vdots \\ \underline{h}_m^T \end{bmatrix}$$

\underline{y} = vecteur du spectre du mélange : dimension $(m, 1)$

\underline{x} = vecteur des pourcentages relatifs : dimension $(n, 1)$

H = matrice des spectres des produits de référence : dimension (m, n)

Nous supposerons dans un premier temps que cette matrice a été déterminée sans erreur en prenant la moyenne faite sur un grand nombre de spectres.

Nous avons en fait : $\underline{Y} = H\underline{x} + \underline{e}$

\underline{e} = erreurs faites sur la détermination de \underline{Y}

Posons $E(\underline{Y}) = H\underline{x}$

$$E(\underline{e}) = 0$$

$$E(\underline{e}\underline{e}^T) = \sigma^2 I \quad \text{c'est-à-dire} \quad E(e_i^2) = \sigma^2$$

et $E(e_i e_j) = 0$

Ceci veut dire que les erreurs e_i sont supposées gaussiennes, de variance σ^2 et indépendantes entre elles.

On déterminera la valeur de \underline{x} par la méthode des moindres carrés, c'est-à-dire que l'on trouvera \hat{x} tel que la somme des carrés des erreurs $\sum_{i=1}^m e_i^2$ soit minimale

$$\text{donc} \quad \underline{e}^T \underline{e} = (\underline{Y} - H\underline{x})^T (\underline{Y} - H\underline{x})$$

la valeur de $\hat{\underline{x}}$ qui minimise $\underline{e}^T \underline{e}$ est telle que

$$\frac{\partial(\underline{e}^T \underline{e})}{\partial \underline{x}} = 0 = 2H^T \underline{Y} - 2H^T H \hat{\underline{x}}$$

soit

$$\boxed{\hat{\underline{x}} = (H^T H)^{-1} H^T \underline{Y}}$$

Cette équation matricielle nous permettra donc de déterminer les valeurs des pourcentages relatifs des différents constituants du mélange.

Nous pouvons remarquer que si l'on veut suivre l'évolution d'un mélange composé toujours des mêmes corps, il suffira de calculer une fois pour toute la matrice :

$$(H^T H)^{-1} H^T = A$$

En effet, ce calcul ne fait intervenir que la matrice des spectres de référence le calcul de A pourra être fait hors temps réel.

La résolution du système en temps réel se ramène ensuite à une simple multiplication de matrices :

$$\underline{x} = A \underline{Y}$$

Ce qui permet d'obtenir un gain de temps de calcul très important.

II.3.2. - Estimation des erreurs [8] [9]

a) - cas où la matrice \mathbf{H} peut être considérée comme définie sans erreur.

Au paragraphe précédent, nous avons vu que l'estimation de \underline{x} soit $\hat{\underline{x}}$ était déterminée en utilisant la méthode des moindres carrés par

$$\hat{\underline{x}} = (\mathbf{H}^T \mathbf{H})^{-1} \mathbf{H}^T \underline{y}$$

La détermination de la variance σ^2 de cet estimateur (Annexe 2), permettra de donner l'intervalle de confiance correspondant à chaque valeur de x_i par :

$$(x_i - 2\sqrt{P_{ii}}) < x_i < (x_i + 2\sqrt{P_{ii}})$$

— Résultats expérimentaux

Ces mesures ont été réalisées sur un mélange air + CO₂ et sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

% théorique CO ₂	% calculé CO ₂ (moindres carrés)	P ₁₁	2 $\sqrt{P_{11}}$	$\frac{\Delta x}{x}$ % moindres carrés	$\frac{\Delta x}{x}$ % réel
8,9	8,4	1,2 x 10 ⁻⁴	0,022	0,25	5
17,1	16,2	1,8 x 10 ⁻⁴	0,027	0,15	5,2
21,3	20,7	1,6 x 10 ⁻⁴	0,025	0,12	2,8
28,6	28,8	3,4 x 10 ⁻⁴	0,037	0,12	0,7
60	56	0	0	0	6,6

TABEAU N° 2

Ce tableau nous montre que l'estimation de l'erreur faite en utilisant la méthode des moindres carrés nous donne une précision relative de l'ordre de 1‰ pour la détermination des pourcentages relatifs, ce qui ne correspond pas à la précision réelle obtenue par comparaison directe avec le pourcentage théorique. Mais, comme le montre HERNANDEZ (10), l'estimation de paramètres par la méthode des moindres carrés donne une erreur importante pour ces paramètres tout en donnant un écart type très faible. Cette méthode ne permet pas en particulier de faire une estimation si la matrice H est biaisée, c'est ce que nous allons envisager maintenant en utilisant un algorithme plus performant. Remarquons encore que l'erreur relative moyenne réelle faite en appliquant la méthode des moindres carrés est de l'ordre de 4%, que cette erreur a pratiquement toujours le même signe, et que malgré tout les résultats sont très acceptables lorsque l'on veut suivre l'évolution des caractéristiques d'un mélange gazeux.

b) - cas d'une matrice H biaisée.

Dans ce cas, nous sommes amenés à utiliser les méthodes de filtrage non linéaire l'équation du système devenant :

$$\underline{y} = H\underline{x} + \delta H\underline{x} + \underline{e}$$

où δH est le biais sur l'estimation de la matrice H et \underline{e} le bruit de mesure comme dans le cas précédent.

Cette équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{cases} y_{k+1} = [h_1 & h_2]_{k+1} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}_k + [x_3 & x_4] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}_k + e_k \\ \text{et } x_{k+1} = x_k \end{cases}$$

ceci dans le cas particulier du mélange à 2 constituants air et CO₂ avec :

- y_{k+1} : hauteur dans le spectre du mélange du pic à la masse K + 1
- $h_{1,k+1}, h_{2,k+1}$: hauteur dans les spectres des corps purs (ici air et CO₂) des pics à la masse K + 1
- $x_{1,k}, x_{2,k}$: Valeurs estimées des pourcentages d'air et de CO₂ avec les K premiers pics.

On donne en annexe 2 le principe du filtre utilisé.

Nous avons porté dans le tableau 3 l'estimation des pourcentages de CO₂ calculés par cette méthode pour les mêmes mélanges que ceux identifiés avec la méthode des moindres carrés.

% théorique CO ₂	% calculé filtre non linéaire	P ₁₁	$2\sqrt{P_{11}}$	$\frac{\Delta x}{x}$ % filtre non linéaire	$\frac{\Delta x}{x}$ % réel
8,9	9,1	5×10^{-4}	0,044	0,49	2,24
17,1	16,7	1×10^{-3}	0,063	0,37	2,34
21,3	21	$5,3 \times 10^{-4}$	0,046	0,22	2,16
28,6	29,4	2×10^{-3}	0,089	0,31	2,8
60	57,9	$1,5 \times 10^{-3}$	0,077	0,13	3,5

TABLEAU N° 3

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus sur le tableau N°2 nous pouvons voir que les pourcentages calculés en utilisant un filtre non linéaire sont plus proches de la réalité que ceux trouvés en utilisant la méthode des moindres carrés, et l'intervalle de confiance est plus grand dans ce cas également. En revanche les calculs qui interviennent sont beaucoup plus lourds et on ne peut pas faire d'analyse globale des résultats. Les calculs sont "recalés" à chaque fois que l'on connaît un nouveau pic dans le spectre et l'on a intérêt à considérer le plus grand nombre de pics possible. Si l'on gagne un peu sur la précision des résultats obtenus la perte de temps est énorme (de l'ordre d'une puissance de 10) ce qui réduit considérablement les performances du système utilisé en temps réel, c'est donc pour cette raison que délibérément nous avons abandonné cette méthode en utilisation courante au profit des moindres carrés en sacrifiant de préférence la précision des résultats à la rapidité des calculs.

II.3.3. - Diverses sources d'erreurs.

Pour essayer de déterminer quel sera l'ordre de grandeur de la précision du système complet : spectromètre de masse et dispositif de traitement du signal, il faut voir tout au long de la chaîne que suit le signal issu du spectromètre de masse quelles sont les diverses sources d'erreur rencontrées.

La figure 19 montre le chemin parcouru par le signal qui nous intéresse ici, c'est-à-dire le spectre de masse.

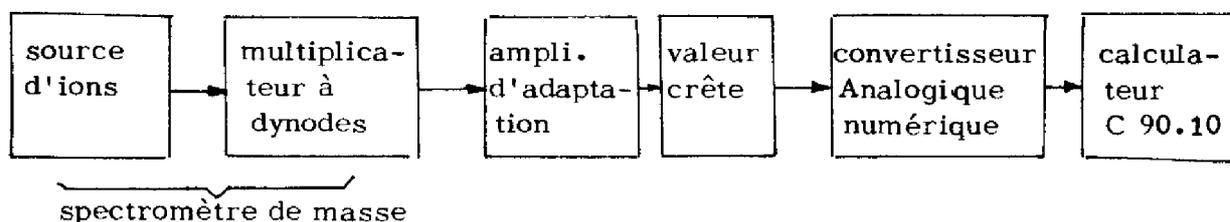


Figure 19

Au niveau du spectromètre de masse, on enregistre des fluctuations en amplitude du signal de sortie dues essentiellement à la source d'ions. Ces fluctuations sont très rapides et aléatoires. A long terme, on peut également enregistrer une diminution de la sensibilité du multiplicateur à dynodes, c'est-à-dire en fait une diminution de son gain. Ceci veut dire que si l'on fait des mesures espacées entre elles de plusieurs jours ou plusieurs dizaines de jours, sur un même composé, et dans les mêmes conditions d'introduction, on enregistrera une légère diminution de la valeur moyenne des hauteurs des pics du spectre. On peut remédier de façon simple à cet inconvénient en étalonnant autant de fois qu'il sera nécessaire le spectromètre de masse. D'autre part, ce phénomène sera d'autant moins important que le spectromètre de masse aura été remis à l'air moins souvent. Les ennuis possibles obligeant à des démontages relativement fréquents provenant essentiellement de la ligne d'introduction, on pourrait éviter de "casser" le vide dans le quadropôle, en interposant entre celui-ci et la ligne une vanne à aiguille manuelle. Cette solution étant d'un coût relativement

élevé n'a pas été retenue, elle avait en plus le désavantage d'interposer entre les 2 systèmes un volume mort important qui aurait diminué les performances de rapidité de la ligne d'introduction.

Si l'on revient à la fluctuation rapide due à la source d'ions, le constructeur donne un courant d'émission pour cette source stable à $\pm 3\%$ près, d'autre part, il donne pour l'ensemble (électronique comprise) une reproductibilité du pic 28 de l'azote à une pression de 10^{-7} torr de l'ordre de 5% . Ceci constituera donc la plus grosse source d'erreurs de notre système. On peut voir figure 20 la stabilité dans le temps des pics 28 (air) et 44 (CO_2) en introduction continue.

L'amplificateur d'adaptation et la valeur crête ont une précision globale de l'ordre de 1% , définie par la précision des éléments utilisés.

Le convertisseur Analogique-numérique du coupleur $\emptyset 1$ est un convertisseur à 12 bits. La précision étant liée directement au dernier bit, celui-ci donne une incertitude absolue de 4×10^{-3} volt. L'amplificateur de valeur crête ayant un seuil de l'ordre de 100 mv, ceci ferait pour un tel pic détecté une précision de 4% , or, dans l'analyse, on ne s'intéresse en fait qu'aux pics dont l'amplitude est supérieure ou égale à 1 v (soit 10% du pic de base qui peut avoir une amplitude maximale de 10 volts limitée à cette valeur par le convertisseur) ce qui donne alors une précision minimale de $1/10.000$, qui est donc négligeable pour notre étude.

Au niveau des calculs, ceux-ci étant réalisés en flottant sur 3 mots (à partir des tensions-coupleur sur 1 mot transformées par un sous-programme adapté) la précision est très nettement supérieure à celle de la tension lue.

On peut donc dire en résumé que la précision des résultats des analyses par le spectromètre de masse quadripolaire est en fait déterminée par la précision de ce dernier.

Le tableau 4 montre des résultats obtenus pour des analyses de mélanges air + CO_2 , les spectres ayant été réalisés de 3 façons différentes, et les calculs faits de 2 manières distinctes pour chaque relevé. Nous obtenons une précision

relative moyenne inférieure à 4 % et ce tableau permet de voir également que d'une façon générale la méthode de calcul intervient également pour une grande partie dans les résultats, l'exploitation par la méthode des moindres carrés donnant une précision accrue (inférieure à 3 %). Ceci a été obtenu en paliant artificiellement le "défaut" du spectromètre de masse, et en prenant pour la détermination de la matrice H des spectres de référence une moyenne sur une vingtaine de mesures, le vecteur \underline{y} n'étant obtenu qu'une seule fois. Les résultats de ce tableau donnent des pourcentages moyens, l'analyse ayant été effectuée dans chaque cas 3 fois successives.

II.4. - Exploitation en temps réel par ordinateur numérique.

II.4.1. - Le ordinateur C 90.10 temps réel.

C'est un ordinateur de la compagnie internationale pour l'informatique installé au département de Génie électrique de l'I.N.S.A. et situé à 220 m environ du département de Chimie industrielle où se trouve le spectromètre de masse.

Il possède une mémoire de 16 K mots de 12 bits, le temps de base étant de $1,75 \mu s$

Une unité de disques de 2 millions de mots de 12 bits permet d'accroître largement sa capacité.

Ce ordinateur possède en entrée-sortie une télétype ainsi qu'un lecteur-perforateur de ruban.

Il possède également des périphériques temps réel qui sont les suivants :

* le coupleur lent $\emptyset \emptyset$ qui gère :

- l'Afic qui est un ensemble de conversion analogique-numérique et numérique-analogique qui possède 72 voies multiplexées en entrée et 4 voies en sortie. En entrée, le temps de conversion est de 20 ms ce qui permet de filtrer un signal 50 Hz éventuellement superposé au signal à lire.

STABILITE DES PICS

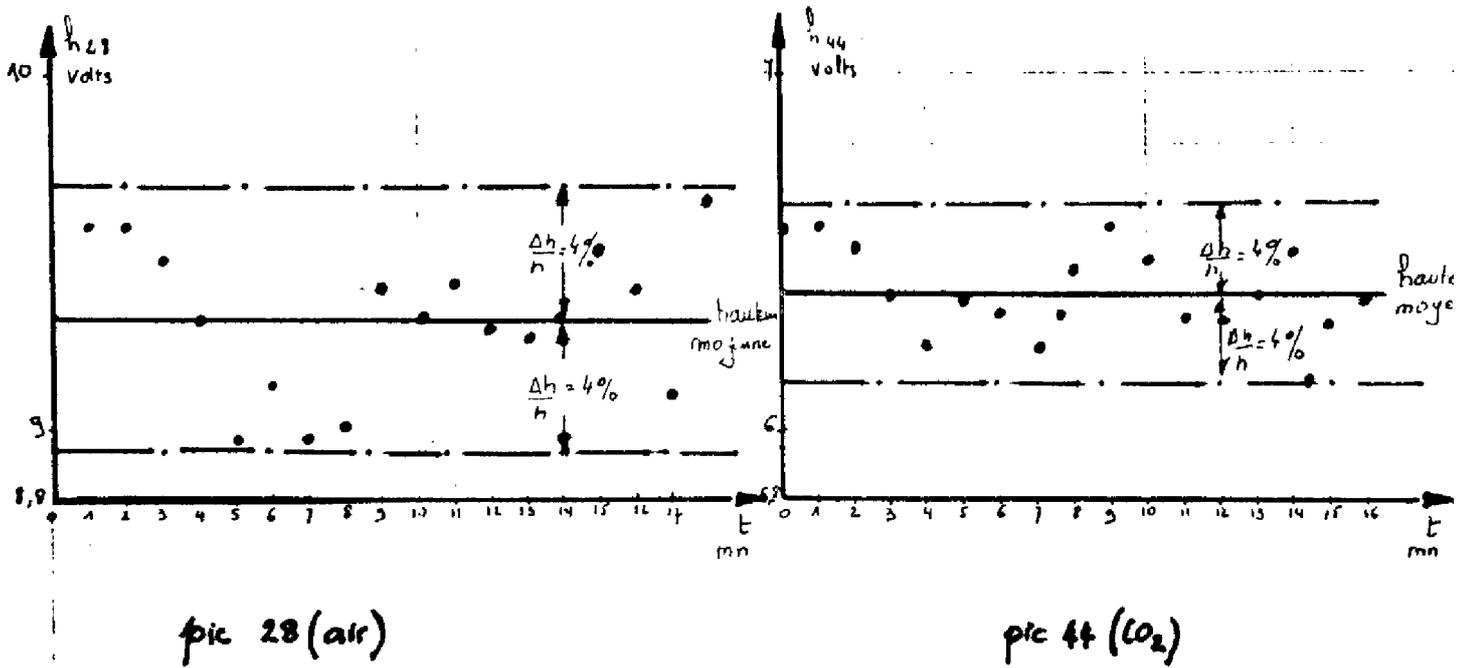


Figure 20

% CO ₂ théo- rique	ENREGISTREMENT Spectre par C 90-10 avec G=10				RELEVÉ DE SPECTRE A L'OSCILLOSCOPE (Sortie valeur crête) avec G=1				RELEVÉ DE SPECTRE Sortie directe Oscillo			
	Calcul sur pic de base		Calcul C 90.10		Calcul sur pic de base		Calcul C 90.10		Calcul sur pic de base		Calcul C 90.10	
	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %
19,1	20	4,7	19,9	4,1	21	9,9	19,9	4,1	19,2	0,5	19,3	1
44,8	44,4	0,9	44,4	0,9	45,3	1,1	45,6	1,8	45,7	2	44,8	0,1
49,4	48,8	1,2	48,9	1	55,6	12,5	50,2	1,6	50,6	2	49,9	1
5,85	5,55	5,1	6,1	4,2	5,5	5,9	6	4,2	5,6	3,8	5,6	3,8

TABEAU N° 4

ANALYSE D'UN MELANGE AIR + CO₂ . COMPARAISON DES VALEURS DES
POURCENTAGES EN CO₂ SELON DIVERSES TECHNIQUES

- 2 lignes de relais en entrée et 9 en sortie sur 12 bits.
- 9 interruptions externes
- les lignes logiques en entrée, soit 23 tests externes.

* le coupleur rapide Ø 1 [2] qui possède - un ensemble de conversion A o N (8 voies multiplexées) et N.A. (8 voies) beaucoup plus rapide que l'Afic (56 μs pour une entrée et 17 μs pour une sortie).

- des sorties logiques, soit 2 lignes de 12 bits.

* un pupitre de commande et une télescriptrice situés au département de chimie industrielle et chargés de permettre l'intervention depuis ce département, dans le déroulement des tâches, soit pour demander l'exécution d'une nouvelle tâche ou l'arrêt d'une ancienne, soit pour entrer des valeurs de coefficients en mémoire dans le calculateur.

La figure 21 montre les liaisons existant entre le calculateur d'une part, le spectromètre et l'électronique de couplage d'autre part.

II.4.2. - La programmation associée [3]

La figure 22 montre l'organigramme général du déroulement d'une analyse ou d'un ensemble de mesures.

Cet organigramme met en jeu les fonctions suivantes :

- introduction des gaz : tâche '14'

Cette tâche positionne les vannes pneumatiques de la ligne d'introduction par l'intermédiaire d'électro-vannes placées sur l'alimentation en air comprimé des commandes pneumatiques.

- déclenchement de l'analyseur : tâche '51' et sous-programme "CHRONO".

La tâche '51' peut-être soit périodique, soit demandée à partir du pupitre d'exploitation. Le sous-programme CHRONO est chargé de générer les impulsions de déclenchement envoyées sur le spectromètre. On effectue en fait 3 balayages consécutifs, le premier n'étant pas pris en compte mais permettant de stabiliser le spectre, la mesure se faisant au cours du 2ème balayage, le 3ème ne servant qu'à se rendre compte si le 2ème balayage est bien terminé.

- acquisition du spectre : sous-programme "SPC3". Celui-ci est chargé de traiter les interruptions externes reçues à partir du signal de détection de pic du bloc électronique de couplage. Ce sous-programme appelle ensuite la tâche 'PC' qui donne les couples de valeur masse-intensité.

- correction du spectre : tâche '26'. Cette tâche permet de corriger l'amplitude des pics du spectre pour un éventuel changement de la pression d'introduction, l'utilisation de la méthode des moindres carrés n'étant valable que lorsque les spectres des produits de référence et le spectre du mélange ont été obtenu dans les mêmes conditions d'introduction.

- détermination des pourcentages relatifs des pics du spectre : tâche 'PR'. Cette tâche permet d'obtenir les pourcentages respectifs de chacun des pics du spectre par rapport au pic parent, ceci nous permet de comparer les spectres de références obtenus avec ceux donnés par la littérature.

- détermination des corps présents dans le mélange : tâche 'CP'. Cette

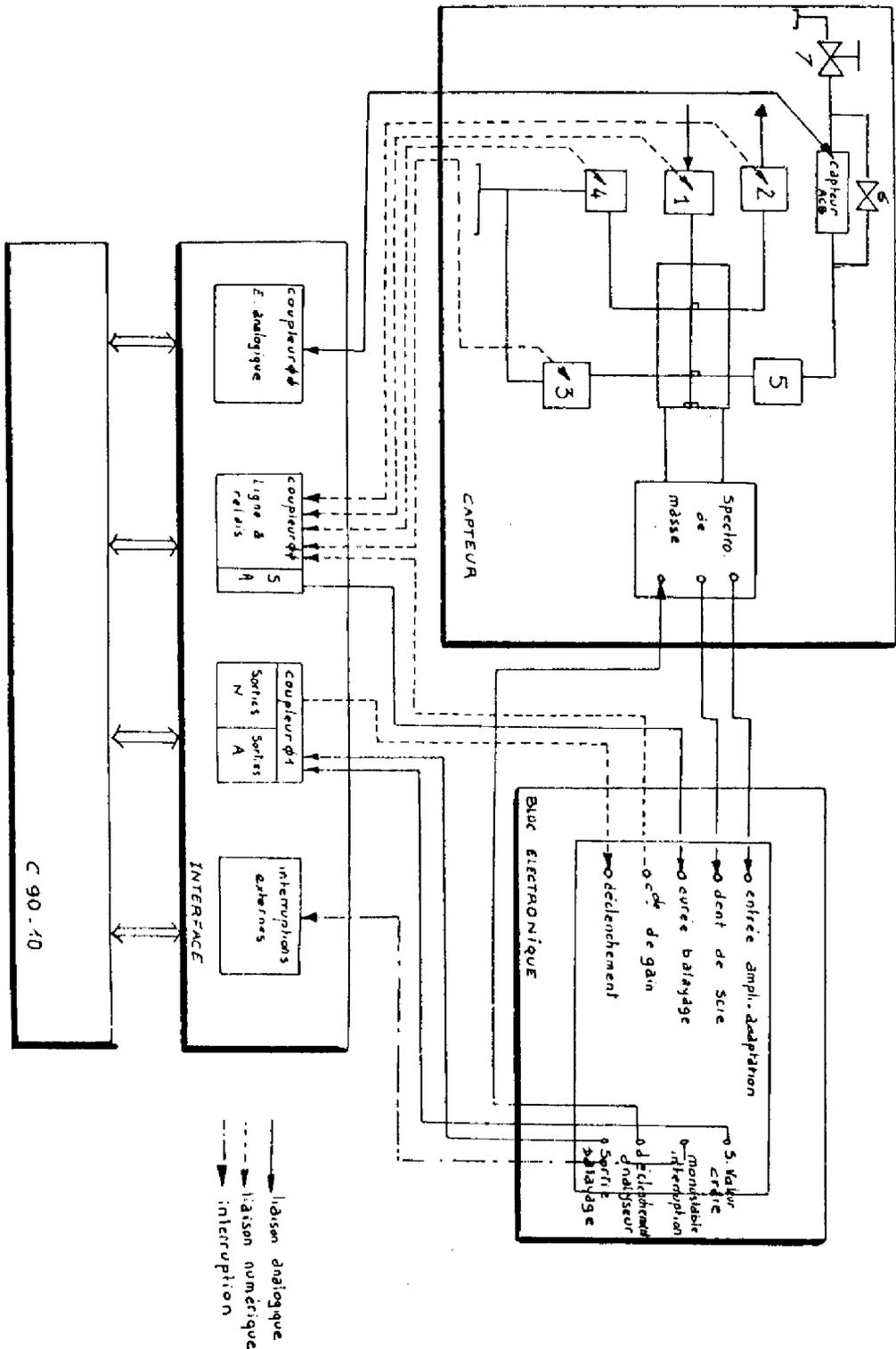


FIGURE 21

détermination se fait par comparaison du spectre à une bibliothèque de référence, on l'utilise ici surtout à titre indicatif, les produits du mélange étant en principe bien connus à l'avance. Elle peut permettre de détecter une erreur éventuelle de l'opérateur.

- choix des pics à retenir : tâche '21'. Les masses choisies sont soit mises en mémoire au préalable, soit demandées par l'intermédiaire du pupitre d'exploitation. Cette tâche appelle ensuite la tâche 'RF' qui va chercher dans la table du spectre du mélange les pics choisis par la tâche '21' et détecte les erreurs de l'opérateur (pic inexistant par exemple).

- calcul de $A = (H^T H)^{-1} H^T$: tâche 'MA'. Notons que l'utilisation de cette tâche en temps réel n'est indispensable que si la composition du mélange varie, sinon, il y a tout intérêt à calculer A hors temps réel et à passer directement au calcul des pourcentages relatifs : \underline{X} (l'annexe 3 montre un processus récurrent de calcul de $\underline{X} = (H^T H)^{-1} H^T \underline{Y}$ qui peut permettre à chaque lecture de pic de calculer la nouvelle valeur de \underline{X} , la matrice H étant de dimension réduite, ce processus a l'avantage de montrer l'influence d'un pic donné sur le résultat \underline{X} [1])

- calcul des pourcentages relatifs : tâche '24'. Elle fait le calcul de $\underline{X} = A \underline{Y}$ la matrice A étant mise en mémoire soit avant, soit au cours de la manipulation engagée, elle peut aussi avoir été calculée par 'MA'.

- préparation des vannes pour une autre analyse : tâche '15'. Si l'on travaille en introduction discontinue, il faut fermer les vannes d'introduction et pomper sur cette ligne, pour éviter des phénomènes de mémoire lorsque l'analyse doit être faite successivement en plusieurs endroits d'un réacteur par exemple.

Les programmes que nous venons de citer constituent la majeure partie du software existant pour l'exploitation du spectromètre de masse, mais nous avons réalisé également un certain nombre de tâches qui permettent l'échange d'informations entre l'opérateur et le calculateur par l'intermédiaire

d'un pupitre d'exploitation en entrée et d'une télescriptrice en sortie. Chacun de ces programmes peut-être exécuté soit dans le cadre général de l'organigramme, soit indépendamment du cycle d'analyse. Certaines boucles de l'organigramme (1 et 2 notamment) peuvent également être évitées dans des conditions déjà énumérées si l'on veut gagner en temps de calcul. Notons aussi que toutes ces tâches font appel à la télescriptrice en sortie pour imprimer les résultats. Ceci pouvant être gênant dans le cas d'analyses très rapides nous avons réalisé une tâche unique regroupant les tâches 'PC', '26', 'RF' et '24', et envoyant les résultats soit sur ruban perforé, soit sur disque ce qui permet une cadence d'analyse beaucoup plus élevée, notre but étant en partie rappelons-le de faire de l'identification dynamique sur des processus chimiques.

On peut voir en annexe les organigrammes et les listings des tâches citées.

II.4.3. - Les performances globales du système.

a) - Implantation en mémoire.

Les programmes et tâches d'exploitation occupent à eux seuls 1 K mots de 12 bits.

Il faut y ajouter une zone de dimensions variables suivant l'ordre des matrices H à traiter. Si les dimensions de cette matrice sont $n \times m$ (soit n pics pris en compte dans le spectre et m composés présents dans le spectre) cette zone aura pour dimensions $N = 6 n (1 + m)$.

Les calculs étant réalisés en flottant sur 3 mots.

$$\text{ex : } \left. \begin{array}{l} n = 20 \\ m = 10 \end{array} \right\} N = 1320 \text{ mots} \longrightarrow \emptyset 2474_8$$

soit un peu plus de 1 K mots de 12 bits.

Pour exploiter ces tâches en temps réel, il sera bien entendu nécessaire d'y adjoindre le moniteur EVARISTE et sa bibliothèque associée.

b) - Temps de calcul.

Les résultats sont donnés pour une matrice A calculée hors temps réel et dans le cas d'une analyse d'un mélange air et CO₂, l'introduction étant réalisée en continue.

- si l'on envisage l'impression des messages par la télescriptrice, on ne peut faire mieux qu'une analyse par minute avec ses résultats associés bien sûr.

- si les résultats sortent sur ruban perforé, les boucles 1 et 2 de l'organigramme général étant exclues et moyennant une réduction sensible du texte de présentation, on pourra faire une analyse toutes les 5 secondes.

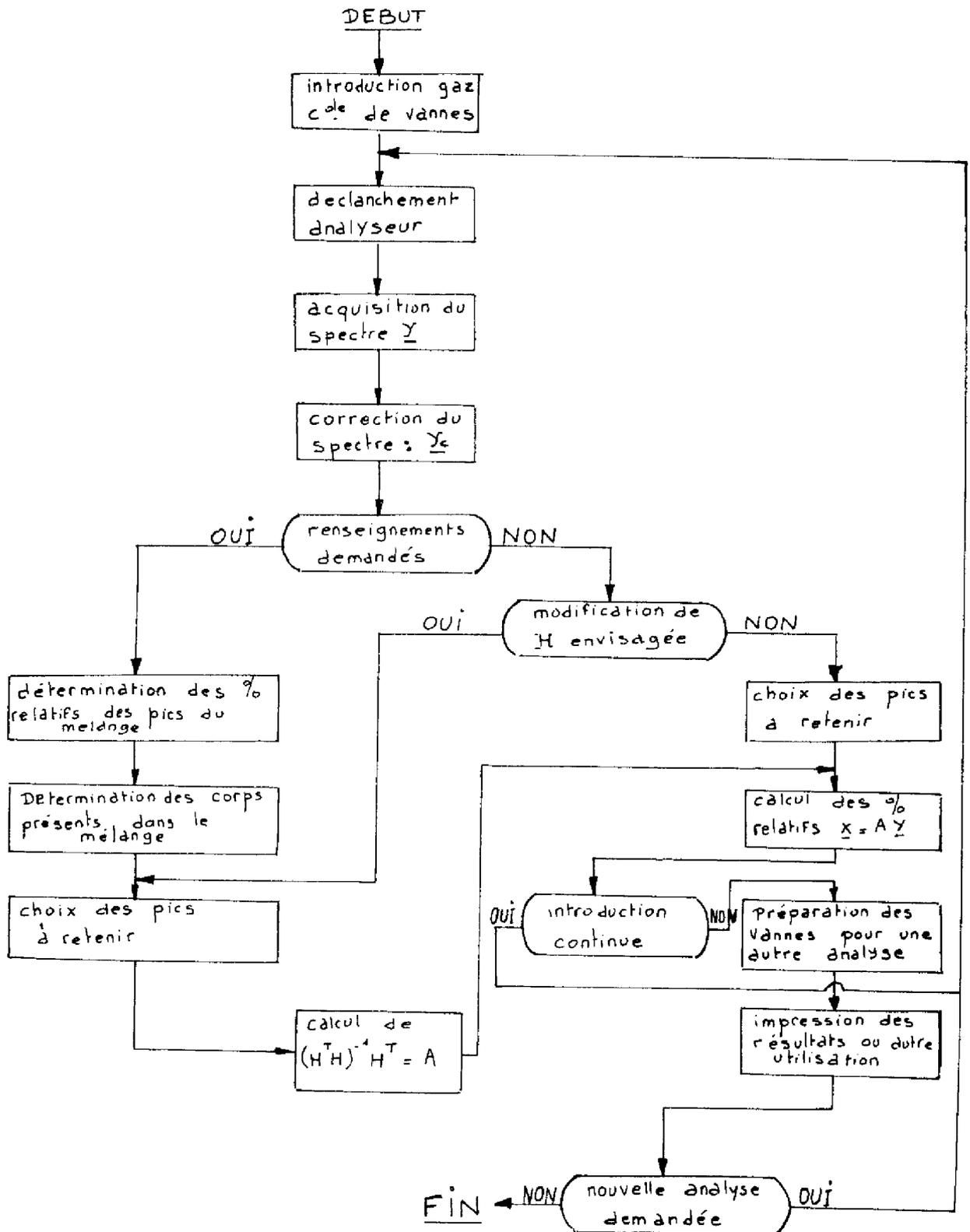
- si les résultats sont envoyés directement sur disques, on pourra faire alors une analyse par seconde.

Dans toutes ces manipulations la période de balayage du spectre est réglée au minimum, c'est-à-dire à 150 ms. L'acquisition des pics du spectre est donc réalisée à la cadence d'un pic par milliseconde. Ceci a pu être réalisé en utilisant tout d'abord le système d'interruptions externes et le coupleur Ø 1 très performant, puis en traitant le sous-programme 'CHRONO' comme un sous-programme interne du moniteur EVARISTE.

CONCLUSION

L'ensemble ainsi réalisé : spectromètre de masse, bloc électronique de couplage et calculateur numérique accroît considérablement les performances du spectromètre de masse puisque ainsi en une seconde on peut faire un spectre et en tirer tous les renseignements jugés utiles. L'intérêt présenté par cet analyseur complet réside principalement dans le fait de ne pas être spécifique à un type particulier de gaz comme le sont certains et encore de permettre d'obtenir un résultat directement exploitable dans des temps relativement

brefs (comparés à la chromatographie en phase gazeuse par exemple).
Toutefois, l'utilisation de cet appareil sera limité essentiellement par les
conditions d'environnement comme nous allons le voir dans le dernier chapitre.



ORGANIGRAMME GENERAL DU DEROULEMENT DE L'ANALYSE

FIGURE 22

CHAPITRE 3

APPLICATIONS



INTRODUCTION

Le but que nous nous sommes fixé tout au long de notre travail était de réaliser des analyses en ligne sur des unités pilotes, l'une de production d'acétate de vinyle en lit fluide, l'autre d'absorption de CO_2 par de la diéthanolamine, situées au département de chimie industrielle de l'I.N.S.A.

Ce chapitre nous permettra de voir plus en détail les possibilités et les limites du spectromètre de masse quadripolaire travaillant dans des conditions d'environnement assez sévères, telles quelles se présenteraient s'il devait être monté sur une unité industrielle, et d'en tirer toutes les conséquences quant à ses possibilités de fonctionnement.

I. - ETUDE DES PERFORMANCES DE LA LIGNE D'INTRODUCTION DYNAMIQUE.

Les performances que l'on attend du spectromètre de masse pour des analyses en ligne permettant de faire l'identification éventuelle de réacteurs chimiques étant liées essentiellement à la notion de rapidité des analyses, et au temps de réponse de l'analyseur lui-même, il est intéressant de commencer ce chapitre par l'étude des performances de la ligne d'introduction du spectromètre, celle-ci étant déterminante vis-à-vis du temps de réponse global du système.

I.1. - Étude de la fonction de transfert théorique pour une variation de la composition du mélange (cas des gaz).

On considèrera dans ce chapitre que l'introduction des gaz est réalisée en continu, c'est-à-dire sans phase de "pompage" entre deux analyses consécutives. La pression et le débit d'introduction étant maintenus constants, la variable étant la composition du mélange gazeux.

1 - justification de la loi $h_i = K P_2$

h_i = hauteur d'un pic à la masse i

P_2 = Pression au niveau de la 2ème chambre

K = coefficient de proportionalité.

Nous avons vu au paragraphe 2-4 du chapitre 2 relatif au software associé au spectromètre de masse que nous avons dû réaliser une "tâche" de correction des hauteurs de pics en fonction de la pression d'introduction, celle-ci se fait linéairement, de façon à éviter un recalage de cette pression par l'utilisation de la servo-vanne dans le cas où elle viendrait à varier dans de faibles proportions, ceci donnant alors un gain de temps appréciable. En effet, dans cet objectif, les éléments de la ligne qui nous intéressent sont essentiellement la 2ème chambre où règne une pression d'une dizaine de torrs, le diaphragme de 10μ et la chambre d'ionisation soumise à une pression de 10^{-7} torr environ à l'introduction.

Dans ces conditions, nous pouvons déterminer quel sera le régime d'écoulement permanent du gaz à travers le diaphragme.

Ceci peut se déduire de la connaissance du libre parcours moyen des molécules, soit λ .

En effet :
$$\lambda = \frac{KT}{2\pi P \phi^2}$$

avec K = constante de Boltzman = $1,38 \times 10^{-16}$ erg/oK

ϕ = diamètre de la molécule = $3,72 \times 10^{-8}$ cm (pour l'air)

$t = 15^\circ\text{C} \longrightarrow T = 288^\circ\text{K}$

P = pression moyenne au niveau du diaphragme

$$= \frac{P_{\text{mont}} + P_{\text{aval}}}{2} = 5 \text{ torrs} = 6650 \text{ baryes}$$

d'où
$$\lambda = 9,72 \times 10^{-4} \text{ cm.}$$

Nous savons que le régime d'écoulement sera moléculaire si le libre parcours moyen des molécules est très grand devant le diamètre du diaphragme à travers lequel s'écoule le gaz - ici, le nombre de Knudsen vaut :

$N_{\text{kn}} = \frac{\lambda}{D} = 0,97$ avec $D = 10^{-3}$ cm. Nous sommes donc en régime d'écoulement intermédiaire dit régime de Knudsen.

D'autre part, dans le cas d'écoulement de Knudsen la conductance C du diaphragme est indépendante de la pression régnant de part et d'autre, et ne dépend que de sa surface par la relation :

$$C = 11,6 A \quad A \text{ étant la surface du diaphragme.}$$

En régime permanent, nous aurons :

$$Q = C \Delta P \quad \text{ou encore} \quad Q = C (P_2 - P_a)$$

avec :

Q = débit à travers le diaphragme

P_2 = pression au niveau de la chambre 2

P_a = pression de l'analyseur.

Nous pouvons écrire encore $P_a = P_2 - \frac{Q}{C}$

Le débit Q est lié directement à la caractéristique de la pompe ionique soit

$$Q = K_p P_a$$

$$\text{donc } P_a = \frac{P_2}{1 + \frac{K_p}{C}} = K_1 P_2$$

Nous savons d'autre part que les hauteurs de pics sont proportionnelles à la pression d'analyse c'est-à-dire P_a donc : $h_i = K_2 P_a$

le coefficient K_2 dépendant de la sensibilité de l'analyseur vis-à-vis du corps considéré.

Nous avons donc en définitive :

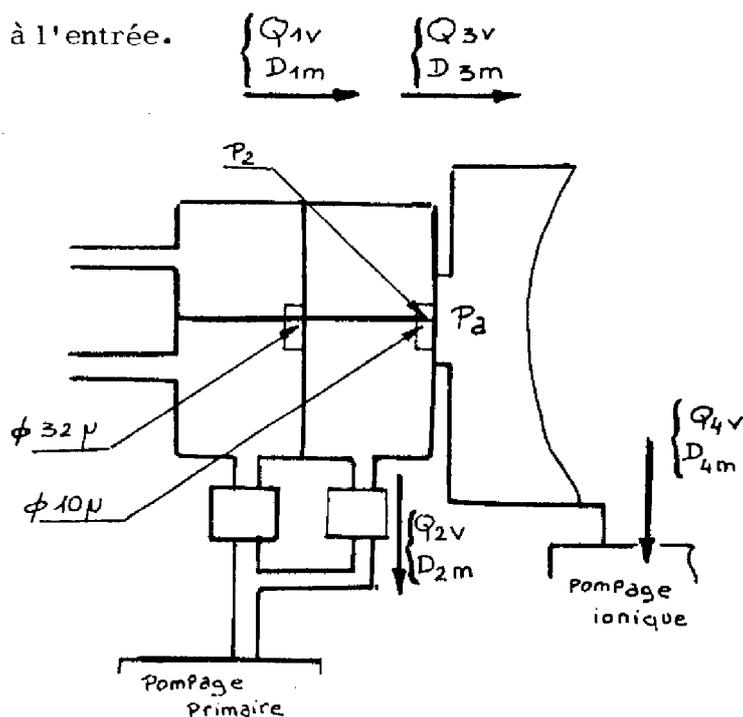
$$h_i = K_2 P_a = K_1 K_2 P_2 = K_3 P_2$$

Il y a donc bien une relation linéaire entre la hauteur des pics et la pression au niveau de la 2ème chambre, ceci à condition de travailler avec une pression dans l'analyseur très faible, ce qui est le cas ici.

2 - Fonction de transfert théorique de la ligne.

Le but de cette étude est de déterminer la fonction de transfert

$\frac{M_{b3}(p)}{M_{b1}(p)} = M(p)$, M_{b3} représentant la masse moléculaire du mélange gazeux dans l'analyseur et M_{b1} la masse moléculaire du gaz à l'entrée, c'est-à-dire au niveau de la chambre 1. Ceci permettra donc de déterminer la dynamique de cette ligne vis-à-vis d'une variation de la composition du mélange gazeux à l'entrée.



Hypothèses

a) - $Q_{1v} = Q_{2v} = Q_2$

avec :

Q_{1v} = débit volumique à travers le diaphragme de 32μ

Q_{2v} = débit volumique dirigé vers la pompe primaire

b) - $P_2 = \text{constante.}$

Nous pouvons écrire le bilan massique (accumulation = débit massique d'entrée - débit massique de sortie) en régime permanent pour la deuxième chambre.

$$D_{1m} - D_{2m} = \frac{dm_2}{dt} \quad (1)$$

avec :

m_2 = masse totale du gaz dans la chambre 2

V = volume des chambres 1 et 2

V_1 = volume molaire du gaz dans la chambre 1

V_2 = " " " " " " 2

- m_1 = masse totale du gaz dans la chambre 1
- D_{1m} = débit massique à travers le 1er diaphragme
- D_{2m} = " " " " vers la pompe primaire
- M_1 = masse moléculaire du gaz dans la chambre 1
- M_2 = " " " " " 2

En régime dynamique nous aurons :

$$\frac{d D_{1m}}{dt} - \frac{d D_{2m}}{dt} = \frac{d^2 m_2}{dt^2} \quad (2)$$

d'autre part nous pouvons écrire :

$$D_{1m} = \frac{Q_{1v}}{V_1} \times M_1$$

$$D_{2m} = \frac{Q_{2v}}{V_2} \times M_2$$

$\frac{Q_{1v}}{V_1}$ représentant le nombre de moles de gaz de masse moléculaire M_1 .

Nous pouvons écrire encore la relation des gaz parfaits concernant une mole de gaz soit :

$$P_1 V_1 = RT \quad \longrightarrow \quad V_1 = \frac{RT}{P_1}$$

$$P_2 V_2 = RT \quad \longrightarrow \quad V_2 = \frac{RT}{P_2}$$

nous avons alors :

$$D_{1m} = \frac{Q_{1v}}{RT} \times M_1 \times P_1$$

$$D_{2m} = \frac{Q_{2v}}{RT} \times M_2 \times P_2 \quad (3)$$

Si l'on se place maintenant au niveau des chambres 1 et 2, nous aurons respectivement :

$$P_1 V = n_1 RT \quad \longrightarrow \quad P_1 = \frac{n_1 RT}{V} \quad \text{avec } n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

$$P_2 V = n_2 RT \quad \longrightarrow \quad P_2 = \frac{n_2 R}{V} \quad \text{avec } n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

n_1, n_2 représentant le nombre de moles de gaz respectivement dans les chambres 1 et 2.

$$\text{soit } P_1 = \frac{m1}{M1} \cdot \frac{RT}{V} \quad \text{et } P_2 = \frac{m2}{M2} \cdot \frac{RT}{V}$$

et en remplaçant dans (3) :

$$D_{1m} = \frac{Q_{1V}}{V} \cdot m1$$

$$D_{2m} = \frac{Q_{2V}}{V} \cdot m2$$

Avec nos hypothèses de départ l'équation (2) devient donc :

$$(4) \quad \frac{Q_{1V}}{V} \cdot \frac{dm1}{dt} - \frac{Q_{2V}}{V} \cdot \frac{dm2}{dt} = \frac{d^2 m2}{dt^2}$$

$$\text{soit } \frac{d^2 m1}{dt^2} = A \left[\frac{dm1}{dt} - \frac{dm2}{dt} \right]$$

Si l'on passe à la transformée de Laplace, nous obtiendrons donc la fonction de transfert du système qui nous intéresse soit :

$$\frac{M_2(p)}{M_1(p)} = \frac{1}{1 + \frac{p}{A}}$$

Ceci représente donc un système à 1 constante de temps $T_1 = \frac{1}{A}$

* calcul de T_1

Au niveau du 1er diaphragme, nous sommes en régime d'écoulement visqueux (régime laminaire) et la conductance C est donnée par :

$$C = \frac{20 A}{1 - r} \quad \text{avec} \quad r = \frac{\text{pression aval}}{\text{pression amont}}$$

Ici les valeurs sont les suivantes :

$$\begin{aligned} P_1 &= P_{\text{atm}} = 10^6 \text{ baryes} \\ P_2 &= 10 \text{ torrs} = 1,3 \times 10^4 \text{ baryes} \\ V &= 0,1 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Tous calculs faits nous trouvons :

$$C = 160 \times 10^{-6} \text{ l/s}$$

d'où $Q_{AV} = C \cdot \Delta P = 160 \text{ cm}^3/\text{s}$

donc $T_1 = \frac{V}{Q_{AV}} = \frac{0,5 \times 10^{-3}}{\text{cm}^3/\text{s}} \text{ s.}$

Ceci donne donc une constante de temps très petite que l'on pourra négliger devant les constantes de temps existant sur des unités pilotes.

Nous pouvons également remarquer que T_1 étant très petite, la fonction de transfert devient

$$\frac{M_2(p)}{M_1(p)} = 1$$

c'est-à-dire que les variations de la composition du gaz dans la chambre 2 suivent en fait les variations de la chambre 1. (*) Si l'on regarde la composition quantitative du mélange gazeux chambre 1 ou chambre 2 on obtiendra le même résultat, ce qui est bien sûr fondamental. La ligne d'introduction ne devant pas modifier les caractéristiques quantitatives du mélange à analyser.

Nous pouvons reprendre l'étude qui vient d'être faite à propos du système chambre 1 - chambre 2 et la transposer au niveau chambre 2 - analyseur.

Si l'on appelle :

D_{3m} : le débit massique à travers le 2ème diaphragme

D_{4m} : " " vers la pompe ionique

V : volume de la chambre d'ionisation que l'on prendra égal en 1ère approximation au volume des chambres 1 et 2 avec $Q_{3v} = Q_{4v}$

nous aurons :

$$\frac{Q_{3v}}{V} \cdot \frac{dm_2}{dt} - \frac{Q_{4v}}{V} \cdot \frac{dm_3}{dt} = \frac{d^2 m_3}{dt^2} = B \left[\frac{dm_2}{dt} - \frac{dm_3}{dt} \right]$$

soit :

$\frac{M_3(p)}{M_2(p)} = \frac{1}{1 + \frac{p}{B}} = \frac{1}{1 + T_2 p}$

(*) - Remarque, page suivante.

REMARQUE :

Bien entendu, il n'est pas question ici de parler de ségrégation en masse due à une diffusion du gaz à travers le diaphragme. En effet, pour que cet effet apparaisse, le gaz doit traverser une paroi poreuse où les pores sont plus petits que le libre parcours moyen des molécules (diamètre de quelques centièmes de μ pour des libres parcours moyens de l'ordre de 10μ , soit un rapport $\frac{\lambda}{\phi}$ de 10^3 , or ici, ce rapport est de l'ordre de 1 dans le cas le plus défavorable du 2ème diaphragme, et de l'ordre de 10^{-3} pour le 1er. D'autre part, le rendement de séparation pour un étage est de la forme :

$$\eta = K \alpha^* \alpha S Z \theta$$

avec K = coefficient

$$\alpha^* = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \text{facteur de séparation parfaite (pour 2 gaz)}$$

α = facteur de séparation

S = rendement de séparation de la paroi poreuse (inversement proportionnel au diamètre des pores et à la pression.

Z = facteur de mélange

θ = " de géométrie de la cellule

Ces facteurs α, S, Z, θ, K sont plus petits que 1, ce qui donne un rendement de séparation très faible (13).

* calcul de T_2

Au niveau du deuxième diaphragme nous savons que le régime d'écoulement est moléculaire et nous avons :

$$Q_{3v} = 11,6 S_2 \Delta P$$

$$= 0,12 \text{ cm}^3/\text{s}$$

d'où $T_2 = \underline{0,7 \text{ s.}}$

Le débit Q_{3v} étant négligeable devant le débit Q_{2v} , ceci nous permet de considérer que la fonction de transfert du système global peut-être déterminée en faisant le produit des fonctions de transfert élémentaires soit :

$$M_b(p) = \frac{M_{b2}(p) \times M_{b3}(p)}{M_{b1}(p) M_{b2}(p)} = \frac{1}{(1+T_1 p)(1+T_2 p)} \approx \frac{1}{1+T_2 p}$$

en définitive :

$$M_b(p) = \frac{1}{1+0,7 p}$$

qui représente un système du 1er ordre de constante de temps 0,7 seconde.

1.2. - Détermination expérimentale de la fonction de transfert de la ligne d'introduction dynamique.

Le schéma de principe des essais est représenté sur la figure 23.

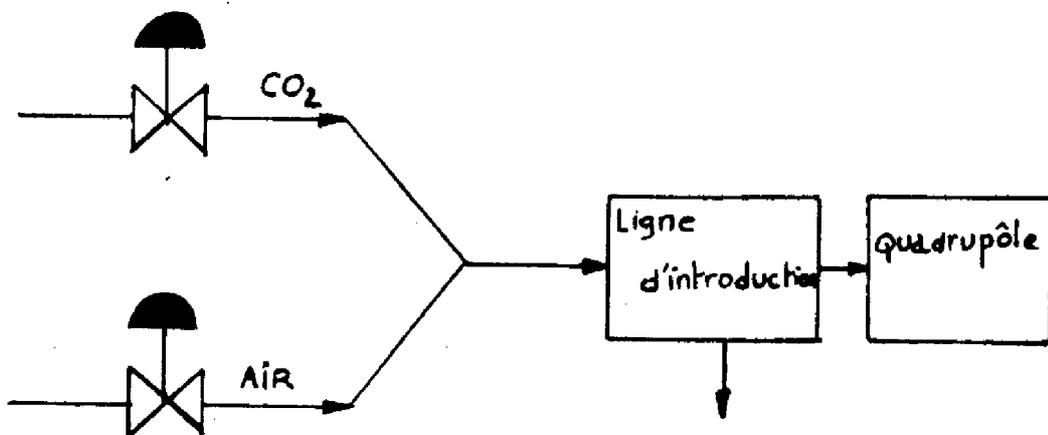


Figure 23

La réalisation des échelons de concentration en CO_2 se fait en agissant essentiellement sur l'ouverture de la vanne de CO_2 du mélangeur. La figure 24 montre l'enregistrement simultané de la commande de la vanne de CO_2 , de l'analyse par spectrométrie de masse et par un analyseur de CO_2 spécifique (*)

La réponse fait apparaître à la fois, le retard pur de la conduite et la ligne d'introduction dynamique. La fonction de transfert globale sera donc de la forme :

$$F(p) = \frac{e^{-\tau p}}{1 + T p}$$

Le débit gaz étant dans les conditions de travail de 60 litres/heure. les caractéristiques de la conduite étant :

$$\varnothing = 8 \text{ mm}$$

$$L = 1,5 \text{ m}$$

Ceci nous donne un retard pur τ de 4,4 secondes.

$$\tau = 4,4 \text{ s}$$

Expérimentalement, nous déterminons un retard pur de 4 secondes. Les analyses ayant été faites toutes les secondes, cette cadence ne nous a pas permis de déterminer expérimentalement la valeur de la constante de temps T de la ligne d'introduction (0,7 seconde théoriquement).

Remarquons sur les enregistrements que les réponses indicielles enregistrées soit à l'aide du spectromètre de masse, soit à l'aide de l'analyseur de CO_2 font apparaître un dépassement qui provient en réalité d'un dépassement à l'ouverture de la vanne de CO_2 .

L'utilisation du spectromètre de masse sera particulièrement intéressante pour l'étude de processus chimiques relativement rapides (constantes de temps de quelques secondes).

(*) - ONERA 80 - échelle 0-50 % de CO_2

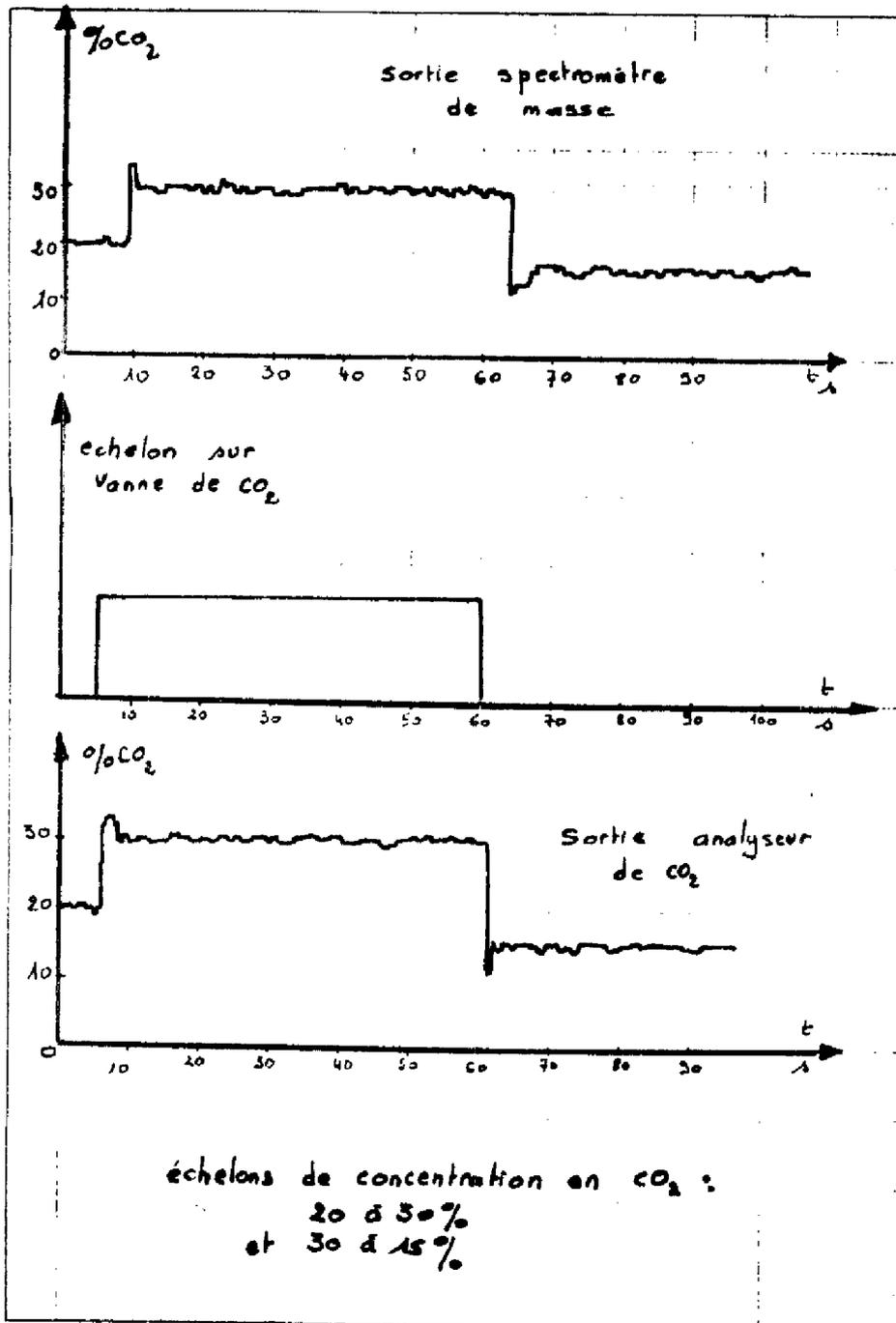


Figure 24

II. - UNITE PILOTE D'ACETATE DE VINYLE

II.1. - Description (figure 25)

La production d'Acétate de vinyle résulte de la réaction entre l'acétylène et l'acide acétique en phase vapeur sur un catalyseur qui est ici de l'acétate de zinc selon l'équation :



La réaction est exothermique et l'acétylène doit toujours se trouver en excès dans le mélange pour éviter la formation de produits secondaires inintéressants, le rapport molaire adopté est généralement de l'ordre de 10. Cette réaction se passe dans un réacteur en lit fluide (dans lequel les particules solides sont en suspension dans le gaz) ce qui permet notamment un meilleur contrôle de la température évitant ainsi tout risque de points chauds qui conduiraient à la destruction partielle du catalyseur. La réaction a lieu à une température de l'ordre de 230° C. Le choix de la température est primordial quant au rendement de cette réaction.

II.2. - Caractéristiques dynamiques.

Un des avantages important du lit fluide est de posséder des constantes de temps, vis-à-vis de tout changement de concentration relativement faible, de l'ordre de la minute. Dans la mesure où l'on veut s'intéresser à la détermination d'un modèle dynamique du réacteur, l'objectif étant l'optimisation d'une grandeur déterminée du processus, il serait intéressant de pouvoir faire des analyses rapides, la chromatographie en phase gazeuse est en effet dans le cas des composés à analyser (acétylène, acide acétique, acétaldehyde, acétone, acétate de vinyle, diacétate d'éthylidène) inefficace. (Durée de l'analyse de 10 mn environ pour les gaz, 15 mn pour les liquides).

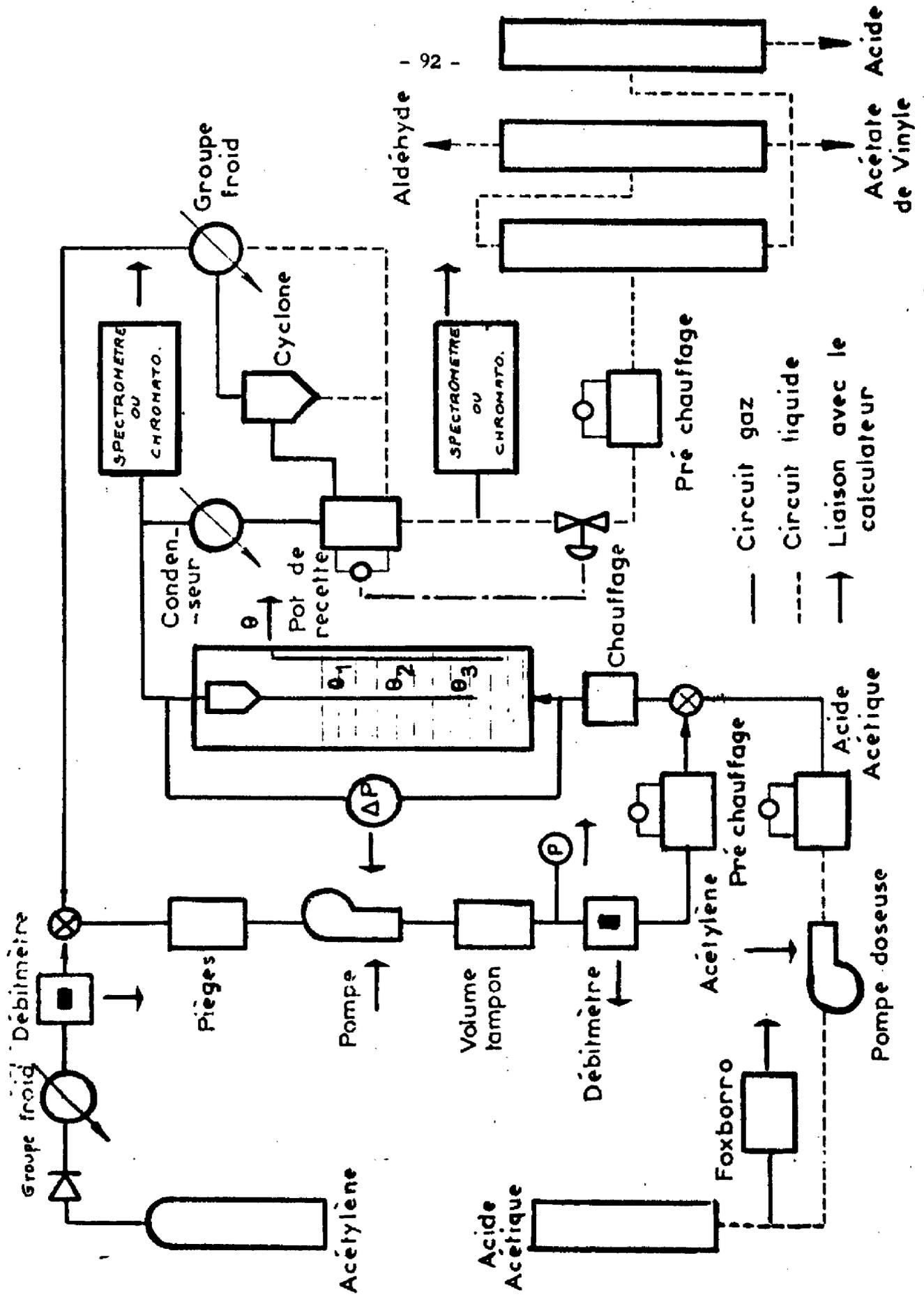


Figure 25

Unité pilote d'Acétate de Vinyle

II.3. - Problèmes posés par l'analyse quantitative.

Le piquage des gaz destinés à l'analyse spectrographique se fait à la sortie du réacteur. Ces gaz passent au travers de 2 filtres en acier inoxydable fritté de 10μ et 7μ , pour éviter l'entraînement de fines particules de catalyseur vers la ligne d'introduction. Malgré ces précautions, nous avons observé des obstructions fréquentes des diaphragmes qui nous obligeaient à démonter la ligne pratiquement après chaque série d'analyses. Nous avons été amenés également à remplacer tous les joints en cuivre de la ligne par des joints en aluminium, la réaction chimique avec le métal étant beaucoup moins importante dans ce cas, avec tous les inconvénients que cela pouvait apporter du point de vue nettoyage des diaphragmes, temps de remise en fonctionnement du spectromètre, ré-étalonnage du spectromètre, etc..... Ceci nous a permis de voir en particulier combien était délicate la mise en condition du gaz provenant d'un pilote et chargé de produits corrosifs pour une introduction fiable au niveau du spectromètre de masse.

Un autre problème s'est posé quant à l'exploitation quantitative des résultats issus du spectromètre de masse. En effet, nous avons vu au début du chapitre que pour avoir une réaction chimique entraînant la formation d'un minimum de produits secondaires, il était impératif de travailler avec un excès d'acétylène, le rapport molaire choisi étant de 10. La grandeur que nous cherchions à déterminer était le pourcentage d'acétate de vinyle dans le mélange gazeux de façon à pouvoir déterminer le rendement de la réaction. Or, étant donné le rapport existant au départ entre l'acétylène et l'acide acétique, ceci se traduisait après la réaction par une analyse donnant un pic 26 intense (acétylène) et toute une série de pics de moindre importance dus à tous les produits issus de la réaction. En particulier les pics 15 et 43, qui sont les plus représentatifs pour : l'acétate de vinyle, l'acide acétique, l'aldehyde acétique, l'acétone, représentaient environ 10 % dans le meilleur des cas du pic 26. Ceci conduisait à un traitement par la méthode des moindres carrés dans les conditions les plus défavorables possibles, certains pics moléculaires nécessaires à l'identification sûre d'un composé n'étant pas détectés, vu leur faible

niveau, par l'électronique de couplage ; les erreurs relatives sur la détermination des pourcentages relatifs étaient telles qu'il n'était pas possible de leur accorder la moindre importance. Il était donc à fortiori impossible de suivre l'évolution de la réaction à partir de son début pour utiliser ces résultats à une détermination de fonction de transfert du processus.

Signalons que l'analyse chromatographique ne permet pas non plus d'obtenir de résultats valables avec un tel rapport des produits réactants, l'acétylène étant prépondérant vis-à-vis des autres constituants.

Nous avons donc dû abandonner l'analyse des gaz sur le pilote d'acétate de vinyle et nous nous sommes préoccupée uniquement de l'analyse liquide.

II.4. - Cas de l'analyse liquide.

a) - Analyse des produits issus du réacteur.

Ces analyses ont été réalisées en utilisant, en introduction, le capillaire d'acier inoxydable comme on l'a montré sur la figure 15. Le temps de réponse de la ligne liquide, en continu, est de l'ordre de 3 minutes, mais ce temps dépend en particulier de la nature du liquide à analyser.

Nous montrons sur le tableau N° 5 une comparaison, à titre indicatif, entre des analyses faites avec le spectromètre de masse et les mêmes analyses réalisées par chromatographie en phase gazeuse.

N° ana-lyse	Analyse chromatographique			Analyse spectrographique		
	% acétate de vinyle	% acide acétique	Produits secon-daires	Produits secon-daires	% Acétate de vinyle	% acide acétique
1	16	75	9	9,5	16,5	74
2	18	73,2	8,8	7,5	19,5	73
3	73	19,4	7,6	9,8	70	20,2
4	84	8,1	7,9	8	85	7

TABLEAU N° 5

Ces analyses ne peuvent donner qu'une idée du déroulement de la réaction car le processus de liquéfaction donne une intégration pendant un temps relativement long sur les produits formés.

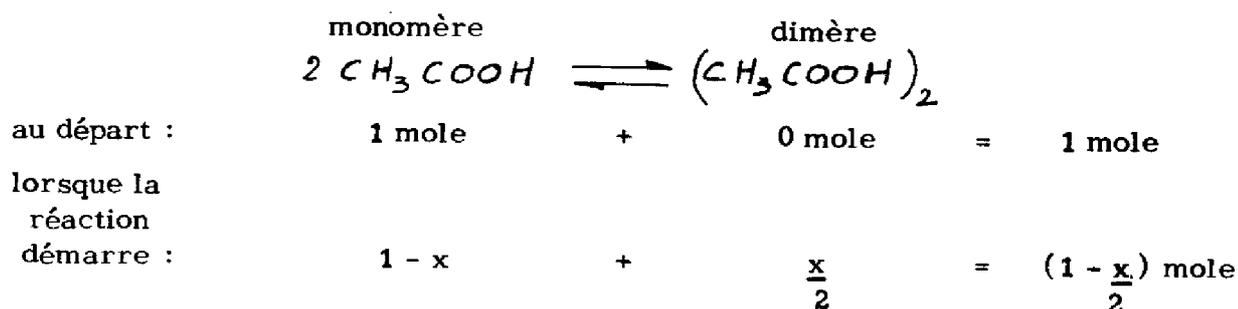
En ce qui concerne les liquides, et plus précisément l'acide acétique, nous avons été amenée à faire des analyses plus précises sur lesquelles nous allons faire les quelques remarques suivantes.

b) - Analyses d'acide acétique R P et de mélange acide acétique - acétate de vinyle. [19]

- Analyses d'acide acétique pur.

Nous avons déjà dit au cours de notre exposé que la hauteur des pics dans le spectre d'un gaz était directement proportionnelle à la pression d'analyse, ou encore à la pression P_2 régnant dans la deuxième chambre ; or, si l'on fait des analyses d'acide acétique R P en faisant varier la pression P_2 on obtient la courbe tracée sur la figure 26. Il semble donc, d'après cette courbe que la nature du produit à analyser se modifie lorsque l'on agit sur la pression d'introduction P_2 .

La théorie [23] montre qu'il existe en fait un équilibre entre 2 formes de l'acide acétique : acide monomère et acide dimère, équilibre suivant l'équation :



Nous allons essayer de mettre en évidence ce phénomène.

Nous pouvons écrire :

$$K_p = \frac{P_D}{P_M^2} = \frac{x_D P_2}{X_M^2 P_2^2} = \frac{X_D}{X_M^2} \times \frac{1}{P_2}$$

avec K_p : Constante d'équilibre

P_D : Pression partielle de l'acide dimère

P_M : Pression partielle de l'acide monomère

P_2 : Pression totale (introduction)

soit encore : $\frac{X_D}{\frac{X}{2}} = \frac{X_M}{1-X} = \frac{1}{1-\frac{X}{2}}$

si l'on suppose K_p constante, nous aurons :

$$X_D = \frac{X}{2(1-\frac{X}{2})} = \frac{X}{2-X} \qquad X_M = \frac{1-X}{1-\frac{X}{2}}$$

Nous pouvons en tirer la valeur de K_p soit :

$$K_p = \frac{X(1-X/2)}{2(1-X)^2} \times \frac{1}{P_2}$$

Cette équation va nous permettre de déterminer le taux de conversion x .

La résolution de l'équation du second ordre donne une seule solution répondant au Problème (c'est-à-dire telle que $0 < x < 1$).

Si l'on pose $2 P_2 K_p = A$

on trouve :

$$X = 1 - \frac{1}{\sqrt{4 P_2 K_p + 1}}$$

Kp est donné en théorie par la loi d'action de masse :

$$\log_{10} K_p = \frac{A}{T} + B \log_{10} T + CT + DT^2 + E$$

dans nos conditions de travail (t = 25° C) les coefficients ont pour valeur :

$$A = 3513,10$$

$$B = 1,11716$$

$$C = 3,582 \times 10^{-4}$$

$$D = -6,75 \times 10^{-8}$$

$$E = -11,53093$$

ce qui donne : $K_p = \underline{1320}$

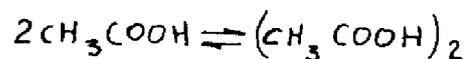
A partir de ces données, nous pouvons donc calculer le taux de conversion x ainsi que le pourcentage d'acide dimère formé :

$$D = \frac{X/2}{1 - X/2} \times 100$$

Ceci nous permet de tracer la courbe $D = f(P_2)$ (CF figure 27) . On s'aperçoit alors que pour une valeur de P_2 supérieure à la valeur P_{21} , le pourcentage d'acide dimère formé reste pratiquement constant, ce qui explique que l'on retrouve la loi $h_{43} = CP_2$ à partir de $P_2 = P_{21}$.

- travail sur le mélange acide acétique - acétate de vinyle .

Nous pouvons reprendre les calculs du paragraphe précédent dans le cas d'un mélange :



$$B \text{ moles acétate de vinyle} + (1 - x_1) + x_1 = (B + 1 - \frac{x_1}{2}) \text{ moles.}$$

Nous pouvons écrire :

$$K_p = \frac{P_D}{P_M^2} = \frac{X_D}{X_M} \times \frac{1}{P_2}$$

$$\frac{X_B}{B} = \frac{X_D}{X_1} = \frac{X_M}{1 - X_1} = \frac{1}{B + 1 - \frac{X_1}{2}}$$

$$X_D = \frac{X_1/2}{B+1 - X_1/2}$$

$$X_M = \frac{1 - X_1}{B+1 - X_1/2}$$

$$\text{d'où } K_P = \frac{\frac{X_1}{2} (B+1 - \frac{X_1}{2})}{(1 - X_1)^2} \times \frac{1}{P_2}$$

La seule solution de X_1 possible pour l'équation du 2ème degré correspondante est alors :

$$X_1 = 1 + \frac{A - \sqrt{(B+1)(2A+1+B)}}{2A+1}$$

$$\text{avec } A = 2P_2 K_P$$

Nous pouvons alors tracer les caractéristiques de la figure 28, théoriquement.

Expérimentalement figure 28, nous nous apercevons qu'il est possible de retrouver la loi $h_{43} = CP_2$ pour des concentrations en acide acétique inférieure à 20 %. Si nous nous reportons à la figure 29 nous voyons que dans ces conditions, le pourcentage d'acide dimère formé est très faible, et la sensibilité du spectromètre de masse alors insuffisante pour le déceler. Au delà de 20 %, il faut utiliser la loi de la figure 27 pour tenir compte de la réaction d'équilibre. Ceci peut se voir d'une autre façon sur la figure 29 : si le pourcentage d'acide dans le mélange est faible, le pourcentage de dimère fourni est faible et non décelable par l'analyseur quelle que soit la pression d'introduction ; au contraire, pour un pourcentage d'acide important, la proportion d'acide dimère varie fortement en fonction de la pression d'introduction, ce qui entraîne alors la non linéarité de la loi $h_{43} = f(P_2)$.

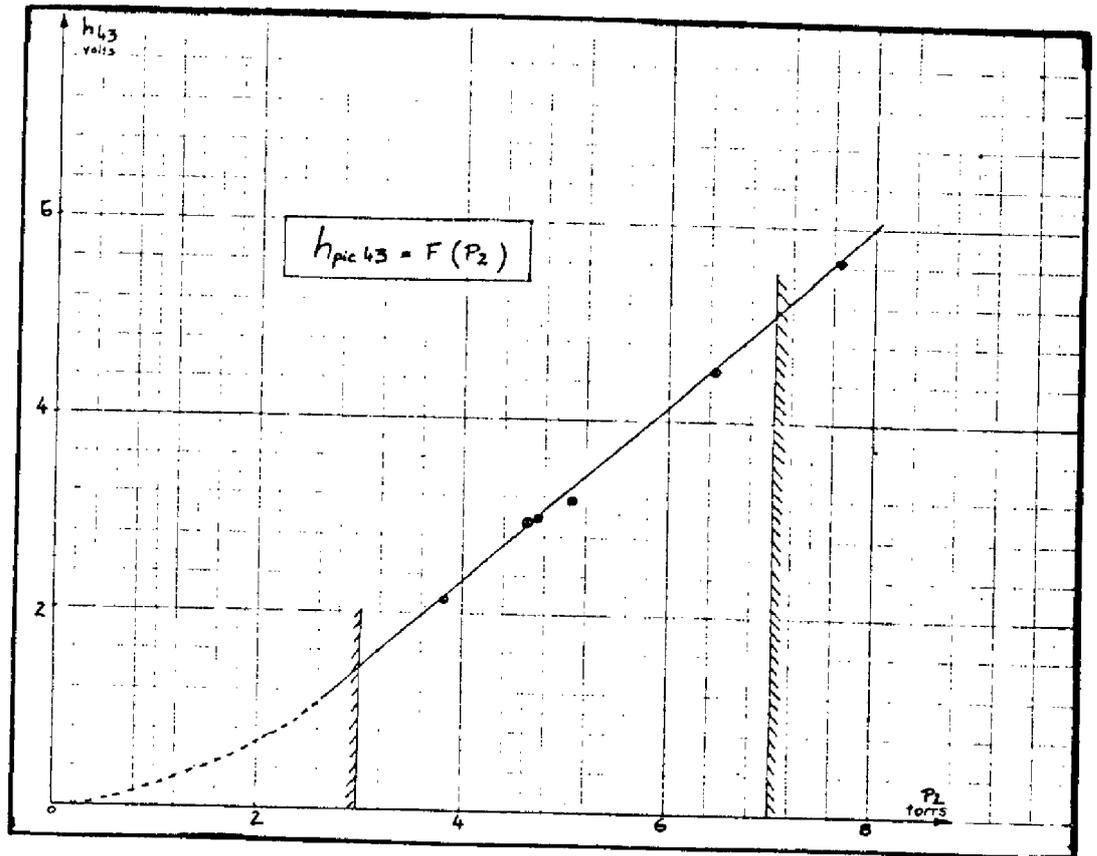


Figure 26

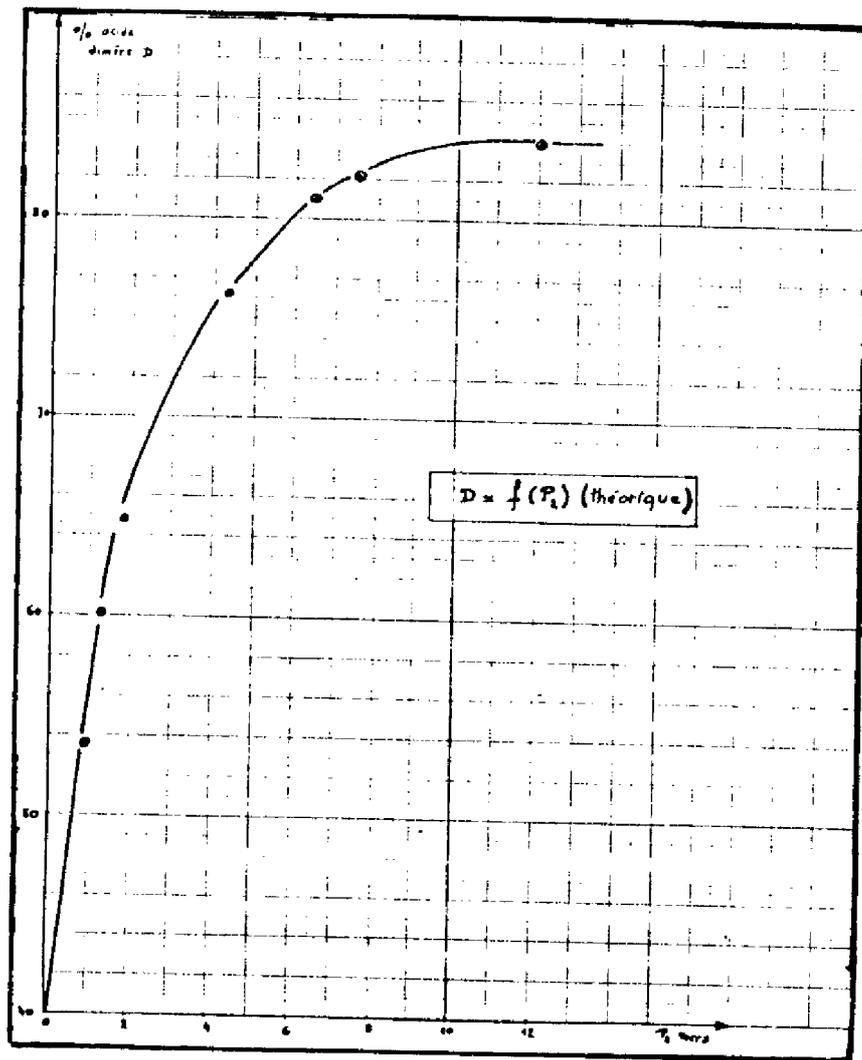


Figure 27

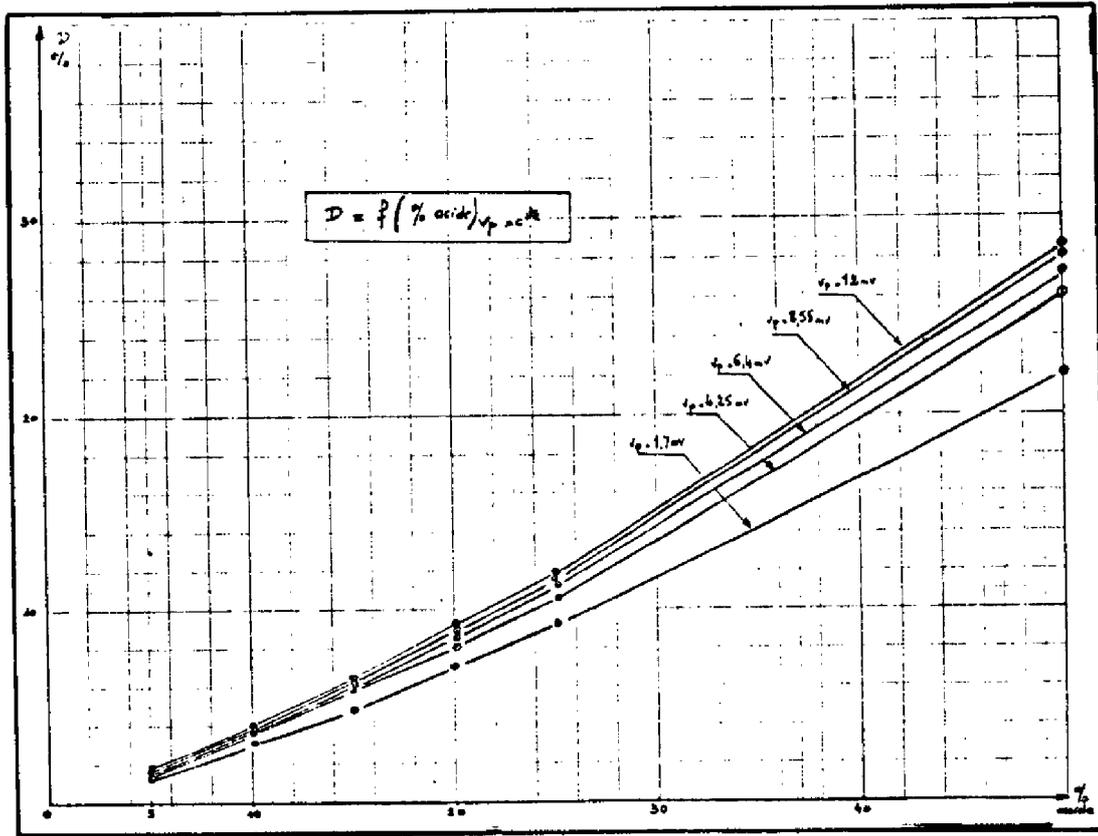


Figure 28

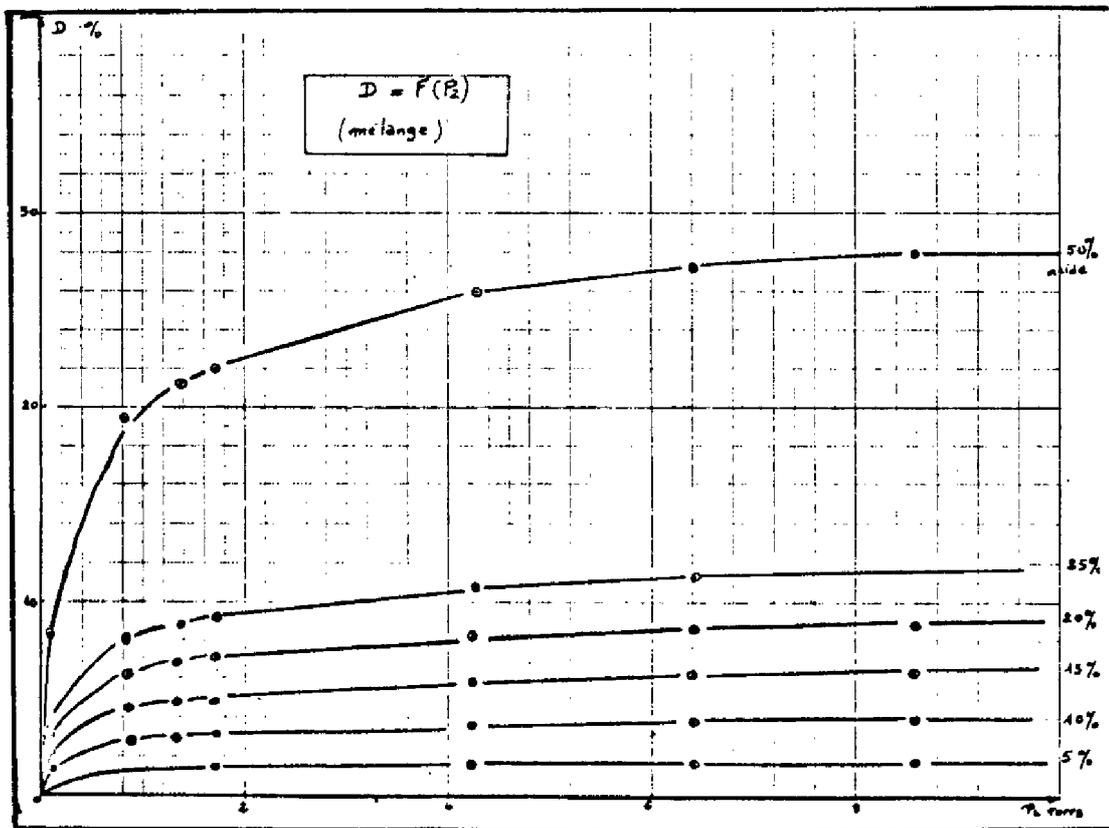


Figure 29

III. - UNITE PILOTE D'ABSORPTION

III.1. - Description (figure 31)

Ce pilote est installé au département de chimie industrielle de l'I.N.S.A. Le but de cette unité est l'absorption de gaz carbonique par de la diéthanolamine (D.E.A.) ; l'élément central en est la colonne d'absorption en verre, de 2 mètres de hauteur et de 100 mm de diamètre intérieur, construite en éléments de 250 mm de haut. Tous les 500 mm est disposé un plateau en PVC dont le but est de recentrer le liquide d'une part et de permettre la prise d'échantillons liquides et gaz d'autre part. Cette colonne est garnie d'anneaux Raschig de 10 mm de diamètre pour augmenter la surface de contact. Le gaz à épurer (mélange air + CO₂) est introduit en fond de colonne et la DEA en tête. Le résultat sera donc de donner en tête de colonne un gaz épuré théoriquement (air seul) et en fond de colonne la D.E.A. chargée de CO₂.

La D.E.A. est ensuite régénérée, recyclée dans le pilote, ainsi que par souci d'économie, le CO₂ issu de la séparation.

Les analyses auxquelles nous nous sommes attachés, sont essentiellement des analyses gaz faites en plusieurs points de la colonne, comme nous allons le voir maintenant.

III.2. - Tests sur le mélangeur.

Les tests sur la colonne d'absorption permettant de déterminer un modèle statique ou dynamique font appel soit à des variations de débit gaz à l'entrée de la colonne, soit à des variations de la composition du mélange air + CO₂. Ces tests ont pu être réalisés simplement grâce à la possibilité d'une conduite non interactive d'un "mélangeur" de gaz [18] par ordinateur numérique associé à un simulateur original.

Les signaux disponibles à la sortie du mélangeur peuvent être en particulier :

- 1 - des échelons de débit
- 2 - des échelons de concentration en CO_2 à débit total constant
- 3 - des variations sinusoïdales de concentration en CO_2 à fréquence et amplitude réglables.

Nous avons utilisé les 2 derniers types d'excitation pour faire des mesures sur la colonne.

Nous nous sommes attachée, dans un premier temps à utiliser les performances du mélangeur pour faire des tests de dynamique sur la ligne d'introduction de gaz du spectromètre de masse, et nous avons relevé la réponse de la ligne à des variations sinusoïdales de la composition du mélange air + CO_2 , comme on peut le voir figure 30. La période d'échantillonnage était d'une seconde, et la concentration en CO_2 variait entre 25 et 35 %.

III.3. - Analyses sur pilote.

Les manipulations avaient pour but dans un premier temps de déterminer les caractéristiques statiques de la colonne d'absorption. Pour faire ces mesures, nous avons été amenée à réaliser un dispositif de prise d'échantillons gazeux au niveau des 5 plateaux de la colonne (fig. 32) . Ce dispositif a été conçu dans l'optique de la détermination ultérieure d'un modèle dynamique de la colonne. Au niveau de chaque prise d'échantillon, le fonctionnement du système est le suivant :

Les gaz destinés à une analyse éventuelle passent à travers un piège à froid dont le but est de permettre aux gouttelettes d'~~amine~~ en suspension dans le mélange de se condenser de manière à avoir un gaz aussi pur que possible à envoyer sur le spectromètre de masse, ils sont ensuite repris par une pompe qui permet d'une part de les recycler au niveau du même plateau mais surtout de diminuer le retard pur de la ligne d'analyse.

A la sortie du piège à froid une prise permet par l'intermédiaire d'électrovannes commandées soit manuellement, soit par le calculateur d'envoyer un échantillon de gaz à l'analyse.

La figure 33 montre le profil statique de la colonne d'absorption obtenu pour différentes compositions du mélange air + CO₂ en fond de colonne dans les conditions suivantes : débit d'amine : 150 moles/heure, température de l'amine en tête de colonne : 25°C.

Ces 2 paramètres sont fondamentaux pour un rendement efficace de la colonne.

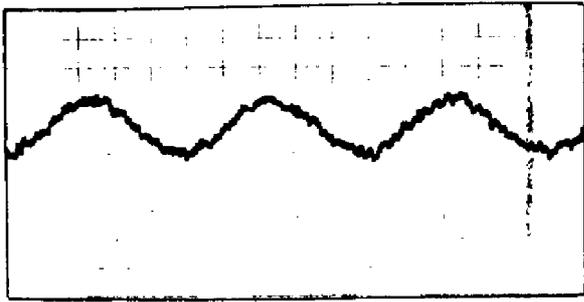
La figure 34 montre la réponse en régime dynamique (échelon de position en concentration de CO₂ en fond de colonne) de la colonne, aux différents niveaux de prise d'échantillons. Sur M₁, le retard pur représente la tuyauterie comprise entre le mélangeur et l'analyseur, ce retard pur est ici de 2 secondes. Vient s'ajouter ensuite le retard pur fixe correspondant à chaque élément de colonne et que l'on peut déterminer aux niveaux M₂, M₃, M₄, M₅ (soit 1,5 seconde par élément).

La figure 35 montre en fonction des 3 dimensions (concentration, hauteur, temps) le régime dynamique de la colonne dans les conditions qui sont celles de la figure 34.

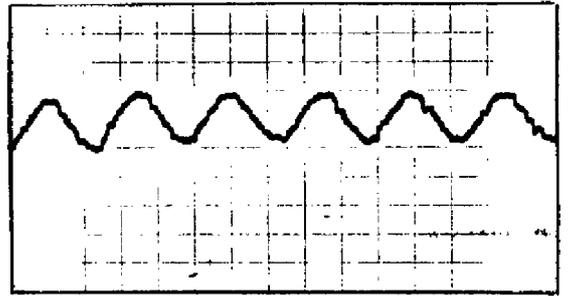
Le but de ces expériences était de montrer qu'il était possible de connaître la réponse de la colonne d'absorption en régime dynamique, à certaines variations de paramètres fondamentaux pour contribuer à l'élaboration d'un modèle permettant l'optimisation d'une ou plusieurs variables [6]

CONCLUSION

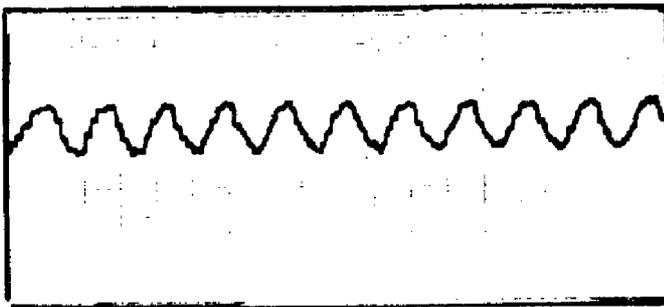
Etant donné d'une part, le temps pris par la réalisation pratique du capteur et de son couplage au calculateur numérique (temps qui n'apparaît malheureusement pas dans le bilan du travail engagé) et d'autre part, les difficultés de prise d'échantillon et d'analyses fiables, concernant notamment les



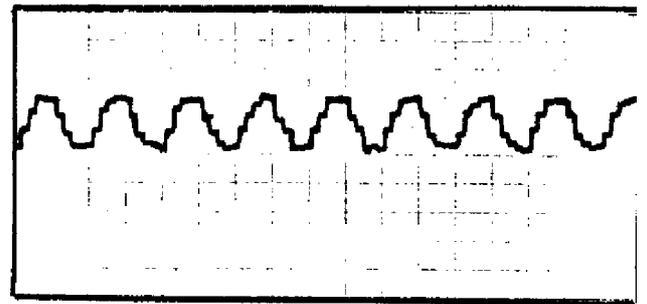
sinusoïde : $T = 60$ s
amplitude : 25 % - 35 %



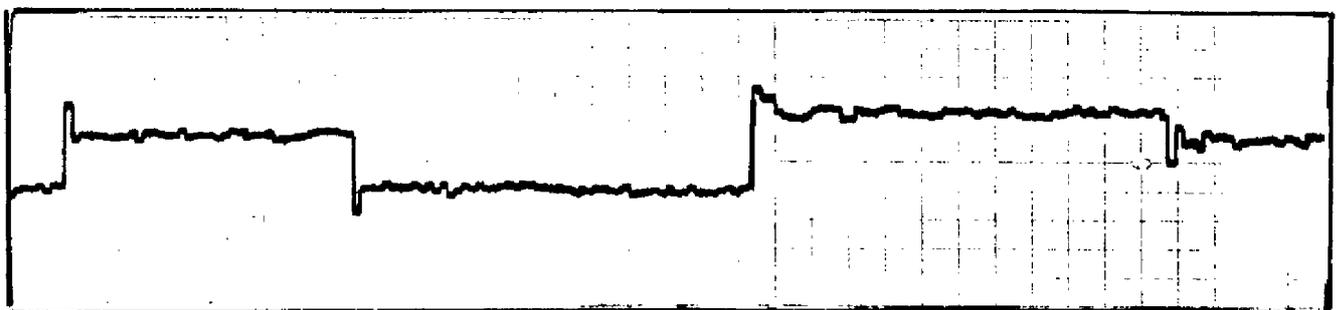
sinusoïde : $T = 30$ s
amplitude : 25 % - 35 %



sinusoïde : $T = 20$ s
amplitude : 25 % - 35 %



sinusoïde : $T = 10$ s
amplitude : 25 % - 35 %



20 à 30 %

30 à 20 %

20 à 35 %

35 à 30 %

Echelons de position

Figure 30

mesures sur l'unité pilote d'acétate de vinyle (gaz ou liquides), les applications possibles du capteur ont été relativement réduites. Toutefois, si l'on travaille sur des composés gazeux que l'on peut considérer comme "propres", (exemple de l'analyse du mélange air + CO₂) les résultats obtenus sont encourageants. Nous avons pu mettre ainsi en évidence la faible constante de temps de la ligne d'introduction pour les gaz, qui, associée aux performances du couplage au calculateur numérique, nous a permis d'aboutir à des résultats intéressants et originaux, comme l'établissement de la surface caractéristique de la colonne d'absorption.

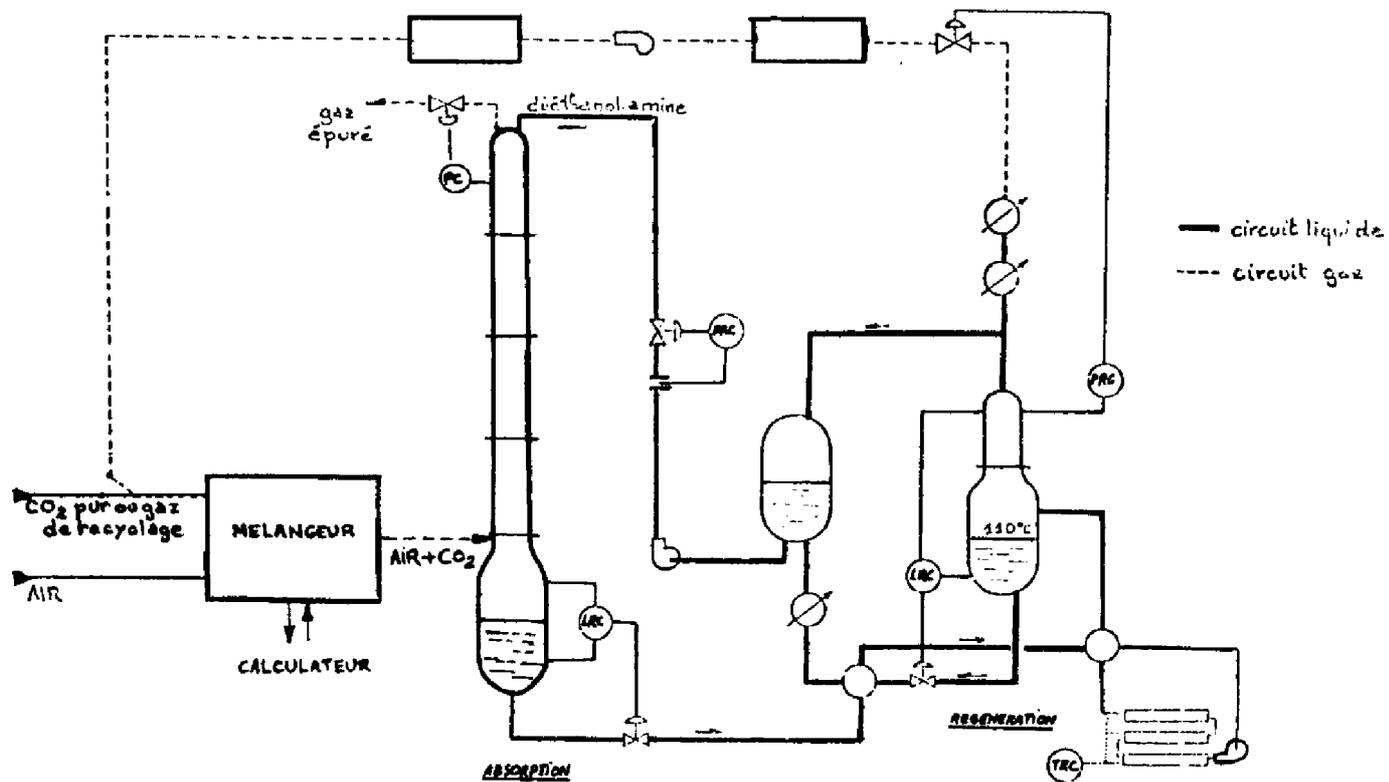


Figure 31

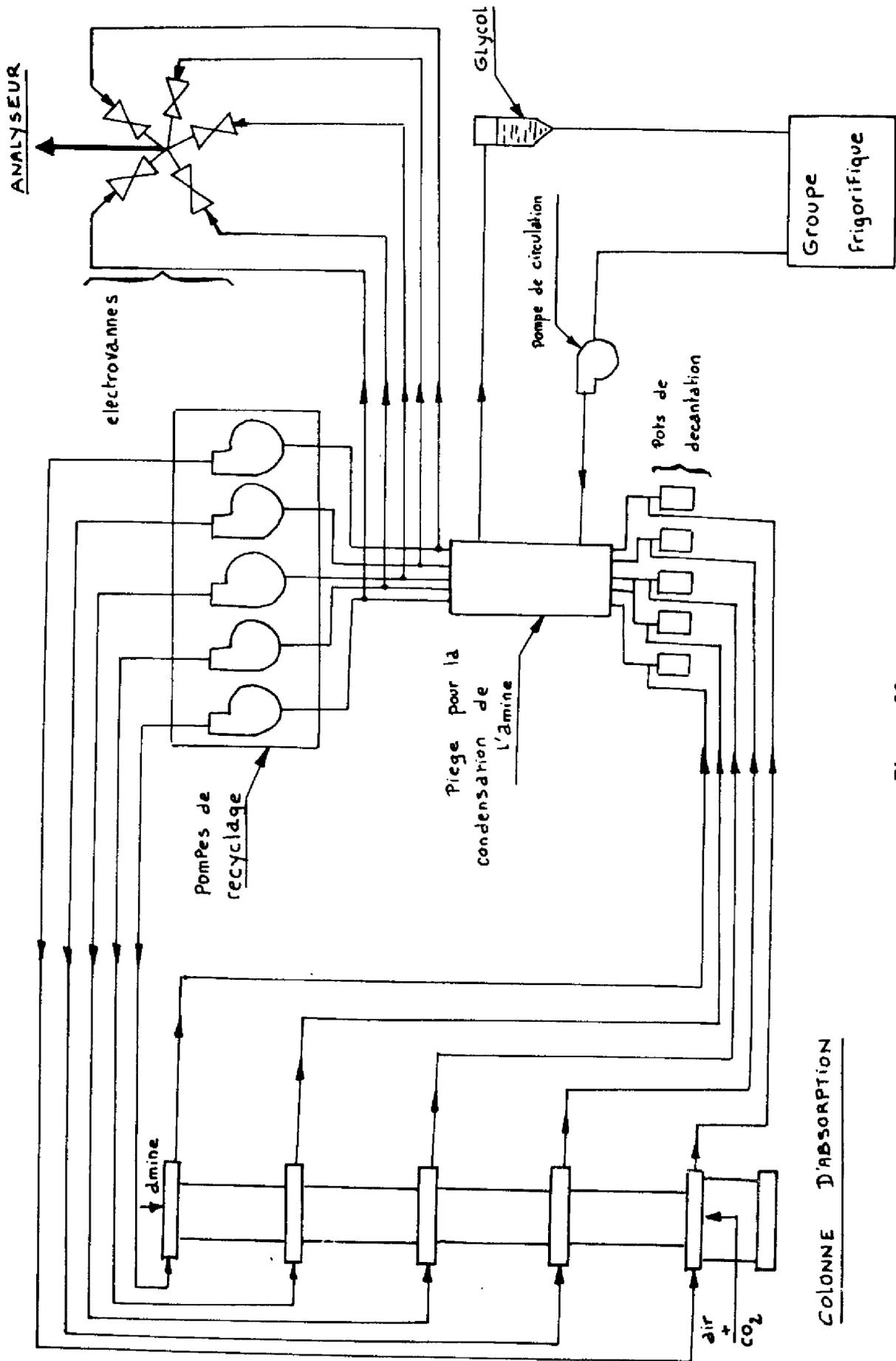


Figure 32

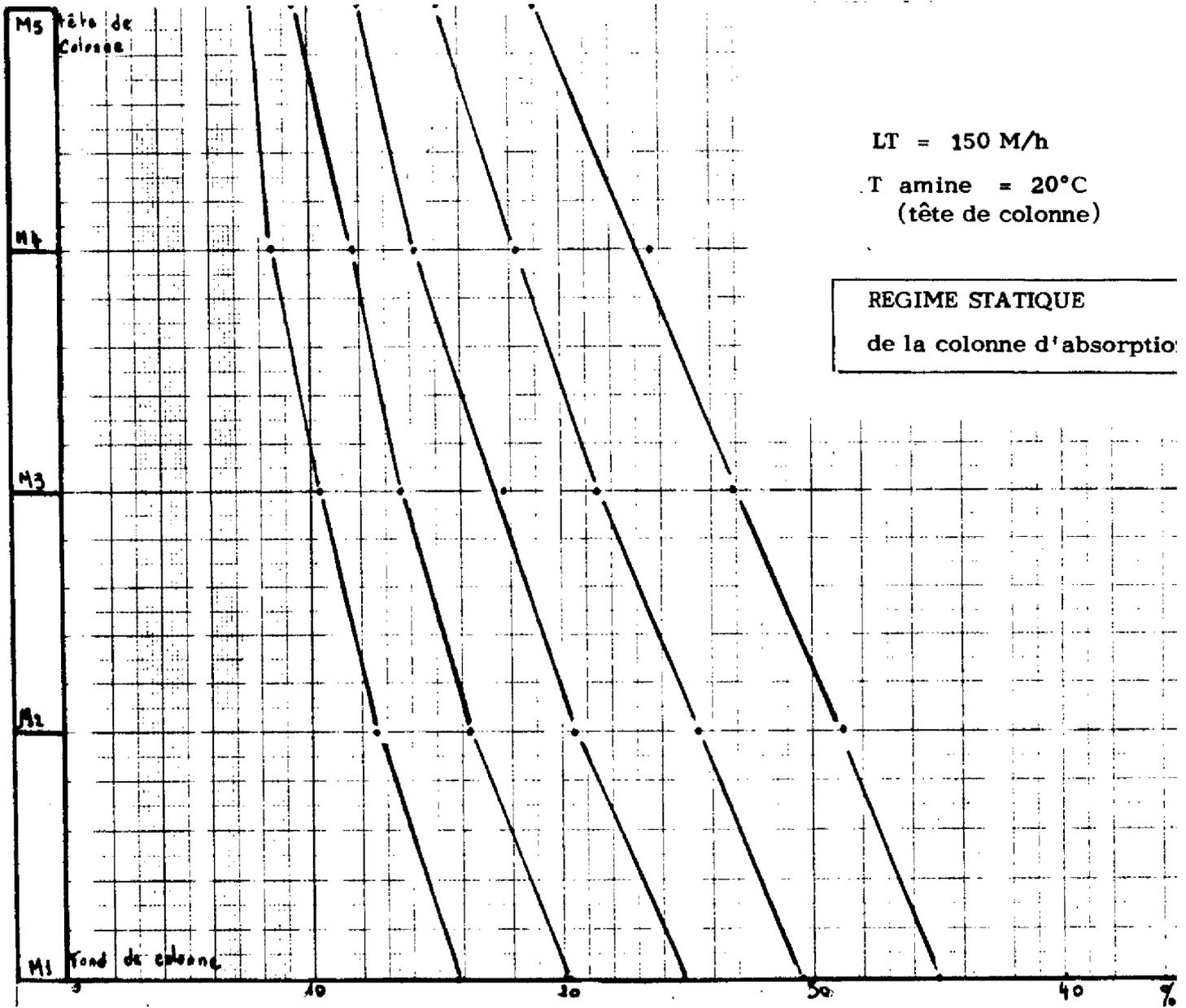


Figure 33

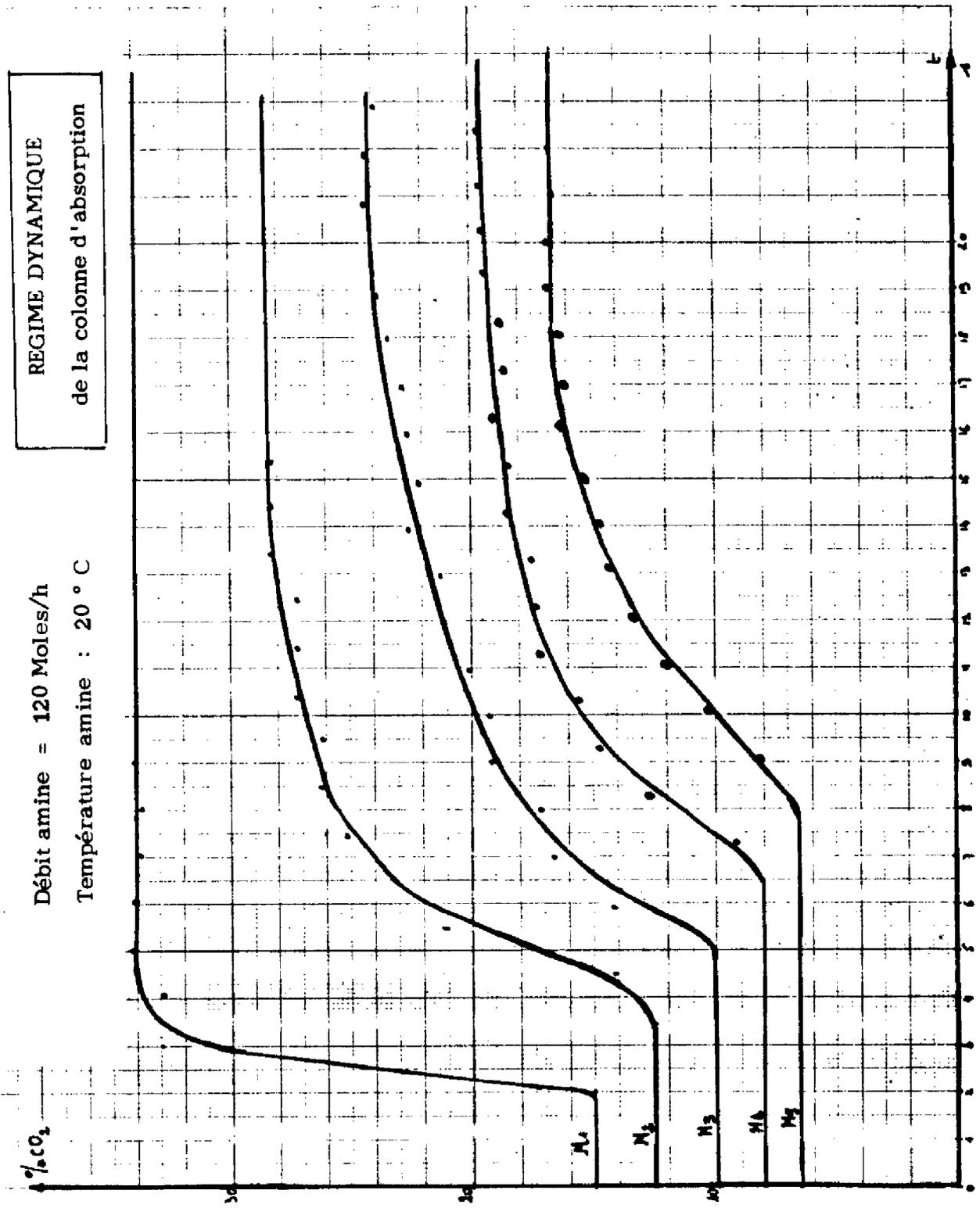


Figure 34

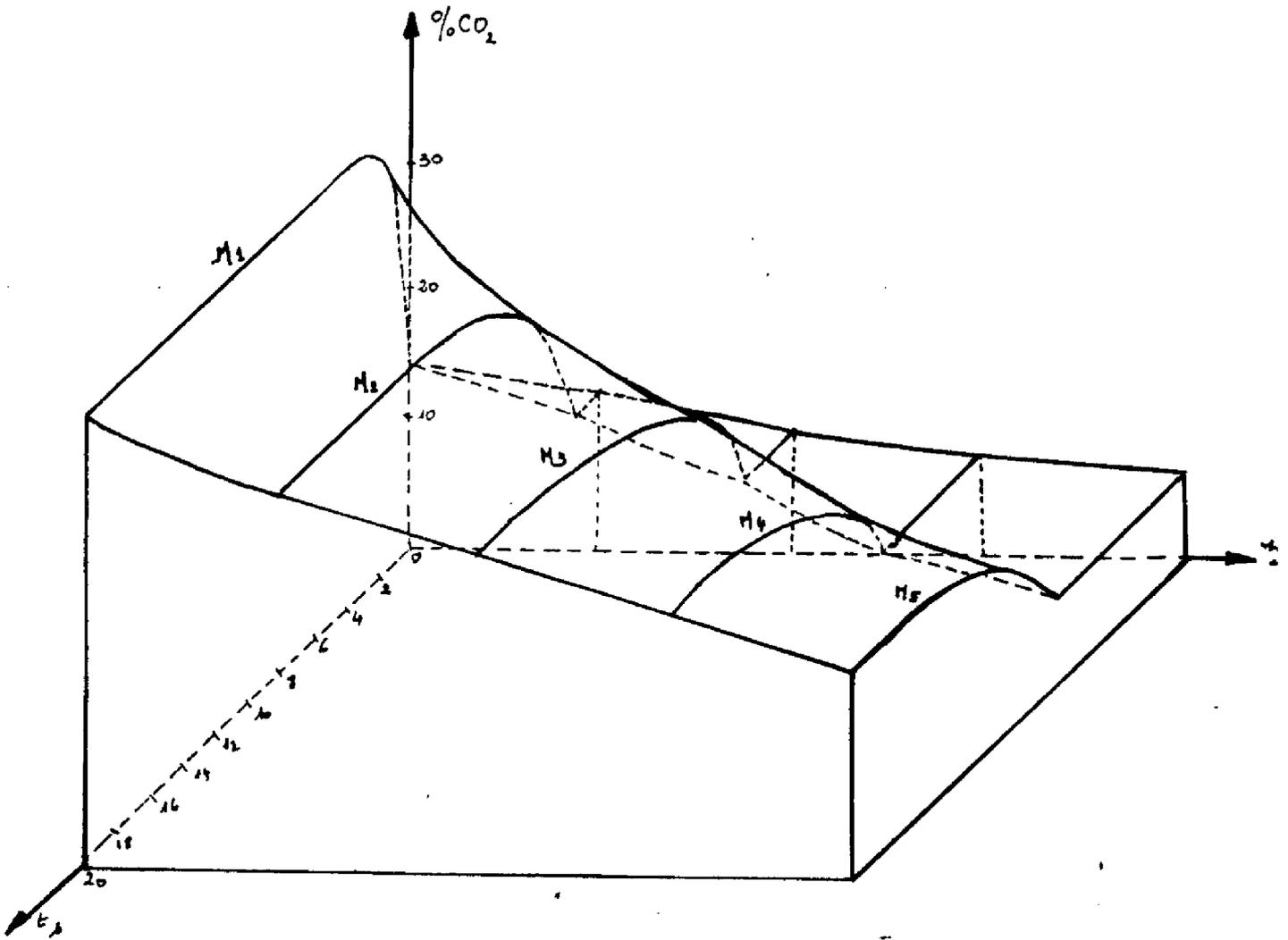


Figure 35

CONCLUSION

La spectrométrie de masse en général (avec filtrage quadripolaire, dans notre cas particulier), est une méthode d'analyse que l'on peut appliquer théoriquement à n'importe quel type de composé (qu'il soit solide, liquide ou gazeux). Si on la compare aux méthodes d'analyses spécifiques (chimique ou physique), ses principaux avantages dans le cas d'analyses de routine sont, d'après notre expérience, les suivants :

- Possibilité de faire des analyses de n'importe quel produit à condition toutefois que la masse moléculaire correspondante soit compatible avec le domaine de masses couvert par le spectromètre de masse.
- Possibilité de faire des mesures en continu sur des processus rapides par l'utilisation du spectromètre de masse quadripolaire couplé à un ordinateur d'une part et avec une ligne d'introduction adaptée au problème à traiter d'autre part.
- Possibilité d'obtenir des prises d'échantillon très faibles, qui ne nuisent pas à la bonne marche de l'installation sur laquelle s'effectue les mesures.

Les désavantages ne sont cependant pas négligeables :

- nécessité d'utiliser les techniques du vide qui font appel à du personnel et à du matériel spécialisés.
- exigences très sévères vis-à-vis du conditionnement du produit à analyser.
- temps d'immobilisation important du système lors de dépannages éventuels.
- nécessité d'une surveillance semi-permanente pour éviter en cas d'incident la détérioration du matériel.

L'étude de notre système a présenté un double aspect : la réalisation pratique du couplage capteur-calculateur numérique d'une part, ses applications d'autre part. Les performances du couplage et l'association du calculateur numérique nous ont permis d'arriver à l'exploitation d'une analyse par seconde, temps que nous espérons réduire encore prochainement par l'utilisation d'un nouveau moniteur temps réel beaucoup plus performant encore que "EVARISTE". Cette étude nous a permis également de mettre en défaut la fiabilité de notre ligne d'introduction vis-à-vis des analyses de liquides en ligne.

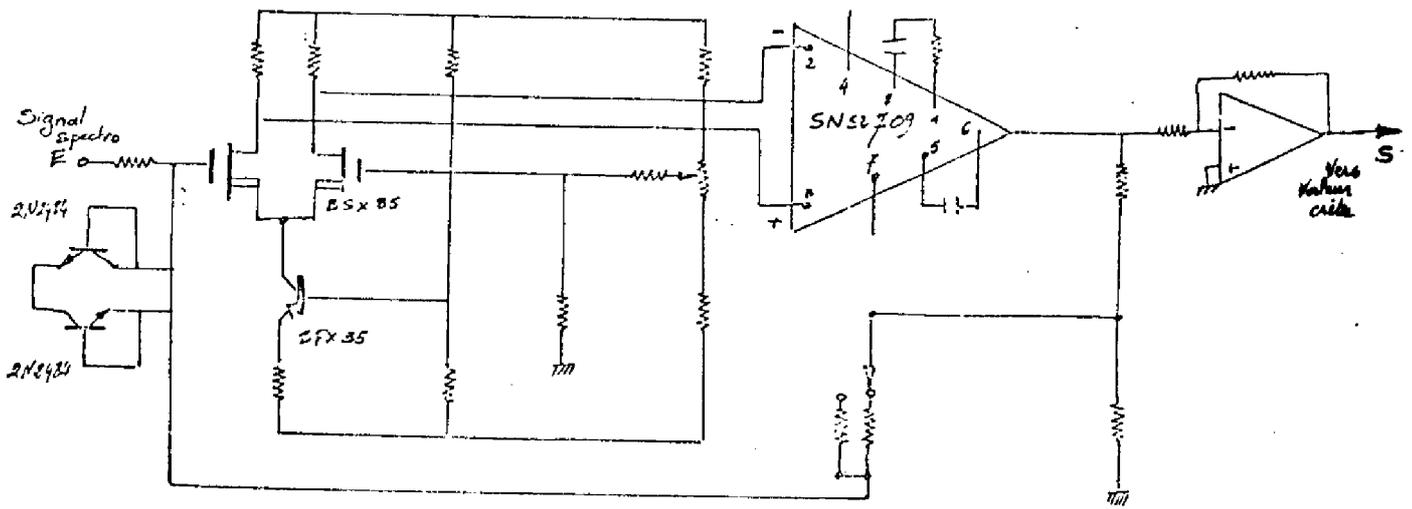
Si l'utilisation de l'appareillage pose encore des problèmes à un échelon industriel, il n'en est pas moins vrai qu'il rend de précieux services au niveau d'études d'automatique sur des unités pilotes chimiques.

Les résultats obtenus par exemple sur la colonne d'absorption permettront de faire des études approfondies (dans le domaine de la modélisation de l'identification et de la conduite optimale) de processus à paramètres répartis.

ANNEXES

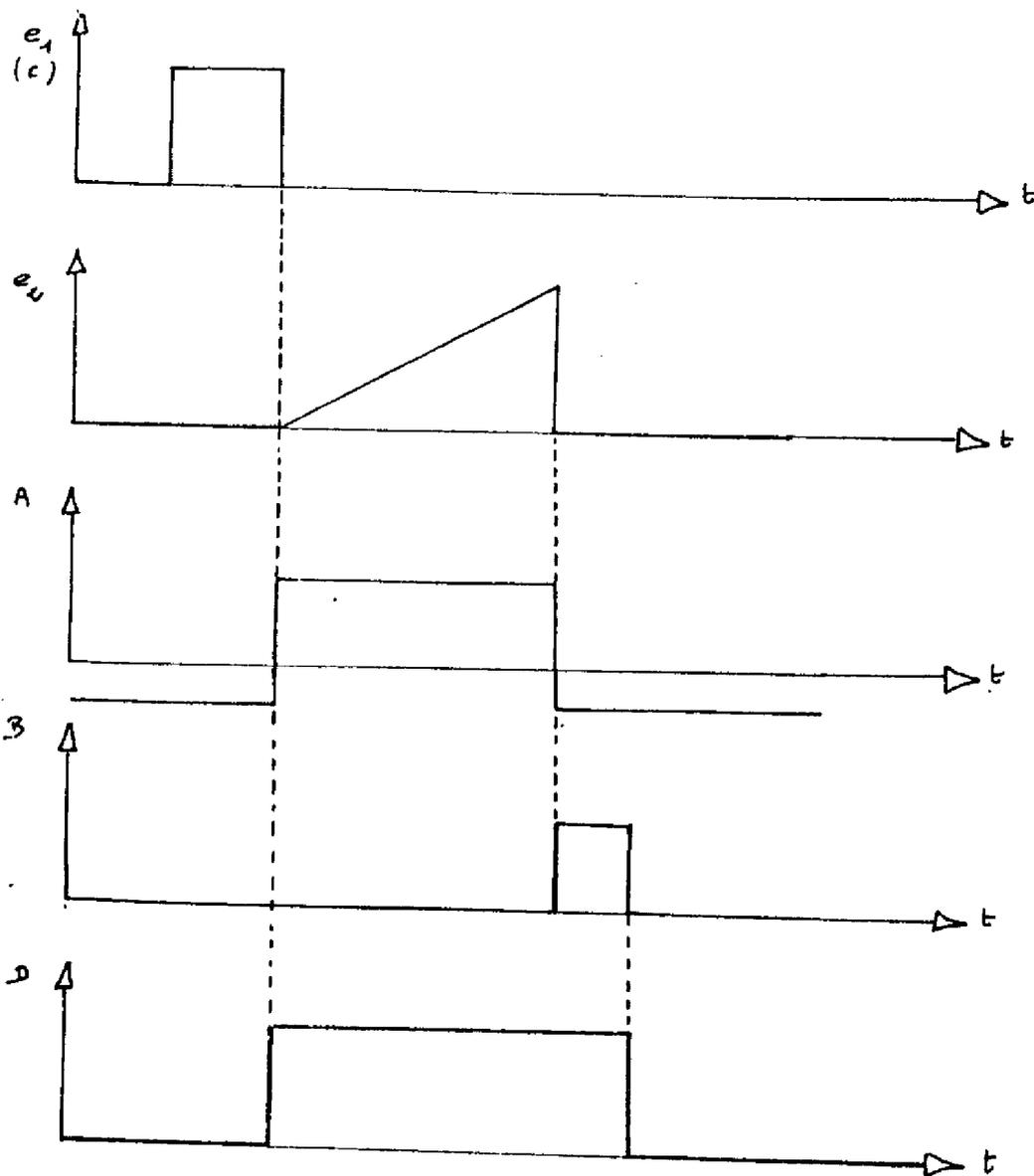
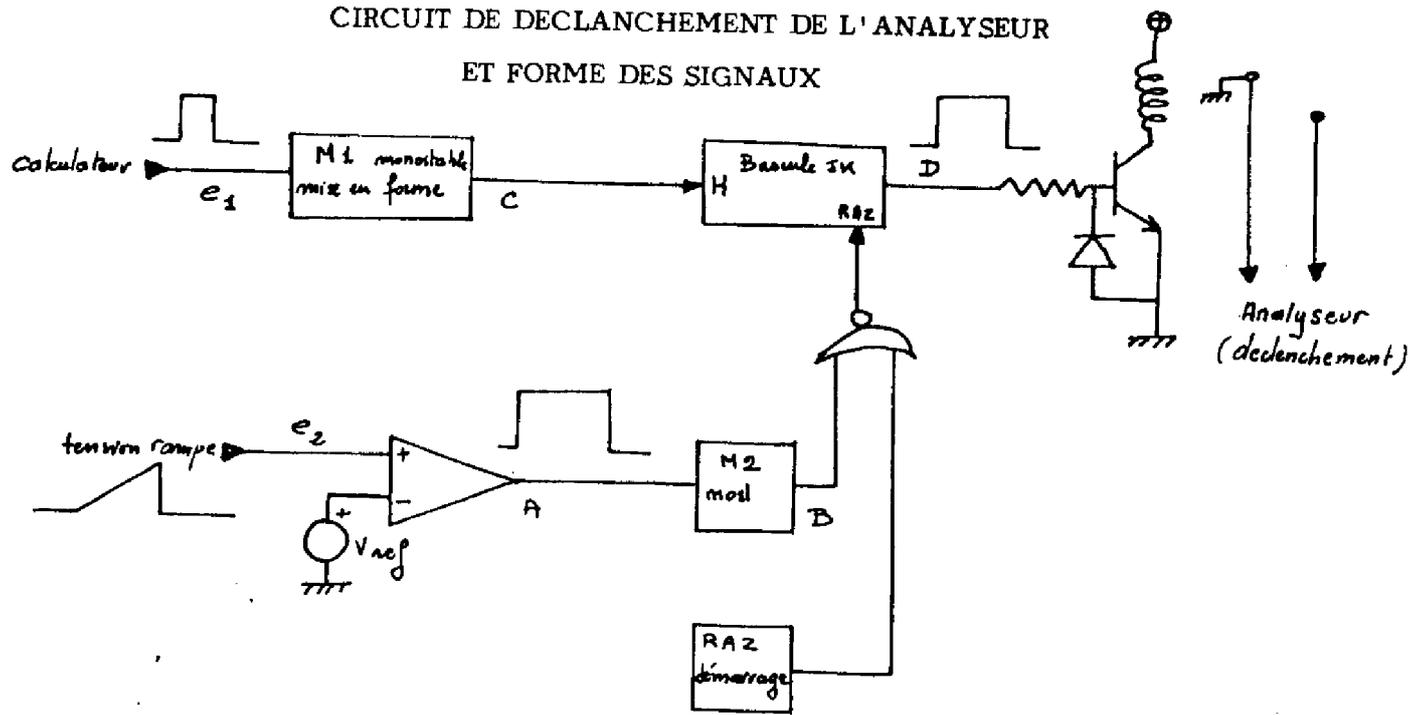
ANNEXE I

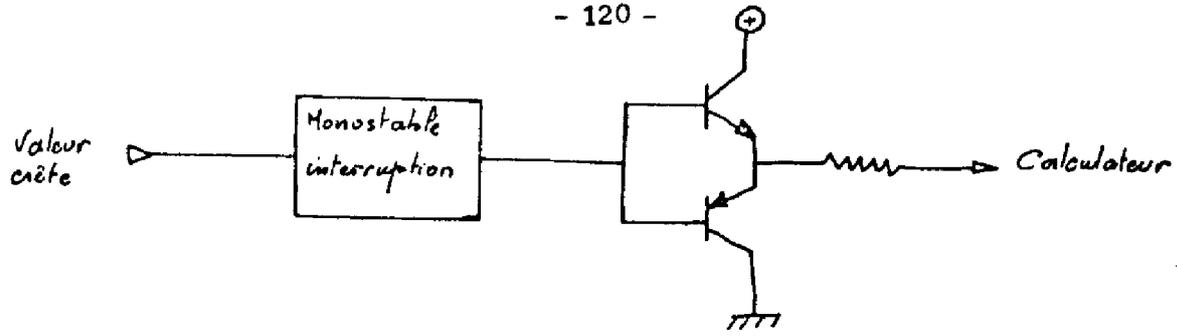
CIRCUITS DE BASE DU BLOC ELECTRONIQUE
DE COUPLAGE SPECTROMETRE DE MASSE
CALCULATEUR



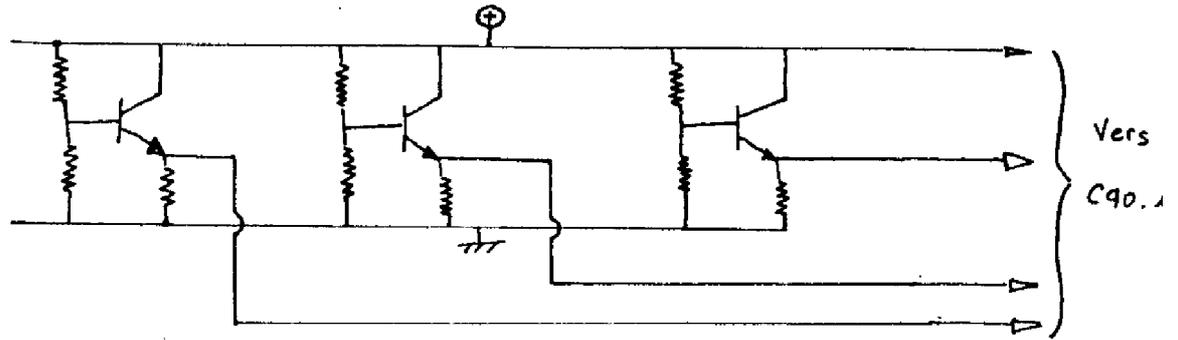
AMPLIFICATEUR D'ADAPTATION

CIRCUIT DE DECLANAGEMENT DE L'ANALYSEUR
ET FORME DES SIGNAUX

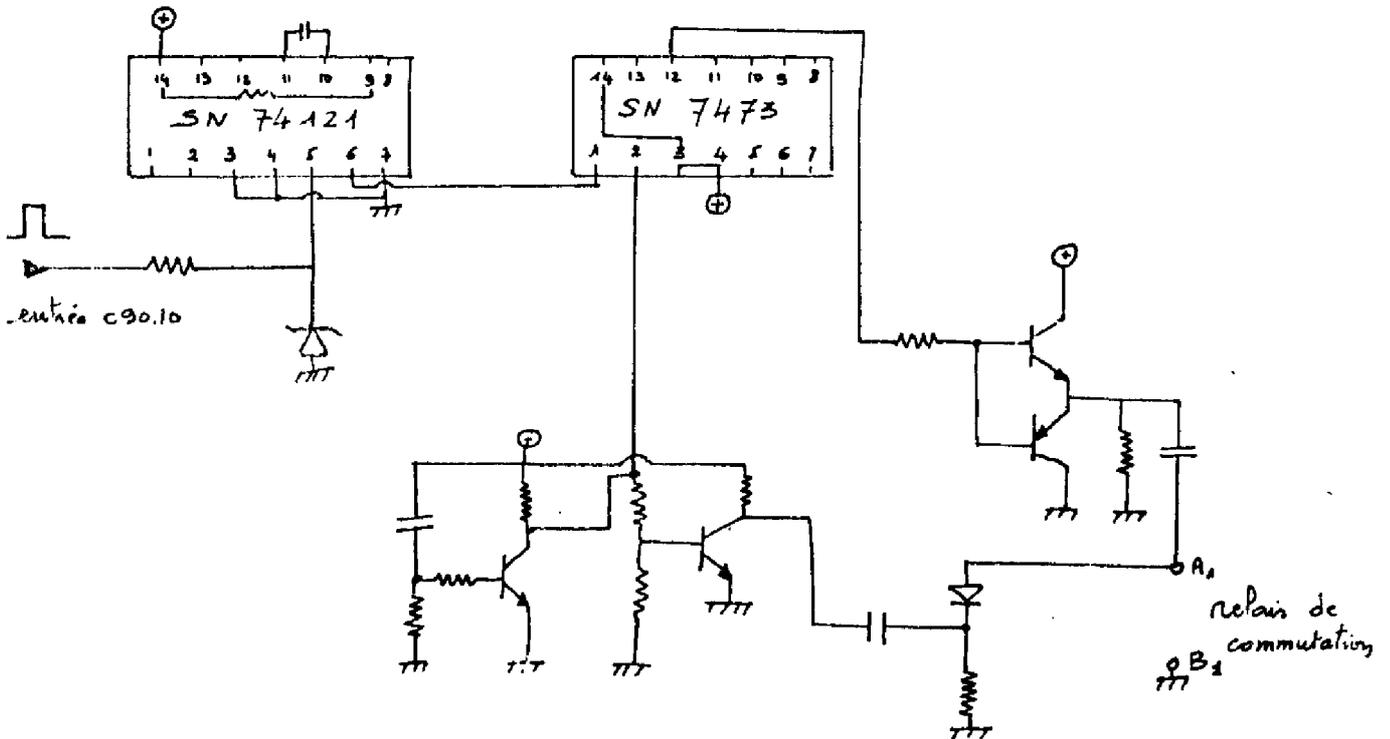




Interruption : présence de pic



circuit de durée de balayage



Circuit de changement de gain

A N N E X E 2

Estimation des erreurs faites sur la détermination des pourcentages relatifs des différents constituants du mélange.

- I. - Cas de l'estimation des moindres carrés
- II. - Cas d'un filtre non linéaire.

I. - Pour déterminer l'intervalle de confiance correspondant à chaque composante de $\hat{\underline{x}}$, nous devons déterminer en premier lieu la variance de cet estimateur :

$$\text{soit } E(\underline{e}^T \underline{e}) = \sigma^2 I$$

Nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \underline{Y} - H \hat{\underline{x}} &= H\underline{x} + \underline{e} - H (H^T H)^{-1} H^T (H\underline{x} + \underline{e}) \\ &= H\underline{x} + \underline{e} - H (H^T H)^{-1} H^T H\underline{x} - H (H^T H)^{-1} H^T \underline{e} \\ &= \left[I_n - H (H^T H)^{-1} H^T \right] \underline{e} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } (\underline{Y} - H \hat{\underline{x}})^T (\underline{Y} - H \hat{\underline{x}}) &= \underline{e}^T \left[I_n - H (H^T H)^{-1} H^T \right] \\ &\times \left[I_n - H (H^T H)^{-1} H^T \right] \underline{e} \\ &= \underline{e}^T \left[I_n - H (H^T H)^{-1} H^T \right] \end{aligned}$$

Nous pouvons donc calculer σ^2

$$\begin{aligned} E \left[(\underline{Y} - H \hat{\underline{x}})^T (\underline{Y} - H \hat{\underline{x}}) \right] &= E \left[\underline{e}^T (I_n - H (H^T H)^{-1} H^T) \right] \\ &= \sigma^2 \text{ trace} \left[I_m - H (H^T H)^{-1} H^T \right] \end{aligned}$$

$$\text{or } \text{tr}(AB) = \text{tr}(BA) \text{ donc } \text{tr} \left[H (H^T H)^{-1} H^T \right] = \text{tr} \left[H^T H (H^T H)^{-1} \right]$$

$$\text{d'où } E \left[(\underline{Y} - H \hat{\underline{x}})^T (\underline{Y} - H \hat{\underline{x}}) \right] = \sigma^2 (m - n) \quad \text{car } \text{tr} \left[H^T H (H^T H)^{-1} \right] = \text{tr} I_n$$

nous avons imposé que l'estimateur de σ^2 devait être sans biais donc :

$$E(\hat{\sigma}^2) = \sigma^2$$

$$\text{d'où } \boxed{\hat{\sigma}^2 = \frac{(\underline{Y} - H \hat{\underline{x}})^T (\underline{Y} - H \hat{\underline{x}})}{m - n}}$$

Si l'on pose $\underline{Y} - H\underline{x} = \underline{y} - H (H^T H)^{-1} H^T \underline{Y} = (I - H (H^T H)^{-1} H^T) \underline{y}$

$$(\underline{Y} - H\underline{x})^T (\underline{Y} - H\underline{x}) = \underline{Y}^T \left[I - H (H^T H)^{-1} H^T \right] \underline{Y}$$

$$\text{d'où } \hat{\sigma}^2 = \frac{\underline{Y}^T \left[I - H (H^T H)^{-1} H^T \right] \underline{Y}}{m - n}$$

Nous avons alors :

$$\begin{aligned} \underline{x} - \hat{\underline{x}} &= \underline{x} - (H^T H)^{-1} H^T H\underline{x} - (H^T H)^{-1} H^T \underline{e} \\ &= - (H^T H)^{-1} H^T \underline{e} \end{aligned}$$

$$\text{et } E \left[(\underline{x} - \hat{\underline{x}}) (\underline{x} - \hat{\underline{x}})^T \right] = (H^T H)^{-1} H^T E (\underline{e} \underline{e}^T) H (H^T H)^{-1}$$

$$\text{soit } E \left[(\underline{x} - \hat{\underline{x}}) (\underline{x} - \hat{\underline{x}})^T \right] = \sigma^2 (H^T H)^{-1}$$

Dans cette expression, $\sigma^2 (H^T H)^{-1}$ est une matrice d'ordre (n, n) où seuls les termes de la diagonale nous intéressent.

$$\sigma^2 (H^T H)^{-1} = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1n} \\ P_{21} & P_{22} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ P_{n1} & & & P_{nn} \end{bmatrix}$$

la valeur de \underline{x} sera donc telle que nous aurons 95 chances sur 100 pour avoir :

$$(\hat{x}_1 - 2 \sqrt{P_{11}}) < x_1 < (\hat{x}_1 + 2 \sqrt{P_{11}})$$

Ceci nous permettra de déterminer l'intervalle de confiance de chaque valeur X_i des différents pourcentages relatifs.

II. - Le modèle étant de la forme

$$\begin{cases} \underline{x}_{k+1} = \phi(\underline{x}_k, u_k, \kappa) + w_k \\ \underline{y}_k = h(\underline{x}_k, \kappa) + v_k \end{cases}$$

Nous allons utiliser un filtre non linéaire discret-décret tronqué au second ordre dont les équations sont les suivantes :

$$\underline{x}_{k/k-1} = \phi(\hat{\underline{x}}_{k-1}, \kappa-1) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \text{trace } P_{k-1/k-1} & \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} \\ \vdots & \vdots \\ \text{trace } P_{k-1/k-1} & \frac{\partial^2 \phi_n}{\partial x^2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{\underline{x}}_{k/k} = \hat{\underline{x}}_{k/k-1} + P_{k/k} H^T [Y]^{-1} \left[\underline{y}_k - h(\hat{\underline{x}}_{k/k-1}, \kappa) - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \text{trace } P_{k/k-1} & \frac{\partial^2 h_1}{\partial x^2} \\ \vdots & \vdots \\ \text{trace } P_{k/k-1} & \frac{\partial^2 h_m}{\partial x^2} \end{bmatrix} \right]$$

$$H = \frac{\partial h}{\partial x}$$

$$Y = H P_{k/k-1} H^T + R_k - \frac{1}{4} \begin{bmatrix} \text{trace } P_{k/k-1} & \frac{\partial^2 h_1}{\partial x^2} \\ \vdots & \vdots \\ \text{trace } P_{k/k-1} & \frac{\partial^2 h_m}{\partial x^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{trace } P_{k/k-1} & \frac{\partial^2 h_1}{\partial x^2} \\ \vdots & \vdots \\ \text{trace } P_{k/k-1} & \frac{\partial^2 h_m}{\partial x^2} \end{bmatrix}^T$$

$$P_{k/k-1} = \left| \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{k-1} P_{k/k-1} \left| \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|^T + Q$$

$$P_{k/k} = P_{k/k-1} - P_{k/k-1} H^T [Y]^{-1} H P_{k/k-1}$$

Dans le cas de notre système, cet estimateur devient :

$$Y_K = H_K P_{K/K-1} H^T + R_K - (P_{13} + P_{24})_{K/K-1}^2$$

$$\begin{aligned} \hat{X}_{K/K} = & \hat{X}_{K/K-1} + \frac{P_{K/K} H_K^T}{R_K} (Y_K - h_{1K} \hat{X}_{1K/K-1} + h_{2K} \hat{X}_{2K/K-1}) \\ & + \hat{X}_{3K/K-1} \hat{X}_{1K/K-1} + \hat{X}_{4K/K-1} \hat{X}_{2K/K-1} - (P_{13K/K} + P_{24K/K}) \end{aligned}$$

$$P_{K/K-1} = P_{K/K-1} + Q_{K-1}$$

$$P_{K/K} = P_{K/K-1} - P_{K/K-1} \cdot H_K^T Y_K^{-1} H_K \cdot P_{K/K-1}$$

avec $R_K = \left(\frac{5\gamma}{300}\right)_K^2 = \sigma_K^2$ variance de la mesure

$$Q_K = \begin{bmatrix} \left(\frac{5h_1}{300}\right)^2 & 0 \\ 0 & \left(\frac{5h_2}{300}\right)^2 \end{bmatrix} = \text{variance sur la matrice H}$$

P_K représentant la covariance de $(x - \hat{x})$

A N N E X E 3

METHODE RECURRENTE POUR LA RESOLUTION D'UN SYSTEME
LINEAIRE PAR LES MOINDRES CARRES.

L'équation matricielle permettant de déterminer les pourcentages relatifs des différents constituants d'un mélange est, rappelons-le :

$$(1) \quad \underline{\hat{x}} = (H^T H)^{-1} H^T \underline{y}$$

H dimensions (m, 2 p + 1)
 y dimension (2 p + 1, 1)

La résolution globale de ce système fait intervenir l'utilisation de la matrice H et du vecteur y. Dès que m et p augmentent, ces matrices occupent une place très importante en mémoire, et dans le cadre de calculs faits en temps réel, la durée des calculs augmente elle aussi avec m et p, ce qui peut être extrêmement gênant si l'on veut un système rapide, c'est donc le but inverse qui est en fait recherché.

Il existe la forme récurrente suivante pour l'expression de (1) [1]

$$\text{où } H_{n+1} = \begin{bmatrix} H_n \\ \dots \\ h_{n+1}^T \end{bmatrix} \quad \text{et } \underline{y}_{n+1} = \begin{bmatrix} y_n \\ \dots \\ y_{n+1} \end{bmatrix}$$

on aboutit à la forme suivante

$$\underline{\hat{X}}(n+1) = \overline{HH}^{-1}(n+1) \overline{HY}(n+1)$$

$$\overline{HH}(n+1) = \overline{HH}(n) + \underline{h}(n+1) \underline{h}^T(n+1)$$

$$\overline{HY}(n+1) = \overline{HY}(n) + y(n+1) \underline{h}(n+1)$$

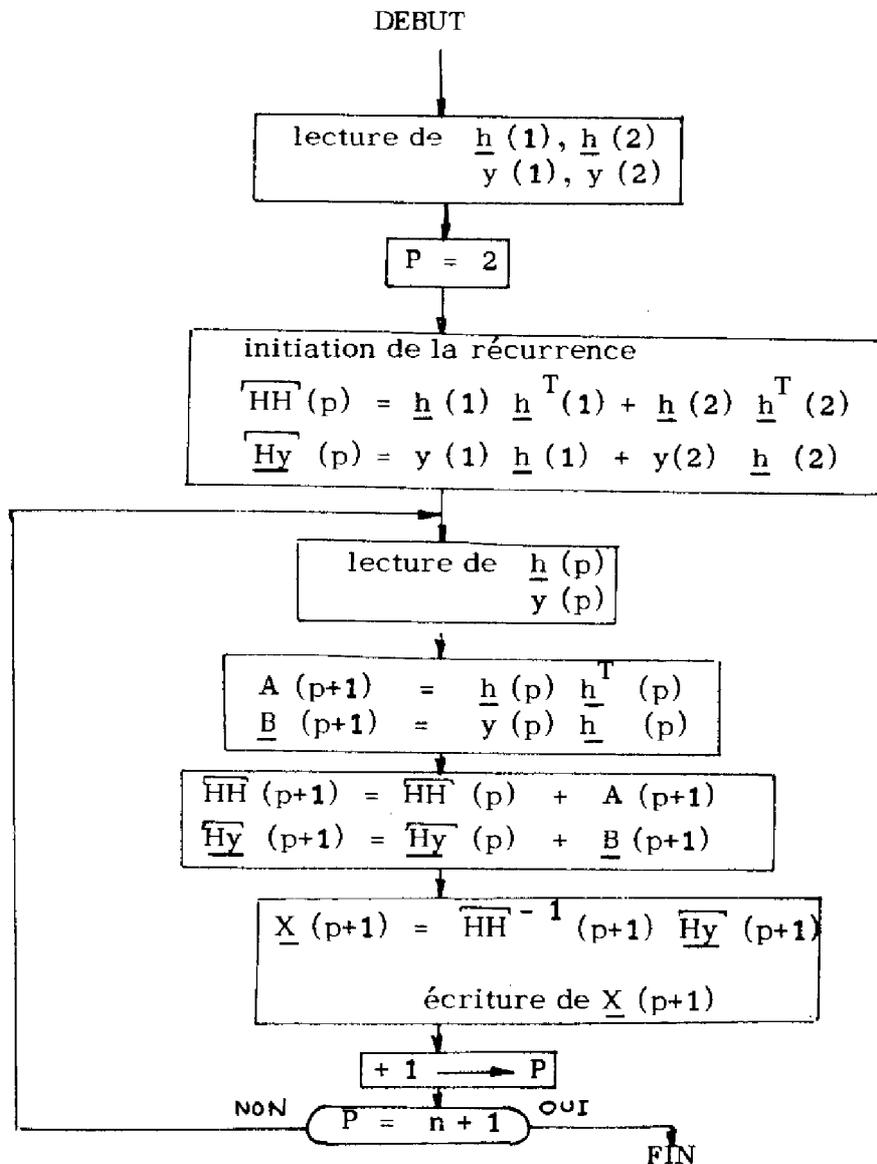
$$\forall n = 2p, 2p+1, \dots$$

Les valeurs initiales de la récurrence étant les suivantes :

$$\overline{HH} (2p) = \sum_{i=1}^{2p} \underline{h} (i) \underline{h}^T (i)$$

$$\overline{Hy} (2p) = \sum_{i=1}^{2p} y (i) \underline{h} (i)$$

nous pouvons voir ci-dessous l'organigramme correspondant au programme que nous avons écrit en langage machine :



A N N E X E 4

LISTINGS ET ORGANIGRAMMES




```

RORG      0
DATA      ' 14'
PZE       DEB
REF       EVARISTE,UNPOT
BRM       UNPOT
PZE       031400
PZE       -04
BRM       UNPOT
PZE       031000
PZE       -01
BRM       UNPOT
PZE       031000
PZE       -010
BRL       EVARISTE
END
    
```

```

RORG      0
DATA      ' 15'
PZE       DEB
REF       EVARISTE,UNPOT
BRM       UNPOT
PZE       031400
PZE       -010
BRM       UNPOT
PZE       031000
PZE       -04
BRM       UNPOT
PZE       031000
PZE       -01
BRL       EVARISTE
END
    
```

```

RORG      0
DATA      ' 16'
PZE       DEB
REF       EVARISTE,UNPOT
BRM       UNPOT
PZE       031400
PZE       -010
BRM       UNPOT
PZE       031400
PZE       -04
BRM       UNPOT
PZE       031400
PZE       -01
BRL       EVARISTE
END
    
```

POSITIONNEMENT DES
VANNES D'INTRODUCTION

- DEARRAGE DU SPECTROMETRE DE MASSE

```

RORG      0
DATA      ' 51'
PZE       DEB
REF       EQU 037674
PZE       P+1
L         EQU L+1
M         EQU M+1
N         AC' EVARISTE
DEB       SF,
          XMF P
          L DB -0
          STB L
          STB M
          STB N
          BRL EVARISTE
          END
    
```

- INITIALISATION DE LA PRESSION

```

RORG      0
DATA      ' 27'
PZE       DEB
REF       EQU 037630
          EQU 037627
          REF EVARISTE
          L DB VP
          STJ VP1
          BRL EVARISTE
          END
    
```

- SOUS-PROGRAMME CHRONO
- REGLAGE DE LA PERIODE DE BALAYAGE
- DU SPECTROMETRE

```

* CHRONO
P         EQU 037674
X         EQU 037673
          BATPS EQU 045
          CHRONO EQU 041
          STA -0
          EQU EQU $-1
          LDA -0
          X1  L DB BATPS,1
          ADS -1
          CEM BATPS,1
          BFT X2
          L DB -0
          STR BATPS,1
          ADA -1
          CEA -4
          BFT X1
          BRU $+4
          X2  STR BATPS,1
          LDF P
          BFF FIN
          MPO X
          LDA X
          CEA -1
          BFF S
          CEA -3
          BFF S
          CEA -5
          BFT FIN
          XMF P
          LDA -0
          STA X
          EOM 032411
          POT -04000
          POT -0
          EOM 036000
          LDA A
          BRL *CHRONO
          END
    
```

- CORRECTION DES SPECTRES EN
- FONCTION DE LA PRESSION D'INTRODUCTION

```

RORG      0
DATA      ' 26'
PZE       DEB
REF       EQU 037777
          EQU 037627
          EQU 037633
          DATA 05252,01272
          BCD 16,SPECTRE CORRIGE
          DATA 05272
          RES 2
          DATA 05272
          PZE MES
          ADV Y
          REF EVARISTE,TELSCRIP
          BRM TELSCRIP
          PZE -2
          ADVS ADVS+1
          PZE -10
          LDA -0
          STA -
          EQU EQU $-1
          L DB ADR,1
          CEB -0
          BFF FIN
          MUB VP1
          DVA VP
          LDA X
          STB ADR,1
          MUB -2000
          CFB 1
          ACA -0
          L DB -0
          DVB -10
          STA V+1
          L DA -0
          DVA -10
          CVA 6
          MPA V+1
          CVB 6
          ADD -073
          V
          BRM TELSCRIP
          PZE -2
          ADV ADVS+1
          PZE -2
          MPO X
          LDA A
          BRU S
          L DA -0
          STA X
          BRL EVARISTE
          END
    
```

- SOUS - PROGRAMME SPIC
- TRAITEMENT DES INTERRUPTIONS

```

RORG      0
EQU       037737
ADR       EQU 037777
M         EQU 037677
L         EQU 037676
X         EQU 037675
          MISATT EQU 037673
          DEB
          LDA X
          CEA -1
          BFF FIN2
          LDF L
          BFT FIN2
          BFF FIN4
          LDA M
          EOM 033100
          POT -0
          EOM 032100
          POT -0
          EOM 030006
          PIN ADR,1
          EOM 033160
          POT -0
          EOM 032160
          POT -0
          EOM 030006
          PIN R,1
          CEA -0
          BFF FIN
          LDB R+1,1
          STA M
          SUB R,1
          BFT FIN3
          XMF BFF
          LDA -"AN"
          SFT L
          XMF -1
          LDB *MISATT
          BRM *DEB
          BRL -31
          CEA -31
          BFT FIN
          XMF BFF
          LDA -"AE"
          BRU FIN1
          SFT BFF
          XMF *DEB
          BRL 4
          MPO *DEB
          BRL END
    
```

- TACHE D'ARRET D'EXPLOITATION
- DU SPECTRE

```

RORG      0
DATA      'AE'
PZE       DEB
REF       DATA 05252
          CEB 18,TABLE TROP CO-E
          MES4
          DEB
          REF EVARISTE,ENTRELAC
          BRM ENTRELAC
          PZE 0420:1
          PZE ADMES4
          PZE ADMES4+1
          PZE +9
          RCT -"PC"
          POT
          SCT
          BRL EVARISTE
          END
    
```

• CALCUL DES COUPLES MASSE - INTENSITE

RORG #
 DATA *PC'
 PZE DEB
 EQU 037737
 EQU 037677
 EQU 037777
 EQU 037676
 EQU 037630
 DATA 05252,01272
 BCD 10,40 DE PIC
 DATA 01272
 BCD 0,HAUTEUR
 DATA 01272
 BCD 1,VP 1
 RES 2
 DATA 05212
 RES 1
 DATA 07212
 RES 2
 DATA 05212
 PZE MES
 PZE V
 REF EVARISTE,TELSCRIP,ENTAFIC
 LDA 0
 STA M
 BRN ENAFIC
 PZE +5
 PZE 030205
 PZE +1
 PZE VP
 LDB 7P
 ANO -03777
 CFB 12
 CYB 2
 CFB 11
 MUB +1600
 CFB 1
 ACA 0
 LDB 0
 DVB -10
 STA Z+1
 LDA 0
 DVA -10
 CYA 6
 MPA Z+1
 STB 2
 LDF VP
 BFF U1
 LDB -04300
 BRU U2
 LDB -01240
 MPB 7
 BRM TELS CRIP
 PZE +2
 PZE ADMES
 PZE ADMES+1
 PZE +17
 LDA M
 LDB N
 CDB M
 BFF S1
 LDB R, 1
 MUB -0520
 CFB 1
 ACA -3
 LDB -0
 DVB -0
 STA V+1
 CYB 6
 MPB V+1
 LDA 0
 *CALCUL DE LA HAUTEUR DU PIC
 LDB ADR, 1
 MUB -2330
 CFB 1
 ACA 0
 LDB 0
 DVB -10
 STA W+1
 LDA 0
 DVA -10
 CYA 6
 MPA W+1
 CYB 6
 ADP -073
 STB W
 BRM TELS CRIP
 PZE +2
 PZE ADV
 PZE ADV+1
 PZE +5
 MPO M
 BRU S
 LDA +037
 LDB N
 SUB -1
 STB N
 CEA N
 BFF S2
 LDB 0
 STB ADR, 1
 STB R, 1
 SJA -1
 BRU S3
 S2 BRU
 END EVARISTE

• CALCUL DES POURCENTAGES DES DIFFERENTS CORPS PRESENTS DANS LE MELANGE

RORG #
 DATA *24'
 PZE DEB
 EQU 037571
 EQU 037670
 EQU 037633
 EQU 037632
 EQU 037631
 DATA 0
 DD 30
 DATA 0
 EQU \$-3
 DATA 05252
 BCD 6,0/0
 RES 2
 W ADVES
 AD PZE
 B DATA
 DATA 02000,0,0
 DATA 02001,0,000,0
 REF EVARISTE,MUL,TELS CRIP
 OPD 015,6
 OPD 055,6
 OPD 054,6
 OPD 014,6
 OPD 011,6
 BRM MUL
 PZE A, 1
 PZE H, 1
 PZE AUX, 1
 PZE CO
 PZE LI
 PZE +1
 LDA -3
 RCT
 LOT AUX, 1
 AD
 FLO B
 STT AUX, 1
 S2 SCI
 LDA M
 LDB AUX, 1
 STB 1
 LDB AUX+1, 1
 STB 2
 BRM FLOU T 1
 MUB +2000
 CFB 1
 ACA 0
 LDB 0
 DVB -10
 STA W+1
 LDA 0
 DVA -10
 NPA W+1
 CYB 6
 ADP -073
 STB W
 BRM TELS CRIP
 PZE +2
 PZE ADMES
 PZE ADMES+1
 PZE +5
 LDA LI
 MUB -3
 STB 0
 EQU \$-1
 LDA -3
 MPA M
 LDA M
 CFA X1
 BFI S2
 LDA 0
 STA X1
 STA M
 BRU EVARISTE
 PZE
 LDB 2
 BFF \$+6
 LDB 0
 RRL *FLOU T 1
 L DA 1
 CMA -02001
 BFF \$+6
 LDB +03777
 BRU \$+11
 LDB 2
 STB 12
 CFB 1
 VPO 1
 L DA 1
 CEA -02301
 BFI \$-6
 RRL *FLOU T 1
 END

• CALCUL DES POURCENTAGES RELATIFS DES PH DU SPECTRE

RORG #
 DATA *PR'
 PZE DEB
 EQU 037777
 DATA 05252
 RES 2
 MES1 PZE MES1
 MES2 DATA 05252,01272
 BCD 12,40/0/0 \$ 100
 MES2 PZE MES2
 MES3 DATA 05252
 BCD 20,FIN DE LA RECHERCHE
 DATA 05252
 BCD 12,40/0 DE PHCS
 DATA 0
 Y1 ADMES3 PZE MES3
 REF EVARISTE,TELS CRIP
 *RECHERCHE DU PIC DE BASE
 DEB BRM TELS CRIP
 PZE +2
 PZE ADMES
 PZE ADMES+1
 PZE -7
 LDA 0
 EQU \$-1
 L DB ADR, 1
 STB 0
 M1 EQU \$-1
 S3 CFB 0
 BFF \$1
 ADA -1
 L DB ADR, 1
 CEA -000
 BFF \$1
 CMB M1
 BFT S2
 BRU S3
 STA M
 LDB M
 L DA 0
 CYD 9
 CYA 6
 CYB 3
 STB Y1
 MPA V1
 BRM TELS CRIP
 PZE +2
 PZE ADMES3
 PZE ADMES3+1
 PZE +10
 *CALCUL DES / RELATIFS
 SUITE4 LDA 0
 STA M
 SUITE6 LDB ADR, 1
 CFB 0
 BFF FIN
 MUB +1000
 DVA M1
 L DA 0
 DVA -10
 ADA -07300
 STA V+1
 LDA 0
 DVA -10
 STA V
 CYB 6
 MPO V
 BRM TELS CRIP
 PZE +2
 PZE ADMES1
 PZE ADMES1+1
 PZE +2
 VPO M
 L DA M
 CEA -31
 SUITE4 FFT
 L DA 0
 STA M
 BRU EVARISTE
 END

```

*
* CALCUL DE X PAR L'ESTIMATEUR
* DES MOINDRES CARRES, ET CALCUL
* DE LA VARIANCE
*
RONG #
RES 1
RES 1
RES 300
RES 300
RES 300
RES 300
RES 300
RES 300
D TA 00001,00000,0
D TA 02001,04000,0
REF YNVFAD,LMR,SOMMN
REF PM,PDS,ASD,TR CE
REF 14,ASF TRANS
REF 8C
DEF A,A1,AUX
DEBUT
STA M
STA P1
STA P3
STA P6
STA P13
STA P14
STA P7
STA P52
STA P25
STA P21
STA P27
STA P28
STA P26
STA P30
STA P33
STA P34
STA P37
STA P20
STA PK9
STB N
STB P43
STB P44
STB P45
STB P46
STB P47
STB P48
STB P24
STB P51
STB P22
STB P2
STB P4
STB P5
STB P7
STB P8
STB P9
STB P10
STB P49
STB P50
STB 611
STB 632
STB P D
STB P16
BRM RC
BRM LMR
PZE H
P1 DATA 0
P2 DATA 0
BRM SOMMN
62E H
P21 DATA 0
P22 DATA 0
BRM RC
BRM TRANS
PZE H
P3 HT
P4 DATA 0
DATA 0
BRM PM
PZE HT
PZE H
PZE A
P5 DATA 0
P6 DATA 0
P7 DATA 0
BRM YNVFAD
P8 DATA 0
BRM SOMMN
PZE A1
P9 DATA 0
P10 D TA 0
BRM RC
BRM PM
62E A:
PZE HT
PZE A
P11 DATA 0
P12 DATA 0
P13 DATA 0
BRM SOMMN
62E A
P51 D TA 0
P52 D TA 0
BRM LMR
62E Y
P14 D TA 0
D TA 1
BRM RC
PZE Y
62E AUX
MUN 0
D TA 0
BRM ASD
PZE AUX
UN 0
DATA 0
BRM TRANS
PZE Y
62E A
DATA 0
D TA 1
BRM PM
62E A
PZE AUX
H 0
62E H
D TA 1
D TA 0
P34 DATA 0
P37 DATA 0
BRM PM
62E H
62E Y
PZE AUX
DATA 1
P39 DATA 0
D TA 1
BRM SOMMN
PZE AUX
DATA 1
DATA 1
BRM RC
BRM PDS
PZE AY
PZE AUX
P43 D-TA 0
P44 D TA 0
DATA 0
BRM SOMMN
PZE A1
P49 DATA 0
P54 D TA 0
LJA M
SJA N
SJA -
F.U -1
BRM PDS
62E A1
PZE X
P45 DATA 0
P46 DATA 0
DATA 1
BRM SOMMN
PZE A1
P47 DATA 0
P48 DATA 0
BRM DEBUT
END

```

• MISE EN PLACE DE LA TABLE DES MASSES
 • A EXPLOITER PAR LES MOINDRES CARRES

RORG 0
 DATA '21'
 PZE D
 EQU 037626
 RES 1
 RES 1
 RES 2
 RES 1
 RES 1
 REF EVARISTE, ARGUMENT
 L DA -79
 STA -
 EQU \$-1
 L DA -5
 X4 X
 DATA 07040
 LDB ARGUMENT, 1
 X4 X
 STB M4, 1
 BDA S1
 LDA -32
 EQU \$-1
 LDB M1
 DATA 07040
 STB FT, 1
 LDB M2
 CEB -8
 BFF FIN
 DATA 07040
 STB FT, 1
 LDB M3
 CEB -8
 BFF FIN
 DATA 07040
 STB FT, 1
 LDB M4
 CEB -8
 BFF FIN
 DATA 07040
 STB FT, 1
 LDB M5
 CEB -8
 BFF FIN
 STA X1
 LDA -32
 SU A X1
 SPA 037633
 LDA -32
 STA X1
 RCT
 PDT -"RF"
 SCT
 BRL EVARISTE
 END

S7
 S6
 S3
 S2
 S4
 S4

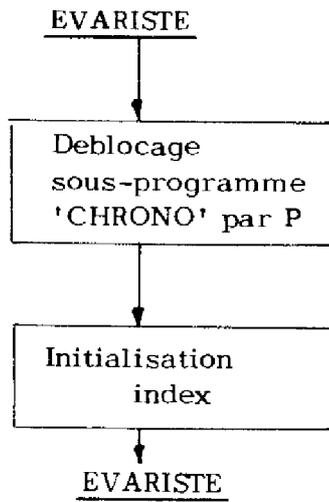
LDA M2
 CVB R, 1
 BFF S6
 SUB R, 1
 VPO M2
 CVB -211
 BFF S2
 CEA -31
 BFF S3
 BRU S5
 LDB R, 1
 L DA M1
 SUB FT, 1
 BRU S7
 BRU TELSCRIP
 PZE -2
 PZE ADRES
 PZE ADRES+1
 PZE +4
 BRU S4
 LDA M2
 LDB R+1, 1
 MUB -0500
 CFM 1
 ACA -0
 L DB
 CVB -19
 STA V+1
 CVB 6
 MPB V+1
 LDA M2
 LDB ADRES+1, 1
 MUB -2000
 CFB 1
 ACA -0
 L DB
 CVB -10
 STA W+1
 LDA -0
 DVA -10
 CVA 6
 MPA W+1
 CVB 6
 ACB -073
 STB W
 LDA M2
 LDB ADRES+1, 1
 LDA -02001
 DATA 07040
 CVB 1
 CCB -04050
 BFT \$-4
 STA 1
 LDA M
 STB M+1, 1
 LDB 1
 STB H, 1
 LDB -0
 STB H+2, 1
 ADA -3
 STA M
 BRU TELSCRIP
 PZE -2
 PZE ADRES1
 PZE ADRES1+1
 PZE -5
 LDA M1
 SU A -1
 STA M1
 LDA -31
 SU A M1
 CEA NB
 BFT S
 L DB -0
 STB M
 STB M2
 L DA -31
 STA X1
 STA M1
 BRL EVARISTE
 END

RORG 0
 DATA '25'
 PZE DBB
 RES J
 RES 5
 DATA 02004, 05000, 0
 OPD 014, 6
 OPD 055, 6
 REF EVARISTE, ARGUM
 L DA -112
 STA -
 EQU \$-1
 L DA -7
 M M
 DATA 07040
 LDB ARGUMENT, 1
 M M
 STB Q+4, 1
 S S
 L DB -0
 L DA A+1
 CYD 6
 CVA 3
 CYD 3
 L DA A+2
 CVA 3
 CYD 3
 CVA 3
 CYD 3
 STB A+1
 L DB -7
 MAB A
 L DA -0
 L DB Q+3
 CYD 6
 STA Q+3
 CVB 6
 STB Q+4
 L DB Q+2
 CVB 6
 ANB -0 17
 MUB -10
 ADB Q+3
 MUB -10
 ADB Q+4
 CYD 11
 OVA -1000
 CEB -0
 BFT \$+6
 L DA -02000
 BRU \$+10
 L DA -02081
 DATA 07040
 CVB 1
 CCB -0+200
 BFT \$-4
 STA 1
 L DB Q
 WVF 1
 STB 2
 L DB -0
 STB 3
 RCT
 FL M DIA
 STT "A
 BRL EVARISTE
 END

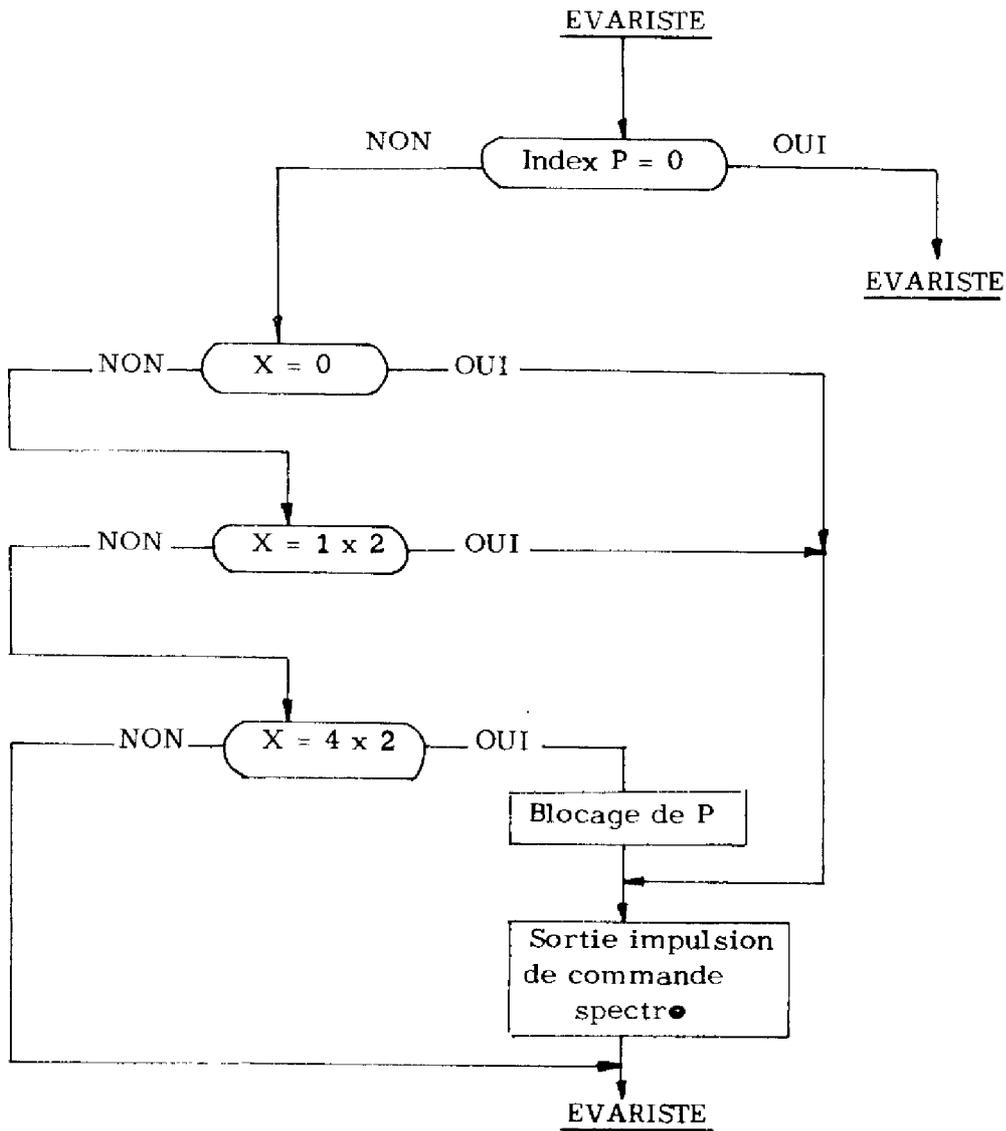
* PREPARATION DE LA MATRICE H

RORG 0
 DATA 'RF'
 PZE DCB
 EQU 037670
 EQU 037626
 EQU 037777
 EQU 037737
 EQU 037633
 DATA 037
 DATA 0
 DATA 0
 DATA 05050
 BCD 0, INCONNUE
 PZE MES
 DATA 05252
 RES 2
 DATA 01272
 RES 2
 PZE MES1
 REF EVARISTE, TELSCRIP
 LDA -31
 EQU \$-1
 STA X1
 STA X1
 L DB FT, 1
 LDA -0
 CVB 6
 STB 6
 STB -0
 EQU \$-1
 MUA -10
 ADH X2
 MUB -594
 DVA -100
 CVB 11
 OVA -1000
 LDA X1
 STB FT, 1
 L DB -32
 SUB X1
 CEB M
 RFF S
 BDA S1
 LDA -0
 STA M2
 S4
 LDA M1
 LDB FT, 1

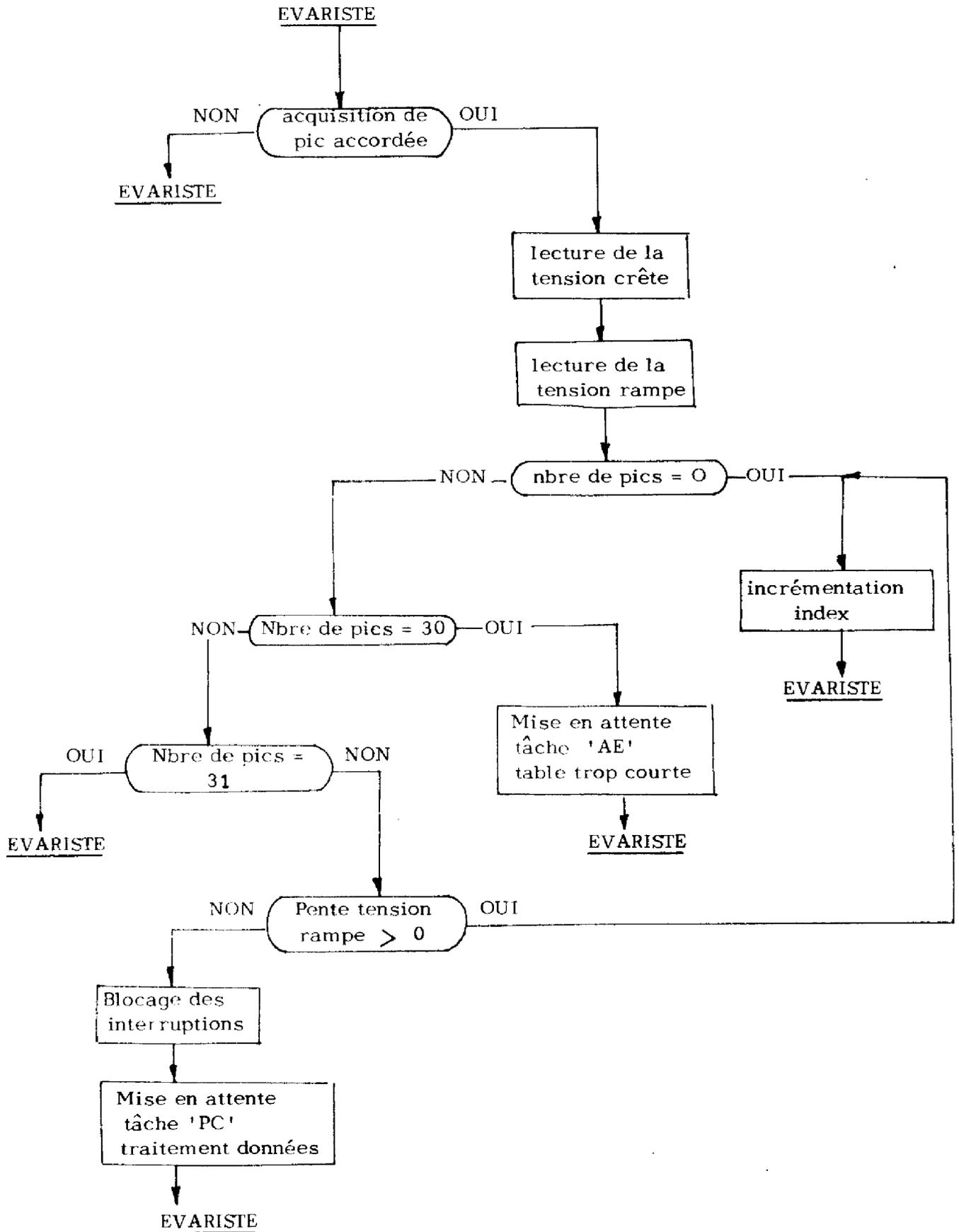
TACHE '51' : Démarrage du spectromètre de masse.



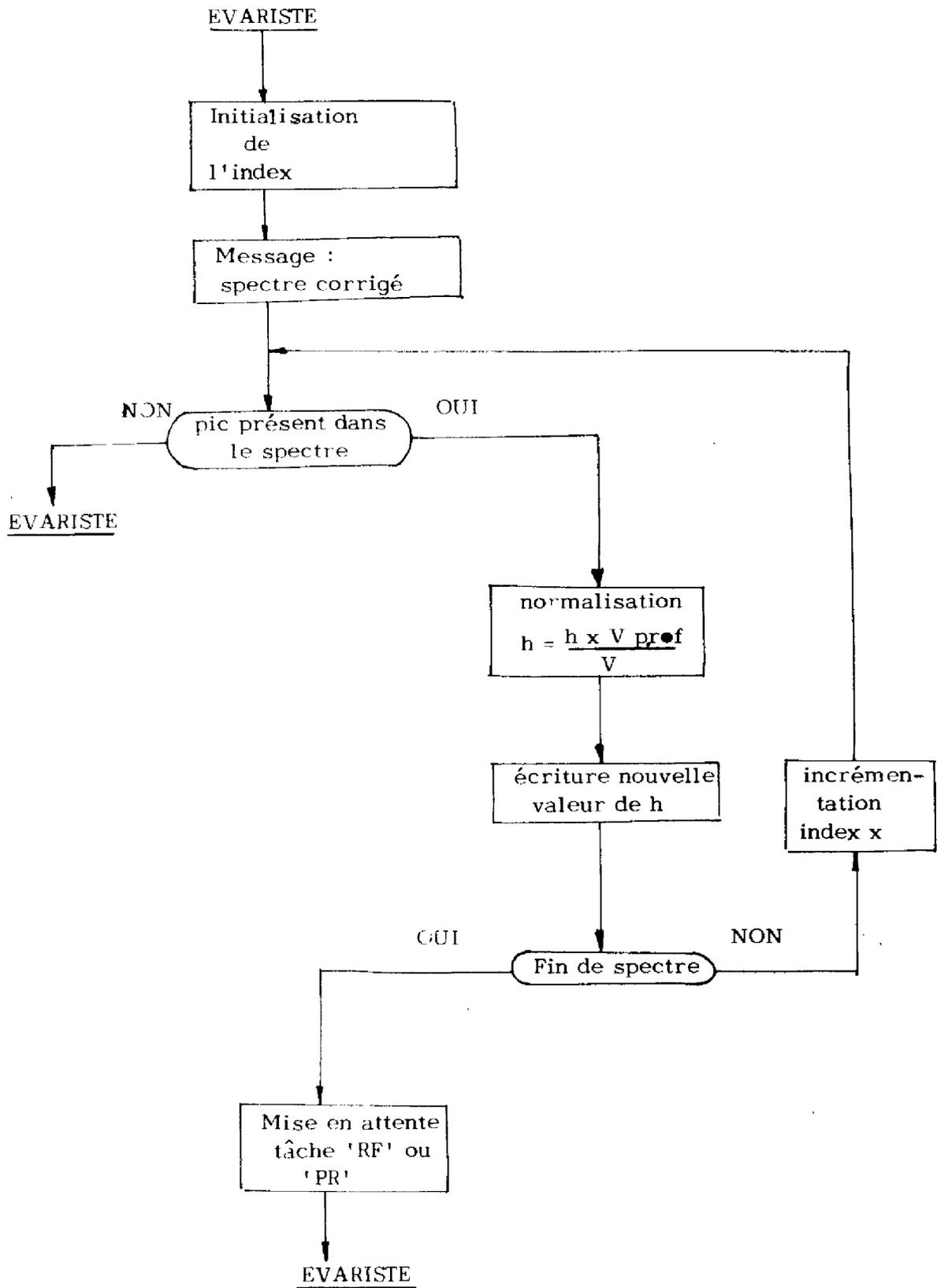
SOUS-PROGRAMME 'CHRONO' : Commande de la période des impulsions de balayage du spectromètre.



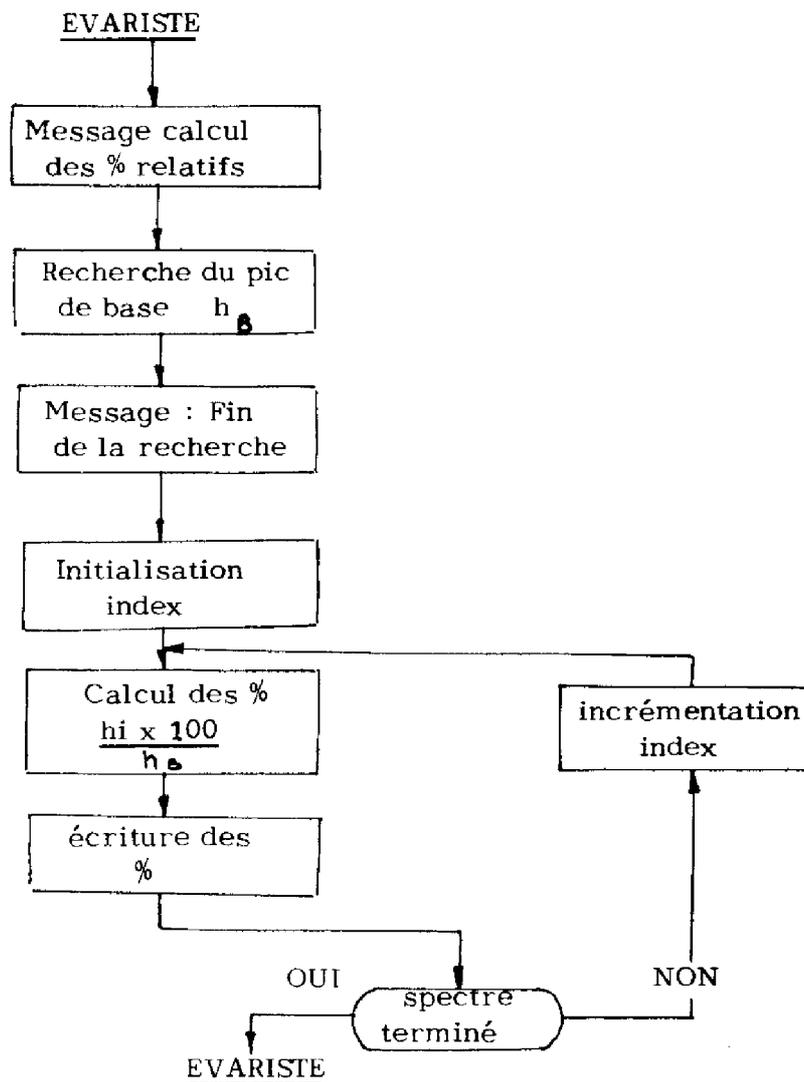
SOUS-PROGRAMME 'SPC3' : Traitement des interruptions



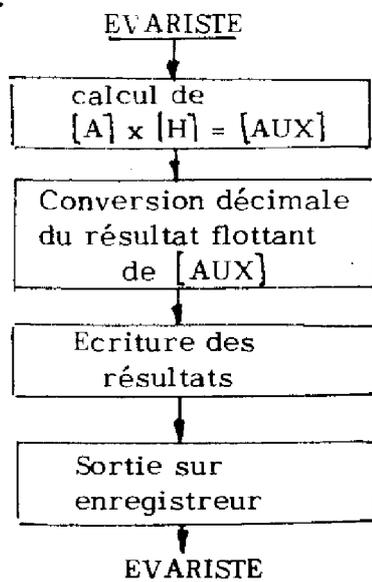
TACHE '26' : Correction des spectres en fonction de la pression d'introduction.



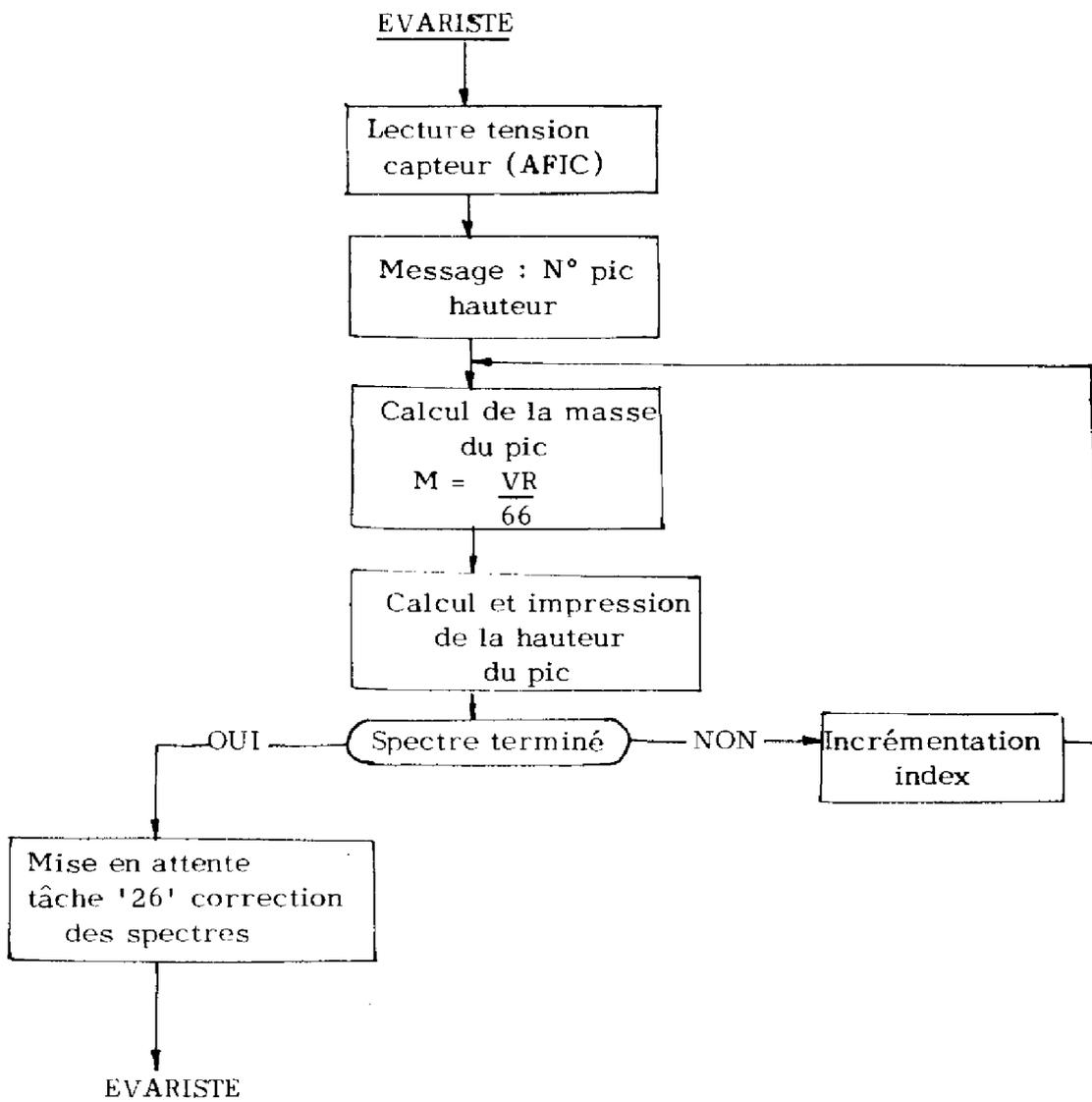
TACHE 'PR' : Calcul des pourcentages relatifs des pics du spectre.



TACHE '24' : Calcul des pourcentages des différents corps présents dans le mélange.



TACHE 'PC' : donne les couples masse-intensité



INTRODUCTION D ACIDE ACETIQUE

NO DE PIC	HAUTEUR	VP = 0,2
14	0,26	
15	0,87	
28	1,04	
43	0,94	
46	0,80	
61	0,16	

CALCUL DES / RELATIFS H/H_{MAX} 0,103

FIN DE LA RECHERCHE

NBR DE PICS PRESENTS DANS LE SPECTRE

25,3

84,0

0,0

90,6

76,5

15,4

SPECTRE CORRIGE

2,19
0,63
0,76
0,02
0,53
0,12

INTRODUCTION D AIR + CO₂

NO DE PIC	HAUTEUR	VP = 0,3
27	5,59	
44	0,90	

SPECTRE CORRIGE

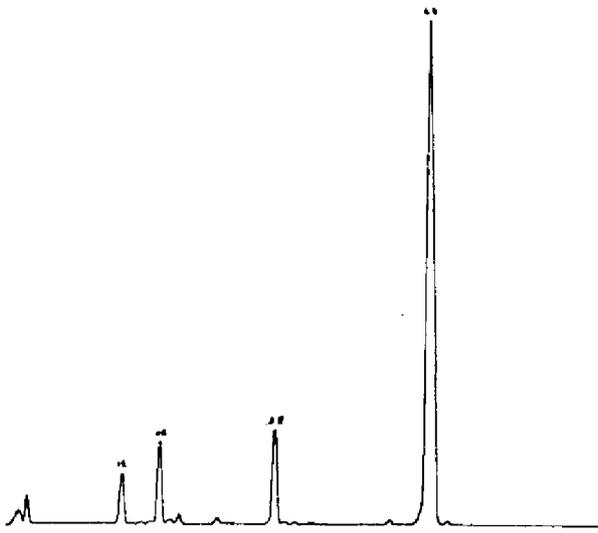
6,35
1,04

0 27 6,35

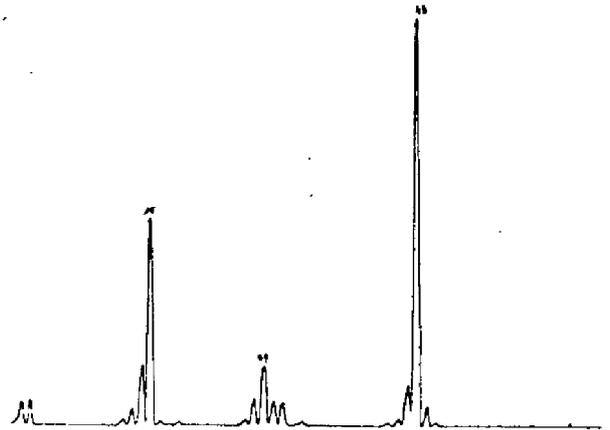
0 44 1,04

$0/0 = 0,70$

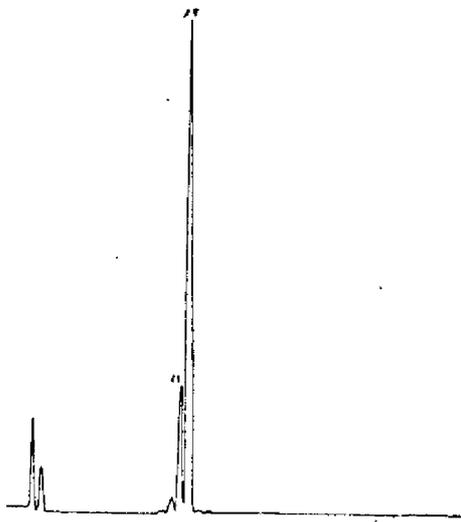
$0/0 = 0,16$



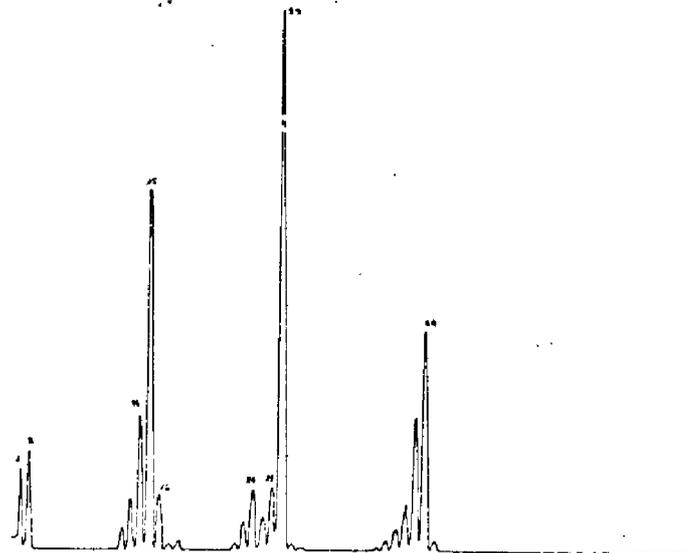
SPECTRE de CO₂



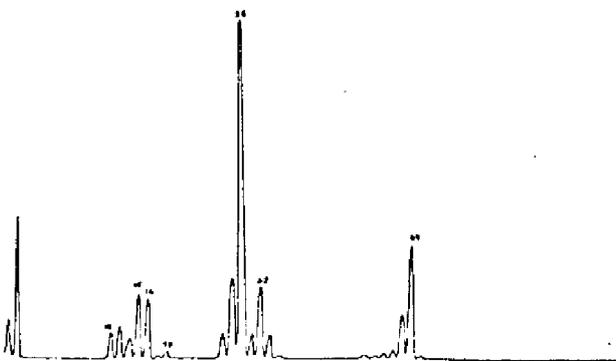
SPECTRE d'ACIDE DE VINYLE



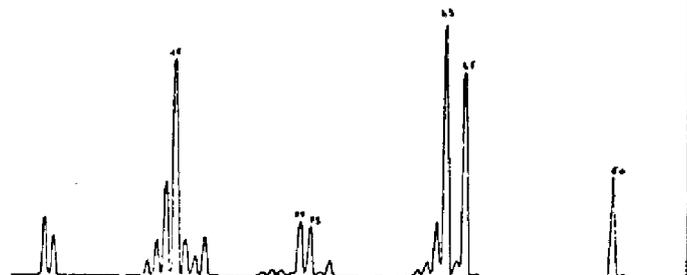
SPECTRE de FER



SPECTRE d'ALDEHYDE ACETIQUE



SPECTRE des gaz à la SORTIE du
REACTEUR d'ACIDE DE VINYLE



SPECTRE d'ACIDE ACETIQUE

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. BANON
Etude d'algorithmes d'estimation des paramètres pour l'identification adaptative en temps réel des processus linéaires perturbés par un bruit corréle.
Thèse de D.I. - U.P.S. (L.A.A.S.) - 1971
- 2 G. BANON - A. DIGNAN - J.B. POURCIEL
Etude et réalisation d'un coupleur rapide adapté au C.I.I. 90-10.
Note interne L.A.A.S. - 1970.
- 3 M. BENOIT
Utilisation en temps réel du C.I.I. 90-10 avec le moniteur EVARISTE
Note interne L.A.A.S. - 1972.
- 4 J.K. BEYNON
Mass spectroscopy and its application to organic chemistry
- 5 BLAUTH
Dynamic mass spectrometer
- 6 B. CANDELON
Thèse à paraître
- 7 Commissariat à l'énergie atomique
Spectrométrie de masse en chimie analytique
- 8 G. CONTINENTE
Identification et régulation adaptative d'un processus industriel de polymérisation.
Thèse de D.I. - U.P.S. (L.A.A.S.) - 1974
- 9 J. DAUPHIN - M. LADOUS et R.F. WORRON
Mise au point d'un système d'analyse automatique en spectrométrie de masse.
Méthodes physique d'analyse - Vol. 5 - N°2 - Juin 1969.
- 10 J.F. GUILBOT - P. PAHAUT - L. JACOB - N. SELIER - G. GUIOCHON
Les problèmes posés par le couplage d'un spectromètre de masse avec un ordinateur.
Chimie et Industrie - Génie Chimique. Vol. 105 - N° 15 - Juin-Juillet 1972.

- 11 MC. GRAW-HILL
An introduction to linear statistical model
- 12 C. HERNANDEZ
Estimation linéaire des paramètres de systèmes dynamiques multidimensionnels et validation statistique du modèle. Application à l'identification de processus.
Thèse de D.I. - U.P.S. (L.A.A.S.) - 1972.
- 13 F. JUILLET
Monographies du Centre d'Actualisation Scientifique et Technique de l'I.N.S.A. : Techniques et application de l'ultra-vidé.
- 14 P.F. KNEWSTUBB
Mass spectrometry and ion molecule reactions
- 15 M.M. MAMAN - RION et VALDENER
Automatisation des analyses de routine des gaz par spectrométrie de masse au gaz de France.
Méthodes physiques d'analyse. Vol. 6, N° 3, Septembre 1970.
- 16 D. MASSIGNON
Diffusion à travers une paroi percuse.
Techniques de l'Ingénieur - Vol. 53 - p. J 2810
- 17 D. PINGLOT
Etude et réalisation d'un capteur basé sur le principe de la spectrométrie de masse pour la conduite en ligne de processus chimiques.
Mesures - Mars 1972.
- 18 A.A. POLYAKOVA and R.A. KHMEL'NITSKIT
Introduction to mass spectrometry of organic compounds.
- 19 J.B. POURCIEL
Conduite non interactive d'un mélangeur de gaz par ordinateur numérique et simulateur analogique.
Thèse de D. 3ème cycle. U.P.S. (L.A.A.S.) 1974
- 20 ROBERT - M. SILVERSTEIN - G. CLAYTON - BASSLER
Identification spectrométrique des composés organiques.

21 P. RONTEIX

Traitement sur ordinateur des données transmises par un spectromètre de masse quadripolaire.

Chimie Analytique - Vol. 51 - N° 6 - Juin 1969

22 Traité Pratique de Technique du vide.

A.N.R.T.

23 W. WELTNER

The vibrational spectrum associative and thermodynamic properties of Acetic acid vapor

J. Chem. soc. Vol. 77 - Aug. 1955

24 WEISBERGER

Physical organic chemistry.
