

EXPLOITATION DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES EN SPECTROMETRIE DE MASSE A
ETINCELLES PAR ANALYSE D'IMAGES.
IMAGE ANALYSIS OF PHOTOGRAPHIC PLATES IN SPARK SOURCE MASS SPECTROMETRY.

NAUDIN G.

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE (C.E.A.) - Centre d'Etudes de BRUYERES-le-CHATEL
B.P. 12 - 91680 BRUYERES-le-CHATEL - FRANCE

RESUME

L'exploitation des plaques photographiques, support de l'information, est une étape essentielle dans une analyse de spectrométrie de masse à étincelles. Numérisation de la plaque photographique et exploitation de l'information sont conduites dans une optique traitement d'images. Equipement et logiciels adaptés sont réunis pour former un nouveau processus d'exploitation, souple et rapide.

La numérisation des 15 expositions, sur toute la longueur utile de la plaque photographique est assurée sur un microdensitomètre à très hautes performances. L'exploitation de l'information est conduite sur un visuel graphique couleur à haute définition. L'identification des espèces ioniques est réalisée par comparaison de l'image du spectre analysé avec celle d'un spectre de référence qui présente toutes les espèces ioniques simples que peut transmettre le spectrographe. Le logiciel manipule les images très rapidement, apportant ainsi à l'analyste souplesse et performance dans l'exploitation des spectres.

SUMMARY

Exploitation of photoplates, which support information, is a basic stage of an analysis by spark source mass spectrometry.

Both digitalization of photoplates and exploitation of information are carried out in an "image processing" perspective. Suitable equipments and software are gathered to form a new process, flexible and quick.

Digitalization of the 15 exposures all along the useful part of the photoplate is done on a high performance microdensitometer. Exploitation takes place on a high resolution color graphic monitor. Ionic species identification is performed directly on the display by comparison between the analysed spectrum image and a reference spectrum image, which shows all possible simple ionic kinds that the spectrograph may transfer. The software manipulates images very fast, bringing the analyst quickness and flexibility in the exploitation of spectra.



EXPLOITATION DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES EN SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES
PAR ANALYSE D'IMAGES.
IMAGE ANALYSIS OF PHOTOGRAPHIC PLATES IN SPARK SOURCE MASS SPECTROMETRY.
NAUDIN G.

I - INTRODUCTION

Le domaine d'analyse de la spectrométrie de masse à étincelles (SME) est celui des impuretés en très faible concentration (ppm) dans des matériaux solides, conducteurs de l'électricité. L'exploitation des plaques photographiques, support de l'information, est une étape essentielle.

Rappelons que les ions formés par l'étincelle dans la source du spectrographe sont d'abord accélérés vers le filtre électrostatique (séparation en vitesse), puis focalisés sur la plaque photographique en sortie du filtre magnétique (ségrégation en masse).

Le spectre obtenu se présente sous l'aspect d'une série de raies parallèles ; chacune d'elles correspond à la valeur du rapport masse de l'espèce ionique concernée sur charge de celle-ci. Pour les besoins des calculs de concentration, il est nécessaire de réaliser une série d'expositions de la plaque photographique à des temps de pose de plus en plus faibles. Les fortes expositions donnent lieu à des raies plus larges et plus intenses ("plus noires") que les faibles expositions.

Un spectre complet présente donc une dispersion (non linéaire) des isotopes suivant leur masse ; pour un même isotope chaque exposition a donné naissance à une raie située en-dessous de la raie issue de l'exposition précédente.

Les temps de pose, dits expositions, sont mesurés par un moniteur situé à l'entrée du secteur magnétique recueillant la moitié du faisceau d'ions issu du filtre électrostatique. L'autre moitié participe à la formation de l'image du spectre sur la plaque photographique. Les expositions ont donc les dimensions d'une charge électrique (Coulomb).

Le "noircissement" d'une raie est représentatif de la quantité d'ions recueillis par le détecteur photographique à cet endroit, et donc de la teneur en isotope correspondant dans l'échantillon analysé.

La densité optique en chaque point de la plaque photo est mesurée par un microdensitomètre. Après numérisation de toutes les raies, et pour relier la densité optique en sommet de raie à la teneur de l'isotope associé, il est nécessaire d'établir la caractéristique de la plaque photographique ou courbe de réponse du détecteur, c'est à dire de corréler la densité optique par élément de surface au nombre d'ions arrachés à l'échantillon et recueillis par la plaque en ce point.

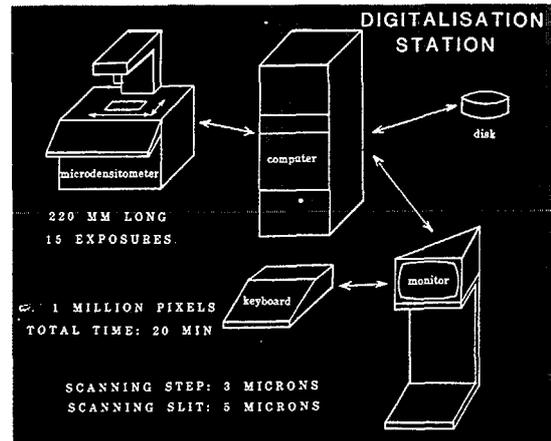
Dans l'ensemble présenté ici, numérisation de la plaque photographique et exploitation de l'information sont conduites dans une optique "traitement d'images".

Matériel et logiciels adaptés sont réunis pour aboutir à un schéma d'exploitation totalement nouveau, souple et rapide.

II - DESCRIPTION DU MATERIEL

La numérisation et le traitement sont assurés par deux postes de travail distincts, décrits ci-dessous, échangeant l'information par l'intermédiaire de disques en cartouche amovible.

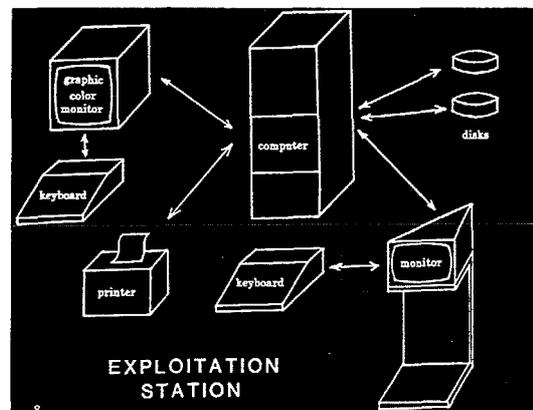
1 - chaîne d'acquisition



Le micro ordinateur pilote entièrement l'exploration densitométrique de la plaque photographique. Les performances sont les suivantes :

- résolution au niveau de la plaque photo = 1 micron
- échelle de densité optique = 0 à 4 codée sur 200 niveaux
- temps d'acquisition = 20 minutes pour 15 expositions pour une fente d'analyse de 5 microns un pas d'échantillonnage de 3 microns une longueur utile de 22 cm soit 10^6 points de mesure.

2 - chaîne de traitement de l'information



L'image numérique de la plaque photographique, provenant de la chaîne d'acquisition, est exploitée sur un écran graphique couleur haute résolution, périphérique du micro ordinateur.

Les logiciels, graphiques et interactifs temps réel, présentent à l'analyste toutes les informations nécessaires à l'exploitation qualitative et quantitative des spectres SME.

EXPLOITATION DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES EN SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES
PAR ANALYSE D'IMAGES.

IMAGE ANALYSIS OF PHOTOGRAPHIC PLATES IN SPARK SOURCE MASS SPECTROMETRY.

NAUDIN G.

III - PRESENTATION DES LOGICIELS D'EXPLOITATION

Trois groupes de logiciels assurent les trois étapes principales du dépouillement :

- préparation des fichiers de données
- identification des espèces ioniques
- calcul des lois de réponse de l'émulsion photographique et des concentrations

Tous les logiciels sont autodocumentés par l'intermédiaire de menus et sous-menus sélectivement affichés sur l'écran de contrôle alpha-numérique.

1 - Préparation des fichiers de données

La numérisation de la plaque photographique conduit à un fichier de données, d'accès séquentiel, où sont archivés, dans l'ordre d'échantillonnage, tous les points image de la lère exposition, puis tous les points de la seconde ...

Pour l'affichage de données intéressant une portion de plaque, une telle organisation entraîne la lecture inutile de tout le fichier, donc des temps de réponse prohibitifs.

De plus, pour une même masse, les 15 raies sur les 15 expositions ne sont jamais parfaitement alignées sur la plaque photographique.

Un logiciel de réorganisation de fichier permet :

- de construire un fichier d'accès séquentiel en Y, simulant une exploration densitométrique de la plaque photographique suivant l'axe des expositions,
- de réaligner les 15 expositions, c'est à dire de mettre en coïncidence l'axe des masses des 15 lignes d'exploration.

2 - Identification des espèces ioniques

2a) Aspect graphique

spectre de référence

L'identification des espèces ioniques est une étape importante car elle conditionne le choix des raies d'analyse. Une des méthodes les plus sûres consiste à comparer le spectre acquis à un spectre de référence (figure 1-B) dans lequel les espèces ioniques simples que peut transmettre le spectrographe (AEI MS7) sont correctement positionnées sur l'axe des masses. Tous les isotopes de tous les éléments chimiques sont présentés à l'analyste par un graphique permettant une discrimination visuelle entre éléments chimiques (couleurs, traits mixtes, pleins ...) et renseignant sur l'abondance relative de chacun des isotopes d'un même élément chimique (hauteur de trait).

Ce spectre de référence, archivé sur disque, est visualisé à l'échelle du spectre d'analyse, sur le tiers médian de l'écran graphique couleur.

spectre acquis

Les 15 expositions du spectre acquis sont visualisés (figure 1-A) sur le tiers supérieur de l'écran, dans une gamme de couleur adaptée à la dynamique de l'image (densité optique). La plaque est vue de dessus, dans un domaine de masses choisi par l'opérateur (dialogue).

Tous les types de mouvement d'images sont possibles déplacement continu sur l'axe des masses, effet de zoom avant, arrière. Les mouvements du spectre de référence sont automatiquement liés à ceux du spectre d'analyse. En début de travail, l'analyste doit simplement identifier deux raies quelconques

dans le spectre analysé pour solidariser les 2 spectres (1 raie pour le positionnement en masse, 1 raie pour la mise à l'échelle).

Le tiers inférieur de l'écran est réservé aux tracés des profils en densité optique, demandés par l'analyste, correspondant à la portion de plaque affichée sur le tiers supérieur (figure 1-C).

2b) Aspect logiciel

L'analyste explore visuellement la plaque photographique en déplaçant la fenêtre de visualisation. Il identifie les espèces ioniques en comparant les motifs d'analyse à ceux présentés dans le spectre de référence. Il peut ainsi sélectionner les masses utilisables pour la quantification des teneurs et mettre en évidence les interférences spectrales traitées spécifiquement.

IV - EXPLOITATION QUANTITATIVE

L'exploitation quantitative de l'information, en vue du calcul des teneurs des impuretés identifiées précédemment, se déroule en deux temps :

1 - Calcul des lois de réponse de l'émulsion photographique

Les lois de réponse sont ajustées, au sens des moindres carrés, suivant le modèle proposé par HULL. Elles sont tracées sur l'écran graphique (figure 2). L'optimisation est assurée par l'analyste, au travers d'un programme conversationnel.

2 - Calcul des concentrations

L'analyste entre en machine la liste des isotopes à utiliser pour le calcul des teneurs des impuretés. La densité optique en sommet des raies correspondantes (repérage automatique) est traduite en densité ionique par l'intermédiaire des lois de réponse déjà définies.

Les teneurs calculées sont éditées et archivées sur disques.

V - CONCLUSION

Ce système d'exploitation des spectres de masse à étincelles collectés sur plaque photographique apporte rapidité et souplesse :

rapidité : moins d'une heure de traitement, dont 20 minutes de numérisation ne nécessitant pas la présence de l'analyste.

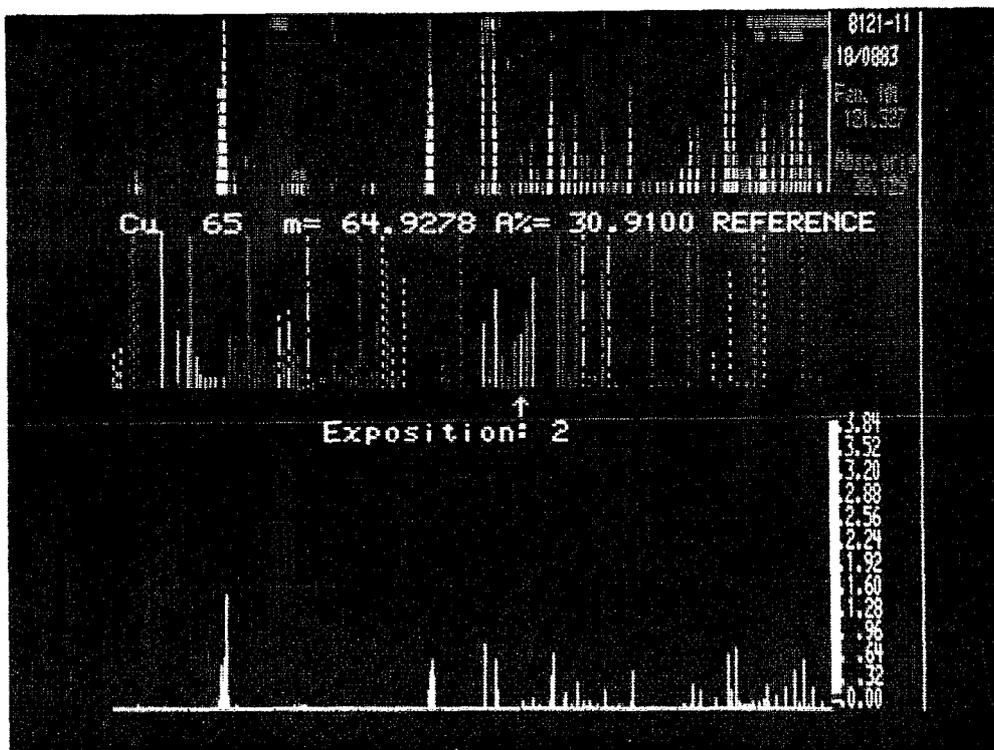
souplesse : l'analyste est toujours maître d'oeuvre. Les menus et sous-menus sont activables à tout moment, sans contrainte : l'ordinateur est au service du chimiste.

L'information (densité optique en fichier) n'est pas altérée par le vieillissement, ce qui n'est pas le cas sur plaque photographique, et tous les résultats intermédiaires sont archivés sur disques (courbes de réponse de l'émulsion, teneurs calculées ...). L'analyste peut reprendre l'exploitation d'un spectre déjà dépouillé en bénéficiant des résultats précédents.

Les fonctions de transfert de la chaîne conduisant de l'échantillon à analyser au fichier image de la plaque photo peuvent maintenant être étudiées dans une optique traitement d'images et du signal.



EXPLOITATION DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES EN SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES
 PAR ANALYSE D'IMAGES.
 IMAGE ANALYSIS OF PHOTOGRAPHIC PLATES IN SPARK SOURCE MASS SPECTROMETRY.
 NAUDIN G.



A

B

C

FIGURE 1 - VISUALISATION

- A - DU SPECTRE ANALYSE
- B - DU SPECTRE DE REFERENCE
- C - DU PROFIL DENSITOMETRIQUE DE A (2ème exposition)

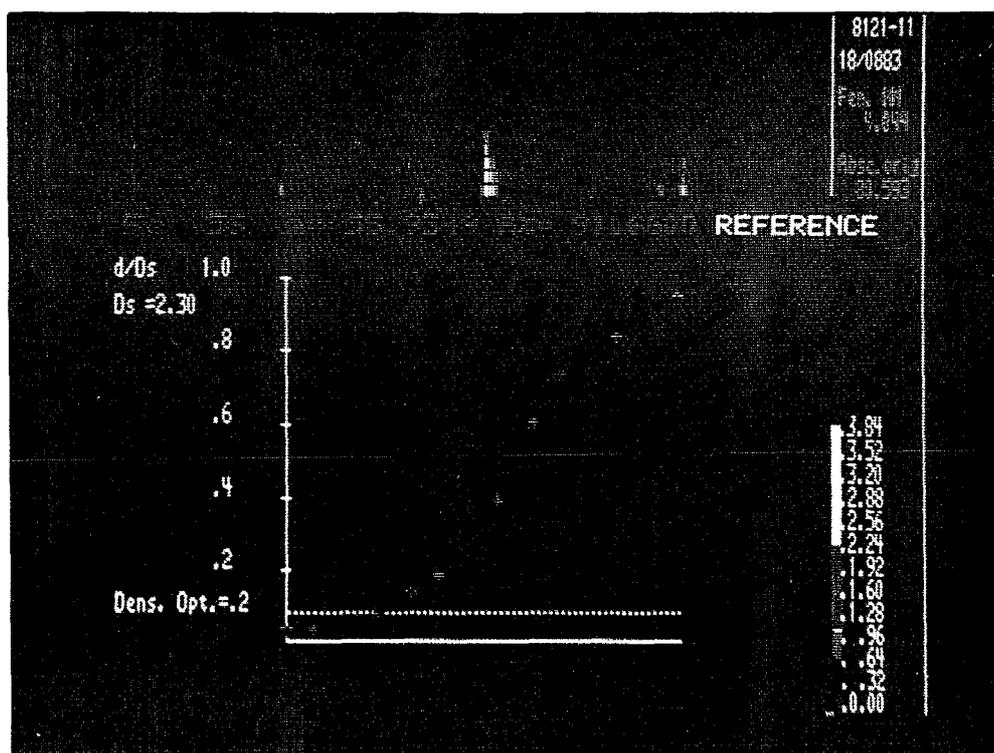


FIGURE 2 - COURBE DE REPONSE DU DETECTEUR PHOTOGRAPHIQUE