(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 597 260**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 05253**

(51) Int Cl⁴ : H 01 J 49/04; G 01 N 35/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 10 avril 1986.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande** : BOPI « Brevets » n° 42 du 16 octobre 1987.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

(71) **Demandeur(s)** : *UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR.* — FR.

(72) **Inventeur(s)** : Molda Emilia Strungaru et André Schnell.

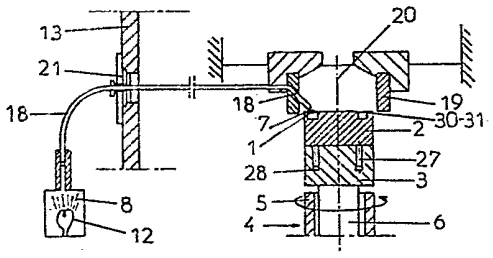
(73) **Titulaire(s)** :

(74) **Mandataire(s)** : Pierre Nuss, Conseil en Brevets.

(54) Procédé d'introduction directe automatique d'échantillons dans un spectromètre de masse, et dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé.

(57) L'invention concerne un procédé d'introduction directe automatique d'échantillons 1 solides ou liquides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons 2 fixé de manière démontable à un support 3 éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable et étanche à une canne d'introduction directe 4 composée d'un tube creux 5 et d'un axe central 6, et un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé.

Procédé caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction des échantillons 1 dans la source d'ions successivement et sélectivement grâce à un déplacement relatif en rotation entre le porte-échantillons 2 et le rayonnement 7 du faisceau 8 assurant désorption par bombardement sur les échantillons 1, déplacement commandé soit manuellement, soit par un automate programmable ou un micro-ordinateur.



FR 2 597 260 - A1

La présente invention concerne un procédé d'introduction directe automatique d'échantillons dans un spectromètre de masse, afin de réaliser une désorption de ces derniers.

A cet effet, les moyens de désorption peuvent consister en un faisceau généré par une lampe ou un laser, soit un faisceau atomique ou ionique de haute énergie généré à l'aide d'un canon, soit un faisceau d'électrons ionisant.

L'invention a également pour objet un dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons comportant des moyens pour assurer l'introduction successive, de façon discontinue ou continue, de plusieurs échantillons identiques ou différents dans le champ d'action du faisceau de désorption.

Les dispositifs d'introduction d'échantillons doivent permettre d'obtenir un balayage rapide des échantillons pour les analyses de routine. Dans le cas d'échantillons thermiquement instables et peu volatils, les peptides par exemple, la désorption des échantillons doit avoir lieu dans la source d'ions, dans le rayonnement du faisceau ionisant, laser ou atomique.

Or, la majorité des dispositifs d'introduction d'échantillons existant actuellement se classent essentiellement en deux grandes familles en étant, soit de type carrousel, soit de type à canne. Ils présentent les inconvénients suivants :

Dans le cas de l'alimentation automatique par carrousel, soit externe, soit interne au boîtier source, les inconvénients sont liés à un problème d'encombrement, car la place disponible dans le boîtier source est limitée et donc peu propice à être occupée.

Dans le cas de l'alimentation par canne, l'avantage est directement lié à sa forme, permettant ainsi une interchangeabilité de canne suivant l'usage désiré, tout en s'adaptant aisément à différents spectromètres.

Mais la principale difficulté est que l'introduction des échantillons exige la présence d'un opérateur, qui doit introduire la canne portant l'échantillon jusqu'à la source

d'ions. Chaque introduction comprend les opérations suivantes:

- nettoyage du porte-échantillons
- mise en place de l'échantillon
- introduction de la canne dans le sas
- pompage dans le sas
- recherche de la pression désirée dans le sas
- ouverture de la vanne sas-source d'ions
- introduction de la canne de telle manière que le porte-échantillons se trouve dans la source d'ions
- chauffage de l'échantillon
- prise du spectre
- retrait du porte-échantillons de la source d'ions
- fermeture de la vanne d'accès au sas
- refroidissement de la canne
- retrait de la canne du sas.

L'ensemble de ces opérations assurera à l'introduction d'un seul échantillon. Si l'on veut introduire vingt échantillons, par exemple, il faudra donc refaire vingt fois l'opération décrite, ce qui occasionne une perte de temps considérable.

On a alors pensé, dans la demande française n° 85 11753, à réaliser un dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons permettant d'assurer l'introduction successive, de façon continue ou discontinue, de plusieurs échantillons identiques ou différents dans la source d'ions d'un spectromètre de masse. Ce dispositif est spécialement adapté à une source d'ions munie d'un dispositif de chauffage, c'est-à-dire assurant la désorption par effet Joule.

Dans la demande européenne 0 109 251, par contre, la désorption peut être effectuée, par exemple, par bombardement de photons, de particules neutres ou d'ions. Les échantillons sont déposés sur des filaments qui oscillent de manière à se stabiliser dans la position idéale permettant la désorption. Mais le dispositif, déjà fort complexe pour l'introduction successive de deux échantillons différents, est totalement inadapté dès lors qu'il s'agit d'introduire successivement plus de deux échantillons, le nombre de filaments augmentant alors, ainsi que tout le dispositif permettant l'oscillation

desdits filaments.

Aucun des procédés existants ne permet, par conséquent, une introduction directe automatique d'échantillons assurant aisément, et à l'aide d'un dispositif simple de mise en oeuvre du procédé, l'introduction successive, de façon continue ou discontinue, d'un nombre élevé d'échantillons identiques ou différents, dans une source d'ions d'un spectromètre de masse, dans laquelle le chauffage de chaque échantillon, et ainsi la désorption, s'effectue sous l'effet d'un simple bombardement de photons, de particules neutres ou d'ions, sur les échantillons maintenus dans le porte-échantillons.

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients.

Elle a, en effet, pour objet un procédé d'introduction directe automatique d'échantillons solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons fixé de manière démontable à un support éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe composée d'un tube creux et d'un axe central, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction des échantillons dans la source d'ions, successivement et sélectivement, grâce à un déplacement relatif en rotation entre le porte-échantillons et le rayonnement du faisceau assurant la désorption par bombardement sur les échantillons, déplacement commandé soit manuellement, soit par un automate programmable ou un micro-ordinateur.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description ci-après, qui se rapporte à différents modes de réalisation préférés, donnés à titre d'exemples non limitatifs, et expliqués avec référence aux dessins schématiques annexés, dans lesquels :

la figure 1 est une vue en coupe, de face, du dispositif d'introduction directe conforme à un premier mode de réalisation de l'invention, et adapté à un rayonnement de la source d'ions ;

la figure 2 est une vue, de face, d'une première variante du porte-échantillons conforme au premier mode de réalisation

de l'invention ;

la figure 3 est une vue de dessus de la première variante du porte-échantillons conforme à l'invention ;

la figure 4 est une vue, de face, d'une seconde variante du porte-échantillons conforme au premier mode de réalisation de l'invention ;

la figure 5 est une vue de dessus de la seconde variante du porte-échantillons conforme à l'invention ;

la figure 6 est une vue schématique, en coupe, de face, du dispositif d'introduction directe conforme à un second mode de réalisation de l'invention, et adapté à un rayonnement du type faisceau de photons arrivant par le bas à travers le corps du porte-échantillons ;

la figure 7 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une première variante du dispositif d'introduction directe conforme au second mode de réalisation de l'invention ;

la figure 8 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une seconde variante du dispositif d'introduction directe conforme au second mode de réalisation de l'invention ;

la figure 9 est une vue schématique, en coupe, de face, du dispositif d'introduction directe conforme à un troisième mode de réalisation de l'invention, et adapté à un rayonnement du type faisceau de photons arrivant par le haut à travers l'enceinte de la source d'ions ;

la figure 10 est une vue schématique, de dessus, du manchon de fixation des fibres ;

la figure 11 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une première variante du dispositif d'introduction directe conforme au troisième mode de réalisation de l'invention ;

la figure 12 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une seconde variante du dispositif d'introduction directe conforme au troisième mode de réalisation de l'invention ;

la figure 13 est une vue, de face, du porte-échantillons conforme au second mode de réalisation de l'invention ;

la figure 14 est une vue, de face, du porte-échantillons conforme au troisième mode de réalisation de l'invention, et

la figure 15 est une vue schématique d'un porte-échantillons muni d'un support en forme de bille.

Conformément à l'invention, le procédé d'introduction directe automatique d'échantillons 1 solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons 2 fixé de manière démontable à un support 3 éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe 4 composée d'un tube creux 5 et d'un axe central 6, consiste à réaliser l'introduction des échantillons 1 dans la source d'ions, successivement et sélectivement, grâce à un déplacement relatif en rotation entre le porte-échantillons 2 et le rayonnement 7 du faisceau 8 assurant la désorption par bombardement sur les échantillons 1, déplacement commandé soit manuellement, soit par un automate programmable ou un micro-ordinateur.

Ainsi, une seule opération permet l'introduction successive de plusieurs échantillons 1 à l'aide de la canne 4 dans la source d'ions. La rotation du porte-échantillons 2 assure la présence continue ou quasi-continue d'un échantillon 1 à l'endroit de l'impact des photons, particules neutres ou ions, et permet par conséquent d'obtenir un spectre de masse avec des temps de balayage raisonnables.

Selon une première variante de l'invention, le procédé d'introduction directe automatique consiste à réaliser manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur, une rotation séquentielle du porte-échantillons 2 par rapport au tube 5 de la canne d'introduction 4, ainsi que de l'axe central 6 traversant de part en part le tube 5, le rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, quant à lui, restant immobile.

L'introduction successive et sélective de plusieurs échantillons 1, identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 a lieu d'une façon discontinue ou continue, pendant un intervalle de temps préréglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions, ou du courant total ionique, manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, tout en maintenant éventuellement la

pression partielle du produit constante dans la source d'ions, par rotation séquentielle du porte-échantillons 2 par rapport au rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la température de désorption d'un échantillon 1 à l'autre, en variant l'intensité du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Les opérations suivantes ont lieu, manuellement :

- dépôt d'échantillons 1 solides ou en solution, thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons 2 ;

- élimination du solvant dans le cas d'échantillons 1 en solution ;

- fixation du porte-échantillons 2 sur le support 3 situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction 4 ;

- introduction de l'extrémité libre de la canne 4 dans la chambre d'ionisation à travers un sas.

D'autre part, les opérations suivantes ont lieu, manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- mise en place du premier échantillon 1A dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;

- désorption, durant un intervalle de temps dt ;

- éventuellement, interruption du décomptage de l'intervalle de temps dt si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage de l'intervalle de temps dt ;

- rotation du porte-échantillons 2, de manière à soustraire le premier échantillon 1A de la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, et à mettre simultanément le second échantillon 1B dans la zone d'impact dudit rayonnement 7 ;

- poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon 1Z dans le champ du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;

- désorption du dernier échantillon 1Z durant

l'intervalle de temps dt ;

- soustraction du dernier échantillon 1Z de la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Pour effectuer la rotation du porte-échantillons 2, les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur ;

- mise en route d'un moteur pas à pas 9, lorsque la désorption de l'échantillon 1A a eu lieu, ledit moteur 9 entraînant séquentiellement en rotation le porte-échantillons 2 par l'intermédiaire d'un axe central 6, qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance angulaire entre les deux échantillons 1A et 1B ;

- arrêt du moteur 9.

Dans cette variante de l'invention, par conséquent, c'est le porte-échantillons 2 qui est en rotation par rapport au rayonnement 7 du faisceau de désorption 8. Lorsque la désorption d'un premier échantillon 1A a eu lieu dans la chambre d'ionisation, le moteur pas à pas 9 se met en route un court intervalle de temps, de manière à ce que le porte-échantillons 2 tourne suivant l'angle de rotation désiré. Cet angle correspond à l'angle β entre les deux échantillons 1A et 1B devant se succéder dans la zone de désorption. Puis, la désorption du second échantillon 1B a lieu, et ceci se poursuit jusqu'à désorption du dernier échantillon 1Z.

Cette variante du procédé d'introduction directe automatique convient lorsque les échantillons 1 sont soumis à un rayonnement 7 d'un faisceau 8, soit photonique, atomique ou ionique de la source d'ions du spectromètre de masse, le faisceau étant généré par un canon situé à proximité immédiate de la source d'ions, soit de photons générés par une source de lumière 12 telle qu'une lampe ou un laser, et arrivant, soit par le bas à travers le corps du porte-échantillons 2, soit par le haut à travers l'enceinte 13 de la source d'ions.

Selon une seconde variante de l'invention, le procédé d'introduction directe automatique consiste à réaliser, manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur, une rotation séquentielle du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 autour de l'axe central d'un

dispositif de sélection 10 dudit rayonnement 7, le porte-échantillons 2 restant, quant à lui, immobile.

L'introduction successive et sélective de plusieurs échantillons 1, identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 a lieu d'une manière discontinue ou continue, durant un intervalle de temps préréglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions, ou du courant total ionique, manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, tout en maintenant éventuellement la pression partielle du produit constante dans la source d'ions, par rotation séquentielle du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 par rapport au porte-échantillons 2, et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la température de désorption d'un échantillon 1 à l'autre, en variant l'intensité du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Les opérations suivantes ont lieu manuellement :

- dépôt d'échantillons 1 solides ou en solution, thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons 2 ;
- élimination du solvant dans le cas d'échantillons 1 en solution ;
- fixation du porte-échantillons 2 sur le support 3 situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction 4 ;
- introduction de l'extrémité libre de la canne 4 dans la chambre d'ionisation à travers un sas.

D'autre part, les opérations suivantes ont lieu manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- mise en place du premier échantillon 1A dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;
- désorption durant un intervalle de temps dt ;
- éventuellement, interruption du décomptage de l'intervalle de temps dt si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage

de l'intervalle de temps dt ;

- rotation du rayonnement du faisceau 7 de désorption 8 de manière à soustraire le premier échantillon 1A à la zone d'impact dudit rayonnement 7 et à mettre simultanément le second échantillon 1B dans la zone d'impact de ce rayonnement 7 ;

- poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon 1Z dans le champ du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;

- désorption du dernier échantillon 1Z durant l'intervalle de temps dt ;

- soustraction du dernier échantillon 1Z de la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Pour effectuer la rotation du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- mise en route d'un moteur pas à pas 11 lorsque la désorption de l'échantillon 1A a eu lieu, ledit moteur 11 entraînant séquentiellement en rotation le dispositif de sélection 10 du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance angulaire entre les deux échantillons 1A et 1B ;

- arrêt du moteur 11.

Ainsi, dans cette seconde variante de l'invention, le rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 est mobile en rotation. Lorsque la désorption du premier échantillon 1A est terminée, le moteur pas à pas 11 s'enclenche durant un court intervalle de temps de telle façon que le dispositif de sélection 10 tourne suivant l'angle de rotation désiré, cet angle correspondant, tout comme dans la première variante du procédé, à l'angle β entre les deux échantillons 1A et 1B devant se succéder dans la zone de désorption. La désorption de l'échantillon 1B s'effectue alors et ainsi de suite jusqu'à désorption du dernier échantillon 1Z.

Cette seconde variante convient lorsque les échantillons 1 sont soumis au rayonnement 7 d'un faisceau 8 de photons généré par la source de lumière 12, et arrivant, soit

par le bas à travers le corps du porte-échantillons 2, soit par le haut à travers l'enceinte 13 de la source d'ions.

Dans les deux variantes du procédé, l'échantillon 1 est chauffé grâce au rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Il est possible de régler l'intensité du faisceau 8, ainsi que le temps de désorption. L'intervalle de temps durant lequel chaque échantillon 1 reste dans la zone de désorption est fonction de la nature des échantillons 1. Il varie de quelques secondes à plusieurs heures.

Quant à la pression partielle de l'échantillon 1 dans la source d'ions, elle peut être maintenue supérieure à une certaine valeur présélectée. Cette pression sera, au maximum, de un torr.

Pour déposer des échantillons 1 solides dans un porte-échantillons 2 conforme aux différentes variantes de réalisation représentées aux figures, c'est-à-dire muni d'orifices 26 ou d'une rainure 29, les étapes suivantes sont effectuées manuellement :

- nettoyage du porte-échantillons 2 à l'aide d'un solvant ou par flamme ;
- fixation du porte-échantillons 2 sur une plaque support, les orifices 26 ou la rainure 29 étant orientés vers le haut ;
- dépôt des échantillons 1 solides ou en solution dans les différents orifices 26 ou dans la rainure 29, avec possibilité de déposer des échantillons 1, différents d'un orifice 26 à l'autre.

Afin d'éliminer le solvant dans le cas d'échantillons 1 en solution, thermiquement stables, les étapes suivantes sont effectuées manuellement :

- introduction éventuelle de la plaque support dans une enceinte à vide raccordée à une pompe primaire sur une plaque chauffante se trouvant dans ladite enceinte à vide, jusqu'à élimination du solvant ;
- chauffage de la plaque support ;
- diminution éventuelle de la pression dans l'enceinte à vide contenant le porte-échantillons 2 et la

plaque chauffante, afin d'accélérer l'élimination du solvant.

Pour éliminer le solvant dans le cas d'échantillons 1 en solution, thermiquement instables, les étapes suivantes sont effectuées manuellement :

- introduction de la plaque support dans une enceinte à vide raccordée à une pompe primaire ;
- diminution de la pression dans l'enceinte à vide contenant le porte-échantillons 2 jusqu'à élimination du solvant.

L'invention a également pour objet un dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons 1 solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons 2 fixé de manière démontable à un support 3 éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe 4 composée d'un tube creux 5 et d'un axe central 6.

Dans le cas du porte-échantillons 2 mobile en rotation par rapport au rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, l'axe central 6 de la canne d'introduction directe 4 est relié à une extrémité 6', de manière fixe, au support 3, et à l'autre extrémité 6", de manière connue, à l'intérieur d'une enceinte à vide 14, à l'arbre de transmission du moteur pas à pas 9, l'axe 6 entraînant ainsi séquentiellement en rotation le porte-échantillons 2 (figure 1).

L'étanchéité de la transmission du mouvement de rotation du moteur pas à pas 9 situé à l'extérieur de l'enceinte à vide 14, au porte-échantillons 2 est assurée par un passage tournant étanche 15. Ce dernier est muni d'un filetage 16 permettant de le fixer à l'enceinte à vide 14 à l'aide d'un écrou 17.

A cet effet, l'enceinte à vide 14 est munie d'un alésage traversé par le filetage 16 du passage tournant étanche 15.

Le pompage de l'enceinte à vide 14 est réalisé lors de l'introduction de la canne 4 dans le spectromètre de masse.

Le moteur 9 entraîne donc en rotation l'axe central 6 qui entraîne lui-même en rotation le support 3 et le porte-échantillons 2, un espace libre 33 étant prévu entre la canne

4 et le support 3. De ce fait, chaque actionnement du moteur 9 a pour effet la rotation du porte-échantillons 2, l'intervalle de temps entre l'actionnement et l'arrêt du moteur 9 étant fonction de l'angle de rotation désiré β du porte-échantillons 2.

Un tel dispositif d'introduction directe conforme au premier mode de réalisation de l'invention (figure 1) est spécifiquement adapté au rayonnement 7 d'un faisceau 8 photonique, atomique ou ionique généré par un canon situé à proximité immédiate de la source d'ions.

Selon une première variante conforme au premier mode de réalisation de l'invention, et comme le montrent les figures 2 et 3, le porte-échantillons 2 est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre 2' une section rétrécie en forme de tronc de cône 25, l'angle α du tronc de cône étant compris entre 0° et 80°, ladite section 25 présentant des orifices 26 pouvant contenir chacun un échantillon 1 identique ou différent, et l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique 3 et maintenus en place par un clip.

Selon une seconde variante conforme au premier mode de réalisation de l'invention, et comme le montrent les figures 4 et 5, le porte-échantillons 2 est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre 2' une section rétrécie en forme de tronc de cône 25, l'angle α du tronc de cône étant compris entre 0° et 80°, ladite section 25 présentant au moins une rainure 29 pouvant contenir un ou plusieurs échantillons 1 et l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique et maintenus en place par un clip.

Quel que soit le type de porte-échantillons 2 utilisé, il est donc solidaire de son support 3, auquel il est relié de manière démontable. Le type de porte-échantillons 2 utilisé dépend du type d'échantillon 1 à soumettre à une désorption.

Pour opérer la désorption d'échantillons 1

différents, on utilise la première variante du porte-échantillons 2. Par contre, dans le cas d'un échantillon 1, dont la désorption s'effectue très rapidement, on utilisera la seconde variante du porte-échantillons 2.

Le porte-échantillons 2 est réalisé avantageusement en acier inoxydable ou en une matière isolante électriquement, les échantillons 1 étant directement chauffés par le faisceau 8.

Dans le cas du porte-échantillons 2 immobile, l'axe central 6 de la canne d'introduction directe 4 est relié à une extrémité 6', de manière fixe au support 3, et à l'autre extrémité 6", de manière fixe à la partie inférieure de l'enceinte à vide 14.

Selon une caractéristique de l'invention, un guide de transmission d'énergie 18 est prévu entre la source de lumière 12 et le porte-échantillons 2, ce guide pouvant avantageusement être sous forme de fibres optiques. Ainsi, les échantillons 1 pourront être soumis à un rayonnement 7 d'un faisceau 8 de photons, les fibres optiques 18 transportant les photons de la source de lumière 12 vers les échantillons 1, et ceci, que la canne 4 soit mobile en rotation ou que le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 soit mobile en rotation.

Lorsque les photons générés par la source de lumière 12 arrivent par le bas à travers le corps du porte-échantillons 2, l'axe central 6 de la canne d'introduction directe 4 est traversé de part en part par une ou plusieurs fibres optiques 18 (voir second mode de réalisation de l'invention, figure 6).

Les fibres optiques 18 sont isolées les unes des autres en étant noyées dans un milieu isolant, par exemple du verre ou une résine. L'étanchéité nécessaire entre la canne d'introduction directe 4 et les fibres optiques 18 est réalisée grâce à un milieu isolant, par exemple une résine, ou des raccord-unions.

Par contre, lorsque les photons générés par la source de lumière 12 arrivent par le haut, à travers l'enceinte 13 de la source d'ions, un manchon cylindrique 19 de fixation d'une ou plusieurs fibres optiques 18 est prévu à

l'intérieur de la source d'ions à proximité immédiate des échantillons 1, l'une des extrémités de chaque fibre 18 étant noyée ou incorporée dans le manchon 19 de manière radiale, convergeant ainsi concentriquement vers l'axe central dudit manchon 19, colinéaire à l'axe central 20 de la canne 4, l'autre extrémité de chaque fibre optique 18 étant souple et étant reliée à la source de lumière 12 grâce à une fenêtre optique ou une bride 21 (voir troisième mode de réalisation de l'invention, figure 10).

Le manchon cylindrique 19 pourra être avantageusement en céramique ou en résine.

Ainsi, différentes variantes de réalisation sont possibles et vont être décrites successivement.

Dans le cas du porte-échantillons 2 mobile en rotation par rapport au tube 5 de la canne d'introduction directe 4, un obturateur fixe 22, à fente unique 23, est disposé entre les fibres optiques 18 reliant la source de lumière 12 à chaque échantillon 1, de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre 18A située juste face à la fente 23 de l'obturateur 22, l'axe central de l'obturateur 22 étant colinéaire à l'axe central 20 de la canne 4.

Cette variante de réalisation est adaptable, aussi bien pour le second mode de réalisation, lorsque le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 arrive par le bas à travers le corps du porte-échantillons 2, que pour le troisième mode de réalisation, lorsqu'il arrive par le haut, à travers l'enceinte 13 de la source d'ions.

Dans le premier cas, représenté figure 6, l'extrémité 6" de l'axe central 6 de la canne 4 est relié à l'arbre de transmission du moteur pas à pas 9 par l'intermédiaire de roues dentées 34. L'obturateur 22 est fixé de manière connue sur un support 35 juste en dessous de la canne 4, de manière à ce que le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 issu de la source de lumière 12 soit situé en face de la fente 23 de l'obturateur 22, elle-même située juste en face d'une fibre optique 18 située dans l'axe central 6 de la canne d'introduction directe 4, le nombre de fibres 18 situées dans l'axe

central 6 de la canne 4 devant être identique au nombre d'échantillons et disposées concentriquement de façon exactement identique à la disposition des échantillons 1. Ainsi, les photons sont dirigés grâce à différentes fibres optiques, de la source de lumière 12 à l'échantillon 1, le passage d'un échantillon 1 à l'autre étant assuré par rotation de l'axe central 6 de la canne 4.

Dans le second cas, représenté figure 9, un montage identique est effectué à proximité de la source d'ions. L'axe central 6 de la canne 4 est toujours actionné en rotation par le moteur pas à pas 9, mais n'est plus impérativement traversé par des fibres optiques 18. Par contre, une fibre optique 18 traverse l'enceinte 13 de la source d'ions par une fenêtre optique ou une bride 21 et est incorporée dans le manchon 19. La fibre optique 18 pourra être avantageusement combinée avec une lentille ayant pour effet de faire converger la lumière en un point précis (focalisation). Les photons sont donc dirigés grâce à cette fibre optique 18 de la source de lumière 12 à l'échantillon 1, le passage d'un échantillon 1 à l'autre étant assuré par rotation de l'axe central 6 de la canne 4.

Dans le cas du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 mobile en rotation autour de l'axe central du dispositif de sélection 10, et selon une première variante de réalisation, le dispositif de sélection 10 consiste en un obturateur 22', mobile en rotation autour de son axe central, colinéaire à l'axe central 20 de la canne 4 grâce au moteur pas à pas 11, et disposé entre les fibres optiques 18 reliant la source de lumière 12 à chaque échantillon 1, de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre optique 18A située juste face à la fente 23' de l'obturateur 22' .

Cette variante de réalisation est également adaptable aussi bien pour un rayonnement 7 arrivant par le haut que par le bas.

Lorsqu'il arrive par le bas (figure 7), l'extrémité 6" de l'axe central 6 de la canne 4 est reliée de manière fixe, par exemple par soudage, à la partie inférieure de l'enceinte à vide 14. Le moteur pas à pas 11 entraîne en

rotation, par l'intermédiaire d'une ou plusieurs roues dentées 34', l'obturateur 22' monté de manière connue sur roulements dans un support 35' de manière à ce que le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 d'une fibre optique 18 soit toujours situé juste en face de la fente 23' de l'obturateur 22', elle-même située juste en face d'une fibre optique 18 de l'axe central 6.

Lorsque le rayonnement arrive par le haut (figure 11) un montage exactement identique est réalisé à proximité de la source d'ions, à l'intérieur d'un support 35' fixé de manière connue (à l'aide de vis, écrous ou boulons) à l'enceinte 13 de la source d'ions. Bien entendu, l'axe central 6 de la canne 4 ne sera pas forcément traversé par des fibres optiques 18.

Selon une seconde variante de réalisation, le dispositif de sélection 10 consiste en une fibre optique supplémentaire 180 mobile en rotation autour d'un axe central colinéaire à l'axe central 20 de la canne d'introduction directe 4 et disposée entre les fibres optiques 18 reliant la source de lumière 12 à chaque échantillon 1, de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre 18A située juste face à la fibre optique supplémentaire 180.

La fibre optique supplémentaire 180 est fixée grâce à un raccord-joint sur un disque 24 relié de manière connue à l'arbre de transmission du moteur pas à pas 11, l'extrémité inférieure de la fibre optique supplémentaire 180 étant reliée à la source de lumière 12 par l'intermédiaire d'une fibre optique souple 18.

Le disque 24 est avantageusement sous forme d'une roue dentée montée sur roulements à l'intérieur d'un support 35" et reliée par l'intermédiaire d'une ou plusieurs roues dentées 34" à l'arbre de transmission du moteur pas à pas 11. La fibre optique 180 peut être surmontée par un obturateur 22" fixé au disque 24 et muni d'une fente 23" située juste au-dessus de la fibre optique 180, de manière à éclairer uniquement une fibre optique 18 située dans l'axe central 6 de la canne 4. Ainsi, les photons sont dirigés grâce aux fibres optiques 18 et 180 de la source de lumière 12 à l'échantillon

1, le passage d'un échantillon 1 à l'autre étant assuré par rotation du disque 24.

Que le rayonnement arrive par le bas (figure 8) ou par le haut (figure 12), le montage sera identique, le support 35" étant monté soit sous la canne 4, soit à proximité de la source d'ions.

Les porte-échantillons 2 adaptés à la transmission d'énergie par photons à travers les fibres optiques 18 peuvent être de différentes structures.

Selon une première variante représentée figure 13, le porte-échantillons 2 est sous forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure 2' présente des orifices 26 éventuellement munis chacun d'un support 30 pouvant contenir un échantillon 1 identique ou différent, l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique 3 et maintenus en place par un clip. Cette variante convient lorsque la source de lumière 12 arrive par le haut à travers l'enceinte 13 de la source d'ions (figure 9, 11, 12 et 14).

Bien entendu, le porte-échantillon pourra, de la même manière que dans le premier mode de réalisation, présenter une rainure 29 au lieu des orifices 26. Il sera alors sous la forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure 2' présente une rainure 29 éventuellement munie d'un support 31 pouvant contenir un ou plusieurs échantillons 1, l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique 3 et maintenus en place par un clip.

Selon une seconde variante représentée figure 14, le porte-échantillon 2 est identique à celui conforme à la première variante, muni d'orifices 26 ou d'une rainure 29, mais chaque échantillon 1 étant en plus relié à l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 par une fibre optique 181. Ainsi les photons traversent, dans le cas où le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 arrive par le bas, le corps du porte-échantillon 2 et atteignent l'échantillon 1 lui-même (figures 6, 7, 8 et 13).

Chaque support 30 ou 31 absorbe la lumière par

contact des photons avec lui-même. Ainsi, l'énergie lumineuse est transformée en énergie calorifique. Les supports 30 ou 31 seront avantageusement en verre, acier inoxydable ou or.

Selon une dernière caractéristique de l'invention, le support 30 ou 31 pourra être sous forme d'une bille présentant un perçage 32 pouvant contenir l'échantillon 1 (figure 15), le porte-échantillons étant alors en deux parties 2A, 2B maintenues entre elles par un moyen de fixation quelconque (vis, écrous ...).

Enfin, l'automate programmable ou le micro-ordinateur contrôle également l'affichage des valeurs numériques mesurées, l'impression par imprimante, ainsi que les dispositifs d'alarme et de sécurité.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés aux dessins annexés. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments, ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

- R E V E N D I C A T I O N S -

1. Procédé d'introduction directe automatique d'échantillons (1) solides ou liquides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons (2) fixé de manière démontable à un support (3) éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable et étanche à une canne d'introduction directe (4) composée d'un tube creux (5) et d'un axe central (6), caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction des échantillons (1) dans la source d'ions successivement et sélectivement grâce à un déplacement relatif en rotation entre le porte-échantillons (2) et le rayonnement (7) du faisceau (8) assurant désorption par bombardement sur les échantillons (1), déplacement commandé soit manuellement, soit par un automate programmable ou un micro-ordinateur.

2. Procédé d'introduction selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur, une rotation séquentielle du porte-échantillons (2) par rapport au tube (5) de la canne d'introduction directe (4), ainsi que de l'axe central (6) traversant de part en part le tube (5), le rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), quant à lui, restant immobile.

3. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction successive et sélective, d'une façon discontinue ou continue, pendant un intervalle de temps préréglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions ou du courant total ionique, manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, de plusieurs échantillons (1), identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), tout en maintenant éventuellement la pression partielle du produit constante dans la source d'ions, par rotation séquentielle du porte-échantillons (2) par rapport au rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la température de désorption d'un échantillon (1) à

l'autre, en variant l'intensité du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8).

4. Procédé d'introduction selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les opérations suivantes manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- dépôt d'échantillons (1) solides ou en solution, thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons (2) ;
- élimination du solvant dans le cas d'échantillons (1) en solution ;
- fixation du porte-échantillons (2) sur le support (3) situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction (4) ;
- introduction de l'extrémité libre de la canne (4) dans la chambre d'ionisation à travers un sas ;
- mise en place du premier échantillon (1A) dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
- désorption, durant un intervalle de temps (dt) ;
- éventuellement, interruption du décomptage de l'intervalle de temps (dt) si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage de l'intervalle de temps (dt) ;
- rotation du porte-échantillons (2) de manière à soustraire le premier échantillon (1A) de la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) et à mettre simultanément le second échantillon (1B) dans la zone d'impact dudit rayonnement (7) ;
- poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon (1Z) dans le champ du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
- désorption du dernier échantillon (1Z) durant l'intervalle de temps (dt) ;
- soustraction du dernier échantillon (1Z) de la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8).

5. Procédé d'introduction selon la revendication 4, caractérisé en ce que, pour effectuer la rotation du porte-échantillons (2), les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- mise en route d'un moteur pas à pas (9), lorsque la désorption de l'échantillon (1A) a eu lieu, ledit moteur (9) entraînant séquentiellement en rotation le porte-échantillons (2) par l'intermédiaire d'un axe central (6) qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance angulaire entre les deux échantillons (1A) et (1B) ;
- arrêt du moteur (9).

6. Procédé d'introduction selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur, une rotation séquentielle du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) autour de l'axe central d'un dispositif de sélection (10) dudit rayonnement (7), le porte-échantillons (2) restant, quant à lui, immobile.

7. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 et 6, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction successive et sélective, d'une façon discontinue ou continue, pendant un intervalle de temps préréglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions ou du courant total ionique, manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, de plusieurs échantillons (1), identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), tout en maintenant éventuellement la pression partielle du produit constante dans la source d'ions, par rotation séquentielle du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) par rapport au porte-échantillons (2), et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la température de désorption d'un échantillon (1) à l'autre, en variant l'intensité du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8).

8. Procédé d'introduction selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les opérations suivantes manuellement sous le contrôle de l'automate

programmable ou du micro-ordinateur :

- dépôt d'échantillons (1) solides ou en solution, thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons (2) ;
- élimination du solvant dans le cas d'échantillons (1) en solution ;
- fixation du porte-échantillons (2) sur le support (3) situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction (4) ;
- introduction de l'extrémité libre de la canne (4) dans la chambre d'ionisation à travers un sas ;
- mise en place du premier échantillon (1) dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
- désorption durant un intervalle de temps (dt) ;
- éventuellement, interruption du décomptage de l'intervalle de temps (dt) si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage de l'intervalle de temps (dt) ;
- rotation du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) de manière à soustraire le premier échantillon (1A) à la zone d'impact dudit rayonnement (7) et à mettre simultanément le second échantillon (1B) dans la zone d'impact de ce rayonnement (7) ;
- poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon (1Z) dans le champ du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
- désorption du dernier échantillon (1Z) durant l'intervalle de temps (dt) ;
- soustraction du dernier échantillon (1Z) de la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8).

9. Procédé d'introduction selon la revendication 8, caractérisé en ce que pour effectuer la rotation du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- mise en route d'un moteur pas à pas (11) lorsque la désorption de l'échantillon (1A) a eu lieu, ledit moteur (11) entraînant séquentiellement en rotation le dispositif de sélection (10) du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance angulaire entre les deux échantillons (1A) et (1B) ;

- arrêt du moteur (11).

10. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les échantillons (1) sont soumis à un rayonnement (7) de faisceau (8) du type photonique, atomique ou ionique, le faisceau étant généré par un canon situé à proximité immédiate de la source d'ions du spectromètre de masse.

11. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les échantillons (1) sont soumis à un rayonnement (7) de faisceau (8) du type faisceau de photons, généré par une source de lumière (12) telle qu'une lampe ou un laser, et arrivant par le bas à travers le corps du porte-échantillons (2).

12. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les échantillons (1) sont soumis à un rayonnement (7) de faisceau (8) du type faisceau de photons, généré par une source de lumière (12) telle qu'une lampe ou un laser, et arrivant par le haut à travers l'enceinte (13) de la source d'ions.

13. Dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons (1) solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons (2) fixé de manière démontable à un support (3) éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe (4) composée d'un tube creux (5) et d'un axe central (6), pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 10 à 12, caractérisé en ce que l'axe central (6) de la canne d'introduction directe (4) est relié à une extrémité (6'), de manière fixe, au support (3), et à l'autre extrémité (6"), de manière connue à l'intérieur d'une enceinte à vide (14), à l'arbre de transmission du moteur pas à pas (9), l'axe (6) entraînant ainsi

séquentiellement en rotation le porte-échantillons (2).

14. Dispositif d'introduction selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étanchéité de la transmission du mouvement de rotation du moteur pas à pas (9) situé à l'extérieur de l'enceinte à vide (14) au porte-échantillons (2) est assurée par un passage tournant étanche (15).

15. Dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons (1) solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons (2) fixé de manière démontable à un support (3) éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe (4) composée d'un tube creux (5) et d'un axe central (6), selon l'une quelconque des revendications 1, 6 à 9, 11 et 12, caractérisé en ce que l'axe central (6) de la canne d'introduction directe (4) est relié à une extrémité (6'), de manière fixe au support (3), et à l'autre extrémité (6") de manière fixe à la partie inférieure de l'enceinte à vide (14).

16. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'un guide de transmission d'énergie (18) est prévu entre la source de lumière (12) et le porte-échantillons (2).

17. Dispositif d'introduction selon la revendication 16, caractérisé en ce que le guide de transmission d'énergie (18) est sous forme de fibres optiques.

18. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11, caractérisé en ce que l'axe central (6) de la canne d'introduction directe (4) est traversé de part en part par une ou plusieurs fibres optiques (18).

19. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 12, caractérisé en ce qu'un manchon cylindrique (19) de fixation d'une ou plusieurs fibres optiques (18) est prévu à l'intérieur de la source d'ions à proximité immédiate des échantillons (1), l'une des extrémités de chaque fibre optique (18) étant incorporée dans le manchon (19) de manière radiale,

convergeant ainsi concentriquement vers l'axe central dudit manchon (19), colinéaire à l'axe central (20) de la canne (4), l'autre extrémité de chaque fibre optique (18) étant souple et étant reliée à la source de lumière (12) grâce à une fenêtre optique ou une bride (21).

20. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13, 14 et 16 à 19, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 11 et 12, caractérisé en ce qu'un obturateur fixe (22), à fente unique (23), est disposé entre les fibres optiques (18) reliant la source de lumière (12) à chaque échantillon (1), de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre (18A) située juste face à la fente (23) de l'obturateur (22), l'axe central de l'obturateur (22) étant colinéaire à l'axe central (20) de la canne (4).

21. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 6 à 9, 11 et 12, caractérisé en ce que le dispositif de sélection (10) consiste en un obturateur (22') mobile en rotation autour de son axe central, colinéaire à l'axe central (20) de la canne (4), grâce au moteur pas à pas (11), et disposé entre les fibres optiques (18) reliant la source de lumière (12) à chaque échantillon (1), de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre optique (18A) située juste face à la fente (23') de l'obturateur (22').

22. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 6 à 9, 11 et 12, caractérisé en ce que le dispositif de sélection (10) consiste en une fibre optique supplémentaire (180) mobile en rotation autour d'un axe central colinéaire à l'axe central (20) de la canne d'introduction directe (4) et disposée entre les fibres optiques (18) reliant la source de lumière (12) à chaque échantillon (1), de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre (18A) située juste face à la fibre optique supplémentaire (180).

23. Dispositif d'introduction selon la revendication 22, caractérisé en ce que la fibre optique supplémentaire (180) est fixée grâce à un raccord-union sur un disque (24) relié de manière connue à l'arbre de transmission du moteur pas à pas (11), l'extrémité inférieure de la fibre optique supplémentaire (180) étant reliée à la source de lumière (12) par l'intermédiaire d'une fibre optique souple (18).

24. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 10, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre (2') une section rétrécie en forme de tronc de cône (25), l'angle (α) du tronc de cône étant compris entre 0° et 80°, ladite section (25) présentant des orifices (26) pouvant contenir chacun un échantillon (1) identique ou différent, et l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

25. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 10, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre (2') une section rétrécie en forme de tronc de cône (25), l'angle (α) du tronc de cône étant compris entre 0° et 80°, ladite section (25) présentant au moins une rainure (29) pouvant contenir un ou plusieurs échantillons (1) et l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

26. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 12, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente des orifices (26) éventuellement munis chacun d'un support (30) pouvant contenir un échantillon (1) identique ou différent,

l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

27. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 12, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous la forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente une rainure (29) éventuellement munie d'un support (31) pouvant contenir un ou plusieurs échantillons (1), l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

28. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente des orifices (26) éventuellement munis chacun d'un support (30) pouvant contenir un échantillon (1) identique ou différent, chaque échantillon (1) étant relié à l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) par une fibre optique (181), l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

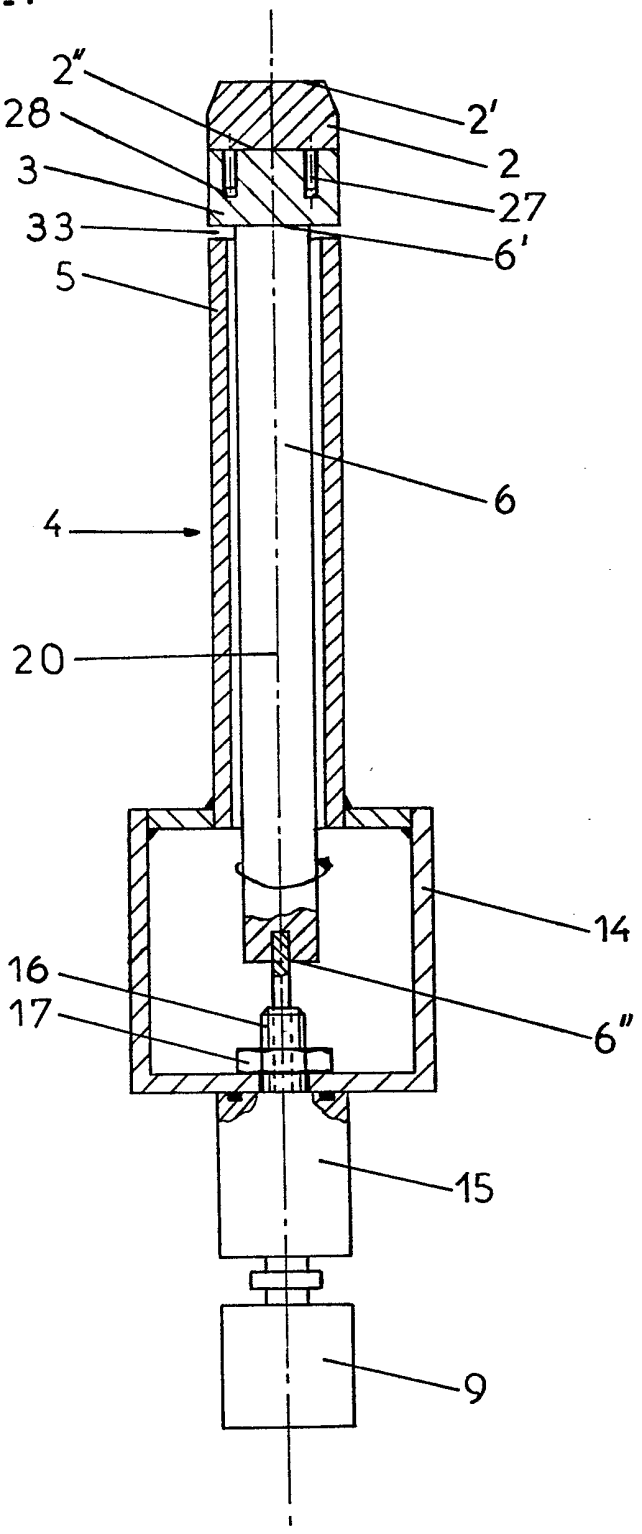
29. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous la forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente une rainure (29) éventuellement munie d'un support (31) pouvant contenir un ou plusieurs échantillons (1), chaque échantillon (1) étant relié à l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) par une fibre optique (181), l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue

dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

30. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 26 et 28, caractérisé en ce que chaque support (30) est sous la forme d'une bille présentant un perçage (32) pouvant contenir l'échantillon (1).

2597260

Fig.1



2597260

Fig. 2

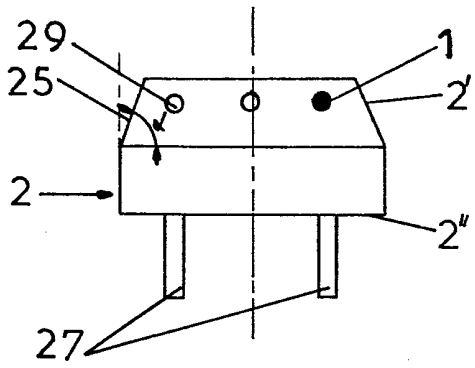


Fig. 3

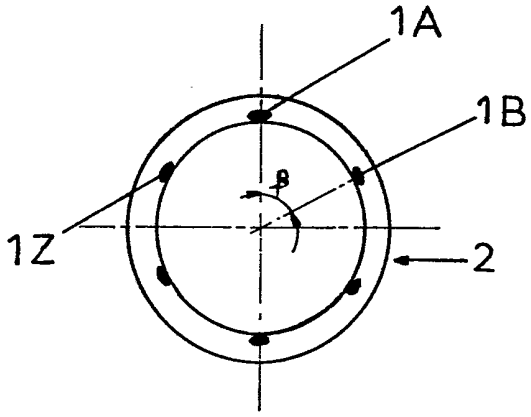


Fig. 4

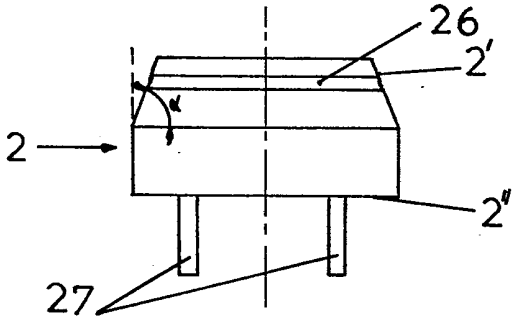


Fig. 5

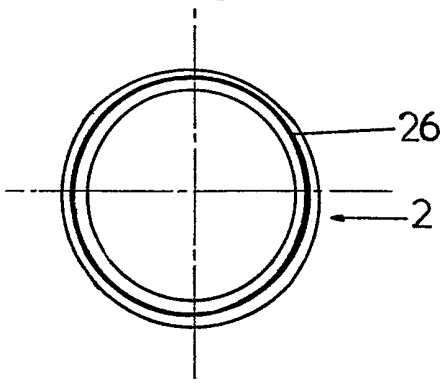


Fig. 13

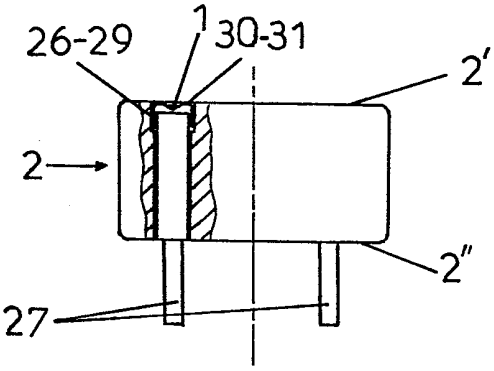


Fig. 14

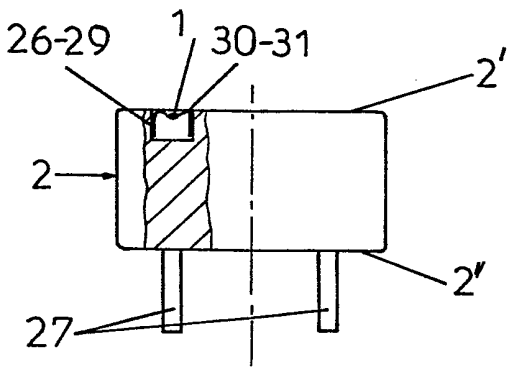


Fig.6

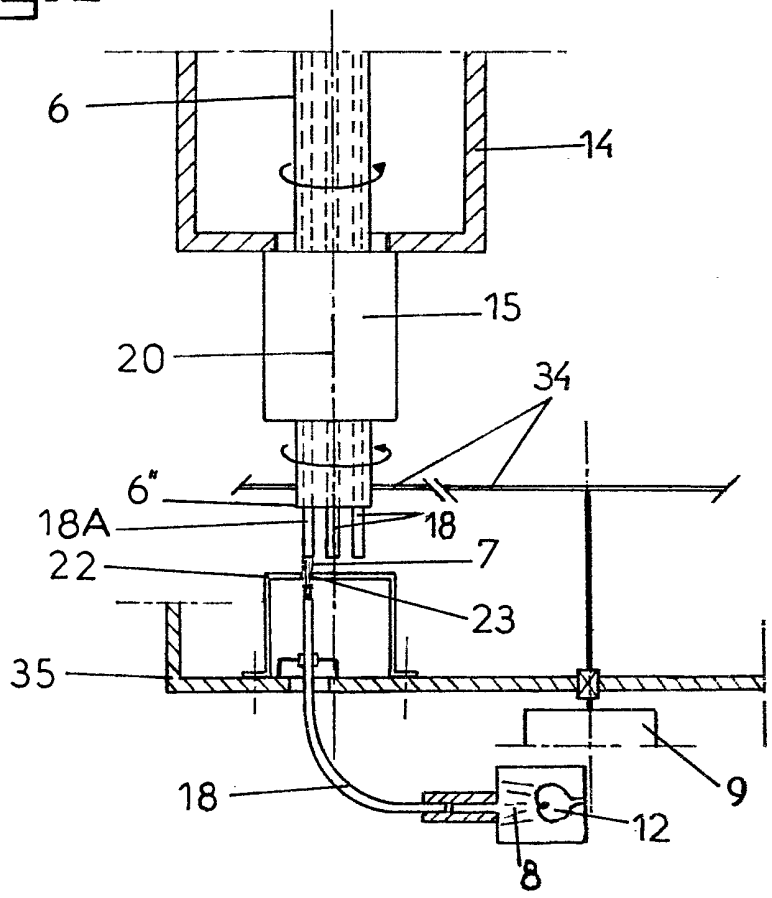

6
14
15
20
34
6"
18A
18
7
22
23
35
18
9
12
8

Fig.7

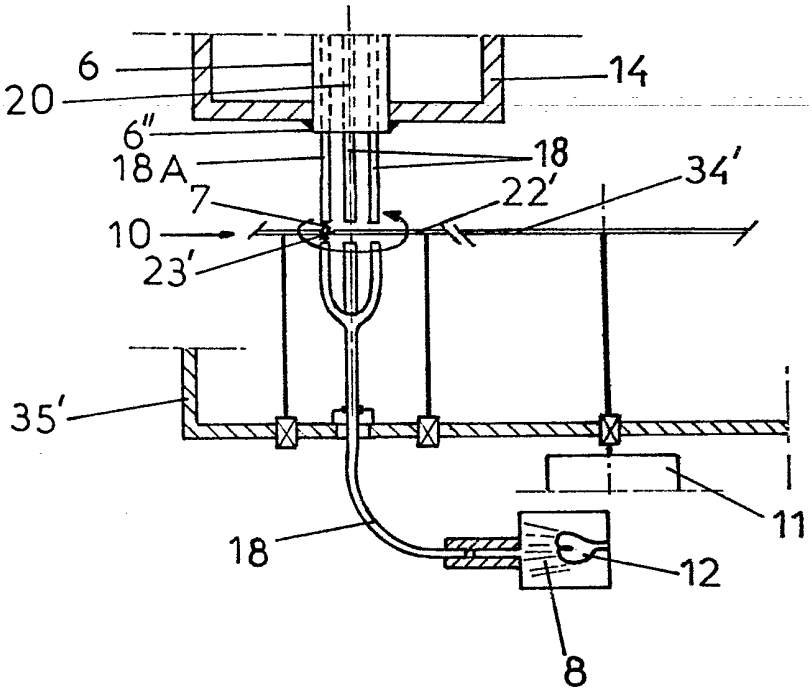

6
20
14
6"
18A
18
34'
7
22'
10
23'
35'
18
11
12
8

Fig. 8

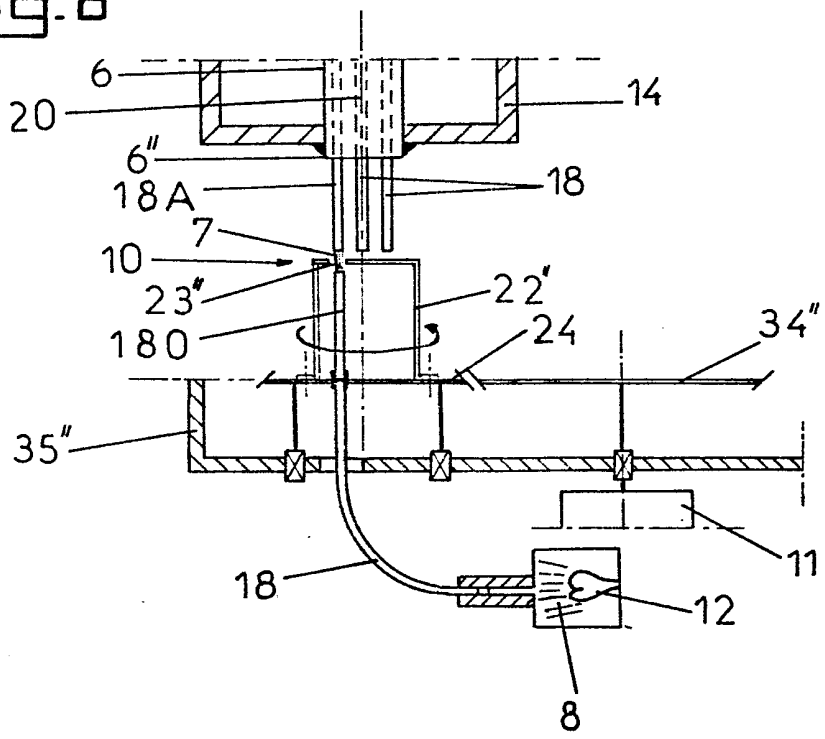
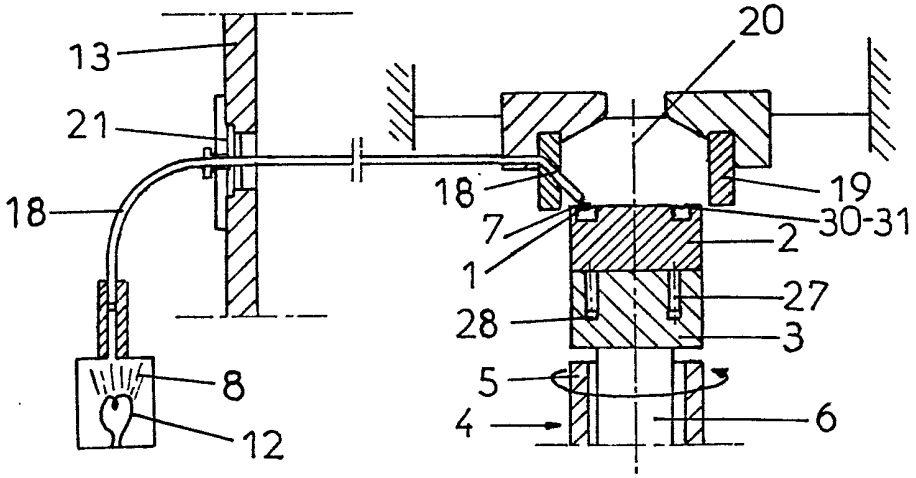

6
20
14
6''
18A
18
7
10
23''
22'
180
24
34''
35''
11
18
12
8

Fig. 9


13
20
21
18
19
7
30-31
2
1
27
28
3
8
5
12
4
6

2597260

Fig.10

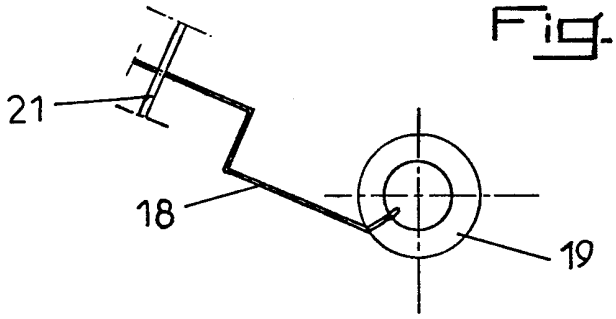


Fig.11

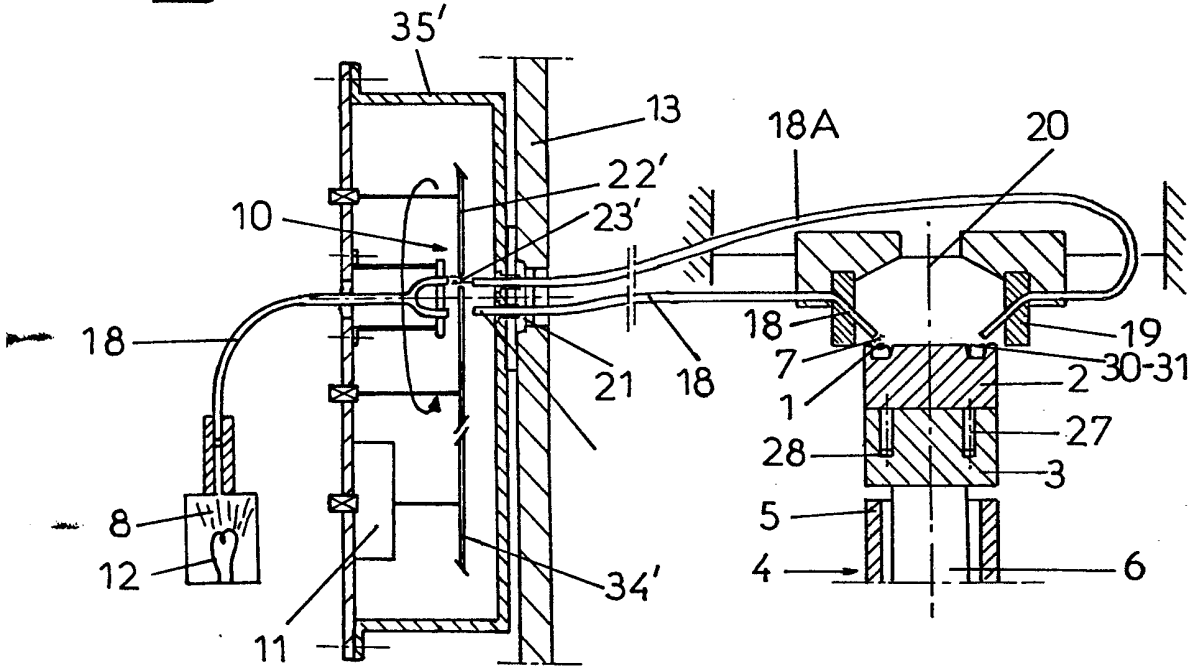


Fig.12

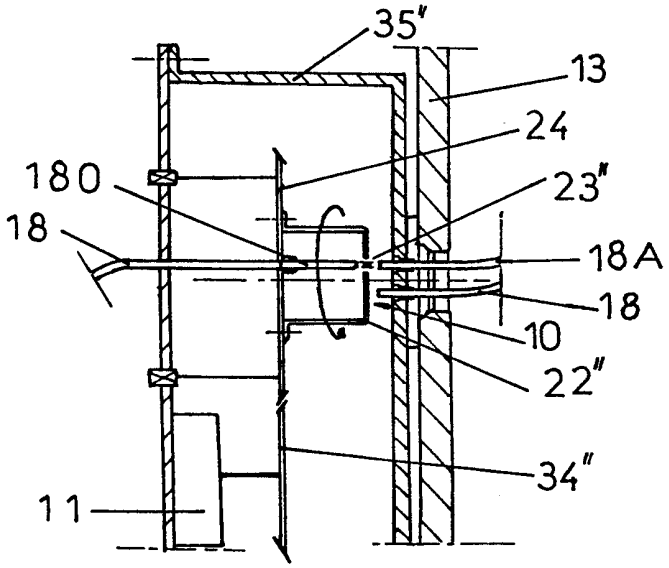


Fig.15

