

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 8 août 1984.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP1 « Brevets » n° 7 du 14 février 1986.

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : *Etablissement public dit : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) — FR.*

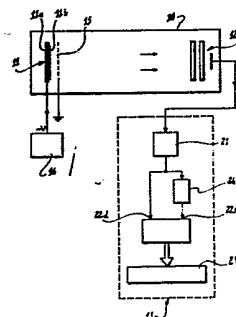
72 Inventeur(s) : Serge Della Negra et Yvon Le Beyec.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

54 Procédé de détermination de spectre de masse par temps de vol et spectromètre mettant en œuvre ce procédé.

57 Une source 11 comprenant une surface solide est soumise à l'action d'un champ électrique entre cette surface et une électrode 15, ce qui provoque l'émission simultanée d'électrons et d'ions négatifs par désorption spontanée; les électrons et ions négatifs sont reçus successivement par un détecteur 12 pour déterminer le spectre de masse en fonction des différences entre les instants de réception des électrons et des ions négatifs.



PROCEDE DE DETERMINATION DE SPECTRE DE MASSE PAR TEMPS DE VOL ET SPECTROMETRE METTANT EN OEUVRE CE PROCEDE.

La présente invention concerne la détermination de spectre de masse par temps de vol.

05 Dans un spectromètre de masse à temps de vol, des ions sont extraits d'une source contenant un produit à analyser et leur masse est déterminée par mesure de leur temps de vol jusqu'à un dispositif de détection.

10 La source d'ions est par exemple constituée par une surface solide d'où les ions sont libérés par désorption. Plusieurs techniques sont utilisées à cet effet. Ainsi, la surface solide peut être bombardée par des ions primaires accélérés par cyclotron ou être soumise à un rayonnement à haute énergie. Il est également bien connu de faire appel à une source radioactive  
15  $^{252}\text{Cf}$  qui émet deux fragments de fission en directions opposées, l'un étant dirigé vers la surface solide pour libérer des ions et l'autre vers une feuille métallique pour éjecter des électrons dont la détection fournit la référence de temps (signal de départ).

20 La présente invention a pour but de fournir un procédé permettant une détermination de spectre de masse par temps de vol dans des conditions beaucoup plus simples que celles régnant avec les procédés actuellement connus.

25 Ce but est atteint au moyen d'un procédé selon lequel, conformément à l'invention, une source comprenant une surface solide est soumise à l'action d'un champ électrique constant provoquant l'émission simultanée, d'une part, d'électrons et, d'autre part, d'ions négatifs libérés de ladite surface par désorption spontanée, et le spectre de masse est déterminé à  
30 partir des différences de temps de vol des électrons et des ions négatifs entre la source et un dispositif de détection.

La présente invention est basée sur la constatation que, d'une façon inattendue, l'application d'un champ électrique constant provoque l'émission corrélée dans le temps d'électrons et  
35 d'ions négatifs. La réception des électrons par le dispositif de

détection fournit alors la référence de temps pour la mesure des temps de vol des ions négatifs parvenant sur ce dispositif de détection. En plus de la simplicité de mise en oeuvre, le procédé selon l'invention présente l'avantage d'être non destructif vis à vis de la source d'ions.

05 La désorption spontanée ne nécessite pas de champ électrique d'intensité très élevée. A titre indicatif, un champ d'intensité constante comprise entre 1 et 3MV/m peut suffire.

10 La présente invention a aussi pour but de fournir un spectromètre de masse à temps de vol permettant la mise en oeuvre du procédé défini ci-avant.

Ce but est atteint grâce à un spectromètre comportant : une enceinte pouvant être reliée à une source de vide, des moyens de libérer par désorption des ions d'une source formée par une surface solide placée dans l'enceinte, un dispositif de détection 15 comprenant des moyens de détection d'ions issus de la source, et un dispositif de mesure pour déterminer le spectre de masse recherché à partir de grandeurs représentatives de temps de vol des ions entre la source et le dispositif de détection, 20 spectromètre dans lequel, conformément à l'invention, des moyens sont prévus pour établir un champ électrique constant entre la surface solide et une électrode en forme de grille placée devant cette surface afin de provoquer l'émission simultanée, d'une part, d'électrons et, d'autre part d'ions négatifs libérés de ladite 25 surface par désorption spontanée; et le dispositif de mesure comprend des moyens pour élaborer des grandeurs représentatives des intervalles de temps séparant la réception d'électrons et la réception d'ions négatifs par le dispositif de détection.

D'autres particularités du procédé et du spectromètre conformes à l'invention ressortiront à la lecture de la 30 description faite ci-après, à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue très schématique d'un mode de réalisation d'un spectromètre de masse à temps de vol conforme à 35 l'invention, et

- les figure 2A et 2B sont des spectres obtenus pour un même composé organique respectivement avec le procédé conforme à l'invention et avec un procédé de l'art antérieur.

05 Le spectromètre représenté sur la figure 1 comprend essentiellement un tube 10 connecté à une source de vide (non représentée) permettant d'établir un vide poussé, par exemple  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  Torr à l'intérieur du tube 10.

10 Une source d'ions 11 est disposée au voisinage d'une première extrémité, ou extrémité arrière, du tube 10, à l'intérieur de celui-ci. Dans l'exemple illustré, la source 11 est constituée par une feuille métallique mince 11a, en forme de disque plan, sur la face avant de laquelle est déposée une mince couche uniforme 11b d'un composé à analyser en masse, notamment un composé organique. La feuille 11a est par exemple une feuille  
15 d'aluminium d'épaisseur égale à 5 microns. Le composé à analyser est déposé sur la feuille 11a, par exemple par projection électrostatique, la masse de composé déposé étant par exemple de l'ordre de quelques microgrammes.

20 Au voisinage de sa deuxième extrémité, ou extrémité avant, le tube 10 renferme un dispositif de détection 12 qui est formé de détecteurs à galettes à micro-canaux et qui est relié à un dispositif de mesure 13 à l'extérieur du tube.

25 Selon une caractéristique essentielle de l'invention une émission simultanée d'électrons et d'ions négatifs à partir de la source 10 est provoquée en soumettant celle-ci à l'action d'un champ électrique constant. A cet effet, une électrode 15 en forme de grille est placée devant la feuille 11a, parallèlement à cette feuille et espacée de celle-ci, et une différence de potentiel est établie entre la feuille métallique 11a et la grille 15. Par  
30 exemple, la grille 15 est portée au potentiel de référence (masse) tandis qu'une tension négative constante  $V_-$  fournie par un générateur de tension 16 est appliquée à la feuille 11a au moyen d'un conducteur traversant la paroi du tube 10.

35 Les électrons et ions négatifs émis sous l'action du champ électrique sont accélérés par celui-ci et "volent" jusqu'au

dispositif de détection 12 en passant à travers l'électrode 15 qui est formée de préférence par une grille très fine avec un taux de transparence élevé (par exemple 90%).

05 Les électrons et les ions sont émis simultanément et reçus successivement dans l'ordre de masse croissante. A chaque électron ou ion reçu, le dispositif de détection 12 produit un signal électrique  $s_d$  qui est appliqué au dispositif de mesure 13. Puisqu'il y a corrélation temporelle entre émission des électrons et émission des ions, et que le temps de vol d'un électron est  
10 connu, la réception d'un électron par le dispositif de détection peut être utilisée comme référence de temps pour la mesure des temps de vol des ions négatifs reçus ensuite.

Le dispositif de mesure 13 comprend un circuit discriminateur de fraction constante 21, un convertisseur temps-  
15 numérique 22 et un circuit d'acquisition de données 23.

Le circuit 21 transforme chaque signal  $s_d$  en une impulsion calibrée à un niveau compatible avec les circuits utilisés en aval. Un tel circuit discriminateur de fraction constante est connu en soi; on pourra notamment utiliser le circuit  
20 commercialisé sous la référence 7174 par la société française ENERTEC (SCHLUMBERGER).

La sortie du circuit 21 est, d'une part, reliée directement à une entrée de commande de démarrage 22d du convertisseur temps-numérique 22 et, d'autre part, reliée par un  
25 circuit à retard constant 24 à une entrée 22s de commande d'arrêt de ce même convertisseur. Pour le convertisseur 22, on pourra utiliser par exemple le circuit dont le principe est décrit par E. Festa et R. Sellem dans la publication des Etats-Unis d'Amérique "Nuclear Instruments and Methods" n° 188 (1981) page 99. Après  
30 avoir reçu un signal de départ, un tel convertisseur peut accepter, dans un intervalle de temps limité prédéterminé (par exemple 16 ou 32 microsecondes) plusieurs signaux d'arrêt (par exemple 32) et fournit, en réponse à chaque signal d'arrêt, un mot numérique représentant le temps écoulé entre la réception du  
35 signal de départ et la réception de ce signal d'arrêt. Ces mots

numériques sont enregistrés par l'intermédiaire du circuit 23 d'acquisition de données branché en sortie du convertisseur 22.

Un cycle de fonctionnement du convertisseur 22 est, pratiquement dans tous les cas, déclenché en réponse à la  
05 réception d'un électron. Le même signal, retardé par le circuit 24 fournit un premier résultat de comptage, ce qui permet, d'une part, une visualisation et une comptabilisation des électrons reçus et, d'autre part de disposer d'une référence précise pour la mesure des temps de réception des ions négatifs puisque les  
10 signaux correspondants sont acheminés également vers l'entrée de commande d'arrêt 22s à travers le circuit à retard 24.

Les résultats ou comptes obtenus aux mêmes instants relatifs de cycles successifs de fonctionnement du convertisseur 22, au cours d'une période d'observation, sont cumulés pour  
15 fournir le spectre de masse recherché. A titre indicatif, la durée d'une période d'observation est de quelques minutes.

La figure 2A montre le spectre de masse du composé organique valine (de poids moléculaire 117) obtenu au moyen d'un spectromètre tel que celui de la figure 1, le tube 10 ayant une  
20 longueur de 0,3m et un diamètre de 0,1m. Une tension de -9kV était appliquée à la feuille 11a, la grille 15 étant distante de celle-ci de 5mm.

Le premier pic sur la figure 2A est produit par la réception des électrons retardée par le circuit 24. Ce premier pic  
25 fournit une origine décalée pour la mesure des temps de vol, et son intégrale donne le nombre total d'électrons  $ne^-$  qui ont engendré un signal de démarrage. Un rendement de désorption pour un ion négatif de masse  $n$  peut être défini comme étant le rapport entre le nombre de comptes dans le pic de masse  $m$  et le nombre  
30  $ne^-$ . Pour l'ion négatif valine $^-$  ( $m = 116^-$ ), le rendement de désorption spontanée ainsi calculé est de 1% dans cet exemple.

A titre de comparaison, la figure 2B montre le spectre de masse du même composé obtenu au moyen d'un spectromètre dans  
35 lequel une source radioactive classique de  $^{252}\text{Cf}$  est utilisée

pour libérer les ions par désorption. On notera que le spectre obtenu avec le spectromètre selon l'invention se distingue de celui de la figure 2B par la présence de pics plus marqués pour les masses correspondant à  $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $O^-$  et  $OH^-$ .

05 Bien que l'on ait décrit ci-avant un exemple de mise en oeuvre de l'invention pour l'obtention d'un spectre d'un composé organique de poids moléculaire relativement peu élevé, il est à noter que des ions moléculaires de masses allant de 2000 à 3000 ont été observés par cette technique de désorption spontanée.

10 Par ailleurs, l'invention n'est bien sur pas limitée à la détermination de spectres de masse de composés organiques. Des mesures peuvent être effectuées par exemple sur des sources métalliques constituées directement d'une feuille du métal ou alliage à examiner portée au potentiel désiré.

15 L'intensité du champ électrique à établir pour réaliser la désorption spontanée d'ions négatifs simultanément avec l'émission d'électrons est dans une certaine mesure choisie en fonction de la nature du dépôt moléculaire 11b et des performances du dispositif de mesure. En effet, l'émission commence lorsque  
20 l'intensité du champ électrique dépasse un certain seuil. Par ailleurs, comme l'émission augmente lorsque l'intensité du champ croît, le nombre d'électrons peut devenir tel que la capacité d'acquisition du dispositif de mesure est saturée et une partie des événements est perdue pour des valeurs d'intensité dépassant  
25 un certain seuil.

Dans le cas de l'exemple de mise en oeuvre de l'invention décrit plus haut, avec un espace de 5 mm entre la feuille 11a et l'électrode 15, il a été noté que l'émission commence lorsque la tension appliquée à la feuille 11a devient, en valeur absolue,  
30 supérieure à 3 ou 4 kV. Pour une valeur de 10 kV sur 5 mm, le nombre d'électrons comptés en une seconde est inférieur à 10.000. A la valeur de 15 kV sur 5 mm, le nombre d'électrons est devenu tel que la capacité d'acquisition du dispositif de mesure utilisé dans cet exemple est saturée.

35 D'une façon générale, une valeur de champ comprise entre 1

et 3 MV/m semble devoir convenir, l'adaptation de cette valeur étant effectuée selon la nature du dépôt moléculaire. On remarquera que cette valeur reste très inférieure aux niveaux qui sont utilisés pour réaliser une désorption par effet de champ violent dans des spectromètres de masse de type magnétique. De plus, dans le cas de la présente invention, le champ électrique modéré est appliqué pendant toute la durée de l'observation et l'instant de son application ne constitue pas une référence de temps.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de détermination de spectre de masse par temps  
de vol,  
caractérisé en ce qu'une source comprenant une surface solide est  
05 soumise à l'action d'un champ électrique constant provoquant  
l'émission simultanée, d'une part, d'électrons et, d'autre part,  
d'ions négatifs libérés de ladite surface par désorption  
spontanée, et le spectre de masse est déterminé à partir des  
différences de temps de vol des électrons et des ions négatifs  
10 entre la source et un dispositif de détection.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
le champ électrique est produit par établissement d'une différence  
de potentiel entre la surface solide et une électrode en forme de  
grille parallèle à celle-ci.
- 15 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et  
2, caractérisé en ce que l'intensité du champ électrique est  
comprise entre 1 et 3MV/m.
4. Spectromètre de masse à temps de vol, comportant une  
enceinte (10) pouvant être reliée à une source de vide, des moyens  
20 de libérer par désorption des ions d'une source (11) formée par  
une surface solide placée dans l'enceinte, un dispositif de  
détection (12) comprenant des moyens de détection d'ions issus de  
la source, et un dispositif de mesure (13) pour déterminer le  
spectre de masse recherché à partir de grandeurs représentatives  
25 de temps de vol des ions entre la source et le dispositif de  
détection,  
caractérisé en ce que des moyens (16) sont prévus pour établir un  
champ électrique constant entre la surface solide et une électrode  
(15) en forme de grille placée devant cette surface afin de  
30 provoquer l'émission simultanée, d'une part, d'électrons et,  
d'autre part d'ions négatifs libérés de ladite surface par  
désorption spontanée; et le dispositif de mesure (13) comprend des  
moyens (21,22) pour élaborer des grandeurs représentatives des  
intervalles de temps séparant la réception d'électrons et la  
35 réception d'ions négatifs par le dispositif de détection (12).

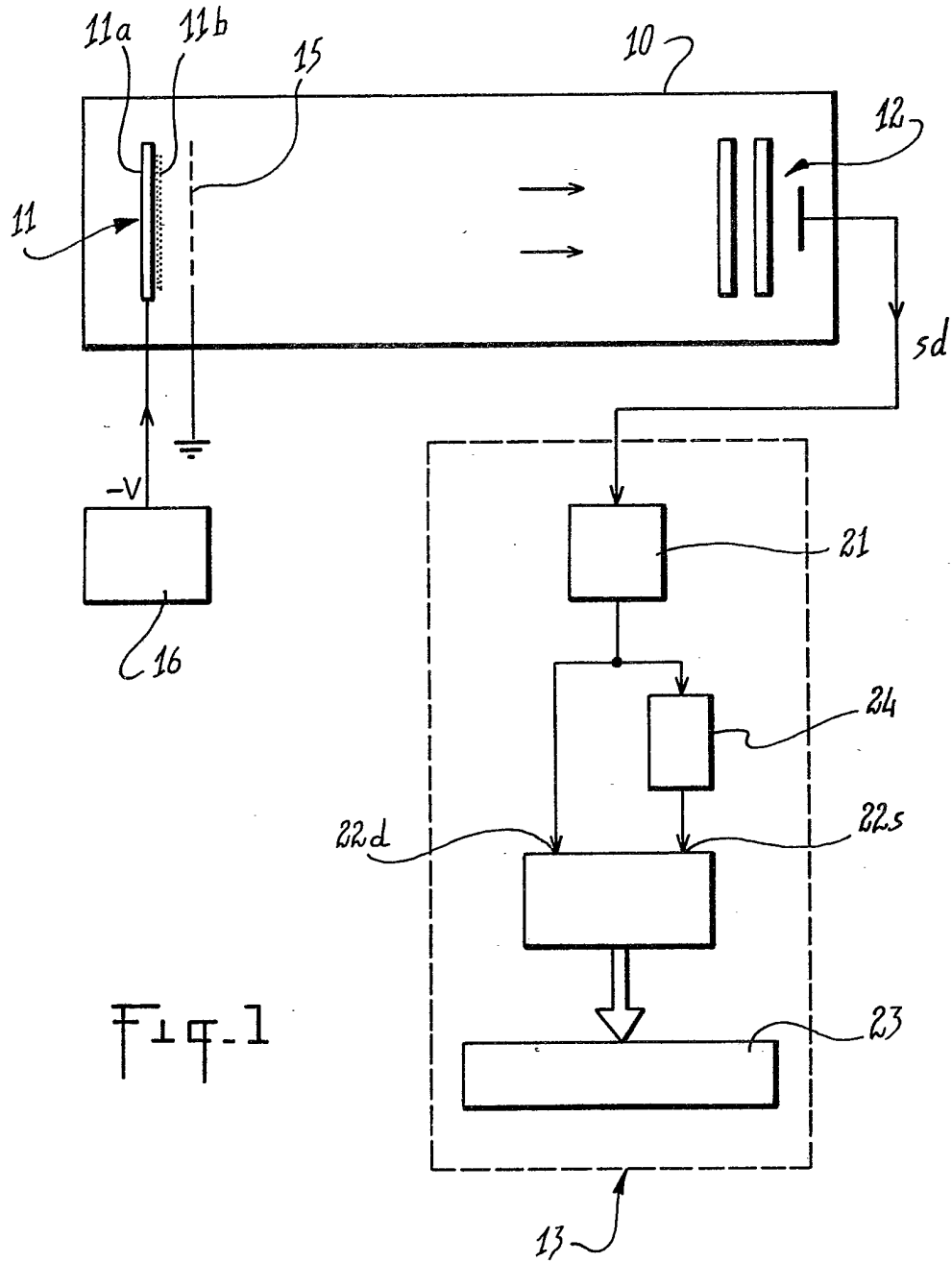


Fig. 1

