

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 200 645
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:
12.07.89

(51)

Int. Cl.4: **H 01 J 49/04**

(21)

Numéro de dépôt: **86400902.2**

(22)

Date de dépôt: **24.04.86**

(54)

Procédé et dispositif d'introduction d'échantillons pour spectromètre de masse.

(30)

Priorité: **24.04.85 FR 8506257**

(43)

Date de publication de la demande:
05.11.86 Bulletin 86/45

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
12.07.89 Bulletin 89/28

(84)

Etats contractants désignés:
DE GB

(56)

Documents cités:
EP-A-0 083 472
FR-A-1 132 049
US-A-3 888 107

REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, vol. 55,
no. 7, juillet 1984, pages 1160,1161, Am. Inst. of
Physics, New York, US; S. HALAS et al.: "Device
for rapid transfer of condensable gases into a
capillary"

(73)

Titulaire: **COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES
NUCLEAIRES (COGEMA)**, 2, rue Paul Dautier
B.P. 4, F-78141 Velizy- Villacoublay (FR)

(72)

Inventeur: **Boyer, Robert**, Rt du Val des Nymphes
La Garde Adhemar, F-26700 Pierrelatte (FR)
Inventeur: **Journoux, Jean- Pierre**, Quartier de la
Riaillhe, F-89920 Pionlenc (FR)
Inventeur: **Duval, Claude**, Quartier Chante Perdrix,
F-26130 St. Paul Trois Chateaux (FR)

(74)

Mandataire: **Fort, Jacques**, CABINET
PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam, F-75009 Paris
(FR)

EP 0 200 645 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne le domaine de l'analyse d'échantillons par spectrométrie de masse et elle a plus particulièrement pour objet les procédés et dispositifs permettant d'introduire, dans le spectromètre, un Microdébit d'échantillon dont les ions sont soumis à analyse.

Elle trouve une application particulièrement importante dans le domaine de l'analyse isotopique, qui doit souvent être effectuée sur des échantillons de petite taille, par exemple parce que ces échantillons sont fortement radioactifs ou particulièrement précieux.

A l'heure actuelle, les spectromètres de masse utilisent soit une source d'ions thermo-ionique, soit une source d'ions à bombardement électronique d'un flux gazeux.

La première solution a l'avantage de permettre d'utiliser des échantillons de masse très faible, fréquemment comprise entre 0.1 et 10 microgrammes. L'échantillon est déposé, habituellement sous forme liquide, sur un ruban en métal réfractaire. Par évaporation du liquide, on obtient un dépôt solide. Le ruban est placé dans la source d'ions de l'appareil, puis porté à haute température (2600°C par exemple) par effet Joule. L'échantillon émet alors des molécules neutres et des ions. Ces derniers, accélérés et focalisés sous forme d'un faisceau de particules, sont soumis à l'analyse.

Si cette technique a l'avantage de permettre l'utilisation de très faibles quantités d'échantillons, elle a en contrepartie de nombreux inconvénients. L'intensité des courants ioniques obtenue au collecteur du spectromètre est faible elle implique, dans la pratique, qu'il soit possible de mesurer des courants aussi faibles que 10^{-17} ampères, ce qui exige des multiplicateurs. L'émission d'ions par thermo-ionisation est mal connue, sa stabilité et son évolution dans le temps ne sont pas toujours parfaitement maîtrisées. Il est nécessaire de tenir compte d'effets de fractionnement isotopique ou de discrimination de masse par des corrections, établies généralement en étalonnant l'appareil avec des produits connus. On ne peut obtenir des mesures stables et reproductibles qu'en contrôlant avec précision la pureté de l'échantillon, son mode de préparation et de dépôt, la pureté du réfractaire constituant le support, les dégazages, la vitesse de montée en température.

Toutes ces limitations se traduisent par le fait qu'on ne peut espérer dépasser une précision de l'ordre du millièème lorsque les rapports isotopiques dans l'échantillon sont de l'ordre de 1/200, ce qui est courant dans le domaine nucléaire.

Au surplus, un spectromètre de masse utilisant une source thermo-ionique n'est pas utilisable pour conduire des analyses de composition chimique et peut très difficilement être connecté en ligne sur une ligne de séparation ou de traitement.

Une partie des inconvénients énumérés ci-dessus des sources thermo-ioniques est écartée

dans les sources à bombardement électronique, qui sont d'application beaucoup plus large puisqu'elles permettent des analyses chimiques aussi bien qu'isotopiques, mais impliquent que l'échantillon à analyser soit gazeux ou facilement vaporisable.

Le procédé habituel consiste à introduire l'échantillon à partir d'un récipient étanche par des canalisations et des vannes à microfuite laissant passer un débit gazeux bien déterminé et très faible pour ne pas altérer la très basse pression qui doit régner dans l'analyseur du spectromètre. Les molécules de gaz ou de vapeur qui passent à très faible débit sont soumises à l'action d'un faisceau d'électrons d'énergie déterminée qui ionise le gaz pour donner naissance à des ions soumis à l'analyse.

L'intensité des courants ioniques obtenue est habituellement de l'ordre de 10^{-9} A, c'est-à-dire beaucoup plus élevée que dans les spectromètres à thermoionisation, ce qui simplifie la mesure.

Comme il n'est pas nécessaire de "casser le vide" dans la source pour introduire l'échantillon, contrairement à ce qui se passe dans le cas d'une source thermo-ionique et que la durée avant stabilisation est plus courte, le temps nécessaire à l'obtention d'un résultat est globalement réduit dans un facteur de l'ordre de 4, ce qui rend l'appareil utilisable en ligne.

En contrepartie des avantages mentionnés ci-dessus, les sources à bombardement électronique présentent des inconvénients qui les rendent difficilement utilisables dans certains cas.

En particulier, il est nécessaire de disposer d'échantillons de taille plus importante que dans le premier cas et de les manipuler. On ne sait en effet pas concevoir des bouteilles à échantillons, des volumes de transfert et des vannes ayant des capacités internes inférieures à quelques centimètres cubes au total. De plus, l'interaction des molécules gazeuses avec les parois qui les contiennent fait apparaître des phénomènes de mémoire qui influencent les résultats des mesures et obligent à tenir compte de facteurs correctifs, déterminés à partir d'étalons consommables.

En d'autres termes, les mesures effectuées à l'aide d'un spectromètre utilisant une source d'ions par bombardement électronique sont en règle générale des mesures différentielles, qui garantissent une grande précision, typiquement 50 à 100 fois plus élevée qu'avec une source à thermo-ionisation.

On voit que chacune des solutions connues présente des inconvénients qui la rendent impropre à un certain nombre d'applications. En particulier, les sources d'ions utilisant l'ionisation d'un débit moléculaire faible exigent des volumes importants d'échantillons, ce qui représente une contrainte grave ou même rédhibitoire dans certains cas.

On connaît également (FR-A-1 132 049) un procédé d'introduction d'échantillons sous forme gazeuse dans la source d'ionisation d'un spec-

tromètre de masse, suivant lequel on chauffe l'échantillon pour porter son écoulement à l'état gazeux vers la source. Cette solution exige des échantillons de volume important et ne permet pas de commander de façon précise l'alimentation de la source. Elle implique au surplus que l'échantillon à analyser soit facilement vaporisable.

Il est également connu (EP-A-0 083 472) de prévoir un piège froid pour condenser un échantillon gazeux et le relâcher ultérieurement à travers une vanne (12). Ce piège n'a pour fonction que de stocker temporairement un volume gazeux déterminé d'échantillon et de permettre l'extraction des gaz non condensables. Il n'est pas prévu d'accumuler et de stocker des composés gazeux d'un micro-échantillon au fur et à mesure de leur formation.

Enfin, le document US-A-3 888 107 décrit une cellule d'analyse thermique utilisant un gaz réactif dont la nécessité découle des exigences de la méthode d'analyse utilisée.

La présente invention vise à fournir un procédé et un dispositif d'alimentation pour spectromètre de masse, utilisant la technique de ionisation d'un très faible débit, typiquement à l'aide d'un faisceau d'électrons, mais répondant mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique, notamment en ce qu'ils autorisent la mise en oeuvre d'échantillons de très faible masse.

Dans ce but, l'invention propose un procédé d'introduction de micro-échantillons conforme à la partie caractérisante de la revendication 1 et un dispositif permettant de mettre en oeuvre ce procédé, conforme à la partie caractérisante de la revendication 2.

On voit que ce dispositif conserve à l'appareil tous les avantages de l'utilisation d'une source à bombardement électronique il permet de travailler avec des faisceaux d'ions relativement intenses, ce qui simplifie leur mesure il évite de casser le vide dans la source pour introduire l'échantillon il n'est pas nécessaire de disposer de récipients étanches pour manipuler les échantillons et les relier au dispositif.

Et, comparé au dispositif classique pour spectromètre à bombardement électronique, le dispositif proposé présente de nombreux avantages: la taille des échantillons à analyser est réduite à quelques microgrammes; il n'est pas nécessaire de disposer de récipients étanches pour manipuler les échantillons et les introduire dans le dispositif la consommation d'étalons ou produits de référence peut être réduite à l'ordre de grandeur de celle des échantillons, dont la préparation est simple et rapide.

Au surplus, on peut aisément placer plusieurs dispositifs à l'entrée de la source d'ions à bombardement électronique d'un spectromètre, ce qui autorise des comparaisons faciles d'échantillons entre eux ou avec un étalon. De plus, un dispositif permettant l'admission d'un gaz de référence contenu dans une bouteille étanche peut être prévu pour le comparer au gaz

échantillon issu du tube de sublimation.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit d'un dispositif qui en constitue un mode particulier d'exécution donné à titre d'exemple non limitatif.

La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels:

- la figure 1 est un schéma de principe du dispositif,

- la figure 2 montre un dispositif particulier suivant l'invention, en coupe suivant un plan passant par son axe.

Le dispositif montré en Figures 1 et 2 peut être regardé comme comportant un réacteur 10 dont l'élément essentiel est un microfour à température réglable, un passage 12 suffisamment étranglé pour que l'écoulement y intervienne sous forme de débit moléculaire, et un micro-sublimeur 14. Le microsublimeur est relié, par l'intermédiaire d'une vanne 16, à la source d'ions 18 du spectromètre, qui peut être de l'un quelconque des types permettant d'ioniser un faible débit de gaz qui le pénètre. En règle générale, cette source effectuera l'ionisation par bombardement électronique.

Le réacteur 10 dont le schéma de principe est montré en figure 1 comporte une enceinte, généralement cylindrique, dans l'axe de laquelle est placé le microfour proprement dit 20 constitué par un tube en métal capable de supporter des hautes températures, par exemple en nickel, nichrome ou "monel". Des moyens sont prévus pour chauffer le four par effet Joule. Sur la figure 1, ces moyens sont représentés sous forme d'une source électrique 22 reliée à une extrémité du tube dont l'autre est à la masse. Une autre solution consiste à bobiner une résistance électrique chauffante autour du tube 20. Ce tube peut porter un capteur de température 24 relié à un circuit 26 de régulation de température par modulation de la puissance électrique fournie par la source 22.

Un porte-échantillon 28 est prévu pour permettre d'introduire une quantité très faible d'échantillons, sous forme d'un dépôt sur une aiguille ou un fil. La tête de ce porte-échantillon sera prévue pour obturer de façon étanche le microfour.

Une des extrémités du tube 20 formant microfour est reliée, par une vanne 30, à une source de vide 32 (pompe primaire mécanique par exemple) et à une source 34 de réactif, de nature telle qu'il donne naissance avec l'échantillon à un composé gazeux ou volatil. Les sources 32 et 34 sont munies chacune d'une vanne d'arrêt 36 et 38. En règle générale, les vannes 30 et 38 au moins doivent être en un matériau résistant aux gaz très corrosifs, étant donné qu'on s'en servira fréquemment amené à utiliser des espèces chimiques très réactives, telles que le fluor. La vanne 30 doit au surplus être rigoureusement étanche.

Le passage étranglé 12 peut présenter une section de passage fixe. On peut dans ce cas

utiliser un diaphragme ou un conduit capillaire. Elle peut également être ajustable et formée par une vanne à microfuite de type classique ou une vanne piézo-électrique, dont l'ouverture est provoquée par la déformation d'un cristal piézo-électrique sous l'action d'un champ électrique. Mais, dans tous les cas, le passage doit interdire toute entrée d'air ambiant et il doit offrir une section de passage ayant un diamètre suffisamment faible (typiquement quelques microns) pour que le débit gazeux entre le réacteur 10 et le tube de microsublimation maintenu à basse pression soit en régime moléculaire. On sait que dans ce régime le libre parcours des molécules gazeuses est supérieur aux dimensions transversales du passage.

Le microsublimateur 14 sera généralement constitué par un tube 40 de faible diamètre, dont une extrémité est reliée de façon étanche au passage 12 et l'autre extrémité est reliée, par l'intermédiaire de la vanne 16, à la source d'ions 18. Ce tube est muni de moyens de refroidissement à température cryogénique. Ces moyens sont représentés sur la figure 1 sous forme d'une enceinte 42 munie d'une entrée et d'une sortie de fluide à très basse température. Une autre solution consiste à placer le tube dans le circuit d'un cryogénérateur. Pour permettre de régler la température du tube 40, des moyens de chauffage réglables lui sont associés. Dans le cas de la figure 1, ces moyens sont constitués par une résistance chauffante 44 bobinée autour du tube 40 et alimentée par un générateur électrique 46 de puissance réglable. Une sonde de température pourra être placée sur le tube 40 pour réguler, par l'intermédiaire d'un circuit similaire au circuit 26, la température du tube à une valeur réglable. Cette température peut également être asservie à une valeur de référence par l'intensité des faisceaux d'ions reçus aux collecteurs du spectromètre de masse.

Pour ce faire, un signal est prélevé sur l'amplificateur de mesure du courant d'ions. Celui-ci est comparé en permanence à une référence représentant la température choisie, cette référence pouvant être elle-même programmée à l'aide d'un ordinateur. On obtient donc une tension qui est convertie en impulsions calibrées donnant des quantités d'énergie alimentant les systèmes de chauffage du tube 40.

A chaque diminution du signal de mesure, une impulsion en quantité d'énergie correspondante est appliquée au chauffage régulant ainsi la quantité de produit introduit vers la source du spectromètre de masse. Dans la pratique, on sera amené à porter le tube à une température qui peut varier entre quelques °K et quelques centaines de °K.

Une vanne 46a, en parallèle avec la vanne 16, permet de relier la sortie du tube 40 à une pompe à vide.

Un raccord supplémentaire muni d'une vanne 47 (ou plusieurs) peut être prévu pour raccorder la source d'ions à une alimentation en gaz de référence et/ou à un autre dispositif similaire à

celui qui vient d'être décrit.

Dans le mode particulier de réalisation montré en figure 2, les éléments 10, 12 et 14 de la figure 1 sont regroupés pour constituer un ensemble monobloc en plusieurs pièces assemblées, par exemple par soudage.

Sur la figure 2, où les organes correspondant à ceux de la figure 1 sont désignés par le même numéro de référence, le réacteur est délimité par deux embouts 48 et 50 et une virole cylindrique dans l'axe de laquelle est placé le tube 20, de quelques millimètres de diamètre intérieur, formant le microfour. L'extrémité aval de ce tube est mise à la masse par l'intermédiaire de l'embout 50. L'extrémité amont, isolée de la masse par un pion 52, est reliée à la source électrique de chauffage par l'intermédiaire d'une patte 54 qui traverse la virole de façon étanche. Le porte-échantillon 28 comporte une tête vissable dans l'embout 48, l'étanchéité étant assurée par un joint 58. Une vis de blocage 60 prévue dans la tête permet de retenir un fil ou une aiguille 62 de support d'échantillon sec. Un canal 64 ménagé dans l'embout 48 permet de raccorder le tube 20 à une vanne 30 d'admission de réactif (agent fluorant gazeux en général) ou à une pompe à vide.

Dans l'embout 50 est usiné un siège 66 destiné à recevoir la vanne à micro-fuite (non représentée) constituant le passage 12 vers le microsublimateur 14. Ce dernier a une constitution très comparable à celle du réacteur 10, si ce n'est que la virole est munie de raccords 68 et 70 d'entrée et de sortie de fluide cryogénique. Le tube 40 de microsublimation est relié, par l'intermédiaire d'un pion isolant 72, à l'embout 50 et son extrémité aval est soudée à un embout 74 pourvu d'un siège destiné à la vanne 46a (non représentée).

Enfin, cet embout comprend un prolongement tubulaire 76 destiné à être raccordé à la vanne 16.

A titre de simple exemple de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, on décrira maintenant l'introduction d'échantillons en vue de l'analyse isotopique de l'uranium.

Le dispositif utilisé est du genre montré en figure 2.

L'échantillon doit d'abord être reporté sur le porte-échantillon 28. Sur le fil 62, qui a par exemple 0,8 mm de diamètre et 7 cm de long, on dépose, à l'aide d'une micro-pipette, quelques gouttes de nitrate d'uranyle contenant au total par exemple 10 microgrammes d'uranium à analyser.

Pour transformer ce dépôt en phase solide, on pose le fil entre deux contacts électriques et on fait circuler un courant de chauffage par effet Joule. Le nitrate d'uranyle se transforme en un dépôt de UO_3 , puis U_3O_8 lorsque la température dépasse 350°C.

Le fil recouvert du dépôt est mis en place dans le porte-échantillon 28 et ce dernier fixé sur l'embout 48. Le tube 20 est mis sous vide par pompage jusqu'à une pression de l'ordre de 0,133 Pa (10^{-3} torr). Puis on chauffe le tube 20, par

passage de courant. jusqu'à une température d'environ 400°C pour éliminer la vapeur d'eau résiduelle.

On amène alors la température du tube de microsublimation 40 à celle de l'azote liquide par circulation de cet azote autour du tube 40, du raccord 68 au raccord 70 par la circulation d'un gaz caloporteur (hélium par exemple) amené à la température de l'azote liquide.

On peut alors passer à la première phase de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, constituée par le piégeage de produits gazeux dans le micro-sublimateur 14.

Pour cela, on envoie un débit calibré de fluor très pur dans le tube 20, à travers les vannes 38 et 30. Les produits de la réaction (UF_6 et O_2) s'échappent à très faible débit à travers la vanne 12 et sont piégés dans le tube 40, en se répartissant suivant la température de solidification.

Une fois le piégeage achevé, la vanne 12 est fermée. La vanne de pompage 46a est ouverte, et l'on chauffe très progressivement le tube 40 par passage d'un courant électrique. L'oxygène se sublime et il est évacué par la pompe à vide, à travers la vanne 46a.

Lorsque la température augmente au-delà du point de sublimation de l'oxygène et atteint le point de sublimation de l'hexafluorure, on peut passer à l'alimentation de la source d'ions.

Pour cela, on ferme la vanne 46 et on ouvre la vanne 16. Le chauffage est réalisé avec une programmation en température telle que, dès que le débit d'hexafluorure atteint une valeur prédéterminée (c'est-à-dire lorsqu'on atteint la valeur de consigne de l'intensité du faisceau d'ions dans le spectromètre), on asservit la température, de façon que le débit, mesuré par des moyens non représentés, reste constant jusqu'à épuisement de la masse d'hexafluorure d'uranium piégé. Dans la pratique, avec un débit de 10^{13} molécules par seconde, la durée d'épuisement est d'environ 30 minutes lorsqu'on a déposé 10 microgrammes d'uranium sur le fil 62.

Toute cette durée est disponible pour effectuer les mesures de rapports isotopiques, qu'on peut ensuite comparer à celles d'un hexafluorure d'uranium étalon, admis au spectromètre à travers la vanne 47.

Une autre solution consiste à utiliser deux dispositifs du genre montré en figure 2. L'un d'eux reçoit un fil portant un dépôt dont le rapport isotopique est à mesurer, l'autre un dépôt d' U_3O_8 de composition isotopique connue.

On voit que, quel que soit le mode de réalisation utilisé, on obtient tout à la fois la haute précision et la rapidité de mesure d'une source à gaz et la faible masse d'échantillon en jeu d'un spectromètre à thermo-ionisation.

Cette très faible masse autorise en particulier l'emploi d'un dispositif suivant l'invention pour l'analyse des combustibles irradiés contenant ces isotopes du plutonium, l'analyse étant alors conduite sur PuF_6 formé par fluoration de PuO_2 .

L'invention ne se limite cependant pas à ces modes particuliers de réalisation. Elle est appli-

cable chaque fois qu'est disponible une réaction donnant un composé gazeux de l'échantillon. Par exemple, la méthode est applicable au cas du carbone, qui peut être fluoré pour donner CF_4 , ce qui est particulièrement intéressant pour l'analyse isotopique $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ utilisée en datation.

Revendications

1. Procédé d'introduction de micro-échantillons sous forme gazeuse dans la source d'ionisation d'un spectromètre de masse, procédé suivant lequel on chauffe l'échantillon pour provoquer son écoulement à l'état gazeux vers la source,

caractérisé en ce que:

on dépose le micro-échantillon sur un support en forme d'aiguille ou de fil (62),

on transforme le micro-échantillon placé sur son support en composé gazeux par chauffage dans une atmosphère d'un gaz réactif dans un espace à partir duquel on organise un écoulement en régime de débit moléculaire du composé et du gaz réactif vers un tube de sublimation dont on maintient la paroi (40) à température suffisamment basse pour piéger le composé gazeux, et le réactif,

on sublime sélectivement le composé gazeux par chauffage progressif du tube de sublimation, et

on effectue une régulation du débit de sortie du composé gazeux par commande de la température de ladite paroi en mettant le tube en communication avec la source d'ionisation.

2. Dispositif d'introduction de microéchantillons dans la source d'ionisation (18) d'un spectromètre de masse, comprenant des moyens de chauffage (20, 22, 26) du micro-échantillon et un passage étranglé et calibré (12) d'écoulement des produits gazeux du chauffage,

caractérisé en ce qu'il comprend un réacteur (10) muni de moyens de réception d'un porte-échantillon en forme d'aiguille (62), destiné à recevoir un dépôt du micro-échantillon, desdits moyens de chauffage du microéchantillon, de moyens de liaison avec une source de vide (32) et de moyens (38, 30) d'amenée d'un débit réglable de réactif de transformation du micro-échantillon en lesdits composés gazeux qui s'écoulent à partir du réacteur, et un tube de sublimation (40) relié, d'une part, au passage (12), d'autre part, à la source d'ions (18) du spectromètre par l'intermédiaire d'une vanne (16) et moyens (46a) de liaison avec une source de vide, ledit tube étant disposé dans une enceinte (42) de circulation d'un fluide cryogénique et muni de moyens de chauffage permettant de réguler le débit de sortie vers la source d'ions.

3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que le réacteur comporte un tube (20) destiné à recevoir le support de micro-échantillon et muni de moyens de chauffage programmés par effet Joule.

4. Dispositif selon la revendication 2 ou 3,

caractérisé en ce que le passage étranglé (12) et calibré a des dimensions telles que l'écoulement y soit moléculaire.

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que le passage est constitué par un diaphragme percé d'un orifice calibré, un capillaire ou une vanne à micro-fuite.

6. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que le réacteur (10) et le tube de sublimation (40) sont munis de sondes de température (24) reliées à des circuits de régulation (26) des moyens de chauffage (22).

7. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que le tube (20) du réacteur et le tube de sublimation (40) sont disposés coaxialement et en alignement.

8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que le fluide cryogénique est constitué d'hélium gazeux maintenu à la température de l'azote liquide.

Patentansprüche

1. Einlaßverfahren für gasförmige Mikroproben in die Ionisationsquelle eines Massenspektrometers gemäß welchem Verfahren man die Probe aufheizt, um ihre Strömung in gasförmigem Zustand in Richtung auf die Quelle zu bewirken, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mikroprobe auf einem Träger in Form einer Nadel oder eines Fadens (62) anordnet, man die auf ihrem Träger platzierte Mikroprobe in eine gasförmige Zusammensetzung transformiert durch Heizen in einer Atmosphäre eines Reagenzgases in einem Raum von wo an man eine Strömung im Bereich der molekularen Ausbeute der Zusammensetzung und des Reagenzgases in Richtung auf ein Sublimationsrohr organisiert, dessen Wand (40) man auf einer Temperatur hält, die ausreichend niedrig ist, um die gasförmige Zusammensetzung und das Reagenz aufzufangen, man selektiv die gasförmige Zusammensetzung durch progressives Heizen des Sublimationsrohres sublimiert und man eine Regelung der Ausgangsausbeute der gasförmigen Zusammensetzung durch Steuerung der Temperatur der besagten Wand bewirkt, indem man das Rohr in Verbindung mit der Ionisationsquelle bringt.

2. Einlaßvorrichtung für Mikroproben in die Ionisationsquelle (18) eines Massenspektrometers, das Heizmittel (20, 22, 26) der Mikroprobe und einen eingegengten und kalibrierten Durchgang (12) für die Strömung der gasförmigen Produkte der Beheizung aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Reaktor (10), der mit Aufnahmemitteln für einen Proben-träger in Form einer Nadel (62) versehen ist, die bestimmt ist, einen Ansatz der Mikroprobe aufzunehmen, besagte Heizmittel der Mikroprobe, Verbindungsmittel mit einer Vakuumquelle (32) und Zufuhrmittel (38, 30) für eine regelbare Ausbeute des Transformationsreagenzes der Mikroprobe bei den besagten gasförmigen Zusammenset-

zungen, die vom Reaktor fließen, und ein Sublimationsrohr (40) aufweist, das einerseits mit dem Durchgang (12) und andererseits mit der Ionenquelle (18) des Spektrometers unter Zwischenschaltung eines Ventils (16) und von Verbindungsmittel (46a) mit einer Vakuumquelle verbunden ist, wobei das besagte Rohr in einer Einfassung (42) eines Kreislaufs einer Tieftemperaturflüssigkeit angeordnet und mit Heizmitteln versehen ist, die es erlauben, die Ausgangsausbeute in Richtung auf die Ionenquelle zu regeln.

3. Einrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor ein Rohr (20) aufweist, das dazu bestimmt ist, den Mikroproben-träger aufzunehmen, und das mit Heizmitteln, die durch den Joule'schen Effekt programmiert sind, versehen ist.

4. Einrichtung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der eingegengte und kalibrierte Durchgang (12) solche Abmessungen hat, daß die Strömung dort molekular ist.

5. Einrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchgang durch ein Diaphragma gebildet ist, das mit einer kalibrierten Düse, einer Kapillare oder einem Mikro-Leckage-Ventil durchstoßen ist.

6. Einrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (10) und das Sublimationsrohr (40) mit Temperatursonden (24) versehen sind, die mit der Regelungsschaltung (26) der Heizmittel (22) verbunden sind.

7. Einrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr (20) des Reaktors und das Sublimationsrohr (40) coaxial und in Ausrichtung zueinander angeordnet sind.

8. Einrichtung nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Tieftemperaturflüssigkeit durch gasförmiges Helium gebildet ist, das bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff gehalten ist.

Claims

1. Method for introducing microsamples in gaseous form into the ionisation source of a mass spectrometer, wherein the sample is heated for causing it to flow in gaseous condition towards the source,

characterized by the steps of:

depositing the microsample on needle-like or wire-like holder (62)

transforming the holder supported microsample into a gaseous compound by heating it in an atmosphere of reactive gas in a space from which a molecular flow of the compound and of the reactive gas is organized towards a sublimation tube whose wall (40) is maintained at temperature low enough for trapping the gaseous compound and the reactant,

selectively sublimating the gaseous compound by progressively heating the sublimation tube and,

regulating the output flow rate of the gaseous

compound by controlling the temperature of said wall and communicating the tube with the ionisation source.

2. Device for introducing microsamples into the ionisation source (18) of a mass spectrometer, comprising means (20, 22, 26) for heating the microsample and a calibrated restricted passage for a flow of the gaseous products resulting from heating, 5

characterized in that it comprises a reactor (10) 10 having means for receiving a needle-like sample holder (62) provided for receiving a deposit of the microsample, said means for connection with a vacuum source (32) and means (38, 30) for delivery of an adjustable flow rate of a reactant 15 for transforming the microsample into said gaseous compounds which flow from the reactor and a sublimation tube (40) connected to the passage (12) and connected to the ion source (18) of the spectrometer through a valve (16) and means (46a) for connection with a vacuum source, said tube being located in an enclosure (42) for circulation of a cryogenic fluid and provided with heating means making it possible to meter the output flow rate towards the ion source. 20 25

3. Device according to claim 2, characterized in that the reactor comprises a tube (20) for receiving the microsample holder and provided with programmed the means for heating by Joule effect. 30

4. Device according to claim 2 or 3, characterized in that the restricted calibrated passage (12) has such dimensions that the flow is molecular therein. 35

5. Device according to claim 4, characterized in that the passage consists of a diaphragm formed with calibrated orifice, a capillary conduct or a microleak valve.

6. Device according to claim 2, 40 characterized in that the reactor (10) and the sublimation tube (40) are provided with temperature probes (24) connected to circuits (26) for regulating the heating means (22).

7. Device according to claim 3, 45 characterized in that the tube (20) of the reactor and the sublimation tube (40) are located coaxially and in alignment.

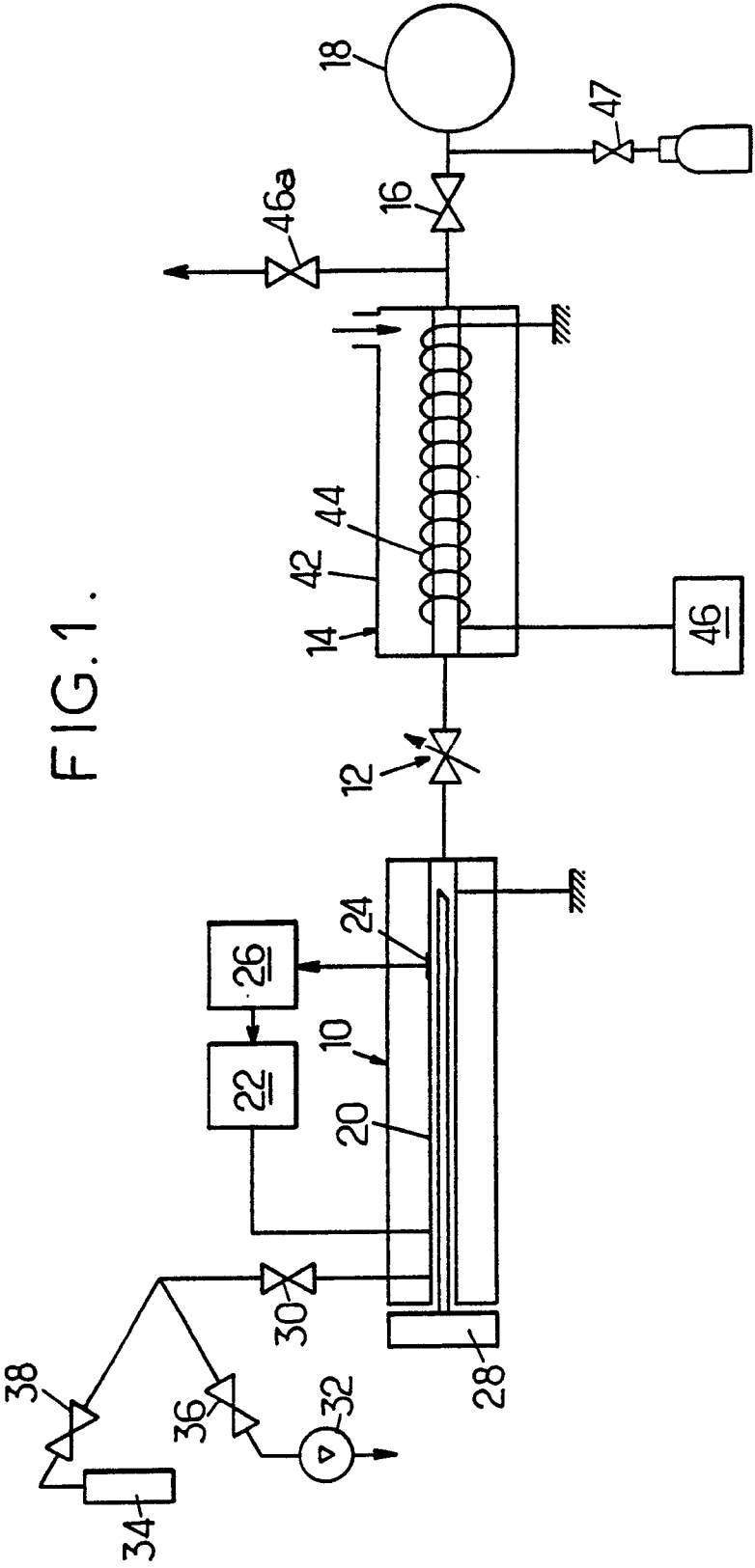
8. Device according to any one of claims 2 - 7, characterized in that the cryogenic fluid consists of gaseous helium maintained at the temperature of liquid nitrogen. 50

55

60

65

7



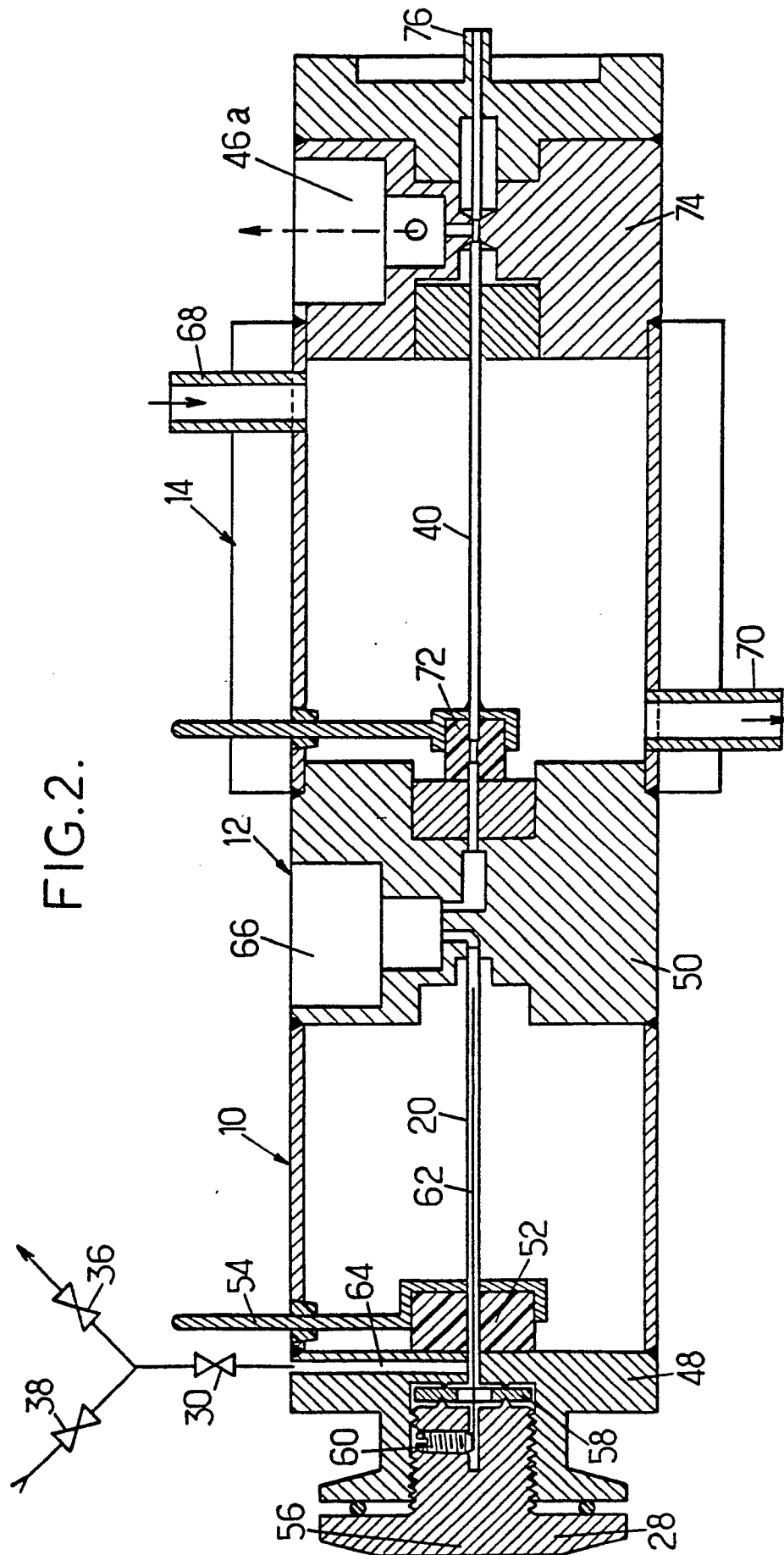


FIG. 2: