

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

- ④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **05.09.90** ⑤① Int. Cl.⁵: **H 01 J 49/40**
⑦① Numéro de dépôt: **85400380.3**
⑦② Date de dépôt: **28.02.85**
⑧① Demande divisionnaire **90200379.7** déposée le **28/02/85**.

⑤④ **Spectromètre de masse à temps de vol.**

③① Priorité: **29.02.84 FR 8403127**

④③ Date de publication de la demande:
11.09.85 Bulletin 85/37

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
05.09.90 Bulletin 90/36

⑧④ Etats contractants désignés:
DE FR GB SE

⑤⑥ Documents cités:
INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROSCOPY AND ION PHYSICS, vol. 52, no. 2/3, septembre 1983, pages 223-240, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., Amsterdam, NL; H. DANIGEL: "A 252Cf fission fragment-induced desorption mass spectrometer: design, operation and performance"
NUCLEAR INSTRUMENTS METHODS, vol. 163, no. 2/3, juillet 1979, pages 359-362, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, NL; E. WEISSENBERGER et al.: "Compact time-zero detector for heavy ions"

⑦③ Titulaire: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)**
15, Quai Anatole France
F-75007 Paris (FR)

⑦⑦ Inventeur: **Le Beyec, Yvon**
18, Allée Circulaire
F-91440 Bures Sur Yvette (FR)
Inventeur: **Della-Negra, Serge**
22 Domaine du Chateau
F-91380 Chilly Mazarin (FR)

⑦④ Mandataire: **Joly, Jean-Jacques et al**
CABINET BEAU DE LOMENIE 55, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑤⑤ References cited:
INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY AND ION PHYSICS, vol. 20, no. 1, mai 1976, pages 77-88, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, NL; R. IGERSEIM et al.: "Spectromètres de masse à temps de vol avec guides de particule"

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).

Courier Press, Leamington Spa, England.

Description

La présente invention concerne un spectromètre de masse à temps de vol.

Dans un spectromètre de masse à temps de vol, les ions issus d'une source sont accélérés par un champ électrique et leur masse est déterminée en mesurant le temps de vol des ions jusqu'à leur arrivée sur un détecteur.

Dans les spectromètres à temps de vol classique du type direct, les ions sont émis à une extrémité du spectromètre et sont reçus, après un vol direct, à l'autre extrémité. Avec ces spectromètres, il est possible d'analyser en masse tous les ions issus de la source, y compris des ions moléculaires qui se décomposent en vol, après accélération, en donnant éventuellement naissance à des espèces neutres. Toutefois, la résolution en masse des spectromètres à vol direct peut s'avérer quelquefois insuffisante.

Il est bien connu d'améliorer la résolution en masse en allongeant le trajet des ions par réflexion au moyen d'un miroir ionique recevant les ions issus de la source et les réfléchissant vers le détecteur. Le miroir ionique est formé par un ensemble de grilles parallèles, espacées les unes des autres et établissant un champ électrique propre à décélérer les ions et à les réfléchir. Avant leur réflexion, les ions pénètrent plus ou moins profondément dans le miroir en fonction de leur énergie cinétique. Par une configuration adaptée du miroir, il est ainsi possible de compenser des écarts de vitesse entre ions de même masse pour faire en sorte que ces ions arrivent en même temps sur le détecteur après réflexion.

Un spectromètre de ce type est décrit dans un article de R. Igersheim et al. paru dans "International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, Vol. 20, No. 1, mai 1976, pages 77-88, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (NL). Dans ce spectromètre connu, les ions issus de la source située à une extrémité d'un tube de vol sont dirigés vers le miroir situé à l'autre extrémité du tube, en suivant un trajet incident qui forme un angle faible par rapport à la normale au miroir. Les ions sont réfléchis vers un détecteur situé à proximité de la source, de l'autre côté de l'axe du tube par rapport à celle-ci.

Mais si l'utilisation d'un miroir apporte des avantages, elle rend impossible l'analyse complète des ions moléculaires métastables qui se décomposent pendant le vol en donnant des espèces neutres, ces dernières n'étant bien évidemment pas réfléchies par le miroir.

Il a été proposé de remédier à cette insuffisance en utilisant un premier détecteur placé de manière à recevoir les ions réfléchis par le miroir ionique et un deuxième détecteur placé derrière le miroir de manière à recevoir les espèces neutres éventuelles. La figure 1 annexée montre cette configuration telle que divulguée dans un article de H. Davigel et al. paru dans "International Journal of Mass Spectroscopy and Ion Physics", Vol. 52, Nos 2/3, septembre 1983, pages 223-240, Elsevier Science Publishers Amsterdam (NL). Le

miroir M est incliné à 45° sur le trajet des ions issus de la source S pour réfléchir les ions vers un détecteur D1, dans une direction perpendiculaire à celle d'émission, tandis que les espèces neutres et les ions ayant une énergie cinétique suffisante pour traverser le miroir sont reçus par un détecteur D2.

Cette construction connue présente des inconvénients.

D'abord, il est en pratique impossible d'utiliser le miroir pour compenser des différences de vitesse d'ions de même masse. De plus, l'étude d'ions métastables demanderait un miroir capable de réfléchir des ions de masses très différentes, allant de la masse de l'ion non décomposé aux masses des fractions ioniques provenant de la décomposition en vol. Il serait donc nécessaire de disposer d'un miroir de profondeur relativement importante et les trajectoires réfléchies des ions seraient notablement espacées les unes des autres, selon la profondeur de pénétration dans le miroir. Pour pouvoir intercepter tous les ions réfléchis, il serait alors nécessaire de disposer d'un détecteur D1 de dimensions importantes, c'est-à-dire difficile, voire pratiquement impossible à réaliser.

L'utilisation d'un miroir peu profond pour réfléchir des ions dont l'énergie cinétique se situe dans une plage assez large signifie l'établissement dans le miroir d'un champ électrique intense provoquant une réflexion brutale. Les différences de temps de séjour dans le miroir sont alors minimales même pour des ions d'énergies cinétiques notablement différentes. Il s'ensuit que pour des ions métastables, l'écart est très minime entre le temps de vol d'un ion non décomposé et celui d'une fraction ionique après décomposition en vol, l'ion complet et la fraction ionique arrivant sur le miroir avec la même vitesse. Une analyse précise des ions métastables impliquant la mesure de cet écart de temps de vol ne peut alors être réalisée.

Aussi la présente invention a-t-elle pour but de fournir un spectromètre à temps de vol permettant une analyse précise et complète d'ions moléculaires métastables tout en conservant une très bonne résolution en masse et avec une structure relativement simple et peu onéreuse.

Ce but est atteint grâce à un spectromètre du type comportant une source d'ions à analyser, un miroir ionique recevant des ions issus de la source, un premier détecteur disposé de manière à recevoir les ions réfléchis par le miroir, et un deuxième détecteur disposé derrière le miroir, de manière à pouvoir obtenir à la fois un spectre des ions réfléchis par le miroir et reçus par le premier détecteur et un spectre d'espèces neutres éventuellement 5 apparues pendant le vol et reçues par le deuxième détecteur, spectromètre, dans lequel, conformément à l'invention, la source, le miroir ionique, le premier détecteur et le second détecteur sont centrés sur un même axe de symétrie et disposés sensiblement perpendiculairement à celui-ci, et le premier détecteur est situé entre la source et le miroir et est de forme

annulaire pour laisser un passage central aux ions issus de la source.

La disposition des éléments du spectromètre suivant un même axe permet une réalisation compacte. De plus, il est possible de conférer au miroir la profondeur désirée sans qu'il en résulte une dispersion des trajectoires des ions réfléchis en fonction de leurs masses. En conséquence, il n'y a pas d'obstacle pratique à la réalisation du miroir de manière à compenser des variations de vitesse d'ions de mêmes masses. Comme on le verra plus loin, il devient de plus alors possible d'effectuer une étude précise des ions métastables par corrélation entre le spectre "reflex" élaboré à partir des signaux du premier détecteur et le spectre de "neutres" élaboré à partir des signaux du deuxième détecteur.

La source d'ions à analyser est par exemple formée par une surface solide bombardée par des particules pour libérer de cette surface les ions dont l'analyse en masse est à effectuer. Le bombardement peut être réalisé au moyen d'ions primaires produits par une source radioactive ^{252}Cf , d'ions lourds accélérés par cyclotron, d'ions de quelques KeV d'atomes neutres, ou encore d'un rayonnement laser.

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

la figure 1, déjà décrite illustre une configuration d'un spectromètre à temps de vol de l'art antérieur;

la figure 2 est une vue schématique en coupe d'un mode de réalisation d'un spectromètre selon l'invention;

les figures 3a à 3c illustrent de façon très schématique les trajectoires d'ions issus de la source et les spectres correspondants obtenus;

la figure 4 est un organigramme d'opérations effectuées pour l'acquisition de données nécessaires à l'élaboration de spectres "neutres", "reflex" et "corrélés", et

les figures 5a à 5f illustrent des spectres "neutre", "reflex" et "corrélés" obtenus avec une source d'ions particulière.

Sur la figure 2, la référence 10 désigne une source d'ions moléculaires dont l'analyse en masse est à réaliser. La source 10 est formée par une surface métallique 10a sur laquelle des molécules sont déposées.

Une source 11 d'ions primaires est disposée à égale distance entre la source 10 d'ions secondaires et un dispositif de détection 12 destinée à fournir le signal de départ.

Dans l'exemple illustré, la source 11 est une source radioactive de ^{252}Cf . Le californium 252 est un isotope radioactif qui se désintègre en émettant deux fragments de fission dans des directions opposées.

L'un des fragments émis vers l'arrière du spectromètre parvient sur une feuille métallique 12a du dispositif de détection 12 et en éjecte des électrons. Un champ électrique est établi entre la

feuille 12a et une électrode 12b pour accélérer vers l'arrière les électrons éjectés. Ceux-ci sont reçus par un détecteur 12c situé à l'arrière du spectromètre et qui fournit une impulsion électrique S0 constituant le signal de départ.

L'autre fragment de fission émis vers l'avant libère par désorption des ions secondaires de la surface métallique 10a. Les ions secondaires libérés sont accélérés par un champ électrique établi entre la surface métallique 10a et une électrode 13 qui peuvent par exemple être portées à des potentiels respectifs de 10 à 20 kV et 0 kV.

Un miroir ionique 14 reçoit les ions secondaires émis et les réfléchit vers un détecteur 15.

Le miroir 14 est situé à proximité de l'extrémité avant du spectromètre. Il comprend une première région délimitée par deux grilles 14a et 14b minces et parallèles entre elles; cette première région constitue une région de décélération des ions reçus, lorsqu'un champ électrique retardateur est établi entre les grilles 14a et 14b. Le miroir comprend ensuite une région de réflexion délimitée par la grille 14b et une grille 14c entre lesquelles est également établi un champ retardateur. A titre d'exemple, les potentiels des grilles 14a, 14b et 14c peuvent être respectivement égaux à 0, $2/3 U$ et U avec $U = \pm 8 \text{ kV}$ ou $\pm 10 \text{ kV}$. Des électrodes annulaires 14d à 14h sont disposées à intervalles réguliers entre les grilles 14b et 14c. Les potentiels de ces électrodes sont choisis de manière à imposer une variation uniforme du potentiel entre les grilles 14b et 14c et conférer ainsi au miroir les propriétés souhaitées. En particulier, comme cela est connu en soi, le miroir 14 est conçu de manière à compenser des différences de vitesse entre ions de même masse afin que ceux-ci arrivent en même temps sur le détecteur 15. Cette compensation résulte du fait qu'à masses égales, les ions les plus rapides pénètrent plus profondément dans le miroir avant inversion de leur direction de déplacement.

Le détecteur 15 est de forme annulaire et est disposé du côté arrière du spectromètre, mais à l'avant de l'espace d'accélération entre la surface 10a et l'électrode 13. Il permet le passage en son centre des ions secondaires émis par la source 10 et provenant de cet espace d'accélération. L'arrivée d'ions réfléchis sur le détecteur provoque l'émission d'une impulsion S1 constituant un signal d'arrivée.

Un deuxième détecteur 16 est placé à l'extrémité avant du spectromètre, derrière le miroir ionique 14, afin de recevoir les espèces ayant traversé le miroir sans être réfléchies et de fournir, en réponse, un signal d'arrivée S2.

Lorsque le miroir 14 est activé, les espèces parvenant au détecteur 16 sont les espèces neutres qui sont apparues par suite de la décomposition pendant le vol d'ions moléculaires métastables, les ions non décomposés et les fractions ioniques de décomposition étant quant à eux réfléchis par le miroir et reçus par le détecteur 15.

Lorsque le miroir 14 n'est pas activé, un fonctionnement du spectromètre de façon classique

(vol direct sans réflexion) est possible. Il peut par exemple être intéressant de comparer les résultats obtenus, d'une part, sous forme d'un spectre "reflex" d'ions et d'un spectre direct d'espèces neutres, lorsque le miroir 14 est activé, et d'autre part, sous forme d'un spectre direct d'ions et d'espèces neutres, lorsque le miroir 14 n'est pas activé.

Selon une caractéristique de l'invention, l'ensemble constitué par la source 10 d'ions secondaires, le miroir ionique 14, le premier détecteur 15 et le deuxième détecteur 16 est de symétrie axiale par rapport à l'axe optique des ions. Il n'y a pas de déflexion ou de retour des ions selon un angle différent de celui du trajet direct. L'encombrement de l'ensemble est donc relativement faible, les différents éléments constitutifs énumérés ci-avant étant logés dans un tube droit 17 relié à une source de vide (non représentée).

Le spectre de masse "réflex" est élaboré à partir des signaux S0, S1 tandis que le spectre de masse des neutres est élaboré de façon similaire à partir des signaux S0, S2.

Pour l'élaboration du spectre de masse "réflex", un convertisseur temps-numérique 18 est relié aux détecteurs 12 et 15. Le convertisseur est déclenché en réponse au signal S0. A chaque fois qu'un ion parvenant au détecteur 15 provoque l'émission d'un signal S1, le convertisseur 18 fournit une information numérique représentant le temps écoulé depuis son déclenchement, c'est-à-dire le temps de vol des ions. Pour réaliser le convertisseur 18, on pourra utiliser par exemple le circuit dont le principe est décrit par E. Festa et R. Sellem dans la publication "Nuclear Instruments and Methods" No 188 (1981) p. 99. Après 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 depuis la réception du signal de départ. Les informations numériques ainsi fournies après chaque désorption sont enregistrées dans un circuit de mémoire d'un dispositif de traitement 20 pour être cumulées avec celles obtenues en réponse aux autres désorptions afin d'élaborer un spectre de masse en portant en abscisse le temps de vol et en ordonnée le nombre d'événements comptés au cours de désorptions successives. Le spectre de masse présente des pics indiquant chacun une répétition de temps de vol identiques, c'est-à-dire une répétition de réception d'ions de même masse correspondant à l'abscisse du pic.

Un second convertisseur temps-numérique 19 est relié aux détecteurs 12 et 16 pour fournir le spectre de masse des neutres.

L'élaboration des spectres de masse, telle que présentée succinctement ci-avant, est réalisée au moyen du circuit de traitement 20 sous forme d'un circuit à microprocesseur. En bref, les informations numériques fournies par le convertisseur 18 constituent des adresses d'écriture dans une

mémoire de spectre "reflex" MSR où sont cumulés les événements détectés par le détecteur 15. Au bout d'un temps d'analyse déterminé par l'opérateur, le contenu de la mémoire MSR est lu pour élaborer des informations graphiques permettant d'afficher le spectre, "reflex" sur un écran de tube cathodique 22. De la même manière, les informations numériques fournies par le convertisseur 19 constituent des adresses d'écriture dans une mémoire de spectre de neutres MSN où sont cumulés les événements détectés par le détecteur 16. A la fin du temps d'analyse, le contenu de la mémoire MSN est lu pour élaborer des informations graphiques permettant d'afficher le spectre des neutres sur l'écran du tube 22. L'écriture et la lecture dans la mémoire MSR ou MSN, l'élaboration des informations graphiques et la commande de l'affichage sur l'écran du tube 22 sont commandées par un circuit 21 de façon bien connue en soi qu'il n'est pas utile de détailler ici.

Bien que l'on ait envisagé l'utilisation de fragments de fission de ^{252}Cf pour la désorption des ions secondaires, celle-ci peut aussi être obtenue avec un rayonnement laser dirigé sur la surface 10a ou par des ions d'une énergie de 10 à 100 KeV monochargés ou multichargés avec, dans ce dernier cas, un état de charge pouvant être élevé (par exemple jusqu'à 30^+). Des atomes neutres peuvent aussi être utilisés pour la désorption par impact sur la surface 10a. Enfin, des ions avec une énergie de plusieurs MeV (par exemple jusqu'à 100 MeV ou plus), tels que ceux délivrés par un accélérateur de particules (cyclotron tandem, etc) peuvent créer également la désorption d'ions secondaires.

Le spectromètre conforme à l'invention est particulièrement avantageux en ce qu'il permet avec une structure simple de combiner une résolution en masse élevée, grâce à la réflexion par le miroir ionique, avec la possibilité de détection des neutres qui, dans certains cas, contribuent pour une part importante au "pic" moléculaire du spectre obtenu. A titre indicatif, en utilisation avec réflexion, une résolution en masse d'environ 2500 peut être obtenue, alors qu'en utilisation avec vol direct, cette résolution en masse atteint seulement environ 600.

L'utilisation du spectromètre pour l'étude d'ions moléculaires métastables sera maintenant décrite en détail.

La figure 3a illustre la trajectoire d'un ion moléculaire métastable m^+ entre la source 10 et le détecteur 15, étant supposé que l'ion ne se décompose pas pendant le vol. L'ion m^+ est accéléré jusqu'à une vitesse v et pénètre dans le miroir jusqu'à une profondeur d où règne un potentiel U_m , cette profondeur d étant fonction de l'énergie cinétique de l'ion m^+ . La figure 3a montre également la contribution des ions m^+ au spectre reflex sous forme d'une raie au temps de vol tm^+ .

Dans le cas de la figure 3b, on suppose que l'ion métastable m^+ est décomposé pratiquement au moment du passage de l'ion primaire et un

instant extrêmement bref après. Pour simplifier, on suppose également que la décomposition donne naissance à une fraction ionique $m1^+$ et à une fraction neutre $m0$ ($m^+ \rightarrow m1^+ + m0$). L'ion $m1^+$ est accéléré jusqu'à une vitesse V et pénètre dans le miroir jusqu'à la profondeur d .

La figure 3b montre également la contribution des fractions ioniques $m1^+$ en spectre reflex sous forme d'une raie au temps de vol $tm1^+$ en avance par rapport à tm^+ .

Dans le cas de la figure 3c, on suppose que la décomposition de l'ion métastable m^+ intervient après la sortie de l'espace d'accélération. Les fractions ionique $m1s^+$ et neutre $m0$ conservent la vitesse v . La fraction neutre va alors atteindre le détecteur 16 au bout d'un temps de vol $tm0$ qui correspond au temps de vol tm^+ de l'ion métastable non décomposé. La fraction ionique $m1s^+$ est réfléchiée par le miroir 14 mais son temps de séjour y est inférieur à celui de l'ion m^+ car si leur vitesse est la même, leurs énergies sont différentes. L'ion $m1s^+$ pénètre jusqu'à une profondeur $d1s$ où règne un potentiel $Um1s$. La fraction ionique $m1s^+$ atteint alors le détecteur au bout d'un temps de vol $tm1s^+$ compris entre $tm1^+$ et tm^+ . La figure 3c montre la contribution des fractions neutres $m0$ sous forme d'une raie au temps de vol $tm0$ (correspondant à tm^+) dans le spectre de neutres et la contribution des fractions ioniques $m1s^+$ sous forme d'un pic au temps de vol $tm1s^+$ (compris entre $tm1^+$ et tm^+) dans le spectre reflex.

Il est important de noter que la différence entre les temps de vol tm^+ et $tm1s^+$ provient de la différence dt entre les temps de séjour dans le miroir 14. La masse $m1s$ de la fraction ionique $m1s^+$ est déduite de la mesure de la différence dt . On a en effet:

$$m - m1s = K.m^{1/2}.dt,$$

m étant la masse de l'ion m^+ et K un coefficient qui est déterminé par calibration en utilisant un ion moléculaire métastable dont la réaction de décomposition est bien connue. La valeur de dt est déterminée d'après le spectre "reflex" en mesurant la différence entre les axes des pics aux temps tm^+ et $tm1s^+$. La décomposition de l'ion métastable en vol s'accompagne d'une modification plus ou moins sensible de la trajectoire et de la vitesse des fractions par rapport à la trajectoire et à la vitesse initiale de l'ion; il en résulte, sur le spectre reflex, un élargissement du pic de la fraction ionique par rapport aux pics des ions non décomposés. Aussi, pour obtenir un résultat avec une précision suffisamment élevée, il est important que les deux pics aux temps tm^+ et $tm1s^+$ soient bien distincts l'un de l'autre, donc que la différence entre les temps de séjour dans le miroir soit significative. Il ne peut pas en être ainsi dans le cas d'un miroir ayant très peu de profondeur et présentant un champ électrique d'une grande intensité réfléchissant brutalement et de manière sensiblement uniforme des ions dont les masses sont dans une plage assez étendue.

Les pics produits dans le spectre "reflex" par des fractions ioniques provenant de la décomposition en vol d'ions moléculaires métastables peuvent être relativement faibles par rapport aux pics produits par des ions désorbés non décomposés en vol.

Selon une particularité de l'invention, une mise en valeur de ces pics est réalisée par analyse d'informations coïncidentes. Si l'on se réfère à la figure 3c, on voit que les spectres de neutres et "reflex" sont corrélés. En effet, en supposant une efficacité à 100% de la détection et de la transmission des informations détectées, à chaque événement comptabilisé dans le spectre de neutres (réception d'une fraction neutre) correspond au moins un événement dans le spectre "reflex" (réception d'au moins une fraction ionique complémentaire de la fraction neutre). Lorsqu'un pic apparaît dans le spectre des neutres à l'instant $tm0$, un spectre reflex corrélé avec la masse $m0$ est élaboré en ne retenant les événements détectés au moyen du détecteur 15 que dans la mesure où un événement est détecté au moyen du détecteur 16 dans une fenêtre de temps centrée sur $tm0$. On produit de la sorte un renforcement relatif dans le spectre reflex corrélé des pics de fractions ioniques complémentaires de la fraction neutre $m0$ puisque ne sont pas pris en compte les événements qui ne coïncident pas avec la détection d'une fraction neutre.

L'élaboration de spectres corrélés est réalisée en pratique comme suit.

Un spectre de neutres est d'abord élaboré afin de permettre à l'opérateur de visualiser les pics de fractions neutres et de prédéterminer des fenêtres de temps centrées sur chaque axe de pic, par exemple une fenêtre ($t1m$, $t1M$) pour un premier pic, une fenêtre ($t2m$, $t2M$) pour un deuxième pic, et ainsi de suite. Les valeurs limites ainsi prédéterminées sont enregistrées.

Le circuit de traitement 20, outre les mémoires MSR et MSN comprend des mémoires MSR1, MSR2,... destinées à l'enregistrement des informations nécessaires à l'élaboration des spectres corrélés.

Cette élaboration est réalisée sous la commande du circuit 21 par mise en oeuvre d'un programme dont l'organigramme est représenté sur la figure 4. Il est supposé que deux fenêtres de temps ($t1m$, $t1M$) et ($t2m$, $t2M$) ont été prédéterminées par l'opérateur.

A partir du début de l'analyse, les opérations suivantes sont effectuées:

lecture et enregistrement des informations numériques tvR fournies par le convertisseur 18 (temps de vol "reflex") en réponse à chaque signal de départ $S0$,

écriture dans la mémoire MSR aux adresses définies par les informations tvR enregistrées,

lecture et enregistrement des informations numériques tvN fournies par le convertisseur 19 (temps de vol des neutres),

écriture dans la mémoire MSN aux adresses définies par les informations tvN enregistrées (les opérations de lecture, enregistrement et écriture

concernant les temps de vol reflex peuvent être conduites en parallèle avec elles concernant les temps de vol des neutres),

recherche si une fraction neutre est reçue pendant la première fenêtre de temps prédéterminée, par réalisation d'un test $t_{1m} < t_{vN} < t_{1M}$; si ce test est positif, écriture dans la mémoire MSR1 aux adresses définies par les informations tvR enregistrées,

recherche si une fraction neutre est reçue pendant la deuxième fenêtre de temps prédéterminée, par réalisation d'un test $t_{2m} < t_{vN} < t_{2M}$; si ce test est positif, écriture dans la mémoire MSR2 aux adresses définies par les informations tvR enregistrées

si la fin d'analyse n'est pas demandée, retour en attente de la réception d'un nouveau signal de départ,

si la fin d'analyse est demandée, retour au programme principal, par exemple pour exécuter une demande d'affichage d'un spectre par conversion sous forme graphique des informations enregistrées dans l'une des mémoires MSR, MSN, MSR1, et MSR2.

Les figures 5a, 5b et 5c illustrent respectivement un spectre de neutres, un spectre reflex complet et un spectre reflex corrélé obtenus par analyse du composé organique adénosine.

Le spectre de neutres montre deux pics à des temps correspondant à des masses 136 et 268. Le spectre reflex complet montre aussi deux pics à des temps correspondant aux masses 136 et 268. On retrouve ainsi dans le spectre de neutres et dans le spectre reflex les contributions des ions 136 et 268 selon qu'ils se sont décomposés ou non pendant le vol. Le pic au temps t_m correspondant à la masse 268 n'est pas visible sur la figure 5b, l'échelle des temps étant différente de celle utilisée sur la figure 5a.

Le spectre reflex présente également un faible pic élargi au temps t_{m1s} . Ce pic est beaucoup plus visible sur la figure 5c qui représente le spectre reflex corrélé avec la masse 268 du spectre de neutres. La mise en valeur du pic de fraction ionique par la corrélation est particulièrement nette. On note également, comme cela a déjà été indiqué, que le pic de fraction ionique est beaucoup plus étalé dans le temps que les pics d'ions non décomposés, cela étant dû à la dispersion de vitesse et trajectoire suite à la décomposition. La mesure de la différence entre l'abscisse t_{m1s} et celle t_m de la masse 268 permet de déterminer la masse m_l de la fraction ionique. Dans cet exemple, la décomposition est de la forme suivante: $268^+ \rightarrow (B + 2H^+) + \text{neutres}$ et la masse de fraction ionique est égale à 136.

Le spectre de neutres de la figure 5a montre aussi un pic pour la masse 136. On a représenté sur les figures 5d et 5e des parties correspondantes du spectre reflex normal et du spectre "reflex" corrélé avec la masse 136. Ce dernier met en lumière des pics élargis à des temps t_{m2s} , t_{m3s} et t_{m4s} , correspondant à des décompositions de l'ion 136^+ respectivement en $18^+ + \text{neutres}$, $94^+ + \text{neutres}$ et 119^+ neutres .

Une amélioration de la mise en valeur des pics de fractions ioniques est encore possible en éliminant du spectre "reflex" corrélé de la figure 5e les événements qui ne résultent pas de décompositions en vol. Ceci est obtenu en soustrayant du spectre "reflex" corrélé une fraction du pic "reflex" complet, cette fraction étant déterminée par l'opérateur de manière à éliminer un pic bien reconnaissable dont on sait qu'il n'est pas dû à une fraction ionique provenant d'une décomposition. Dans l'exemple illustré, on peut se baser par exemple sur le pic correspondant à la masse 136. L'opérateur détermine l'ordonnée N de ce pic sur le spectre "reflex", normal, l'ordonnée n du pic correspondant sur le spectre reflex corrélé pour prédéterminer un rapport $k = n/N$. Un spectre corrélé corrigé des événements non dûs à des décompositions en vol est alors élaboré sous la commande du circuit 21 par mise en oeuvre d'un programme comportant les opérations suivantes:

lecture du contenu N1 de la mémoire MSR à une première adresse,

lecture du contenu n1 de la mémoire MSR1 à la même adresse,

calcul de $n'1 = n1 - kN1$,

écriture de n'1 à une première adresse d'une mémoire MSR'1 (non représentée), et

passage à l'adresse suivante jusqu'à lecture complète des mémoires MSR et MSR1.

L'information contenue dans la mémoire MSR'1, qui est une combinaison linéaire des informations contenues dans les mémoires MSR et MSR1, est lue pour être convertie sous forme graphique afin d'afficher à l'écran le spectre corrélé corrigé.

Revendications

1. Spectromètre de masse à temps de vol comportant une source d'ions à analyser (10), un miroir ionique (14) recevant des ions issus de la source, un premier détecteur (15) disposé de manière à recevoir les ions réfléchis par le miroir, et un deuxième détecteur (16) disposé derrière le miroir, de manière à pouvoir obtenir à la fois un spectre des ions réfléchis par le miroir et reçus par le premier détecteur et un spectre d'espèces neutres éventuellement apparues pendant le vol et reçues par le second détecteur, caractérisé en ce que le premier détecteur (15) est situé entre la source (10) et le miroir (14) et est de forme annulaire pour laisser un passage central aux ions de la source (10), et caractérisé en ce que la source (10), le miroir ionique (14), le premier détecteur (15) et le second détecteur (16) sont centrés sur un même axe de symétrie et disposés sensiblement perpendiculairement à celui-ci.

2. Spectromètre selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre: des premiers et deuxièmes moyens de conversion temps-numérique (18, 19) pour convertir sous forme numérique les temps de vol entre la source (10) et, respectivement, le premier et le deuxième détecteur (15, 16); des premiers et deuxièmes moyens de mémorisation (MSR, MSN) pour enre-

gistrir le nombre d'évènements détectés respectivement par le premier et le deuxième détecteur en fonction du temps de vol afin d'élaborer un spectre des ions réfléchis par le miroir et reçus par le premier détecteur, et un spectre des espèces neutres éventuellement apparues pendant le vol; des moyens de sélection pour sélectionner au moins une fenêtre de temps définie par une valeur de temps minimale et une valeur de temps maximale prédéterminées; des moyens de mémorisation supplémentaires (MSR1, MSR2,...); et des moyens de corrélation agissant en réponse à la détection d'un neutre par le deuxième détecteur (16) au bout d'un temps de vol compris dans une fenêtre de temps sélectionnée pour autoriser l'enregistrement, dans un moyen respectif de mémorisation supplémentaire, du nombre d'évènements détectés par le premier détecteur en fonction du temps de vol.

3. Spectromètre selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour calculer et enregistrer des informations obtenues par combinaison linéaire du contenu du premier moyen de mémorisation (MSR) et du contenu d'un moyen de mémorisation supplémentaire (MSR1, MSR2,...).

Patentansprüche

1. Flugzeitmassenspektrometer mit einer Quelle (10), der zu analysierenden Ionen, einen Ionen-Spiegel (14), der die von der Quelle ausgesandten Ionen empfängt, einem ersten Detektor (15), der so angeordnet ist, dass er die von dem Spiegel reflektierten Ionen empfängt, und einem zweiten Detektor (16), der hinter dem Spiegel angebracht ist, so dass er gleichzeitig ein Spektrum der von dem Spiegel reflektierten und von dem ersten Detektor empfangenen Ionen und ein Spektrum von neutralen Teilchen, die möglicherweise während des Fluges entstanden sind und von dem zweiten Detektor empfangen wurden, erstellen kann, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Detektor (15) zwischen der Quelle (10) und dem Spiegel (14) angebracht ist und eine ringförmige Form hat, um für die Ionen der Quelle (10) einen zentralen Durchlass zu belassen und dadurch gekennzeichnet, dass die Quelle (10), der Ionen-Spiegel (14), der erste Detektor (15) und der zweite Detektor (16) bezüglich ein und derselben Symmetrieachse zentriert sind und annäherungsweise rechtwinklig dazu angeordnet sind.

2. Spektrometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem aufweist: erste und zweite Mittel zur Zeit-Numerikumsetzung (18, 19), um die jeweilige Flugzeit zwischen der Quelle (10) und dem ersten und zweiten Detektor (15, 16) in numerische Form zu bringen; erste und zweite Speichermittel (MSR, MSN), um in Abhängigkeit von der Flugzeit die Anzahl der jeweils von dem ersten und zweiten Detektor erfassten Ereignisse zu speichern, um ein Spektrum der von dem Spiegel reflektierten und von dem ersten Detektor empfangenen Ionen sowie ein Spektrum der während des Fluges möglicher-

weise entstandenen neutralen Teilchen zu erstellen; Selektionsmittel zu Auswahl zumindest eines Zeitfensters, das durch einen vorbestimmten minimalen Zeitwert und einem vorbestimmten maximalen Zeitwert festgelegt ist; Hilfsspeichermittel (MSR1, MSR2,...); und Korrelationsmittel, die in Reaktion auf die Erfassung eines neutralen Teilchens durch den zweiten Detektor (16) am Ende einer Flugzeit, die in einem gewählten Zeitfenster liegt, tätig sind, um die Einspeicherung der Anzahl der von dem ersten Detektor erfassten Ereignisse in Abhängigkeit von der Flugzeit in ein jeweiliges Hilfsspeichermittel zuzulassen.

3. Spektrometer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es Mittel zur Berechnung und Einspeicherung der Daten aufweist, die durch Linearkombination der Inhalte der ersten Speichermittel (MSR) und der Inhalte der Hilfsspeichermittel (MSR1, MSR2,...) gewonnen werden.

Claims

1. Time-of-flight mass spectrometer comprising a source of ions, to be analyzed (10), an ion mirror (14) receiving ions issued from the source, a first detector (15) disposed so as to receive the ions reflected by the mirror, and a second detector (16) disposed behind the mirror, whereby a spectrum of the ions reflected by the mirror and received by the first detector can be obtained, as well as a spectrum of any neutral species appearing during flight and received by the second detector, characterized in that the first detector (15) is situated between the ion source (10) and the mirror (14) and is of annular shape to form a central passageway for the ions issued from the source (10), and characterized in that the source (10), the ion mirror (14), the first detector (15) and the second detector (16) are centered on the same axis of symmetry and disposed substantially perpendicularly thereto.

2. Spectrometer according to claim 1, characterized in that it further comprises: first and second time-digital conversion means (18, 19) to convert to a digital form the time of flight between the source (10), and, respectively, the first and the second detector (15, 16); first and second storage means (MSR, MSN) for recording the number of events detected respectively by the first and the second detector as a function of the time of flight, in order to work out a spectrum of the ions reflected by the mirror and received by the first detector, and a spectrum of any neutral species which have appeared during the flight; selection means for selecting at least one time window defined by minimum and maximum predetermined time values; supplemental storage means (MSR1, MSR2,...); and correlation means acting in response to the detection of a neutral by the second detector (16) after a time of flight, comprised in a selected time window, to authorize the recording, in a respective supplemental storage means, of the number of events detected by the first detector as a function of the time of flight.

3. Spectrometer according to claim 2, charac-

terized in that means are provided for calculating and recording information obtained by linear combination of the contents of the first storage

means (MSR) and of the contents of a supplemental storage means (MSR1, MSR2,...).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

8









