

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.01.10.

30 Priorité : 04.02.09 GB 0901840.9.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.08.10 Bulletin 10/31.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : NU INSTRUMENTS LIMITED — GB.

72 Inventeur(s) : FREEDMAN PHILIP ANTHONY et
NEWMAN KARLA.

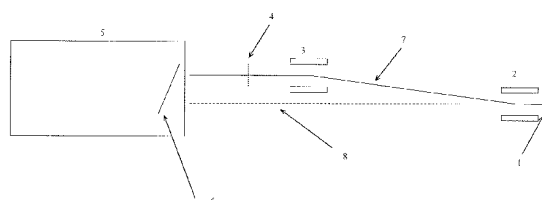
73 Titulaire(s) : NU INSTRUMENTS LIMITED.

74 Mandataire(s) : CABINET HIRSCH POCHART ET
ASSOCIES.

54 SYSTEME DE DETECTION DANS UN SPECTROMETRE DE MASSE.

57 Un spectromètre de masse comprend un système de
détection comprenant un détecteur à multiplicateur d'ions
(5) situé à une distance d'une fente (1) définissant un fais-
ceau d'ions, à partir de laquelle émerge un faisceau d'ions
dirigé vers le multiplicateur d'ions (5).

Selon l'invention, des moyens déflecteurs (2, 3), situés
entre la fente (1) et le détecteur (5), sont prévus qui, lors-
qu'ils sont activés, peuvent dévier le chemin du faisceau sur
un deuxième tel chemin (7), un atténuateur (4) étant situé
sur l'un parmi les deux chemins. L'atténuateur peut être
composé d'une matrice de petits orifices prévus dans une
plaque. L'utilisation de la matrice d'orifices permet de rendre
le signal enregistré insensible à la répartition des ions au
sein du faisceau. Le faisceau passe directement à un détec-
teur dans le cas d'un signal de faible intensité.



SYSTÈME DE DÉTECTION DANS UN SPECTROMÈTRE DE MASSE

5

La présente invention concerne un système de détection dans un spectromètre de masse, et en particulier concerne des spectromètres de masse devant fonctionner de façon satisfaisante sur une large plage dynamique.

L'une des principales limitations à l'utilisation de détecteurs à multiplication
10 d'électrons dans des spectromètres de masse est leur plage dynamique limitée lorsqu'ils fonctionnent dans un mode de comptage d'ions (appelé également comptage d'impulsions), ainsi que leur manque de stabilité et la présence de bruit lorsqu'ils fonctionnent en mode de détection analogique.

Lorsqu'il fonctionne en mode de comptage d'ions, le signal de multiplicateur
15 enregistré traverse un discriminateur, de sorte que ce sont uniquement des impulsions d'une hauteur supérieure à une certaine valeur préréglée qui sont enregistrées. Ceci permet de rejeter, par les circuits électroniques, la plupart du bruit engendré au sein du système de détection lui-même, permettant l'enregistrement de signaux très bas (typiquement inférieurs à 0,1 cps), mais impose une limitation sur l'intensité globale
20 du faisceau d'ions pouvant être enregistrée. Puisque chaque impulsion enregistrée présente une largeur finie (typiquement 2 à 10 ns), dans le cas où deux événements se produisent dans cette plage, ils ne seront pas enregistrés en tant que comptages individuels. Bien qu'il existe des corrections mathématiques à ce problème, ceci limite dans la pratique l'intensité maximale de faisceau d'ions pouvant être
25 enregistrée, en mode de comptage d'ions, à une valeur comprise entre 1 et 10×10^6 cps.

Lorsqu'il fonctionne en mode de détection analogique, c'est le signal amplifié en sa totalité, venant du multiplicateur d'électrons, qui est enregistré. En supposant le gain du dispositif constant, et uniforme, ceci permet de rendre le signal enregistré
30 égal (au moyen de la constante de gain) à l'intensité du faisceau d'ions incident. Malheureusement, cette supposition n'est pas valable. Puisque le gain au niveau de chaque étage du processus d'amplification est faible (typiquement inférieur à 10), on trouve une grande dispersion de cette valeur à cause des statistiques poissonniennes, avec pour résultat une moindre précision de ce mode de fonctionnement par rapport
35 au comptage des ions. Ce mode de fonctionnement souffre de deux inconvénients supplémentaires ; il a tendance à être plus lent (à cause de la réponse temporelle des circuits électroniques ultérieurs) et présente un bruit de fond important, par rapport à un système de multiplication fonctionnant en mode de comptage des ions.

Cependant, en faisant fonctionner le multiplicateur avec un gain global plus faible par rapport aux modes de comptage d'ions, il est possible d'enregistrer un signal de faisceau d'ions incident plus important. Ce mode de fonctionnement permet de surveiller des faisceaux ioniques allant jusqu'à environ 10^9 cps.

5 Pour des faisceaux encore plus importants, il est possible d'enregistrer le signal en utilisant un détecteur du type à collecte par coupe de Faraday, le courant de faisceau d'ions collecté étant converti en une tension soit au moyen d'une résistance de valeur élevée (normalement aux bornes d'un amplificateur opérationnel de haute impédance), soit par intégration dans un condensateur de faible valeur. On peut
10 utiliser cette approche pour des intensités de faisceau d'ions supérieures à environ 10^5 cps, à condition d'utiliser un temps d'intégration suffisant (environ 1 seconde) afin de dépasser le bruit inhérent du système de détection. Cependant, dans le cas d'un spectromètre de masse à balayage rapide, où il faut enregistrer chaque événement sur une échelle temporelle inférieure à 1 milliseconde, un tel détecteur ne fournit un
15 niveau exploitable de signal sur bruit que pour des faisceaux dépassant 10^9 cps.

Dans le cas des spectromètres de masse à balayage rapide traditionnels, on retrouve habituellement des signaux de faisceau ionique variant entre ceux qui sont très faibles (inférieurs à 1 cps) et ceux qui sont très importants (supérieurs à 10^8 cps) pour le même échantillon. Il est en conséquence souhaitable de disposer d'un système
20 de détection capable de traiter cette plage d'intensité de faisceau ionique incident. On a décrit dans le passé un certain nombre d'approches.

Une approche au problème consiste à utiliser un détecteur à mode double. Cette approche est décrite dans US-A-5 463 219 et des systèmes mettant en œuvre cette approche sont disponibles dans le commerce. Ce détecteur intègre une « porte »
25 à environ mi-chemin de la chaîne de multiplication qui, lorsqu'elle est polarisée légèrement négativement par rapport à la dynode qui la précède, inhibe le passage d'électrons vers l'étage de comptage des ions. On utilise un collecteur au niveau de ce point pour l'entrée des circuits électroniques de détection analogique. Ainsi, en présence de signaux d'entrée inférieurs à environ 10^6 cps, la porte est ouverte, et c'est
30 le mode de comptage d'ions qui est utilisé tandis que, au-delà de cette intensité de faisceau, la porte est fermée et c'est la détection analogique qui est utilisée. Comme on le comprendra, cette approche assure automatiquement la mise en œuvre du mode analogique avec un gain de multiplicateur plus faible qu'en mode de comptage d'ions (puisque la porte se trouve à environ mi-chemin de la chaîne de multiplication),
35 permettant d'enregistrer des faisceaux plus importants sans problème à cause de la charge d'espace venant de faisceaux d'électrons intenses en observation. Cependant, de tels appareils ne se sont pas avérés stables dans la pratique, et ont besoin d'être étalonnés de nouveau en permanence. Aussi, puisque des faisceaux d'ions très

intenses sont incidents sur la première dynode du multiplicateur, sa durée de vie se trouve considérablement raccourcie par rapport aux appareils qui ne sont pas sujets à de tels mauvais traitements.

Une autre approche consiste à limiter l'intensité du faisceau d'ions avant que celui-ci frappe le détecteur d'ions. Ceci présente l'avantage de maintenir le mode à comptage d'ions rapide du détecteur en fonctionnement, tout en ne pas diminuant sa durée de vie par dégradation de la première dynode. EP-A-1 215 711 décrit un système de ce type dans lequel il est possible de défocaliser le faisceau d'ions incident sur la fente d'entrée d'un spectromètre de masse à durée de vol avant cette fente, diminuant ainsi le nombre d'ions entrant dans le spectromètre de masse.

Encore une autre approche est décrite dans US-A-5 426 299. Dans le spectromètre qui y est décrit, tous les ions traversent le spectromètre de masse. Le détecteur est muni d'une simple ouverture devant sa gorge, une proportion du faisceau d'ions étant déviée à travers cette ouverture grâce à l'utilisation de simples déflecteurs électrostatiques. Pour de faibles intensités de faisceaux d'ions incidents, tout le faisceau est dévié pour passer à travers l'ouverture, tandis que dans le cas de signaux incidents de forte intensité, uniquement une petite partie est transmise.

Ces deux approches ont l'inconvénient d'être très sensibles à la répartition réelle des ions au sein du faisceau lui-même. À mesure que cette répartition spatiale au sein du profil de faisceau d'ions change, la proportion qui est transmise au détecteur par l'élément d'atténuation (fente ou ouverture) varie également. Ceci est particulièrement sévère dans le domaine de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICPMS), où les ions présentant un intérêt ne constituent qu'une faible proportion du faisceau global d'ions. Ici, la source comprend un plasma d'argon de haute intensitéensemencé avec les molécules de l'échantillon. Il se produit un transfert d'énergie à partir des ions d'argon vers l'échantillon avec pour résultat la fragmentation et l'ionisation des molécules, à l'origine d'un spectre de masse atomique simple permettant de déterminer la composition en éléments et en isotopes de l'échantillon. La présence de cette intensité importante de faisceau d'ions (environ 10 microampères au total) donne lieu à des distorsions de charge de l'espace se produisant au sein du profil du faisceau. En outre, le faisceau d'ions total important est à l'origine de "brûlures ioniques" au niveau des lentilles et des fentes ioniques, ce qui peut encore être à l'origine d'une distorsion du profil de faisceau d'ions en raison de sa charge. Le degré de distorsion peut varier avec le temps, en cas de variation des conditions de focalisation du faisceau intense (comme décrit dans EP-A-1 215 711) ou en fonction de variations de chargement en échantillons du plasma. Ceci peut par exemple se produire en cas d'utilisation de produits standardisés pour l'étalonnage de la réponse du spectromètre de masse, et la

composition de la matrice standard ne correspond pas exactement à celle de l'échantillon inconnu (un scénario fortement inhabituel). On rencontre de tels problèmes non seulement avec des solutions mais, de façon particulièrement accentuée, dans le cas d'échantillonnage laser, où on observe souvent des variations importantes de composition sur l'échelle micro.

On rencontre également de tels problèmes de charge d'espace avec d'autres sources pour le spectromètre de masse, où l'échantillon est transporté par un vecteur.

Le demandeur a maintenant trouvé qu'il est possible d'augmenter de façon notable la plage dynamique d'un spectromètre de masse d'une façon où l'effet de la répartition spatiale du faisceau ionique est minimisé.

De façon générale, l'invention propose un spectromètre de masse comprenant un système de détection qui comprend des moyens formant détecteur à multiplicateur d'ions situés à une distance d'une fente définissant un faisceau d'ions, à partir de laquelle émerge un faisceau d'ions dirigé vers le multiplicateur d'ions, et dans lequel, situés entre la fente et le détecteur se trouvent des moyens défecteurs qui, lorsqu'ils sont activés, peuvent dévier le chemin du faisceau de la fente au détecteur sur un deuxième tel chemin, et dans lequel un atténuateur est situé sur l'un parmi les deux chemins.

Lors de l'utilisation d'un tel spectromètre, le système de détection comprenant le multiplicateur d'ions peut enregistrer la totalité du faisceau d'ions ayant traversé la fente de définition finale du spectromètre de masse, ou en variante une faible proportion du faisceau émergeant de l'atténuateur.

Selon un mode de réalisation, l'atténuateur est composé d'une matrice de petits orifices prévus dans une plaque appropriée.

La matrice peut présenter une surface globale de 20 à 50 mm², et un rapport de transmission inférieur à 1 : 100, ou un rapport de transmission inférieur à 1 : 1000.

Selon un mode de réalisation, la plaque est en nickel dur et présente une épaisseur de 20 à 50 microns.

Selon un mode de réalisation, les moyens formant détecteur à multiplicateur d'ions comprennent deux détecteurs d'ions séparés, situés chacun sur l'un parmi les deux chemins. L'un des défecteurs est adapté à enregistrer la totalité du faisceau d'ions qui a traversé la fente de définition finale du spectromètre de masse, tandis que le deuxième enregistre une faible proportion du faisceau. Un détecteur unique peut être utilisé pour enregistrer les deux faisceaux si la dynode de détection primaire est suffisamment grande.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit d'un mode de réalisation préféré de l'invention, donnée à titre d'exemple et en référence au dessin annexé.

La figure unique montre schématiquement un spectromètre de masse à couplage plasma inductif (ICPMS) réalisé selon la présente invention.

La figure unique illustre les éléments concernés par l'invention du ICPMS. Les composants principaux pour la génération d'un faisceau d'ions ne sont pas illustrés
5 mais on peut les imaginer comme étant situés sur la droite de la figure. Le faisceau d'ions devant être analysé sort par une fente traditionnelle définissant la taille du faisceau. Ceci est illustré par la référence 1 sur la figure. Comme de coutume dans l'art, puisque l'on ne mesure pas habituellement l'intensité du faisceau ionique vecteur dans les études par spectrométrie de masse à couplage plasma inductif, le
10 faisceau ionique vecteur principal est rejeté dans l'enveloppe principale du spectromètre de masse, et ne traverse pas la fente 1.

Des ions du faisceau émergent de la fente 1 et ils se déplacent de droite à gauche comme illustré sur la figure vers un détecteur standard à multiplicateur d'ions
5 présentant une dynode 6 frappée par les ions.

Selon l'invention, le spectromètre de masse à couplage plasma inductif comprend, entre la fente 1 et le détecteur 5, un agencement déflecteur qui, dans le mode de réalisation illustré sur la figure, est composé de deux déflecteurs 2, 3. Ces derniers peuvent être de tout type adéquat. Lors de l'activation de ces déflecteurs, le faisceau suit le chemin indiqué par la référence 7, plutôt que le chemin rectiligne
20 indiqué par la référence 8, entre la fente 1 et la dynode 6.

Situé entre le déflecteur 3 et le multiplicateur d'ions se trouve un atténuateur 4, qui ne permet le passage à travers la dynode 6 que d'une petite fraction du faisceau incident.

Le spectromètre de masse à couplage plasma inductif comporte des
25 composants adéquats pour détecter l'intensité du faisceau d'ions et, conformément à des critères pré-réglés, pour activer ou laisser inactivés les déflecteurs de faisceau 2, 3. Typiquement, l'agencement peut être tel que pour des faisceaux d'ions de 10^6 cps ou inférieurs, le faisceau passe directement à la dynode 6 du multiplicateur d'ions 5 le long du chemin 8, mais pour des faisceaux d'ions plus intenses, le faisceau est
30 dévié pour suivre le chemin 7 par les deux déflecteurs 2, 3.

L'atténuateur 4 consiste de préférence en une plaque ajourée présentant un grand nombre d'orifices répartis sur la zone attendue du faisceau d'ions, pour permettre l'échantillonnage du profil entier du faisceau d'ions. Dans un mode de réalisation préféré, on utilise une matrice de trous circulaires d'environ 2,5 microns
35 séparés de 0,057mm sur une surface de 6mm² dans une plaque en nickel électroformé dur d'une épaisseur d'environ 25 microns. Chaque rangée est de préférence décalée d'environ 71,5° par rapport à sa voisine ; ceci garantit que lors du balayage de la grille par le faisceau d'ions lors du balayage de l'aimant, on minimise des effets tels

que la pixellisation ou similaire. On observe une transmission d'environ 1/800 pour un tel atténuateur.

On peut utiliser d'autres types de structure d'atténuateur si on le souhaite, et le degré d'atténuation peut être choisi pour convenir à des conditions particulières.

5 On peut choisir le multiplicateur d'ions utilisé parmi ceux disponibles dans le commerce. Un exemple d'un modèle préféré est le multiplicateur d'électrons du type AF144 commercialisé par la société ETP PTY Ltd., Ermington, NSW, Australie. Ce modèle présente une surface exploitable de la dynode d'une largeur de 7 mm pour une hauteur de 12 mm. Exploité en mode de comptage d'ions, il peut fonctionner de
10 façon satisfaisante sur une plage de détection de 9 ordres de grandeur (jusqu'à 2×10^6 cps sans déviation, et jusqu'à 10^9 cps avec déviation et atténuation).

Dans un agencement préféré utilisant un tel atténuateur et détecteur, la distance séparant la fente de collecte 1 et l'atténuateur 4 est d'environ 100 mm. Ceci assure une largeur de faisceau d'ions au niveau de l'atténuateur d'environ 2 mm^2 , à cause de
15 la divergence naturelle du faisceau après son passage par la fente de focalisation. Puisqu'on pratique l'échantillonnage sur tout le faisceau d'ions, des variations de la répartition spatiale des ions au sein du profil sont transmises avec précision par la matrice avec sa grille. Dans le cas d'un faible nombre d'orifices, ou une ouverture en forme de fente, la transmission observée serait dépendante de façon critique de la
20 répartition spatiale du faisceau. Selon le mode de réalisation préféré cependant, grâce à la matrice de petits orifices prévue dans l'atténuateur, le faisceau se trouve échantillonné à environ 1300 emplacements.

Dans une réalisation pratique du système illustré schématiquement sur la figure annexe, les deux faisceaux d'ions sont également déviés hors du plan de la figure
25 (non illustré) et ceci pour garantir qu'aucun photon ne soit incident sur la dynode du multiplicateur, ce qui serait à l'origine de bruit de fond dans le signal enregistré. Ceci est bien connu dans l'art.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples et au mode de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes
30 accessibles à l'homme de l'art. Notamment, à la place du détecteur unique illustré sur la figure, on peut utiliser deux détecteurs permettant la mise en œuvre de composants présentant une plus faible surface de première dynode. Également, on peut situer l'atténuateur sur le chemin rectiligne partant de la fente 1, et activer les déflecteurs lorsque l'intensité du faisceau est faible plutôt qu'élevée.

REVENDICATIONS

1. Spectromètre de masse comprenant un système de détection qui comprend des moyens formant détecteur à multiplicateur d'ions (5) situés à une distance d'une fente (1) définissant un faisceau d'ions, à partir de laquelle émerge un faisceau d'ions dirigé vers le multiplicateur d'ions (5), et dans lequel, situés entre la fente (1) et le détecteur (5) se trouvent des moyens déflecteurs (2, 3) qui, lorsqu'ils sont activés, peuvent dévier le chemin du faisceau de la fente au détecteur sur un deuxième tel chemin (7), et dans lequel un atténuateur (4) est situé sur l'un parmi les deux chemins.
2. Spectromètre de masse selon la revendication 1, dans lequel l'atténuateur (4) est composé d'une matrice de petits orifices prévus dans une plaque.
3. Spectromètre de masse selon la revendication 2, dans lequel la matrice présente une surface globale de 20 à 50 mm², et un rapport de transmission inférieur à 1 : 100.
4. Spectromètre de masse selon la revendication 3, dans lequel le rapport de transmission est inférieur à 1 : 1000.
5. Spectromètre de masse selon la revendication 3 ou 4, dans lequel la plaque est en nickel dur et présente une épaisseur de 20 à 50 microns.
6. Spectromètre de masse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les moyens formant détecteur à multiplicateur d'ions comprennent deux détecteurs d'ions séparés, situés chacun sur l'un parmi les deux chemins.

- 10 -

1/1

