

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 mars 2001 (01.03.2001)

PCT

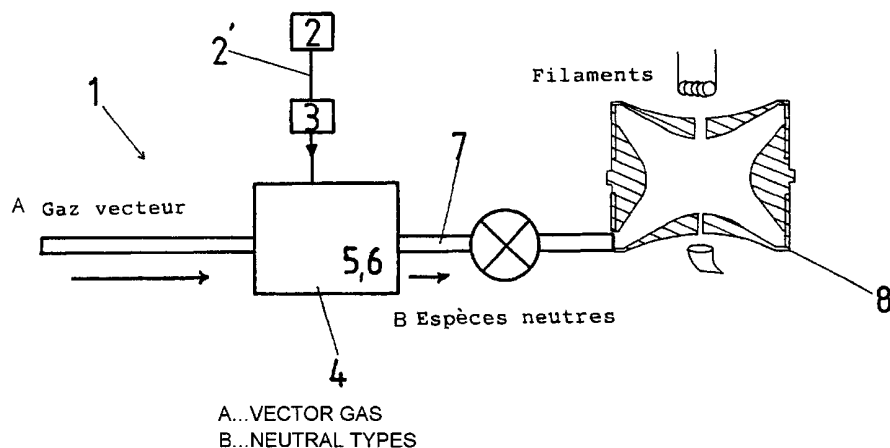
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/15191 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷: H01J (72) Inventeurs; et
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/02382 (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): MULLER, Jean-François [FR/FR]; 20, rue de Tivoli, F-57070 Metz (FR). COURRIER, Benoît [FR/FR]; 5, quartier Bellevue, F-57925 Distroff (FR). VERNEX-LOSET, Lionel [FR/FR]; 10, rue Robert Pariso, F-57000 Metz (FR).
(22) Date de dépôt international: 25 août 2000 (25.08.2000)
(25) Langue de dépôt: français
(26) Langue de publication: français (74) Mandataire: CABINET NUSS; 10, rue Jacques Kablé, F-67080 Strasbourg Cedex (FR).
(30) Données relatives à la priorité: 99/10890 26 août 1999 (26.08.1999) FR (81) États désignés (national): JP, US.
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): UNIVERSITE DE METZ [FR/FR]; Ile du Saulcy, Boite postale 80794, F-57012 Metz Cedex 1 (FR). (84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DEVICE FOR DETECTING ATOMS AND/OR MOLECULES, ANALYZING SAID ATOMS AND/OR MOLECULES BY LASER ABLATION AND TRANSFERRING THEM TO AN ION TRAP OF A SPECTROMETER, METHOD FOR OPERATING SAID DEVICE AND SPECIFIC USES OF SAID METHOD

(54) Titre: DISPOSITIF DE DETECTION ET D'ANALYSE PAR ABLATION LASER ET TRANSFERT VERS UNE TRAPPE IONIQUE D'UN SPECTROMETRE, PROCEDE METTANT EN OEUVRE CE DISPOSITIF ET UTILISATIONS PARTICULIERES DU PROCEDE



(57) Abstract: The invention relates to a device for detecting and analyzing atoms and/or molecules. Said device is characterized in that it comprises the following: a laser source (2); an optical arrangement (3) for aligning and focusing the laser beam (2') that is emitted; an ablation chamber (4, 4') which contains the sample (6) to be analyzed and is exposed to said laser source (2), the laser source being outside the chamber (4, 4') in order to produce neutral atoms and/or molecules in said ablation chamber (4, 4'); and a transfer line (7) for transferring the neutral atoms and/or molecules emitted in the ablation chamber (4, 4'), to said detection or analysis ion trap (8), in a gas current and/or under the influence of the vacuum that prevails in the spectrometer. The atoms and/or molecules are ionized in said ion trap (8), which is separate from the ablation chamber (4, 4'). The invention is particularly suitable for use in the area of physico-chemical analysis.

[Suite sur la page suivante]

**Publiée:**

— Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un dispositif de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules. Dispositif, caractérisé en ce qu'il comprend au moins: une source laser (2); un ensemble optique (3) d'alignement et de focalisation du faisceau laser (2') émis; une enceinte (4, 4') d'ablation contenant l'échantillon (6) à analyser et exposée à ladite source laser (2) externe à ladite enceinte (4, 4') en vue de produire des atomes et/ou des molécules neutres dans ladite enceinte d'ablation (4, 4'); une ligne de transfert (7) desdits atomes et/ou molécules neutres émis dans ladite enceinte d'ablation (4, 4') vers ladite trappe ionique (8) de détection ou d'analyse dans un courant gazeux et/ou sous l'effet du vide régnant dans le spectromètre, les atomes et/ou molécules étant ionisés dans ladite trappe ionique (8) séparée de ladite enceinte (4, 4') d'ablation. L'invention est plus particulièrement applicable dans le domaine des analyses physico-chimiques.

- 1 -

Dispositif de détection et d'analyse par ablation laser et transfert vers une trappe ionique d'un spectromètre, procédé mettant en oeuvre ce dispositif et utilisations particulières du procédé

La présente invention concerne le domaine de l'analyse chimique et a pour objet un dispositif de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules par ablation laser réalisée sur un échantillon et transfert des atomes et/ou des molécules neutres émis par ladite ablation vers une trappe ionique d'un spectromètre. Elle a également pour objet un procédé de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules mettant en oeuvre ledit dispositif ainsi que des utilisations possibles du procédé selon la présente invention.

Dans le domaine de la chimie analytique, en particulier dans le domaine de l'analyse par spectrométrie de masse, il est primordial de pouvoir détecter des atomes et/ou des molécules de composés chimiques présents à l'état de trace, par exemple des impuretés présentes à des quantités de l'ordre du ppm (partie par million), du ppb (partie par billion ou milliard) voire du ppt (partie par trillion).

Le principe de base connu de la technique de spectrométrie de masse consiste à chauffer à vaporiser l'échantillon à analyser sous une très basse pression. Les molécules interagissent ensuite avec un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de 70 eV.

Dans ces conditions, seule une fraction des molécules M (environ 10^{-6}) est transformée en ions moléculaires $M^{+\bullet}$. Ces ions $M^{+\bullet}$ sont instables et se décomposent selon différents processus pour conduire à des fragments. Ensuite, l'ensemble des ions moléculaires $M^{+\bullet}$ et fragments est en général accéléré de manière à former un faisceau monoénergétique qui est alors dévié par un champ magnétique (cas d'un spectromètre de masse à secteur magnétique).

Pour une valeur donnée de ce champ magnétique et de la différence de potentiel entre les plaques accélératrices, seuls les ions ayant un rapport masse sur charge donné parviennent au système collecteur et amplificateur. Si l'on fait alors varier l'intensité dudit champ magnétique ou de ladite différence de potentiel, on obtient un enregistrement (spectre de masse) donnant d'une part, la masse de l'ion $M^{+\bullet}$ issu de M et celle des différents fragments caractéristiques de M et, d'autre part, l'abondance relative des ions et fragments formés.

- 2 -

L'examen de l'abondance relative, de la masse de l'ion M^+ et des différents fragments peut alors apporter des renseignements immédiats en vue de la détermination ou de la confirmation de la structure d'une molécule.

5 La technique de la spectrométrie de masse comporte à ce jour plusieurs méthodes d'ionisation autres que l'ionisation par bombardement électronique en phase gazeuse et plusieurs dispositifs de sélection des ions autres que la déviation par un champ magnétique (quadripôles, pièges ioniques, résonance cyclotronique des ions, temps de vol...).

10 Ainsi, on connaît déjà, par exemple, des dispositifs comprenant des pièges ioniques et utilisant un laser comme source d'ions. Ces procédés se divisent principalement en deux groupes, à savoir les procédés dits « à introduction d'ions internes » et les procédés dits « à introduction d'ions externes ».

15 Dans le premier groupe, un échantillon est placé ou nébulisé (par le biais d'un capillaire de chromatographie) en périphérie de la trappe ionique et irradié par un ou plusieurs lasers dont les faisceaux traversent ladite trappe pour une ionisation in situ de l'échantillon.

20 Dans le second groupe de procédés, on utilise un laser d'ionisation externe par lequel on produit les ions. Ceux-ci sont ensuite extraits par des lentilles (également externes) avant de pénétrer à l'intérieur de la trappe ionique d'analyse et/ou de détection.

25 Cependant ces techniques présentent toutes au moins un inconvénient majeur, à savoir celui de nécessiter un chemin pour le ou les faisceaux laser, ce qui implique la présence d'orifices d'entrée dans le spectromètre, dans les électrodes, voire dans la trappe ionique elle-même, entraînant en général une baisse significative de la sensibilité, des perturbations importantes lors des mesures (artefacts spectraux) ainsi que des inconvénients d'ordre pratique, notamment en ce qui concerne la
30 nécessité de modification des paramètres.

35 De plus, aucune de ces techniques ne prévoit une enceinte d'ablation laser séparée pouvant utiliser plusieurs types de laser et produisant des espèces neutres qui sont transférées par un courant gazeux et/ou par le vide du spectromètre vers la trappe ionique où lesdites espèces sont ionisées puis analysées.

La présente invention a notamment pour but de pallier ces inconvénients.

- 3 -

A cet effet, elle a pour objet un dispositif de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules par ablation laser réalisée sur un échantillon et comportant une trappe ionique d'un spectromètre, caractérisé en ce qu'il comprend au moins :

- 5 - une source laser ,
- un ensemble optique d'alignement et de focalisation du faisceau laser émis,
- une enceinte d'ablation contenant l'échantillon à analyser et exposée à ladite source laser externe à ladite enceinte en vue
- 10 de produire des atomes et/ou des molécules neutres dans ladite enceinte d'ablation,
- une ligne de transfert desdits atomes et/ou molécules neutres émis dans ladite enceinte d'ablation vers ladite trappe ionique de détection ou d'analyse dans un courant gazeux et/ou sous l'effet du vide régnant dans
- 15 le spectromètre, les atomes et/ou molécules étant ionisés dans ladite trappe ionique séparée de ladite enceinte d'ablation.

L'invention a également pour objet un procédé de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules au moyen du dispositif selon l'une ou plusieurs des caractéristiques précédentes, caractérisé en ce qu'il

20 comprend au moins les étapes suivantes :

- mesurer le spectre d'absorption en phase solide afin de déterminer la longueur d'onde optimale du laser,
- régler l'ensemble optique en fonction de la longueur d'onde optimale déterminée précédemment,
- 25 - ajuster la résolution spatiale nécessaire et mesurer l'irradiance au point d'impact du faisceau laser,
- soumettre l'échantillon dans l'enceinte d'ablation à une ablation réalisée grâce au laser externe à ladite enceinte,
- transférer les atomes et/ou molécules neutres émis dans
- 30 ladite enceinte vers la trappe ionique externe à ladite enceinte à l'aide d'un courant gazeux et/ou sous l'effet du vide régnant dans ledit spectromètre à travers une ligne de transfert puis,
- ioniser les atomes et/ou molécules neutres issues de
- 35 l'ablation transférés depuis l'enceinte d'ablation laser jusqu'au sein de la trappe ionique dans ladite trappe ionique et,

- 4 -

- analyser qualitativement et quantitativement lesdits atomes et/ou molécules dans le spectromètre, et
- identifier les composés neutres ionisés au sein de la trappe ionique par des séquences dites MS/MS ou (MS)ⁿ.

5 Enfin, elle a également pour objet l'utilisation du procédé selon la présente invention pour différents usages, tels que la caractérisation de matières synthétiques, naturelles...

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

la figure 1 représente, de manière schématique, le dispositif d'analyse de la présente invention ;

la figure 2 représente, de manière plus détaillée, le dispositif
15 d'analyse de la figure 1 ;

la figure 3 représente une vue en élévation latérale du bâti support du dispositif d'analyse selon la présente invention ;

la figure 4 représente une vue de dessus du bâti de la figure 3 ;

la figure 5 représente une vue de face du bâti représenté sur les
20 figures 3 et 4 ;

la figure 6 représente un mode de réalisation préférentiel de la section, notamment du rail de support du bâti représenté aux figures 3, 4 et 5 ;

la figure 7 représente une vue en perspective et en coupe d'un
25 premier mode de réalisation de l'enceinte d'ablation selon la présente invention ;

la figure 8 représente une vue en coupe schématique d'une variante du premier mode de réalisation de l'enceinte d'ablation de la figure 7, et ;

la figure 9 représente une vue en perspective et en coupe d'un
30 un second mode de réalisation de l'enceinte d'ablation selon la présente invention.

Conformément à l'invention le dispositif 1 de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules par ablation laser réalisée sur un
35 échantillon 6 et comportant une trappe ionique 8 d'un spectromètre (non représenté), est caractérisé en ce qu'il comprend au moins :

- une source laser 2,

- 5 -

- un ensemble optique 3 d'alignement et de focalisation du faisceau laser 2' émis,
- une enceinte 4, 4' d'ablation contenant l'échantillon 6 à analyser et exposée à ladite source laser 2 externe à ladite
5 enceinte 4, 4' en vue de produire des atomes et/ou des molécules neutres dans ladite enceinte d'ablation 4, 4',
- une ligne de transfert 7 desdits atomes et/ou molécules neutres émis dans ladite enceinte d'ablation 4, 4' vers ladite
10 trappe ionique 8 de détection ou d'analyse dans un courant gazeux et/ou sous l'effet du vide régnant dans le spectromètre, les atomes et/ou molécules étant ionisés dans ladite trappe ionique 8 séparée de ladite enceinte 4, 4' d'ablation.

Un tel dispositif 1 pourvu d'une telle enceinte 4 est représenté
15 aux figures 1 et 2.

Il a été trouvé de manière surprenante et inattendue, qu'un couplage tel que décrit par le dispositif 1 permettait de réaliser, d'une manière économique, des mesures plus précises, ce qui n'était pas possible avec les dispositifs connus de l'état de la technique.

20 Bien entendu, les mesures réalisées par le présent dispositif 1 peuvent également être réalisées dans le cadre d'une procédure automatisée, ce qui accroît encore l'efficacité de la technique d'analyse et détection proposée.

En ce qui concerne la source laser 2, celle-ci est
25 avantageusement une source laser à longueur d'onde comprise entre 193 nm et 1064 nm et préférentiellement égale à 193 nm, 212 nm, 248 nm (laser excimère), 266 nm, 355 nm, 532 nm ou 1064 nm (laser Nd-YAG).

Par ailleurs, la source laser 2 peut également être une source
30 laser à colorant d'une longueur d'onde ajustable comprise entre environ 220 nm et 800 nm avec une précision d'ajustement d'environ 0,1 nm.

L'utilisation de plusieurs types de lasers permet, en fonction de la longueur d'onde optimale pour l'ablation laser, de réaliser des analyses sur toutes sortes de matériaux donnés.

Comme on le voit sur la figure 2, le dispositif 1 selon la
35 présente invention est muni d'un banc optique permettant de focaliser ou de défocaliser chaque type de faisceau laser 2' arrivant sur l'échantillon 6.

- 6 -

Pour ce faire, l'ensemble optique 3 d'alignement et de focalisation du faisceau laser 2' émis comprend au moins :

- un télescope 9 de collimation,
- une lame 10 dichroïque, et
- 5 - une ou plusieurs lentilles 11 de focalisation du faisceau laser 2',

ladite lame 10 et lesdites lentilles 11 étant montées de manière solidaire sur un bâti 12 support, mobile dans un plan X-Y horizontal parallèle au plan horizontal supportant l'enceinte d'ablation 4, 4' laser. Sur la figure 2, le bâti
10 12 support, est monté sur un rail 13.

Comme détaillé plus loin, l'ensemble optique 3 comprenant l'optique d'alignement et la ou les lentilles de focalisation peut être motorisé de manière à pouvoir déplacer l'impact du faisceau laser 2' d'une distance de l'ordre de 25 mm avec une précision au 1/100^e de mm sur la
15 surface de l'échantillon 6 à analyser.

L'irradiance I du faisceau laser 2' est donnée par :

$$I = \frac{E \text{ (Joule)}}{S \text{ (cm}^2\text{)}. \tau \text{ (seconde)}}$$

20

Elle peut être ajustée avec précision, soit en modifiant la distance entre la lentille divergente et la lentille convergente du télescope 9 de collimation connu en soi, ce qui fait varier la densité photonique, soit en
25 modifiant la position de la ou des lentilles 11 selon l'axe Z, c'est-à-dire en modifiant la distance d entre la ou les lentilles 11 et le bord supérieur de l'enceinte d'ablation 4, 4', soit enfin en faisant varier l'énergie par impulsion du laser.

De manière préférée, les lentilles 11 de focalisation du faisceau
30 2' émis par la source laser 2 peuvent avantageusement former un doublet de lentilles en silice pure de 12 cm de focale (f=120 mm) et de 25 mm de diamètre déplaçable le long de l'axe Z, selon une course de 25mm avec une précision de 1/10^e de mm.

Comme le montrent les figures 3 à 5, la lame 10 dichroïque,
35 éventuellement orientable, et la ou les lentilles 11 de focalisation sont montées de manière solidaire sur un bâti 12 support, mobile dans un plan X-Y horizontal.

- 7 -

La lame 10 dichroïque peut, par exemple, être choisie réfléchissante pour les faisceaux UV et semi-transparente pour le visible. Ladite lame 10 réfléchit à 90° le faisceau laser 2' et transmet l'image des échantillons 6 vers un moyen de visualisation 14.

5 Le bâti 12 est principalement constitué par un rail vertical 23, dont un mode de réalisation particulièrement avantageux consiste à prévoir une section du rail 23 sous la forme d'un « X », conformément à ce qui est illustré de manière agrandie sur la figure 6.

10 Comme on peut le voir sur cette figure, les branches du « X » de la section du rail 23 sont biseautées à angle droit au niveau de leurs extrémités, ce qui permet de plaquer les parties planes des supports 24, 25 et 26 décrits ci-après sur celles du rail 23 et de bloquer ce contact grâce aux vis dont les extrémités se plaquent contre les branches en forme de « X » dudit rail 23. On obtient ainsi une fixation solide et rapidement démontable
15 des supports 24, 25 et 26 qu'on peut également faire coulisser le long du rail 23.

Comme on le voit très clairement sur les figures 3 et 4, le rail 23 reçoit sur l'une de ses faces un support supérieur 24 pour la lame 10 dichroïque ainsi qu'un support inférieur 26 pour la ou les lentilles de
20 focalisation 11, l'autre face dudit rail 23 recevant un support d'équerre 25 reliée à la platine 21 de déplacement X-Y par l'intermédiaire d'une pièce 22 en forme de « L ».

Le support supérieur 24 pour la lame 10 dichroïque est monté sur le rail 23 par l'intermédiaire d'une fixation supérieure 24'. Ledit support
25 supérieur 24 comprend en outre un moyen classique de réglage de l'orientation et de blocage de la lame 10 dichroïque sur ledit support supérieur 24.

L'ensemble formé par la lame 10 et la ou les lentilles 11 est déplaçable dans le plan X-Y et le doublet de lentilles 11 est mobile sur l'axe
30 Z permettant d'ajuster si nécessaire le point focal sur l'échantillon 6 en fonction de la longueur d'onde du faisceau 2' laser.

Sur la figure 5, on a représenté un bâti 12 pour lequel la lame est positionnée à une hauteur H alors que la ou les lentilles 11 sont situées à une hauteur h par rapport à la surface de base horizontale sur laquelle
35 repose l'enceinte d'ablation 4, 4'.

Dans un mode de réalisation particulier on peut envisager que seule la distance h soit modifiable à souhait, soit manuellement soit de

- 8 -

manière motorisée, éventuellement par commande à distance (télécommande, ordinateur ou pupitre de commande...).

Le support inférieur 26 pour la ou les lentilles 11 est monté sur le rail 23 par l'intermédiaire d'une fixation inférieure 26'. Ledit support
5 inférieur 26 comprend, à l'instar du support supérieur 24, une pièce intermédiaire recevant la ou les lentilles 11 ainsi qu'un moyen classique de blocage et de réglage de la ou des lentilles 11. Le support inférieur 26 comporte en outre un moyen 27 de translation verticale, parallèlement au rail 23 du support inférieur 26 et donc de la ou des lentilles 11. Un tel
10 moyen 27 peut, à titre d'exemple, être sous la forme d'une crémaillère de précision munie d'une vis micrométrique 27, éventuellement motorisée.

Comme déjà évoqué, le rail 23 et les instruments optiques qui y sont fixés peuvent également être déplacés dans un plan X-Y horizontal, parallèle au plan de support de l'enceinte d'ablation 4, 4'. Pour ce faire, le
15 rail 23 est fixé grâce à la pièce 22 en forme de « L » à une platine 21 de déplacement X-Y. Comme le montre la figure 3, cette platine 21 est elle-même montée sur un rail 20 vertical analogue au rail 23. La structure en « X » des rails 20 et 23 garantit également une stabilité parfaite de la platine 21 de déplacement X-Y ainsi que des éléments optiques montés sur le rail
20 23.

Les déplacements dans le plan X-Y sont obtenus par des mécanismes ou micro-mécanismes de précision commandables et motorisables. A titre de variante particulièrement pratique et précise, la platine 21 de la figure 3 est déplacée à l'aide d'un ou de plusieurs de
25 moteurs M, M' intégrés dans la platine 21.

Selon le mode de réalisation préféré illustré notamment à la figure 3, la ou les lentilles 11 sont elles-mêmes déplaçables, par un moyen mobile 27 sur le bâti 12 en translation verticale selon l'axe Z perpendiculaire au plan X-Y. De cette manière on dirige le point d'impact
30 du faisceau laser 2' sur l'échantillon 6 à analyser placé dans l'enceinte d'ablation 4, 4' et/ou on contrôle l'irradiance du laser 2 par focalisation.

Selon une variante particulièrement intéressante, le bâti 12 comporte en outre un moyen de visualisation 14 de la lame 10, de la ou des lentilles 11 et de l'échantillon 6 à analyser, par exemple une
35 caméra CCD 14 munie d'une lentille 15 additionnelle avec ou sans zoom. La lentille 15 a pour fonction de permettre la mise au point de l'image de

- 9 -

l'échantillon 6 sans modifier la position de la ou des lentilles 11. Ledit zoom présentera, par exemple un grossissement de 25x.

Le moyen de visualisation 14 peut également être fixé sur le rail 23 précité par un support analogue aux supports 24, 25, 26 cités plus haut.

De manière avantageuse, la caméra CCD 14 pourra également être reliée à un moniteur à partir duquel le manipulateur peut effectuer les différentes opérations, contrôles et études nécessaires. Une connexion à une station de travail permettra éventuellement de traiter et/ou de sauvegarder les informations obtenues en stockant les données de mesure dans une mémoire et/ou en imprimant les clichés ou informations obtenues. Il est également possible de commander la position, de visualiser et d'acquérir les données correspondantes sur une même station de travail.

Les figures 7, 8 et 9 illustrent, à titre d'exemples non limitatifs, trois modes de réalisation particulièrement avantageux de l'enceinte 4, 4' d'ablation laser dans laquelle l'échantillon 6 est placé et irradié par le faisceau laser 2' afin que ce dernier émette des atomes et/ou des molécules neutres qui pourront être ionisés dans la trappe ionique 8 située en aval de ladite enceinte 4, 4'.

La figure 7 montre un premier mode de réalisation caractérisé en ce que l'enceinte 4 d'ablation laser est réalisée sous la forme d'un puits 30, de préférence cylindrique, au fond 31 duquel vient se loger un porte-échantillon 5 amovible supportant l'échantillon 6 à analyser, le puits 30 étant fermé dans sa partie supérieure par un moyen de fermeture 32 étanche et ledit puits 30 étant muni sur ses parois latérales d'orifices 35, 35' pour l'arrivée et la sortie d'un gaz vecteur entraînant les atomes et/ou molécules neutres formés et/ou d'un gaz réactif.

Le moyen de fermeture 32 est constitué par une fenêtre 33 en quartz ou en saphir sur laquelle repose un joint torique 34 assurant l'étanchéité avec la bague de serrage 36' en cuivre vissée dans la section de partie supérieure du puits 30. Les joints toriques 34, 34' connus sous la dénomination « VITON » conviennent particulièrement bien à la réalisation du moyen de fermeture 32 étanche.

La figure 8 représente une vue en coupe d'une enceinte d'ablation 4 selon une variante de celle représentée schématiquement à la figure 7. Dans la variante présentée, les orifices 35, 35' débouchent à deux niveaux différents sur les parois internes du puits 30, l'orifice 35 d'arrivée

- 10 -

étant situé à un niveau inférieur, plus près de l'échantillon 6 que l'orifice de sortie 35,' de sorte que l'orifice 35 puisse mieux absorber toutes les espèces neutres émises lors de l'ablation laser et qui seraient repoussées vers la fenêtre 33 du moyen de fermeture 32.

5 Les sections des orifices 35, 35' peuvent avantageusement être agrandies ou diminuées à mesure que l'on s'éloigne du centre du puits 30, par exemple, grâce aux raccords à filetages côniques adaptés R et R' représentés de manière simplifiée sur la figure 8.

10 Comme illustré sur ladite figure, le moyen de fermeture 32 est également constitué par une bague de serrage 36' vissée dans la partie supérieure du puits 30 et qui s'appuie, par l'intermédiaire d'un joint torique 34 sur la fenêtre 33, par exemple en quartz, qui s'appuie à son tour par l'intermédiaire d'un autre joint torique 34' sur un rebord annulaire où la section du puits 30 illustré se rétrécit.

15 Comme on peut également le voir sur la figure 8, le porte-échantillon 5 maintient ledit échantillon 6 à une certaine distance du fond 31 de l'enceinte 4 dans le courant gazeux. Ce porte-échantillon 5 amovible permet, en maintenant l'échantillon 6 près du flux du gaz vecteur et/ou réactif, d'obtenir le contact intime nécessaire pour pouvoir faire une mesure
20 quantitative correcte de l'échantillon 6 à analyser.

La figure 9 représente un second mode de réalisation de l'enceinte d'ablation 4' selon la présente invention.

L'enceinte d'ablation 4' laser est réalisée sous la forme d'une
25 pièce 36 munie d'un puits 30', de préférence cylindrique, à fond ouvert 37 s'appuyant sur l'échantillon 6 à analyser par l'intermédiaire d'au moins deux rainures 38, 38' annulaires concentriques munies sur leurs périphéries de joints 39, 39' circulaires respectifs, la rainure annulaire 38 la plus proche du centre du puits 30' formant avec son joint 39' et la surface de l'échantillon 6 une cavité 40 circulaire centrale ou zone 41 circulaire
30 centrale d'analyse de l'échantillon 6, le puits 30' étant fermé dans sa partie supérieure par un moyen de fermeture 32' étanche et ledit puits 30' étant muni, sur ses parois latérales, d'orifices 35'' pour l'arrivée et la sortie d'un gaz vecteur entraînant les atomes et/ou molécules formés et/ou d'un gaz réactif.

35 Dans le mode de réalisation préférentiel illustré à la figure 9, l'enceinte d'ablation laser 4' comporte préférentiellement trois rainures 38, 38', 38'' annulaires circulaires concentriques définissant avec leurs

- 11 -

5 joints 39, 39', 39'', le corps de la pièce 36 et la surface de l'échantillon 6, deux chambres 42, 43 et une cavité 40 étanches du fait desdits joints 39, 39' et 39'', les deux chambres 42, 43 annulaires extérieures étant balayées et saturées par un gaz inerte et la cavité 40 étant soumise à un vide compris

10 entre 10^{-1} Pa et 10^{-3} Pa. Le gaz inerte peut être pompé par une pompe primaire à grand débit, la cavité 40 pouvant être soumise à un pompage turbomoléculaire.

Le moyen de fermeture 32, 32' des enceintes d'ablation 4, 4' est réalisé sous la forme d'une fenêtre 33, 33' elle-même réalisée en un

15 matériau transparent à la ou aux longueurs d'ondes du faisceau laser 2' émis et étanche par rapport aux parois de ladite enceinte 4, 4' grâce à au moins un joint de compression, par exemple un ou plusieurs joints toriques 34, 34'.

Pour des raisons de clarté, tous les joints toriques 34, 34' ne sont pas représentés sur toutes les figures.

20 De manière particulièrement avantageuse, le moyen de fermeture 32, 32' comporte, en outre, une bague de serrage 36', par exemple en cuivre, vissée dans les parois latérales dudit puits 30, 30' de ladite enceinte 4, 4', par exemple, sur un joint torique 34, 34' (supérieur) d'étanchéité de ladite fenêtre 33, 33'.

La ligne de transfert 7 relie l'enceinte d'ablation 4, 4' au détecteur et permet notamment d'isoler la zone 41 centrale d'analyse de ladite enceinte 4, 4' du détecteur.

25 La ligne précitée transfère les atomes et/ou molécules neutres émis vers la trappe ionique 8 de détection ou d'analyse et comporte une jonction réalisée sous la forme d'une vanne à trois voies 18 à trois positions, une première position servant au transfert du gaz ou mélange de gaz en provenance de l'enceinte 4, 4' d'ablation vers la trappe ionique 8, une

30 seconde position servant à l'introduction, au niveau de ladite vanne 18, d'un gaz de calibrage destiné au spectromètre et une troisième position permettant d'isoler ledit spectromètre lorsque l'enceinte 4, 4' d'ablation est ouverte, par exemple, pour un changement de l'échantillon 6.

Selon un mode de réalisation préféré, la ligne de transfert 7 est constituée de tubes en acier inoxydable recouverts de silice désactivée sur

35 leurs faces intérieures. De tels tubes sont, à titre purement indicatif, commercialisés sous la dénomination « InertSteel » (marque déposée) et

- 12 -

sont réalisés en silice fondue gainé « INOX ». Ainsi, les interactions entre les espèces produites et les surfaces métalliques sont limitées au maximum.

Le dispositif selon la présente invention est également caractérisé en ce qu'au moins un moyen de chauffage 45, 46 est prévu pour
5 le chauffage de l'enceinte 4, 4' d'ablation laser, et/ou de la ligne de transfert 7 et/ou de la vanne à trois voies 18, par exemple réalisé sous la forme d'un cordon chauffant enveloppant les éléments à chauffer.

Ladite enceinte 4, 4' peut ainsi être chauffée à une température comprise entre 55°C et 350°C, par exemple, grâce à un cordon chauffant
10 (non représenté) enveloppant ladite enceinte 4, 4'. Un tel moyen de chauffage 45, par exemple un cordon chauffant de 3m (500 W) avec son contrôleur de température tel que commercialisé sous la dénomination « HORST HT30 » permet d'atteindre très rapidement les températures nécessaires pour éviter la recondensation d'espèces non volatiles à la
15 température ambiante.

Par ailleurs, on peut également prévoir une variante du dispositif 1 selon laquelle l'enceinte d'ablation 4, 4', la ligne de transfert 7 et la vanne à trois voies 18 sont maintenues toutes les trois à une température comprise entre 100°C et 350°C, de préférence entre 100°C et
20 250°C et de manière encore plus préférentielle entre 100°C et 150°C par ledit ou lesdits moyens de chauffage 45, 46. On évite ainsi une condensation des composés neutres émis dans tout le circuit allant du lieu de production jusqu'au lieu d'analyse et/ou de détection des espèces neutres émises.

L'émission de molécules pures volatiles peut également
25 impliquer une augmentation de la température d'étuvage régnant dans l'enceinte d'ablation 4, 4', la ligne de transfert 7 ou au niveau de la jonction de la vanne à trois voies 18.

La température peut éventuellement être portée à 350°C à condition d'adapter les matériaux utilisés et notamment en utilisant une
30 vanne à trois voies 18 de type connu sous le nom de « VALCO UWT ».

Pour effectuer les analyses on emploie un gaz vecteur qui est un gaz inerte, de préférence un gaz rare comme l'hélium ou l'argon. L'enceinte d'ablation 4 peut accueillir des échantillons de petites tailles, c'est-à-dire jusqu'à environ 8 mm de diamètre. Il est possible d'analyser des
35 échantillons de grandes surfaces en utilisant une enceinte 4' d'échantillonnage à triple parois telle que représentée figure 9.

- 13 -

Les enceintes 4, 4' d'ablation laser sont balayées par le gaz vecteur sous un débit allant de 0,1 ml/mn à 0,5 ml/mn afin d'acheminer les espèces neutres stables créées lors de l'interaction matière-laser vers le détecteur (non représenté). L'enceinte d'ablation 4, 4' est également reliée
 5 au pompage du spectromètre de masse, ce qui engendre un vide poussé au sein de la zone d'analyse de ladite enceinte 4, 4' (10^{-3} Pa voire moins).

Les enceintes 4, 4' selon la présente invention présentent de préférence un volume mort minimal permettant un changement rapide et aisé de l'échantillon 6 en moins de 15 minutes.

10 De manière préférentielle, le gaz de calibrage est le perfluoroterbutylammonium (PFTBA).

Comme le montre la figure 2 le dispositif selon la présente invention est également caractérisé en ce qu'en amont de l'enceinte 4, 4' d'ablation, on prévoit une alimentation en gaz vecteur comportant une ou
 15 plusieurs vanes 16, 17 micrométriques.

De manière particulièrement avantageuse, au moins une des vanes 16, 17 en amont de l'enceinte d'ablation 4, 4' sert à introduire un gaz réactif dans la conduite menant à ladite enceinte 4, 4' d'ablation laser.

20 Ce gaz réactif pourra réagir avec le plasma laser et induire de nouvelles espèces neutres qui seront analysées selon les procédures décrites. Le gaz réactif peut être le même que celui utilisé pour l'ionisation chimique au sein de la trappe ionique. Les différentes combinaisons entre le gaz d'ionisation et le gaz réactif sont données dans le tableau ci-après.

Gaz d'ionisation chimique	Gaz réactif
Méthanol	Tétrafluorocarbone
Diméthyléther	Hydroxyde de
Triméthylamine	tétraméthylammonium
Acétonitrile	Eau
Diéthyléther	Acétonitrile
Disulfure de carbone	Ammoniac
Eau avec courant d'hélium	Tétrachlorocarbone
	...

25

Le gaz réactif peut donc être choisi parmi le tétrafluorure ou tétrachlorure de carbone, l'hydroxyde de tétraméthylammonium, la vapeur

- 14 -

d'eau, l'acétonitrile gazeux ou l'ammoniac selon le gaz d'ionisation utilisé, conformément au tableau ci-dessus.

L'invention a également pour objet un procédé de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules au moyen du dispositif 1 selon la présente invention, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes
5 suivantes :

- mesurer le spectre d'absorption en phase solide afin de déterminer la longueur d'onde optimale du laser 2,
- régler l'ensemble optique 3 en fonction de la longueur
10 d'onde optimale déterminée précédemment,
- ajuster la résolution spatiale nécessaire et mesurer l'irradiance au point d'impact du faisceau laser 2',
- soumettre l'échantillon 6 dans l'enceinte d'ablation 4, 4' à une ablation réalisée grâce au laser 2 externe à ladite
15 enceinte 4, 4',
- transférer les atomes et/ou molécules neutres émis dans ladite enceinte 4, 4' vers la trappe ionique 8 externe à ladite enceinte 4, 4' à l'aide d'un courant gazeux et/ou sous l'effet du vide régnant dans ledit spectromètre à travers une ligne de transfert 7 puis,
- ioniser les atomes et/ou molécules neutres issues de l'ablation transférés depuis l'enceinte 4, 4' d'ablation laser jusqu'au sein de la trappe ionique 8 dans ladite trappe ionique 8 et,
- analyser qualitativement et quantitativement lesdits atomes
20 et/ou molécules dans le spectromètre, et
- identifier les composés neutres ionisés au sein de la trappe ionique (8) par des séquences dites MS/MS ou (MS)ⁿ.

L'ionisation, dans ladite trappe ionique 8, des atomes et/ou des
30 molécules neutres issues de l'ablation transférés depuis l'enceinte 4, 4' d'ablation laser jusqu'au sein de la trappe ionique 8 se fait par impact électronique, et/ou par ionisation chimique et/ou par ionisation chimique sélective.

L'ionisation par impact électronique consiste à ioniser les
35 atomes et/ou molécules lorsque ceux-ci capturent un électron émis par des filaments. L'énergie apportée par les électrons étant importante, elle occasionne la fragmentation des molécules.

- 15 -

Dans le procédé par ionisation chimique, les espèces neutres captent un proton lors de collisions avec le ou les ions réactifs produits eux-même par bombardement électronique, ce qui augmente leur stabilité et limite les fragmentations liées à l'impact électronique.

5 Il est aussi possible d'isoler un ion d'une masse précise et de réaliser des fragmentations de celui-ci pour en observer les ions résultants dits « ions fils ». Cette technique dite MS/MS permet d'identifier un composé sans ambiguïté.

10 L'emploi de l'un ou de l'autre de ces modes permet d'apporter différentes informations complémentaires : fragmentations spécifiques, formations privilégiées de pics quasi-moléculaires $(M+H)^+$...

15 Cette particularité peut être illustrée lors de l'analyse d'un cheveu par ionisation chimique sélective. En effet, lorsqu'on utilise de l'acétonitrile comme gaz d'ionisation, l'analyse faite sur un cheveu permet de mettre en évidence la présence d'un dérivé de la proline comme constituant minoritaire alors qu'une analyse par impact ionique fournit un spectre difficilement interprétable.

20 Ces trois modes d'ionisation au sein de la trappe ionique permettent d'identifier la ou les molécules neutres émises par l'ablation laser sans étape chromatographique préalable avec une sensibilité très élevée (de l'ordre du ppt).

25 Le champ d'application du procédé selon la présente invention est relativement vaste et on citera, à titre d'exemples non limitatifs, quelques-unes des utilisations parmi les plus intéressantes, telles que la caractérisation de matières synthétiques (monomères, polymères, copolymères ou mélanges de ces derniers), la caractérisation de matières naturelles, par exemple de fibres textiles naturelles, la vérification d'authenticité de documents écrits par l'analyse de l'encre employée, l'étude des effets de la pollution sur des surfaces de carrosseries, de
30 monuments historiques, d'œuvres d'art, etc.

35 La sensibilité de la technique se trouve également grandement améliorée par le fait que la mesure sur l'échantillon 6 peut être immédiatement opérée, sans préparation ou réglages fastidieux, ceux-ci pouvant grâce à une éventuelle motorisation être programmés par ordinateur.

Enfin, les différents modes de réalisation des enceintes 4, 4' selon la présente invention permet une plus grande flexibilité dans la

- 16 -

mesure où l'analyse peut non seulement s'effectuer sur des échantillons 6 de petites tailles mais également sur des échantillons 6 beaucoup plus grands.

En effet, l'utilisation d'une enceinte d'ablation 4' laser à triple paroi (cf. figure 9) permet d'analyser des échantillons 6 non-sécables de grandes surfaces. L'enceinte 4' est alors apposée sur une surface plane massive permettant l'analyse de l'échantillon 6 sans détérioration de la surface.

Le dispositif 1 de la présente invention fournit donc un dispositif 1 comportant une enceinte d'ablation 4, 4' laser permettant l'étude de différents types d'échantillons 6 dans différentes conditions laser pouvant être couplée à n'importe quel type de trappe ionique 8. Cette technique de détermination quantitative est facile et rapide à mettre en œuvre, parfaitement reproductible et fournit des résultats extrêmement précis avec une très bonne limite de détection.

Cette technique permet de détecter, avec une très grande sensibilité, les molécules neutres qui sont majoritairement produites lors d'interaction laser-matière (environ un ion pour 100000 molécules neutres) après ionisation au sein d'une trappe ionique 8, soit par impact électronique, soit par ionisation chimique et/ou ionisation sélective sans modifications perturbatrices.

Cette technique d'analyse peut être étendue à de très nombreux matériaux complexes tels que : encres, peintures, vernis, polymères, revêtements organiques ou minéraux, fibres textiles naturelles ou synthétiques, œuvres d'art... Il suffit pour cela de choisir le type de source laser 2 adapté au matériau à étudier qui doit obligatoirement absorber la longueur d'onde de la source laser 2 choisie. Les ions sont piégés puis analysés sans qu'il soit nécessaire de modifier les paramètres expérimentaux de la trappe ionique 8.

De plus, cette détermination peut facilement être automatisée et permet de fournir, notamment à l'industriel, un outil performant et bon marché d'analyse physico-chimique de pointe.

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

REVENDICATIONS

1. Dispositif de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules par ablation laser réalisée sur un échantillon et comportant une trappe ionique d'un spectromètre, caractérisé en ce qu'il comprend au moins :

- 5
- une source laser (2),
 - un ensemble optique (3) d'alignement et de focalisation du faisceau laser (2') émis,
 - une enceinte (4, 4') d'ablation contenant l'échantillon (6) à analyser et exposée à ladite source laser (2) externe à ladite

10

 - une ligne de transfert (7) desdits atomes et/ou molécules neutres émis dans ladite enceinte d'ablation (4, 4') vers ladite trappe ionique (8) de détection ou d'analyse dans un courant gazeux et/ou sous

15

 - l'effet du vide régnant dans le spectromètre, les atomes et/ou molécules étant ionisés dans ladite trappe ionique (8) séparée de ladite enceinte (4, 4') d'ablation.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la source laser (2) est une source laser à longueur d'onde comprise entre 193 nm et 1064 nm et préférentiellement égale à 193 nm, 212 nm, 248 nm (laser excimère), 266 nm, 355 nm, 532 nm ou 1064 nm (laser Nd-YAG).

20

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la source laser (2) est une source laser à colorant d'une longueur d'onde ajustable comprise entre environ 220 nm et 800 nm.

25

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'ensemble optique (3) d'alignement et de focalisation du faisceau laser (2') émis comprend au moins :

- un télescope (9) de collimation,
- une lame (10) dichroïque, et

30

- une ou plusieurs lentilles (11) de focalisation du faisceau laser (2'),

ladite lame (10) et ladite ou lesdites lentilles (11) étant montées de manière solidaire sur un bâti (12) support, mobile dans un plan X-Y horizontal parallèle au plan horizontal supportant l'enceinte d'ablation (4, 4') laser.

- 18 -

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que la ou les lentilles (11) sont elles-mêmes déplaçables, par un moyen mobile (27) sur le bâti (12) en translation verticale selon l'axe Z perpendiculaire au plan X-Y, de manière à diriger le point d'impact du faisceau laser (2') sur l'échantillon (6) à analyser placé dans l'enceinte d'ablation (4, 4') et/ou de manière à contrôler l'irradiance du laser (2) par focalisation.

6. Dispositif selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le bâti (12) comporte en outre un moyen de visualisation (14) de la lame (10), de la ou des lentilles (11) et de l'échantillon (6) à analyser, par exemple une caméra CCD (14) munie d'une lentille (15) additionnelle avec ou sans zoom.

7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'enceinte (4) d'ablation laser est réalisée sous la forme d'un puits (30), de préférence cylindrique, au fond (31) duquel vient se loger un porte-échantillon (5) amovible supportant l'échantillon (6) à analyser, le puits (30) étant fermé dans sa partie supérieure par un moyen de fermeture (32) étanche et ledit puits (30) étant muni sur ses parois latérales d'orifices (35, 35') pour l'arrivée et la sortie d'un gaz vecteur entraînant les atomes et/ou molécules neutres formés et/ou d'un gaz réactif.

8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'enceinte d'ablation (4') laser est réalisée sous la forme d'une pièce (36) munie d'un puits (30'), de préférence cylindrique, à fond ouvert (37) s'appuyant sur l'échantillon (6) à analyser par l'intermédiaire d'au moins deux rainures (38, 38') annulaires concentriques munis sur leurs périphéries de joints (39, 39') circulaires respectifs, la rainure annulaire (38) la plus proche du centre du puit (30') formant avec son joint (39') et la surface de l'échantillon (6) une cavité (40) circulaire centrale ou zone (41) circulaire centrale d'analyse de l'échantillon (6), le puits (30') étant fermé dans sa partie supérieure par un moyen de fermeture (32') étanche et ledit puits (30') étant muni sur ses parois latérales, d'orifices (35'') pour l'arrivée et la sortie d'un gaz vecteur entraînant les atomes et/ou molécules formés et/ou d'un gaz réactif.

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'enceinte d'ablation laser (4') comporte préférentiellement trois rainures (38, 38', 38'') annulaires circulaires concentriques définissant avec leurs joints (39, 39', 39''), le corps de la pièce (36) et la surface de l'échantillon (6) deux chambres (42, 43) et une cavité (40) étanches du fait

- 19 -

desdits joints (39, 39', 39''), les deux chambres (42, 43) annulaires extérieures étant balayées et saturées par un gaz inerte et la cavité (40) étant soumise à un vide compris entre 10^{-1} Pa et 10^{-3} Pa.

5 10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que le moyen de fermeture (32, 32') est réalisé sous la forme d'une fenêtre (33, 33') réalisée en un matériau transparent à la ou aux longueurs d'ondes du faisceau laser (2') émis et étanche par rapport aux parois de ladite enceinte (4, 4') grâce à un ou plusieurs joints de compression, par exemple, un ou plusieurs joints toriques (34, 34').

10 11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le moyen de fermeture (32, 32') comporte, en outre, une bague de serrage (36'), par exemple en cuivre, vissée dans les parois latérales dudit puits (30, 30') de ladite enceinte (4, 4'), par exemple, sur un joint torique (34, 34') d'étanchéité de ladite fenêtre (33, 33').

15 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la ligne de transfert (7) desdits atomes et/ou molécules émis vers la trappe ionique (8) de détection ou d'analyse comporte une jonction réalisée sous la forme d'une vanne à trois voies (18) à trois positions, une première position servant au transfert du gaz ou mélange de gaz en provenance de l'enceinte (4, 4') d'ablation vers la trappe ionique (8),
20 une seconde position servant à l'introduction, au niveau de ladite vanne (18), d'un gaz de calibrage destiné au spectromètre et une troisième position permettant d'isoler ledit spectromètre lorsque l'enceinte (4, 4') d'ablation est ouverte, par exemple, pour un changement de l'échantillon (6).

25 13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le gaz de calibrage est le perfluoroterbutylammonium (PFTBA).

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la ligne de transfert (7) est constituée de tubes en acier inoxydable recouverts de silice désactivée sur leurs faces intérieures.

30 15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'au moins un moyen de chauffage (45, 46) est prévu pour le chauffage de l'enceinte (4, 4') d'ablation laser, et/ou de la ligne de transfert (7) et/ou de la vanne à trois voies (18), ledit moyen de chauffage (45, 46) étant par exemple réalisé sous la forme d'un cordon chauffant
35 enveloppant les éléments à chauffer.

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'enceinte (4, 4') d'ablation, la ligne de transfert (7) et la vanne à trois voies

- 20 -

(18) sont maintenues tous les trois à une température comprise entre 100°C et 350°C, de préférence entre 100°C et 250°C et de manière encore plus préférentielle entre 100°C et 150°C par ledit ou lesdits moyens de chauffage (45, 46).

5 17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le gaz vecteur est un gaz inerte, de préférence un gaz rare comme l'hélium ou l'argon.

10 18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'une alimentation en gaz vecteur comportant une ou plusieurs vanes (16, 17) micrométriques, est prévue en amont de l'enceinte (4, 4') d'ablation.

15 19. Dispositif selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'au moins une des vanes (16, 17) en amont de l'enceinte d'ablation (4, 4') sert à introduire un gaz réactif dans la conduite menant à ladite enceinte (4, 4') d'ablation laser.

20 20. Dispositif selon la revendication 19, caractérisé en ce que le gaz réactif est préférentiellement choisi dans le groupe formé par le tétrafluorure ou tétrachlorure de carbone, l'hydroxyde de tétraméthylammonium, la vapeur d'eau, l'acétonitrile gazeux et l'ammoniac.

21. Procédé de détection et d'analyse d'atomes et/ou de molécules au moyen du dispositif selon l'une ou plusieurs des caractéristiques des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- 25 - mesurer le spectre d'absorption en phase solide afin de déterminer la longueur d'onde optimale du laser (2),
- régler l'ensemble optique (3) en fonction de la longueur d'onde optimale déterminée précédemment,
- 30 - ajuster la résolution spatiale nécessaire et mesurer l'irradiance au point d'impact du faisceau laser (2'),
- soumettre l'échantillon (6) dans l'enceinte d'ablation (4, 4') à une ablation réalisée grâce au laser (2) externe à ladite enceinte (4, 4'),
- 35 - transférer les atomes et/ou molécules neutres émis dans ladite enceinte (4, 4') vers la trappe ionique (8) externe à ladite enceinte (4, 4') à l'aide d'un courant gazeux et/ou

- 21 -

sous l'effet du vide régnant dans ledit spectromètre à travers une ligne de transfert (7) puis,

- 5 - ioniser les atomes et/ou molécules neutres issues de l'ablation transférés depuis l'enceinte (4, 4') d'ablation laser jusqu'au sein de la trappe ionique (8) dans ladite trappe ionique (8),
- analyser qualitativement et quantitativement lesdits atomes et/ou molécules dans le spectromètre, et
- 10 - identifier les composés neutres ionisés au sein de la trappe ionique (8) par des séquences dites MS/MS ou (MS)ⁿ.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'ionisation, dans ladite trappe ionique (8), des atomes et/ou des molécules neutres issues de l'ablation transférés depuis l'enceinte (4, 4') d'ablation laser jusqu'au sein de la trappe ionique (8) se fait par impact électronique, et/ou par ionisation chimique et /ou par ionisation chimique sélective.

23. Utilisation du procédé selon la revendication 21 ou 22 pour la caractérisation de matières synthétiques telles que des monomères, des polymères, copolymères ou mélanges de ces derniers.

24. Utilisation du procédé selon la revendication 21 ou 22 pour la caractérisation de matières naturelles, par exemple de fibres textiles naturelles.

25. Utilisation du procédé selon la revendication 21 ou 22 pour la vérification d'authenticité de documents.

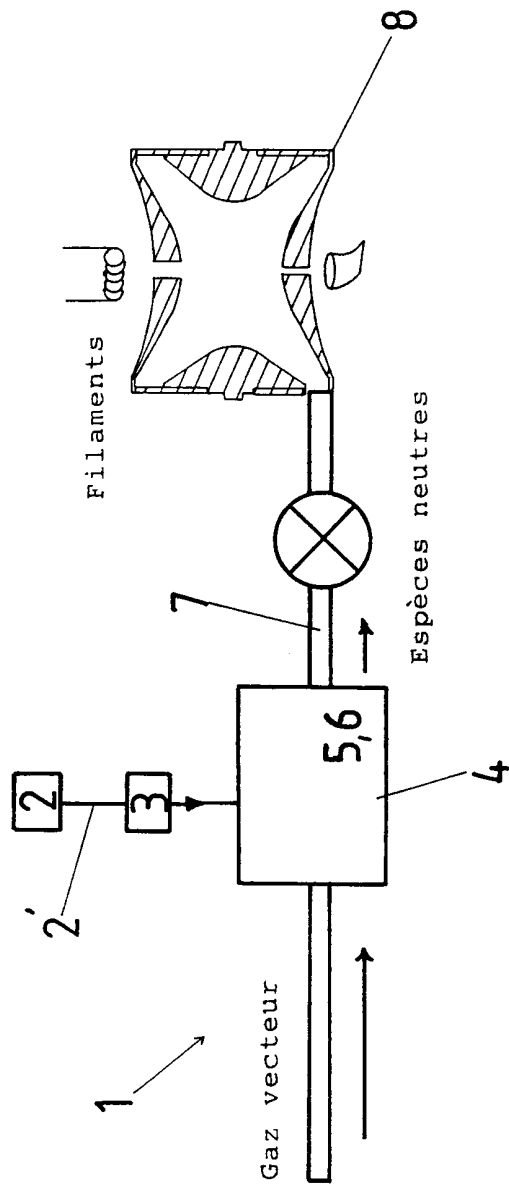
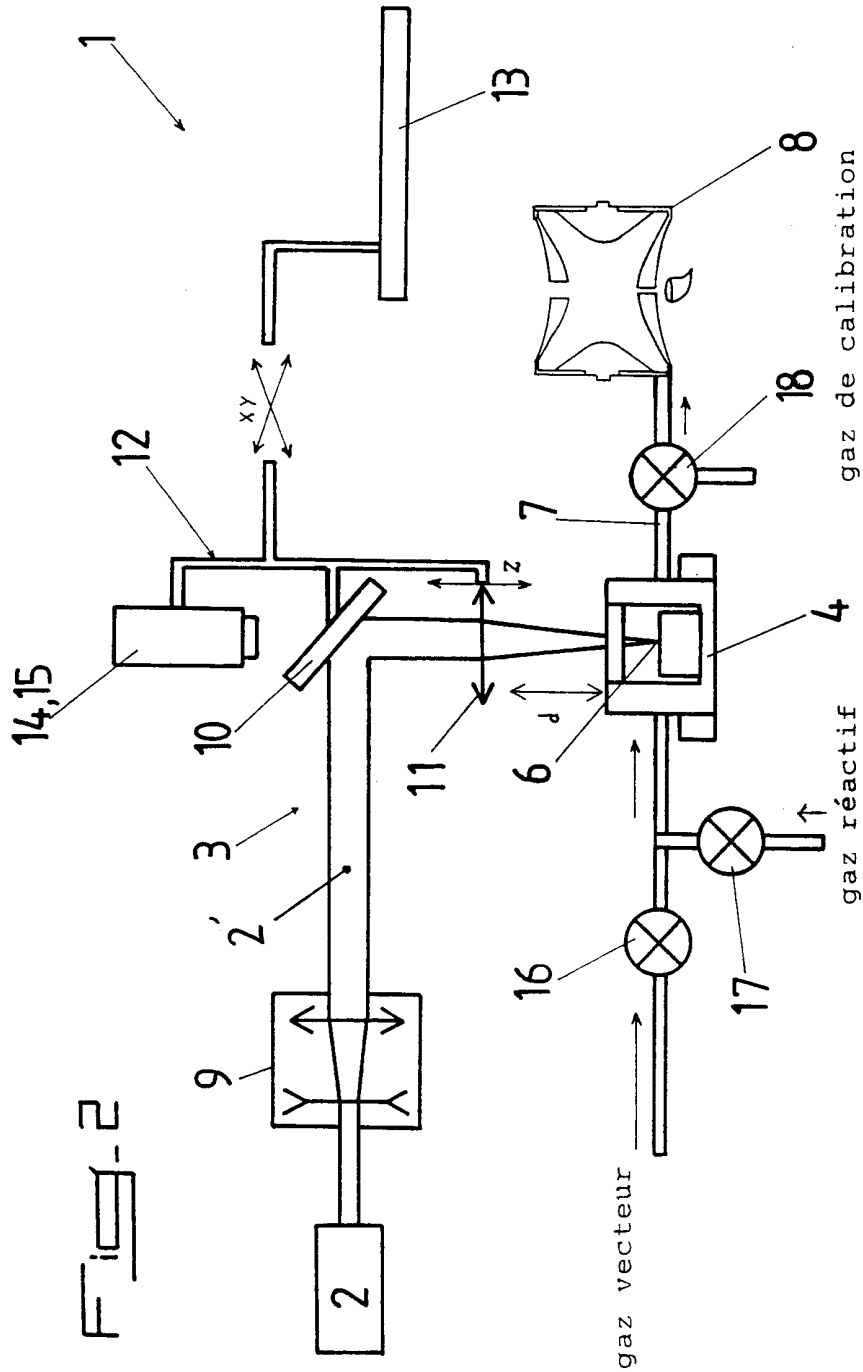


Fig-1



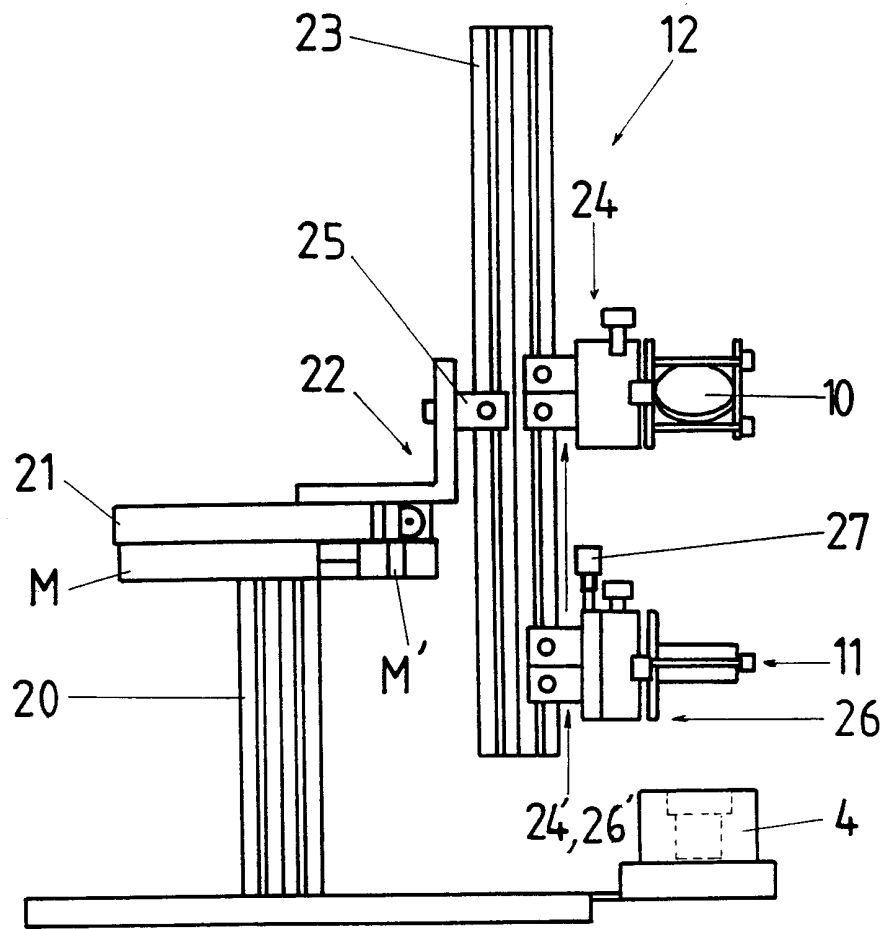


Fig. 3

Fig-5

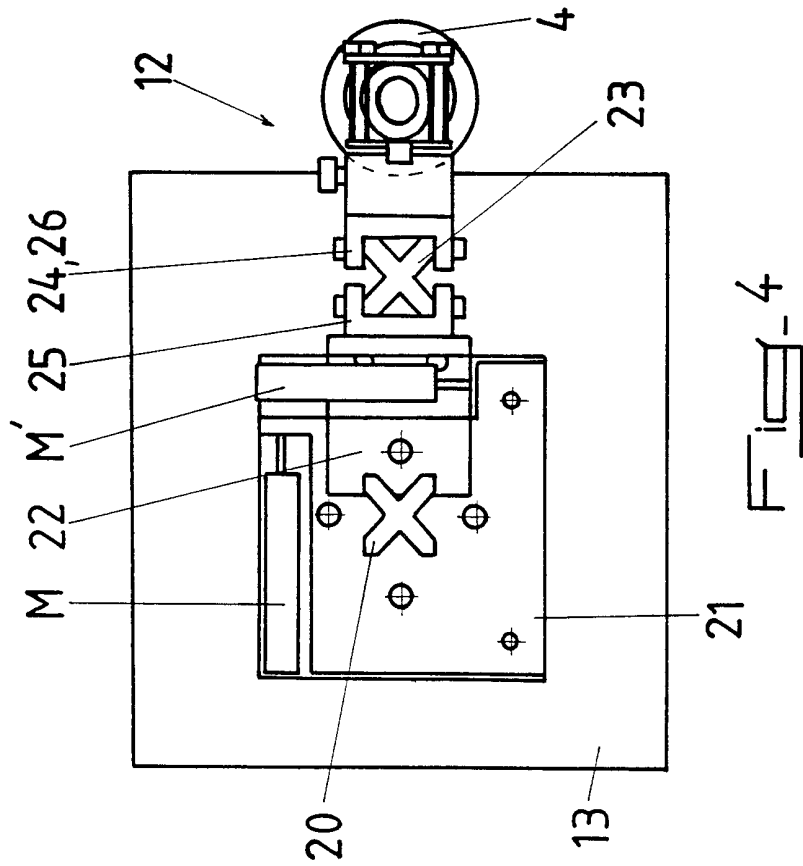
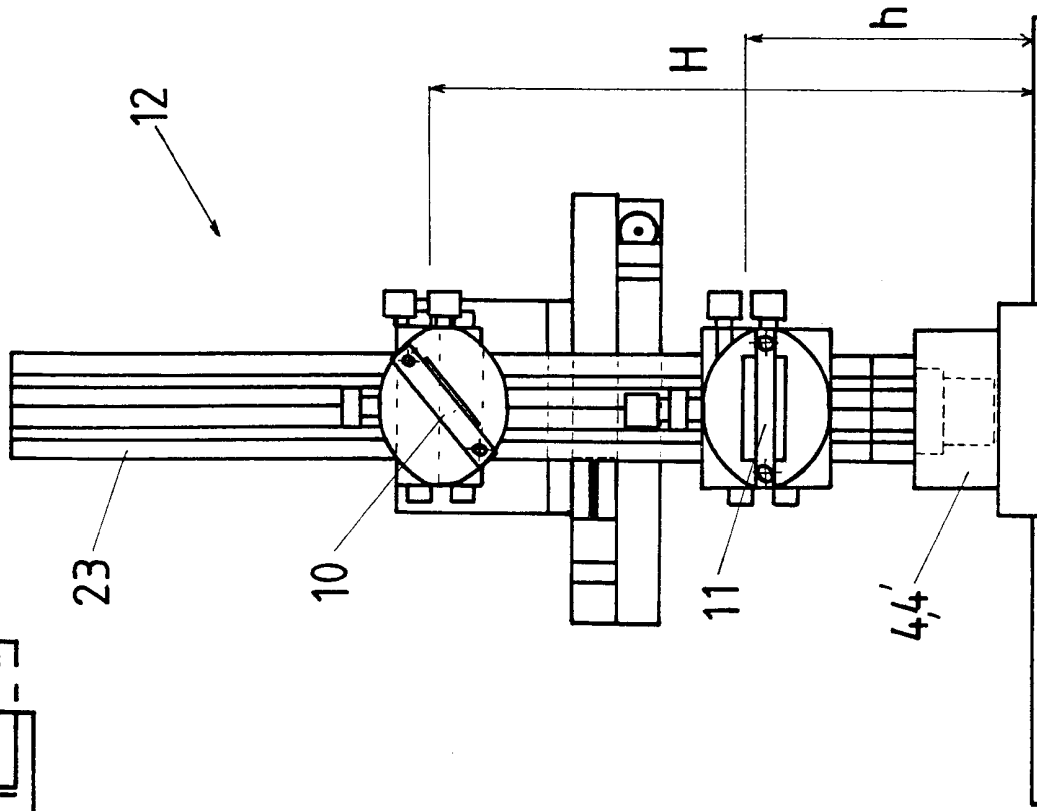
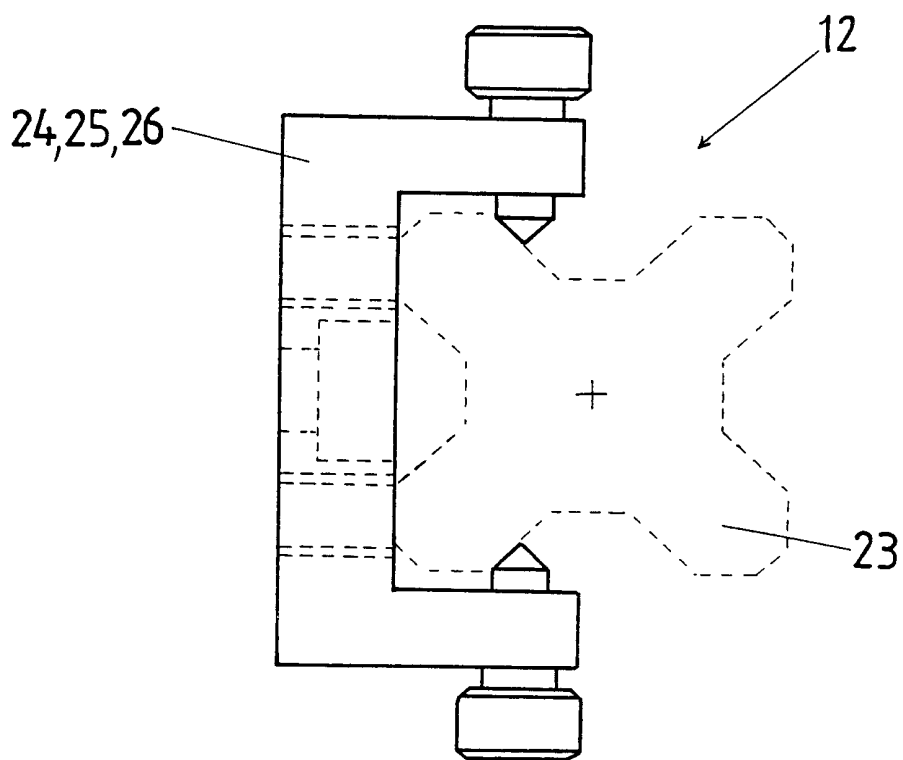
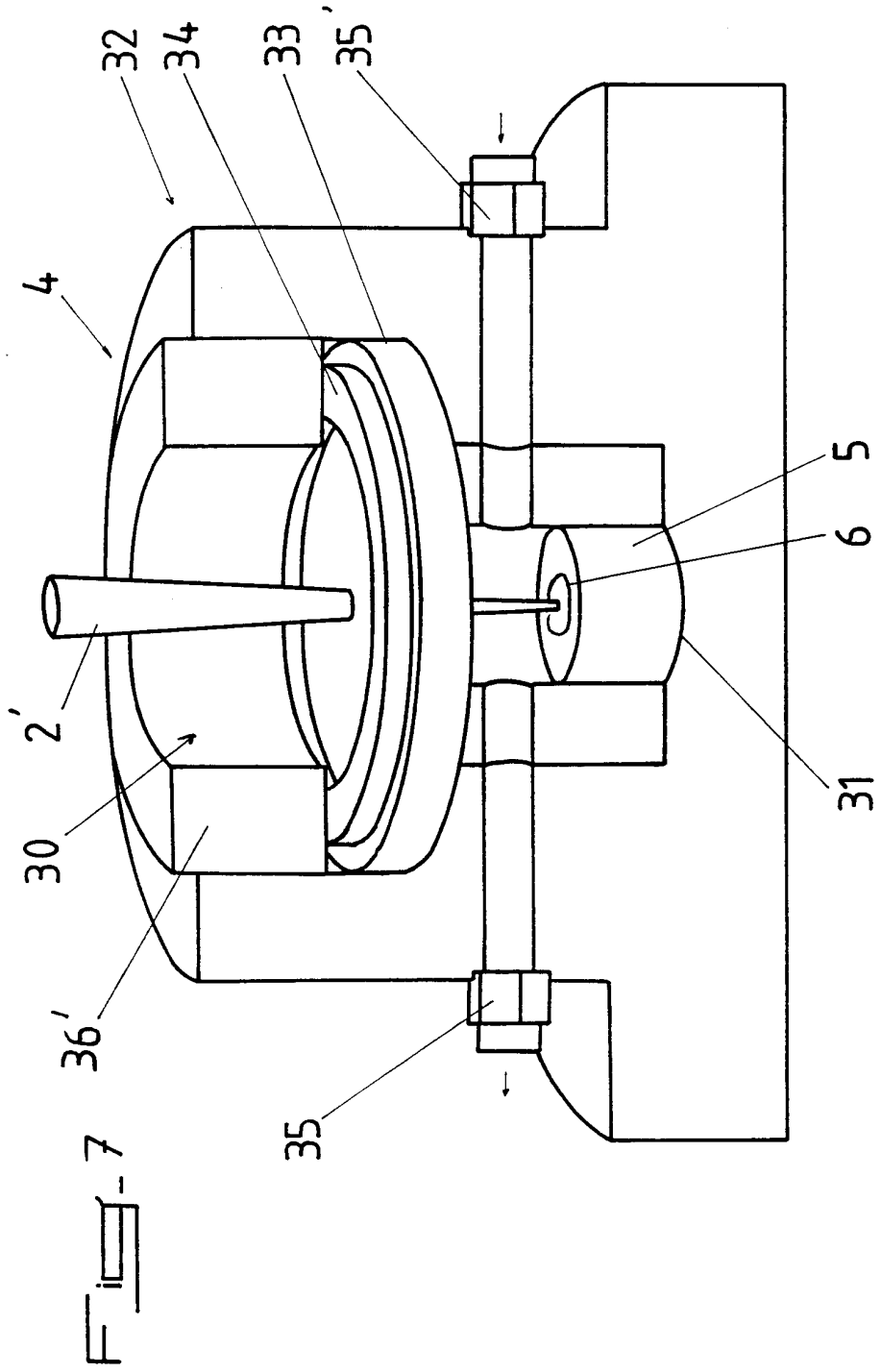


Fig. 6





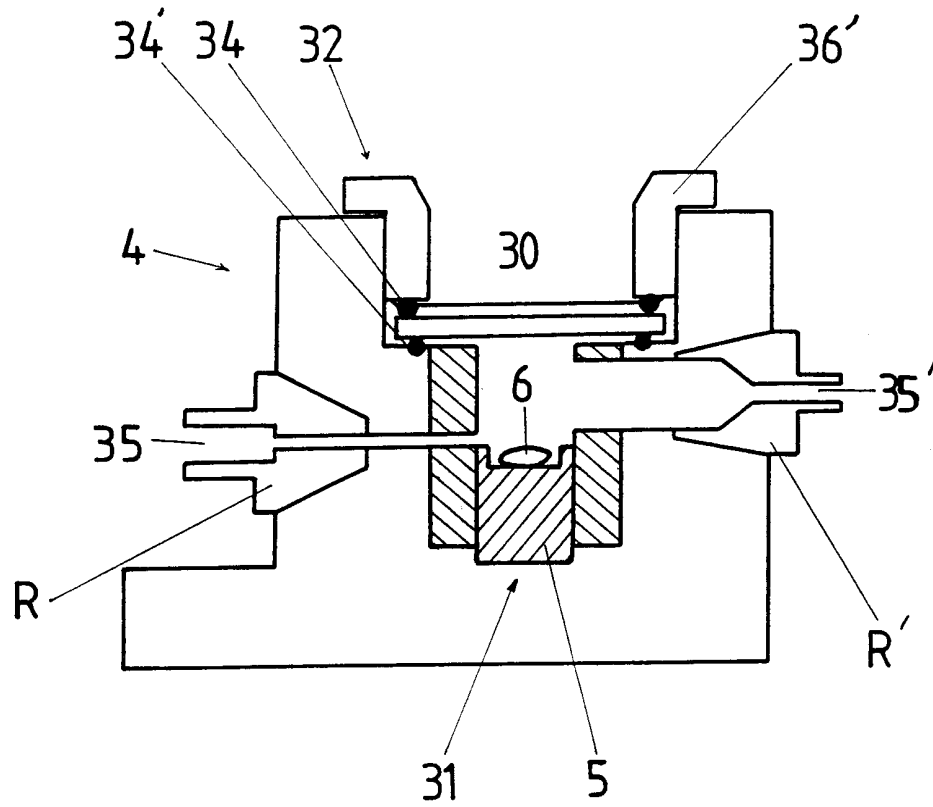


Fig. 9

