

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **88402715.2**

(51) Int. Cl.⁴: **H 01 J 49/28**
H 01 J 49/32

(22) Date de dépôt: **27.10.88**

(30) Priorité: **03.11.87 FR 8715217**

(43) Date de publication de la demande:
05.07.89 Bulletin 89/27

(84) Etats contractants désignés: **CH DE GB LI**

(71) Demandeur: **Devienne, Fernand Marcel**
117, Boulevard de la Croisette
F-06400 Cannes (FR)

(72) Inventeur: **Devienne, Fernand Marcel**
117, Boulevard de la Croisette
F-06400 Cannes (FR)

(74) Mandataire: **Mongrédien, André et al**
c/o SOCIETE DE PROTECTION DES INVENTIONS 25, rue
de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)

(54) **Procédé de détection d'un corps chimique de masse M connue.**

(57) Procédé de détection d'un corps chimique de masse M connue, à l'aide d'un appareil comportant une source d'ions (1) produisant des ions du corps de masse M à partir d'une atmosphère gazeuse à analyser; une boîte de dissociations (3) dans laquelle les ions du corps de masse M se dissocient en fragments de masses connues $m_1, m_2, \dots, m_p$, caractéristiques du corps de masse M à identifier; un analyseur électrostatique (4) filtrant les ions d'énergie W; un analyseur magnétique (5) fonctionnant avec une induction B_0 dans son entrefer, caractérisé en ce que:

- on fixe la valeur B_0 en choisissant pour V et W des valeurs V_0, W_0 telles qu'un atome de masse M_0 traverse l'appareil, ce qui est réalisé de façon connue, lorsque les équations

$$B_0 = \frac{1+4}{R} \sqrt{\frac{V_0 M_0}{e}} \quad \text{et} \quad W_0 = eV_0$$

dans lesquelles R est le rayon de courbure de la trajectoire de l'ion dans l'analyseur magnétique, sont satisfaites,

- pour rechercher ensuite la présence dans l'atmosphère à analyser du corps connu de masse M, susceptible de se dissocier en fragments connus de masses $m_1 = x_1 M, m_2 = x_2 M, \dots, m_p = x_p M$, on étalonne l'appareil pour la recherche spécifique de la masse M en donnant à V_0 et à W_0 de nouvelles

valeurs V' et W' telles que: $V'M = V_0 M_0$ et $W' = eV'$, puis on recherche séquentiellement les différents fragments m_p en faisant à chaque fois $V_p = (V'/x_p)$ et $W_p = (W'/x_p)$ ce qui autorise l'ion de masse m_p à traverser tout l'appareil et à être mis en évidence par le détecteur d'ions, - on en déduit la présence effective du corps de masse M.

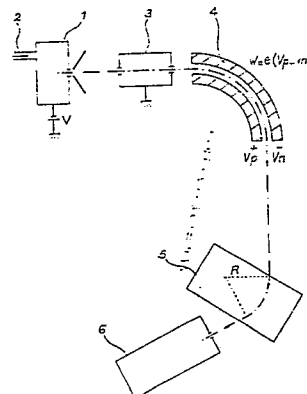


FIG. 1

Description

PROCEDURE DE DETECTION D'UN CORPS CHIMIQUE DE MASSE M CONNUE

5

DESCRIPTION

La présente invention se rapporte aux techniques de détection de corps chimiques de masses M_i connues à l'aide d'un appareil d'ionisation, dissociation, filtration et détection qui permet successivement la production d'ions des corps à détecter, leur dissociation par chocs sur des molécules de gaz neutre et la recherche des fragments de dissociation de masses m_i connues des corps de masses M_i à identifier.

Un tel appareil d'ionisation, dissociation, filtration et détection des ions secondaires formées est décrit dans le brevet d'invention français FR-A-73 02771 déposé le 26 janvier 1973 par le demandeur et publié sous le n° 2 215 874 (USP 3,916,188).

Cet appareil comprend pour l'essentiel, placés dans une enceinte sous vide et dans cet ordre sur la trajectoire des ions : (voir Fig.1):

- a) - une source d'ions 1 produisant, à partir d'une alimentation 2 en provenance de l'atmosphère à surveiller, des ions du corps de masse M et de charge unitaire e sous la tension d'extraction V_1 ,
- b) - une boîte de dissociation 3 portée à la tension d'extraction V_2 et remplie d'un gaz neutre dans laquelle les ions du corps de masse M se dissocient par choc sur les molécules du gaz neutre en différents fragments de masses connues $m_1, m_2, \dots, m_p$, caractéristiques du corps de masse M à identifier,
- c) - un analyseur électrostatique 4 qui ne laisse passer que les ions d'énergie W déterminée, ce niveau d'énergie W étant réglable,
- d) - un analyseur magnétique 5 fonctionnant avec une induction magnétique B_0 dans son entrefer, la trajectoire des ions à l'intérieur de l'analyseur 5 étant courbée par l'induction B_0 selon une trajectoire circulaire de rayon R ,
- e) - un détecteur 6 des ions qui ont parcouru et traversé l'appareil précédent.

Selon l'enseignement du brevet FR-A-73 02771, ce dispositif est utilisé pour la filtration d'ions de la façon suivante.

Les ions primaires de masse M sont extraits de la source 1 sous la tension V_1 par rapport à la masse. Dans la boîte de dissociation 3 qui est portée à la tension V_2 par rapport à la masse, ils se dissocient par chocs sur les molécules de gaz neutre contenu dans cette boîte en produisant un certain nombre d'ions secondaires de masse m_i qui sont ensuite filtrées par l'analyseur électrostatique 4, réglé sur une énergie de filtration égale à eV'' . Les ions de masse m ayant ainsi traversé l'analyseur électrostatique 4 sont ensuite déviés dans l'analyseur magnétique 5 et détectés dans le détecteur 6.

La théorie du procédé d'utilisation de l'appareil précédent, exposée dans le brevet FR-A-73 02771 montre que l'ion m qui a franchi le dispositif précédent est dans un rapport de masses $M/m = V_1 - V_2/V'' - V_2$ avec l'ion primaire de masse M qui lui a donné naissance. Cette méthode permet ainsi de déterminer, par analyse des fragments de masse m ayant traversé le dispositif, la présence d'un corps de masse M dans l'atmosphère que l'on veut surveiller et à l'aide de laquelle on alimente la source d'ions 1.

Toutefois, dans ce mode de mise en oeuvre du dispositif précédemment rappelé, les réglages de l'appareil sont souvent complexes puisque, selon le type de recherche envisagé, l'on peut agir sur les potentiels V_1, V_2 , sur l'énergie de filtration eV'' de l'analyseur électrostatique 4 et sur le champ magnétique B_0 de l'analyseur magnétique 5 pour qu'un ion secondaire de masse m_i traverse tout le système et soit détecté dans l'appareillage 6. Il en résulte des opérations parfois longues et compliquées qui ne permettraient pas, facilement, une automatisation du système en vue de la surveillance systématique d'une atmosphère à contrôler en permanence.

Le demandeur a précisément mis en évidence la possibilité d'utiliser ce même dispositif déjà décrit dans le FR-A-73 02771 selon un autre procédé de mise en oeuvre plus simple, notamment sous forme automatique, à l'aide de moyens informatiques, et qui permet en particulier la surveillance permanente de l'état de pollution d'une atmosphère déterminée ou la recherche rapide de la présence dans l'air de composés toxiques indésirables.

La présente invention a pour objet un procédé de détection d'un corps chimique de masse M connue à l'aide d'un appareil d'ionisation, dissociation, filtration et détection comportant, dans une enceinte sous vide et dans cet ordre sur la trajectoire des ions :

- une source d'ions produisant des ions du corps de masse M et de charge unitaire e sous la tension d'extraction V à partir d'une atmosphère gazeuse à analyser,
- une boîte de dissociations portée au potentiel de la masse et remplie d'un gaz neutre dans laquelle les ions du corps de masse M se dissocient par chocs sur les molécules du gaz neutre en différents fragments de masses connues $m_1, m_2, \dots, m_p$, caractéristiques du corps de masse M à identifier,
- un analyseur électrostatique filtrant les ions d'énergie W , ce niveau d'énergie W étant réglable,
- un analyseur magnétique fonctionnant avec une induction B_0 dans son entrefer,
- un détecteur des ions ayant parcouru l'appareil précédent, caractérisé en ce que :
- on commence par fixer la valeur B_0 de l'induction dans l'entrefer de l'analyseur magnétique en choisissant

pour V et W des valeurs V_0 , W_0 telles qu'un atome indissociable de masse M_0 traverse tout l'appareil et soit détecté par le détecteur d'ions, ce qui est réalisé de façon connue, lorsque les équations

$$B_0 = \frac{144 \sqrt{e V_0 M_0}}{R} \quad \text{et} \quad W_0 = e V_0$$

dans lesquelles R est le rayon de courbure de la trajectoire de l'ion dans l'analyseur magnétique, sont satisfaites,

- pour rechercher ensuite la présence dans l'atmosphère à analyser du corps connu de masse M, susceptible de se dissocier en fragments connus de masses $m_1 = x_1 M$, $m_2 = x_2 M$, ... $m_p = x_p M$, on étalonne l'appareil pour la recherche spécifique de la masse M en donnant à V_0 et à W_0 de nouvelles valeurs V' et W' telles que : $V' M = V_0 M_0$ et $W' = e V'$, puis on recherche séquentiellement les différents fragments m_p en faisant à chaque fois $V_p = (V' / x_p)$ et $W_p = (W' / x_p)$ ce qui permet à l'ion de masse m_p de traverser tout l'appareil et d'être mis en évidence par le détecteur d'ions,

- on déduit la présence effective du corps de masse M dans le gaz d'alimentation de la source d'ions par la présence d'un nombre suffisant, pratiquement trois ou quatre, de fragments de dissociation de masse m_p caractéristiques de la dissociation du corps de masse M.

L'un des avantages importants du procédé précédent réside dans le fait que l'on travaille, pour une série de détections ou de mesures, avec un analyseur magnétique fonctionnant avec une induction B_0 dans son entrefer constante. Il n'est donc pas nécessaire de procéder, au cours des différentes étapes de déroulement du procédé, à des réglages délicats de l'induction magnétique de cet analyseur pour obtenir le passage d'un ion de masse secondaire m_i . Par ailleurs, une autre différence importante avec le procédé objet du brevet FR-A-73 02471, réside dans le fait que la boîte de dissociation 3 est en général, mise à la masse. Dans ces conditions, les deux seuls paramètres sur lesquels on agit pour mettre en oeuvre les différentes étapes du procédé sont précisément la tension d'extraction V des ions de la source 1 et l'énergie W de filtration des ions dans l'analyseur électrostatique 4. Or, il est connu que le réglage d'une tension électrique se fait plus facilement et avec plus de précision que celui d'un champ magnétique, en particulier lorsqu'on fonctionne de façon automatique.

On rappellera, pour mémoire, que si l'on désigne par V_p et V_n les potentiels par rapport à la masse des deux électrodes de l'analyseur électrostatique, son énergie de filtration $W = e(V_p - V_n)$ pour un ion de charge unitaire. En réglant les potentiels V_p et V_n on peut donc régler à une valeur déterminée l'énergie des particules que cet analyseur laisse passer.

La mise en oeuvre du procédé de détection objet de l'invention à l'aide de l'appareil précédemment décrit, comporte successivement une phase de réglage suivie pour chaque corps de masse M, d'une phase d'étalonnage et d'une phase de recherche proprement dite de ce corps chimique de masse M connue.

La phase de réglage est celle au cours de laquelle on fixe la valeur B_0 de l'induction dans l'entrefer de l'analyseur magnétique 5, en choisissant pour V et W des valeurs V_0 et W_0 telles qu'un atome indissociable de masse M_0 puisse traverser tout l'appareil et être détecté par le détecteur d'ions 6. Conformément à l'invention, on choisit la valeur de B_0 , pour une série de détections, en fonction de la masse M à détecter ; En effet, plus cette masse M est élevée, plus on est obligé de choisir pour B_0 une valeur élevée, de façon à ce que la tension d'extraction V ne soit pas trop faible, ce qui diminuerait la sensibilité des mesures.

Conformément à ce qui vient d'être exposé, l'atome indissociable de masse M_0 , qui peut être par exemple un atome de gaz rare tel que du xénon, de l'argon ou du krypton, est extrait de la source d'ions 1 avec énergie eV_0 , puisque par hypothèse sa charge est la charge unitaire e. Pour qu'il puisse traverser l'analyseur électrostatique 4, la seule condition à réaliser est donc que l'énergie de filtration W_0 de cet analyseur soit telle que $W_0 = eV_0$.

Par ailleurs, il est connu des spécialistes de spectrométrie qu'un ion de masse M_0 et d'énergie eV_0 traverse un analyseur magnétique lorsque l'équation suivante, exprimée en unités cohérentes, est satisfaite :

$$B_0 = \frac{144 \sqrt{e V_0 M_0}}{R},$$

R étant le rayon de la trajectoire circulaire de l'ion dans l'analyseur magnétique.

Dans ces conditions, l'opération de réglage de l'appareil consiste à faire choix d'un atome de masse M_0 que l'on sait indissociable, à l'ioniser, à l'extraire sous la tension V_0 et à régler l'induction magnétique B_0 dans

l'analyseur magnétique et l'énergie de filtration W_0 dans l'analyseur électrostatique 4 pour que cet ion, qui ne subit par définition aucune dissociation dans la boîte 3, traverse tout le système et puisse être détecté par le détecteur 6.

Ceci étant réalisé, on fixe la grandeur B_0 que l'on maintiendra désormais constante dans toute la suite des opérations de détection d'une même série de corps.

L'appareil est alors prêt pour commencer la recherche systématique de la présence dans l'atmosphère à analyser d'un corps connu de masse M dont on connaît par avance les fragments de dissociation de masse $m_1 = x_1 M$, $m_2 = x_2 M$, ... $m_p = x_p M$.

La détection d'un corps connu de masse M comporte un étalonnage de l'appareil suivi d'une recherche séquentielle des ions secondaires de masses m_p à la sortie de la boîte de dissociation 3.

Dans l'étape d'étalonnage, on donne à V_0 et à W_0 de nouvelles valeurs V' et W' telles que : $V'M = V_0 M$ et $W' = eV'$, ce qui revient, de façon fictive, à rendre l'appareil "passant" pour un ion qui aurait la masse M .

La recherche séquentielle de chacun des fragments de masses m_p connues et caractéristiques de la dissociation de l'ion de masse M , se fait ensuite en modifiant à chaque fois la tension d'extraction de la source d'ions et l'énergie de filtration de l'analyseur électrostatique selon les équations $V_p = V'/x_p$ et $W_p = W'/x_p$, conditions dont on va montrer qu'elles sont nécessaires et suffisantes pour que l'ion secondaire de masse m_p issu de l'ion M traverse tout l'appareil et soit mis en évidence par le détecteur 6.

En effet, le passage de l'ion secondaire de masse m_p à travers le dispositif est effectif s'il franchit successivement l'analyseur électrostatique et l'analyseur magnétique.

Le franchissement de l'analyseur électrostatique nécessite que l'énergie de cet ion soit $W_p = (W'/x_p)$ (1). Or, l'énergie cinétique de l'ion de masse m_p , issu de la dissociation de l'ion de masse M extrait de la source d'ions avec l'énergie eV_p est $eV_p x_p$ (2) puisque l'énergie cinétique emportée par le fragment de dissociation de masse m_p est dans le rapport des masses $(m_p/M) = x_p$.

La formule (2) peut s'écrire :

$$eV_p \cdot x_p = e \frac{V'}{2} \cdot x_p = \frac{eV'}{x_p} = \frac{W'}{x_p},$$

ce qui démontre bien que la relation (1) est satisfaite.

Le franchissement de l'analyseur magnétique nécessite simplement, puisque par définition B_0 et R sont constants, que $1/eV_0 M_0$ le soit, c'est-à-dire que le produit de l'énergie de l'ion secondaire étudié par sa masse soit égal à $eV_0 M_0$. Or on peut écrire que ce produit est égal à :

$$eV_p \cdot x_p \cdot m_p = e \frac{V'}{2} \cdot x_p \cdot m_p = e \frac{V'}{x_p} \cdot m_p = eV'M = eV_0 M_0.$$

L'égalité recherchée est donc également vérifiée, et le calcul montre bien que si l'on règle les tensions de façon telle que :

$$V_p = \frac{V'}{2}, \quad W' = eV' \quad \text{et} \quad W_p = \frac{W'}{x_p},$$

l'appareil peut être traversé par l'ion secondaire de masse m_p .

De façon pratique, dès que l'on a détecté plusieurs fragments de dissociation de masse m_p caractéristiques de la décomposition de l'ion connu de masse M , on peut affirmer que le corps correspondant est présent dans l'atmosphère que l'on surveille et à l'aide de laquelle on alimente la source d'ions 1. Le nombre de fragments de dissociation de masse m_p nécessaire pour pouvoir affirmer avec une très grande probabilité la présence effective du corps recherché de masse M dans le gaz d'alimentation de la source dépend évidemment de l'importance de la masse M du corps à détecter et de sa complexité. En fait, lorsqu'il s'agit de produits de pollution ou de produits toxiques présents dans l'air, les molécules recherchées ont des schémas de

décomposition bien connus et il est relativement facile de se prononcer dès que l'on a détecté la présence de trois ou quatre ions secondaires de dissociation des ions primaires.

La présente invention a également pour objet un procédé de détection dans l'atmosphère d'une série de corps chimiques de masses M_i , ayant chacun des fragments de dissociation de masses $m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{ip}$ connues, caractérisé en ce que l'on rend automatique cette détection en mettant dans une mémoire les différentes valeurs des masses M_i recherchées, ainsi que pour chacune d'entre elles, les différentes masses $m_{i1}, \dots, m_{ip}$ de leurs fragments de dissociation possibles et en ce que l'on fait rechercher séquentiellement, par un ordinateur muni d'un programme commandant les différentes étapes du procédé, la présence ou l'absence de chacun de ces corps de masse M_i .

De façon plus précise, le procédé de détection automatique de corps chimique de masse M_i comporte, sous la commande d'un ordinateur plusieurs étapes consécutives de recherches à chaque fois de l'un des corps de masse M_p , chaque étape d'une telle recherche comprenant :

- a) - un étalonnage de l'appareil pour définir les valeurs V'_p et W'_p telles que $V'_p M_p = V_0 M_0$ et $W'_p = e V'_p$,
- b) - une recherche séquentielle des fragments m_{pq} de dissociation de l'ion M_p à la sortie de la boîte de collisions, l'ordinateur commandant pour chaque fragment m_{pq} recherché le réglage des grandeurs V et W aux valeurs

$$V_{pq} = (V'_p / x_{pq})^2$$

et $W_{pq} = (W'_p / x_{pq})$, avec $x_{pq} = (m_q / M_p)$.

Les réglages nécessaires pour chaque séquence de recherche d'un corps déterminé dans l'atmosphère à surveiller, ne nécessitant, selon le procédé objet de la présente invention, que des réglages de la tension d'extraction V et de l'énergie de filtration W de l'analyseur électrostatique, ces deux grandeurs peuvent facilement être pilotées de façon séquentielle à l'aide d'un ordinateur programmé à cet effet qui travaille à partir d'une mémoire dans laquelle on a entré à la fois les différents corps connus de masse M_i dont on veut surveiller l'apparition éventuelle dans l'atmosphère ainsi que, pour chacun d'entre eux les masses m_i de leurs principaux composés de dissociation. Le logiciel de l'ordinateur commande par conséquent la recherche séquentielle des corps de masse M_p , les uns après les autres et pour chacun d'entre eux, la recherche de leurs fragments de dissociation de masse m_q en modifiant à chaque fois la tension d'extraction et l'énergie de filtration selon les formules données précédemment.

L'automatisation possible du procédé objet de l'invention en fait ainsi un outil de choix pour la surveillance permanente et automatique de l'état de pollution ou de toxicité de l'atmosphère.

De toute façon, l'invention sera mieux comprise en se référant à la description qui suit de plusieurs exemples de mise en oeuvre du procédé de détection de la présence dans l'atmosphère d'un corps chimique de masse M connue, description qui sera faite à titre illustratif et non limitatif en se référant notamment aux tableaux I et II et aux Figs. 2 et 3 joints.

Les trois premiers exemples qui suivent visent la détection dans l'air de corps connus qui sont l'azote, l'oxyde de carbone et l'éthylène de masses moléculaires respectives 28,006 pour N_2 , 27,995 pour CO et 28,03 pour C_2H_4 . Ces trois corps ont été intentionnellement étudiés ensemble car ils fournissent une démonstration éclatante, malgré la très grande proximité de leurs masses moléculaires, de l'efficacité du procédé de détection, objet de l'invention grâce auquel on peut les séparer sans aucune difficulté alors que cette séparation aurait été pratiquement impossible même avec un très bon spectromètre de masse.

Dans les trois exemples qui suivent, le champ magnétique B_0 a une valeur de 3 000 Gauss et l'analyseur magnétique un rayon $R = 10,5$ cm.

EXEMPLE 1

On recherche l'azote, N_2 . La masse moléculaire de l'ion initial M est égal dans ce cas à 28,006 daltons. On repère la présence d'ions N_2 par celle de l'atome d'azote N de masse $m = 14,003$ daltons.

Dans cet exemple $x_p = 0,5$ et la tension d'extraction de référence $V' = 1708,6182$ Volts. La tension d'extraction pour l'ion N^+ $V_p = (V' / x_p^2)$ est de 6834,4729 Volts et la tension de filtration par l'analyseur électrostatique, proportionnelle à l'énergie $W_p = (W' / x_p) = 3417,2364$ Volts.

EXEMPLE 2

Cet exemple vise la détection de l'oxyde de carbone CO à partir de son atome d'oxygène de dissociation O. Les données sont les suivantes : la masse initiale M de la molécule de CO est 27,995 daltons et la masse de l'ion secondaire oxygène est $m = 15,995$ daltons. Le rapport des masses est $x_p = 0,5713$. La tension d'extraction de référence est $V' = 1709,2896$ Volts et la tension d'extraction $V_p = V' / x_p^2 = 5236,1021$ Volts. Dans ces conditions, la tension de filtration électrostatique V' / x_p^2 de l'atome d'oxygène est égale à 2991,6575 Volts.

EXEMPLE 3

Cet exemple est relatif à la dissociation de la molécule d'oxyde de carbone CO, repérée cette fois à l'aide de l'ion secondaire de l'atome de carbone C de masse $m = 12$ daltons par définition. La tension de référence V' est la même que pour l'exemple 2. Dans ces conditions, le rapport des masses du carbone à la molécule d'oxyde de carbone est $x_p = 0,4286$; la tension d'extraction de l'ion carbone est $V'/x_p^2 = 9302,8089$ Volts et la tension de filtration électrostatique est $V'/x_p = 3987,6302$ Volts.

EXEMPLE 4

Il s'agit de la dissociation de la molécule d'éthylène C_2H_4 en $C_2H_3 + H$, l'ion secondaire C_2H_3 servant d'identification à la molécule C_2H_4 . Dans ces conditions, la masse de l'ion primaire est $M = 28,03$ daltons, la masse de l'ion secondaire est $m = 27,0225$ daltons et le rapport de masse $x = 0,9640$. Pour un voltage d'extraction de référence $V' = 1707,1552$ Volts, l'ion secondaire $C_2H_3^+$ est extrait lorsque $V'/x^2 = 1836,8266$ Volts et la tension de l'analyseur électrostatique $V'/x = 1770,8044$ Volts.

EXEMPLE 5

Il s'agit de la dissociation de la molécule d'éthylène en C_2H_4 en $C_2H_2 + H_2$, l'ion secondaire C_2H_2 servant d'identification à la molécule C_2H_4 . Dans ces conditions, la masse M de l'ion primaire est $28,03$ daltons, la masse de l'ion secondaire est $m = 26,015$ daltons et le rapport de la masse $x = 0,9281$. Pour un voltage d'extraction de référence $V' = 1707,1552$ Volts, l'ion secondaire $C_2H_2^+$ est extrait lorsque $V'/x^2 = 1981,8535$ Volts et la tension de l'analyseur électrostatique $V'/x = 1839,3835$ Volts.

On voit clairement à l'aide des quatre exemples précédents que les molécules N_2 , CO et C_2H_4 de masses moléculaires extrêmement voisines (de l'ordre de 28) sont très facilement séparées par l'appareil puisqu'elles sont détectées par des tensions d'extraction de leur ion secondaire $m V = 6834,4729$ Volts, $5236,1021$ Volts, $9302,8089$ Volts, $1836,8266$ Volts et $1981,8535$ Volts. Les deux dernières molécules pratiquement inséparables même par les spectromètres de masse les plus précis lorsque le rapport de la concentration de CO et de C_2H_4 à l'azote de l'air est faible, sont ici identifiées et séparées avec une précision et une facilité tout à fait exceptionnelles, sans aucune équivoque possible.

Les exemples 6 à 11 suivants seront illustrés par le tableau I qui concerne six composés chimiques dont les masses moléculaires M sont voisines de 140 daltons. Ces composés chimiques sont respectivement :

- le sarin, de formule $C_4H_{10}O_2FP$,
- le 2-isobutylthiophène de formule $C_8H_{12}S$,
- le 2,2-didéutérospiro (4,4)nonane-1-one de formule $C_9H_{12}D_2O$,
- le 5-allyl-thiolactone-2,
- le N-triméthylsilylpyrazole de formule $C_6H_{12}N_2Si$,
- le 3-terbutylthiophène de formule $C_8H_{12}S$.

Pour chacun de ces composés, ont été données sur des lignes horizontales, les masses moléculaires exprimées en daltons des principaux ions secondaires de dissociation (par exemple pour le sarin, les masses 99, 125, 81 et 43 et 41) assorties de leurs tensions d'extraction V'/x^2 exprimées en volts.

Un simple coup d'oeil sur le tableau permet de constater que l'identification des différentes masses m_i est très facile et qu'aucune confusion ne peut exister entre elles. C'est pour chacun des corps de masse M envisagé la nature et la masse m_i des produits de dissociation qui permettra à l'ordinateur de pilotage automatique du système de détection d'affirmer, par référence aux indications mises en mémoire dans l'appareil, que les produits de décomposition de masse m_i retrouvés correspondent aux corps de masse M_i recherchés. Cet exemple permet encore de comprendre comment le procédé de détection objet de l'invention permet de séparer sans aucune ambiguïté possible les six corps étudiés bien qu'ils aient tous une masse moléculaire très voisine de 140 daltons.

Enfin, le tableau II fournit deux exemples 12 et 13 relatifs à la détection dans l'air de deux autres gaz toxiques, le tabun de masse 162 daltons et le soman de masse 182 daltons. Leurs formules respectives sont $C_5H_{11}N_2O_2P$ et $C_7H_5O_2FP$. Le tableau indique pour chacun d'abord la tension de référence V' correspondant à la masse moléculaire M du corps et les différentes tensions d'extraction des ions secondaires dont les masses m_i sont répertoriées 43,70, 44,133 et 106 pour le tabun et 126,99, 82,109 et 41 pour le soman.

Là encore, un simple coup d'oeil sur le tableau montre que les différents ions secondaires m_i sont extraits sous des tensions suffisamment différentes pour qu'il n'y ait aucun doute quant à leur identification et par là même à l'identification de l'ion primaire de masse M_i qui leur a donné naissance.

En se référant maintenant aux figures 2 et 3, on va donner un exemple de mise en oeuvre de fonctionnement automatique, sous la commande d'un ordinateur équipé d'un logiciel, du procédé objet de l'invention.

Dans cet exemple, il s'agit de surveiller en permanence l'atmosphère, en y détectant la présence d'un ou de plusieurs composés connus, par exemple toxiques, dont on connaît à la fois les masses moléculaires M_i et, pour chacun d'entre eux, les produits de dissociation possibles de masses $m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{iq}$. Les informations précédentes sont toutes entrées dans une mémoire où elles sont à la disposition de l'ordinateur.

La figure 2 illustre le schéma de principe des séquences de recherche du composé de masse M_p . Cette figure montre l'ordinateur 10 connecté à son logiciel 12 et à la mémoire 14, représentée deux fois sur le schéma pour des raisons de commodité.

Pour la détection de la présence éventuelle du corps de masse M_p dans l'air, la source d'ions 1 est alimentée par la canalisation 2 en un échantillon de cet air dont elle ionise les composants, en particulier le corps de

masse M_p .

L'ordinateur déclenche alors la phase d'étalonnage, au cours de laquelle une nouvelle référence $V'_p = (V_o M_o / M_p)$ pour la tension d'extraction et $W'_p = eV'_p$ pour l'analyseur électrostatique, formules dans lesquelles V_o et M_o sont les valeurs de la tension d'extraction de la source d'ions 1 et la masse de l'ion indissociable utilisées pour régler l'appareil et fixer l'induction B de l'analyseur magnétique à la valeur B_o que l'on maintient ensuite constante.

5

L'ordinateur déclenche ensuite la phase de recherche séquentielle des fragments m_{pq} de dissociation de l'ion de masse M_p à la sortie de la boîte de dissociation 3.

A cet effet, et séquentiellement, l'ordinateur agit sur les moyens de réglage de la tension d'extraction V et de l'énergie de filtration électrostatique W, en fixant, à chaque séquence, ces grandeurs aux valeurs $V_{pq} = (V'_p / x_{pq}^2)$ et $W_{pq} = (W'_p / x_{pq})$ avec $x_{pq} = (m_{pq} / M_p)$.

10

A la fin de chaque séquence, l'ordinateur 10 établit, en liaison avec la mémoire 14, la présence ou l'absence du fragment m_{pq} et, en fin d'exploration de l'ensemble des séquences, la présence ou l'absence du corps de masse M_p . Le processus se développe ensuite en recommençant les mêmes étapes pour l'ion de masse M_{p+1} jusqu'à épuisement des M_i corps recherchés et un nouveau cycle général peut alors recommencer.

15

La figure 3 montre le schéma d'ensemble des opérations de recherche automatique des M_i corps à détecter, chacun des rectangles en pointillés étant identique au schéma de la figure 2 et concernant les opérations de recherche d'un ion de masse M, à savoir successivement $M_1, M_2, \dots, M_i$.

La figure 3 se comprend d'elle-même à partir des explications qui précèdent.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU I

Ex. n°	Corps étudié M	Fragment daltons	V Extraction	Fragment daltons	V Extraction	Fragment daltons	V Extraction	Fragment daltons	V Extraction	Fragment daltons	V Extraction
6	$C_4H_{10}O_2FP$	99	11.665,9	125	1254,4	81	2987,4	43	10600,3	41	11665,9
7	2-isobutylthiophène $C_8H_{12}S$	97	2083,1	98	2040,8	45	9679,0	39	12886,2	41	1999,8
8	2,2-didéutéro- spiro(4,4)- nonane 1 one $C_9H_{12}D_2O$	99	1999,8	67	2089,6	94	2218,2	82	2914,9	41	11665,0
9	5-allyl- thiolactone-2	99	1999,3	71	3888,1	55	2545,5	112	1562,50	45	9679,0
10	N-triméthyl- silylpyrazole $C_6H_{12}N_2Si$	125	1254,4	98	2040,8	43	10500,3	126	1234,6	45	9679,0
11	3-tert-butyl- thiophène $C_8H_{12}S$	125	1254,4	42	11665,9	39	12886,2	97	2083,1	45	9679,0
12	tabun M=162 $C_5H_{11}N_2O_2P$ $V' = 864,2V.$	43	12265,6	70	4628,6	44	11774,2	133	12979,4	106	1282,1
13	soman M=182 $C_7H_5O_2FP$ $V' = 769,2V.$	126	1604,9	99	2599,8	82	3789,4	109	5351,8	41	14444,6

TABLEAU II

Revendications

5

1. Procédé de détection d'un corps chimique de masse M connue, à l'aide d'un appareil d'ionisation, dissociation, filtration et détection comportant, dans une enceinte sous vide et dans cet ordre sur la trajectoire des ions :

- une source d'ions (1) produisant des ions du corps de masse M et de charge unitaire e sous la tension d'extraction V à partir d'une atmosphère gazeuse à analyser, 10
- une boîte de dissociations (3) portée au potentiel de la masse et remplie d'un gaz neutre dans laquelle les ions du corps de masse M se dissocient par chocs sur les molécules du gaz neutre en différents fragments de masses connues $m_1, m_2, \dots, m_p$, caractéristiques du corps de masse M à identifier,
- un analyseur électrostatique (4) filtrant les ions d'énergie W, ce niveau d'énergie W étant réglable, 15
- un analyseur magnétique (5) fonctionnant avec une induction B_0 dans son entrefer,
- un détecteur (6) des ions ayant parcouru l'appareil précédent, caractérisé en ce que :
- on commence par fixer la valeur B_0 de l'induction dans l'entrefer de l'analyseur magnétique en choisissant pour V et W des valeurs V_0, W_0 telles qu'un atome indissociable de masse M_0 traverse tout l'appareil et soit détecté par le détecteur d'ions, ce qui est réalisé de façon connue, lorsque les équations 20

$$B_0 = \frac{144 \sqrt{e V_0 M_0}}{R} \quad \text{et} \quad W_0 = e V_0 \quad 25$$

dans lesquelles R est le rayon de courbure de la trajectoire de l'ion dans l'analyseur magnétique, sont satisfaites, 30

- pour rechercher ensuite la présence dans l'atmosphère à analyser du corps connu de masse M, susceptible de se dissocier en fragments connus de masses $m_1 = x_1 M, m_2 = x_2 M, \dots, m_p = x_p M$, on étalonne l'appareil pour la recherche spécifique de la masse M en donnant à V_0 et à W_0 de nouvelles valeurs V' et W' telles que : $V' M = V_0 M_0$ et $W' = e V'$, puis on recherche séquentiellement les différents fragments m_p en faisant à chaque fois $V_p = (V'/x_p^2)$ et $W_p = (W'/x_p)$ ce qui permet à l'ion de masse m_p de traverser tout l'appareil et d'être mis en évidence par le détecteur d'ions, 35
- on déduit la présence effective du corps de masse M dans le gaz d'alimentation de la source d'ions par la présence d'un nombre suffisant, pratiquement trois ou quatre, de fragments de dissociation de masse m_p , caractéristiques de la dissociation du corps de masse M. 40

2. Procédé de détection de la présence dans l'atmosphère d'une série de corps chimiques de masses M_i , ayant chacun des fragments de dissociation de masses $m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{ip}$ connues, selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on rend automatique cette détection en mettant dans une mémoire les différentes valeurs des masses M_i recherchées, ainsi que pour chacune d'entre elles, les différentes masses $m_{i1}, \dots, m_{ip}$ de leurs fragments de dissociation possibles et en ce que l'on fait rechercher séquentiellement, par un ordinateur muni d'un programme commandant les différentes étapes du procédé, la présence ou l'absence de chacun de ces corps de masse M_i . 45

3. Procédé de détection automatique selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte, sous la commande d'un ordinateur plusieurs étapes consécutives de recherches à chaque fois de l'un des corps de masse M_p , chaque étape d'une telle recherche comprenant : 50

- a) - un étalonnage de l'appareil pour définir les valeurs V'_p et W' telles que $V'_p M_p = V_0 M_0$ et $W'_p = e V'_p$,
- b) - une recherche séquentielle des fragments m_{pq} de dissociation de l'ion M_p à la sortie de la boîte de collisions, l'ordinateur commandant pour chaque fragment m_{pq} recherché le réglage des grandeurs V et W aux valeurs 55

$$V_{pq} = (V'_p / x_{pq}^2) \quad \text{et} \quad 60$$

$$W_{pq} = (W'_p / x_{pq}), \quad \text{avec} \quad x_{pq} = (m_{pq} / M_p). \quad 65$$

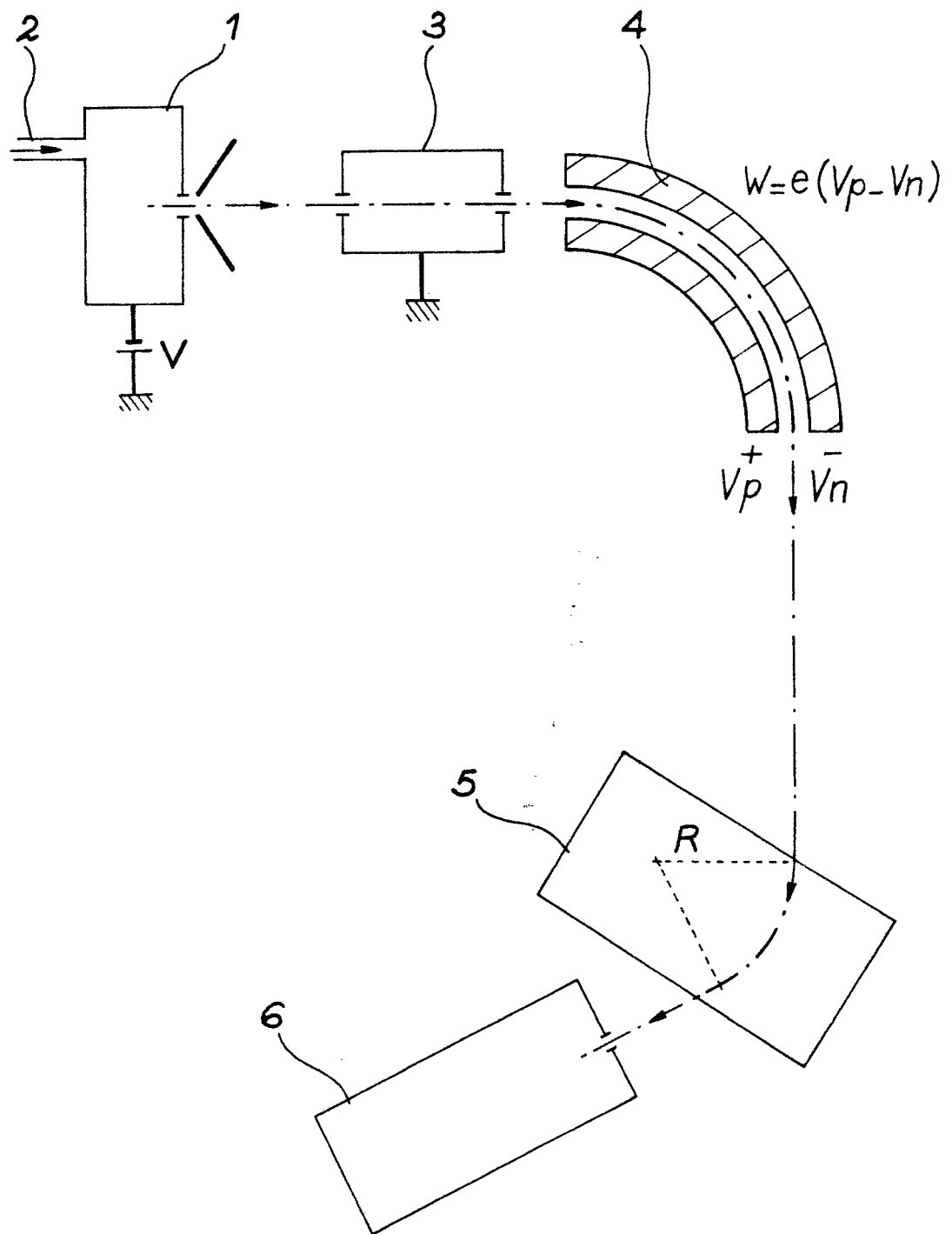


FIG. 1

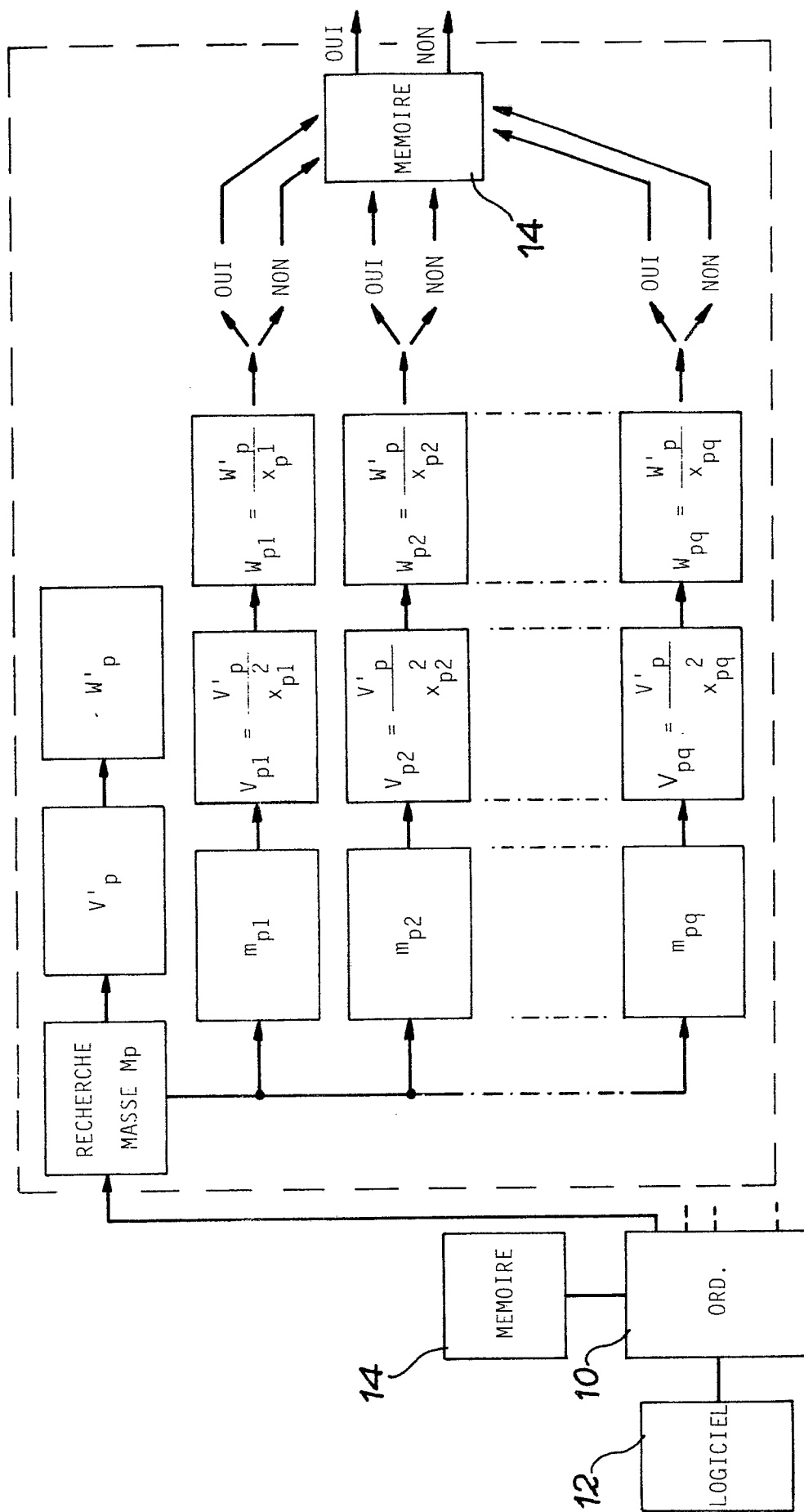


FIG. 2

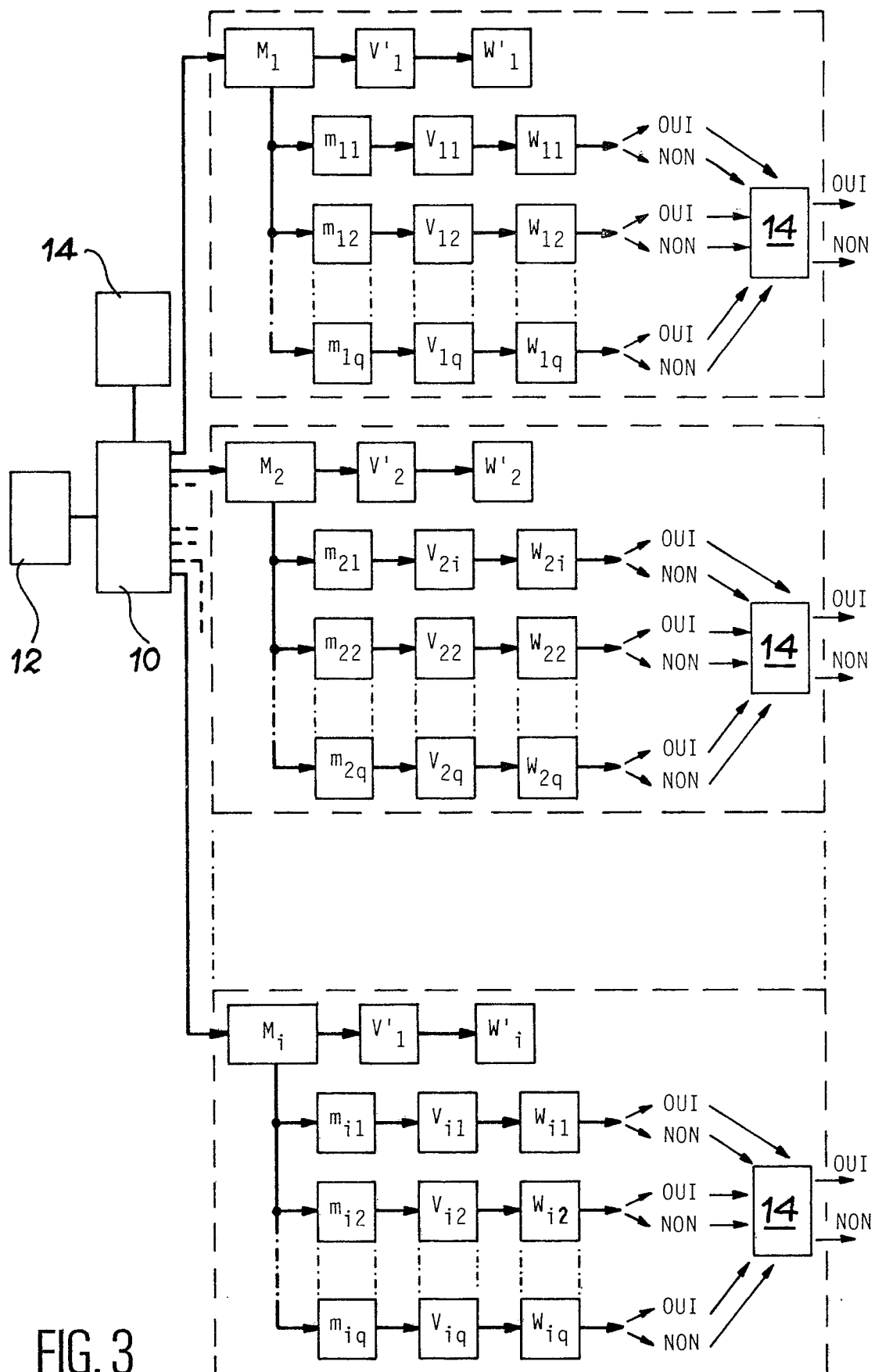


FIG. 3



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.3)
Y,D	FR-A-2 215 874 (ANVAR) * page 6, ligne 27 - page 8, figures 1,2 *	1-3	H 01 J 49/28 H 01 J 49/32
Y	THE MASS SPECTROMETER D.A. SKOOG "Principles of instrumental analysis", 3ème édition, 1985, pages 523-566, CBS College Publishing, New York, US; * pages 531-538; formule (18-5) *	1-3	
Y	ANALYTICAL INSTRUMENTATION vol. 15, no. 1, 1986, pages 1-36, New York, US; G.L. GLISH et al.: "Hybrid instruments for mass spectrometry/mass spectrometry" * pages 1 - 3, ligne *	1-3	
A	WO-A-8 304 187 (RESEARCH CORP.) * page 1; pages 11-14, ligne 7 *	1	
A	US-A-4 588 889 (M. NAITO) * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.3) G 01 N 27/00 H 01 J 49/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 16-03-1989	Examineur BRISON O.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	