(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 430 774 B1**

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet : **28.09.94 Bulletin 94/39**

(51) Int. Cl.[5] : **H01J 49/28,** H01J 49/26

(21) Numéro de dépôt : **90403304.0**

(22) Date de dépôt : **22.11.90**

(54) **Appareil et procédé de détection dans une atmosphère à surveiller d'un corps chimique de masse M connue et dont on connait les fragments de dissociation.**

(30) Priorité : **24.11.89 FR 8915478**

(43) Date de publication de la demande : **05.06.91 Bulletin 91/23**

(45) Mention de la délivrance du brevet : **28.09.94 Bulletin 94/39**

(84) Etats contractants désignés : **BE CH DE ES GB IT LI NL**

(56) Documents cités :
WO-A-83/04187
FR-A- 2 215 874
GB-A- 2 129 607
US-A- 4 588 889
ANALYTICAL INSTRUMENTATION, vol. 15, no. 1, 1986, pages 1-36, New York, US; G.L. GLISH et al.: "Hybrid instruments for mass spectroscopy/mass spectrometry"

(73) Titulaire : **Devienne, Fernand Marcel**
Chemin des Saouves,
BP 2
F-06530 Peymeinade (FR)

(72) Inventeur : **Devienne, Fernand Marcel**
Chemin des Saouves,
BP 2
F-06530 Peymeinade (FR)

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

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

EP 0 430 774 B1

Description

La présente invention se rapporte aux techniques de détection de corps chimiques de masses M_i connues à l'aide 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.

Des appareils et procédés de détection de cette nature sont déjà connus et notamment décrits dans le brevet français FR-A-2 622 699 au nom du demandeur. Dans ce document, on enseigne à l'aide d'un appareil qui comporte une source d'ions, une boîte de dissociation, un analyseur électrostatique, un analyseur magnétique et un détecteur d'ions, une méthode permettant de déterminer la présence dans une atmosphère à surveiller d'un corps chimique de masse M connue à partir de l'examen de ses fragments de dissociation de masse également connue m_1, m_2,...m_p. Dans ses grandes lignes, la méthode consiste à identifier un corps recherché de masse M par mise en évidence de l'existence dans l'atmosphère à surveiller d'un nombre suffisamment important de ses fragments de dissociation et l'on parvient à ce résultat en agissant à la fois sur la tension d'extraction des ions à la sortie de la source d'ions et sur le niveau de filtration en énergie de l'analyseur électrostatique.

Le procédé ainsi décrit est satisfaisant, peut être automatisé à l'aide de moyens informatiques mais il est relativement difficile à mettre en oeuvre avec des matériels légers et facilement transportables tel qu'on peut en ressentir le besoin pour des conditions d'application en campagne, en des sites éloignés de tout laboratoire.

Le demandeur a trouvé et c'est précisément l'objet de la présente demande, qu'il était possible de simplifier à la fois l'appareillage préconisé dans ce document FR-A-2 622 699 ainsi qui la méthode elle-même d'emploi de cet appareil, tout en conservant une qualité de résultat sinon équivalent du moins d'un très bon niveau.

La présente invention a donc pour objet des procédés de détection simplifiés par rapport à ceux du document précédemment rappelé, de mise en oeuvre facile et conduisant à des résultats sûrs.

Cet objet est atteint par les procédés selon les revendications 1 à 2.

En ce qui concerne d'abord l'appareil, la présente demande préconise par rapport à la solution de l'art antérieur rappelée précédemment, la suppression pure et simple de l'analyseur électromagnétique, et en ce qui concerne les procédés de mise en oeuvre, trois variantes possibles sont alors envisageables.

Dans la première variante de mise en oeuvre, l'invention a pour objet un procédé de détection dans une atmosphère à surveiller d'un corps chimique de masse M connue,à l'aide d'un appareil d'ionisation de cette atmosphère et de dissociation, filtration et détection des ions formés, comportant, dans une enceinte sous vide et dans cet ordre sur la trajectoire des ions :

- une source d'ions produisant à partir de l'atmosphère à analyser des ions du corps de masse M et de charge unitaire e sous la tension d'extraction V_0 à partir d'une atmosphère gazeuse à analyser,
- une boîte de dissociations portée au potentiel de la masse et remplie d'un gaz neutre éventuellement chauffé à une température θ>30°C dans laquelle les ions du corps de masse M se dissocient par chocs sur les molécules du gaz neutre en différents fragments ioniques de charge unitaire e et de masses connues m_1, m_2, ... m_k, caractéristiques du corps de masses M à identifier,
- un analyseur électrostatique filtrant les ions d'énergie W, ce niveau d'énergie W étant réglable,
- un détecteur des ions ayant parcouru l'appareil précédent, caractérisé en ce que :
- l'on fixe à une valeur constante la tension d'extraction V_0 des ions de la source d'ions ;
- on fait varier le niveau énergétique W de filtration de l'analyseur électrostatique de façon à déceler éventuellement dans le détecteur les fragments ioniques m_1,...m_k de dissociation du corps de masse M qui franchissent l'analyseur électrostatique aux énergies $(m_1/M)eV_0=W_1$, $(m_2/M)\ eV_0=W_2$... $(mk/M)\ eV_0=Wk$ et permettent d'affirmer que le corps de masse M se trouve dans l'atmosphère analysée.

Comme on vient de le voir, ce procédé consiste à effectuer le filtrage des fragments de dissociation de masse m en faisant uniquement varier le niveau énergétique W de filtration de l'analyseur électrostatique, la tension d'extraction V_0 des ions de la source d'ions étant fixée à une valeur constante.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre de l'invention, le procédé de détection dans une atmosphère à surveiller d'un corps chimique de masse M connue, à l'aide d'un appareil d'ionisation de cette atmosphère et de dissociation, filtration et détection des ions formés comportant, dans une enceinte sous vide et dans cet ordre sur la trajectoire des ions :

- une source d'ions produisant à partir de l'atmosphère à analyseur des ions du corps de masse M et de charge unitaire e sous la tension d'extraction V_0 à partir d'une atmosphère gazeuse à analyser,
- une boîte de dissociation portée au potentiel de la masse et remplie d'un gaz neutre éventuellement chauffé à une température θ>30°C dans laquelle les ions du corps de masse M se

dissocient par chocs sur les molécules du gaz neutre en différents fragments ioniques de charge unitaire e et de masses connues m_1, m_2,...m_k, 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 détecteur des ions ayant parcouru l'appareil précédent, se caractérise en ce que :
- l'on fixe à une valeur constante $W=eV_f$ l'énergie de filtration de l'analyseur électrostatique ;
- on fait varier la tension d'extraction V_0 et l'on recherche la présence dans le détecteur d'un certain nombre au moins des fragments ioniques m_1,...m_k de dissociation du corps de masse M qui franchissent l'analyseur électrostatique pour des valeurs V_{01}, V_{02},...V_{0k} de la tension V_0 d'extraction telles que

$$eV_{01}(m_1/M) = eV_f$$
$$eV_{02}(m_2/M) = eV_f$$
$$eV_{0k}(m_k/M) = eV_f$$

et permettent d'affirmer que le corps de masse M se trouve dans l'atmosphère analysée.

Comme on le voit, dans ce deuxième mode de mise en oeuvre, la filtration des composés de dissociation de masse m est obtenue en faisant varier la tension V_O d'extraction des ions de la source d'ions et en fixant au contraire le seuil de filtration W de l'énergie de filtration de l'analyseur électrostatique à une valeur constante.

Enfin, dans un troisième mode de mise en oeuvre qui est un perfectionnement du précédent, on identifie le corps de masse M recherché par détermination précise de sa masse en injectant dans la source d'ions, en même temps que l'atmosphère à analyseur, un corps de référence de masse Mr connue, et donnant lieu à la formation de nombreux fragments de dissociation identiques ou de mêmes masses que les fragments de dissociation m_1, m_2,...m_k du corps de masse M recherché, la masse M étant calculée avec exactitude à partir des tensions d'extraction V_{0r} (de référence) et V_0 (corps M) pour lesquelles deux fragments de dissociation de même masse du corps de référence et du corps de masse M franchissent le filtre électrostatique, en appliquant l'égalité $Mr/M=V_{0r}/V_0$ (corps M).

Cette troisième méthode de mise en oeuvre du même appareillage permet par conséquent, lorsque la méthode précédente a permis d'obtenir une quasi certitude sur la présence d'un composé de masse M dans l'atmosphère à surveiller, d'effectuer rigoureusement et de façon précise le calcul de cette masse M rendant ainsi certaine son identification.

L'appareil d'ionisation, dissociation, filtration et détection des ions secondaires formés, utilisé dans l'invention, 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 conduite 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_0,

b) une boîte de dissociation 3 portée à la masse 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,...m_k, caractéristiques du corps de masse M à identifier et étant eux-mêmes ionisés,

c) un analyseur électrostatique 4 qui ne laisse passer que les ions d'énergie W déterminée, ce niveau d'énergie W étant réglable et égal à

$$W = qe(V_p - V_n)$$

V_p et V_n étant les potentiels >O et <0 auxquels sont portées les deux armatures de l'analylseur et

d) un détecteur 5 des ions qui ont parcouru et traversé l'appareil précédent.

Bien entendu, pour pouvoir fonctionner, l'appareil précédent est situé dans une enceinte sous vide schématisée en traits pointillés sous le référence 6.

Le vide est effectué dans l'enceinte 6 au moyen d'une pompe turbomoléculaire associée à une pompe primaire à double étage. La boîte de collisions 3 qui sert de boîte de dissociation est remplie d'un gaz neutre tel que par exemple l'argon ou le krypton dans lequel le faisceau d'ions se dissocie partiellement, cette dissociation étant comprise entre 1% et 15% suivant la nature des corps, la pression de travail et la température du gaz cible.

Le faisceau d'ions secondaires de fragmentation est ensuite partiellement séparé dans l'analyseur électrostatique 4 à un seuil d'énergie réglable en fonction des tensions positives et négatives symétriques par rapport à la masse auxquelles sont portées ces deux électrodes. Le détecteur 5 est constitué le plus souvent par un multiplicateur d'électrons relié à un appareil de mesure si l'on travaille en analogique ou au contraire par un compteur si l'on fait un simple comptage des ions à la sortie de l'analyseur 4.

Le fait que l'appareillage précédent qui permet la mise en oeuvre des différents procédés objet de l'invention, travaille sans électroaimant à l'inverse des appareils de l'art antérieur qui comportaient un séparateur électromagnétique, est une simplification très importante notamment pour toutes les applications dans lesquelles l'appareil doit être amovible et facilement transportable.

On va donner maintenant un exemple de mise en oeuvre des procédés objet de l'invention, de nature à bien faire comprendre les avantages comparés des trois modes d'utilisation possibles de la structure de l'appareil qui vient d'être décrit.

Cet exemple est donné à titre illustratif et non li-

mitatif.

CAS 1

Ce premier cas permet d'illustrer le procédé de détection, objet de l'invention, dans le cas où la tension d'extraction V_O des ions de la source d'ions 1 étant fixée à une valeur constante, on effectue la filtration et la sélection des fragments de dissociation m par variation du niveau énergétique W de filtration de l'analyseur électrostatique 4.

Dans ce premier cas, on cherche à détecter la présence d'un corps de masse M=126, le méthyl éthylphosphorfluoridate de formule $C_3H_80_2FP$.

Le spectre de masse de ce corps donne en particulier le pic moléculaire 126 à partir duquel on a étudié les différents fragments obtenus par chocs ce qui donne les corps de masses m = 98, 125, 96, 67, 68, 29, 32, 31 qui sont les principaux fragments ; il en existe d'autres connus de masses m = 27, 41, 47, 81, que l'on n'utilise pas ici.

On applique les premières méthodes en analysant par balayage dégressif de la tension entre les bornes de l'analyseur caractéristique en partant de V_O = 8000 Volts, on filtre les énergies suivantes, en particulier :

W = 7936,5 eV correspondant à m_1=125 (m_1/M=0,99206)

W = 6221,6 eV correspondant à m_2= 98 (m_2/M=0,7777)

W = 6095,2 eV correspondant à m_3= 96 (m_3/M=0,7619)

W = 4318 eV correspondant à m_4= 68 (m_4/M=0,5397)

W = 4253,9 eV correspondant à m_5= 67 (m_5/M=0,5317)

W = 1969,3 ev correspondant à m_6= 31 (m_6/M=0,2460)

W = 1841,3 eV correspondant à m_7= 29 (m_7/M=0,2302)

W = 2031,7 eV correspondant à m_8= 32 (m_3/M=0,2540)

au lieu d'opérer par scanning au point fixe dans le programme, les énergies W filtrées pour lesquelles il y aura une réponse et on le vérifie en mesurant les intensités correspondantes.

CAS 2

Ce cas est relatif au procédé de détection selon l'invention dans lequel l'énergie de filtration de l'analyseur électrostatique 4 étant fixé une value constante W=eV_f, c'est par variation de la tension d'extraction V_0 que l'on sélectionne les différents ions fragmentaires de dissociation de masse m détectés dans le détecteur 5.

Le choix de cette méthode de travail dépend en général des cas particuliers que l'on doit résoudre. En effet, comme eV_O(m/M)=eV_f, le recours à ce procédé est surtout intéressant lorsque la différence de potentiel V_O n'est pas trop petite, ce qui suppose que le rapport m/M des ions recherchés ou des énergies de filtration ne soit pas trop faible de façon à ce que la tension d'extraction V_O ne devienne pas trop grande et ne dépasse pas par exemple 10.000 volts.

Ce cas 2 concerne la recherche du même corps de masse M=126 que dans le cas 1 précédent. On choisit :

$$eV_f = 2000 \text{ eV}$$

et on obtient les tensions d'interactions suivantes pour obtenir successivement les valeurs suivants de V_0 :

V_1(125)=2000/0,99206=2016 volts

V_2 (98)=2000/0,7778 =2571,4 volts

V_3 (96)=2000/0,7619 =2625,0 volts

V_4 (68)=2000/0,5397 =3705,0 volts

V_5 (67)=2000/0,5317 =3761,5 volts

V_6 (31)=2000/0,2460 =8130,1 volts

V_7 (29)=2000/0,2302 =8688,9 volts

V_8 (32)=2000/0,2540 =7874,0 volts

Les différents fragments de masses m_k sont extraits à des valeurs de V_0 suffisamment différentes pour que leur séparation soit très facile.

On peut remarquer que le procédé peut être amélioré en prenant 2 valeurs pour eV_f par exemple, ici :

eV_f= 5000 eV pour m_1/M, m_2/M, m_3/M, m_4/M, m_5/M, puis

eV_f=2000 eV pour m_6/M, m_7/M,et m_3/M.

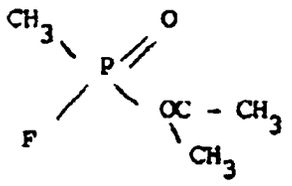
Si ces conditions sont réalisées, ce procédé est théoriquement beaucoup plus sensible et précis que le précédent, car les variations de la tension d'extraction V_0 sont inversement proportionnelles aux valeurs des rapports m/M pour chaque fragment de dissociation. Comme ces rapports sont inférieurs à l'unité, le pouvoir séparateur est supérieur car les grandeurs des tensions V_O mesurées pour le même rapport m/M entre le premier procédé et le second procédé sont proportionnelles à $(M/m)^2$.

L'appareil mis en oeuvre selon l'un des deux procédés précédents permet par conséquent de définir avec une quasi certitude la présence d'un corps quelconque de masse connue M dans l'atmosphère à condition que l'on connaisse précisément cette masse M, la formule du corps et les masses m des principaux fragments de dissociation dus à la décomposition par chocs dans la boîte de collision 3 des ions primaires M, c'est-à-dire en d'autres termes, les valeurs des rapports m/M caractéristique du corps recherché.

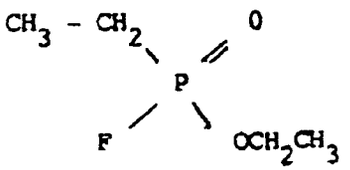
C'est comme on l'a déjà expliqué, la présence d'un nombre suffisant de ces fragments connus à la sortie de l'analyseur électrostatique 4 qui permet d'assurer que l'on a détecté dans l'atmosphère à surveiller la présence du corps de masse moléculaire M.

CAS 3

Dans le cas où l'on n'a pas dans le spectre de masse le pic moléculaire de masse M, on prend comme référence un fragment de masse m élevée qui est à son tour, par dissociation, à l'origine des fragments de dissociation de masse m plus faibles. Dans ce cas 3 on cherche à séparer, c'est-à-dire à identifier, deux corps qui ont une formule développée légèrement différente, mais une masse identique. Ces deux corps sont par exemple : D'une part l'isopropyl de méthylphonofluoridate de formule : $C_4H_{10}O_2FP$



de masse 140 qui n'a pas de pic moléculaire et dont les principaux pics de dissociation ont pour masses m 99, 125, 81, 43, 41, 42, 39, 47, 27, 98.
et d'autre part l'éthyl-éthylphosphonofluoridate de formule :



Ces deux corps qui ont la même masse moléculaire 140 ont beaucoup de produits de dissociation en commun. Cependant, le premier n'a pas les fragments de masse 113 qui est le fragment de dissociation le plus important du deuxième corps, ni les fragments de masse 95, 96, 112 et 111. Ces corps proviennent de la dissociation du pic 139 ou du pic 125.

Le premier corps a par contre les pics 99 et 81 qui proviennent également de la dissociation du pic de 125.

En travaillant sur le fragment de masse moléculaire 125 qui est un fragment de dissociation commun aux deux corps, il suffit de prendre pour tension de filtration de l'analyseur 4, la valeur V_f=2000 volts pour obtenir pour les pics précédents des valeurs nettement séparées qui permettant de reconnaître à coup sûr, soit la présence de l'un des deux corps, soit leur présence simultanée.

Ce deuxième procédé de mise en oeuvre de l'appareil objet de l'invention présente plusieurs avantages sur le premier, lequel consistait simplement à faire un échantillonnage de la tension de l'analyseur électrostatique. En effet, on peut obtenir avec cette méthode une intensité de filtration plus grande, c'est-à-dire une plus grande sensibilité et il est plus facile d'autre part de déterminer avec précision la tension d'extraction V_0 que la tension V_f entre les deux électrodes de l'analyseur électrostatique.

On est plus sûr de la précision de la mesure en ne faisant pas varier la tension entre les électrodes de l'analyseur électrostatique.

CAS 4

Ce cas est relatif à la mise en oeuvre du procédé dans lequel on identifie avec certitude le corps de masse m recherché par détermination précise de sa masse à l'aide de l'injection d'un corps de référence de masse Mr connue dans le mélange à analyser.

A titre d'exemple, on prend le cas de deux corps qui donnent par dissociation deux ions fragmentaires de masses très voisines telles que C_3H_7 de masse m=43,054 et C_2H_5N de masse m=43,045. Or, il existe effectivement deux corps dont l'un, que l'on cherche à identifier a une masse égale à 162,057 daltons qui donne parmi ses fragments de dissociation l'ion C_2H_5N, de masse m = 43,045 et l'autre qui est le corps de comparaison ou de référence, ici dans l'exemple particulier l'alcool isobutylique de masse M=74,072, et parmi les fragments de dissociation duquel se trouve l'ion secondaire C_3H_7 de masse 43,054. L'alcool isobutylique donne comme fragments les plus importants les masses m = 43, 31, 42, 41, 33, 27, 29, 39, 74.

En injectant simultanément ce corps de référence avec le corps dont on cherche la présence dans l'atmosphère et dont on connaît la masse moléculaire M=162,057, on peut séparer facilement ces deux composés puisque si l'on fixe toujours à 2000 volts la valeur V_f de la tension entre les deux électrodes de l'analyseur électrostatique 4, le fragment de masse 43,054 sera extrait pour une tension V_O=162,057/43,054 x 2000=7529,7 volts, alors que l'autre fragment de masse 43,045 sera extrait pour une tension d'extraction :

V_0=74,072/43,045 x 2000=3440,9 volts.

Bien qu'étant de masses pratiquement identiques, les deux fragments de dissociation seront parfaitement séparés et permettront, si on les obtient effectivement tous les deux simultanément, d'affirmer la présence du corps de masse M=162,057 daltons dans l'atmosphère à analyser.

$$\text{En effet, } M = 74{,}072 \times \frac{7529{,}7}{3440{,}9} = 162{,}09$$

Il est possible et intéressant dans certains cas de prendre deux corps de référence simultanément.

Revendications

1. Procédé de détection dans une atmosphère à surveiller d'un corps chimique de masse M

connue, à l'aide d'un appareil d'ionisation de cette atmosphère et de dissociation, filtration et détection des ions formés, comportant, dans une enceinte sous vide et dans cet ordre sur la trajectoire des ions :

- une source d'ions (1) produisant à partir de l'atmosphère à analyser des ions du corps de masse M et de charge unitaire e sous la tension d'extraction V_0 à partir d'une atmosphère gazeuse à analyser,
- une boîte de dissociations (3) portée au potentiel de la masse et remplie d'un gaz neutre éventuellement chauffé à une température 0>30°C dans laquelle les ions du corps de masse M se dissocient par chocs sur les molécules du gaz neutre en différents fragments ioniques de charge unitaire e et de masses connues m_1, m_2, ... m_k, 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,
- un détecteur (5) des ions ayant parcouru l'appareil précédent, caractérisé en ce que :
- l'on fixe à une valeur constante la tension d'extraction V_0 des ions de la source d'ions (1) ;
- on fait varier le niveau énergétique W de filtration de l'analyseur électrostatique (4) de façon à déceler éventuellement dans le détecteur (5) les fragments ioniques m_1,...m_k de dissociation du corps de masse M qui franchissent l'analyseur électrostatique aux énergies $(m_1/M)eV_0=W_1$, (m_2/M) $eV_0=W_2$... (mk/M) eV_0=Wk et permettent d'affirmer que le corps de masse M se trouve dans l'atmosphère analysée.

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

- une source d'ions (1) produisant à partir de l'atmosphère à analyser des ions du corps de masse M et de charge unitaire e sous la tension d'extraction V_0 à partir d'une atmosphère gazeuse à analyser,
- une boîte de dissociations (3) portée au potentiel de la masse et remplie d'un gaz neutre éventuellement chauffé à une température O>30°C dans laquelle les ions du corps de masse M se dissocient par chocs sur les molécules du gaz neutre en différents fragments ioniques de charge unitaire e et de masses connues m_1, m_2,...m_k, 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,
- un détecteur (5) des ions ayant parcouru l'appareil précédent, caractérisé en ce que :
- l'on fixe à une valeur constante $W=eV_f$ l'énergie de filtration de l'analyseur électrostatique (4) ;
- on fait varier la tension d'extraction V_0 et l'on recherche la présence dans le détecteur (5) d'un certain nombre au moins des fragments ioniques m_1,...m_k de dissociation du corps de masse M qui franchissent l'analyseur électrostatique (4) pour des valeurs V_{01}, V_{02},...V_{0k} de la tension V_0 d'extraction telles que

$$eV_{01}(m_1/M) = eV_f$$
$$eV_{02}(m_2/M) = eV_f$$
$$eV_{0k}(m_k/M) = eV_f$$

et permettent d'affirmer que le corps de masse M se trouve dans l'atmosphère analysée.

3. Procédé de détection selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on identifie le corps de masse M recherché par détermination précise de sa masse en injectant dans la source d'ions, en même temps que l'atmosphère à analyser, un corps de référence de masse Mr connue, et donnant lieu à la formation de nombreux fragments de dissociation identiques ou de mêmes masses que les fragments de dissociation m_1, m_2,...m_k du corps de masse M recherché, la masse M étant calculée avec exactitude à partir des tensions d'extraction V_{0r} (de référence) et V_0 (corps M) pour lesquelles deux fragments de dissociation de même masse du corps de référence et du corps de masse M franchissent le filtre électrostatique, en appliquant l'égalité $Mr/M=V_{0r}/V_0$ (corps M).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachweis einer chemischen Substanz bekannter Masse M in einer zu überwachenden Atmosphäre mit Hilfe eines Geräts zur Ionisierung dieser Atmosphäre und zur Dissoziation, Filterung und Detektion der gebildeten Ionen, das in einem Behälter unter Vakuum und in dieser Reihenfolge auf der Bahn der Ionen

- eine Ionenquelle (1), die aus der zu analysierenden Atmosphäre Ionen der Substanz der Masse M und der Einheitsladung e un-

ter der Spannung V_0 zur Extraktion aus einer zu analysierenden gasförmigen Atmosphäre produziert,
- eine auf Massepotential gebrachte und mit einem neutralen, gegebenenfalls auf eine Temperatur θ>30°C erwärmten Gas gefüllte Dissoziationskammer (3), in der die Ionen der Substanz der Masse M durch Stöße an den Molekülen des neutralen Gases in verschiedene ionische Fragmente der Einheitsladung e und bekannter Massen m_1, m_2, ... m_k dissoziieren, die für die zu identifizierende Substanz der Masse M charakteristisch sind,
- einen elektrostatischen Analysator (4), der die Ionen der Energie W filtert, wobei dieses Energieniveau W verstellbar ist, und
- einen Detektor (5) für die Ionen umfaßt, die vorhergehendes Gerät durchlaufen haben,

dadurch gekennzeichnet, daß
- man die Extraktionsspannung V_0 für Ionen der Ionenquelle (1) auf einem konstanten Wert hält,
- man das Filterungsenergieniveau W des elektrostatischen Analysators (4) variiert, um gegebenenfalls in dem Detektor (5) die ionischen Dissoziationsfragmente m_1, ... m_k der Substanz der Masse M nachzuweisen, die den elektrostatischen Analysator mit den Energien $(m_1/M)eV_0=W_1$, $(m_2/M)eV_0=W_2$, ... $(m_k/M)eV_0=W_k$ durchqueren und zu bestätigen ermöglichen, daß die Substanz der Masse M sich in der analysierten Atmosphäre befindet.

2. Verfahren zum Nachweis einer chemischen Substanz bekannter Masse M in einer zu überwachenden Atmosphäre mit Hilfe eines Geräts zur Ionisierung dieser Atmosphäre und zur Dissoziation, Filterung und Detektion der gebildeten Ionen, das in einem Behälter unter Vakuum und in dieser Reihenfolge auf der Bahn der Ionen
- eine Ionenquelle (1), die aus der zu analysierenden Atmosphäre Ionen der Substanz der Masse M und der Einheitsladung e unter der Spannung V_0 zur Extraktion aus einer zu analysierenden gasförmigen Atmosphäre produziert,
- eine auf Massepotential gebrachte und mit einem neutralen, gegebenenfalls auf eine Temperatur θ>30°C erwärmten Gas gefüllte Dissoziationskammer (3), in der die Ionen der Substanz der Masse M durch Stöße an den Molekülen des neutralen Gases in verschiedene ionische Fragmente der Einheitsladung e und bekannten Massen m_1, m_2, ... m_k dissoziieren, die für die zu identifizierende Substanz der Masse M charakteristisch sind,
- einen elektrostatischen Analysator (4), der die Ionen der Energie W filtert, wobei dieses Energieniveau W verstellbar ist, und
- einen Detektor (5) für die Ionen umfaßt, die vorhergehendes Gerät durchlaufen haben,

dadurch gekennzeichnet, daß
- man die Filterungsenergie des elektrostatischen Analysators (4) auf einem konstanten Wert $W=eV_f$ hält,
- man die Extraktionsspannung V_0 variiert und in dem Detektor (5) die Anwesenheit von zumindest einer gewissen Anzahl ionischer Dissoziationsfragmente m_1, ... m_k der Substanz der Masse M untersucht, die den elektrostatischen Analysator (4) für solche Werte V_{01}, V_{02}, ...V_{0k} der Extraktionsspannung V_0 durchqueren, daß

$$eV_{01}(m_1/M) = ev_f$$
$$eV_{02}(m_2/M) = eV_f$$
$$eV_{0k}(m_k/M) = eV_f ,$$

und zu bestätigen ermöglichen, daß die Substanz der Masse M sich in der analysierten Atmosphäre befindet.

3. Nachweisverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die gesuchte Substanz der Masse M durch genaue Bestimmung ihrer Masse identifiziert, indem man in die Ionenquelle gleichzeitig mit der zu analysierenden Atmosphäre eine Bezugssubstanz bekannter Masse M_r injiziert und die Bildung zahlreicher Dissoziationsfragmente veranlaßt, die identisch mit den Dissoziationsfragmenten m_1, m_2, ... m_k der gesuchten Substanz der Masse M oder von gleicher Masse wie diese sind, wobei die Masse M, ausgehend von den Extraktionsspannungen V_{0r} (Bezugssubstanz) und V_0 (Substanz M), für die zwei Dissoziationsfragmente gleicher Masse der Bezugssubstanz und der Substanz der Masse M den elektrostatischen Filter durchqueren, durch Anwenden der Gleichung $M_r/M=V_{0r}/V_0$(Substanz M) exakt berechnet wird.

Claims

1. Process for the detection in an atmosphere to be monitored of a chemical substance of known mass M using an apparatus for ionizing said atmosphere and for dissociating, filtering and detecting the ions formed, having in a vacuum enclosure and in the indicated order on the path of the ions:
an ion source producing from the atmosphere to be analyzed ions of the substance of mass M and unit charge e under the extraction voltage V_0 on the basis of a gaseous atmosphere to be ana-

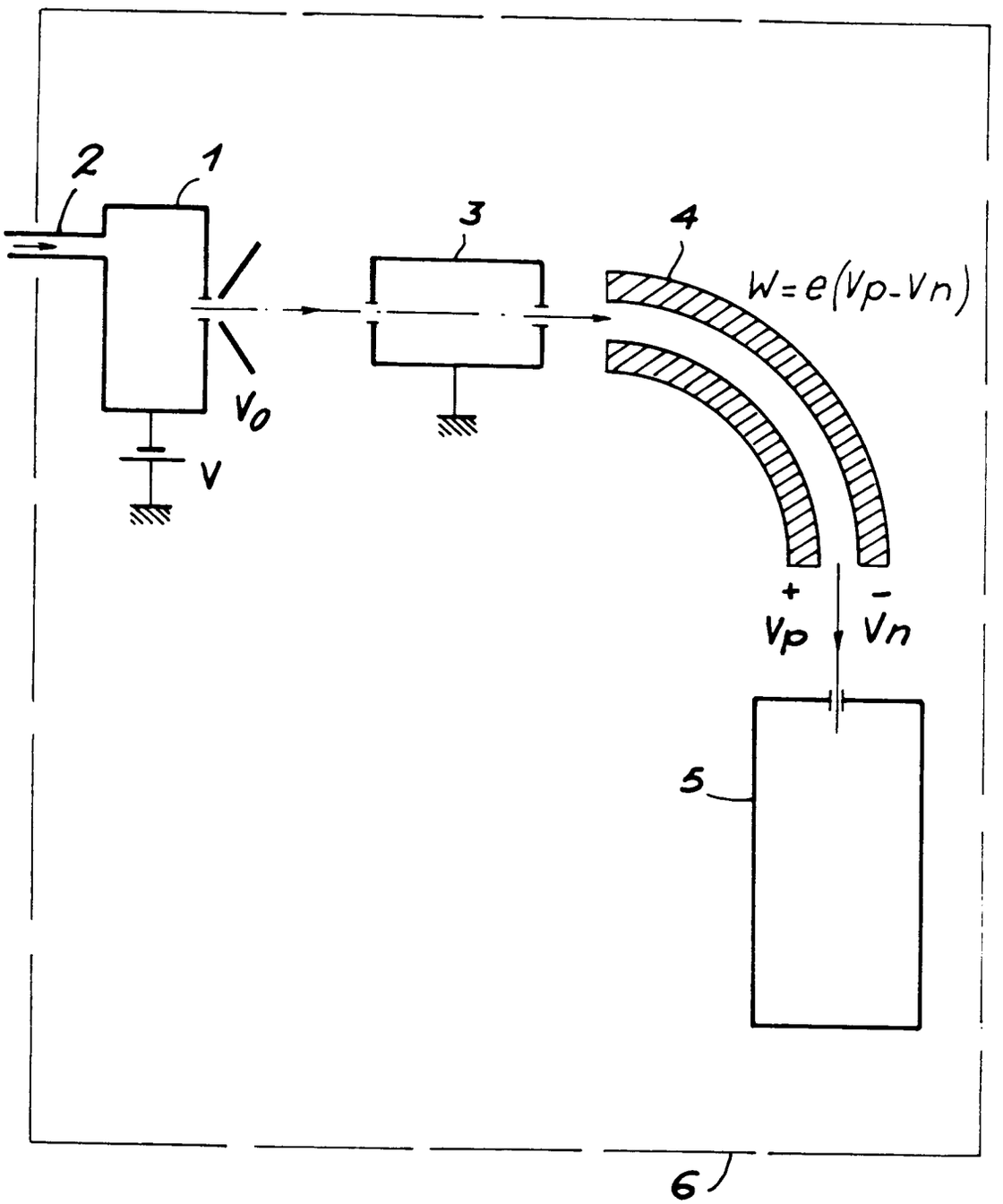
lyzed, a dissociation cell raised to earth potential and filled with a neutral gas optionally heated to a temperature θ>30°C, in which the ions of the substance of mass M are dissociated by impacts on the molecules of the neutral gas into different ion fragments of unit charge e and known masses m_1, m_2, ... m_k, characterizing the substance of mass M to be identified,
an electrostatic analyzer (4) filtering the ions of energy W, the said energy level W being regulatable,
a detector (5) of the ions which have passed through the aforementioned apparatus, characterized in that:
the voltage V_0 for extracting ions from the ion source is fixed at a constant value;
the filtration energy level W of the electrostatic analyzer is varied so as to optionally detect in the detector the dissociation ion fragments m_1, ... m_k of the substance of mass M crossing the electrostatic analyzer at energies $(m_1/M)eV_0=W_1$, $(m_2/M)eV_0=W_2$... $(mk/M)\ eV_0=Wk$ and making it possible to confirm that the substance of mass M is located in the analyzed atmosphere.

2. Process for the detection in an atmosphere to be monitored of a chemical substance of known mass M using an apparatus for ionizing said atmosphere and for dissociating, filtering and detecting the ions formed, having in a vacuum enclosure and in the indicated order on the path of the ions:
an ion source producing from the atmosphere to be analyzed ions of the substance of mass M and unit charge e under the extraction voltage V_0 on the basis of a gaseous atmosphere to be analyzed, a dissociation cell raised to earth potential and filled with a neutral gas optionally heated to a temperature θ>30°C, in which the ions of the substance of mass M are dissociated by impacts on the molecules of the neutral gas into different ion fragments of unit charge e and known masses m_1, m_2, .. m_k, characterizing the substance of mass M to be identified,
an electrostatic analyzer (4) filtering the ions of energy W, the said energy level W being regulatable,
a detector (5) of the ions which have passed through the aforementioned apparatus, characterized in that:
the filtration energy of the electrostatic analyzer is fixed at a constant value $W=eV_f$;
the extraction voltage V is varied and in the detector is sought at least a certain number of the dissociation ion fragments m_1, ... m_k of the substance of mass M crossing the electrostatic analyzer for values V_{01}, V_{02}, ... V_{0k} of the extraction voltage V_0 such that

$$eV_{01}(m_1/M) = eV_f$$
$$eV_{02}(m_2/M) = eV_f$$
$$eV_{0k}(m_k/M) = eV_f$$

and making it possible to confirm that the substance of mass M is located in the analyzed atmosphere.

3. Detection process according to claim 2, characterized in that the sought substance of mass M is identified by the precise identification of its mass by injecting into the ion source at the same time as the atmosphere to be analyzed, a reference substance of known mass Mr and giving rise to the formation of numerous identical dissociation fragments or of the same masses as the dissociation fragments m_1, m_2, ... m_k of the substance of sought mass M, the mass M being calculated accurately on the basis of the extraction voltages V_{0r} (reference) and V_0 (substance M) for which two dissociation fragments of the same mass of the reference substance and the substance of mass M cross the electrostatic filter, by applying the equation $Mr/M=V_{0r}/V_0$ (substance M).


2
1
3
4
W=e(Vp-Vn)
Vo
V
+
Vp
-
Vn
5
6