



410110

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Dossier 1344.

Int. GAIN, HOI J

Memoria Descriptiva

F.C. 25-2-75

sobre:

Procedimiento y dispositivo de análisis espectrométrico con rayos X.

=====

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad francesa, residente en TOUR AQUITAINE, 92 - COURBEVOIE, Francia.

=====

5. La presente invención se refiere a un procedimiento de espectrometría con rayos X y a un dispositivo de emisión directa de electrones lentos. Durante la utilización de los aparatos de espectrometría existen zonas sombreadas que presentan una superficie que

410110

- 2 -



- no sería perfectamente continua, que constituye una fuente de error de análisis nada despreciable. En efecto, si la muestra presenta discontinuidades superficiales, por ejemplo ranuras o crestas, cuya profundidad no es despreciable con relación al espesor de absorción de una radiación dada, una parte de la superficie oblicua de los poros o de las ranuras no es irradiada, mientras que una parte de la superficie irradiada no es vista, es decir no emite radiación que caracterice la composición de la muestra en dirección del dispositivo de análisis (colimador de ranura, cristal analizador, contador). En tales casos la casi totalidad de la superficie ocupada por los poros escapa al análisis. Tal efecto de sombras observado frecuentemente en los casos de muestras en forma de polvo aglomerado es debido a que los ejes del haz incidente de irradiación y del haz emitido analizado forman un ángulo generalmente comprendido entre 60 y 140°. En las figuras 1 y 2 que representan las superficies de muestras no perfectamente pulidas se puede observar que la mayor parte de la superficie de los poros o de las ranuras comprende bien partes irradiadas (a) que no emiten en dirección del dispositivo de análisis, bien partes no irradiadas (b) susceptibles, si fuesen irradiadas, de emitir en dirección del dispositivo de análisis. Unicamente una pequeña parte de la superficie de los poros (c) irradiada emite en dirección del dispositivo de análisis.
- El objeto de la presente invención es el de remediar este inconveniente y proponer un procedimiento de espectrometría y un dispositivo de emisión directa de electrones que reduzca o suprima los efectos de sombra que presentan las muestras con superficie no perfectamente continua.



El procedimiento según la invención se caracteriza porque el ángulo formado por el haz incidente de irradiación y el haz de radiación emitido está comprendido entre 140° y 180° .

5. Según una de las formas de realización de la invención se dispone un colimador de ranuras de modo que el eje de las ranuras sea perpendicular a la superficie de la muestra, mientras que una o varias fuentes de radiación incidente se disponen de modo que el eje del haz incidente esté tan próximo como sea posible a la perpendicular a la superficie de la muestra.

10. Según otra variante se puede disponer una fuente de radiación de modo que el haz incidente sea perpendicular a la superficie de la muestra mientras que uno o varios colimadores se disponen de modo que los ejes de las ranuras de los colimadores formen con el eje del haz incidente un ángulo comprendido entre 140° y 180° .

15. Según otra forma de realización se disponen varias fuentes y colimadores con ejes convergentes de forma alternada en el plano curvo de la superficie lateral de un cono cuyo ángulo en el vértice es inferior a 40° .

20. Según otra característica de la invención, el haz de radiación incidente está orientado según el eje perpendicular a la superficie de la muestra por medio de un campo electrostático o electromagnético dispuesto sobre el trayecto del haz en la proximidad de la muestra.

25. En las figuras 3a y b está representado un dispositivo de este tipo, 1 designa un bloque con ranuras Soller, cuyo eje es perpendicular a la superficie de la muestra, 2 es un tubo de emisión directa de electrones que contiene un cá-
- 30.

410110

- 4 -



5. todo en forma de un disco metálico 2a y un ánodo en forma de una rejilla metálica 2b, 3 es una muestra. El haz de electrones que es emitido por el tubo bajo un ángulo que hace las medidas de análisis de una muestra no perfectamente pulida aleatorias, son orientados según el eje perpendicular a la superficie de la muestra por medio de un campo magnético creado por el entre-hierro de un imán 4 o por medio de un campo electrostático creado por los electrones 5 de un deflector electrostático.

10. Las instalaciones de espectrometría de emisión directa empleada comprende las partes de instalación clásicas, tales como la cámara de espectrometría, un porta muestra, un colimador de ranura, un cristal analizador y un contador así como el tubo de emisión directa de electrones con exclusión de fotonos que constituye el objeto de la solicitud de patente francesa depositada por la solicitante el mismo día nº 7147290.

15. Se caracteriza por la disposición del bloque de ranuras en el eje central perpendicular a la superficie de la muestra y por el de una o varias fuentes de emisión de radiación incidente de forma que el eje del haz de radiación incidente esté tan próximo como sea posible de la perpendicular a la superficie de la muestra.

20.

25. La figura 4 presenta de forma esquemática la disposición de dos tubos, idénticos al representado en la figura 3, de una y otra parte del dispositivo con ranura. Merced a esta disposición el ángulo formado por los haces incidentes y emitido está comprendido entre 140° y 180° .

30. En la figura 4a está representado un aparato de espectrometría que ilustra la disposición de dos tubos según la figura 4. Una cámara de vacío 5 conectada a la cámara de di

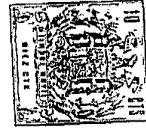


fractometría 10 contiene el bloque 4 en cuyo interior están montadas dos fuentes de radiación X, 2, colocadas de una y otra parte de un colimador de ranuras 1. 11 y 12 designan respectivamente el cristal analizador y un detector tal como contador de impulsos.

5. El bloque 4 está representado en la figura 4b. Cada fuente 2 es una fuente de emisión directa de electrones constituida por cátodo 20 y un ánodo perforado o en forma de rejilla 21. La carcasa de la cámara 22 que contiene los electrodos está provista de aberturas 23 y 24 que permiten la inyección y la salida de los gases. Un manguito 25 en el interior del cual está fijado el ánodo 21 desliza sobre la carcasa cilíndrica de la cámara 22 que permite así el reajuste de la distancia entre el cátodo y el ánodo. Un bloque soporte 10. 26 comprende 3 aberturas y mantiene en su sitio 2 tubos de emisión descritos anteriormente y un colimador de ranuras Soller dispuesto en medio del bloque. Los tornillos de bloque 15. 27 permiten la fijación de los tubos al soporte 26.

Según una forma preferida de realización del dispositivo 20. el tubo de emisión directa que constituye la fuente de radiación incidente tiene la forma de un cuerpo de revolución anular que contiene, aislada por medio de un doble manguito, un cátodo anular constituido por ejemplo por un hilo de aluminio elaborado en forma de toro o un toro de aluminio y un 25. ánodo anular constituido por una rejilla metálica o por una ranura y que presenta una abertura anular destinada al trayecto de los electrones en dirección de la muestra, la parte central vaciada del tubo contiene el dispositivo de ranuras.

La figura 5 presenta una vista aclarada en perspectiva 30. de un dispositivo que comprende un tubo de este tipo. El haz



emitido en dirección del ánodo anular en forma de rejilla metálica 3 por el cátodo constituido por un anillo en aluminio 2 choque con la muestra 4 y provoque la excitación de las rayas características de los elementos que le componen.

5. El radiación X emitida por la muestra es enviada en forma de haz que forman con el haz incidente un ángulo próximo a 180° hacia el dispositivo de ranuras 1. Dos manguitos cónicos 5 aislan los electrodos del dispositivo de ranuras y del cuerpo de espectrómetro. El diámetro medio del ánodo
10. anular siendo inferior al del cátodo anular, las generatrices del cono tienen por directrices estos 2 diámetros medios que concurren aproximadamente en el centro de la muestra en forma de disco. Las partes de la superficie de los poros de la muestra irradiadas pero no vistas por las ranuras y las
15. no irradiadas por el haz incidente son así reducidas e incluso suprimidas completamente.

- En la figura 5a están representados en sección los detalles de construcción de la realización del bloque que comprende una fuente de electrones anular 3 y un colimador 1 dispuesto en su centro. Un manguito aislante 6 de forma toroidal, contiene en su abertura central el colimador de ranura. En el rebordeado anular de esta manguito está practicada una ranura que contiene el cátodo anular conectado a una fuente de alta tensión. Un manguito aislante 2 encajado sobre el
20. manguito central 6 forma con la pared externa del manguito un canal anular 4 para el paso de electrones, las paredes del anillo así formado forman con el eje de las ranuras del colimador un ángulo comprendido entre 140° y 180° . El recinto anular 4 está provisto de las aberturas para la inyección y
25. la salida de los gases. Un ánodo anular 5 en forma de rejilla
- 30.



está fijado a la extremidad del canal anular 4.

5. La fuente de irradiación representada en la figura 5 del tipo con ánodo ancho permite obtener un mejor rendimiento en fotones emitidos. Una fuente del tipo con cátodo ancho representada en la figura 6 permite obtener sin orientación subsecuente del haz por medio del campo magnético una irradiación de la superficie de la muestra bajo un ángulo bastante próximo al de la perpendicular a la superficie de la muestra. El cátodo en este caso está constituido por un anillo plano mientras que el ánodo se presenta en forma de una ranura entre dos armaduras, estando conectados el cátodo y las armaduras a la instalación eléctrica.

10. La disposición de una fuente con ánodo y cátodo anchos representada en la figura 7 permite igualmente tras orientación del haz por medio de un campo electrostático obtener una irradiación bajo el ángulo casi perpendicular a la superficie de la muestra.

20. Los haces incidentes pueden presentar la forma simple o interpenetrada como resulta de la figura 8; la utilización de la fuente en haz interpenetrado presenta las ventajas debidas al hecho de que cada punto de la muestra recibe electrones de dos direcciones diferentes, lo que puede, en ciertos casos, reducir errores debidos a los efectos de sombra.

25. El empleo del haz de radiación incidente procedente de un cátodo y un ánodo anular pone en juego el problema de homogeneidad de irradiación de toda la superficie de la muestra.

30. En efecto, cualquiera que sea el modo de irradiación adoptado (haz simple o interpenetrado) y cualquiera que sea la anchura de los cátodos o ánodos empleados se obtiene siempre en el centro de la muestra una densidad de electrones mu-



- cho mas elevada que en la periferia (ver figura 9 donde la densidad del bombardeo electrónico D expresada en vatios por unidad de superficie de la muestra está representada en función de la distancia al centro de la muestra X). Con el fin
5. de evitar este efecto de quemado del centro y obtener una densidad homogénea de la distribución de los electrones en la superficie de la muestra se puede emplear un ánodo de tipo ancho de transparencia variable en función de la distancia al centro, estando disminuido el rendimiento de la fuente sin embargo.
10. Se puede emplear preferentemente un cátodo de emisividad variable en función de la distancia al centro. Esta emisividad variable puede obtenerse constituyendo el cátodo de una serie de anillos concéntricos de composición diferente de tal forma que el anillo que irradie el centro de
15. la muestra tenga la menor emisividad. Otro medio para hacer decrecer la intensidad de emisión de la radiación incidente en dirección del centro de la muestra consiste en cortar el cátodo en puntas triangulares cuyos vértices estén dispuestos bien sobre la circunferencia exterior del anillo (figura
20. 10) para un tubo con cátodo ancho, bien sobre la circunferencia interior del anillo (figura 11) para un tubo con ánodo y cátodo anchos. Durante el empleo de tales cátodos y ánodos con rebajes se debe imprimir necesariamente a la muestra el movimiento giratorio para alcanzar una densidad homogénea de irradiación sobre toda la superficie.
- 25.

La corrección de la trayectoria del haz procedente de una fuente anular para orientarla según el eje perpendicular a la superficie de la muestra, puede efectuarse por medios similares a los representados en las figuras 3a y b.

30. A este efecto se puede colocar (figura 12), sobre el



5. trayecto del haz procedente del tubo anular, antes del ánodo 3, medios para crear un campo electrostático constituido por dos electrodos concéntricos, el uno cilíndrico de pequeño diámetro dispuesto en el eje del tubo 6 y el otro que tenga la forma de un manguito cónico o tórico 7 que rodee las napas cónicas del haz de electrones 8.

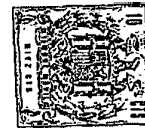
10. Con el fin de atenuar los efectos de concentración del campo eléctrico en el espacio próximo a la extremidad del electrodo cilíndrico central (6), se puede reemplazar este electrodo por una serie de cilindros concéntricos llevados al mismo potencial, tales que su altura disminuya en función de su diámetro (figura 13). Estos cilindros abiertos en su base permiten el paso libre de los fotones emitidos por la muestra hacia el dispositivo de análisis sobre su trayectoria paralela al eje de estos cilindros.

15. Según otra forma de realización, el dispositivo de espectrometría representado en la figura 14 puede estar constituido por varias fuentes de radiación 2 y varios colimadores 1 con ejes convergentes dispuestos sobre el plano de la superficie lateral de un cono cuyo ángulo en el vértice alfa es inferior a 40° . La radiación emitida así será recibida sobre toda la superficie de la muestra 4 que presenta discontinuidades, igual que cualquier parte irradiada emitirá la radiación que caracteriza la composición de la muestra en dirección de uno o varios colimadores. A cada colimador corresponde un sistema dispersivo independiente, cada uno de los cuales permite analizar uno o varios elementos. Tal sistema dispersivo comprende un cristal y un detector y, eventualmente, un movimiento goniométrico del cristal y del detector.

20. Tal dispositivo presenta así una doble ventaja de

25.

30.



analizador multicanal y de un analizador que permite paliar los inconvenientes de una superficie desigual de la muestra.

Los diferentes modos de realización del aparato según la invención están dados a título no limitativo, la invención se refiere igualmente a otras formas de realización que podrían ser concebidas fácilmente por el técnico sin salirse por ello del ámbito de la invención.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 29 de diciembre de 1971, bajo el número 71 47291, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: **PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO DE ANALISIS ESPECTROMETRICO CON RAYOS X**; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento y dispositivo de análisis espectrométrico con rayos X, por emisión directa, cuyo procedimiento se caracteriza porque el ángulo formado por el haz incidente de irradiación y el haz de radiación X emitido está comprendido entre 140° y 180° .

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque está dispuesto un dispositivo de ranuras perpendicularmente a la superficie de la muestra y una o varias fuentes de radiación incidente están dispuestas de forma que



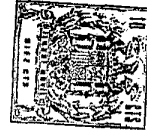
el eje del haz incidente esté, tan próximo como sea posible, de la perpendicular de la superficie de la muestra.

5. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haz incidente de electrones está orientado según el eje perpendicular a la superficie de la muestra por medio de un campo magnético o electrostático dispuesto sobre el trayecto del haz en las proximidades de la muestra.

10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispone alrededor del eje del colimador de ranuras un cátodo anular, fuente de emisión del haz incidente, un ánodo anular en forma de rejilla o de ranura, estando dispuesto sobre el trayecto del haz incidente anular en dirección de la muestra.

15. 5^a.- Dispositivo de espectrometría de emisión directa del tipo que comprende una cámara de vacío, un tubo de emisión de electrones, por porta-muestra, un colimador de ranuras, un cristal analizador y un contador, caracterizado porque el colimador de ranuras está dispuesto de forma que el eje de las ranuras sea perpendicular a la superficie de la muestra y están dispuestos uno o varios tubos de emisión en las proximidades del colimador de forma que el eje del haz incidente esté tan próximo como sea posible de la perpendicular a la superficie de la muestra.

20. 6^a.- Dispositivo según la reivindicación 5, caracterizado porque el tubo de emisión directa tiene la forma de un cuerpo de revolución de sección anular, que contiene aislados por medio de un doble manguito un cátodo anular y un ánodo anular, constituido por una rejilla o una ranura, y está provisto de una abertura anular destinada al trayecto de electrones en dirección de la muestra, y porque la parte cen-
25. 30.



tral vaciada del tubo contiene el colimador de ranuras.

7^a.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque el cátodo es un cátodo de emisividad variable en función de la distancia al centro.

5. 8^a.- Dispositivo según la reivindicación 7, caracterizado porque la sección del cátodo presenta rebajes en puntas triangulares cuyos vértices están dispuestos sobre la circunferencia exterior o interior del anillo.

10. 9^a.- Dispositivo según la reivindicación 7, caracterizado porque el cátodo está compuesto de varias coronas concéntricas de diferente composición cuya emisividad decrece en dirección del centro.

15. 10^a.- Dispositivo según la reivindicación 5, caracterizado porque están dispuestas varias fuentes de radiación y varios colimadores de ejes convergentes de forma alternada en el plano de la superficie lateral de un cono cuyo ángulo en el vértice es inferior a 40° .

20. 11^a.- Dispositivo según la reivindicación 5, caracterizado porque comprende en las proximidades de la muestra medios electromagnéticos o electrostáticos para la deflexión del haz incidente.

25. 12^a.- Dispositivo según las reivindicaciones 6 y 11, caracterizado porque los medios para crear un campo electrostático están constituidos por dos electrodos concéntricos, uno central de forma cilíndrica de pequeño diámetro dispuesto en el eje del tubo y el otro periférico que tiene la forma de un manguito cónico o tórico.

30. 13^a.- Dispositivo según la reivindicación 12, caracterizado porque el electrodo central está constituido por varias coronas concéntricas llevadas al mismo potencial, siendo





la altura de las coronas decreciente con sus diámetros.

14ª.- Procedimiento y dispositivo de análisis espectro
métrico con rayos X, tal y como queda sustancialmente descri-
to en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por
una sola cara.

- 2 MAR 1973

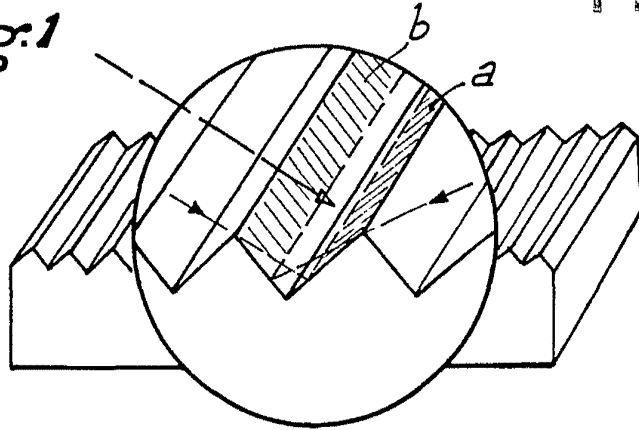
Madrid

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmados L. Gasta Fernández

410 110

Fig:1



ESCALA VARIABLE

Fig:2

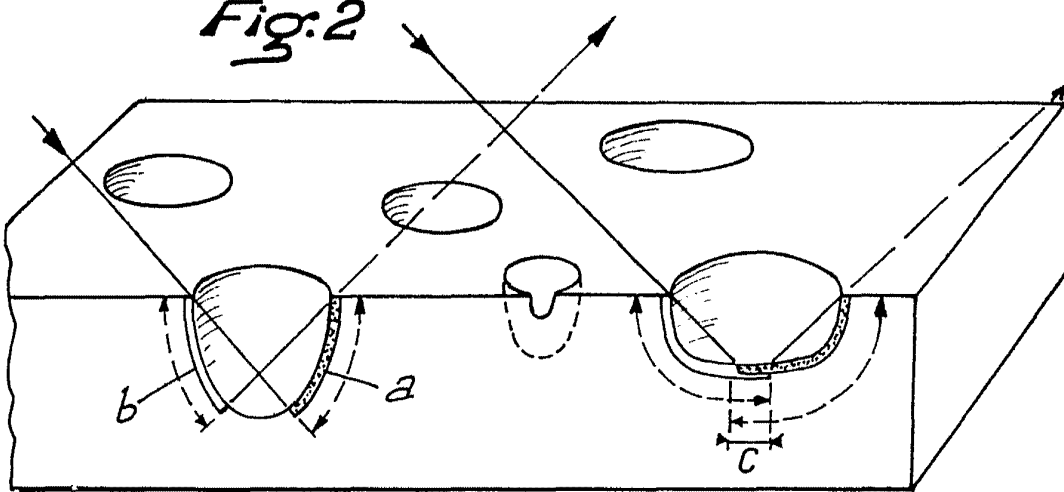


Fig:3a

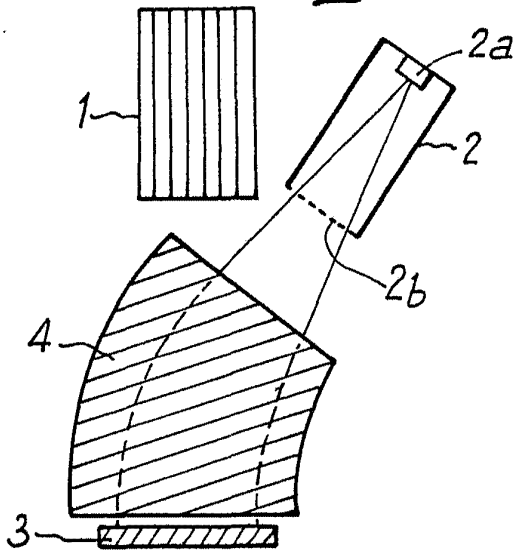
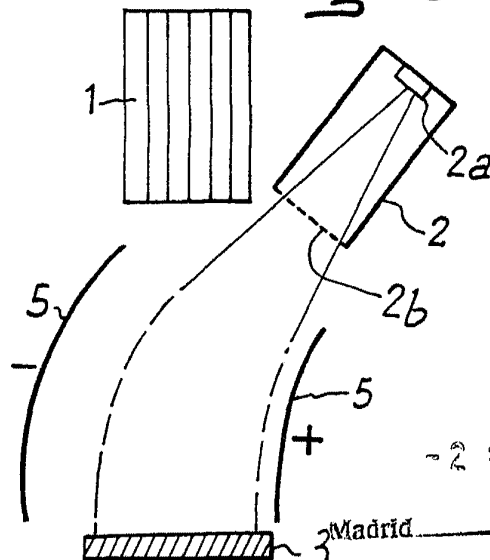


Fig:3b



- 2 MAY 1973

Madrid

L. GOMEZ ACEBU Y MUDEY
p. p. Firmado: L. Gómez Fernández

410110



Fig.4

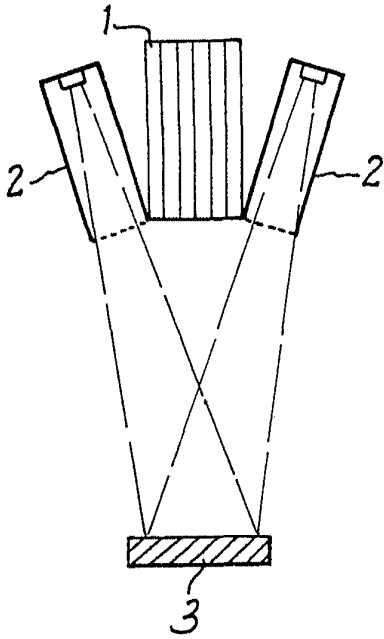


Fig.4a

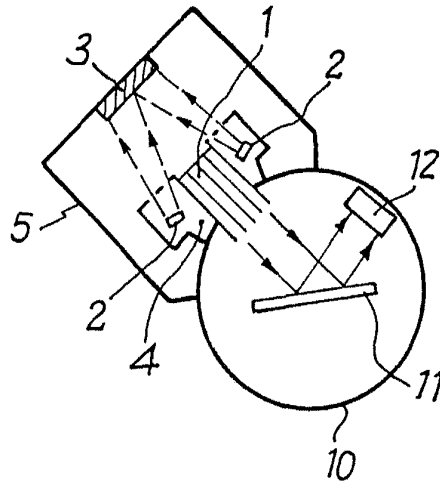
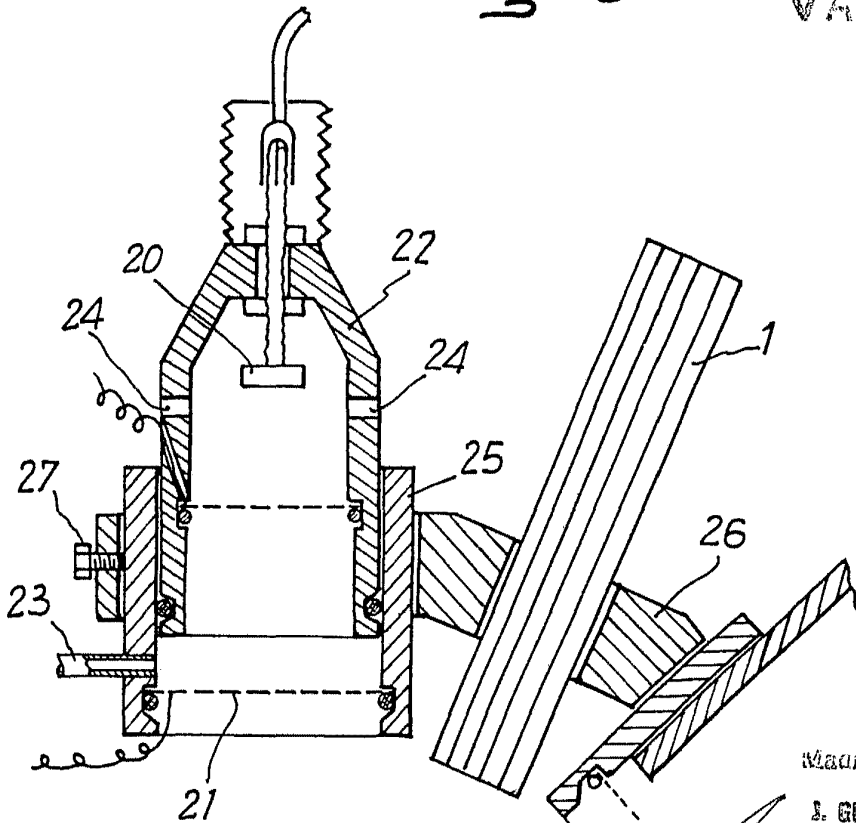


Fig.4b

ESCALA VARIABLE



2 MAR 1973

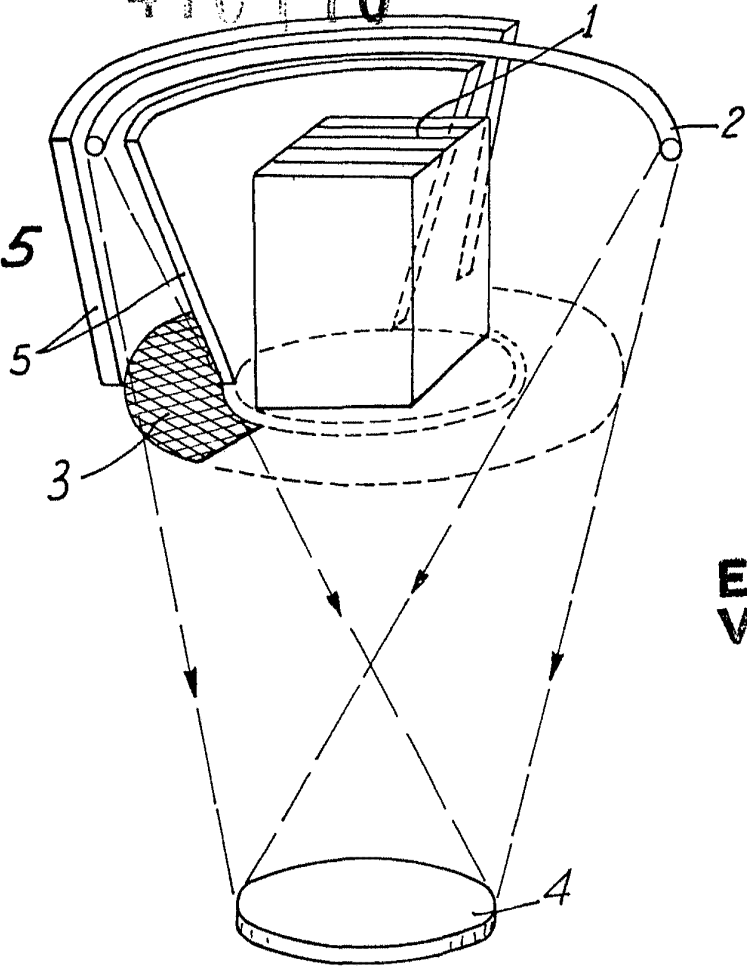
MADRID

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmado: L. Gomez Fernández

410110

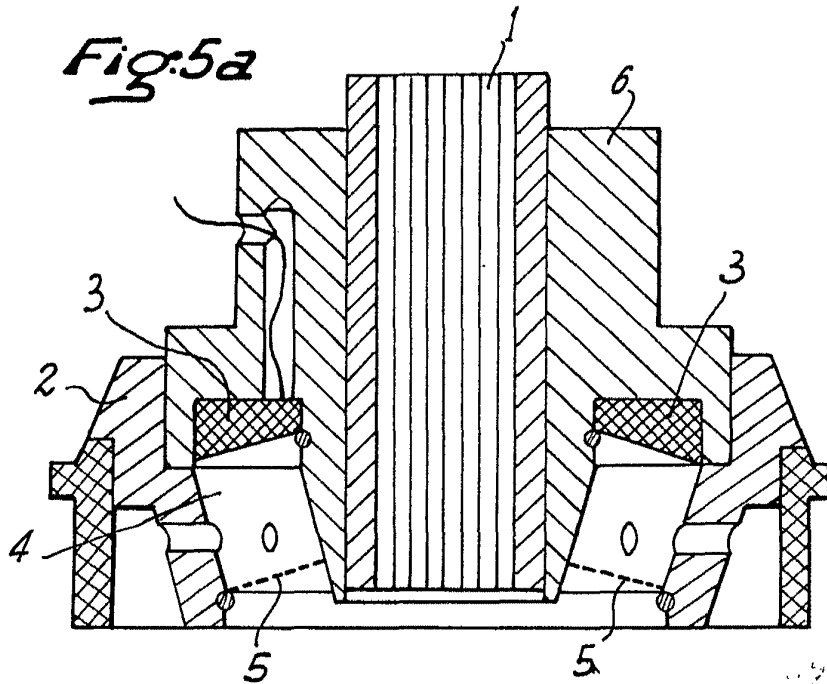


Fig:5



**ESCALA
VARIABLE**

Fig:5a



2 MAYO 1973

M. L. GOMEZ AGUDO Y MOJER
Ingenieros L. Gasto Fernández

Proprietario

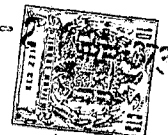


Fig:6

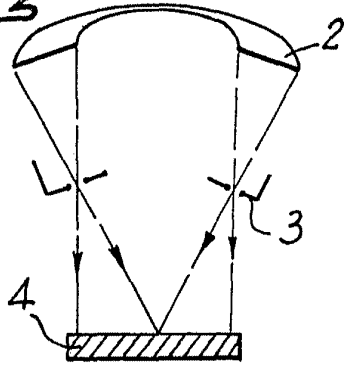


Fig:7

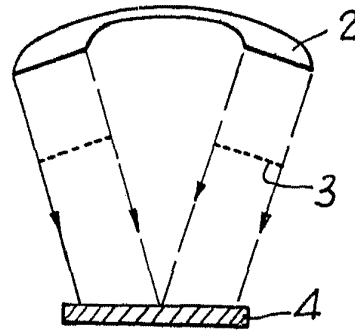


Fig:8

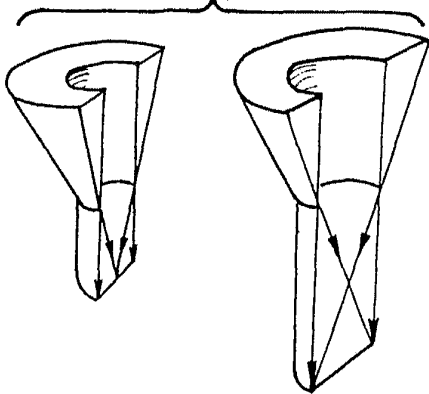


Fig:9

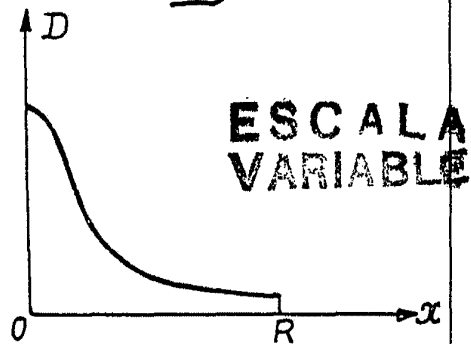


Fig:10

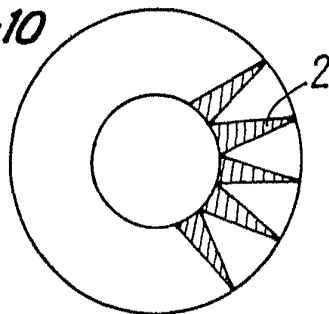


Fig:11

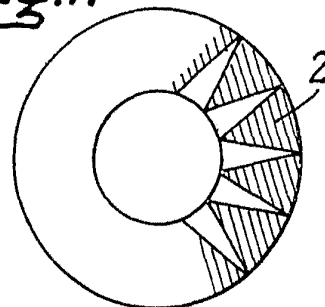


Fig:12

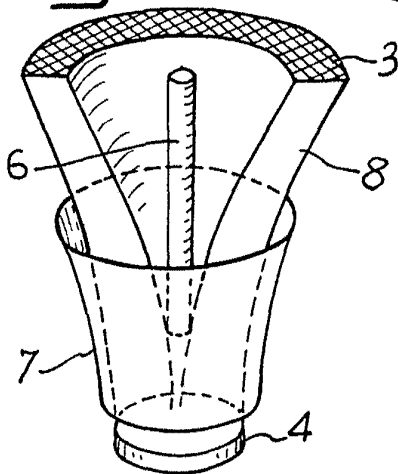
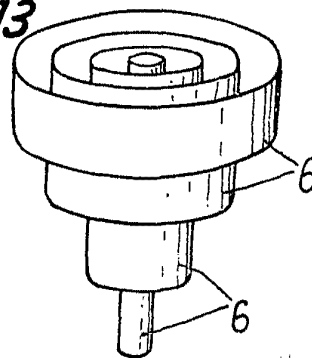


Fig:13



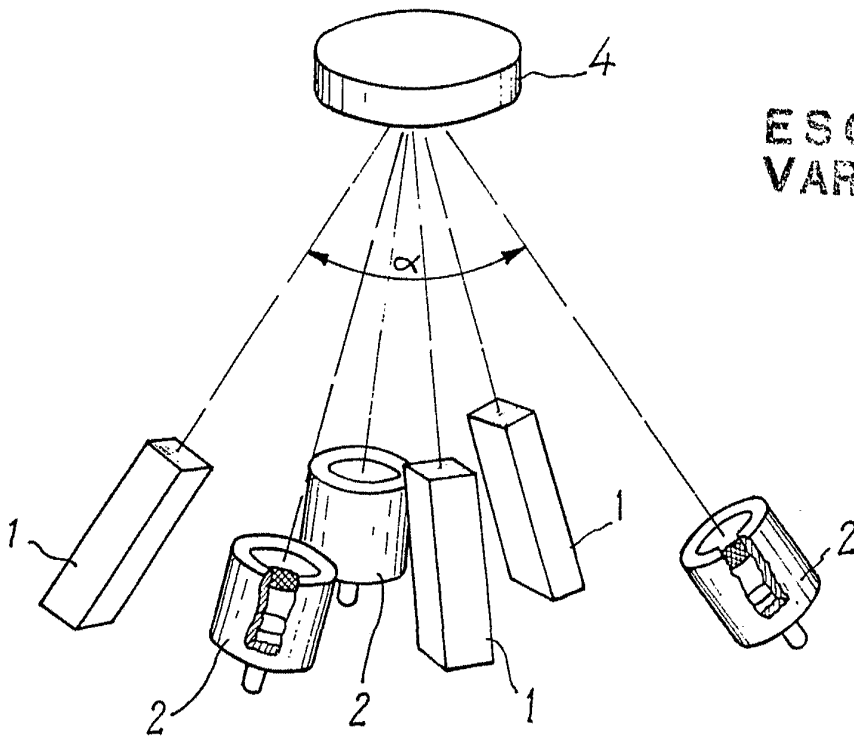
MAYO 1973

GÓMEZ FERRER Y ASOCIADOS
de Ingenieros L. García Fontán

410110



Fig. 14



ESCALA
VARIABLE

Madrid - 2 MAYO 1973

L. GOMEZ ACEBO Y MUDET
p. n. Firmados L. Gault Forcadoss
[Handwritten signature]