



PATENTE DE INVENCION  
=====

Dossier 1392.

415635

435

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PERFECCIONAMIENTOS EN ESPECTROMETROS DE RAYOS X.

-----  
Int. Cl.<sup>2</sup>: G01N//G01T  
F. C. 29-4-75

*Solicitante:* SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,  
entidad francesa, residente en Tour Aquitai-  
ne, 92 COURBEVOIE, Francia.

-----

La presente invención se refiere a unos perfecciona-  
mientos en espectrómetros de rayos X de gran luminosidad, carec-  
terística obtenida merced al empleo de un tubo de irradiación  
emisor de electrones lentos y a la utilización de una óptica de  
5. rayos X focalizante, de gran apertura.



Los espectrómetros de emisión directa de rayos X, actualmente utilizados, sirven para el estudio de muestras de grandes dimensiones, de algunos  $\text{mm}^2$  a algunos  $\text{cm}^2$ ; en estas muestras la cara irradiada de una superficie importante constituye la fuente de los rayos X a espectrografiar.

Estos espectrómetros son denominados de fluorescencia si la muestra es excitada por fotones y son denominados de emisión directa si la muestra es excitada por electrones.

Diferentes modelos de óptica son empleados reuniéndose en dos tipos principales para cada uno de los cuales son dadas unas definiciones particulares de la apertura angular a la que la luminosidad es proporcional y del poder separador.

En el caso de una óptica paralela de láminas de Soller y cristal analizador plano, (figura 1) la apertura angular  $\theta$  es igual a la relación de la separación de las láminas  $e$  a la distancia de la muestra a la salida de las láminas  $L$  y el poder separador  $\sigma$  es igual a la relación de la separación de las láminas de Soller a la mitad de la longitud de las citadas láminas  $D$ .

En el caso de una óptica convergente-divergente y de un cristal curvo (figura 2) la apertura angular  $\theta$  es igual a la relación de la anchura de la ranura  $g$  a la distancia ranura-muestra  $D$  y el poder separador  $\sigma$  es igual a la relación de la anchura de la ranura a la distancia cristal-ranura  $L$ .

En estos diferentes aparatos la separación de las láminas o la anchura de la ranura de entrada contribuyen principalmente a definir la luminosidad y el poder separador. Se observa que una buena luminosidad trae consigo un mal poder separador e inversamente. En los aparatos utilizados actualmente la apertura angular está comprendida entre 6 y 20 minu-



- tos de arco y con las dimensiones principales del aparato que permiten mantener el ángulo característico del poder separador a  $30^\circ$  aproximadamente, la luminosidad sigue siendo pequeña para potencias de emisión usuales y no puede ser aumentada mas que por un aumento importante de esta potencia de emisión.
- 5.
- Se habría podido imaginar imponer una ranura en la trayectoria del haz entre la fuente y la muestra (figura 3) a fin de que la zona excitada de la muestra cumpla la misión de ranura, por si misma. La abertura angular 1 sería entonces el ángulo bajo el cual se observa el cristal desde la zona excitada de la muestra, podría alcanzar  $20^\circ$  a  $30^\circ$  sin modificación del poder separador 2. Tal solución no puede ser adoptada ya que presenta los inconvenientes importantes de ocasionar una pérdida de energía considerable y de no permitir mas que un paralelismo imperfecto de los rayos emergentes.
- 10.
- 15.
- La limitación de la superficie de emisión es realizada en la microsonda electrónica pero esta superficie al ser reducida a un punto en una muestra inmóvil, el grado máximo de irradiación admisible sin peligro para la muestra queda limitado. Esta fijeza de la zona de emisión es una de las características principales del aparato en tanto que en espectrometría de rayos X el análisis debe ser el mas representativo de la muestra global.
- 20.
- La presente invención, cuyo esquema de principio constituye el objeto de la figura 4, permite remediar los inconvenientes presentados, en materia de luminosidad, por los aparatos usuales; permite resolver el problema al que el montaje de la figura 3 con diafragma entre la fuente y la muestra, da una respuesta muy imperfecta, problema al que la transposición simple de los montajes utilizados en la microsonda
- 25.
- 30.



electrónica no da una solución verdadera.

- El resultado buscado, un aumento importante de la luminosidad se consigue merced, por una parte, al empleo de un nuevo tubo de emisión de electrones lentos y de elevado rendimiento, que constituye el objeto de las solicitudes de patente francesas de la Entidad solicitante números 7.147.290 y 7.147.291 del 29 de Diciembre de 1.971, y, por otra parte, a la utilización de una óptica que permite, sin desperdicio de energía, llevar la radiación bajo la forma de una capa de electrones para irradiar una banda estrecha de la muestra. Esta banda estrecha de la muestra, constantemente renovada por la rotación del porta-muestra, emite hacia el espectrómetro un haz cuya abertura útil 1 en el plano ecuatorial del aparato es igual a la abertura del cristal analizador o sea 20° a 30°.
5. 10. 15. La comparación con la abertura de un colimador de Soller de un espectrómetro usual, o sea 20 minutos de arco, a lo sumo, permite prever, para un aparato según la invención, una luminosidad cien veces mas fuerte.

- En cuanto al poder separador 2, no es alterado por el aumento de la luminosidad, en efecto, en este dispositivo no es ya determinado por la abertura del haz elemental, sino por el ángulo bajo el cual se observa desde el centro del cristal analizador, la anchura de la banda emisora de la muestra.
- 20.

- El espectrómetro de rayos X, de gran abertura angular, según la invención, que comprende una fuente de radiación que irradia una muestra, colocada sobre un porta-muestra, un cristal analizador curvo que recibe los rayos X emitidos de la muestra, un contador de flujo gaseoso en cuya ranura son focalizados los rayos X, se caracteriza porque la fuente de emisión está constituida por un tubo de gas de emisión direc-
25. 30.



- ta de electrones, provisto de un cátodo frío de forma puntual o lineal y de un ánodo en forma de diafragma de abertura puntual o lineal, siendo elegidas y situadas las formas del cátodo y del diafragma que actúa como ánodo, una con respecto a
5. la otra, de modo que la zona de la muestra golpeada por una capa estrecha de electrones tenga la forma de una banda estrecha cuyas dimensiones son del orden de 0,5 m/m de ancho y 200 m/m de largo.
- Según las tres formas principales de realización,
10. el tubo emisor de electrones comprende o bien un cátodo puntual y un ánodo cuya abertura es una ranura rectilínea, o bien un cátodo lineal y un ánodo cuya abertura es un orificio circular de pequeño diámetro, o bien incluso un cátodo lineal y un ánodo cuya abertura es una ranura rectilínea.
15. En las diversas formas de realización, el haz emitido por cada punto de la superficie irradiada de la muestra presenta una abertura de 20° a 30°.
- En una forma de realización, el espectrómetro de rayos X se caracteriza por unos medios de deflexión de la capa de electrones agenciados de modo que el haz incidente se acerque lo mas posible a la normal a la muestra.
20. Según las formas de realización preferentes los citados medios de deflexión de la capa de electrones están constituidos por dispositivos electrostáticos o magnéticos.
25. En las diversas formas de realización, el porta-muestras es accionado por un movimiento de rotación, estando retirada el área irradiada de la zona axial. Preferentemente, el porta-muestras tiene la forma de un canalón anular y, a fin de poder tratar los materiales fuertemente termosensibles,
30. le es asociada una lámina curva que se sume en el canalón y



una lámina inclinada de borde horizontal, que alisa la superficie del polvo a la entrada de la zona irradiada, siendo las citadas láminas solidarias del armazón.

5. En una forma de realización en la que la anchura de la muestra irradiada no debe exceder 0,2 mm, las aberraciones de trayectoria de los electrones son corregidas, colocándose un dispositivo focalizador sobre la trayectoria o recorrido de los electrones, después o antes del medio de deflexión, el cual está constituido por un conjunto de placas metálicas superpuestas y espaciadas, provistas de ranuras de anchuras decrecientes a partir de la placa de entrada cuyas dimensiones de la ranura son las de la sección de la capa de electrones incidente, y llevadas a un potencial negativo, globalmente regulable, con respecto al ánodo, siendo el potencial de cada placa regulable con respecto al de las placas anterior y siguiente.
- 10.
- 15.

La invención será mejor comprendida con la descripción que sigue dada a título no limitativo, de diversas formas de realización ilustradas en las figuras anexas.

20. La figura 5, da tres esquemas del tubo de irradiación de gas, de cátodo frío, que corresponden a las combinaciones siguientes: de un cátodo puntual con un ánodo ranura en 5a, de un cátodo lineal con ánodo orificio en 5b y de un cátodo lineal con <sup>un</sup>ánodo ranura en 5c.

25. La figura 6, da una vista despiezada del tubo de cátodo puntual y ánodo ranura, tal como se esquematiza en la figura 5a.

30. El tubo está constituido por un cuerpo aislante 1 formado de dos semi-cuencos (1a y 1b), de un material fácil de trabajar en estado crudo y que adquiere por cocción o fri-



- tado las propiedades dieléctricas necesarias, siendo corrientemente utilizadas algunas arcillas naturales o el polvo de alúmina para este trabajado, por un ánodo 2 constituido por un disco metálico de tungsteno, eventualmente en tántalo o en níquel, perforado de una abertura rectangular 3 centrada en el disco, teniendo esta abertura una anchura de 2 a 3 mm y una longitud de 10 a 30 mm, y por un cátodo 4 circular de un diámetro de 5 a 6 mm en aluminio, metal elegido por sus propiedades de pulverización catódica reducida.
- 5.
10. El cuerpo aislante 1 cuya superficie exterior es cilíndrica lleva en cada porción extrema una cavidad cilíndrica, una 5 para el alojamiento del ánodo 2 y otra 6 para el alojamiento del cátodo 4.
15. El cuerpo aislante comprende un conducto 7 que tiene la forma de un tronco de cono cuya base 8 sobre el fondo de la cavidad 5 es un rectángulo de idénticas dimensiones y posición que las de la abertura 3, estando situado el eje de simetría en la dimensión mayor del citado rectángulo en el plano de separación de los dos semi-cuencos. La base 9 del tronco de cono sobre el fondo de la cavidad 6 es un círculo centrado sobre el eje del cuerpo aislante y de diámetro 2 a 3 mm.
20. El cuerpo aislante comprende en el contorno de la porción extrema que lleva el cátodo, una ranura 10 en la que se coloca una brida 11 soporte de montaje, que bloquea en conjunto los dos semi-cuencos del cuerpo aislante y el cátodo.
25. Por último un anillo de fijación 12 mantiene el ánodo 2 en la cavidad cilíndrica 5.
30. La figura 7, da una vista despiezada del tubo con cátodo lineal y ánodo orificio, tal como se esquematiza en la figura 5b.



El tubo está constituido de un cuerpo aislante 1 formado por dos semi-cuencos (1a y 1b) de un material fácil de trabajar en estado crudo y que adquiere por cocción o fritado las propiedades dieléctricas necesarias, siendo corrientemente utilizadas para este trabajado algunas arcillas naturales o el polvo de alúmina, por un ánodo 2 constituido por un disco metálico en tungsteno, eventualmente en tántalo o en níquel, horadado de una abertura circular 3 centrada sobre este disco, teniendo esta abertura un diámetro de 2 a 3 mm, y por un cátodo 4 rectangular de una anchura de 5 a 6 mm, y de longitud 10 a 30 mm, en aluminio, metal elegido por sus propiedades de pulverización catódica reducida.

El cuerpo aislante 1 cuya superficie exterior es cilíndrica lleva en cada porción extrema una cavidad cilíndrica, una 5 para el alojamiento del ánodo 2 y otra 6 para el alojamiento del cátodo 4.

El cuerpo aislante comprende un conducto 7 que tiene la forma de un tronco de cono cuya base 8 sobre el fondo de la cavidad 5 es un círculo de igual diámetro que la abertura 3, o sea 2 a 3 mm. La base 9 del tronco de cono sobre el fondo de la cavidad 6 es un rectángulo de anchura 2 a 3 mm y de longitud 10 a 30 mm, estando situado el eje de simetría en la dimensión mayor del citado rectángulo en el plano de separación de los dos semi-cuencos.

El cuerpo aislante, en el contorno de la porción extrema que lleva el cátodo, comprende una ranura 10 en la que se coloca una brida 11 soporte de montaje, que bloquea en conjunto los dos semi-cuencos del cuerpo aislante y el cátodo.

Por último un anillo de fijación 12 mantiene el ánodo 2 en la cavidad cilíndrica 5.



Las figuras 8a, 8b y 9 constituyen esquemas de conjunto del espectrómetro y muestran, a título de ejemplo, dos medios utilizados para atenuar los efectos de sombra en la superficie de la muestra, efectos importantes en el caso de un polvo no compactado, permitiendo obtener estos medios una dirección de irradiación normal a la superficie de la muestra. Como por razones de volumen el eje del tubo de irradiación debe ser obligatoriamente diferente del de la óptica, el haz emitido por el tubo no puede, desde su arranque ser perpendicular a la superficie de la muestra; para obtener el resultado se debe corregir la trayectoria de la capa de electrones en el espacio libre tubo-muestras: los medios indicados están constituidos ya sea por un sector electrostático representado en 8a en perspectiva y en 8b en sección transversal, o bien por intervención de un campo magnético según el esquema de la figura 9. En estas figuras 8a, 8b y 9, se distingue el tubo de irradiación 1, la muestra 2, el cristal curvo 3 y la ranura de entrada del contador 4.

La figura 10, presenta una vista en planta de la bandeja o plataforma porta-muestras con dos disposiciones 5 y 6 de la banda irradiada tal que cuando el porta-muestras está animado de un movimiento de rotación la citada banda irradiada no se encuentra jamás en la zona axial. Es necesario dar a la muestra un movimiento de rotación para evitar la alteración de ésta por sobrecalentamiento, en efecto, el flujo electrónico en los aparatos actualmente utilizados se reparte en varios centímetros cuadrados y en los aparatos, realizados según la invención, este flujo se encuentra concentrado sobre 10 mm<sup>2</sup> aproximadamente.

La figura 11, representa bajo la forma de una vista



despiezada el porta-muestras utilizado para los materiales fuertemente termosensibles, y comprende el porta-muestras propiamente dicho 7 que tiene la forma de un canalón anular de eje de revolución vertical, una lámina curva 8 en forma de orejera de arado y una lámina inclinada 9 de borde horizontal, situada por encima de la zona irradiada y ambas solidarias del armazón, no representado. La orejera de arado lleva a la superficie el polvo situado en el fondo del canalón y la lámina inclinada alisa la superficie de la muestra inmediatamente antes de que ésta sea alcanzada por la irradiación.

La figura 12 representa un esquema de conjunto del espectrómetro, donde se encuentra el tubo emisor de electrones 1, la muestra 2, el cristal analizador 3 y el contador 4 en una forma de realización en la que una extrema reducción de la banda de muestra irradiada es solicitada, siendo corregidas las aberraciones de trayectoria de los electrones. Un dispositivo focalizador 5 dispone en la trayectoria de los electrones después del medio de deflexión 6, aquí constituido, a título de ejemplo por un electroimán.

La figura 13, representa un dispositivo focalizador que comprende tres placas 7, 8 y 9 provistas de ranuras de anchuras decrecientes 10, 11 y 12, siendo llevadas estas placas a un potencial negativo con respecto al ánodo con posibilidad de regulación global e individual del potencial de las placas. El haz de electrones 13 está representado convergente a través del dispositivo sobre una línea focal que los reglajes de potencial conducen a situar sobre la muestra a irradiar.

El funcionamiento del espectrómetro de rayos X, según la invención, aporta las siguientes ventajas:

En una instalación de laboratorio fija, de potencia



proporcionada al tubo igual, merced a los medios de focalización utilizados por el tubo, según la invención, con vistas a realizar para el aparato una gran abertura angular, se obtiene una luminosidad aumentada otro tanto y ello se traduce por una eficacia de conteo acrecentada ya que todo el haz de excitación emitido es dirigido sobre la banda de pequeñas dimensiones a irradiar. Así pues, al mismo tiempo, un número de fotones aumentado es contado, lo que conduce a descender el límite de detección del aparato, es decir, la menor cantidad elemental que se puede medir por este medio, y esto es muy importante para el análisis de los elementos en estado de trazas, especialmente en geoquímica.

Si en una instalación fija se conforma con el límite de detección anterior, se puede con un aparato, según la invención, disminuir el tiempo de conteo por muestra, lo que aumenta el ritmo de análisis y se reduce así el costo.

En el caso de un espectrómetro portátil, se trata de reducir el peso de la instalación y utilizando un aparato realizado según la invención se puede disminuir la cantidad de energía requerida para un mismo resultado y en consecuencia reducir el peso del equipo de forma notable o bien, a igualdad de peso, obtener ya sea un mejor límite de detección, o bien un mejor rendimiento técnico de la instalación.

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 el nº 72 20594 de 8 de Junio de 1.972, 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 una Patente de Invención por 5. 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN ESPECTROMETROS DE RAYOS X, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Perfeccionamientos en espectrómetros de rayos X, que comprenden una fuente de radiación que irradia una muestra colocada sobre un porta-muestras, un cristal analizador 10. curvo que recibe los rayos X emitidos de la muestra, un contador de flujo gaseoso sobre cuya ranura de entrada son focalizados los rayos X, caracterizados porque la fuente de emisión está constituida por un tubo de gas de emisión directa de electrones, provisto de un cátodo frío de forma puntual o lineal 15. y de un ánodo en forma de diafragma de abertura puntual o lineal, siendo elegidas y situadas las formas del cátodo y del diafragma que actúa como ánodo, una con respecto a la otra, de modo que la zona de la muestra golpeada por una capa estrecha de electrones tenga la forma de una banda estrecha cuyas 20. dimensiones son del orden de 0,5 mm de ancho y 200 mm de largo.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el tubo emisor de electrones comprende un cátodo puntual y un ánodo cuya abertura es una ranura rec- 25. tilínea.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el tubo emisor de electrones comprende un cátodo lineal y un ánodo cuya abertura es un orificio circular de pequeño diámetro. 30.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1,

ME



caracterizados porque el tubo emisor de electrones comprende un cátodo lineal y un ánodo cuya abertura es una ranura rectilínea.

5. 5.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizados porque el haz emitido por cada punto de la superficie irradiada de la muestra presenta una abertura de 20° a 30°.

10. 6.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizados porque unos medios de deflexión de la capa de electrones están previstos de modo que el haz incidente se aproxime lo mas posible a la normal a la muestra.

15. 7.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque uno de los medios utilizados para obtener una incidencia normal de la capa de electrones sobre la muestra está constituido por un dispositivo electrostático.

20. 8.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque uno de los medios utilizados para obtener una incidencia normal de la capa de electrones sobre la muestra está constituido por un dispositivo que crea un campo magnético.

25. 9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7 u 8, caracterizados porque el porta-muestras que admite un eje de revolución está provisto de medios para animarle de un movimiento de rotación en torno a este eje, estando el área irradiada retirada de la zona axial.

30. 10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados porque el porta-muestras tiene la forma de un canalón anular, al que se asocian una lámina curva, que se sume en el canalón y una lámina inclinada de borde horizontal que

*mle*  
30.



alisa la superficie del polvo por encima de la zona irradiada, siendo dichas láminas solidarias del armazón fijo.

5. 11.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque dichos espectrómetros comprenden un dispositivo focalizador colocado sobre el recorrido o trayectoria de los electrones, después o antes del medio de deflexión y está constituido por un conjunto de placas metálicas superpuestas y espaciadas, provistas de ranuras de anchuras decrecientes a partir de la placa de entrada cuyas dimensiones de la ranura son las de la sección de la capa de electrones incidente, y llevadas a un potencial negativo, globalmente regulable, con respecto al ánodo, siendo el potencial de cada placa regulable con respecto al de las placas anterior y siguiente.

10. 12.- Perfeccionamientos en espectrómetros de rayos X, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20. Madrid, 7 JUN. 1973

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE.

L. GOMEZ ACEBO Y MOUET

p. p. Firmado: L. Gomez Fernandez

*mg*

415635

Fig:1

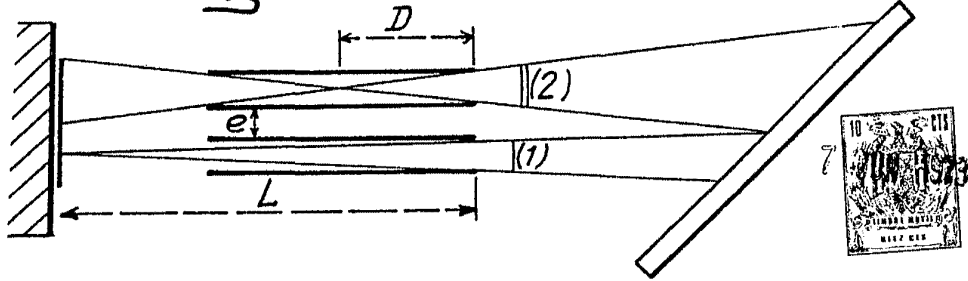


Fig:2

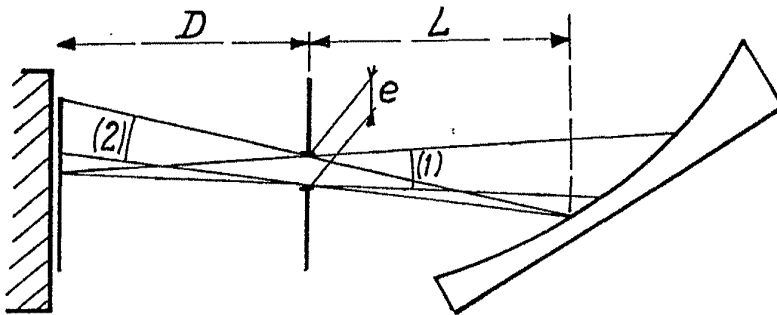


Fig:3

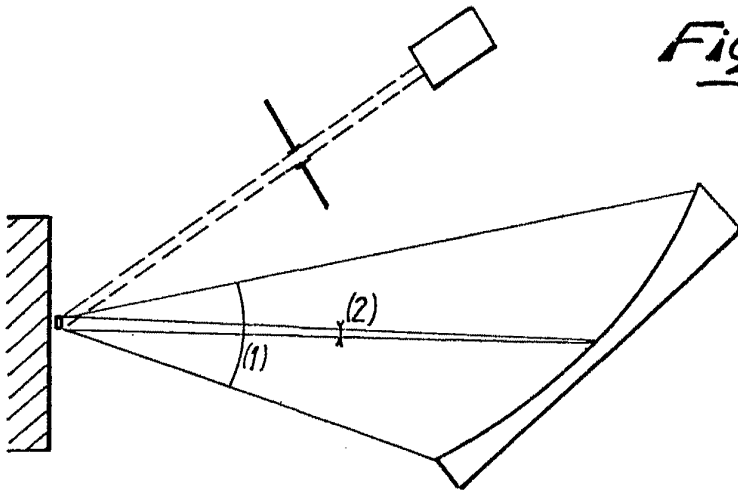
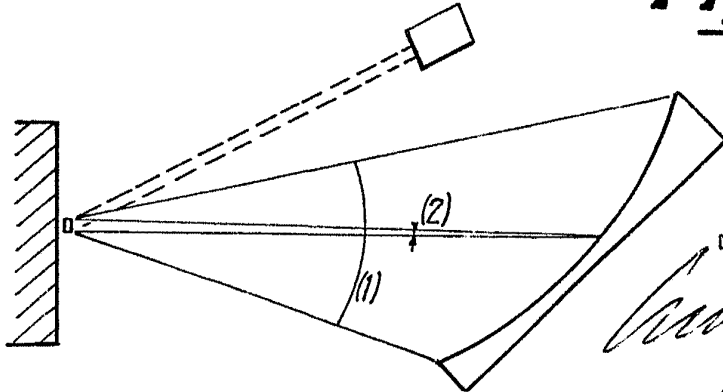


Fig:4



Madrid 7 MAR 1973  
F. GÓMEZ ACEBU Y MOBER  
p. p. Firmado: L. Costa Fontaneda

*Compuca*

415635

Fig:5

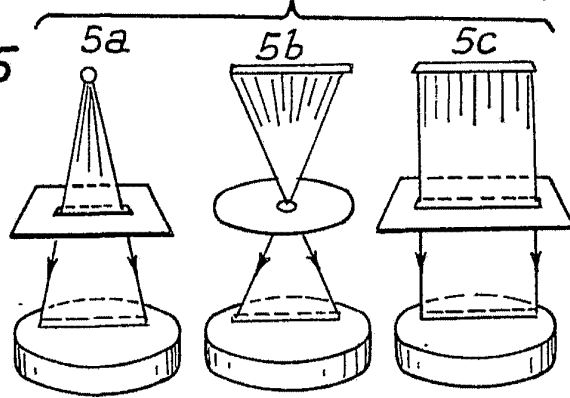


Fig:6

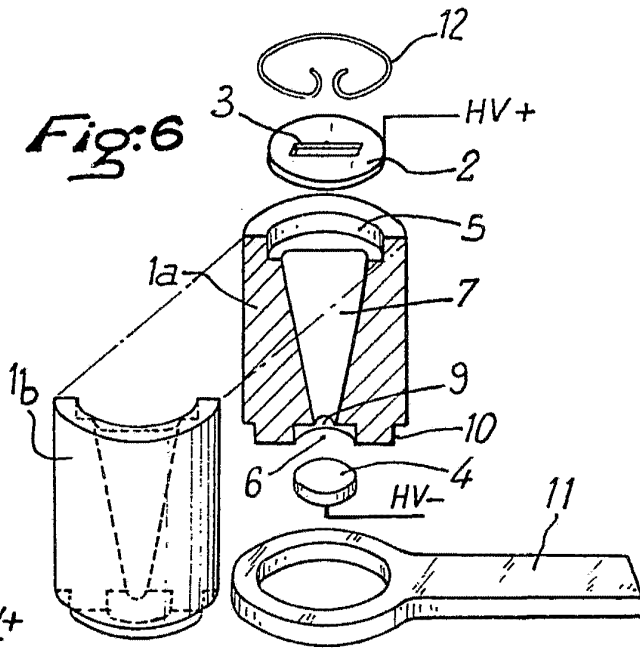
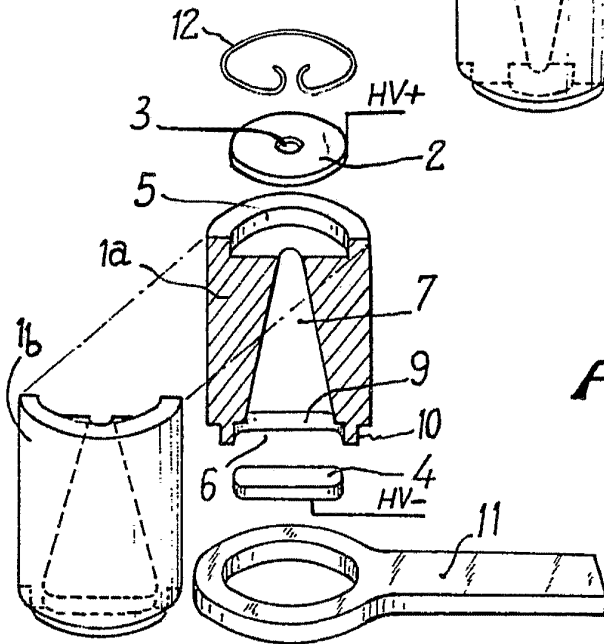


Fig:7



Madrid 7 JUN 1972

*Companys*

415635

Fig. 8a

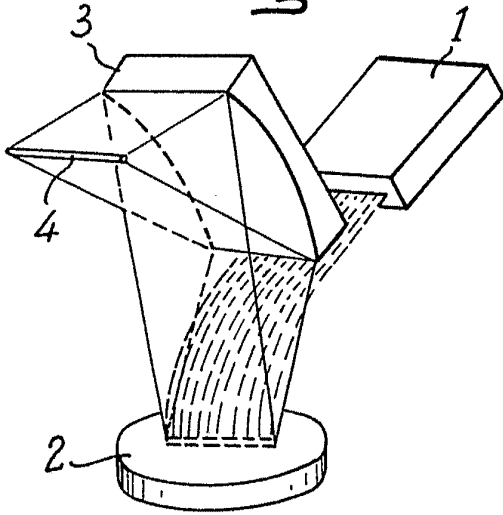
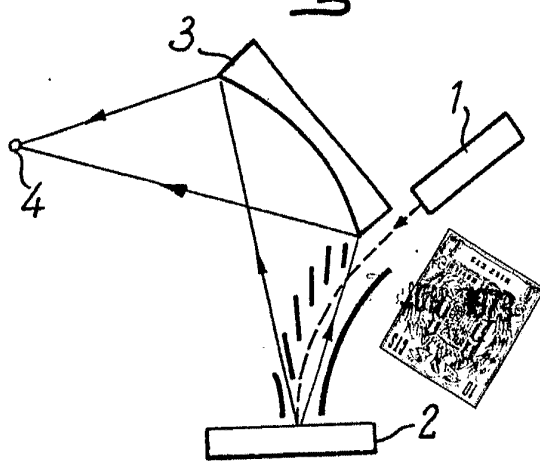


Fig. 8b



ESCALA  
VARIABLE

Fig. 9

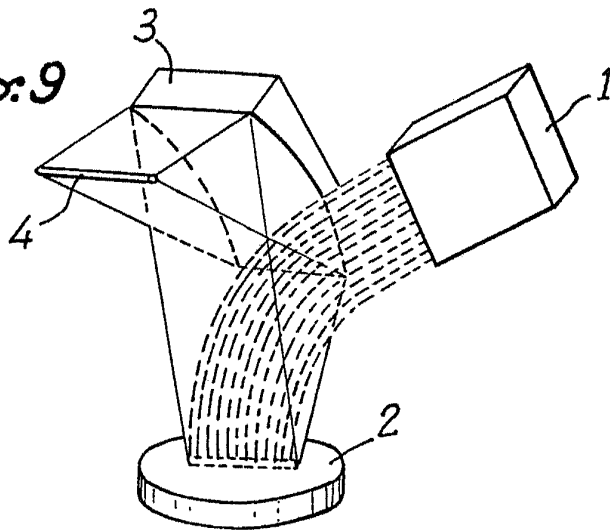


Fig. 11

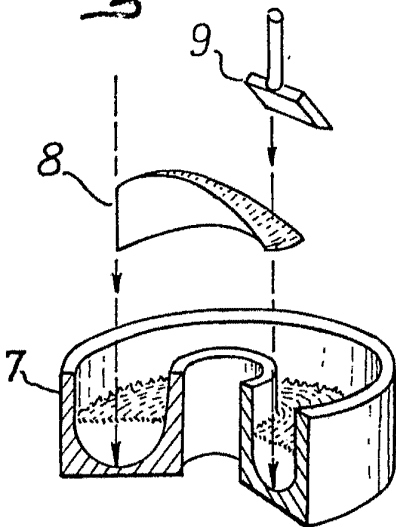
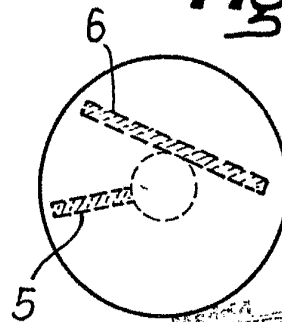


Fig. 10



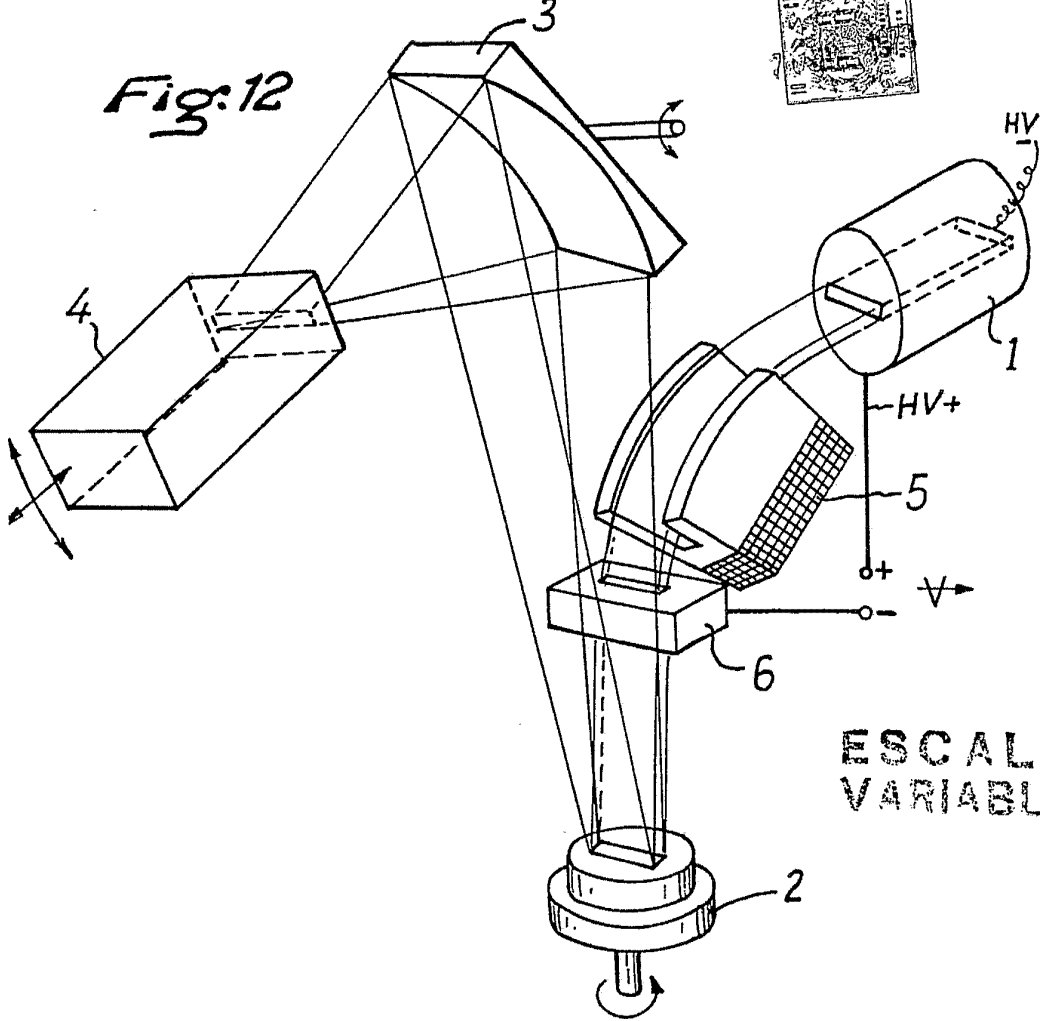
1 JUL 1973  
I. GOMEZ ROEDO Y ASOCIADOS  
P.º Firmado: L. Costa Fernández

*[Handwritten signature]*

415635

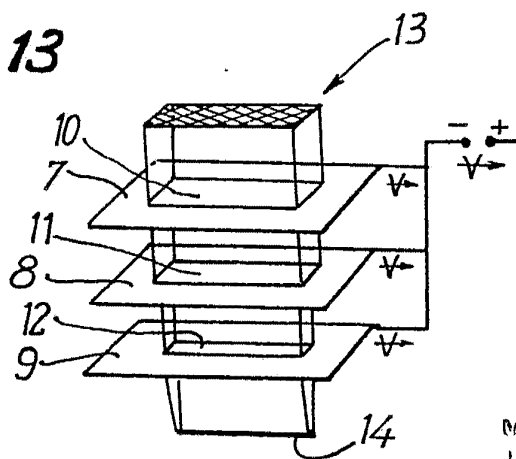


Fig.12



ESCALA VARIABLE

Fig.13



Madrid 7 JUN. 1973

J. GONZALEZ AGUIRRE Y MOJER  
p. p. Firmador: L. Gasla Fernández