



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 277**

51 Int. Cl.:  
**G21K 1/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02742177 .5**

86 Fecha de presentación : **18.06.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1402541**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **Sistema XRF dispersivo de longitud de onda que usa óptica de enfoque para la excitación y un monocromador de enfoque para la recogida.**

30 Prioridad: **19.06.2001 US 299371 P**

73 Titular/es: **X-RAY OPTICAL SYSTEMS, Inc.**  
**15 Tech Valley Drive**  
**East Greenbush, New York 12061, US**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2007**

72 Inventor/es: **Chen, Zewu y**  
**Gibson, David, M.**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2007**

74 Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

**ES 2 271 277 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sistema XRF dispersivo de longitud de onda que usa óptica de enfoque para la excitación y un monocromador de enfoque para la recogida.

5 **Referencia cruzada a patentes/solicitudes relacionadas**

La presente solicitud contiene materia relacionada con la materia de las patentes y solicitudes de propiedad conjunta siguientes:

10 “Use Of A Kumakhov Lens For X-Ray Lithography”, por **Muradin A. Kumakhov**, U.S. *Letters*, patente No. 5.175.755, publicada el 29 de diciembre de 1992;

15 “Device For Controlling Beams Of Particles, X-Ray and Gamma Quanta”, por **Muradin A. Kumakhov**, U.S. *Letters*, patente No. 5.192.869, publicada el 9 de marzo de 1993;

“Use Of A Kumakhov Lens In Analytic Instruments”, por **Muradin A. Kumakhov**, U.S. *Letters*, patente No. 5.497.008, publicada el 5 de marzo de 1996;

20 “High Intensity, Small Diameter X-Ray Beam, Capillary Optic System”, por David M. **Gibson**, U.S. *Letters*, patente No. 5.570.408, publicada el 29 de octubre de 1996;

“Multiple-Channel, Total-Reflection Optic With Controllable Divergence”, por **Gibson et al.**, U.S. *Letters*, patente No. 5.604.353, publicada el 18 de febrero de 1997;

25 “Multiple Channel Optic”, por **Qi-Fan Xiao**, U.S. *Letters*, patente No. 5.745.547, publicada el 28 de abril de 1998;

“Curved Optical Device and Method Of Fabrication”, por **Zewu Chen**, U.S. *Letters*, patente No. 6.285.506, publicada el 4 de septiembre de 2001;

30 “Doubly Curved Optical Device With Graded Atomic Planes”, por **Zewu Chen**, U.S. *Letters*, patente No. 6.317.483, publicada el 13 de noviembre de 2001;

35 “Total-Reflection X-Ray Fluorescence Apparatus and Method Using a Doubly-Curved Optic”, por **Zewu Chen**, patente U.S. No. de serie 09/667.966, presentada el 22 de septiembre de 2000; y

“X-Ray Tube and Method and Apparatus for Analyzing Fluid Streams Using X-Rays”, por **Radley et al.**, patente U.S. No. de serie 60/336.584, presentada el 4 de diciembre de 2001.

40 **Campo de la invención**

El campo de la presente invención se refiere a sistemas de espectroscopía por fluorescencia de rayos X (XRF), y en particular, a un sistema y método que incluye elementos ópticos de rayos X de enfoque para formar un haz de excitación de enfoque sobre las muestras, y monocromadores para recoger rayos X secundarios procedentes de la muestra.

45 **Antecedentes de la invención**

La espectroscopía por fluorescencia de rayos X (XRF) se reconoce ampliamente como un método muy preciso para determinar la composición atómica de un material, que se consigue mediante la irradiación de una muestra con rayos X y observando los rayos X secundarios resultantes emitidos por la muestra.

55 En general, los sistemas XRF consisten en una fuente de radiación de excitación (un tubo de rayos X o un isótopo radioactivo), un medio para detectar rayos X secundarios procedentes de la muestra y determinar su energía o longitud de onda, y una visualización del resultado espectral. La intensidad de los rayos X secundarios a determinadas energías o longitudes de onda se correlaciona con la concentración elemental en la muestra. Con frecuencia se utiliza software informático para analizar los datos y para determinar la concentración.

60 El proceso se inicia irradiando la muestra utilizando una fuente de rayos X. Al impactar los fotones de los rayos X en la muestra, desplazan electrones de la capa interna de los átomos que forman la muestra, creando huecos que desestabilizan los átomos. Los átomos se estabilizan al transferirse electrones de la capa externa a las capas internas, y emitiendo en el proceso fotones de rayos X característicos cuya energía es la diferencia entre las dos energías de unión de las capas correspondientes. Existen dos enfoques convencionales para determinar el espectro de rayos X emitido por la muestra. El primer enfoque es la espectrometría dispersiva de energía (EDS), y el segundo es la espectrometría dispersiva de longitud de onda (WDS). En un sistema de espectrometría dispersiva de energía, un detector de dispersión de energía, tal como un detector de estado sólido un contador proporcional, se utilizan para determinar el espectro de energía de los fotones emitidos por la muestra. En un sistema de espectrometría de longitud de onda, se utiliza un

cristal o estructura multicapa para seleccionar una longitud de onda de rayos X específica de los fotones de rayos X emitidos por la muestra.

La fluorescencia de rayos X que utiliza EDS es el método más ampliamente utilizado de análisis de concentración elemental. Este método tiene algunas ventajas. En primer lugar, el detector EDS puede detectar prácticamente todos los elementos en la tabla periódica a la vez. En segundo lugar, el sistema es compacto debido a que no se requiere una óptica adicional en el lado de recogida en comparación con los sistemas de fluorescencia de rayos X dispersiva de longitud de onda. En tercer lugar, puede utilizarse un tubo de rayos X de baja potencia debido a que el detector EDS tiene un ángulo sólido de recogida grande y una eficiencia elevada. Sin embargo, en los sistemas XRF/EDS hay desventajas, que incluyen sensibilidad relativamente reducida y resolución energética pobre. Además, debido a que el detector EDS detecta todos los rayos X de la muestra, el detector puede ser fácilmente saturado por la señal fluorescente de los elementos mayores y la fuerte dispersión del haz primario.

La fluorescencia de rayos X que utiliza WDS también tiene varias ventajas, que incluyen resolución energética más alta y relación de señal a ruido más elevada en comparación con los sistemas XRF/EDS. De esta manera, el enfoque XRF/WDS es una herramienta potente para el análisis de elementos traza y para aplicaciones que requieren una resolución de alta energía. Sin embargo, en los sistemas XRF/WDS convencionales también hay desventajas, que incluyen una necesidad de un tubo de rayos X de potencia elevada debido a las limitaciones del enfoque WDS, que resultan en una baja eficiencia, y un ángulo sólido de recogida reducido. Otra desventaja de un sistema WDS convencional es que el cristal o la estructura multicapa en el lado de recogida únicamente selecciona una longitud de onda de rayos X específica y es necesario un mecanismo de barrido o un sistema multicristal para la detección multielemento. Esto tiene la ventaja de que puede evitarse la saturación del detector, pero resulta en una alineación complicada. Por lo tanto, los sistemas XRF/WDS típicamente son voluminosos, complejos y más caros que los sistemas XRF/EDS.

La patente US 5.982.847 de Nelson da a conocer un sistema dispersivo de energía (EDS) que utiliza únicamente ópticas policromáticas en los caminos tanto de detección como de recogida. No se hace mención de ópticas de difracción ni en el camino de excitación ni en el de recogida.

La patente WO 02/25258 de X-Ray Optical Systems, Inc., también es estrictamente un sistema EDS. Aunque se utiliza la excitación monocromática - el camino de detección no se limita a longitud de onda específicas con una óptica de detección -, no se da a conocer ni se enseña en dicho documento ninguna óptica de detección. Por lo tanto, el sistema de detección se encuentra con una banda más ancha de longitud de onda y procesa esta banda más ancha utilizando técnicas de EDS convencionales.

La patente EP 0339713 de N.V. Philips da a conocer un sistema WDS, sin embargo, tal como se ha comentado anteriormente, este documento da a conocer la técnica convencional de iluminar un área muy grande de muestra, un orificio circular/rendija 6, que define el ángulo de incidencia de la óptica 22, limitando de esta manera severamente el ángulo sólido de recogida. No hay exposición, enseñanza o sugerencia de una óptica de enfoque, que proporcione un tamaño de punto de muestra reducido, y las ventajas correspondientes de la presente invención. El tamaño de punto de muestra reducido de la presente invención se "sitúa" en la posición 6, pero sin limitar el ángulo sólido de recogida de la óptica de detección.

Chen *et al.*, "Microprobe X-Ray Fluorescence with the Use of Point-Focusing Diffractors", Appl. Phys. Lett. 71 (13):1884-1886, septiembre de 1997, es similar a la patente WO 02/25258, comentada anteriormente. Aunque se utiliza la excitación monocromática (el camino de detección no se limita a longitud de onda específicas con una óptica de detección), no se da a conocer ni se enseña en este documento ninguna óptica de detección.

La patente US 5.406.609 de Arai *et al.* también es similar a la patente WO n° 02/25258: excitación monocromática con un esquema de detección EDS estándar.

Aunque la mayoría de instrumentos XRF son generalmente para el análisis de un amplio abanico de elementos, existen muchas aplicaciones importantes en el control de procesos industriales que requieren la detección de un solo elemento o de elementos limitados. De esta manera, la presente invención está dirigida a proporcionar sistemas XRF/WDS compactos que proporcionen una sensibilidad ultraelevada o un análisis de alta velocidad para un número limitado de elementos.

### Sumario de la invención

Las desventajas de los enfoques anteriores se superan, y se proporcionan ventajas adicionales, con la presente invención, que en un aspecto comprende un sistema de espectroscopía de fluorescencia por rayos X (XRF). El sistema XRF incluye por lo menos una fuente de radiación de rayos X y por lo menos una óptica de excitación dispuesta entre por lo menos una fuente de radiación de rayos X y la muestra. La al menos una óptica de excitación recoge la radiación de rayos X de por lo menos una fuente y enfoca la radiación de rayos X en un punto focal en la muestra para inducir que por lo menos un analito en la muestra produzca fluorescencia. El sistema incluye además por lo menos un detector de rayos X y por lo menos una óptica de recogida. La por lo menos una óptica de recogida comprende por lo menos una óptica difractante doblemente curvada dispuesta entre la muestra y el por lo menos un detector de rayos X de recogida de la fluorescencia de rayos X del punto focal en la muestra y para dirigir los rayos X fluorescentes hacia el por lo menos un detector de rayos X.

También se describen numerosas mejoras del sistema de espectroscopía XRF anteriormente descrito y que se reivindica en la presente memoria. Por ejemplo, la por lo menos una fuente de radiación de rayos X podría comprender por lo menos una fuente de rayos X por bombardeo de electrones. La por lo menos una óptica de excitación podría comprender por lo menos una óptica policromática de enfoque, por ejemplo una o más ópticas policapilares, y/o podría comprender por lo menos una óptica monocromática de enfoque. La óptica u ópticas monocromáticas de enfoque podrían comprender por lo menos un cristal doblemente curvado y/o por lo menos una óptica multicapa doblemente curvada. El punto focal podría tener un tamaño de punto focal inferior a 500 micrómetros, y la muestra podría ser un sólido o un fluido. Además la muestra podría ser un producto basado en el petróleo, tal como gasolina, diésel, aceite crudo o aceite lubricante. El por lo menos un analito que debe excitarse en la muestra podría comprender azufre y/o hierro. Además, la radiación de rayos X enfocada en la muestra podría incidir en la muestra con un ángulo inferior al ángulo de reflexión externa total, según se desee para la fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF), o la radiación de rayos X enfocada en la muestra puede incidir en la muestra con un ángulo superior al ángulo de reflexión externo total, según se desee para la fluorescencia de rayos X normal.

Entre otras mejoras puede incluirse por lo menos una óptica de recogida que dirija los rayos X de por lo menos un analito hacia el detector o detectores para determinar la concentración de por lo menos un analito en la muestra o un grosor de la muestra. Además, la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada de la por lo menos una óptica de recogida podría comprender por lo menos un cristal doblemente curvado. El por lo menos un cristal doblemente curvado podría tener una geometría de Johann, una geometría de Johannson, una aproximación parcial a geometría de Johannson, o podrían comprender una óptica de cristal espiral logarítmica. Adicionalmente, la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada podría comprender por lo menos una óptica multicapa doblemente curvada, que podría ser una óptica graduada doblemente curvada, o una óptica espiral logarítmica doblemente curvada en determinadas realizaciones. Adicionalmente, la por lo menos una óptica de recogida podría ser fija respecto a la muestra y al por lo menos un detector de rayos X. El detector de rayos X podría ser uno o más contadores proporcionales de gas, uno o más contadores de centelleo, y/o uno o más detectores de estado sólido. El uno o más detectores de estado sólido comprenden por lo menos un detector de estado sólido diodo PIN.

En otro aspecto, se da a conocer un método de espectroscopía por fluorescencia de rayos X (XRF). Este método incluye: proporcionar por lo menos una fuente de radiación de rayos X; proporcionar por lo menos una óptica de excitación dispuesta entre la por lo menos una fuente de radiación de rayos X y una muestra a analizar para recoger la radiación de rayos X de por lo menos una fuente y enfocar la radiación de rayos X a un punto focal sobre la muestra para inducir a que por lo menos un analito en la muestra produzca fluorescencia; proporcionar por lo menos un detector de rayos X; y disponer por lo menos una óptica de recogida, que comprende por lo menos una óptica difractante doblemente curvada entre la muestra y por lo menos un detector de rayos X para recoger la fluorescencia por rayos X del punto focal sobre la muestra y enfocar los rayos X fluorescentes hacia el por lo menos un detector de rayos X.

Se realizan características y ventajas adicionales a través de las técnicas de la presente invención. Otras realizaciones y aspectos de la invención se describen en detalle en la presente memoria y se consideran como parte de la invención reivindicada.

### Breve descripción de los dibujos

La materia que se considera como la invención se describe particularmente y se reivindica claramente en las reivindicaciones en la conclusión de la especificación. Lo anteriormente expuesto y otros objetivos, características y ventajas de la invención son evidentes a partir de la descripción detallada siguiente considerada conjuntamente con los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 muestra una realización de un sistema XRF/WDS 100 según un aspecto de la presente invención;

la Fig. 2 muestra una óptica de cristal doblemente curvada que proporciona enfoque punto a punto para la utilización en un sistema de acuerdo con la presente invención;

la Fig. 3A muestra una realización de la geometría de una óptica de cristal espiral logarítmica doblemente curvada o multicapa para la utilización en un sistema de acuerdo con la presente invención;

la Fig. 3B ilustra una vista de una sección transversal de la óptica de la Fig. 3A vista a lo largo de la línea B-B;

la Fig. 4 ilustra otra realización de un sistema XRF/WDS 200, según un aspecto de la presente invención; y

la Fig. 5 muestra una óptica policapilar que proporciona enfoque punto a punto, para la utilización en un sistema según un aspecto de la presente invención.

### Mejor modo de poner en práctica la invención

De manera general, una realización de un sistema XRF/WDS compacto según un aspecto de la presente invención comprende una fuente de rayos X, una óptica de excitación de rayos X que enfoca rayos X sobre una muestra procedente de una fuente, por lo menos un monocromador de recogida y un contador de rayos X. La óptica de exci-

tación de rayos X puede ser una óptica policapilar de enfoque que proporciona excitación policromática o una óptica de cristal doblemente curvado de enfoque puntual que proporciona excitación monocromática. El monocromador de recogida (que puede ser una óptica de cristal doblemente curvado, una óptica multicapa doblemente curvada, u otra óptica difractante doblemente curvada) selecciona una longitud de onda característica deseada de un elemento. La intensidad de los rayos X reflejados se mide con un detector y se correlaciona con la concentración de este elemento en el espécimen.

Un aspecto de un sistema XRF/WDS de acuerdo con la presente invención es que la óptica de excitación puede capturar eficientemente un ángulo cónico grande de rayos X procedente de una fuente puntual de rayos X. Esta óptica es una óptica de enfoque que puede producir un haz de excitación muy intenso sobre la muestra incluso utilizando una fuente de rayos X compacta de baja potencia (por ejemplo de <1 kW, y más ventajosamente de <100 W). La utilización de un tubo de rayos X de baja potencia permite que este sistema sea mucho más compacto y sencillo que un sistema XRF/WDS convencional, que utiliza un tubo de rayos X de muchos kW.

Otro aspecto de la presente invención es que puede producirse un haz de excitación monocromática si se utiliza una óptica de cristal doblemente curvado como la óptica de excitación. En una realización típica de un sistema XRF/WDS, se utiliza un haz policromático para excitar la muestra. La excitación monocromática proporciona una relación de señal ruido mucho más alta que la excitación policromática debido a la eliminación de la radiación de frenado en dispersión procedente de la fuente de rayos X en la muestra. Esto mejora el límite de detección del sistema de manera significativa. La excitación monocromática también simplifica mucho el análisis cuantitativo del XRF.

Todavía otro aspecto de la presente invención es que el haz de excitación se enfoque sobre la muestra gracias a la capacidad de enfoque de la óptica de excitación. El tamaño del punto focal del haz en la muestra puede estar en el intervalo de entre 50  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , que es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que el tamaño de haz de un sistema convencional (que típicamente es de ~10 mm a 30 mm). Aparte de proporcionar una recogida eficiente, este tamaño de haz más reducido permite la resolución espacial en el análisis.

Debido a la menor área de excitación de la muestra, puede utilizarse eficientemente una óptica difractante doblemente curvada como la óptica de recogida (en otro aspecto de la presente invención). Las ópticas monocromáticas doblemente curvadas pueden proporcionar ángulos sólidos de recogida grandes de un punto. (En un sistema XRF/WDS convencional con un tamaño grande de haz de excitación, la elección es un monocromador plano o de una sola curva y el ángulo sólido de recogida se limita). Un monocromador doblemente curvado mejora el nivel de señal considerablemente para el elemento detectado para una geometría e intensidad dadas del haz de excitación.

Un aspecto adicional de la presente invención es que la óptica de recogida puede fijarse respecto a la muestra y al detector, sin partes móviles involucradas. Esto podría tener tanto ventajas como desventajas. Una ventaja sería que esto acelera el análisis y mejora la fiabilidad del sistema, mientras que una desventaja es que puede ser necesaria una óptica de recogida múltiple; por ejemplo para el análisis multielemento.

Nuevamente, de acuerdo con los principios de la presente invención, se describe un sistema XRF/WDS con óptica de enfoque de rayos X que proporciona una excitación policromática o monocromática de una muestra. Los rayos X secundarios que resultan de la fluorescencia de rayos X son recogidos por un monocromador, que comprende un difractor doblemente curvado, para enviar a un detector, tal como un contador proporcional, un detector PIN a temperatura ambiente, o un detector de NaI. Un ejemplo de un sistema XRF/WDS 100 que utiliza dicha óptica de rayos X para proporcionar excitación monocromática y recoger los rayos X de la muestra se describe en detalle posteriormente con referencia a la Fig. 1.

El sistema XRF/WDS 100 incluye, por ejemplo, una fuente de rayos X de baja potencia 110, una óptica de enfoque monocromática 120, una muestra 130, un monocromador de recogida 140, y un detector 150.

La fuente de rayos X de baja potencia 110 (por ejemplo, <1 kW, y más idealmente <100 W) es una fuente de radiación de rayos X tal como un tubo de rayos X, una fuente sellada de material radioactivo, o una fuente de electrones de alta energía que afectan sobre una diana metálica y produce radiación de rayos X. Un ejemplo de una fuente de rayos X de baja potencia 110 es un tubo de rayos X de 50 W, con un material diana que comprende cromo, cobre, tungsteno, o molibdeno, y un tamaño de haz de electrones sobre el material diana en el intervalo aproximado de 50  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ .

La muestra 130 es un material que se somete a mediciones metrológicas. Un ejemplo de muestra 130 puede ser un flujo de un proceso tal como combustible diésel del que se desea la medición de la concentración de azufre, o aceite lubricante del que se desea la medición de la concentración de metal de desgaste (hierro). Si la muestra 130 es un flujo fluido, puede incluirse un material de ventana (no representado) para permitir la transmisión de radiación de excitación de rayos X hacia dentro y de fluorescencia de rayos X hacia afuera de la muestra 130.

La óptica de enfoque monocromático 120, situada entre la fuente de rayos X 110 y la muestra 130 del sistema XRF 100, sirve para reflejar o transmitir únicamente radiación dentro de un intervalo reducido de energías a la muestra 130, por ejemplo dentro de un intervalo de energías de entre decenas o centenares de electronvoltios, al contrario que las ópticas policromáticas, que transmiten radiación con anchos de banda de energía en los miles de electronvoltios. La

## ES 2 271 277 T3

óptica 120 también enfoca los rayos X en un punto focal pequeño en la muestra 130. El tamaño de este punto focal puede estar en el intervalo entre  $50\ \mu\text{m}$  y  $500\ \mu\text{m}$ .

Un ejemplo de óptica de enfoque 120 es un cristal doblemente curvado de tipo Johann. Un ejemplo de la geometría de un cristal doblemente curvado de tipo Johann se muestra en la Figura 2. En esta geometría, los planos difractores del cristal 160 se muestran paralelos a la superficie del cristal. La superficie del cristal, que es de forma toroidal, tiene la geometría de Johann en el plano del círculo focal 170 y simetría axial a lo largo de la línea SI, en la que el punto S es la localización de la fuente de rayos X 110 (Fig. 1) y el punto I es el punto focal. La superficie del cristal tiene un radio de curvatura de  $2R$  en el plano del círculo focal y un radio de curvatura de  $2R\sin^2\theta_B$  en el plano medio perpendicular al segmento SI, en el que  $R$  es el radio del círculo focal y  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg. Los rayos X que divergen del punto S e impactan en la superficie del cristal con ángulos incidentes dentro de la anchura de la curva Rocking del cristal, serán reflejados eficientemente hacia el punto I. Este tipo de cristal doblemente curvado no sólo proporciona enfoque puntual, sino también la monocromatización del haz 180, debido que únicamente pueden reflejarse los fotones de los rayos X con la longitud de onda correcta.

Tal como se muestra en la Fig. 1, la óptica de rayos X 140 es otro elemento óptico monocromático del sistema XRF 100, y está localizado entre la muestra 130 y el detector 150. Esta óptica recoge una longitud de onda específica de los rayos X y dirige los rayos X hasta un detector de los mismos. En un sistema XRF/WDS convencional, una óptica de cristal plano o de curva única puede ser la óptica de elección. En la presente invención, el monocromador de recogida es un difractor doblemente curvado (por ejemplo una óptica de cristal o multicapa), que puede proporcionar un ángulo sólido de recogida mucho mayor de un punto de la que puede una óptica plana/de curva única.

Un ejemplo específico de una óptica monocromática de recogida 140 es una óptica de cristal espiral logarítmica doblemente curvado. Una realización de esta geometría se ilustra en las Figs. 3A y 3B. En esta geometría, los planos de difracción de la óptica de cristal son paralelos a la superficie del cristal. La superficie del cristal en el plano dispersivo tiene la forma de una espiral logarítmica y una simetría rotacional en torno al eje ID, en el que el punto I es el origen de la espiral logarítmica y el punto focal del haz de excitación en la muestra 130 (Fig. 1), y el punto D es la localización del detector 150 (Fig. 1). Los rayos X fluorescentes emitidos desde el punto I sobre la superficie de muestra tiene un ángulo incidente constante en esta superficie espiral logarítmica debido a la propiedad de la curva espiral. Este ángulo constante se selecciona para que sea el ángulo de Bragg de los rayos X característicos del elemento interesado en la muestra 130 para los planos de difracción del cristal. Los rayos X reflejados de la geometría espiral logarítmica doblemente curvada no formarán un punto sino una cáustica en el plano dispersivo. Los rayos X se enfocarán en el eje ID, tal como se muestra en la Fig. 3B, a lo largo de la dirección de ID.

Alternativamente, puede utilizarse óptica multicapa en el sistema de la Fig. 1 para óptica monocromática 120 y para la óptica monocromática 140. El detector 150 puede ser un detector contador simple, es decir, un contador proporcional de gas, un contador de centelleo, o un detector de estado sólido diodo PIN a temperatura ambiente.

Ventajosamente, el sistema XRF/WDS 100 es muy adecuado para el análisis de elementos traza de elevada sensibilidad. La óptica de cristal doblemente curvado de enfoque punto a punto proporciona un ángulo sólido de recogida grande y forma un haz monocromático de enfoque muy intenso sobre la muestra incluso utilizando un tubo de rayos X de baja potencia. Debido a la excitación monocromática, la razón señal ruido mejora significativamente y se mejora la sensibilidad de detección. El enfoque puntual del haz de excitación sobre la muestra permite la utilización eficiente de una óptica de recogida doblemente curvada mejorando el ángulo sólido de recogida de los rayos X fluorescentes. Esto mejora adicionalmente la sensibilidad del sistema.

Como una realización específica del sistema XRF/WDS 100 de la Fig. 1, el sistema podría comprender una fuente de rayos X 110 que comprendiese un tubo de rayos X de 50 W con un material fuente de cromo, cobre, tungsteno o molibdeno, y un tamaño de punto en el material fuente de entre aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$  y  $300\ \mu\text{m}$ . La óptica 120 puede ser un cristal de enfoque puntual doblemente curvado fabricado de silicio, germanio u otros materiales cristalinos, y que está localizada a 100 mm a 200 mm de la fuente de rayos X 110 a lo largo del eje óptico, que se define como el rayo de trayectoria central desde la fuente de rayos X que inciden en el cristal doblemente curvado 120 centralmente respecto al cristal doblemente curvado 120. La muestra 130 puede ser aceite, por ejemplo, con elementos traza entre los que pueden incluirse azufre, vanadio y níquel. La muestra 130 puede localizarse 100 mm a 200 mm de la óptica monocromática 120 medida a lo largo del eje óptico. La segunda óptica monocromática 140 puede ser un cristal espiral logarítmica doblemente curvado fabricado a partir de silicio, germanio u otros materiales cristalinos, y está localizado a 100 mm a 200 mm de la muestra 130 medidos a lo largo del eje óptico. Un detector 150 puede ser un contador proporcional de gas, un contador de centelleo, un detector PIN a temperatura ambiente, o un detector de NaI y puede estar localizado a 100 mm a 200 mm de la muestra medidos a lo largo del eje óptico.

Mediante la adición de uno o más monocromadores de recogida y detectores al sistema 100, pueden detectarse dos o más elementos, apareando cada monocromador de recogida a un detector para la detección respectiva de un solo elemento.

La Fig. 4 muestra una realización alternativa de un sistema XRF 200 de acuerdo con un aspecto de la presente invención. El sistema 200 incluye una fuente 210, una óptica de enfoque policromática 220, una muestra 230, una óptica monocromática doblemente curvada 240, y un detector 250.

## ES 2 271 277 T3

La óptica policromática 220 es un elemento óptico que transmite una amplia gama de energías fotónicas, enfocando los fotones que recoge a un punto pequeño en la muestra 230. Un ejemplo de una óptica policromática que es muy adecuada para funcionar como óptica 220 es una óptica policapilar 300 (ver la Fig. 5), tal como la disponible de X-Ray Optical Systems, de Albany, New York. Una óptica policapilar, que se describe en detalle en muchas de las patentes anteriormente incorporadas, es un haz de tubos huecos delgados que transmiten fotones mediante reflexión total.

Debido a la excitación policromática, la proporción de señal ruido será más pobre en comparación con la del sistema 100 (Fig. 1). Sin embargo, el sistema 200 (Fig. 4) puede proporcionar varias ventajas. Por ejemplo, con el sistema 200 puede obtenerse un punto focal más pequeño debido a la mejor capacidad de enfoque de una óptica policapilar. Esto puede proporcionar una resolución espacial mejor para el análisis local. Por ejemplo, puede obtenerse un punto focal de  $20\ \mu\text{m}$  a  $50\ \mu\text{m}$  utilizando un tubo de rayos X de 50 W y óptica policapilar. Otra ventaja es que la excitación policromática proporciona fotones de rayos X con una amplia gama de energías que puede cubrir casi la totalidad de los elementos de la tabla periódica.

En una realización específica, el sistema XRF/WDS 200 puede incluir una fuente de rayos X 210 que puede ser un tubo de rayos X de 50 W con un material fuente de cromo, cobre, tungsteno o molibdeno y un tamaño de punto en el material diana que es de entre aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$  y  $300\ \mu\text{m}$ . La óptica policromática 220 puede ser una óptica policapilar localizada de 30 mm a 50 mm de la fuente de rayos X 210. La muestra 230 puede ser, por ejemplo, aceite con elementos, entre los que pueden incluirse azufre, vanadio y níquel. La muestra 230 podría localizarse de 100 mm a 200 mm de la óptica policapilar 220. El monocromador doblemente curvado 240 puede ser un cristal espiral logarítmica doblemente curvado fabricado a partir de silicio, germanio u otro material cristalino y está localizado de 100 mm a 200 mm de la muestra 230 medidos a lo largo del eje óptico. El detector 250 podría ser un contador proporcional de gas, un contador de centelleo, un detector PIN a temperatura ambiente, o un detector de NaI localizado de 100 mm a 200 mm de la óptica monocromática 240 medidos a lo largo del eje óptico. También podrían utilizarse múltiples monocromadores de recogida con detectores correspondientes para la detección multielemento.

Aunque se han ilustrado y descrito en la presente memoria algunas realizaciones preferentes, será evidente a los expertos en la materia relevante que puede realizarse diversas modificaciones, adiciones, sustituciones y similares sin apartarse de la invención según se define en las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

5 1. Sistema de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) dispersivo de longitudes de onda, que comprende: por lo menos una fuente de radiación de rayos X (110/210), por lo menos un detector de rayos X (150/250), y por lo menos una óptica de recogida monocromadora (140/240) que comprende por lo menos una óptica difractante doblemente curvada dispuesta entre una muestra (130/230) y por lo menos un detector de rayos X para recoger la fluorescencia de rayos X de un punto focal sobre la muestra y dirigir los rayos X fluorescentes de una energía característica de un analito predeterminado hacia el por lo menos un detector de rayos X;

10 **caracterizado** por:

15 por lo menos una óptica de excitación (120/220) dispuesta entre la por lo menos una fuente de radiación de rayos X y la muestra para recoger la radiación de rayos X de por lo menos una fuente y enfocar la radiación de rayos X en el punto focal sobre la muestra para inducir que dicho analito en la muestra produzca fluorescencia.

20 2. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una fuente (110) de radiación de rayos X comprende por lo menos una fuente de rayos X de bombardeo de electrones.

25 3. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica de excitación comprende por lo menos una óptica policromática de enfoque (220).

30 4. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 3, en el que la por lo menos una óptica policromática de enfoque comprende por lo menos una óptica policapilar.

35 5. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica de excitación comprende por lo menos una óptica monocromática de enfoque (120).

40 6. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 5, en el que la por lo menos una óptica monocromática de enfoque comprende por lo menos un cristal doblemente curvado.

45 7. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 5, en el que la por lo menos una óptica monocromática de enfoque comprende por lo menos una óptica multicapa doblemente curvada.

50 8. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que el punto focal tiene un tamaño de punto focal inferior a 500 micrómetros.

55 9. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la radiación de rayos X enfocada sobre la muestra incide sobre la muestra con un ángulo inferior al ángulo de reflexión externa total.

60 10. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la radiación de rayos X enfocada sobre la muestra incide sobre la muestra con un ángulo superior al ángulo de reflexión externa total.

65 11. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la muestra comprende un sólido.

70 12. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la muestra comprende un fluido.

75 13. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 12, en el que el fluido comprende un producto basado en el petróleo.

80 14. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 13, en el que el producto basado en el petróleo comprende gasolina o diésel.

85 15. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 13, en el que el producto basado en el petróleo comprende crudo.

90 16. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 11, en el que el producto basado en el petróleo comprende aceite lubricante.

95 17. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que el por lo menos un analito comprende azufre.

100 18. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que el por lo menos un analito comprende hierro.

105 19. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica de recogida (140/240) dirige rayos X del analito hacia el por lo menos un detector de rayos X para determinar concentración del analito en la muestra o un grosor de la misma.

## ES 2 271 277 T3

20. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada comprende por lo menos un cristal doblemente curvado.

5 21. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 20, en el que el por lo menos un cristal doblemente curvado comprende por lo menos un cristal doblemente curvado con geometría de Johann.

22. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 20, en el que el por lo menos un cristal doblemente curvado comprende por lo menos un cristal doblemente curvado con geometría de Johansson o una aproximación parcial a geometría de Johansson.

10 23. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 20, en el que el por lo menos un cristal doblemente curvado comprende por lo menos una óptica de cristal espiral logarítmica doblemente curvada.

15 24. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada comprende por lo menos una óptica multicapa doblemente curvada.

25. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 24, en el que la por lo menos una óptica multicapa doblemente curvada comprende por lo menos una óptica espiral logarítmica doblemente curvada.

20 26. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada comprende por lo menos una óptica difractante graduada doblemente curvada.

27. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica de recogida (140/240) se fija respecto a la muestra y se fija respecto al por lo menos un detector de rayos X.

25 28. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que el por lo menos un detector de rayos X comprende por lo menos un contador proporcional de gas.

29. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que el por lo menos un detector de rayos X comprende por lo menos un contador de centelleo.

30 30. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que el por lo menos un detector de rayos X comprende por lo menos un detector de estado sólido.

35 31. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 30, en el que el por lo menos un detector de estado sólido comprende por lo menos un detector de estado sólido diodo PIN.

32. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que el por lo menos un detector de rayos X comprende un detector no sensible a la energía.

40 33. Sistema de espectroscopía XRF según la reivindicación 1, en el que la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada se posiciona de manera que un punto focal de entrada de la misma en el punto focal de la muestra corresponde a un punto focal de salida de la por lo menos una óptica de excitación.

45 34. Método de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) dispersiva de longitud de onda, que comprende:

proporcionar por lo menos una fuente (110/210) de radiación de rayos X, proporcionar por lo menos un detector de rayos X (150/250), y disponer por lo menos una óptica de recogida monocromadora (140/240), que comprende por lo menos una óptica difractante doblemente curvada, entre una muestra (130/230) y por lo menos un detector de rayos X para recoger la fluorescencia de rayos X de un punto focal sobre la muestra y dirigir los rayos X fluorescentes de una energía característica de un analito predeterminado hacia el por lo menos un detector de rayos X;

**caracterizado** porque:

55 proporciona por lo menos una óptica de excitación (120/220) dispuesta entre la por lo menos una fuente de radiación de rayos X y la muestra para recoger la radiación de rayos X de la por lo menos una fuente y enfocar la radiación de rayos X en el punto focal sobre la muestra para inducir que dicho analito en la muestra produzca fluorescencia.

60 35. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una fuente de radiación de rayos X comprende por lo menos una fuente de rayos X por bombardeo de electrones.

36. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una óptica de excitación comprende por lo menos una óptica policromática de enfoque (220).

65 37. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 36, en el que la por lo menos una óptica policromática de enfoque comprende por lo menos una óptica policapilar.

## ES 2 271 277 T3

38. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una óptica de excitación comprende por lo menos una óptica monocromática de enfoque (120).

5 39. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 38, en el que la por lo menos una óptica monocromática de enfoque comprende por lo menos un cristal doblemente curvado.

40. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 38, en el que la por lo menos una óptica monocromática de enfoque comprende por lo menos una óptica multicapa doblemente curvada.

10 41. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que el punto focal tiene un tamaño de punto focal inferior a 500 micrómetros.

42. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la muestra comprende un sólido.

15 43. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la muestra comprende un fluido.

44. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 43, en el que el fluido comprende un producto basado en el petróleo.

20 45. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 44, en el que el producto basado en el petróleo comprende gasolina o diésel.

25 46. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 45, en el que el por lo menos un analito comprende azufre.

47. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada comprende por lo menos un cristal doblemente curvado.

30 48. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 47, en el que el por lo menos un cristal doblemente curvado comprende por lo menos un cristal doblemente curvado con geometría de Johann.

35 49. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 47, en el que el por lo menos un cristal doblemente curvado comprende por lo menos un cristal doblemente curvado con geometría de Johannson o una aproximación parcial de geometría de Johannson.

50. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 47, en el que el por lo menos un cristal doblemente curvado comprende por lo menos una óptica de cristal espiral logarítmica doblemente curvada.

40 51. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada comprende por lo menos una óptica multicapa doblemente curvada.

52. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 51, en el que la por lo menos una óptica multicapa doblemente curvadas comprende por lo menos una óptica espiral logarítmica doblemente curvada.

45 53. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una óptica difractantes doblemente curvadas comprenden por lo menos una óptica difractante graduada doblemente curvada.

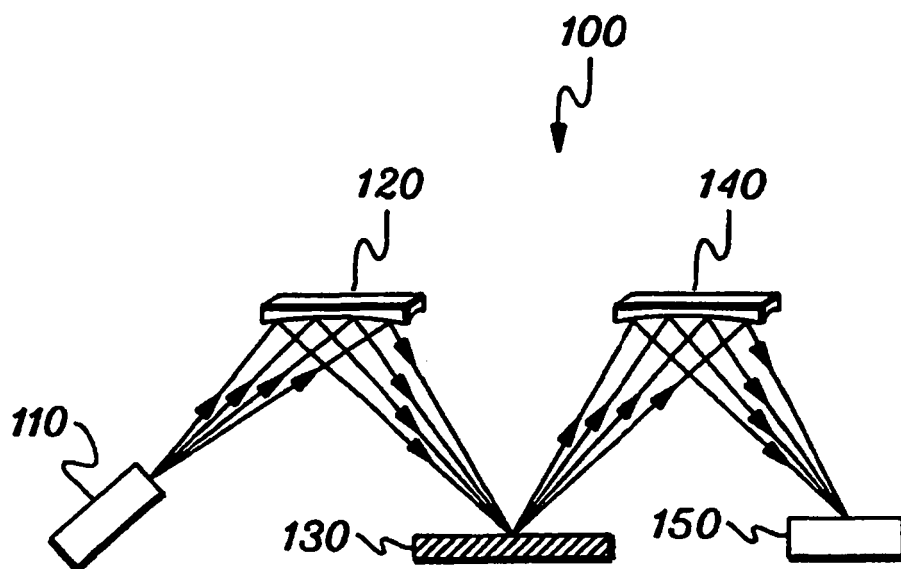
54. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que el por lo menos un detector de rayos X comprende por lo menos un contador proporcional de gas.

50 55. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que el por lo menos un detector de rayos X comprende por lo menos un contador de centelleo.

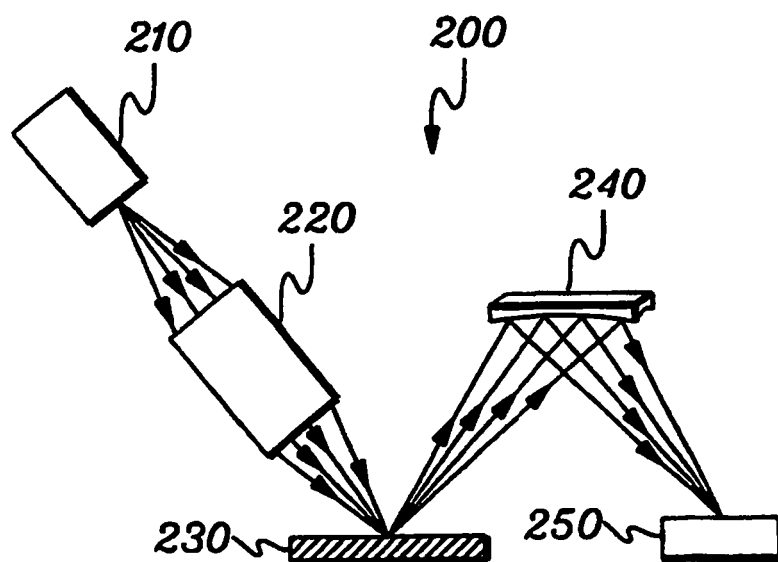
55 56. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que el por lo menos un detector de rayos X comprende un detector no sensible a la energía.

60 57. Método de espectroscopía XRF según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una óptica difractante doblemente curvada se posiciona de manera que un punto focal de entrada de las mismas en el punto focal de la muestra corresponde a un punto focal de salida de la por lo menos una óptica de excitación.

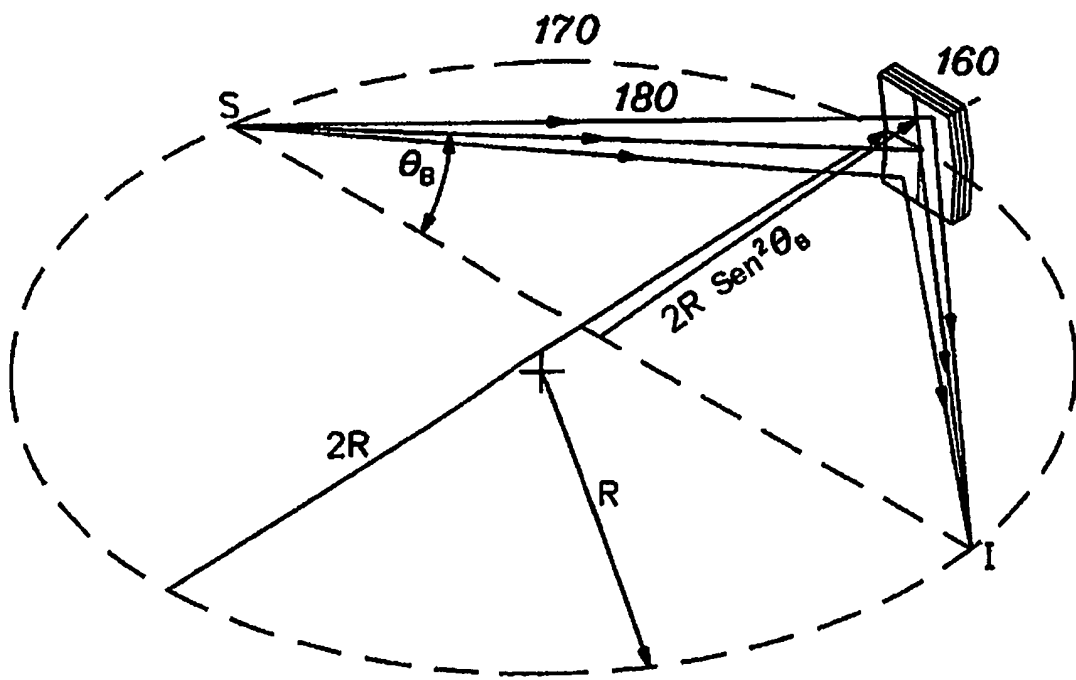
65



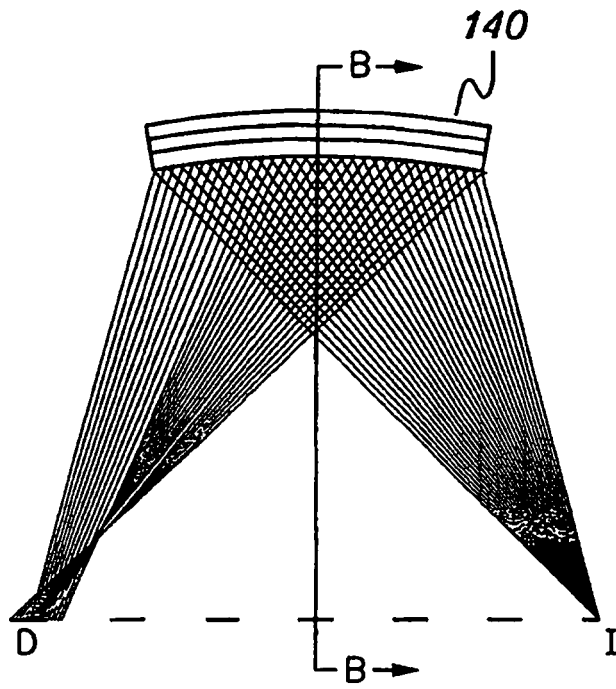
*fig. 1*



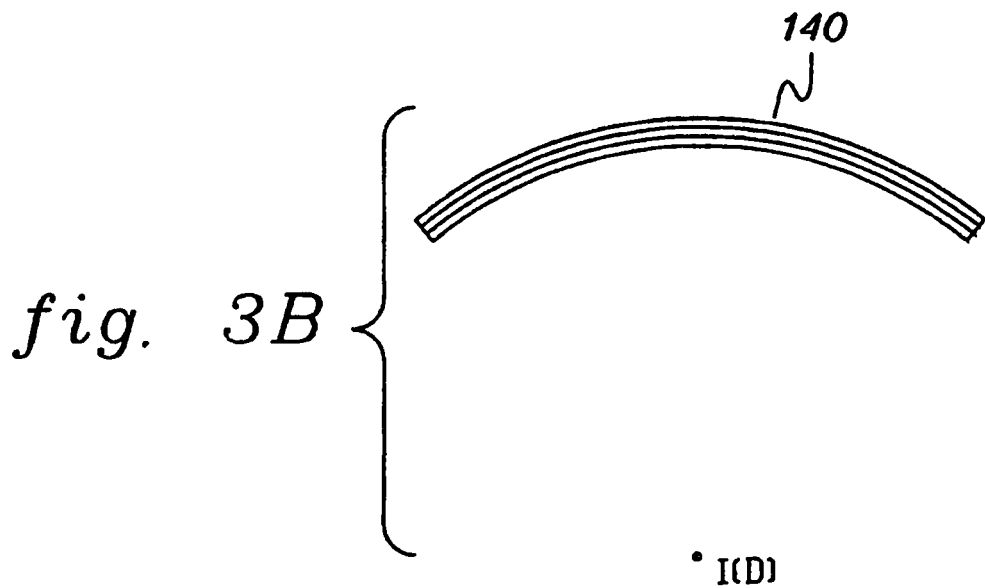
*fig. 4*

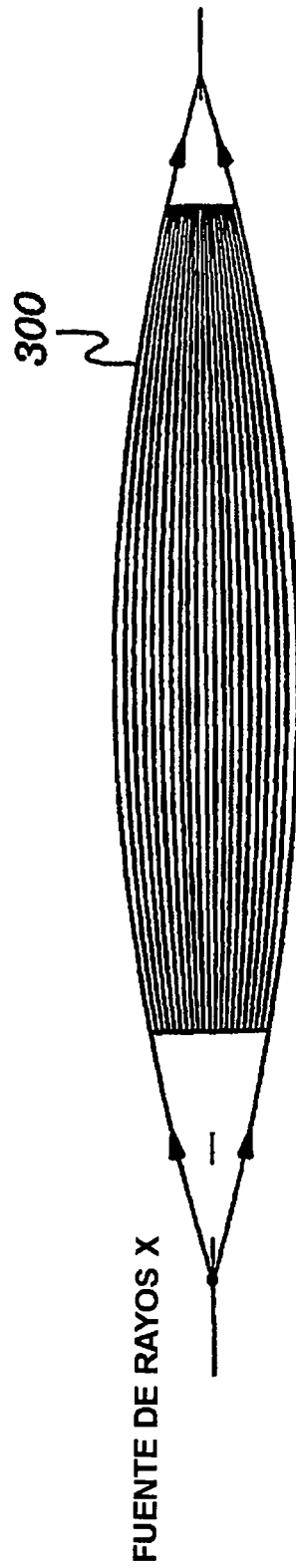


*fig. 2*



*fig. 3A*





*fig. 5*